



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Ι: ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



**Σύνθεση νανοδομημάτων MgO –
Μελέτη φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων
από υδατικά διαλύματα**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
Ραφαέλα Τοφαρή

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε.Α. ΠΑΥΛΑΤΟΥ

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ

Ιούνιος, 2024



NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF ATHENS
SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING
DEPARTMENT OF CHEMICAL SCIENCES (I)
GENERAL CHEMISTRY LABORATORY



**Synthesis of MgO nanomaterials –
Photocatalytic removal of heavy metals from aqueous
solutions**

DIPLOMA THESIS

Rafaela Tofari

SUPERVISED BY:

E.A. PAVLATOU,

Professor NTUA

ATHENS

June, 2024

Περιεχόμενο

Κεφάλαιο 1: Βαρέα μέταλλα ως ρυπαντές για τα υδάτινα περιβάλλοντα και οι επιπτώσεις στο οικοσύστημα.....	12
1.1 Εισαγωγή.....	12
1.2 Ταξινόμηση βαρέων μετάλλων	13
1.2.1 Χαλκός	15
1.2.2 Κάδμιο.....	17
1.2.3 Αρσενικό.....	17
1.2.4 Μόλυβδος.....	19
1.3 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων	20
1.3.1 Χαλκός	21
1.3.2 Κάδμιο.....	23
1.3.3 Μόλυβδος.....	24
1.3.4 Αρσενικό	26
1.4 Τρόποι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από τα υδάτινα περιβάλλοντα.....	28
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1°).....	32
Κεφάλαιο 2: Φωτοκατάλυση – Βασικές αρχές και μηχανισμός	37
2.1 Ημιαγωγοί νανοσωματιδίων οξειδίων των μετάλλων	37
2.1.1 Θεωρία ημιαγωγών	37
2.1.2 Ημιαγωγοί νανοϋλικών	39
2.1.3. Νανοσωματίδια οξειδίων των μετάλλων.....	42
2.1.4 Οξείδιο του Μαγνησίου	43
2.2. Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης	47
2.2.1 Φωτοκαταλύτης MgO	51
2.2.2 Κινητική φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων	54
2.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκατάλυση.....	57
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2°).....	62
Κεφάλαιο 3: Στρατηγικές σύνθεσης νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου, MgO	66
3.1 Εισαγωγή.....	66
3.1.1 Χημική κατακρήμνιση	66
3.1.2 Βιολογικές μέθοδοι	67
3.1.3 Μέθοδος Sol – Gel	68

3.1.4 Υδροθερμική μέθοδος	68
3.1.5 Άλλες μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων MgO.....	69
3.2 Μορφολογίες νανοσωματιδίων MgO.....	70
3.2.1 Νανοπλακίδια MgO	70
3.2.2 Νανόσφαιρίδια MgO.....	71
3.2.3 Νανοϊνες MgO	72
3.2.4 Νανοςωλήνες MgO.....	73
3.2.5 Νανοςωματίδια MgO σε σχήμα λουλουδιού	75
3.2.6 Νανोकύβιοι MgO.....	76
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3°).....	77
Κεφάλαιο 4: Βιβλιογραφία επισκόπησης – Case study	81
Βιβλιογραφία (κεφάλαιο 4°).....	87
Κεφάλαιο 5: Πειραματικό Μέρος	88
5.1. Σύνθεση σκόνης MgO.....	88
5.2 Χαρακτηρισμός της σκόνης MgO.....	89
5.3 Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηρότητας των νανοσωματιδίων MgO.....	90
5.4 Αποτελέσματα	91
5.4.1 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων MgO.....	91
5.4.2 Απόδοση φωτοκατάλυσης.....	104
Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 5°).....	110
Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	112
6.1 Συμπεράσματα	112
6.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα.....	112

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα (2.1): Χαρακτηριστικά υλικών μονωτών, ημιαγωγών και μετάλλων [1].....	38
Εικόνα (2.2): Μεταφορά ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους προς τη ζώνη αγωγιμότητας σε ημιαγωγούς [1].....	39
Εικόνα (2.3): Διέγερση φωτοκαταλύτη από το ηλιακό φως [20]	49
Εικόνα (2.4): Συνδυασμός δύο καταλυτών και η μετακίνηση ηλεκτρονίων και οπών μεταξύ τους [19]	50
Εικόνα (2.5): Φωτοκατάλυση βαφής Methylene Blue, με χρήση νανοκαταλύτη MgO [27]	52
Εικόνα (2.6): Μοντέλο προσρόφησης ιόντων χαλκού σε νανοσωματίδιο MgO [29]	53
Εικόνα (3.1): Αναλυτική εικόνα από FESEM, νανοπλακιδίων MgO, που παρασκευάστηκαν μέσω της μεθόδου κατακρήμνισης [17].....	71
Εικόνα (3.2): Αναλυτική εικόνα από FESEM, νανοσφαιριδίων MgO, που παρασκευάστηκαν μέσω της μεθόδου καύσης, υποβοηθούμενη από μικροκύματα [17].....	72
Εικόνα (3.3): Αναλυτική εικόνα από FESEM, νανοϊνών MgO, που παρασκευάστηκαν μέσω της μεθόδου κατακρήμνισης [22].....	73
Εικόνα (3.4): Σχηματική αναπαράσταση νανοσωληνών MgO, με τετραγωνική (a) και εξαγωνική (b) διατομή [24]	73
Εικόνα (3.5): Αναλυτική εικόνα από TEM, νανοσωληνών MgO, που παρασκευάστηκαν μέσω της θερμικής μεθόδου εξάτμισης [23].....	74
Εικόνα (3.6): Μοντέλο προσρόφησης ιόντων χαλκού(II) και μόλυβδου(II) σε νανοσωλήνες MgO [27]	74
Εικόνα (3.7): Αναλυτική εικόνα από FESEM, νανοϋλικών σε σχήμα λουλουδιού, που παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου (αριστερά), και μέσω της μεθόδου καύσης (δεξιά) [17].....	75
Εικόνα (3.8): Σχηματική αναπαράσταση νανοκύβων MgO, πλήρως γεμισμένοι (1) και κοίλοι κύβοι (2) [14]	76
Εικόνα (3.9): Αναλυτική εικόνα SEM, νανοκύβων MgO, που παρασκευάστηκαν μέσω άμεσης αντίδρασης αερίων [15]	77
Εικόνα (4.1): Διάγραμμα κινητικής ψευδο – δεύτερης τάξης για την προσρόφηση χαλκού(II) σε νανοσωματίδια MgO [1]	82
Εικόνα (4.2): Φάσμα FTIR νανοσωματιδίων MgO, πριν την αντίδραση (μαύρη καμπύλη) και των νανοσωματιδίων μετά την αντίδραση, αφού έχουν προσροφηθεί τα ιόντα χαλκού (κόκκινη γραμμή) [1].....	82

Εικόνα (4.3): Καμπύλη απομάκρυνσης ιόντων καδμίου με χρήση νανοσωματιδίων MgO (μαύρη καμπύλη) και συμβατικού MgO (κόκκινη καμπύλη) [2]	83
Εικόνα(4.4): Ανάλυση SEM νανοράβδων MgO [3]	84
Εικόνα(4.5): Καμπύλη απομάκρυνσης ιόντων χρωμίου, με χρήση μοντμοριλλονίτη (a) και νανοσωματιδίων MgO(β) [3]	84
Εικόνα(4.6): Καμπύλη κινητική προσρόφησης ψευδο – δεύτερης τάξης για μόλυβδο και χαλκό, με χρήση νανοσωματιδίων MgO [4].....	85
Εικόνα (4.7): Καμπύλες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων Cd, Cu, Ni, Pb με χρήση νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου (a), οξειδίου του μαγνησίου MgO, και οξειδίου του αλουμινίου (c) [5]	86
Εικόνα (5.1): Το ίζημα που έχει συλλεχθεί, μετά την φυγοκέντρωση, και αντιστοιχεί στην ένωση MgOH₂	88
Εικόνα (5.2): Διάγραμμα XRD νανοσωματιδίων MgO	91
Εικόνα (5.3): Διάγραμμα Williamson – Hall.....	94
Εικόνα (5.4): Φάσμα ανάλυσης FTIR νανοσωματιδίων MgO	95
Εικόνα (5.5): Ανάλυση DLS νανοσωματιδίων MgO.....	96
Εικόνα (5.6): Δυναμικό ζ νανοσωματιδίων MgO.....	96
Εικόνα (5.7): Κατανομή συντελεστή συσχέτισης με τον χρόνο των νανοσωματιδίων MgO	97
Εικόνα (5.8): Ανάκλαση F(R) ως συνάρτηση του μήκους κύματος για σκόνη νανοσωματιδίων MgO	98
Εικόνα (5.9): Ενεργειακό διάκενο ζωνών (E _g) της σκόνης νανοσωματιδίων MgO	98
Εικόνα (5.10): Διάγραμμα απορρόφησης RhB σε νανοσωματίδια MgO, σε φωτοκατάλυση στο ορατό	99
Εικόνα (5.11): Διάγραμμα απορρόφησης RhB σε νανοσωματίδια MgO, σε φωτοκατάλυση στο υπεριώδες	100
Εικόνα (5.12): Διάγραμμα απορρόφησης χαλκού σε νανοσωματίδια MgO, σε φωτοκατάλυση στο ορατό(10ppm)	100
Εικόνα (5.13): Διάγραμμα απορρόφησης χαλκού σε νανοσωματίδια MgO, σε φωτοκατάλυση στο ορατό(50ppm)	101
Εικόνα(5.14): Διάγραμμα TG νανοσωματιδίων MgO.....	102
Εικόνα (5.15): Διάγραμμα PL νανοσωματιδίων MgO	103
Εικόνα (5.16): Ανάλυση FESEM για την μορφολογία των νανοσωματιδίων MgO.....	104
Εικόνα (5.16) Διάγραμμα κινητικής ψευδο – πρώτης τάξης για φωτοκατάλυση στο ορατό	107
Εικόνα (5.17) Διάγραμμα κινητικής ψευδο – πρώτης τάξης για φωτοκατάλυση στο υπεριώδες ...	107
Εικόνα (5.18) Διάγραμμα κινητικής ψευδο – δεύτερης τάξης για φωτοκατάλυση στο ορατό.....	108

Εικόνα (5.19) Διάγραμμα κινητικής ψευδο – δεύτερης τάξης για φωτοκατάλυση στο υπεριώδες. 108

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας (1.1): Κατώτερο όριο και τοξικότητα βαρέων μετάλλων [32].....	28
Πίνακας (5.1): Μέσο μέγεθος κρυστάλλου και πυκνότητα εξάρθρωσης, υπολογιζόμενα από τα χαρακτηριστικά της κορυφής που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (200)	92
Πίνακας (5.2): Δείκτης κρυσταλλικότητας CI (%), και επιφάνεια των κρυσταλλικών κορυφών	92
Πίνακας 5.3: Υπολογισμοί d-spacing για τη σκόνη MgO	93
Πίνακας (5.4): Δείκτες κρυσταλλικής δομής για το κρυσταλλικό επίπεδο (200)	93
Πίνακας (5.5): Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (D), τιμή FWHM και μέση μικρο-παραμόρφωση (ϵ) της μελετώμενης σκόνης MgO	94
Πίνακας (5.6): Μετρήσεις αποδόμησης χαλκού στο ορατό	105
Πίνακας (5.7): Μετρήσεις αποδόμησης χαλκού στο υπεριώδες	105
Πίνακας (5.9): Απόδοση φωτοκατάλυσης για συγκεντρώσεις διαλυμάτων χαλκού 10ppm και 50ppm, στο ορατό και στο υπεριώδες	106
Πίνακας (5.10): Συντελεστές των κινητικών μοντέλων της προσρόφησης	109

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2023-2024, υπό την επίβλεψη της Καθ. Ευαγγελίας Παυλάτου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθ. Ε. Παυλάτου, που μου έδωσε τη δυνατότητα να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα.

Ακολούθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Μαρία-Άννα Γάτου για τη συνεργασία και τη βοήθεια σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές και την στήριξη που μου προσέφερε.

Τέλος, ευχαριστώ ολόψυχα τους γονείς και τις αδελφές μου, καθώς και τα παιδιά που είμασταν μαζί στο ίδιο εργαστήριο, για την στήριξη και την συμπαράσταση που μου προσέφεραν, σε δύσκολες και απαιτητικές στιγμές.

Περίληψη

Ο καθαρισμός του νερού, είναι μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις της σύγχρονης επιστημονικής κοινότητας. Τα βαρέα μέταλλα, αποτελούν έναν από τους μεγαλύτερους κίνδυνους, τόσο για τον άνθρωπο, όσο και για το οικοσύστημα, γι' αυτό, η απομάκρυνσή τους από τα υδατικά περιβάλλοντα, καθίσταται επιβλητική ανάγκη. Ένας από τους πιο υποσχόμενους τρόπους απομάκρυνσής τους, είναι με χρήση νανοσωματιδίων MgO, μέσω φωτοκαταλυτικής αποδόμησης.

Στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, έγινε σύνθεση νανοσωματιδίων MgO, μέσω της μεθόδου της κατακρήμνισης, και η φωτο – αποδόμηση ιόντων χαλκού, από υδατικά διαλύματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν την παραγωγή νανοσωματιδίων με μέσο μέγεθος κρυστάλλου $D=3.22\text{nm}$ και κρυσταλλικότητα $CI=65.74\%$. Παράλληλα, τα νανοσωματίδια, δρουν ως ημιαγωγοί για την αντίδραση της φωτοκατάλυσης. Για αυτόν τον λόγο, το ενεργειακό διάκενο των νανοσωματιδίων προσδιορίστηκε ίσο με $E_g = 5.3\text{ eV}$.

Τέλος, φωτοκαταλυτική μελέτη, η οποία έγινε με χρήση του ρύπου Ροδαμίνη Β (RhB), και διαλυμάτων χαλκού, συγκεντρώσεων 10 ppm και 50 ppm, τόσο υπό την επίδραση ακτινοβολίας του ορατού, όσο και του υπεριώδους, έδειξε απόδοση φωτο – αποδόμησης πάνω από 94 % στο ορατό, ενώ για το υπεριώδες, η απόδοση της φωτοκατάλυσης ήταν πάνω από 99.7 %.

Λέξεις κλειδιά: MgO, φωτοκατάλυση, χαλκός, ημιαγωγός, μηχανισμός φωτοκατάλυσης, υδατικά διαλύματα

Abstract

Water purification is one of the biggest challenges that the modern scientific community come across. Heavy metals are one of the greatest dangers for both humans and the ecosystem, so their removal from the aquatic environment becomes an urgent necessity. One of the most promising ways to remove heavy metals from aqueous solutions is using MgO nanoparticles through photocatalytic degradation.

In the present study, MgO nanoparticles were synthesized by the precipitation method and photodegradation of copper ions from aqueous solutions was carried out. The results showed the production of nanoparticles with average crystal size $D=3.22$ nm and crystallinity $CI=65.74\%$. Simultaneously, the nanoparticles, used as semiconductors for the photocatalysis reaction. The energy gap of the nanoparticles is equal to $E_g=5.3$ eV.

Finally, a photocatalytic study, carried out using the pollutant Rhodamine B (RhB) and copper solutions of 10ppm and 50ppm concentrations, under visible and UV irradiation, showed a photocatalytic efficiency of over 94% in the visible, while for the UV, the photocatalytic efficiency was over 99.7%.

Keywords: MgO, photocatalysis, copper, semiconductor, photocatalysis mechanism, aqueous solutions

Κεφάλαιο 1: Βαρέα μέταλλα ως ρυπαντές για τα υδάτινα περιβάλλοντα και οι επιπτώσεις στο οικοσύστημα

1.1 Εισαγωγή

Ο όρος «βαρέα μέταλλα» χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1936, από τον χημικό Niels Bjerrum, για να περιγραφούν τα χημικά στοιχεία, τα οποία έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 7 γραμμάρια/κυβικό εκατοστό. Έπειτα, η πυκνότητα καθορίστηκε στα 5 γραμμάρια/κυβικό εκατοστό. Το 1997, ο Stephen J. Hawks θεώρησε τον παραπάνω ορισμό ως παραπλανητικό, αφού υποστήριξε ότι τα «βαρέα μέταλλα» δεν χαρακτηρίζονται από το ειδικό βάρος τους αλλά από συγκεκριμένες χημικές συμπεριφορές που παρουσιάζουν. Ο ίδιος, υποστήριξε ότι τα βαρέα μέταλλα ανήκουν στο μέρος του Περιοδικού Πίνακα, όπου βρίσκονται οι ομάδες 3 έως 16 και από την τέταρτη περίοδο και άνω. Παράλληλα, ως επιπλέον ορισμός των βαρέων μετάλλων, δίνεται η ερμηνεία ότι είναι «μέταλλα μετάβασης» ή «μέταλλα μετά την μετάβαση» [1]. Ωστόσο, όταν χρησιμοποιείται ο όρος «βαρέα μέταλλα» σε δημοσιεύσεις και έρευνες που αφορούν το περιβάλλον ή την ανθρώπινη υγεία, συχνά αναφέρεται στα χημικά στοιχεία που είναι τοξικά για τον άνθρωπο και μολύνουν τα ξηρά και τα υγρά περιβάλλοντα, προκαλώντας έτσι δυσμενείς συνέπειες στα ζώα.

Μερικά από τα βαρέα μέταλλα είναι ο χαλκός, Cu, το κάδμιο, Cd, το αρσενικό, As, ο υδράργυρος, Hg, ο μόλυβδος, Pb, το νικέλιο, Ni, το χρώμιο, Cr, το μολυβδαίνιο, Mo, το μαγγάνιο, Mn, ο ψευδάργυρος, Zn, και ο σίδηρος, Fe. Τα βαρέα μέταλλα είναι παρόντα σε σχεδόν όλα τα είδη ξηρού ή υγρού οικοσυστήματος, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, το κάθε ένα από αυτά. Ταυτόχρονα, τα περισσότερα από αυτά αναφέρονται και ως ιχνοστοιχεία, γιατί βρίσκονται σε τόσο μικρές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον και δεν είναι εύκολα ανιχνεύσιμα με τις συνηθισμένες και συχνά εφαρμοζόμενες μεθόδους ανάλυσης και ανίχνευσης. Γενικότερα, τα βαρέα μέταλλα, αποτελούν σημαντικά χημικά στοιχεία, τόσο για τον άνθρωπο, όσο και για τα υπόλοιπα ζώα και φυτά. Συγκεκριμένα, στον ανθρώπινο οργανισμό, περιέχεται ένας μεγάλος αριθμός ιχνοστοιχείων, όπως ο σίδηρος, ο χαλκός, το αρσενικό, ο ψευδάργυρος, τα οποία διαδραματίζουν καταλυτικό ρόλο στις βασικές λειτουργίες, ζωσας σημασίας, όπως η κυτταρική αναπνοή και η φωτοσύνθεση των φυτών. Τα βαρέα μέταλλα χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς της ζωής μας. Χρησιμοποιούνται σε μπαταρίες, σε χρωστικές ουσίες για τα καλλυντικά και την μόδα, σε μπαταρίες, ακόμη και για θεραπευτικούς σκοπούς, στον τομέα της υγείας. Επίσης, τα βαρέα μέταλλα βρίσκουν εφαρμογή, στον τομέα της γεωργίας, αφού μερικές φορές χρησιμοποιούνται σε φυτοφάρμακα και λιπάσματα.

Όλες αυτές οι χρήσεις έχουν ως αποτέλεσμα, υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων να καταλήγουν στο έδαφος και στα υδάτινα περιβάλλοντα. Είναι σαφές ότι, η ύπαρξη μεγαλύτερων συγκεντρώσεων, από των ασφαλών τιμών που προκύπτουν από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας

και από την Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων, μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές τοξικές συνέπειες, ακόμη και θάνατο. Δυστυχώς, συχνά, τα λύματα των εργοστασίων, που συνήθως περιέχουν τεράστια ποσά βαρέων μετάλλων, απορρίπτονται σε ακατάλληλα σημεία, χωρίς να προηγηθεί η κατάλληλη επεξεργασία, με αποτέλεσμα, οι τοξικές αυτές ουσίες, να φτάνουν στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα. Το ίδιο συμβαίνει και στα υπολείμματα των ορυχείων, τα οποία απορρίπτονται, με ανεξέλεγκτες διαδικασίες σε θάλασσες και άλλα υδάτινα περιβάλλοντα, έχοντας πολύ δυσάρεστες επιπτώσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα. Πράγματι, τα ψάρια και τα φύκη είναι τα πιο ευαίσθητα στην τοξικότητα των βαρέων μετάλλων.

Θα ήταν επιπόλαιο να σκεφτούμε ότι αυτό δε θα μπορούσε να επηρεάσει τον άνθρωπο σε μεγάλο βαθμό. Μέσω της τροφικής αλυσίδας, τα βαρέα μέταλλα και οι κίνδυνοι που φέρουν μαζί τους, μπορούν να φτάσουν στο ανθρώπινο είδος, με γρήγορους ρυθμούς. Αρχικά, τόσο ο τρόπος διατροφής, όσο και ο τρόπος ζωής ενός ατόμου, όπως για παράδειγμα οι τροφές που καταναλώνει, το κάπνισμα, η ζωή σε μεγάλες πόλεις με τεράστια ποσά καυσαερίων, μπορούν να αποτελέσουν πηγές πρόσληψης βαρέων μετάλλων ή ακόμη και να διατελέσουν συμπληρωματικό παράγοντα στην χειροτέρευση της υγείας του. Ωστόσο, ο πιο επικίνδυνος τρόπος πρόσληψης βαρέων μετάλλων στον ανθρώπινο οργανισμό, είναι μέσω του πόσιμου νερού, το οποίο σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι ακατάλληλο προς κατανάλωση, εξαιτίας της περιεκτικότητας των βαρέων μετάλλων σε αυτό. Το βασικό ζήτημα με το νερό, είναι ότι τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται σε αυτό, μπορούν να καταλήξουν απ' ευθείας στο αίμα, προκαλώντας σοβαρές βλάβες στον οργανισμό. Είναι επιβλητική η ανάγκη για την πρόληψη τέτοιων προβλημάτων. Είναι σημαντικό, να λαμβάνονται μέτρα για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, από τα υδατικά διαλύματα και οικοσυστήματα, για την προστασία, όχι μόνο του ανθρώπου, αλλά και ολόκληρου του οικοσυστήματος, εφόσον, αυτά τα δύο είναι αλληλένδετα.

1.2 Ταξινόμηση βαρέων μετάλλων

Η ύπαρξη των βαρέων μετάλλων στον φλοιό της Γης είναι ένα επιστημονικά αδιαμφισβήτητο γεγονός. Ωστόσο, η μελέτη και ο προσδιορισμός της προέλευσης, καθώς και της αρχικής συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων σε διάφορες περιοχές του πλανήτη, είναι δύσκολο να προσδιορισθεί, εφόσον δεν υπάρχει πια, «παρθένο» έδαφος για να μελετηθεί. Η μελέτη της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων βασίζεται σε έρευνες που γίνονται σε σημεία της Γης που δεν έχουν προσβληθεί σημαντικά από εξωγενείς παράγοντες, όπως για παράδειγμα ανθρώπινες ενέργειες ή περιβαλλοντικές συνθήκες, θεωρώντας έτσι, ότι η συγκέντρωσή τους δεν έχει αλλάξει σε μεγάλο βαθμό, συγκρινόμενη με τις τιμές Clarke, που αντιστοιχούν στην περιεκτικότητα του κάθε στοιχείου στον φλοιό της Γης. Επιπλέον, μία άλλη ακριβέστερη μέθοδος για τον υπολογισμό της

περιεκτικότητας των βαρέων μετάλλων στη Γη, κατά τους Kabata – Pendias, είναι η κανονικοποίηση ως προς ένα στοιχείο που απαντάται καθολικά και είναι σχετικά σταθερό στα περισσότερα γεωχημικά περιβάλλοντα, λόγω χάριν το αλουμίνιο. Με βάση κάποιους υπολογισμούς, μπορούν αν υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις και άλλων χημικών στοιχείων με ικανοποιητική ακρίβεια, όπως για παράδειγμα, το κάδμιο, ο μόλυβδος και το αρσενικό, τα οποία συγκεντρώνονται κυρίως στην επιφάνεια του φλοιού της Γης.

Ωστόσο, το βασικότερο πρόβλημα, με το οποίο έρχεται αντιμέτωπη η ανθρωπότητα, είναι η δραματική αύξηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, όχι μόνο εξαιτίας φυσικών παραγόντων, αλλά λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας. Είναι σημαντικό να τονισθεί, ότι η μόλυνση του περιβάλλοντος από τα βαρέα μέταλλα, δεν περιορίζεται μόνο στο έδαφος, αλλά εξαπλώνεται στα υδάτινα οικοσυστήματα, στην ατμόσφαιρα και φυσικά στον άνθρωπο, μέσω της κατάποσης μολυσμένου νερού και τροφίμων, αλλά και μέσω της αναπνοής μολυσμένου αέρα. Τα βαρέα μέταλλα, μπορούν να διακριθούν με βάση την σημαντικότητά τους, στον ανθρώπινο οργανισμό και σε άλλους ζωντανούς οργανισμούς. Επιπλέον, μπορούν να διακριθούν, σύμφωνα με την τοξικότητά τους και τις συνέπειες στον άνθρωπο και στο οικοσύστημα.

Η συγκέντρωση και η δράση των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από τις περίπλοκες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, ανάμεσα στα κατιόντα ή ανιόντα τους και στα υπόλοιπα συστατικά του εδάφους, στις τρεις φάσεις του εδάφους, δηλαδή στη στερεά, στην υγρή και στην αέρια κατάσταση. Οι βασικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό και στην επιφάνεια του εδάφους, και επηρεάζουν σημαντικά τη διάδοση των ιχνοστοιχείων διαμέσου αυτού παρουσιάζονται παρακάτω:

- Η ετερογενής συγκέντρωση των στοιχείων και των ενώσεων σε διαφορετικά σημεία του εδάφους.
- Οι αλλαγές που προκαλούνται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες
- Η μετατροπή κάποιων στοιχείων ή ενώσεων σε άλλες ενώσεις
- Η μεταφορά ενώσεων σε άλλες φυσικές καταστάσεις του εδάφους
- Η βιο-συσσωμάτωση

Η ένωση στην οποία συναντάται ένα ιχνοστοιχείο καθώς και η σχέση του με τα ιχνοστοιχεία του εδάφους, δίνουν πληροφορίες σχετικά με την προέλευση του στοιχείου αυτού. Ο ψευδάργυρος και το κάδμιο ανήκουν στα εύκολα ανιχνεύσιμα ιχνοστοιχεία και συναντώνται κυρίως σε οργανικές και σε υδατοδιαλυτές ενώσεις. Επιπλέον, μέταλλα όπως ο χαλκός και το μολυβδαίνιο βρίσκονται συνήθως σε οργανικές και εναλλάξιμες ουσίες ενώ σημειώνεται ότι η συμπεριφορά τους επηρεάζεται από τις αλλαγές στις συνθήκες του εδάφους. Ο μόλυβδος, το νικέλιο και το χρώμιο που χαρακτηρίζονται ως ελαφρώς μετακινούμενα στοιχεία είναι κυρίως δεσμευμένα σε πυριτικά κλάσματα του εδάφους. Η χημική ισορροπία του εδάφους χαρακτηρίζεται από τις διεργασίες της

διάλυσης, της διάχυσης, της απορρόφησης και της καθίζησης. Η χημική και η φυσική ισορροπία μπορεί να αλλάξει, όταν το έδαφος έρχεται σε επαφή με εντομοκτόνα ή φυτοφάρμακα και μολύνεται από εργοστασιακά λύματα, αλλάζοντας τη συγκέντρωση και τις ενώσεις στις οποίες συμμετέχει ένα συγκεκριμένο στοιχείο [2], [3].

1.2.1 Χαλκός

Ο χαλκός έχει ατομικό αριθμό 29 και ανήκει στην Ομάδα 11 του Περιοδικού Πίνακα. Έχει θερμοκρασία τήξης 1084.6°C και θερμοκρασία βρασμού 2567°C. Η περιεκτικότητά του χαλκού στον φλοιό της Γης είναι περίπου 60mgCu/kg. Η περιεκτικότητα του χαλκού στα πετρώματα ποικίλει. Συγκεκριμένα, το πυριγενές πέτρωμα βασάλτης έχει συγκέντρωση χαλκού 90mgCu/kg, ενώ στα γρανιτικά πετρώματα έχει συγκέντρωση 15 mg Cu/kg. Επιπλέον, οι άργιλοι και οι σχιστόλιθοι έχουν ένα εύρος συγκέντρωσης 20 – 200 mg Cu/kg, ενώ η άμμος και ο ασβεστόλιθος από 1 – 20 mg Cu/kg. Είναι ένα από τα πιο γνωστά μέταλλα, και έχει σημαδέψει μία ολόκληρη εποχή της ανθρώπινης ύπαρξης, κατά την οποία χρησιμοποιούταν ευρέως, για την κατασκευή όπλων και μαγειρικών σκευών. Χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο για τουλάχιστον 10000 χρόνια. Ο χαλκός, έχει συνδέσει το όνομά του με το νησί της Κύπρου, στο οποίο υπήρχε μεγάλη ποσότητα χαλκού, κατά την Ρωμαϊκή Εποχή. Εξορυσσόταν κυρίως σε ενώσεις του, όπως ο μαλαχίτης, $Cu_2CO_3(OH)_2$, και ο αζουρίτης, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, ενώ η χρήση του εμφανίζεται σε πολλά ανεξάρτητα σημεία του πλανήτη όπως στα Βαλκάνια το 5500 π.Χ., στην Κίνα πριν από το 2800π.Χ., στις Άνδεις το 2000π.Χ., στην Δυτική Αφρική το 900π.Χ. και στην Κεντρική Αμερική, το 600π.Χ. στην Δυτική Αφρική το 900π.Χ. Είναι εντυπωσιακό το γεγονός ότι, παρ' όλο που ο χαλκός χρησιμοποιείται από τόσο παλιά, το 95% του χρησιμοποιούμενου χαλκού έχει εξορυχθεί μετά το 1900μ.Χ. Ο χαλκός είναι ένα από τα ελάχιστα μέταλλα που απαντάται στη φύση ως μη σύνθετο ορυκτό, ενώ άλλες μορφές του, εκτός από αυτές που έχουν ήδη αναφερθεί, είναι ο χαλκοπυρίτης $CuFeS_2$, ο κοβελλίτης, CuS , ο χαλκοζίτης, Cu_2S και το οξειδίο του κυπρίτη, Cu_2O . Επίσης, είναι ένα μεταβατικό μέταλλο, δηλαδή έχει τρεις αριθμούς οξειδωσης, +1, +2 και σπανιότερα, +3.

Γενικότερα, ο χαλκός χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον, σε ηλεκτρικές εφαρμογές, στους τομείς των κατασκευών και των μεταφορών, καθώς και στην παραγωγή νομισμάτων και κατασκευή μαγειρικών σκευών και μουσικών οργάνων. Είναι φανερό ότι η τόσο αυξημένη χρήση του χαλκού σε τόσους πολλούς τομείς της ζωής του ανθρώπου, επιφέρει μεγάλες επιβλαβείς επιπτώσεις στο περιβάλλον. Είναι σημαντικό να τονισθεί ότι ο χαλκός αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα ιχνοστοιχεία για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς, όχι μόνο για τον άνθρωπο, αλλά και για τα ζώα τα φυτά και τους μικρο – οργανισμούς. Βρίσκεται σε πολλά ένζυμα και πρωτεΐνες, που είναι ζωτικής σημασίας, όπως για παράδειγμα στην οξειδάση του κυτοχρώματος C, που αποτελεί ίσως το

σημαντικότερο ένζυμο για την ολοκλήρωση της λειτουργίας της κυτταρικής αναπνοής των ζώντων οργανισμών [4]. Με βάση τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, ένα ενήλικο άτομο πρέπει να προσλαμβάνει 2 – 3mg την ημέρα, ποσότητα που καλύπτεται από της τροφές της καθημερινότητας [5]. Ο χαλκός, μπορεί να προέλθει επίσης και από ατμοσφαιρική εναπόθεση στο έδαφος, εφόσον ο χαλκός αποτελεί ένα από γενικότερα ένα συστατικό σωματιδιακής ύλης της ατμόσφαιρας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί ο χαλκός μπορεί να απελευθερωθεί στο περιβάλλον, όχι μόνο από φυσικές πηγές, όπως εκρήξεις ηφαιστειών, δασικές πυρκαγιές αλλά και από ανθρωπογενείς, όπως εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ή από βιομηχανική ή οικιακή θέρμανση.

Ο χαλκός, μπορεί να φτάσει στο έδαφος, και έπειτα στα υδάτινα περιβάλλοντα, μέσω διαφόρων γεωργικών προϊόντων, όπως η κοπριά, ειδικότερα γουρουνιών τα λύματα, η ιλύς, τα ορυκτά λιπάσματα και τα φυτοφάρμακα, ψεκάσμο. Ιδιαίτερο ρόλο παίζει η ποιότητα της ιλύος των οικιακών και βιομηχανικών λυμάτων, μέσα στην οποία περιέχονται μεγάλες συγκεντρώσεις χαλκού. Μία άλλη αιτία για την αυξημένη συγκέντρωση χαλκού στο έδαφος, που ενδέχεται να καταλήξει και στα υδάτινα περιβάλλοντα είναι οι οδικές μεταφορές. Τόσο η φθορά των φρένων και των ελαστικών των οχημάτων, όσο και η διάβρωση και η υπερθέρμανση των καλωδίων, στους σιδηροδρόμους, εκπέμπουν μεγάλα ποσά χαλκού στην ατμόσφαιρα, που επανέρχονται σε κανονικά επίπεδα περιβάλλοντος, είτε ανερχόμενα προς τα πάνω, είτε εναποτιθέμενα στο έδαφος. Παράλληλα, ο χαλκός χρησιμοποιείται και σε προϊόντα συντήρησης ξύλου, τα οποία και αυτά καταλήγουν στο να αυξάνουν τις συγκεντρώσεις του χαλκού στο έδαφος, και κατ' επέκταση στα υδάτινα οικοσυστήματα. Είναι γεγονός το ότι η συγκέντρωση του χαλκού, και γενικότερα των μετάλλων στα υπόγεια ύδατα, και εν συνεχεία, σε μεγαλύτερα υδάτινα περιβάλλοντα, είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την συγκέντρωση που βρίσκεται στο έδαφος [6].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο χαλκός λαμβάνει μέρος, ως θρεπτικό συστατικό, σε πολλές διαδικασίες και αντιδράσεις ζωσας σημασίας για τους ζωντανούς οργανισμούς [7]. Συγκεκριμένα, συμμετέχει στη φωτοσύνθεση, την κυτταρική αναπνοή, το οξειδωτικό στρες, στον μεταβολισμό του κυτταρικού τοιχώματος, καθώς και την σηματοδότηση των ορμονών. Δρα επίσης ως συμπαράγοντας σε πολλά ένζυμα, όπως η πλαστοκυανίνη, η οποία περιέχεται σε πολλά φυτά και προωθεί την μεταφορά των ηλεκτρονίων στην διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Επομένως, η έλλειψη του χαλκού, επηρεάζει τα φυτά και κυρίως τα νεαρά φύλλα. Η ανεπάρκεια του χαλκού σχετίζεται κυρίως με περιοχές οι οποίες είναι αμμώδεις, ή ελαφριάς υφής, ενώ η ύπαρξη υψηλών επιπέδων αζώτου, ενδέχεται να αποτελεί κατασταλτικό παράγοντα, στην μετατόπιση του χαλκού από το έδαφος προς το φυτό [8].

1.2.2 Κάδμιο

Το κάδμιο είναι ένα από τα βαρέα μέταλλα που βρίσκεται στον φλοιό της Γης με μέση συγκέντρωση 0.1mg/kg. Έχει ατομικό αριθμό 48, και βρίσκεται στην Ομάδα 12 του Περιοδικού Πίνακα. Έχει παρόμοιες χημικές ιδιότητες με τον ψευδάργυρο και τον υδράργυρο, τα οποία ανήκουν επίσης στα βαρέα μέταλλα. Το κάδμιο έχει πυκνότητα 8.65g/cm^3 , αριθμό οξειδωσης +2 ενώ έχει οχτώ σταθερά ισότοπα. Η θερμοκρασία τήξης του καδμίου είναι 321°C , και η θερμοκρασία βρασμού του είναι 767°C . Το μεγαλύτερο ποσοστό της ποσότητας καδμίου που υπάρχει στη Γη, συναντάται στα ιζηματογενή πετρώματα και στα θαλάσσια φωσφορικά άλατα, με περιεκτικότητα περίπου 15mgCd/kg. Η πιο συχνή μορφή στην οποία συναντάται το κάδμιο είναι ο πρασινοκίτης, CdS , ενώ σχηματίζει και άλλες ενώσεις στη φύση, όπως το υδροξείδιο του καδμίου, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, του οξειδίου του καδμίου, CdO και του θειϊκού καδμίου, CdSO_4 . Έχει το πλεονέκτημα, ότι έχει ισχυρή αντοχή στη διάβρωση, γι' αυτό και συχνά χρησιμοποιείται ως προστατευτική πλάκα για προστασία από την διάβρωση, σε άλλα μέταλλα. Το κάδμιο βρίσκει πληθώρα εφαρμογών, κυρίως στην βιομηχανία παραγωγής κραμάτων, χρωστικών ουσιών και μπαταριών. Ωστόσο, η χρήση καδμίου στη βιομηχανία έχει πλέον μειωθεί αισθητά, σε πολλές χώρες του πλανήτη, εξαιτίας της μεγάλης ανησυχίας για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της απευλευθέρωσης καδμίου και άλλων τοξικών ουσιών. Το κάδμιο χρησιμοποιείται ευρέως ως αδιαβρωτικός παράγοντας, ενώ παράλληλα είναι βασικό συστατικό των επαναφορτιζόμενων μπαταριών νικελίου – καδμίου, στις οποίες χρησιμοποιείται στη μορφή του $\text{Cd}(\text{OH})_2$ και CdSO_4 . Παράλληλα, χρησιμοποιείται στην βιομηχανία ως καταλύτης σε διάφορες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, πολυμερισμού, υδρογόνωσης και διάσπασης, στη μορφή CdO [9], [10], [11].

1.2.3 Αρσενικό

Το αρσενικό αποτελεί ακόμη ένα από τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα και βρίσκεται είτε στον αέρα, είτε στο νερό ή στο έδαφος, ενώ βρίσκεται και στην δωδέκατη θέση των χημικών στοιχείων που βρίσκεται στο ανθρώπινο σώμα [12]. Σημειώνεται επίσης ότι, ταξινομείται ως μεταλλοειδές, και αυτό σημαίνει ότι παρουσιάζει χαρακτηριστικά, τόσο των μετάλλων, όσο των αμετάλλων, ενώ βρίσκεται στην Ομάδα 15 του Περιοδικού Πίνακα, έχει ατομικό αριθμό 33 και πυκνότητα 5.75g/cm^3 . Ωστόσο, το αρσενικό σπανίως βρίσκεται ελεύθερο στην ατμόσφαιρα, αλλά κυρίως βρίσκεται σε τρεις διαφορετικές αλλοτροπικές μορφές στη φύση (α – κίτρινη, β – μαύρη, και γ – γκρίζο), ενώ παράλληλα έχει τρεις βαθμούς οξειδωσης (+5, +3, - 3), γεγονός που του επιτρέπει να φτιάχνει χημικούς δεσμούς με πολλά χημικά στοιχεία και είδη. Για παράδειγμα, μπορεί να δημιουργήσει δεσμούς με οξυγόνο, θείο ή χλώριο, περίπτωση στην οποία αναφέρεται ως «ανόργανο αρσενικό», ενώ μπορεί να δημιουργήσει δεσμούς με υδρογόνο και άνθρακα, περίπτωση στην οποία αναφέρεται ως «οργανικό

αρσενικό». Επίσης, το αρσενικό είναι μία άχρωμη, άοσμη και άγευστη ουσία, πράγμα που το καθιστά ακόμη πιο επικίνδυνο. Η πιο συνηθισμένη μορφή στην οποία μπορεί να βρεθεί το αρσενικό στον αέρα είναι το τριοξείδιο του αρσενικού (As_2O_3), ενώ στα υγρά περιβάλλοντα, στο έδαφος και στα τρόφιμα εμφανίζεται με την ανόργανη μορφή των αρσενικούχων (AsO_4^{3-} , AsO_2^-). Το αρσενικό, μπορεί να φτάσει στον άνθρωπο μέσω των χρωστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία των καλλυντικών, όπου επίσης μπορεί να αποδειχθεί πολύ τοξικό. Τόσο σε Ευρώπη, όσο και σε Ασία και ΗΠΑ, έχουν εντοπιστεί υψηλές συγκεντρώσεις αρσενικού στο φαγητό, αλλά και στο πόσιμο νερό. Υπάρχει μεγάλη ανησυχία για την ύπαρξη μεγαλύτερης συγκέντρωσης ανόργανου αρσενικού από αυτήν που προτείνεται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας, η οποία είναι 0.010mg/L [13], στο νερό, σε χώρες όπου δεν υπάρχουν τα κατάλληλα μέτρα καθαρισμού του νερού, κυρίως στην Νότια Ασία. Αυτό έχει ως συνέπεια, να επηρεάζεται και το υδάτινο οικοσύστημα της περιοχής αλλά και το γόνιμο έδαφος της. Γι' αυτό τον λόγο, υπάρχει έντονη ανησυχία, λόγω της συσσώρευσης αρσενικού στα φυτά της περιοχής, και κυρίως στο ρύζι, αλλά και στα ψάρια. Ταυτόχρονα, υπάρχουν περιοχές (πχ. Σερβία, Ρουμανία κ.α.), στις οποίες τα ορυκτά είναι πλούσια σε αρσενικό. Αυτό, έχει ως συνέπεια, το υπόγειο νερό, να περιέχει μεγάλες συγκεντρώσεις αρσενικού και γι' αυτόν τον λόγο, απαιτείται πολύ καλός καθαρισμός του νερού αυτού, πριν την οποιαδήποτε χρήση του. Ωστόσο, υπάρχουν κι' άλλες αιτίες απελευθέρωσης ποσοτήτων αρσενικού στο περιβάλλον, και είναι κυρίως ανθρωπογενείς. Συγκεκριμένα, τα λύματα των εργοστασίων, όπως εργοστάσια παραγωγής γυαλιού, ηλεκτρικών ημιαγωγών ή κραμάτων, ή ακόμη και χυτηρίων χαλκού, έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε αρσενικό και σε αρσενιούχες ενώσεις, τα οποία, απελευθερώνονται έπειτα στο περιβάλλον [14], [15], [16]. Μία άλλη χρήση του αρσενικού, ήταν σε προϊόντα για την προστασία και την συντήρηση ξύλου, λόγω της μικροβιοκτόνου δράσης του και της αντοχής του στη φθορά [17]. Το αρσενικό επίσης, χρησιμοποιούταν, στο παρελθόν, για γεωργικούς σκοπούς, όπως για παράδειγμα στα εντομοκτόνα και τα ζιζανιοκτόνα, ωστόσο το 2004 απαγορεύτηκε η χρήση του σε αυτές τις εφαρμογές, σε ΗΠΑ και Ευρωπαϊκή Ένωση, εξαιτίας των υψηλών ενδείξεων τοξικότητας. Παράλληλα, το μέθυλο – αρσενικούχο, χρησιμοποιούταν για τον ψεκασμό των δέντρων με φρούτα, έως το 2013, όταν όλα τα αρσενικούχα έπαψαν να χρησιμοποιούνται για γεωργικούς σκοπούς στον Δυτικό Κόσμο. Σημειώνεται επίσης ότι, μερικές μορφές του αρσενικού, χρησιμοποιούνταν στον τομέα της υγείας. Για παράδειγμα, έχει χρησιμοποιηθεί στο αντιβιοτικό φάρμακο κατά της ασθένειας της σύφιλης, ενώ τριοξείδιο του αρσενικού έχει χρησιμοποιηθεί σε περιπτώσεις κάποιων μορφών καρκίνου. Επιπρόσθετα, το αρσενικό οξείδιο του καλίου, $KAsO_2$, είχε χρησιμοποιηθεί για την ίαση της ψωρίασης, ωστόσο αποσύρθηκε, αφού φάνηκε να αυξάνει το ρίσκο για τον καρκίνο του δέρματος [15]. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι, το αρσενικό As(III), χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα για

την αντιμετώπιση της οξείας προμυελοκυτταρικής λευχαιμίας, σε περιπτώσεις που τα άλλα φάρμακα δεν είναι αποτελεσματικά [18].

1.2.4 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος είναι ένα χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 82 και βρίσκεται στην Ομάδα 14 του Περιοδικού Πίνακα. Έχει ένα φυσικό μπλε – γκρι χρώμα και συναντάται σε μικρές συγκεντρώσεις στον φλοιό της Γης. Είναι ένα από τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν περισσότερο από τον άνθρωπο σε διάφορους τομείς. Συμπεριλαμβανομένων, του αρσενικού και του καδμίου, ο μόλυβδος είναι ένα από τα ιχνοστοιχεία που δεν αποτελούν καθόλου απαραίτητα ιχνοστοιχεία για τον άνθρωπο και τα υπόλοιπα ζώα. Θεωρείται ένα πολύ τοξικό και δηλητηριώδες στοιχείο. Ο μόλυβδος, απαντάται στη φύση κυρίως με το ισότοπο αριθμού οξείδωσης +2. Στα πιο χαμηλά στρώματα εδάφους, βρίσκεται στη μορφή αδιάλυτου θειικού μόλυβδου, που προέρχεται από την αναγωγή σουλφιδικών αλάτων. Σε έδαφος, το οποίο είναι όξινο, μπορεί να υπάρξει ως ιόν Pb^{2+} , ωστόσο, όσο αυξάνεται το pH, δημιουργεί σύμπλοκα, οργανικά, ή συνδεδεμένα με υδροξύλιο. Ο μόλυβδος μπορεί να απορροφηθεί σε μεγάλο βαθμό από χουμική ύλη, πολύ περισσότερο από όλα τα άλλα βαρέα μέταλλα. Οι υψηλές συγκεντρώσεις μόλυβδου, βρίσκονται κυρίως στο έδαφος.

Οι βασικότερες πηγές μόλυβδου στο έδαφος είναι κυρίως οι εξορύξεις και τήξη των μετάλλων, τα πεδία βολής, οι λάσπες λυμάτων των εργοστασίων, καθώς και στα καύσιμα, στα οποία προστίθεται ως αντι – κρουστικός παράγοντες στην βενζίνη. Το τελευταίο, αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες πηγές απόθεσης μόλυβδου στο περιβάλλον, γι' αυτό και έχει απαγορευθεί πλέον η προσθήκη μόλυβδου στα καύσιμα, στον Δυτικό Κόσμο. Επίσης, άλλες εφαρμογές του μόλυβδου, είναι η χρήση του ως χρωστικές ουσίες σε χρώματα, σε πυρομαχικά, καθώς και σε μπαταρίες αυτοκινήτων. Παράλληλα, ο V. Sobolev, μελέτησε την χρησιμότητα του μόλυβδου και ενώσεών του, σε αντιδραστήρες καινούριας γενιάς για την υγρή διάσπαση των πηγών νετρονίων, αλλά αυτό είναι μία εξεζητημένη εφαρμογή, που είναι ακόμη υπό έρευνα η αποτελεσματικότητά της [19], ενώ χρησιμοποιείται και σε συσκευές, για την θωράκιση των ακτινών – χ . Σημειώνεται ότι, ο μόλυβδος, μπορεί να απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα, μέσω διεργασιών στις οποίες επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες, όπως για παράδειγμα η καύση άνθρακα, με συνέπεια να υπάρχει κίνδυνος μόλυνση, όχι μόνο εκείνης της περιοχής, αλλά και όλου του κόσμου. Παρ' όλο που η μεταφορά μόλυβδου από το έδαφος, στα πράσινα μέρη του φυτού, συμβαίνει σπάνια, και μόνο εάν η συγκέντρωση είναι πολύ υψηλή, έχουν ήδη ληφθεί μέτρα, αναπτύσσοντας τεχνικές για την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας του εδάφους. Η δυσκολία που παρουσιάζεται με τον μόλυβδο είναι ότι έχει την τάση να συγκέντρωνεται σε μικρότερα κλάσματα σωματιδίων, με συνέπεια να μπορεί να γίνει διαθέσιμο για ατμοσφαιρική μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις. Παρ' όλο που οι υψηλότερες συγκεντρώσεις

μόλυβδου περιορίζονται στο έδαφος, μπορεί να φτάσει, τόσο στα υπόγεια ύδατα, όσο και σε μεγαλύτερα υδρόβια οικοσυστήματα [6].

1.3 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων

Τα βαρέα μέταλλα χωρίζονται σε “απαραίτητα” και τοξικά ιχνοστοιχεία. Στην υπο – ομάδα των απαραίτητων βαρέων μετάλλων ανήκουν ο χαλκός, ο σίδηρος, το νικέλιο, το μαγγάνιο, το ίνδιο, το κοβάλτιο και το μολυβδαίνιο. Το χαρακτηριστικό της ομάδας αυτής είναι ότι τα στοιχεία αυτά είναι απαραίτητα για την ύπαρξη και την λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού, αλλά και την διατήρηση του οικοσυστήματος, αλλά μπορεί να αποδειχθούν εξαιρετικά τοξικά σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τις απαραίτητες συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος, περιέχονται ως ιχνοστοιχείο στον ανθρώπινο οργανισμό και συμμετέχει σε διάφορες ενζυμικές αντιδράσεις του ανθρώπινου οργανισμού ως ενεργοποιητές, είτε ως καταλύτες σε βιολογικές αντιδράσεις, όπως η προσθετική ομάδα στις μεταλλοπρωτεΐνες. Παράλληλα, τα απαραίτητα αυτά θρεπτικά ιχνοστοιχεία, λαμβάνουν μέρος και σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, για την μεταφορά ηλεκτρονίων αλλά και στον μεταβολισμό των νουκλεϊκών οξέων. Αντίθετα, υπάρχει η υπο – ομάδα των “τοξικών και μη απαραίτητων” ιχνοστοιχείων, στην οποία ανήκουν άλλα βαρέα μέταλλα, όπως το αρσενικό, το κάδμιο και ο υδράργυρος, τα οποία αποτελούν τρία από τα πιο επικίνδυνα και επιβλαβή βαρέα μέταλλα για τον ανθρώπινο οργανισμό, τα ζώα και το περιβάλλον γενικότερα. Έχουν δηλητηριώδη επίδραση στους ζωντανούς οργανισμούς, γιατί δρουν ανασταλτικά στην ανάπτυξη των κυττάρων τους, οδηγώντας τους στον θάνατο. Τα βαρέα μέταλλα αυτά, είναι πολύ ανθεκτικά και έχουν την ικανότητα να βιο – συσσωρεύονται, με αποτέλεσμα να μην διασπώνται εύκολα. Αυτό έχει ως συνέπεια να μην μπορούν να μεταβολισθούν εύκολα ή και καθόλου εάν μιλάμε για τον άνθρωπο και να μην αποδομούνται από το περιβάλλον. Έχει επιβεβαιωθεί επιστημονικά, ότι η έκθεση στα βαρέα μέταλλα, μπορεί να προκαλέσει σοβαρή ζημιά στον ανθρώπινο οργανισμό. Η κατάποση βαρέων μετάλλων μπορεί να επιφέρει πολύ αρνητικές επιπτώσεις, όπως πόνο στην κοιλιά, ναυτία και εμετό, ζάλη ή απώλεια αισθήσεων, ακόμη και σπασμούς. Είναι σαφές ότι τα επικίνδυνα και τοξικά μέταλλα μπορούν να φθάσουν στον άνθρωπο και μέσω της διατροφικής αλυσίδας. Τα φυτά αποτελούν συνήθως τον πρώτο στάδιο της αλυσίδας, γιατί μπορούν ευκολότερα να έρθουν σε επαφή με τα βαρέα μέταλλα, είτε μέσω της επαφής των ριζών τους και του εδάφους, αλλά και των φυλλωμάτων τους, τα οποία έρχονται σε επαφή με τον μολυσμένο αέρα. Παράλληλα, και τα υδρόβια συστήματα εκτίθενται ολόκληρο το φυτό στις τοξικά βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα, μπορούν να εισχωρήσουν στον ανθρώπινο οργανισμό, όχι μόνο μέσω της κατάποσης μολυσμένων από “βαρέα μέταλλα” τροφίμων, αλλά και από εισπνοή μολυσμένου αέρα. Ο αέρας μολύνεται κυρίως από ανθρώπινες ενέργειες. Τα καυσαέρια των αυτοκινήτων και άλλων μέσων μεταφοράς, και οι

βιομηχανικές και γεωργικές δραστηριότητες συμβάλουν σημαντικά στη μόλυνση του αέρα από βαρέα μέταλλα και τοξικές ουσίες.

1.3.1 Χαλκός

Στην περίπτωση του χαλκού, ο οποίος περιέχεται ως ιχνοστοιχείο στον ανθρώπινο οργανισμό και συμμετέχει σε διάφορες βιολογικές και ενζυμικές διαδικασίες, καθώς αποτελεί ένα σημαντικό στοιχείο σε πρωτεϊνικά μόρια, η κατάσταση γίνεται πιο σύνθετη, αφού σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις για την υγεία. Συγκεκριμένα, παρ' όλο που είναι σημαντικό να υπάρχει χαλκός, στις βιολογικές ενώσεις που περιέχονται στο έδαφος, ώστε να μπορούν να αποδίδουν οι καλλιεργίες, ταυτόχρονα, οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χαλκο, μπορούν να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις στους ζωντανούς οργανισμούς του εδάφους και να επηρεαστεί η ισορροπία του οικοσυστήματος του εδάφους. Από τα πρώτα συμπτώματα τοξικότητας του χαλκού στα φυτά, είναι ο περιορισμός της επιμήκυνσης και η πάχυνση των ριζών τους, η ανώμαλη διακλάδωση καθώς και η μη πρόσληψη θρεπτικών ουσιών, που μπορεί να οδηγήει στην καχεξία του φυτού. Τονίζεται ότι η επικινδυνότητα δηλητηρίασης του ανθρώπου από χαλκό, μέσω της διατροφικής αλυσίδας είναι αρκετά χαμηλή.

Ωστόσο, οι τοξικές επιδράσεις των βαρέων μετάλλων δεν αφορούν μόνο τους ανθρώπους, αλλά απειλούν και την ασφάλεια ολόκληρου του οικοσυστήματος, κυρίως του υδάτινου. Ο χαλκός έχει σημαντικά δυσμενείς νευροτοξικές συνέπειες στο χημειοαισθητικό σύστημα των ψαριών και των υδρόβιων ειδών. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα ψάρια εξαρτώνται από την αίσθηση της όσφρησης για την επιβίωσή τους. Η όσφρητική εξασθένηση των ψαριών που προκαλείται από τον χαλκό στο υδάτινο περιβάλλον τους, διαταράσσει συμπεριφορές της επιβίωσής τους, όπως η αποφυγή θηρευτών ή η εύρεση της τροφής τους, ικανότητες που βασίζουν κυρίως στη λειτουργία της όσφρησής τους. Σημειώνεται επίσης ότι ο χαλκός και ο ψευδάργυρος είναι τοξικοί για τα φύκια του γλυκού νερού και αναστέλλουν την φωτοσύνθεση και την πρόσληψη θρεπτικών ουσιών, όπως και στα ξηρά περιβάλλοντα. Η συνεχής απόρριψη λυμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα σε υδατικά περιβάλλοντα μπορούν να οδηγήσουν τους υδρόβιους οργανισμούς, ακόμη και στον θάνατο. Για παράδειγμα, μπορεί να προκληθεί δυσλειτουργία στα βράγχια, οδηγώντας σε σοβαρή βλάβη του καρδιαγγειακού και νευρικού συστήματος των ψαριών, οδηγώντας τα έτσι στον θάνατο. Παράλληλα, ο χαλκός διαταράσσει τις αιματολογικές τους παραμέτρους, με συνέπεια να νοσήσουν με αναιμία και η τοξικότητα να περάσει στα νεφρά, στο ήπαρ και στο κεντρικό νευρικό σύστημα και τέλος να οδηγηθούν στην κατάθλιψη. Δυστυχώς, αποδεικνύεται ότι τα ψάρια είναι 100 φορές πιο ευαίσθητα στην τοξικότητα του χαλκού και ιδιαίτερα στη μορφή Cu^{2+} , ενώ τα φύκια είναι έως και 1000 φορές πιο ευαίσθητα [20].

Η τοξικότητα του χαλκού στον άνθρωπο, εμφανίζεται με έναν έμμεσο και πολύπλοκο τρόπο. Ο ανθρώπινος οργανισμός, όπως και πολλών άλλων ζώων, χρησιμοποιεί το οξυγόνο ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας. Ο οξειδωτικός μεταβολισμός, λαμβάνει χώρα στα μιτοχόνδρια των κυττάρων, και κατά την διάρκεια αυτού, δημιουργούνται φωσφορικοί δεσμοί υψηλής ενέργειας, προς την παραγωγή τριφωσφορικής αδενοσίνης. Από την διεργασία του οργανισμού αυτή, παράγονται τοξικά υποπροϊόντα, τα οποία ονομάζονται δραστικά είδη οξυγόνου, ROS. Σε αυτά τα είδη συγκαταλέγονται τα ανιόντα υπεροξειδίου, το υπεροξείδιο του υδρογόνου και οι ρίζες υδροξυλίου. Μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες στα βιολογικά μόρια, όπως στο DNA, στις πρωτεΐνες και σε άλλα κυτταρικά γονίδια. Είναι σαφές, ότι τα κύτταρα του οργανισμού είναι ικανά να αμυνθούν στις βλάβες που μπορούν να προκαλέσουν τα ROS, μέσω ενζύμων που μπορούν να τα καταστρέψουν και να τα απομακρύνουν από τον οργανισμό, όπως για παράδειγμα το ένζυμο καταλάση, η οικογένεια ενζύμων της υπεροξειδάσης και τρανσφεράσης της γλουταθιόνης, καθώς και ο αντιοξειδωτικός παράγοντας της υπεροξειδικής δισμουτάσης [7]. Ωστόσο, οι άμυνες αυτές είναι περιορισμένες και γι' αυτό είναι δυνατόν, ορισμένα είδη ROS, να μπορούν να διαφύγουν και να συνεχίζουν να προκαλούν προβλήματα. Το οξύμωρο είναι ότι, παρ' όλο που ο χαλκός είναι ένα από τα ιχνοστοιχεία που συμβάλει στην κυτταρική αναπνοή, εντούτοις δρα καταλυτικά στην παραγωγή των τοξικών ειδών ROS. Ο χαλκός στον ανθρώπινο οργανισμό που μπορεί να συμμετέχει σε αυτή την αντίδραση, ονομάζεται «ελεύθερος χαλκός», ο οποίος ουσιαστικά είναι χαλαρά συνδεδεμένος σε κάποια μικρά μόρια του αίματος. Από έρευνες, υποδηλώνεται ότι, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του ελεύθερου χαλκού στο αίμα, τόσο μεγαλύτερη είναι η ζημία που δημιουργείται στον οργανισμό. Τα όρια του ελεύθερου χαλκού στο αίμα ενός φυσιολογικού ανθρώπου κυμαίνονται μεταξύ 5 – 15μg/dL. Ωστόσο, άτομα που υποφέρουν από την νόσο Wilson, μπορεί να φτάσουν να έχουν έως και 50μg/dL, ως συγκέντρωση χαλκού στο αίμα τους [21].

Ένα σημαντικό στοιχείο που έχει διαπιστωθεί είναι ότι, ο οργανικός χαλκός που βρίσκεται στα τρόφιμα, μπορεί να μην είναι τόσο επιβλαβής, όσο ο ανόργανος χαλκός που βρίσκεται στο νερό. Αυτό ισχύει γιατί, ο οργανικός χαλκός που εισάγεται στον οργανισμό μέσω των τροφίμων, περνάει από το συκώτι, με αποτέλεσμα μία μεγάλη ποσότητα εκείνου του χαλκού να δεσμεύεται εκεί και να μην απελευθερώνεται στο αίμα. Αντίθετα, ο ανόργανος χαλκός που εισέρχεται στον οργανισμό μέσω του πόσιμου νερού, παρακάμπτει τον ηπατικό μεταβολισμό και απελευθερώνεται αμέσως στο αίμα. Αυτή η διαπίστωση, εντείνει την πεποίθηση ότι η απομάκρυνση του χαλκού, και των άλλων βαρέων μετάλλων από τα υδρόβια περιβάλλοντα, είναι επιτακτική ανάγκη. Κατά την διάρκεια έρευνας στο Χάουι Σάουντ, στο Βανκούβερ του Καναδά, το 1999, διαπιστώθηκε ότι υπήρχε μία τεράστια ζημία στα φυτοπλαγκτόν, από απορρίψεις ορυχείου παροπλισμένου χαλκού, που οδήγησαν σε δηλητηρίαση

των ψαριών. Το πρόβλημα αυτό διευθετήθηκε το 2001, όταν φτιάχτηκε ειδική μονάδα επεξεργασίας των λυμάτων του ορυχείου, απέτρεψε την απόρριψη χαλκού στο Χάουι Σάουντ, και συνέβαλε στην αναβίωση της υδρόβιας ζωής της περιοχής [20]. Μέσα από έρευνες, εξάγεται το συμπέρασμα, ότι η υψηλή συγκέντρωση χαλκού στο αίμα, μπορεί να προκαλέσει πολλές ασθένειες και νόσους στον άνθρωπο, όπως καρδιαγγειακές ασθένειες, οστεοπόρωση και διαβήτη [22]. Συγκεκριμένα, ο George J. Brewer υποστηρίζει, ότι ο χαλκός, μπορεί να συμβάλει στην ανάπτυξη της νόσου Alzheimer, αν και οι απόψεις δίστανται. Επίσης, φαίνεται να συνδέεται με ασθένειες, όπως Parkinson, με αυτισμό, ή ακόμη με τη νόσο Tourette [8], [21].

1.3.2 Κάδμιο

Τα βαρέα μέταλλα έχουν την ικανότητα να συγκεντρώνονται σε συγκεκριμένα σημεία του ανθρώπινου σώματος και να δημιουργούν συσσωματώματα. Ένα από αυτά είναι το κάδμιο το οποίο μπορεί να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις. Έχει διαπιστωθεί, ότι η έκθεση σε κάδμιο σχετίζεται με την εμφάνιση ασθενειών, όπως ο καρκίνος του προστάτη, του ήπατος ή των πνευμόνων. Επίσης, ενδέχεται να διαδραματίζει σοβαρό ρόλο σε ασθένειες που σχετίζονται με το κεντρικό νευρικό σύστημα του ανθρώπου, όπως η νόσος Alzheimer ή η νόσος Parkinson, ενώ παράλληλα μπορεί να συνδέεται με τις πολύ σοβαρές νόσους, όπως η σκλήρυνση κατά πλάκα ή η επιδείνωση των γνωστικών και συμπεριφορικών λειτουργιών του ατόμου. Συγκεκριμένα, η βραχυπρόθεσμη έκθεση σε κάδμιο μπορεί να έχει στον άνθρωπο που εκτίθεται, δυσμενείς συνέπειες, όπως άσθμα ή υψηλή αρτηριακή πίεση. Ωστόσο, η μακροπρόθεσμη έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα, την πρόκληση σοβαρών ασθενειών, όπως καρκίνο, νεφρικές παθήσεις, αλλά και να αποβεί μοιραία καταστροφική για τα εσωτερικά όργανα του ανθρώπου [10]. Αξίζει να αναφερθεί το παράδειγμα της ασθένειας Itai – Itai. Η ασθένεια αυτή πρωτοεμφανίσθηκε στην Ιαπωνία, την δεκαετία του 1960 και πλήττει κυρίως τις γυναίκες. Κάποια από τα συμπτώματα της ασθένειας αυτής είναι η οστεομαλάκυνση με συνέπεια να προκαλούνται πολύ ισχυροί πόνοι στα κόκκαλα, ενώ παράλληλα μπορεί να προκαλέσει νεφρική δυσλειτουργία στο άτομο το οποίο προσβάλεται από την ασθένεια αυτή. Μετά από δεκαετίες, η πρόκληση της ασθένειας Itai – Itai αποδόθηκε στη μακροχρόνια έκθεση σε κάδμιο, το οποίο απελευθερωνόταν ως καυσαέρια των εργοστασίων της περιοχής Τογιάμα της Ιαπωνίας, στην οποία εντοπίστηκαν τα περισσότερα κρούσματα. Τα αέρια απόβλητα των εργοστασίων αυτών, ήταν πλούσια σε κάδμιο, μολύνοντας έτσι τον αέρα και δηλητηριάζοντας τους κατοίκους της περιοχής, όχι μόνο μέσω του μολυσμένου αέρα που εισπνεαν, αλλά και μέσω του μολυσμένου ρυζιού που καταλάωναν. Κύριες συνέπειες της ασθένειας Itai – Itai, είναι οι ασθένειες που συνδέονται με τα νεφρά και το ήπαρ, τα εγκεφαλικά επεισόδια, καθώς και η πρόκληση καρκίνου που μπορούν να οδηγήσουν τους ασθενείς, ακόμη και στον θάνατο. Η εκτεταμένη πρόσληψη καδμίου από τον ανθρώπινο οργανισμό μπορεί να καταστρέψει τα νεφρικά

σωληνάρια, με αποτέλεσμα να μειώνεται το πάχος του νεφρικού φλοιού και η εμφάνιση πρωτεϊνουρίας, οδηγώντας έτσι σε χρόνιες νεφρικές παθήσεις. Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι, η κρίσιμη συγκέντρωση καδμίου στο νεφρό φτάνει τα 200mg/kg, ενώ η μέγιστη αποδεκτή τιμή συγκέντρωσης καδμίου στα ούρα είναι 5mg/g κρεατίνης. Οι νεφρικές παθήσεις, μπορούν να έχουν σοβαρές συνέπειες στο ανοσοποιητικό σύστημα, αφού ο οργανισμός του ατόμου υποβάλλεται σε κατάσταση ανοσοκαταστολής, δηλαδή έχει μειωμένη ικανότητα να αντιμετωπίσει κάποιες φλεγμονές ή ασθένειες. Έτσι, ο ασθενής βρίσκεται σε μία ευάλωτη κατάσταση, εξαιτίας της οποίας δεν είναι ικανός να αντιμετωπίσει ή να αποφύγει τις λοιμώξεις, από τις οποίες βάλλεται [23]. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα επίπεδα δηλητηρίασης από το κάδμιο, διαφέρουν από άτομο σε άτομο και εξαρτώνται από την διατροφή, την ηλικία, αλλά και τις καθημερινές συνήθειες του ατόμου που εκτίθεται στο μολυσμένο, από κάδμιο, περιβάλλον. Τονίζεται λοιπόν, ότι το κάπνισμα, και ειδικότερα των φύλλων του καπνού, δρα επιπλέον επιβαρυντικά στην υγεία του ατόμου, αφού αντιδρά πολύ γρήγορα με το κάδμιο. Αυτό, έχει ως μακροχρόνια επίπτωση, την συσσώρευση υψηλής για τον ανθρώπινο οργανισμό, συγκέντρωσης καδμίου στους πνεύμονες. Η συσσώρευση αυτή προκαλεί αύξηση των δραστικών ελεύθερων ριζών οξυγόνου ROS, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να αντισταθμιστούν αριθμητικά με τις αντιοξειδωτικές ενώσεις του οργανισμού, οδηγώντας στην αύξηση του οξειδωτικού στρες. Αυτό έχει ως συνέπεια την διατάραξη της ορθής ενδοκυτταρικής σηματοδότησης, αλλοιώνοντας έτσι, το ανοσοποιητικό σύστημα του ατόμου. Όλα αυτά, μπορούν ενδεχομένως να οδηγήσουν σε σοβαρές παθήσεις των πνευμόνων (εμφύσημα, καρκίνος του πνεύμονα) [24]. Επιπλέον, για άτομα που δεν είναι καπνιστές, η τροφή που λαμβάνουν είναι ο αμέσως επόμενος πιθανός κίνδυνος πρόσληψης καδμίου στον οργανισμό τους. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι ανθρώπινες ενέργειες μπορούν να εκθέσουν σε κίνδυνο όλο το οικοσύστημα, συμπεριλαμβανομένων και των φυτών. Τα γεωργικά προϊόντα μπορούν να μολυνθούν από κάδμιο, τόσο μέσω του εδάφους, όσο και από τον μολυσμένο αέρα. Παράλληλα, ψάρια και άλλα θαλάσσια ζώα, μπορούν να εκτεθούν σε περιβάλλον πλούσιο σε κάδμιο, μεταφέροντας έτσι την τοξική ουσία στον άνθρωπο.

1.3.3 Μόλυβδος

Καθώς ο άνθρωπος καθυστέρησε να αντιληφθεί την τοξικότητα του μόλυβδου και να τον αποσύρει από τις εφαρμογές της καθημερινότητας, πιστεύεται ότι έχουν υποφέρει πολλοί άνθρωποι από οξεία και χρόνια δηλητηρίαση μόλυβδου. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, ο μόλυβδος είναι ένα από τα «αχρείαστα» ιχνοστοιχεία, τόσο για τον άνθρωπο, όσο και για τους υπόλοιπους ζωντανούς οργανισμούς. Αποτελεί ένα από τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα με θανάσιμες συνέπειες. Από έρευνες που έχουν λάβει χώρα σχετικά με την τοξικότητα του μόλυβδου στα ζώα, και συγκεκριμένα σε

αρουραίους και γουρούνια, έχει φανεί ότι εμποδίζει την ανάπτυξή τους, προκαλεί αναιμία και αυξημένη χοληστερόλη, παρ' όλο που μπορεί να λειτουργήσει συμπληρωματικά, σε περιπτώσεις που απαιτείται σίδηρο σε κάποιον οργανισμό. Ακόμη και σε αυτή την περίπτωση όπου υπήρξε ανάγκη για συμπλήρωση ιχνοστοιχείων στους αρουραίους, χρειάστηκε πολύ μικρή συγκέντρωση μόλυβδου, 5mg/dL [6]. Η τόσο μεγάλη χρήση του μόλυβδου σε εφαρμογές, ενώ, όχι απλά δεν είναι χρήσιμο για κανένα ζωντανό οργανισμό, αλλά μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρές ασθένειες έως και θάνατο, προκαλεί ανησυχίες και για την νοητική αποδυνάμωση, κυρίως των παιδιών. Είναι χαρακτηριστικό της επικινδυνότητας του μόλυβδου, το γεγονός ότι δεν υπάρχει ασφαλής ποσότητα ή κατώτατο όριο, για τον ανθρώπινο οργανισμό ή άλλους ζωντανούς οργανισμούς. Στον άνθρωπο, απορροφάται μέσω του γαστρεντερικού σωλήνα ή του αναπνευστικού συστήματος, αποθηκεύεται στους μαλακούς ιστούς και στα οστά. Δυστυχώς, ο μόλυβδος τείνει να επηρεάζει πολλά οργανικά συστήματα του ανθρώπου, και κυρίως το νευρικό σύστημα και τους νεφρούς. Συγκεκριμένα, από το έντερο, μπορεί να απορροφηθεί το 10 – 15% του προσλαμβανομένου μόλυβδου, ενώ από την ποσότητα μόλυβδου που εισπνέεται, απορροφάται το 30 – 40 % στο αίμα. Μέσω των ερυθροκυττάρων, η ποσότητα αυτή, περνάει στους μαλακούς ιστούς του σώματος, όπως είναι μύες, τένοντες, νεύρα, αιμοφόρα αγγεία και το τοίχωμα των τενόντων, καθώς και στα οστά, όπου ο μόλυβδος μπορεί να μείνει αποθηκευμένος για πολλά χρόνια, όπως και στο συκώτι. Το πρόβλημα που έγκειται στην αποθήκευση του μόλυβδου στο σώμα είναι ότι, με την αύξηση του μεταβολισμού των οστών, σε περιπτώσεις εγκυμοσύνης ή μετεμμηνοπαυσιακής οστεοπόρωσης, ο αποθηκευμένος μόλυβδος απελευθερώνεται στο αίμα και μολύνει τα όργανα του σώματος [25]. Γι' αυτό και η δηλητηρίαση από μόλυβδο απασχολεί κυρίως τις γυναίκες, ιδιαιτέρως την κατά την διάρκεια της εγκυμοσύνης, αφού ο μόλυβδος που έχει απορροφηθεί από την γυναίκα, μπορεί εύκολα να μεταφερθεί και στο έμβρυο. Παλαιότερα, ήταν αρκετά διαδεδομένο, οι άνθρωποι να βάφουν τα σπίτια με υποβαθμισμένες βαφές, που περιείχαν μόλυβδο. Αυτό είχε ως συνέπεια, κυρίως τα παιδιά, τα οποία έπαιζαν με γυμνά πόδια στο μολυσμένο έδαφος, να μολύνονται. Η συγκέντρωση μόλυβδου στο αίμα των παιδιών αυτών, έφτανε τα 20μg/dL, ή και μεγαλύτερη. Οι συνέπειες που μπορούν να υπάρξουν στα παιδιά από την τοξικότητα του μόλυβδου, τα οποία είναι πιο ευάλωτα, είναι η νοητική υποανάπτυξη, η μειωμένη ακουστική οξύτητα και η περιορισμένη ομιλία, γλωσσικές αναπηρίες, η καθυστέρηση ανάπτυξης και η αντικοινωνική συμπεριφορά [26]. Η μόλυνση από μόλυβδο, μπορεί να γίνει κυρίως μέσω της εισπνοής μολυσμένων, από μόλυβδο, σωματιδίων ή από κατάποση μολυσμένων τροφίμων, ουσιών ή νερού. Δυστυχώς, τα ενήλικα άτομα, μπορούν να απορροφήσουν έως και 50 % μόλυβδου μέσω του νερού, ενώ τα παιδιά υπερβαίνουν αυτό το ποσοστό.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, παρ' όλο που οι μαλακοί ιστοί μπορούν να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες μόλυβδου, τόσο στο συκώτι, όσο και στους νεφρούς και τα οστά μπορούν να αποθηκευτούν υψηλές συγκεντρώσεις μόλυβδου. Ο πιο ευάλωτος στόχος, έπειτα από δηλητηρίαση από μόλυβδο, είναι το νευρικό σύστημα. Οι επιπτώσεις της δηλητηρίασης από μόλυβδο είναι αρχικά η ατονία, ο πονοκέφαλος, η απώλεια μνήμης, η ευερεθιστότητα και η κακή συγκέντρωση, ενώ έπειτα μπορούν να προκληθούν εγκεφαλικές βλάβες, νεφρικές και γαστρεντερικές παθήσεις. Είναι σημαντικό να τονισθεί ότι ο μόλυβδος είναι ένα από τα τοξικότερα βαρέα μέταλλα και επηρεάζει διάφορα όργανα του σώματος, αρχικά το κεντρικό νευρικό σύστημα, το αιμοποιητικό σύστημα, το ενδοκρινολογικό και το αναπαραγωγικό σύστημα. Ένας από τους μηχανισμούς με τους οποίους ο μόλυβδος εκδηλώνει την τοξική του δράση είναι, μιμούμενος τις δράσεις του ασβεστίου, αλληλεπιδρώντας με πρωτεΐνες και αναστέλλοντας τις δράσεις τους ή μειώνοντας την δραστηριότητα τους, όπως συμβαίνει στα οστά, όπου ο μόλυβδος συνδέεται σε σουλφυδρυλικές και αμιδικές ομάδες των ενζύμων, μεταβάλλοντας την διαμόρφωσή τους. Επιπρόσθετα, ο μόλυβδος ανταγωνίζεται με βασικά μεταλλικά κατιόντα, ένα από αυτά και το ασβέστιο για τις θέσεις πρόσδεσης, παρεμποδίζοντας την δραστηριότητα των ενζύμων, και προκαλώντας προβλήματα στα όργανα και στην ομαλή λειτουργία του οργανισμού. Μελέτες που έγιναν στα ζώα, επιβεβαιώνουν την τοξικότητα του μόλυβδου, αφού παρατηρήθηκε υπογεννητικότητα ή πρόωρος τοκετός, καθώς και νευροαναπτυξιακές ανωμαλίες στα μικρά ζώακια που έχουν γεννηθεί [11], [26].

1.3.4 Αρσενικό

Το αρσενικό αποτελεί ένα από τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα με τα οποία μπορεί να έρθει σε επαφή ο άνθρωπος. Όπως έχει αναφερθεί πιο πάνω, ανάμεσα σε πολλά βαρέα μέταλλα, το αρσενικό μπορεί να βρίσκεται στις χρωστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία παραγωγής καλλυντικών. Για παράδειγμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό μικρής περιεκτικότητας σε σκιές ματιών, παρ' όλ' αυτά, με άμεσο κίνδυνο να απορροφηθεί μέσω του υγρού δέρματος, από τον οργανισμό. Η διαδερμική απορρόφηση υψηλών συγκεντρώσεων αρσενικού, αποτελεί δυνητικό κίνδυνο καρκινογένεσης [27]. Σε έρευνα του 2017, μελετήθηκε μεταξύ άλλων η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, μεταξύ αυτών και σε αρσενικό, σε 21 προϊόντα σκιών που πωλούνταν στο Ριάντ της Σαουδικής Αραβίας και προέρχοντας από την Κίνα, την Γαλλία, την Ιταλία, την Αμερική και την Ιρλανδία. Από τα αποτελέσματα, φάνηκε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις σκιών, περιεχόταν αρσενικό πάνω από 1ppm(mg/kg) [28]. Παρ' όλο που δεν υπάρχει ξεκάθαρη νομοθεσία της ΕΕ για τα όρια των ιχνοστοιχείων που πρέπει να περιέχονται στα καλλυντικά, υπάρχουν χώρες που έχουν διευκρινίσει τα όρια αυτά. Για παράδειγμα, στη Γερμανία έχει ορισθεί ως ανώτατο όριο αρσενικού σε καλλυντικά η συγκέντρωση 0.5mg/kg, όπως το ίδιο έχει ορισθεί σε Καναδά και Ιαπωνία. Στην Αμερική έχει

ορισθεί ως ανώτατο όριο η συγκέντρωση 1mg/kg(ppm) και στην Κίνα 2mg/kg(ppm) [29], [30]. Σημειώνεται επίσης, ότι το ανόργανο αρσενικό τείνει να είναι περισσότερο τοξικό από το οργανικό και θεωρείται μία έντονα καρκινογόνα ουσία που πλήττει κυρίως τους πνεύμονες, το ήπαρ και το δέρμα. Ο βαθμός τοξικότητας του αρσενικού διαφέρει από άτομο σε άτομο. Επηρεάζεται από πολλαπλούς παράγοντες, όπως η δόση αρσενικού, η προσωπική ευαισθησία αλλά και η ηλικία του ατόμου που έχει δηλητηριαστεί. Το αρσενικό μπορεί να απομακρύνεται μέσω των νεφρών, ωστόσο παραμένει μεγάλη ποσότητα στο δέρμα, τα οστά, στα μαλλιά και τα νύχια, ενώ επηρεάζει κυρίως το καρδιαγγειακό σύστημα και μπορεί να προκαλέσει υπέρταση και καρδιαγγειακές παθήσεις. Η μεμονωμένη έκθεση σε αρσενικό μπορεί να προκαλέσει μυοκαρδιοπάθεια και υπόταση, ενώ η μακροχρόνια έκθεση σε αρσενικό έχει σοβαρή επίπτωση στο νευρολογικό σύστημα, προκαλώντας περιφερική νευροπάθεια, καθώς και οι γαστρεντερικές δυσλειτουργίες που εκδηλώνονται με τοξική ηπατίτιδα, κατά την διάρκεια της οποίας εκκρίνονται μεγάλες ποσότητες ηπατικών ενζύμων [27]. Πράγματι, έρευνες που έγιναν με χρήση συγκεκριμένων βιοδεικτών (έκθεσης, επίδρασης, ευαισθησίας) δείχνουν τις πιθανές αλλαγές σε κυτταρικό επίπεδο, όπως τροποποιημένη έκφραση μεταβολικών ενζύμων, αλλά και κάποιες πρώιμες παθολογικές αλλαγές σε σύνθετες ασθένειες [31], [14].

Η επικινδυνότητα απόρριψης υψηλών συγκεντρώσεων αρσενικού στα υδάτινα περιβάλλοντα είναι τεράστια, όχι μόνο για το υδάτινο οικοσύστημα, αλλά μπορεί να αποτελέσει άμεσο κίνδυνο και για τον άνθρωπο. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το αρσενικό ανήκει στην Ομάδα 15 του Περιοδικού Πίνακα, και γι' αυτό τον λόγο η χημεία του, ταυτίζεται με αυτήν άλλο στοιχείων της ίδιας ομάδας, όπως φώσφορο ή αζώτου. Τόσο το φώσφορο, σε μορφή PO_4^{3-} , όσο και το αρσενικό, σε μορφή AsO_4^{3-} , βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε θαλάσσια φύκη, χωρίς να μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους. Ταυτόχρονα, σε περιπτώσεις όπου μεταβάλλεται η αλατότητα του θαλάσσιου περιβάλλοντος, οι υδρόβιοι οργανισμοί, ακολουθούν μία διαδικασία σύνθεσης της ένωσης γλυκίνης – βεταΐνης, η οποία περιέχει άζωτο, ώστε να μπορούν να συνεχίζουν να αναπνέουν. Λόγω της ομοιότητας της χημείας του αρσενικού και του αζώτου, το αρσενικό ενδέχεται να αντικαταστήσει το δεύτερο σε αυτή την σύνθεση, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ποσότητα αρσενικού σε ψάρια και άλλα θαλάσσια είδη. Μέσω της διατροφικής αλυσίδας, οι υψηλές ποσότητες αρσενικού αυτές μπορούν να φτάσουν στον άνθρωπο [15], [16].

Πίνακας (1.1): Κατώτερο όριο και τοξικότητα βαρέων μετάλλων [32]

<i>Βαρέα Μέταλλα</i>	<i>Τοξικότητα</i>	<i>Άνω επιτρεπτό όριο (mg/L)</i>
Ψευδάργυρος	<i>Νευρολογικά συμπτώματα, συνεχής δίψα, λήθαργος, κατάθλιψη</i>	<i>0.80</i>
Υδράργυρος	<i>Προβλήματα του νευρικού και κυκλοφορικού συστήματος, ασθένειες νεφρών και ρευματοειδή αρθρίτιδα</i>	<i>0.00003</i>
Αρσενικό	<i>Καρκινοπάθεια στομαχιού ή ήπατος, δερματικές παθήσεις, αγγειακές παθήσεις</i>	<i>0.050</i>
Χρόμιο	<i>Καρκινοπάθεια, διάρροια, εμετός και ναυτίες</i>	<i>0.05</i>
Κάδμιο	<i>Καρκινογόνο, νεφρικές βλάβες και διαταραχές</i>	<i>0.01</i>
Μόλυβδος	<i>Προβλήματα κυκλοφορικού συστήματος, εγκεφαλικά, προβλήματα σε έμβρυα, νεφρικές παθήσεις και ασθένειες του νευρικού συστήματος</i>	<i>0.006</i>
Χαλκός	<i>Νόσος Wilson, ηπατικές βλάβες και αϋπνίες</i>	<i>0.25</i>

1.4 Τρόποι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από τα υδάτινα περιβάλλοντα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μόλυνση των υδάτινων περιβαλλόντων από βαρέα μέταλλα, είναι ένας από τους μεγαλύτερους και πιο ανησυχητικούς κίνδυνους, τον οποίο, οι σύγχρονες επιστήμονες καλούνται να αντιμετωπίσουν. Η ανθρώπινη υγεία, καθώς και η ασφάλεια του οικοσυστήματος, υδρόβιου και μη, είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με την καθαρότητα και την υψηλή ποιότητα του νερού στον πλανήτη. Οι βιομηχανική ανάπτυξη και εξάπλωση, παράγει τεράστιες ποσότητες βαρέων μετάλλων, μολύνοντας έτσι διάφορα στοιχεία του περιβάλλοντος, όπως το έδαφος, το νερό, τον αέρα και ολόκληρη την βιόσφαιρα. Είναι αναμφισβήτητο το γεγονός ότι, το πόσιμο νερό και οι πηγές του, είναι ζωτικής σημασίας για την ζωή στον πλανήτη. Υπάρχουν τρία είδη μολυσματικών παραγόντων για το νερό, τα ανόργανα, τα οργανικά και τα βιολογικά σωματίδια. Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για τον καθαρισμό των υδάτων και την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από αυτά, διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες. Συγκεκριμένα, διαχωρίζονται σε φυσικοχημικές μεθόδους, ηλεκτροχημικές μεθόδους και βιολογικές μεθόδους. Ο κοινός παρονομαστής των τριών αυτών κατηγοριών, είναι η χρήση της νανοτεχνολογίας, που προσφέρει στις μεθόδους μία επιπλέον αποτελεσματικότητα, λόγω των εξεζητημένων ιδιοτήτων των νανοϋλικών, που αναλύεται στο κεφάλαιο 2 [33]. Γενικότερα, η εφαρμοσμένη μέθοδος σε κάθε περίπτωση, εξαρτάται από το κόστος της, την αποδοτικότητα και την αξιοπιστία της.

Η πρώτη μέθοδος για τον καθαρισμό των λυμάτων και των υπόγειων υδάτων, η οποία ανήκει στις φυσικοχημικές μεθόδους, είναι η διήθηση με μεμβράνη, με την οποία, επιτυγχάνεται μία υψηλής ποιότητας καθαρότητα του νερού, με μεγάλο ποσοστό απομάκρυνσης των βακτηρίων και των τοξικών σωματιδίων από αυτό. Η μέθοδος αυτή, έχει λάβει τελευταίως τεράστια προσοχή, εξαιτίας του χαμηλού κόστους της και της υψηλής αποτελεσματικότητάς της στο καθαρισμό της ιλύος από οργανικά και τοξικά σωματίδια, ειδικότερα όταν συνδυάζεται με διαφορετικές κινητήριες δυνάμεις, όπως για παράδειγμα, την κινητήρια δύναμη της πίεσης ή της ώσμωσης. Επιπλέον πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι, το σύστημα της άμεσης διήθησης με μεμβράνη έχει πολύ συμπαγή δομή, απαιτώντας έτσι μικρό χώρο, ενώ παράλληλα απαιτεί μικρή κατανάλωση ενέργειας. Ωστόσο, βασικός περιοριστικός παράγοντας της μεθόδου αυτής είναι η ρύπανση των μεμβρανών, όπου η μέθοδος παύει να έχει υψηλή αποτελεσματικότητα [34].

Η δεύτερη μέθοδος που περιέχεται στην κατηγορία των φυσικοχημικών μεθόδων είναι, η μέθοδος της προσρόφησης. Είναι μία διεργασία μεταφοράς μάζας, η οποία περιλαμβάνει τη συσσώρευση μορίων υγρού ή αερίου, σε μία στερεή επιφάνεια. Η μέθοδος αυτή έχει το πλεονέκτημα, ότι είναι ευέλικτη τόσο στον σχεδιασμό της, όσο και στην λειτουργία της. Επίσης, φαίνεται να είναι πολύ αποδοτική στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υδατικά περιβάλλοντα. Τα κύρια στάδια της μεθόδου αυτής είναι τα εξής. Αρχικά, ο ρύπος μεταφέρεται στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου από το υδατικό διάλυμα, έπειτα προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού και τέλος μεταφέρεται στο εσωτερικό των σωματιδίων του απορροφητικού υλικού, με το οποίο συνδέεται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις έλξης, και συνήθως τα δύο αυτά υλικά (προσροφούμενο και προσροφητικό) είναι αντίθετα φορτισμένοι. Επίσης, διαχωρίζεται σε δύο άλλες κατηγορίες, δηλαδή την φυσική προσρόφηση ή φυσικοπροσρόφηση, όπου σε αυτή την περίπτωση οι δυνάμεις έλξης ανάμεσα σε προσροφητικό μέσο και προσροφούμενη ουσία είναι ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, ενώ παράλληλα τα αποτελέσματα της διεργασίας μπορούν να είναι αντιστρεπτά. Αντίθετα, στην άλλη κατηγορία, στην περίπτωση της χημειοπροσροφησης, οι δυνάμεις έλξης ανάμεσα στα προσροφούμενα μόρια και της στερεάς επιφάνειας, οφείλονται σε χημικούς δεσμούς, με συνέπεια, οι χημειοπροσροφούμενες ουσίες να μην απομακρύνονται εύκολα από το προσροφητικό μέσο. Μία άλλη χαρακτηριστική διαφορά ανάμεσα στις δύο κατηγορίες της προσρόφησης, που χρησιμοποιείται ως μέθοδος απομάκρυνσης ρύπων, και βαρέων μετάλλων από τα ύδατα, είναι ότι στην πρώτη κατηγορία, την φυσικοπροσρόφηση, η προσρόφηση είναι πολυστρωματική, σε αντίθεση με την δεύτερη περίπτωση, στην οποία η προσρόφηση είναι μονοστρωματική. Η αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου, εξαρτάται τόσο από τον τύπο του ρύπου, όσο και από τον τύπο του προσροφητικού μέσου, ενώ παράλληλα, εξαρτάται και από τις εξωτερικές συνθήκες, όπως για

παράδειγμα pH, θερμοκρασία, συγκέντρωση προσροφητικού και διάρκεια επαφής. Ωστόσο, χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό, για τον καθαρισμό των λυμάτων και των υπόγειων υδάτων, είτε μόνη της, είτε σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους, αφού είναι μία εύκολη μέθοδος, οικονομική και ευέλικτη [35] [36].

Μία τρίτη μέθοδος που υπάγεται στην κατηγορία των φυσικοχημικών μεθόδων είναι η μέθοδος ανταλλαγής ιόντων. Η ανταλλαγή ιόντων λαμβάνει χώρα είτε μεταξύ δύο ηλεκτρολυτών, είτε μεταξύ ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη και ενός σύμπλοκου. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό, των διαχωρισμό και την απολύμανση των υδατικών διαλυμάτων, ενώ χρησιμοποιείται και για την απομετάλλωση των διαλυμάτων. Δυστυχώς, η συγκεκριμένη μέθοδος, έχει πολλές περιοριστικές παραμέτρους, γι' αυτό και χρησιμοποιείται αρκετά σπάνια, παρ' όλο που είναι μία οικονομική, αποδοτική και ενεργειακά συμφέρουσα μέθοδος [37]. Η τελευταία μέθοδος που ανήκει σε αυτή την κατηγορία, είναι η μέθοδος της χημικής κατακρήμνισης, η οποία είναι μία χρήσιμη και απλής τεχνολογίας μέθοδος επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Συγκεκριμένα, η χημική κατακρήμνιση είναι μία μέθοδος, κατά την οποία, προστίθενται κατακρημνιστικοί παράγοντες, έτσι ώστε να αντιδράσουν με τους ρύπους, οι οποίοι είναι διαλυμένοι στο υγρό περιβάλλον, μετατρέποντάς τους στις αδιάλυτες τους μορφές, στο συγκεκριμένο υγρό περιβάλλον που βρίσκονται, με αποτέλεσμα να καταβυθιστούν. Έπειτα, ακολουθούνται κάποιες τεχνικές διαχωρισμού και απομάκρυνσης των κατακρημνισμάτων. Η μέθοδος αυτή, εξαρτάται από το pH, ο χρόνος αντίδρασης, η δόση του προσροφητικού μέσου και η συγκέντρωση των ιόντων μέσα στο διάλυμα. Η μέθοδος αυτή, χρησιμοποιείται, σε συνδυασμό με την φωτοκατάλυση, στην παρούσα εργασία, κατά την οποία ιόντα του προσροφητικού μέσου που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία και είναι το οξειδίο του μαγνησίου, αντιδρούν με τα ιόντα των βαρέων μετάλλων υδατικών διαλυμάτων [33], [38].

Στην δεύτερη κατηγορία για τον καθαρισμό των υγρών διαλυμάτων, αναλύονται οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι. Σε αυτές ανήκει η μέθοδος της ηλεκτροαπόθεσης, η οποία είναι μία φιλική προς το περιβάλλον και αποτελεσματική μέθοδος [39]. Η ηλεκτροαπόθεση, έχει το πλεονέκτημα σε σχέση με άλλες μεθόδους, ότι δεν απαιτεί επιπλέον αντιδραστήρια και είναι ιδιαίτερος επιλεκτική και οικονομική. Μετατρέπει τα διαλυμένα μεταλλικά ιόντα σε στερεά σωματίδια με εναπόθεση σε ιοντικούς αγωγούς. Επίσης, είναι μία μέθοδος ενός μόνο βήματος, το οποίο βασίζεται στην αναγωγή και την οξείδωση των ιόντων των βαρέων μετάλλων. Ο σχεδιασμός της μεθόδου απαιτεί μία άνοδο, μία κάθοδο, έναν ηλεκτρολύτη και μία πηγή ρεύματος. Σκοπός είναι, τα βαρέα μέταλλα να ανάγονται ηλεκτρολυτικά στην κάθοδο [33]. Μία άλλη ηλεκτροχημική μέθοδος είναι η διαδικασία της ηλεκτρο-διάβρωσης. Η μέθοδος αυτή έχει τα πλεονεκτήματα ότι είναι απλή στον σχεδιασμό και την

εφαρμογή, είναι οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον. Ουσιαστικά, η μέθοδος αυτή διαχωρίζει τους ρύπους από το υπόλοιπο διάλυμα, ωθώντας τους προς την επιφάνειά του, ακολουθώντας τρία βασικά βήματα. Πρώτον, οι ρύποι προσελκύνονται σε μία κυψελίδα ή έναν αντιδραστήρα, που περιέχουν δύο ηλεκτρόδια και παροχή ρεύματος. Έπειτα, λαμβάνει χώρα η ηλεκτρόλυση του νερού, με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται οξυγόνο και υδρογόνο στο διάλυμα. Στη συνέχεια, τα βαρέα μέταλλα, συνδέονται με τα παραγόμενα μόρια οξυγόνου και υδρογόνου, με αποτέλεσμα, τα γαλακτοποιημένα σωματίδια, να αποσταθεροποιούνται και να σχηματίζουν γέλη. Στο δεύτερο βήμα, λαμβάνει χώρα διαχωρισμός, της παραγόμενης γέλης, στην οποία έχουν κατακαθίσει, τα συσσωματώματα των βαρέων μετάλλων. Κατά την διάρκεια του τρίτου βήματος, οι ρύποι συλλέγονται, μέσω της μεθόδου διήθησης [33], [40]. Η τρίτη μέθοδος που ανήκει στην κατηγορία των ηλεκτροχημικών μεθόδων είναι η ηλεκτροσυγκόλληση. Είναι μία απλή και παραγωγική τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των εργοστασιακών λυμάτων. Λόγω του απλού συστηματικού αντιδραστήρα και απλού σχεδιασμού της μεθόδου, θεωρείται μία, όχι τόσο αξιόπιστη, μέθοδος. Συγκεκριμένα, ο αντιδραστήρας είναι ένα ηλεκτρολυτικό κελί, το οποίο αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, ανόδου και καθόδου. Η μέθοδος ακολουθεί την εξής λογική. Στην αρχή οι ρύποι, όπως για παράδειγμα τα ιόντα βαρέων μετάλλων, συγκρατούνται στα υγρά απόβλητα μέσω των επιφανειακών ηλεκτρικών δυνάμεων ή δεσμών υδρογόνου. Μετά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, οι δυνάμεις αυτές εξασθενίζουν, και τα ιόντα των βαρέων μετάλλων, συνδέονται μεταξύ τους, σχηματίζοντας ιλύ. Τα συσσωματώματα αυτά, είναι πολύ σταθερά και μπορούν να απομακρυνθούν από τα υδατικά διάλυμα, με περαιτέρω επεξεργασία. Παρ' όλο που είναι μία εύκολη διαδικασία, προτιμάται λιγότερο, εξαιτίας της δαπανηρότητάς της [33]. Η παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής, είναι κυρίως η πυκνότητα και το pH του διαλύματος, καθώς και το υλικό και η σύνδεση των ηλεκτροδίων [41].

Στην τρίτη κατηγορία αντιμετώπισης της ρύπανσης των υδάτινων διαλυμάτων από βαρέα μέταλλα, βρίσκονται οι βιολογικές μέθοδοι, οι οποίες απαρτίζονται από πολλά σκέλη. Συγκεκριμένα, μπορεί να αποτελούνται από ένα σύστημα επίπλευσης, μία δεξαμενή πρωτογενούς καθίζησης, μία δεξαμενή εξουδετέρωσης, μία δεξαμενή εξισορρόπησης, ενώ επιπλέον μπορεί να περιέχει σύστημα δευτεροβάθμιας επεξεργασίας που να αποτελείται από βιολογική και φυσικοχημική επεξεργασία. Οι μέθοδοι αυτοί, παίζουν σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση φαρμακευτικών σκευασμάτων, που μπορεί να περιέχουν βαρέα μέταλλα, και βρίσκονται διαλυμένα στα υδατικά διαλύματα σε τοξικές συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, μία από τις βιολογικές μεθόδους, είναι η αναερόβια μέθοδος καθαρισμού, η οποία είναι φιλική προς το περιβάλλον, ενώ παράλληλα, μπορεί να παράγει ανανεώσιμη ενέργεια από μεθάνιο. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτή για άλλους

τύπους ρύπων, αμφισβητείται. Μία άλλη βιολογική μέθοδος απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων, που προέρχονται από την απόρριψη φαρμακευτικώνσκευασμάτων, από τα υδατικά διαλύματα, είναι η διεργασία της ενεργούς ιλύος, κατά την οποία, οι ρύποι μετατρέπονται σε αέρια και χωνεμένη ιλύ, η οποία είναι πιο ασφαλής να απελευθερωθεί στο περιβάλλον. Επίσης έχει το πλεονέκτημα, ότι είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον και ενεργειακά συμφέρουσα [42].

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1^ο)

- [1] S. J. Hawkes, «What Is a “Heavy Metal”?», *Journal of Chemical Education*, p. 1374, 11 November 1997.
- [2] Rajesh Kumar Sharma, Madhoolika Agrawal, «Biological effects of heavy metals: An overview», *Journal of Environmental Biology*, τόμ. 2, αρ. 26, pp. 301 - 313, 2004.
- [3] Jianlong Wang, Can Chen, «Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review», *Biotchnology Advances*, αρ. 24, p. 427–451, 2006.
- [4] Shane A. Watson and Gavin P. McStay, «Functions of Cytochrome c Oxidase Assembly Factors», *International Journal of Molecular Sciences*, τόμ. 7254, αρ. 21, pp. 1-17, 2020.
- [5] WHO, «Copper», [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/Home/Chemical/2824>.
- [6] Brian J. Alloway, Jack T. Trevors, *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, Third Edition, UK: Springer, 2012.
- [7] Ricardo Uauy, Manuel Olivares, and Mauricio Gonzalez, «Essentiality of copper in humans», *American Society for Clinical Nutrition*, αρ. 67, pp. 952 - 959, 1998.
- [8] G. J. Brewer, «Risks of Copper and Iron Toxicity during Aging in Humans», *Chem. Res. Toxicol*, αρ. 23, pp. 319 - 326, 2009.
- [9] D. S. Annar, «THE CHARACTERISTICS, TOXICITY AND EFFECTS OF HEAVY METALS ARSENIC, MERCURY AND CADMIUM:», *International Journal of Multidisciplinary Educational Research, Sucharitha Publication, India*, τόμ. 11, αρ. 4(3), pp. 35-43, 2022.
- [10] L. Järup, «Hazards of heavy metal contamination», *British Medical Bulletin, The British Council*, τόμ. 68, pp. 167-182, 2003.
- [11] Paul B Tchounwou, , Clement G Yedjou, Anita K Patlolla, and Dwayne J Sutton, «Heavy Metals Toxicity and the Environment», *National Institutew of Health Public Access*, τόμ. 101, pp. 133-164, 2012.
- [12] Badal Kumar Mandal, Kazuo T. Suzuki, «Arsenic round the world: a review», *Talanta*, τόμ. 58, pp. 201-235, 2002.
- [13] WHO, «Arsenic», 7 December 2022. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>.

- [14] Jin-Yong Chung, Seung-Do Yu, Young-Seoub Hong, «Environmental Source of Arsenic Exposure,» *Journal of Preventive Medicine & Public Health*, τόμ. 47, pp. 253-257, 2014.
- [15] Valeria M. Nurchi, Aleksandra Buha Djordjevic, Guido Crisponi, Jan Alexander, Geir Bjørklund and Jan Aaseth, «Arsenic Toxicity: Molecular Targets and Therapeutic Agents,» *biomolecules*, τόμ. 10, αρ. 235, pp. 1-16, 2020.
- [16] Qiao Yi Chen, Max Costa, «Arsenic: A Global Environmental Challenge,» *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, τόμ. 61, pp. 47-63, 2021.
- [17] Farhana Alamgir Rahman, Deborah L. Allan,* Carl J. Rosen, and Michael J. Sadowsky , «Arsenic Availability from Chromated Copper Arsenate (CCA)–Treated Wood,» *J. Environ.*, τόμ. 33, pp. 173-180, 2004.
- [18] S. Yousefnia, «Mechanistic effects of arsenic trioxide on acute promyelocytic leukemia and other types of leukemias,» *Cell Biology International*, τόμ. 45, pp. 1148-1157, 2021.
- [19] V. Sobolev, «Thermophysical properties of lead and lead–bismuth eutectic,» *Journal of Nuclear Materials*, τόμ. 362, pp. 235-247, 2007.
- [20] Tatenda C. Madzokere, A. Karthigeyan, «Heavy Metal Ion Effluent Discharge Containment Using Magnesium Oxide (MgO) Nanoparticles,» *Materials Today: Proceedings*, τόμ. 4, pp. 9-18, 2017.
- [21] Janet Y. Uriu-Adams, Carl L. Keen, «Copper, oxidative stress, and human health,» *Molecular Aspects of Medicine*, τόμ. 26, pp. 268-298, 2005.
- [22] M. Angelova, , S. Asenova, V. Nedkova, R. Koleva-Kolarova, «COPPER IN THE HUMAN ORGANISM,» *Trakia Journal of Sciences*, τόμ. 9, αρ. 1, pp. 88-89, 2011.
- [23] Muneko Nishijo, Hideaki Nakagawa, Yasushi Suwazono, Kazuhiro Nogawa, Teruhiko Kido, «Causes of death in patients with Itai-itai disease suffering from severe chronic cadmium poisoning: a nested casecontrol analysis of a follow-up study in Japan,» *BMJ Open*, τόμ. 7, pp. 1-7, 2017.
- [24] Angelika Edyta Charkiewicz, Wioleta Justyna Omeljaniuk, Karolina Nowak, Marzena Garley, Jacek Niklinski, «Cadmium Toxicity and Health Effects—A Brief Summary,» *molecules*, τόμ. 28, αρ. 6620, pp. 1-16, 2023.
- [25] Vaibhav Shukla, Priyanka Shukla, Avanish Tiwari, «Lead poisoning,» *Indian Journal of Medical Specialities*, τόμ. 9, αρ. 3, pp. 146-149, 2018.
- [26] Ab Latif WANI, Anjum ARA, , Jawed Ahmad USMANI, «Lead toxicity: a review,» *Interdisciplinary Toxicology*, τόμ. 8, αρ. 2, pp. 55-64, 2015.

- [27] K. Jomova, Z. Jenisova, M. Feszterova, S. Baros, J. Liska, D. Hudecova, C. J. Rhodes, M. Valko, «Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease,» *Journal of Applied Toxicology*, τόμ. 31, pp. 95-107, 2011.
- [28] Hatem Ahmed, Hanan Emara, Muhammad Naeem Janjua, Khairia Mohamed Ahmed Al-Qahtani, Nada Alhafez, Mashaeel Bijad Al-Otaibi, «Determination of Some Heavy Metals in Eye Shadows Cosmetics,» *Asian Journal of Chemistry*, τόμ. 29, αρ. 7, pp. 1441-1446, 2017.
- [29] Ian Axford, Dr Sarah Hill, Gary Bird, Dr Sarah Singh & Kirsty Macintyre, «A Feasibility Study Investigating Action Limits for Certain Heavy Metal Impurities in Cosmetic Products,» *Office for Product Safety & Standards*, pp. 1-67, March 2023.
- [30] Eeva -Liisa Sainio, Ritta Jolanki, Erkki Hakala, Lasse Kanerva, «Metals and arsenic in eye shadows,» *Contact Dermatitis*, τόμ. 42, pp. 5-10, 2000.
- [31] Simone Morais, Fernando Garcia e Costa, Maria L Pereira, «Heavy Metals and Human Health,» *Environmental Health - Emerging Issues and Practice*, 2012.
- [32] Shreya Sharma and Shilpa Sharma, «Advanced and Innovative Approaches of Environmental Biotechnology in Industrial Wastewater Treatment,» *Springer*, 2023.
- [33] Arezoo Azimi, Ahmad Azari, Mashallah Rezakazemi, Meisam Ansarpour, «Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review,» *ChemBioEng Reviews*, τόμ. 4, αρ. 1, pp. 37-59, 2017.
- [34] Selina Hube, Majid Eskafi, Kolbrún Friða Hrafnkelsdóttir, Björg Bjarnadóttir, Margrét Ásta Bjarnadóttir, Snærós Axelsdóttir, Bing Wu, «Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review,» *Science of the Total Environment*, τόμ. 710, αρ. 136375, pp. 1-22, 2020.
- [35] Wai Siong Chai, Jie Ying Cheun, P. Senthil Kumar, Muhammad Mubashir, Zahid Majeed, Fawzi Banat, Shih-Hsin Ho, Pau Loke Show, «A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application,» *Journal of Cleaner Production*, τόμ. 296, αρ. 126589, pp. 1-16, 2021.
- [36] Afreen Nishat, et al., «Wastewater treatment: A short assessment on available techniques,» *Alexandria Engineering Journal*, τόμ. 76, pp. 505-516, 2023.
- [37] Nirali Kansara, Lavleen Bhati, Mansi Narang, R. Vaishnavi, «Wastewater treatment by ion exchange method: a review of past and recent researches,» *Environmental Science An Indian Journal Critical Review*, τόμ. 12, αρ. 4, pp. 143-150, 2016.
- [38] Rakesh Shrestha, Sagar Ban, Sijan Devkota, Sudip Sharma, Rajendra Joshi, Arjun Prasad Tiwari, Hak Yong Kim, Mahesh Kumar Joshi, «Technological trends in heavy metals removal

from industrial wastewater: A review,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, τόμ. 9, αρ. 105688, pp. 1-18, 2021.

- [39] Zhijie Chen, Wenfei Wei, Wensong Zou, Jing Li, Renji Zheng, Wei Wei, Bing-Jie Ni and Hong Chen, «Integrating electrodeposition with electrolysis for closed-loop resource utilization of battery industrial wastewater,» *Green Chemistry, Royal Society of Chemistry*, τόμ. 24, αρ. 3208, pp. 1-10, 2022.
- [40] Amirreza Talaiekhosani, Mohammad Reza Mosayebi, Mohamad Ali Fulazzaky, Zeinab Eskandari, Reza Sanayee, «Combination of TiO₂ microreactor and electroflotation for organic pollutant removal from textile dyeing industry wastewater,» *Alexandria Engineering Journal*, τόμ. 59, pp. 549-563, 2020 .
- [41] Sonia Akter, Md Burhan Kabir Suhan, Md Shahinoor Islam, «Recent advances and perspective of electrocoagulation in the treatment of wastewater: A review,» *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, τόμ. 17, αρ. 100643, pp. 1-28, 2022.
- [42] A. khalidi-idrissi, A. Madinzi, A. Anouzla, A. Pala, L. Mouhir, Y. Kadmi, S. Souabi, «Recent advances in the biological treatment of wastewater rich in emerging pollutants produced by pharmaceutical industrial discharges,» *International Journal of Environmental Science and Technology*, τόμ. 20, pp. 11719-11740, 2023.

Κεφάλαιο 2: Φωτοκατάλυση – Βασικές αρχές και μηχανισμός

2.1 Ημιαγωγοί νανοσωματιδίων οξειδίων των μετάλλων

2.1.1 Θεωρία ημιαγωγών

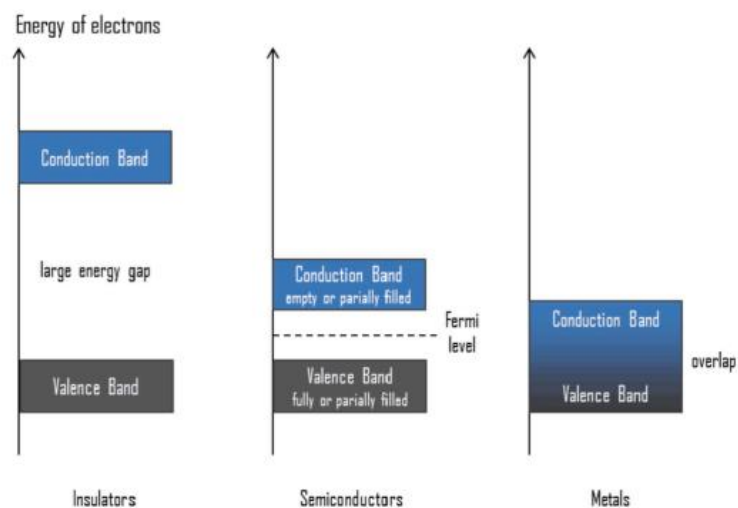
Οι ημιαγωγοί είναι στερεές ουσίες που δεν έχουν τις ιδιότητες ενός μετάλλου, δηλαδή δεν είναι καλοί αγωγοί, αλλά ούτε ενός μονωτή. Έχουν κρυσταλλική δομή και περιέχουν λίγα ελεύθερα ηλεκτρόνια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην ουσία, έχουν ιδιότητες, αντιστάσεις και ενεργειακά κενά, ανάμεσα σε αυτά των αγωγών και των μονωτών. Συγκεκριμένα, η αγωγιμότητά τους είναι μεγαλύτερη από αυτήν των μονωτών, αλλά μικρότερη από εκείνη των αγωγών. Επιπλέον, οι ημιαγωγοί έχουν την ιδιότητα να συμπεριφέρονται ως μονωτές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ωστόσο αυτό αλλάζει, και η αγωγιμότητά τους μπορεί να αυξάνεται, με αύξηση τη θερμοκρασίας. Η αγωγή ρεύματος σε έναν ημιαγωγό, πραγματοποιείται μέσω της κίνησης ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών, που ονομάζονται φορείς φορτίου. Σημειώνεται ότι, η προσθήκη ατόμων πρόσμιξης σε έναν ημιαγωγό υλικό, αυξάνει σημαντικά τον αριθμό φορέων φορτίου στο υλικό αυτό, αυξάνοντας έτσι τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Οι ημιαγωγοί μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες. Όταν ο ημιαγωγός περιέχει περισσότερες ελεύθερες οπές, απ' ότι ελεύθερα ηλεκτρόνια, ανήκει στη κατηγορία «p – τύπου», ενώ εάν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι σε περίσσεια, τότε ανήκει στους ημιαγωγούς «n – τύπου».

Στους ημιαγωγούς, ανήκουν πολλά καθαρά υλικά, στοιχείων της ομάδας 14 του Περιοδικού Πίνακα, τα οποία έχουν 4 ηλεκτρόνια σθένους, και έχουν την δυνατότητα να προσλαμβάνουν ή να δίνουν ηλεκτρόνια και να αυξάνεται η αγωγιμότητά τους. Μέσα σε αυτά ανήκει ο άνθρακας, C, το πυρίτιο, Si, και το γερμάνιο, Ge. Επίσης, άλλα είδη ημιαγωγών, μπορούν να είναι κάποιες δυαδικές ενώσεις, κυρίως ανάμεσα στις ομάδες 13 και 15, όπως το γάλλιο, Ga, και το αρσενικό, As, των ομάδων 2, όπως το μαγνήσιο, Mg, και το ασβέστιο, Ca και 16, όπως το οξυγόνο, O, αλλά και μεταξύ διαφορετικών στοιχείων της ομάδας 14, όπως για παράδειγμα, το καρβίδιο του πυριτίου, SiC. Επίσης, υπάρχουν και οι οργανικοί ημιαγωγοί, που αποτελούνται κυρίως από οργανικές ενώσεις άνθρακα, όπως το γραφένιο.

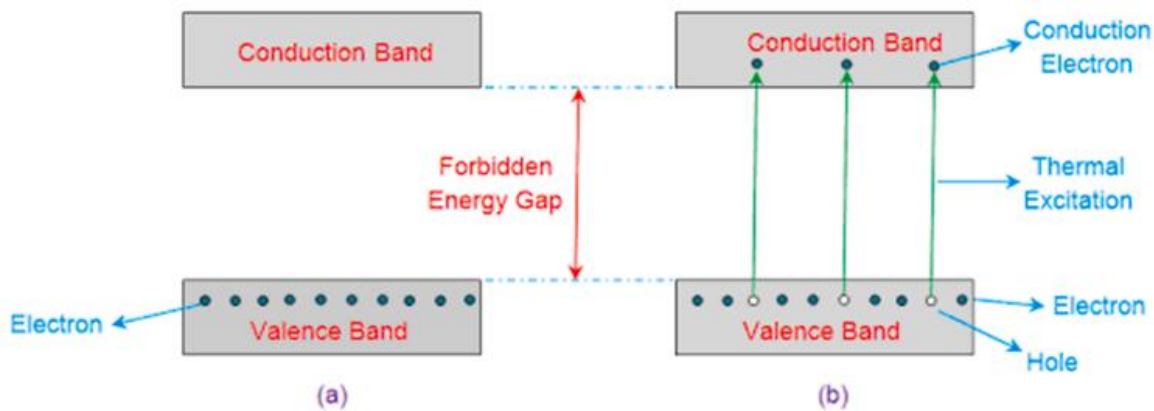
Σημειώνεται επίσης, ότι οι αγωγοί μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής: Στους ενδογενείς και τους εξωγενείς. Οι ενδογενείς ημιαγωγοί, αποτελούνται αποκλειστικά, από καθαρά χημικά στοιχεία, όπως γερμάνιο ή πυρίτιο, ενώ οι εξωγενείς μπορούν να είναι ντοπαρισμένοι ή να αποτελούνται από καθαρά χημικά στοιχεία. Στην περίπτωση του ενδογενούς ημιαγωγού, είναι ένα υλικό, στο οποίο ο αριθμός ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητα είναι ίσος με τον αριθμό των οπών. Παράλληλα, ένα

άλλο χαρακτηριστικό των ενδογενών ημιαγωγών, είναι ότι το ηλεκτρονικό διάκενο, μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας, είναι πολύ μικρό, και η ενέργεια αυτή μπορεί να δοθεί, ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Επιπλέον, εφαρμόζοντας διαφορά δυναμικού σε έναν ενδογενή ημιαγωγό, τα ηλεκτρόνια θα κινηθούν προς τον θετικό ακροδέκτη, ενώ οι οπές κατευθύνονται προς τον αρνητικό αποδέκτη. Το συνολικό ρεύμα που ρέει εντός του ημιαγωγού, είναι το άθροισμα του ρεύματος που οφείλεται στα ηλεκτρόνια και τις οπές. Ταυτόχρονα, με αύξηση της θερμοκρασίας του ενδογενούς ημιαγωγού, αυξάνονται και τα ζεύγη των ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών, και συνεπώς, αυξάνεται το ρεύμα μέσω του ημιαγωγού, ενώ με μείωση της θερμοκρασίας, μειώνεται το ρεύμα στο εσωτερικό του ημιαγωγού. Επομένως, τονίζεται ότι στην περίπτωση του ενδογενούς ημιαγωγού, το ρεύμα που ρέει στο εσωτερικό του, εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Στην περίπτωση των εξωγενών ημιαγωγών, λαμβάνει χώρα η προσθήκη προσμίξεων, και δεν αφήνεται στην καθαρή του κατάσταση σκοπίμως, ώστε να βελτιωθούν οι ιδιότητές του και η αγωγιμότητα του. Όταν χρησιμοποιούνται ως υλικά πρόσμιξης, τρισθενή, δηλαδή με τρία ηλεκτρόνια σθένους σε έναν τετρασθενές υλικό που χρησιμοποιείται ως βάση, όπως το γερμάνιο, δημιουργούνται περισσότερες οπές απ' ότι ηλεκτρόνια, και ο ημιαγωγός ονομάζεται «p – τύπου». Από την άλλη πλευρά, όταν χρησιμοποιούνται ως προσμίξεις, υλικά με πέντε ηλεκτρόνια σθένους, το επιπλέον ηλεκτρόνιο μετατοπίζεται στην ζώνη αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα να δημιουργείται περίσσεια ελεύθερων ηλεκτρονίων σε σχέση με τις οπές, και ονομάζονται εξωγενείς ημιαγωγοί, «n – τύπου». Σημειώνεται επίσης, ότι το επίπεδο Fermi, βρίσκεται για όλα τα υλικά περίπου στη μέση, ενώ μετατοπίζεται προς τα πάνω στην περίπτωση n – τύπου ημιαγωγών και ολισθαίνει προς τα κάτω στην περίπτωση του p – τύπου ημιαγωγών [1].



Εικόνα (2.1): Χαρακτηριστικά υλικών μονωτών, ημιαγωγών και μετάλλων [1]



Εικόνα (2.2): Μεταφορά ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους προς τη ζώνη αγωγιμότητας σε ημιαγωγούς [1]

2.1.2 Ημιαγωγοί νανοϋλικών

Η νανοεπιστήμη και η νανοτεχνολογία έχουν αναδειχθεί τα τελευταία χρόνια, ως ένα από τα πιο χρήσιμα «εργαλεία» της σύγχρονης επιστήμης και τεχνολογίας. Ο όρος «νανοϋλικά» χρησιμοποιείται για να περιγραφούν τα υλικά με μορφολογικές διαστάσεις, μικρότερες του ενός δέκατου του μικρομέτρου, τουλάχιστον στην μία διάσταση του χώρου. Οι εγγενείς ιδιότητές τους, οι οποίες καθορίζονται κυρίως από το μέγεθος, το σχήμα, τη σύνθεση, την κρυσταλλικότητα και τη μορφολογία τους, προσφέρουν νέες και βελτιωμένες φυσικές, χημικές και βιολογικές δυνατότητες. Τα νανοσωματίδια μπορούν να ομαδοποιηθούν με βάση τη σύστασή τους. Για παράδειγμα, διαχωρίζονται σε νανοϋλικά άνθρακα, τα νανοςύνθετα που αποτελούνται από ένα κύριο υλικό, την μήτρα, και εμπλουτίζεται με ένα δευτερεύον υλικό για βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων του νανოსυνθέτου. Επιπλέον, υπάρχουν τα νανοσωματίδια των μετάλλων και των κραμάτων τους, βιολογικά νανοϋλικά, νανοπολυμερή και νανοκεραμικά. Παράλληλα, τα νανοϋλικά μπορούν να ταξινομηθούν με βάση το σχήμα τους. Συγκεκριμένα, μπορούν να διακριθούν σε νανοσωματίδια, νανοσωλήνες, νανοϊνες. Τα νανοσωματίδια έχουν το σημαντικό πλεονέκτημα της υψηλής δραστηκούς τους επιφάνειας, μόνο χάρις την νανοδομή τους. Τα νανοϋλικά διαφέρουν τόσο με τα υλικά όγκου, όσο και με τα υλικά της μικρο – κλίμακας, όχι μόνο στο μέγεθος των διαστάσεών τους, αλλά και στις ιδιότητές τους, όπως για παράδειγμα, το φαινόμενο του κβαντικού τούνελ (quantum tunnel effect). Συγκεκριμένα, τα νανοϋλικά, μπορούν να συμβάλλουν σε καινούριες διεργασίες και να προσφέρουν νέες δυνατότητες, στις ήδη υπάρχουσες τεχνικές εφαρμογές, χάρις στις εξαιρετικές προσροφητικές ιδιότητές και την δραστηκότητά τους [2]. Ταυτόχρονα, οι ημιαγωγοί νανοϋλικών, διαδραματίζουν ένα πολύ βασικό ρόλο στην ανάπτυξη κάποιων σημαντικών τεχνολογιών, αφού παρουσιάζουν μοναδικές

ιδιότητες, οι οποίες αποδίδονται αποκλειστικά στο μέγεθός τους. Τα υλικά αυτά μπορούν να θεωρηθούν ως υλικά επόμενης γενιάς, και μπορούν να συμβάλουν στην κατασκευή επίπεδων οθονών, φωτοβολταϊκά, οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, λέιζερ, αισθητήρες και σε πολλές άλλες τεχνολογικές εφαρμογές. Οι ημιαγωγοί νανοϋλικών, χρησιμοποιούνται κυρίως για φωτοκαταλύτες, σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες, λόγω της ικανότητάς τους, να χρησιμοποιούν την ενέργεια του φωτός, για να παράγουν φορείς ηλεκτρικού φορτίου. Σημαντικές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται, είναι η διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου και ο καθαρισμός των υδάτων, αποδομώντας τις οργανικές και ανόργανες ρυπογόνους ουσίες [2], [1]. Ως ημιαγωγοί σε νανοκλίμακα, και για αυτές τις εφαρμογές, χρησιμοποιούνται κυρίως νανοϋλικά άνθρακα ή νανοσωματίδια οξειδίων των μετάλλων, τα οποία χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες και το κάθε ένα έχει το δικό του ενεργειακό διάκενο. Επομένως, όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα νανοϋλικά έχουν μοναδικές ιδιότητες, που προσδίδονται από το υψηλό λόγο επιφάνειας προς όγκο, που δίνει τεράστια δραστηριότητα, ενώ το ρυθμιζόμενο χάσμα ζώνης, προσδίδει σπουδαίες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες αλλά και πολύ υψηλή μηχανική αντοχή. Παράλληλα, τα νανοϋλικά πλεονεκτούν σε βάρος των συμβατικών υλικών, χάρις στις μοναδικές δομές που μπορούν να αποκτήσουν, στην εξαιρετική τους προσαρμοστικότητα, καθώς και η καλή αντοχή στην φθορά εξαιτίας του χρόνου, ενώ ταυτόχρονα, συμβάλει στην μείωση των μεγεθών γενικότερα, το οποίο είναι βασικό ζητούμενο στην νέα εποχή των εφαρμογών [3].

Μία από τις κύριες δομές των νανοϋλικών που τείνουν να χρησιμοποιούνται ως ημιαγωγοί είναι οι κβαντικές τελείες, οι οποίες έχουν ένα περίπου σφαιρικό σχήμα, διάμετρο μεταξύ 1 και 10nm, και επομένως ανήκουν στα νανοϋλικά μηδενικής διάστασης, ενώ επίσης έχουν την ικανότητα να περιορίζουν χωρικά τα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας και τις οπές στην ζώνη σθένους. Επίσης, διαδραματίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην εφαρμογή τους ως ημιαγωγοί, λόγω των εξεζητημένων κβαντομηχανικών τους ιδιοτήτων. Συγκεκριμένα, η δυνατότητα των κβαντικών τελειών, να περιορίζουν χωρικά, τα ζεύγη ελεύθερων ηλεκτρονίων και οπών, ενώ παράλληλα και το γεγονός ότι έχουν ένα διακριτό κβαντισμένο ενεργειακό φάσμα, αποτελούν χρήσιμες ιδιότητες. Παράλληλα, οι κβαντικές τελείες μπορούν να συγκριθούν με άτομα, γι' αυτό και αναφέρονται ως «τεχνητά άτομα» ορισμένες φορές, καθώς και τα δύο έχουν περιορισμένο αριθμό φορέων ηλεκτρικού φορτίου. Ωστόσο, οι κβαντικές τελείες, σε αντίθεση με τα άτομα, έχουν την ιδιότητα να μπορούν να μεταβάλλουν το ενεργειακό τους φάσμα, και των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών τους, με τροποποίηση και έλεγχο του γεωμετρικού τους μεγέθους και το σχήμα τους. Για παράδειγμα, οι κβαντικές τελείες του ίδιου υλικού, διαφορετικών όμως μεγεθών, μπορούν να εκπέμπουν σε φως, διαφορετικού εύρους μήκους κύματος. Δηλαδή, το ενεργειακό διάκενο και το εύρος των συχνοτήτων

στο οποίο εκπέμπει, είναι αντιστρόφως ανάλογη με το μέγεθός τους. Συνεπώς, το χρώμα του εκπεμπόμενου φωτός, μετατοπίζεται από το κόκκινο στο μπλε, όταν το μέγεθος της κβαντικής τελείας μικραίνει [1]. Σημειώνεται επίσης ότι, μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές των κβαντικών τελειών είναι η συμβολή τους σε βιοϊατρικές έρευνες και εφαρμογές, και κυρίως στην απεικόνιση των καρκινικών κυττάρων στον οργανισμό [4].

Υπάρχουν παράλληλα, τα μονοδιάστατα (1D) νανοϋλικά, όπως οι νανοσωλήνες οξειδίων των μετάλλων ή οι αντίστοιχοι των στοιχείων που έχουν τρία ή πέντε ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στιβάδα, όπως το γάλλιο ή το αρσενικό. Η διάμετρος των σωλήνων, μπορεί να έχει μήκος μερικά νανόμετρα, αλλά μπορεί να φτάσει μέχρι και μερικά μικρόμετρα. Το χαρακτηριστικό των υλικών αυτών, που είναι η μία μόνο διάστασή τους, είναι η σημαντικότερη ιδιότητά τους. Όπως και τα υπόλοιπα νανοϋλικά, ένα από τα σημαντικά πλεονεκτήματα των υλικών αυτών, σε σύγκριση με τα υλικά όγκου (3D), είναι το στενό ενεργειακό διάκενο που επιτρέπει την χρήση τους σε πολλές σημαντικές εφαρμογές. Το χαρακτηριστικό αυτό, σε συνδυασμό με την εύκολη κατ'άλλα σύνθεση και αφομοίωση τους, προσδίδει στα μονοδιάστατα νανοϋλικά, αξιοσημείωτες ερευνητικές προοπτικές. Συγκεκριμένα, Το αρσενικούχο γάλλιο, που ανήκει στους ημιαγωγούς III – VI, το οποίο έχει μικρό ενεργειακό διάκενο μπορεί να έχει μεγάλη εφαρμογή σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Αντίθετα, οι νανοσωλήνες οξειδίου του μαγνησίου, έχουν ευρύτερο ενεργειακό διάκενο, με την υψηλή κινητικότητα των φορέων ηλεκτρονιακού φορτίου (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές), είναι ένα καλό υλικό για τους φωτοανιχνευτές UV. Πράγματι, οι περισσότεροι νανοσωλήνες ημιαγωγών, έχουν εξαιρετικές εφαρμογές, σε ανιχνευτές φωτός και για εντοπισμό UV και IR ακτινοβολίας [3]. Ένα παράδειγμα 1D νανοϋλικών είναι οι νανοϊνες, οι οποίες έχουν διάμετρο κάτω από 1μm, αλλά μπορούν να έχουν υψηλή δραστική επιφάνεια, έως και $1000m^2/g$, χάρις στη δυνατότητά τους, να έχουν μεγάλο μήκος, που μπορεί να φτάσει αρκετά μέτρα. Η δομή αυτή προσφέρει σημαντικές δυνατότητες στο υλικό, αφού έχει υψηλό λόγο δραστικής επιφάνειας προς όγκο, υψηλό πορώδες, χαμηλή πυκνότητα και ευελιξία.

Μία άλλη κατηγορία των νανοϋλικών, είναι αυτά των δύο διαστάσεων, τα οποία ήρθαν στο προσκήνιο, μετά την επιτυχημένη σύνθεση του γραφενίου. Όπως και η κβαντικές τελείες, τα δισδιάστατα (2D) νανοϋλικά έχουν μοναδικές ιδιότητες και μπορούν να χρησιμεύσουν σημαντικά και να αντικαταστήσουν τα τρισδιάστατα σε πολλούς τομείς και κυρίως σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα του γραφίτη, ο οποίος πλέον αντικαθίσταται με άλλα 2D νανοϋλικά, είναι η αυξημένη κινητικότητα των ηλεκτρονίων του, οι εξαιρετικές του μηχανικές ιδιότητες, η υψηλή απορροφητικότητα στο φως και θερμική του αγωγιμότητα. Ωστόσο, η χρήση γραφενίου εμπεριέχει κάποιους σημαντικούς περιορισμούς, εξαιτίας του μηδενικού ενεργειακού

διακένου του, και κατ' επέκταση δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτρικές εφαρμογές, γι' αυτό και έχει αντικατασταθεί με άλλα είδη δισδιάστατων νανοϋλικών, όπως οξειδία μεταβατικών μετάλλων, διχαλκογονίδια μεταβατικών μετάλλων, εξαγωνικά νιτρίδια βορίου και άλλες ενώσεις. Ταυτόχρονα, τόσο τα διχαλκογονίδια, όσο και τα οξειδία των μεταβατικών μετάλλων, αποτελούν σπουδαίους δισδιάστατους ημιαγωγούς, οι οποίοι χαρακτηρίζονται επίσης από καλή χημική και υψηλή ηλεκτρονική σταθερότητα. Παράλληλα, σημαντικό πλεονέκτημα των υλικών αυτών, σε αντίθεση με το γραφένιο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι το σχετικά μεγάλο ενεργειακό διάκενο, που τα καθιστά ιδανικά για ηλεκτρικές εφαρμογές, ενώ προσφέρεται συγχρόνως η δυνατότητα ελέγχου των ηλεκτρικών ιδιοτήτων και η διαχείριση των πλεγματικών ατελειών. Αντιθέτως, ρυθμίζοντας τις πλεγματικές ατέλειες, είτε απαλείφοντάς τις εντελώς, είτε προσθέτοντας τις επιτηδευμένα, μπορούν αν συντεθούν συγκεκριμένα δισδιάστατα νανοϋλικά για διαφορετικές εφαρμογές. Μία σημαντική πρόκληση των δισδιάστατων νανοϋλικών, και όχι μόνο, είναι η εφαρμογή τους σε μεγαλύτερη κλίμακα από αυτή του εργαστηρίου, γι' αυτό γίνονται έρευνες προκειμένου να συνδυάζονται με σταθερότερα υποστρώματα [3].

2.1.3. Νανοςωματίδια οξειδίων των μετάλλων

Το οξείδιο του τιτανίου ή αλλιώς τιτανία, είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα οξειδία μετάλλων, ενώ μπορεί να υπάρξει σε τρεις διαφορετικές μορφές στη φύση, τον ανατάση, το ρουτίλιο και το μπρουκίτη. Επιπλέον, είναι ένας μη τοξικός φωτοκαταλύτης, όπως και τα περισσότερα οξειδία των μετάλλων, ενώ παράλληλα, μπορεί να έχει σημαντική φωτοκαταλυτική δράση, ακόμα και σε μικρή ποσότητα φωτός. Ταυτόχρονα, λαμβάνει χώρα σε πολλές εφαρμογές, ωστόσο, έχει ένα βασικό μειονέκτημα, το οποίο είναι το μεγάλο ενεργειακό διάκενο του. Γι' αυτό το λόγο, είναι πολύ πιο αποτελεσματική η χρήση του, υπό το υπεριώδες φως. Το οξείδιο του ψευδαργύρου, είναι ένα επίσης ένας φωτοκαταλύτης που χρησιμοποιείται ως ημιαγωγός, στον τομέα του καθαρισμού των υγρών αποβλήτων. Ταυτόχρονα, έχει εξαιρετικές ιδιότητες στο υπεριώδες φως, με ευρύ ενεργειακό διάκενο, καθώς επίσης έχει μεγάλη δυναμική σε αντιδράσεις οξειδωσης. Σημειώνεται επίσης, ότι το οξείδιο του ψευδαργύρου, βρίσκεται σε μορφή σκόνης, εξαγωνικών κρυστάλλων, και δυσδιάλυτο στο νερό. Παράλληλα, έχει φανεί ότι έχει σημαντικές αντιβακτηριακές ικανότητες. Άλλα οξειδία των μετάλλων που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των υδάτινων αποβλήτων είναι, το οξείδιο του χαλκού, το οξείδιο του βολφραμίου, το οξείδιο του αλουμινίου και φυσικά το οξείδιο του μαγνησίου. Συγκεκριμένα, αναφορικά με το οξείδιο του χαλκού, είναι οξείδιο ενός μεταβατικού στοιχείου, του χαλκού, και αποτελεί έναν ημιαγωγό p – τύπου, με ένα πολύ στενό ενεργειακό διάκενο, και γι' αυτό διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε φωτοκαταλυτικές εφαρμογές. Το οξείδιο του χαλκού, μπορεί να βρεθεί σε τρεις κρυσταλλικές διατάξεις: τη μονοκλινή, την κυβική και

την τετραγωνική, από τις οποίες, η πιο διαδεδομένη είναι η μονοκλινή. Ένα βασικό μειονέκτημα αυτού του οξειδίου, είναι ο υψηλός ρυθμός επανασύνδεσης, των ηλεκτρονίων με τις οπές, γεγονός που μειώνει τον αριθμό των οξειδωτικών ειδών του καταλύτη, και έτσι μειώνεται η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής διάσπασης των ρύπων.

Από την άλλη πλευρά, το οξείδιο του αλουμινίου ή αλλιώς αλουμίνα, χρησιμοποιείται ως προσροφητική ουσία και υπόστρωμα του καταλύτη, ή ακόμα μπορεί να δράσει και η ίδια ως φωτοκαταλύτης. Οι δυνατότητες αυτές, βασίζονται στο γεγονός ότι η αλουμίνα έχει μεγάλη δραστική επιφάνεια, γεγονός που συνεισφέρει στην ικανότητά της να προσροφά μεγάλες ποσότητες των μορίων των ρύπων. Υπάρχουν πολλές μορφές, στις οποίες μπορεί να υπάρξει η αλουμίνα, ωστόσο, χρησιμοποιούνται συνήθως οι μορφές $\alpha - Al_2O_3$ και $\gamma - Al_2O_3$, οποίες έχουν την μεγαλύτερη δραστική επιφάνεια και κατ' επέκταση μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Ωστόσο, το ενεργειακό διάκενο της αλουμίνας, περίπου 3eV, θεωρείται μεγάλο, ενώ παράλληλα, δεν είναι δραστική στο ορατό φως, κάτι που δυσκολεύει την ευρεία εφαρμογή της, ως μοναδικό υλικό. Έτσι, χρησιμοποιείται κυρίως σε συνδυασμό με άλλα υλικά, ώστε να αυξηθεί η φωτοκαταλυτική δραστικότητά της και η αποδόμηση των ρύπων. Ένα άλλο οξείδιο που λειτουργεί ως ημιαγωγός, είναι αυτό του βολφραμίου, το οποίο ανήκει στην κατηγορία των n - τύπου ημιαγωγών. Έχει την ιδιότητα ότι, η κρυσταλλική δομή αυτού του οξειδίου, διαφοροποιείται σύμφωνα με την θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται. Μπορεί να βρεθεί σε τρικλινή, μονοκλινή, ορθορομβική και τετραγωνική κρυσταλλική δομή. Το ενεργειακό διάκενο του οξειδίου του βολφραμίου, το οποίο είναι σχετικά στενό, του δίνει την ικανότητα να είναι δραστικό, με εξαιρετικές προσροφητικές δυνατότητες στο μεγαλύτερο μέρος του ορατού φάσματος. Ταυτόχρονα, ένα επιπλέον πλεονεκτήμα του οξειδίου αυτού, είναι η αντοχή του στην φωτο - διάβρωση και δεν είναι τοξικό. Παρ' όλα αυτά, εξαιτίας του γρήγορου ρυθμού επανασύνδεσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων με τις οπές τους, η φωτοκαταλυτική του δραστικότητα περιορίζεται. Και σε αυτή την περίπτωση, το μειονέκτημα του οξειδίου αυτού, μπορεί να βελτιωθεί με διάφορες μεθόδους, όπως η ένταξη προσμίξεων, η εκτράχυνση ή η αλλοίωση της επιφάνειάς του [5].

2.1.4 Οξείδιο του Μαγνησίου

Το μαγνήσιο είναι το όγδοο σε περιεκτικότητα στοιχείο, στον φλοιό της Γης, και περιέχεται σε πολλές μορφές, όπως ο δολομίτης, $CaMg(CO_3)_2$, μαγνησίτης, $MgCO_3$, καθώς και σε άλλα πυριτικά ορυκτά του μαγνησίου. Επίσης, το μαγνήσιο είναι το τρίτο πιο συχνά απαντούμενο χημικό στοιχείο στα θαλάσσια ύδατα. Υπάρχουν δύο πιθανές κατευθύνσεις για την παραγωγή μαγνησίας. Η πρώτη είναι η θερμική επεξεργασία του μαγνησίτη, ενός από τα φυσικά ορυκτά του μαγνησίου που απαντάται στη φύση, ενώ η δεύτερη είναι η σύνθεση του υδροξειδίου του μαγνησίου, το οποίο

εν συνεχεία, θα υποστεί θερμική επεξεργασία, προς παραγωγή του οξειδίου του μαγνησίου. Το οξείδιο του μαγνησίου, έχει μοριακή μάζα 40.31 g/mol και πυκνότητα 3,58 g/cm³. Η επιφάνειά του αποτελείται από κατιόντα μαγνησίου, Mg^{2+} και ανιόντα οξυγόνου, O_2^- , τα οποία συνδέονται με ιοντικό δεσμό [6]. Το οξείδιο του μαγνησίου μπορεί να υπάρξει αυτούσιο στην φύση, ωστόσο αντιδρά γρήγορα με το νερό, όταν βρεθεί σε υδατικά διαλύματα, προς σχηματισμό του υδροξειδίου του μαγνησίου. Σημειώνεται ότι, η ηλεκτρική αντίσταση του οξειδίου του μαγνησίου είναι πολύ υψηλή σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που το καθιστά εξαιρετικό ηλεκτρικό μονωτή σε υψηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, για υψηλής καθαρότητας οξείδιο του μαγνησίου, η ειδική ηλεκτρική αντίσταση (ρ) κυμαίνεται από $9 \times 10^7 \Omega$ μέχρι και $4.4 \times 10^2 \Omega$. Η θερμική διαστολή της μαγνησίας, είναι η μεγαλύτερη από όλα τα οξείδια των μετάλλων, προσεγγίζοντας και τιμές διαστολής των μετάλλων. Για μαγνησία υψηλής καθαρότητας, ο συντελεστής θερμικής διαστολής μπορεί να φτάσει και την τιμή $16.0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ σε θερμοκρασία 1800°C [7]. Οι εφαρμογές των νανοσωματιδίων του οξειδίου του μαγνησίου διευρύνονται σε πολλούς τομείς. Από τον γεωργικό τομέα, μέχρι και την επιστήμη των πολιτικών μηχανικών [6]. Πράγματι, μελετάται η χρήση της μαγνησίας, ως πρόσθετο σε τσιμέντο, με σκοπό την μείωση παραγωγής διοξειδίου του άνθρακα, κατά την παρασκευή του, γι' αυτό και είναι σημαντικός ο προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων της. Συγκεκριμένα, η αντοχή σε θλίψη του καθαρού οξειδίου του μαγνησίου είναι 0.83 – 1.44GPa, η αντοχή σε εφελκυσμό είναι 96MPa, ενώ ο συντελεστής ελαστικότητας είναι 90MPa.

Το οξείδιο του μαγνησίου, όπως και άλλα ανόργανα οξείδια μετάλλων, είναι μία χημικά και θερμικά ένωση, που αντέχει ακόμη και κάτω από πολύ σκληρές διεργασίες, ενώ παράλληλα είναι σε μεγάλο βαθμό, βιο - συμβατό και βιο - αποδομήσιμο [8], [9], [10]. Παράλληλα, είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι το MgO, είναι μία μη – τοξική ένωση για τον ανθρώπινο οργανισμό, όπως και τα παραπροϊόντα της, καθώς τα ιόντα Mg^{2+} , είναι το δεύτερο, σε αφθονία, ενδοκυτταρικό κατιόν και αποτελεί ένα απαραίτητο μεταβολικό θρεπτικό συστατικό. Συγκεκριμένα, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην ενδοκυτταρική αναπνοή, όπως επίσης για την παραγωγή του ενζύμου ATP, την σύνθεση πρωτεϊνών και του DNA, την δραστηριότητα των πρωτεϊνών, καθώς και την λειτουργία των μιτοχονδρίων. Παράλληλα, το κατιόν Mg^{2+} , λαμβάνει μέρος και στον ρυθμό της καρδιάς, στη πίεση του αίματος και στην μυϊκή σύσπαση. Συγχρόνως, τα κατιόντα μαγνησίου λαμβάνουν χώρα στην διασφάλιση της σωστής λειτουργίας και ομοιόστασης του ασβεστίου στον οργανισμό [11]. Επιπλέον, οι ανόργανες δομές του μαγνησίου, έχουν διερευνηθεί, με σκοπό να βελτιωθούν οι ήδη υπάρχουσες ιδιότητες του, η βιοαποικοδομησιμότητα του, η υδροφοβικότητα, η ηλεκτρική του αγωγιμότητα, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε πιο εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως για παράδειγμα, βιολογική ανίχνευση, χρήση σε πυκνωτές, ενεργειακή παραγωγή και αποθήκευση [8], [10], [12].

Επιπρόσθετα, σημειώνεται ότι η δημοφιλία του οξειδίου του μαγνησίου έχει αυξηθεί, καθώς η σύνθεση και οι πρόδρομες ουσίες που απαιτούνται έχουν πολύ χαμηλό κόστος. Ταυτόχρονα, μπορεί να παρασκευασθεί σε μεγάλες ποσότητες, ενώ όπως ήδη έχει αναφερθεί, δεν είναι καθόλου τοξικό και βιοαποικοδομείται. Σαφώς το σημαντικότερο χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι βρίσκεται σε μορφή νανοσωματιδίων, το οποίο του προσδίδει ιδιαίτερα χρήσιμες ιδιότητες. Η αύξηση της δραστικής του επιφάνειας, αυξάνοντας τον λόγο επιφάνειας προς όγκο, και η υψηλή συγκέντρωση των ακραίων/γωνιακών θέσεων, στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι περισσότερες αντιδράσεις, συνεισφέρουν στην ενίσχυση της δραστικότητάς του, και την αποτελεσματικότερη του χρήση. Επομένως, η προσροφητική του ικανότητα εντείνεται, και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων και τοξικών αερίων, ενώ αναπτύσσεται περισσότερο η εγγενή του αντιμικροβιακή ικανότητα, ως επακόλουθο της αύξησης της δραστικότητας της επιφάνειάς του. Για παράδειγμα, οι Tuğba Baysal et al ερεύνησαν την σύνθεση νανοϊόνων οξειδίου του μαγνησίου, αναλύοντας παράλληλα, τα χαρακτηριστικά της δομής τους, που μεταβάλλονται σύμφωνα με τον τρόπο παρασκευής τους και τις παραμέτρους της διαδικασίας, έτσι ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικές εφαρμογές. Επιπλέον, αναφέρεται ότι τα νανοϋλικά των οξειδίων των μετάλλων, και συγκεκριμένα του οξειδίου του μαγνησίου, έχουν την ικανότητα να προσροφούν πολικά οργανικά, όπως για παράδειγμα αλδεΐδες, αλκοόλες και κετόνες, αντικαθιστώντας σε σημαντικό βαθμό τον ενεργό άνθρακα, που χρησιμοποιούταν για τον σκοπό αυτό. Συγχρόνως, οι νανοκρύσταλλοι του οξειδίου του μαγνησίου έχουν την ικανότητα να αντιδρούν με οργανοφωσφορικές ενώσεις, ενώ η χρήση του, είναι εξαιρετικά αποτελεσματική για την απολύμανση των χημικά τοξικών παραγόντων για τον ανθρώπινο οργανισμό [13]. Η προσροφητική ικανότητα των νανοσωματιδίων του οξειδίου του μαγνησίου, μπορεί να ενταθεί, από την ύπαρξη διεπιφανειακών δυνάμεων, όπως για παράδειγμα, ιοντικών δυνάμεων, διατομικών και διαμοριακών δυνάμεων και δυνάμεων βαρύτητας. Αυτό ισχύει γιατί, η τάση των νανοσωματιδίων για να μειώσουν την επιφανειακή τους ενέργεια, τα ωθεί στο να αντιδράσουν, είτε να συνδεθούν, είτε να επανατοποθετηθούν στον χώρο, με πολλές χημικές ουσίες, καθιστώντας τα λειτουργικά σε πολλές εφαρμογές, [8], [10], [12].

Η βιο-συμβατότητα των νανοσωματιδίων του οξειδίου του μαγνησίου, καθώς και η εύκολη αποικοδόμηση των παραπροϊόντων, είναι δύο από τους σημαντικότερους παράγοντες που το καθιστούν ένα ιδανικό υλικό σε βιολογικές εφαρμογές. Ταυτόχρονα, τα νανοσωματίδια του οξειδίου του μαγνησίου εμφανίζουν μεγάλη χρησιμότητα σε ιατρικές εφαρμογές, χάρις στις εξαιρετικές αντιβακτηριακές του ιδιότητες, κατά των βακτηρίων και ιών, ενώ συγχρόνως έχουν χαμηλό κόστος κατασκευής. Συγκεκριμένα, οι Seyedarsham Sharifian et al. αναφέρουν στο άρθρο τους την χρήση

των νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου σε πολλούς τομείς, στην οδοντιατρική. Για παράδειγμα, αναφέρεται η χρήση των νανοσωματιδίων του οξειδίου του μαγνησίου ως αντιβακτηριακή ουσία και η δράση του για την αποτροπή της δημιουργίας βιοφίλμ μικροοργανισμών και βακτηρίων, που προκαλούν τερηδόνα, και ειδικότερα τα βακτήρια *Streptococcus mutans*. Η δράση των νανοσωματιδίων έγκειται στο γεγονός ότι τα νανοσωματίδια, αφενός καταστρέφουν τις μεμβράνες των μικροοργανισμών και αφετέρου, παράγουν αντιδραστικά είδη οξυγόνου (ROS), τα οποία απενεργοποιούν τα ένζυμα των επιβλαβών βακτηρίων. Παράλληλα, η αλκαλική φύση των νανοσωματιδίων, του επιτρέπει να «εξουδετερώνουν» τα βακτήρια που ευνοούνται από όξινα περιβάλλοντα και είναι υπεύθυνα για τον σχηματισμό τερηδόνας και τη διάβρωση της αδαμαντίνης, με επίπτωση την αδυναμία επιμετάλλωσής της. Επιπρόσθετα, ένα σημαντικό πλεονέκτημα των νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου, προς τα άλλα χημικά αντιβιοτικά, είναι το γεγονός ότι τα μικρόβια, είναι λιγότερο πιθανό, να αποκτήσουν ανθεκτικότητα προς τα νανοσωματίδια, αφού δεν έχουν αναπτυχθεί φυσικοί τρόποι αντίστασης προς αυτά, ενώ ταυτοχρόνως, τα χημικά αντιβακτηριακά μπορούν να επηρεάσουν την φυσική μικροβιακή οικολογία του πεπτικού συστήματος και της στοματικής κοιλότητας, αναπτύσσοντας την ανθεκτικότητα των μικροβίων, και συνεπώς, δυσκολεύοντας την ανάπτυξη νέων αντιμικροβιακών οδοντιατρικών υλικών [8], [14]. Ένα άλλο παράδειγμα, βιολογικής εφαρμογής των νανοϋλικών του οξειδίου του μαγνησίου είναι ο ρόλος τους, στην θεραπεία του καρκίνου. Οι Heba Mohamed Fahmy et al. αναφέρουν ότι τα νανοσωματίδια, μεγέθους μικρότερου των 100nm, μπορούν να αλληλεπιδρούν, εξωτερικά και εσωτερικά, με πρωτεΐνες, αμινοξέα και λιπίδια των κυττάρων, γεγονός που μπορεί να συμβάλει στην διάγνωση και τη θεραπεία του καρκίνου. Συγκεκριμένα, στην παρούσα εργασία, εξετάστηκαν νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου, που παρασκευάστηκαν με βιολογική μέθοδο, και δοκιμαστηκαν σε καρκινικά κύτταρα του πνεύμονα. Φάνηκε λοιπόν, ότι τα νανοσωματίδια του οξειδίου του μαγνησίου, παρήγαγαν κυτταροτοξικές ενώσεις, που μπορεί να οφείλονται στην αυξημένη παραγωγή των αντιδραστικών ειδών οξυγόνου (ROS), ξεκινώντας την διαδικασία της απόπτωσης που οδηγεί εν τέλει στον θάνατο των κυττάρων. Αυτό φάνηκε και από την δοκιμή που έγινε σε κακοήθη κύτταρα του πνεύμονα, όπου καταστράφηκαν από τις κυτταροτοξικές επιδράσεις των νανοσωματιδίων του οξειδίου του μαγνησίου. Επιπλέον, τονίζεται ότι οι νανοδομές κυτταροτοξικών ενώσεων που παράγονται, δεν είναι καθόλου επιβλαβείς για τα υγιή ερυθρά αιμοσφαίρια. Τέλος, σημειώνεται ότι τα νανοσωματίδια του οξειδίου του μαγνησίου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως μέσο μεταφοράς και απελευθέρωσης των φαρμάκων κατά του καρκίνου, στα καρκινικά κύτταρα [15].

Ωστόσο, παρ' όλο που οι φυσικοχημικές ιδιότητες του οξειδίου του μαγνησίου είναι εξαιρετικές και χάρις σε αυτές το οξείδιο του μαγνησίου έχει λάβει μεγάλη προσοχή για την χρήση

του σε καταλυτικές, βιοϊατρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές, εντούτοις, τα νανοσωματίδια του οξειδίου του μαγνησίου, μπορούν να βελτιωθούν περαιτέρω, μέσω ντοπαρίσματος από ιόντα μετάλλων. Δηλαδή, τα νανοσωματίδια του οξειδίου του μετάλλου, μπορούν να συνδυαστούν επίσης, με άλλα χημικά στοιχεία, ως προσμίξεις, έτσι ώστε να αυξηθούν τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και οι οπές, τα οποία αποτελούν τους φορείς του ηλεκτρικού φορτίου, και να βελτιωθεί η προσροφητική ικανότητα του νανοϋλικού, καθώς και η καταλυτική του δράση. Συγκεκριμένα, οι ZabnAllah M. Alaizeri et al. αναφέρουν ότι προσθέτοντας μόρια ψευδάργυρου σε νανοσωματίδια του οξειδίου του μαγνησίου, μειώνουν το ενεργειακό διάκενο του δεύτερου, αυξάνοντας έτσι την οπτική δραστηριότητά του. Μπορούν να παρασκευασθεί μαγνησία με πολλά ντοπαρισμένα ιόντα, όπως άργυρος, Al, χαλκός, Cu ακόμη και τιτανία, TiO_2 [16]. Τονίζεται επίσης ότι είναι ένα από τα οξειδία μετάλλων, τα οποία δεν είναι τοξικά, καθώς επίσης, είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Αυτό ισχύει γιατί, η σύνθεση των νανοσωματιδίων του οξειδίου του μετάλλου, μπορεί να λάβει χώρα, μέσα σε περιβαλλοντικά όρια, αφού μπορεί να συμβεί και χωρίς την χρήση χημικών [17]. Είναι ενδιαφέρον να αναφερθεί ότι οξείδιο του μαγνησίου μπορεί να χρησιμοποιηθεί, και αυτό με τη σειρά του, ως πρόσθετο στα κεραμικά ζirkονίας ZrO_2 , βελτιώνοντας τις μηχανικές τους ιδιότητες [18].

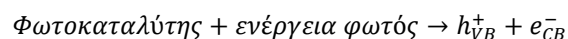
2.2. Μηχανισμός της φωτοκατάλυσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η φωτοκατάλυση αποτελεί μία φιλική προς το περιβάλλον τεχνική, η οποία μπορεί να αντικαταστήσει, περισσότερο από ικανοποιητικά τις υπόλοιπες μεθόδους για απομάκρυνση οργανικών ρύπων, καθώς και βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Ένας μεγάλος περιορισμός, που δεν έχει ξεπεραστεί ακόμη, είναι η περιορισμένη δράση της φωτοκαταλυτικής τεχνικής στο ορατό φως, κάτι που δεν έχει επιτρέψει ακόμη της εφαρμογή της, πέρα της εργαστηριακής και βιομηχανικής κλίμακας. Ωστόσο, μελετάται εντόνως η χρήση διαφόρων στοιχείων, κυρίως μετάλλων μετάπτωσης, ώστε να χρησιμοποιηθούν, είτε σε συνδυασμό με άλλους φωτοκαταλύτες, όπως γραφένιο ή κβαντικές τελείες άνθρακα, είτε ενώσεις των ιδίων, για την ενδυνάμωση της δραστηριότητάς τους [19]. Η φωτοκαταλύτες που χρησιμοποιούνται αξιοποιούν την ηλιακή ενέργεια, φως υπεριώδους ακτινοβολίας, καθώς και ορατό φως, ώστε να αποδομήσουν τους ρύπους. Συγκεκριμένα, τα φωτοεπαγόμενα ηλεκτρόνια και οπές που δημιουργούνται αντιδρούν με το οξυγόνο, το νερό και άλλες υδροξυλικές ομάδες, παράγοντας αντιδραστικά είδη οξυγόνου, όπως για παράδειγμα ρίζες υδροξυλίου. Αυτές οι δραστικές ομάδες, είναι αρμόδιες για την αποικοδόμηση των ρύπων, που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα και σε άλλα υδάτινα περιβάλλοντα. Ωστόσο, μερικοί από τους φωτοκαταλύτες, έχουν πολύ μεγάλο διάκενο μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγάλο ποσό ενέργειας, ώστε να μπορέσουν τα διεγερμένα ηλεκτρόνια να υπερνικήσουν αυτή την «ενεργειακή απόσταση». Σε αυτή την περίπτωση,

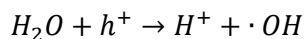
η εισαγωγή προσμίξεων, μέσω της διαδικασίας doping, στον αρχικό φωτοκαταλύτη, μπορούν να προκαλέσουν μία μεγάλη διπολική ροπή, αλλάζοντας την κινητική μεταφοράς των ηλεκτρονίων, περιορίζοντας το απαιτούμενο ποσό ενέργειας, με αποτέλεσμα περισσότερα ηλεκτρόνια να μπορούν να υπερνικήσουν το ενεργειακό διάκενο και να μετατοπισθούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Πράγματι, το μικρότερο ενεργειακό διάκενο ενός φωτοκαταλύτη, ταυτίζεται και με την καλύτερη προσροφητική του ικανότητα, τόσο στο ορατό φως, όσο και στο φυσικό φως του ήλιου. Ουσιαστικά, στην περίπτωση ενός υβριδικού ημιαγωγού – φωτοκαταλύτη, δημιουργείται μία ανώτερη στιβάδα, στη ζώνη σθένους από την αρχική, ενώ στην ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μία κατώτερη στιβάδα, με αποτέλεσμα να μειώνεται το ενεργειακό διάκενο μεταξύ των δύο στιβάδων.

Όπως συζητήθηκε προηγουμένως, τα ημιαγωγικά υλικά χρησιμοποιούνται ως φωτοκαταλύτες, που αυξάνουν τον ρυθμό των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, λόγω της ίδιας τους της ηλεκτρονιακής δομής. Τα ηλεκτρόνια στην ζώνη σθένους απορροφούν φωτόνια και μετακινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας, μόνο εάν η ενέργεια του διακένου του νανο-φωτοκαταλύτη που απαιτείται για να υπερνικηθεί, είναι ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, δημιουργώντας έτσι ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών, τα οποία ανάγουν ή οξειδώνουν τα μόρια των ρύπων στην επιφάνεια των φωτοκαταλυτών. Σημειώνεται επίσης ότι, για την καλή λειτουργία του φωτοκαταλύτη, οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής πρέπει να συμβαίνουν ταυτόχρονα. Οι οπές που βρίσκονται στη ζώνη σθένους διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο γιατί οξειδώνουν τα μόρια των δοτών ηλεκτρονίων, δημιουργώντας υδροξύλια, όταν αντιδρούν με το νερό. Τα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας απορροφούνται από το νερό, και έπειτα σχηματίζονται ιόντα υπεροξειδίου, τα οποία λειτουργούν ως αναγωγικοί παράγοντες. Τέλος, κάθε ρύπος που έρχεται σε επαφή με τον φωτοκαταλύτη μπορεί να υποστεί οξειδοαναγωγική αντίδραση, μετατρέποντάς το σε μία απλούστερη ένωση, και παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Ο κύριος μηχανισμός της φωτοκατάλυσης, παρουσιάζεται συνοπτικά, στα παρακάτω σημεία.

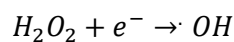
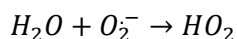
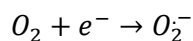
- Αρχικά οι φωτοκαταλύτες ακτινοβολούνται με φωτόνια φωτός, με μήκος κύματος μεγαλύτερο ή ίσο με το πλάτος του ενεργειακού τους διακένου, σχηματίζοντας ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών.



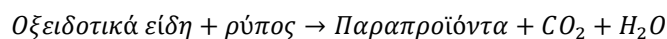
- Φωτο – οξείδωση: Στην ζώνη σθένους του φωτοκαταλύτη απομένουν οπές, οι οποίες αλληλοεπιδρούν με τα μόρια νερού και οξειδώνουν τα μόρια που αποτελούν μόρια – δότες ηλεκτρονίων, σχηματίζοντας ρίζες υδροξυλίου.



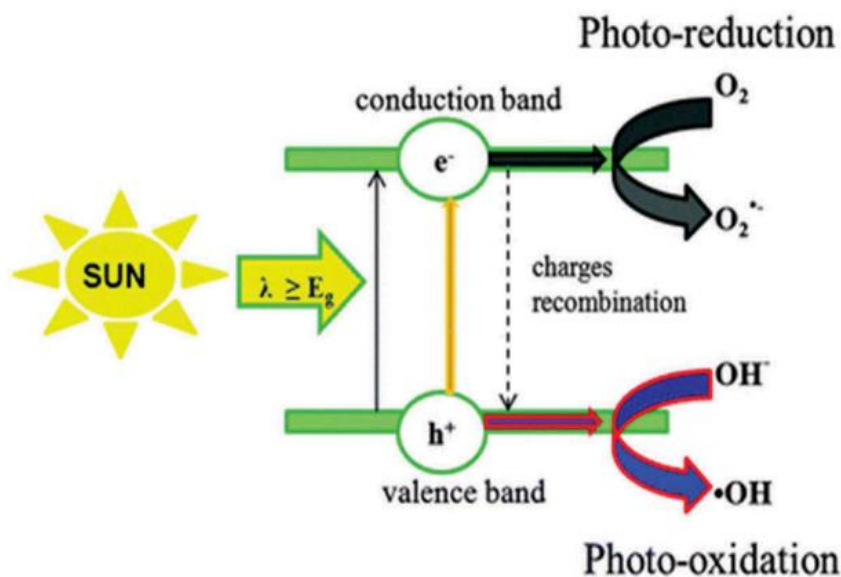
- Φωτο – αναγωγή: Τα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας αντιδρούν με το διαλυμένο οξυγόνο, παράγοντας ιόντα υπεροξειδίου. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι αυτά τα αρμόδια για την έναρξη των αντιδράσεων φωτοαναγωγής στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Τα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας απορροφούνται από το νερό, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται οι αναγωγικοί παράγοντες, τα ιόντα υπεροξειδίου.



- Αποικοδόμηση των ρύπων: Οι ρίζες υπεροξειδίου που έχουν παραχθεί στα προηγούμενα στάδια, αντιδρούν με τα μόρια των ρύπων, αποδομώντας τους προς διοξείδιο του άνθρακα, νερό και άλλα υπο – προϊόντα.

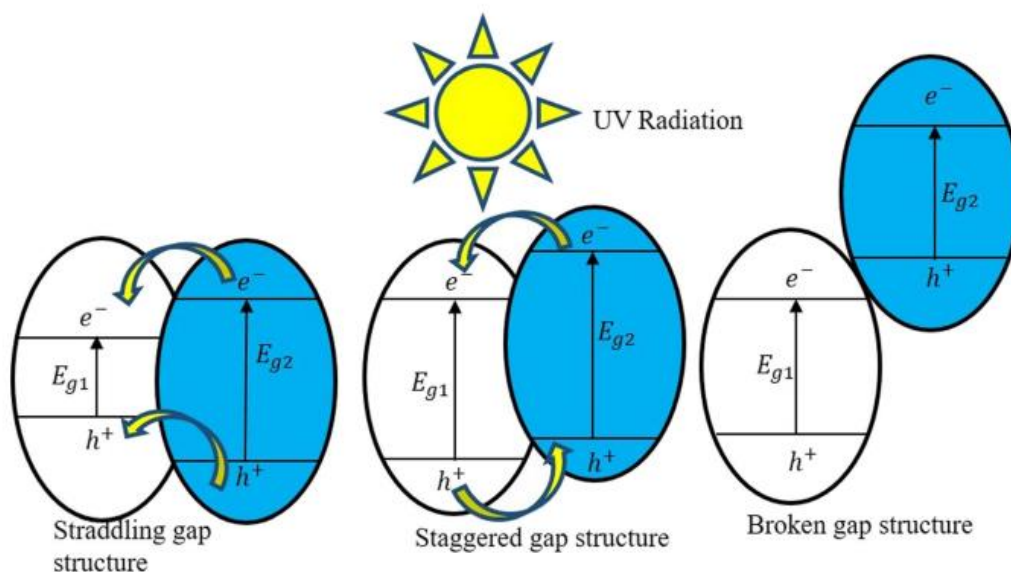


Η επανασύνδεση του ζεύγους ηλεκτρονίων και οπών, έχει ως αποτέλεσμα να μην λαμβάνουν χώρα οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και η αποσύνδεση των ρύπων, αφού η ενέργεια απελευθερώνεται, πριν καταναλωθεί.



Εικόνα (2.3): Διέγερση φωτοκαταλύτη από το ηλιακό φως [20]

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες σύνθεσης φωτοκαταλυτών. Η πρώτη περιγράφεται ως «δομή επέκτασης του χάσματος». Στην συγκεκριμένη κατηγορία βρίσκονται οι φωτοκαταλύτες, των οποίων η ανώτερη στιβάδα στην ζώνη σθένους βρίσκεται πάνω από την ανώτερη στιβάδα της ζώνης σθένους του αρχικού στοιχείου, ενώ η κατώτερη στιβάδα στη ζώνη αγωγιμότητας τους, βρίσκεται είναι ενεργειακά κατώτερη από την κατώτερη στιβάδα του αρχικού στοιχείου. Η μετακίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων γίνεται αποκλειστικά στο «σώμα» του φωτοκαταλύτη. Στην δεύτερη κατηγορία, η ανώτερη στιβάδα στη ζώνη σθένους του αρχικού στοιχείου βρίσκεται πάνω από αυτήν του φωτοκαταλύτη, ενώ η κατώτερη στιβάδα του φωτοκαταλύτη στη ζώνη αγωγιμότητας, βρίσκεται κάτω από αυτήν του αρχικού στοιχείου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα ευνοείται η μετακίνηση των ηλεκτρονίων από το αρχικό στοιχείο προς τον φωτοκαταλύτη, και παράλληλα να ευνοείται η κίνηση των οπών από τον φωτοκαταλύτη προς το αρχικό στοιχείο. Αυτό το είδος σύνδεσης φωτοκαταλύτη – αρχικού στοιχείου, είναι το αποτελεσματικότερο. Η τρίτη κατηγορία, τόσο η στιβάδα σθένους, όσο και η στιβάδα αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη να βρίσκονται ενεργειακά κατώτερα από τις στιβάδες του αρχικού στοιχείου, με συνέπεια να μην μπορεί να υπάρξει κίνηση των ηλεκτρονίων και των οπών, και κατ' επέκταση, η σύνδεση να μην είναι επιτυχημένη. Στο παρακάτω σχήμα, απεικονίζονται τα τρία είδη σύνδεσης των φωτοκαταλυτών [19], [21], [22].



Εικόνα (2.4): Συνδυασμός δύο καταλυτών και η μετακίνηση ηλεκτρονίων και οπών μεταξύ τους [19]

2.2.1 Φωτοκαταλύτης MgO

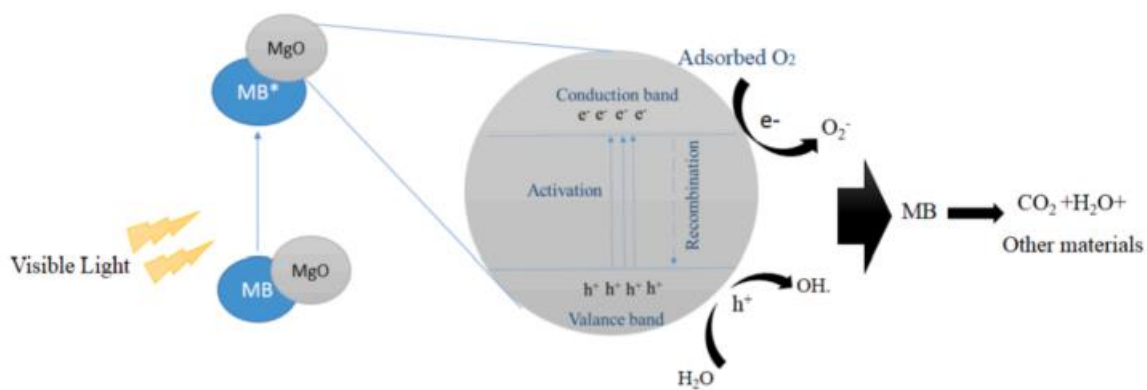
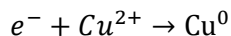
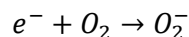
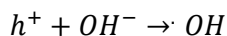
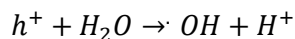
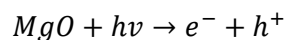
2.2.1.1 Εισαγωγή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μία από τις αποτελεσματικότερες μεθόδους αποδόμησης και απομάκρυνσης ρύπων και βαρέων μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα είναι η μέθοδος της φωτοκατάλυσης [23]. Επιπλέον, τα οξειδία των μετάλλων, μεταξύ αυτών και το οξείδιο του μαγνησίου, επιτελούν σημαντικό ρόλο στην διεργασία της φωτοκατάλυσης, ως καταλύτες, χάρις στο ευρύ τους ενεργειακό διάκενο, καθώς και την μεγάλη τους δραστική επιφάνεια. Συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια του οξειδίου του μαγνησίου, MgO, απασχολούν σημαντικά τον επιστημονικό χώρο, λόγω της δυναμικής προσροφητικής του ικανότητας, την αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και τον εξαιρετικό δείκτη διάθλασης. Ταυτόχρονα, διαθέτει υψηλή θερμική σταθερότητα, καθώς και χαμηλή αγωγιμότητα, ενώ προσφέρει και αντιδιαβρωτική προστασία. Σημειώνεται επίσης, πως το οξείδιο του μαγνησίου, έχει πολύ υψηλή αντίσταση, γεγονός που το κάνει εξαιρετικό ηλεκτρικό μονωτή, υψηλών θερμοκρασιών [24]. Τα νανοσωματίδια του οξειδίου του μαγνησίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα, καταλυτικές διεργασίες ή στον βιοϊατρικό τομέα, χάρις την ευελιξία τους. Η ισχυρή του αντιβακτηριακή δράση του οξειδίου του μαγνησίου, MgO, σε υδατικά διαλύματα, οφείλεται κυρίως, στο σχηματισμό των ανιόντων υπεροξειδίου, O_2^- , πάνω στην επιφάνειά του. Επιπλέον, η επιφάνεια των νανοϋλικών του MgO, έχει εξαιρετική προσροφητική ικανότητα, για την δέσμευση των ρύπων ή των βακτηρίων, χάρις στην μεγάλη δραστική του επιφάνεια, καθώς επίσης και στην έλλειψη πλεγματικών ατελειών και των θετικά φορτισμένων μορίων μορίων, τα οποία δρουν προκειμένου να δεσμεύσουν τα αρνητικά φορτισμένα βακτήρια και ρύπους [25]. Συγκεκριμένα, οι Hyeong Kwang Benno Park et al, μελέτησαν την φωτοκαταλυτική αποδόμηση των δυαδικών διαλυμάτων βαφών, με την μεθοδολογία επιφανειακής απόκρισης (RSM), με την οποία μπορούν να αξιολογηθούν οι συσχετίσεις μεταξύ των παραμέτρων του πειράματος. Αναφέρεται λοιπόν, ότι με την χρήση νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου ως φωτοκαταλύτη, επιτεύχθηκε η απομάκρυνση των ρύπων μπλε του μεθυλενίου (Methylene blue) και ιώδες (Methylene violet) του μεθυλενίου από υδατικά διαλύματα. Σημειώνεται λοιπόν, πως μετά τη διέγερση των ηλεκτρονίων των νανοσωματιδίων του οξειδίου του μαγνησίου με ορατό φως, τα ηλεκτρόνια που βρίσκονταν στην εξωτερική στιβάδα, μεταπηδούν από την ζώνη σθένους, στην ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας έτσι ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών. Αυτά τα ζεύγη μετακινούνται προς την επιφάνεια της σκόνης των νανοσωματιδίων, σχηματίζοντας ενεργά κέντρα για προηγμένες αντιδράσεις οξειδωσης. Αλληλοεπιδρώντας λοιπόν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και οι οπές με μόρια του νερού και του οξυγόνου, σχηματίζονται οι ελεύθερες ρίζες. Για παράδειγμα, με την αντίδραση αναγωγής του ανιόντος υπεροξειδίου O_2^- , σχηματίζοντας ελεύθερες ρίζες $HOO\cdot$, οι οποίες αντιδρούν με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, e^- , και τις οπές, h^+ , στα ενεργά κέντρα, παράγοντας

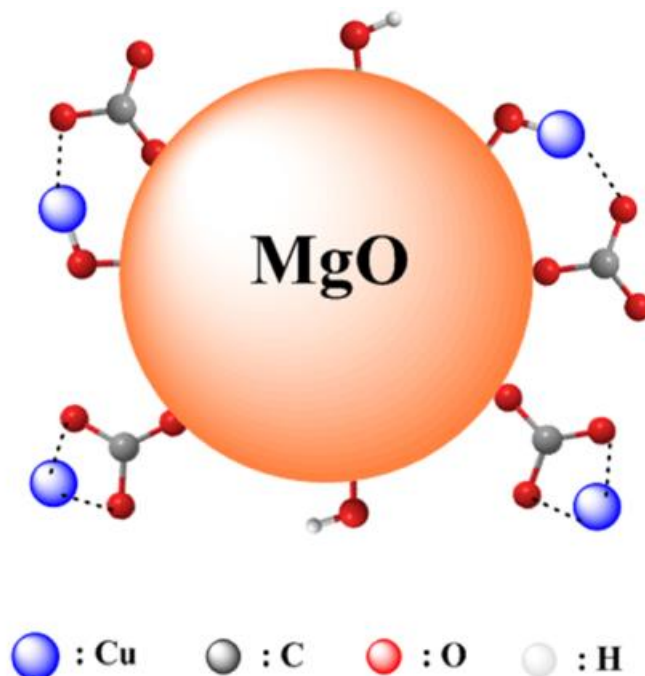
μόρια νερού H_2O , καταναλώνοντας ελεύθερη ενέργεια και απελευθερώνοντας ρίζες υδροξυλίου, $OH\cdot$. Επιπλέον, οι οπές στην ζώνη σθένους, αντιδρούν με τα μόρια νερού και παράγονται, επίσης, ρίζες υδροξυλίου. Αυτές οι ρίζες υδροξυλίου, προσβάλλουν το μόριο του ρύπου, διασπούν την δομή του μορίου του και σχηματίζονται μόρια νερού και άλλων παραπροϊόντων. Αυτός είναι ένας πιθανός μηχανισμός, που πιθανόν ακολουθείται για την αποδόμηση χρωστικών ουσιών και άλλων ρύπων, από υδατικά διαλύματα, μέσω φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, με χρήση νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου ως φωτοκαταλύτη [26].

2.2.1.2 Μηχανισμός φωτοκατάλυσης MgO

Το οξείδιο του μαγνησίου, έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα, εξαιτίας της αποτελεσματικής του δράσης ως φωτοκαταλύτης σε αντιδράσεις αποδόμησης ρύπων από υδατικά διαλύματα. Ο μηχανισμός που ακολουθείται είναι για ημιαγωγό MgO , είναι ο εξής, όπου στο τελευταίο στάδιο ο χαλκός Cu^{2+} , ανάγεται σε Cu^0 . [27], [28].



Εικόνα (2.5): Φωτοκατάλυση βαφής Methylene Blue, με χρήση νανοκαταλύτη MgO [27]



Εικόνα (2.6): Μοντέλο προσρόφησης ιόντων χαλκού σε νανοσωματίδιο MgO [29]

Αναλυτικά, ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής δράσης του οξειδίου του μαγνησίου, ξεκινά με την φωτοδιέγερση της σκόνης του ημιαγωγού MgO και την παραγωγή ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και ελεύθερων οπών στη ζώνη σθένους. Αυτά τα ηλεκτρόνια και οι οπές, μετακινούνται προς την επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, δημιουργώντας ενεργά κέντρα για οξειδωτικές αντιδράσεις. Στη συνέχεια τα ελεύθερα ηλεκτρόνια αντιδρούν με μόρια νερού και οι ελεύθερες οπές αντιδρούν με μόρια οξυγόνου, δημιουργώντας ενεργά κέντρα. Έτσι, οι ελεύθερες ρίζες HOO, αντιδρούν με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και τις οπές, καταναλώνοντας ελεύθερη ενέργεια, δημιουργώντας μόρια νερού και παράγοντας ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου. Τέλος, οι τελευταίες, αποδομώντας τα μόρια των ρύπων, στην παρούσα εργασία με μόρια Cu, και παράγοντας μόρια νερού.

Η προσροφητική ικανότητα των νανοσωματιδίων του MgO, μπορεί να υπολογισθεί με την παρακάτω Εξίσωση (2.1), η οποία εκφράζεται μέσω της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων χαλκού σε υδατικό διάλυμα, $[Cu]_0$ και της εναπομείνουσας συγκέντρωσης, μετά το πέρας της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, $[Cu]_t$, σε ορισμένη ποσότητα νανοσωματιδίων MgO.

$$q_t = ([Cu]_0 - [Cu]_t) \frac{V}{m} \quad (2.1)$$

2.2.2 Κινητική φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων

Η φωτοκαταλυτική αντίδραση, βασίζεται σε αντιδράσεις των δραστικών ειδών, όπως για παράδειγμα των ριζών υδροξυλίου. Όπως έχει αναφερθεί, οι ρίζες αυτές παράγονται από τις αντιδράσεις των θετικά φορτισμένων οπών και των αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων, που βρίσκονται στη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας, αντίστοιχα, υπό την επίδραση της ακτινοβολίας, είτε ορατού φωτός, είτε υπεριώδους. Ο ρυθμός της αντίδρασης, μπορεί να περιγραφεί, μέσω του μηχανισμού Langmuir - Hinshelwood ως εξής (Εξίσωση 2.2).

$$r = k \cdot [P] \quad (2.2)$$

όπου k , η σταθερά της αντίδρασης και $[P]$: η συγκέντρωση του προσροφημένου βαρέως μετάλλου

2.2.2.1 Κινητικά μοντέλα προσρόφησης

Η προσροφητική ικανότητα των νανοσωματιδίων MgO , μπορεί να περιγραφεί από ορισμένα κινητικά μοντέλα. Σε κάθε περίπτωση ημιαγωγού – ρύπου μπορεί να ακολουθείται διαφορετικό μοντέλο κινητικής προσρόφησης. Κατά κύριο λόγο, η αποδόμηση βαρέων μετάλλων, ακολουθεί συνήθως κινητική ψευδο – πρώτης και ψευδο – δεύτερης τάξης, ωστόσο αναλύονται επιπλέον κινητικά μοντέλα

2.2.2.1.1 Ψευδο – πρώτης τάξης

Το μοντέλο ψευδο – πρώτης τάξης υποθέτει ότι ο ρυθμός της προσρόφησης είναι ανάλογο με τις υπάρχουσες ενεργές θέσεις προσρόφησης. Η εξίσωση Lagergen (ψευδο – πρώτης τάξης) δίνεται από την σχέση (2.3).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.3)$$

Στην οποία, q_e είναι η συγκέντρωση προσροφημένου μετάλλου στην ισορροπία (mg/g), q_t είναι η συγκέντρωση του προσροφημένου μετάλλου σε χρόνο t (mg/g) και k_1 είναι η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης ψευδο – πρώτης τάξης (min^{-1}) [30].

2.2.2.1.2 Ψευδο – δεύτερης τάξης

Σε αυτή την περίπτωση, υποθετείται ότι ο ρυθμός προσρόφησης είναι ανάλογος του τετραγώνου του αριθμού των μη κατειλημμένων θέσεων. Η εξίσωση ψευδο – δεύτερης τάξης περιγράφεται από την σχέση (2.4).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.4)$$

Όπου, q_e είναι η συγκέντρωση προσροφημένου μετάλλου στην ισορροπία (mg/g), q_t είναι η συγκέντρωση του προσροφημένου μετάλλου σε χρόνο t(mg/g) και k_2 είναι η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης ψευδο – πρώτης τάξης (g/mg/min) [30].

2.2.2.1.3 Μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης

Τα ιόντα χαλκού Cu^{2+} , μπορούν να μεταφερθούν από την υδατική φάση προς την στερεά φάση των νανοσωματιδίων MgO, μέσω ενδομοριακής διάχυσης [31]. Η βασική υπόθεση στην παρούσα περίπτωση, είναι ότι ο ρυθμός της προσρόφησης, εξαρτάται αποκλειστικά από την ενδοσωματιδιακή διάχυση, η οποία θεωρείται το πιο αργό στάδιο. Σύμφωνα με τους Weber και Morris (1963), εάν το βήμα που επηρεάζει τον ρυθμό είναι η ενδοσωματιδιακή διάχυση, τότε η ποσότητα που προσροφάται σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή t, θα πρέπει να είναι ευθέως ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου επαφής t. Η μαθηματική έκφραση περιγράφεται από την σχέση (2.5).

$$q_t = K_{id}t^{0.5} + C \quad (2.5)$$

Όπου, q_t ($\frac{mg}{g}$), είναι η συγκέντρωση της προσροφημένου ρύπου σε χρόνο t(min), K_{id} ($mg/g/min^{-1}$) η σταθερά του ρυθμού ενδομοριακής διάχυσης, και C, σταθερά που αντιπροσωπεύει το οριακό στρώμα ανάμεσα στις δύο ενώσεις [30].

Ενδεικτικά, για την προσρόφηση χαλκού, Cu(II), σε νανοσωματίδια MgO, η σταθερά k_1 για την εξίσωση ψευδο – πρώτης τάξης παίρνει την τιμή $0.28min^{-1}$, για συγκέντρωση χαλκού, $q_e = 108.61mg/g$, η τιμή της σταθεράς k_2 για την εξίσωση ψευδο – δεύτερης τάξης παίρνει την τιμή $0.006g/mg/min$, για συγκέντρωση χαλκού $q_e = 123.07mg/g$, και η σταθερά K_{id} για την εξίσωση της ενδοσωματιδιακής διάχυσης παίρνει την τιμή 6.96 [31].

2.2.2.2 Ισόθερμες προσρόφησης για χαλκό Cu(II) – Langmuir – Freundlich

Για την κατανόηση των διεργασιών προσρόφησης της ποσότητας και της συγκέντρωσης του χαλκού στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων MgO σε, συγκεκριμένη θερμοκρασία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ισόθερμες προσρόφησης. Κάποιες από τις ισόθερμες προσρόφησης είναι η Langmuir, που περιγράφει την μονοστρωματική προσρόφηση, ενώ η Freundlich απευθύνεται σε πολυστρωματική.

Η εξίσωση Langmuir περιγράφεται από την εξίσωση (2.6)

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.6)$$

Όπου, q_e και q_{max} , η ποσότητα του προσροφημένου χαλκού ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου, στην ισορροπία και η μέγιστη ποσότητα χαλκού αντίστοιχα, $K_L(L \cdot mg^{-1})$, η σταθερά Langmuir, που χαρακτηρίζει την συνάφεια μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου και C_e , η συγκέντρωση του προσροφούμενου χαλκού στην ισορροπία

Αντίστοιχα, η εξίσωση Freundlich περιγράφεται από την εξίσωση (2.7)

$$q_e = k_F C_e^{1/2} \quad (2.7)$$

Όπου, q_e , η ποσότητα του προσροφημένου χαλκού ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου, στην ισορροπία και k_F , η σταθερά Freundlich.

Βιβλιογραφικά, για το μοντέλο Langmuir, η τιμή της σταθεράς K_L , για $q_{max} = 234.34 mg/g$ είναι $3.04 mg/g$, και στην περίπτωση της ισόθερμης προσρόφησης Freundlich, η τιμή της σταθεράς k_F είναι $177.36 L/mg$.

2.2.2.3 Θερμοδυναμική της αντίδρασης

Η αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφούμενης ουσίας και προσροφητικού μέσου, μπορεί να μελετηθεί και μέσω της θερμοδυναμικής της αντίδρασης, προκειμένου να εξακριβωθεί εάν ευνοείται θερμοδυναμικά, η διεργασία της προσρόφησης. Αυτό μπορεί να εξακριβωθεί από τρεις κύριες θερμοδυναμικές παραμέτρους, όπως την ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG^0), την ενθαλπία (ΔH^0) και την εντροπία (ΔS^0). Αυτοί οι παράγοντες, μπορούν να υπολογισθούν από τις παρακάτω: Εξίσωση (2.8), Εξίσωση (2.9) και Εξίσωση (2.10).

$$K_c = \frac{q_c}{C_e} \quad (2.8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (2.9)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2.10)$$

Όπου K_c : ο συντελεστής κατανομής, q_c : η συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο προσροφητικό μέσο (νανοσωματίδια MgO) στον βέλτιστο χρόνο επαφής (mg/L) και C_e : η συγκέντρωση ιόντων του μετάλλου σε κατάσταση ισορροπίας (mg/L), T είναι η θερμοκρασία (K) και $R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1}$, η σταθερά των αερίων.

Όταν η ενθαλπία ΔH^0 παίρνει αρνητικές τιμές, υποδηλώνει ότι η διαδικασία της προσρόφησης είναι εξώθερμη, ενώ οι αρνητικές τιμές της εντροπίας ΔS^0 , υποδηλώνουν πως κατά τη διάρκεια της

προσρόφησης, η ελεύθερη και τυχαία κίνηση των μορίων μειώνεται και κατ' επέκταση υποβαθμίζεται η δυναμική της προσρόφησης. Τέλος, οι αρνητικές τιμές στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, υποδηλώνουν την αυξημένη προσροφητική δυναμική των νανοσωματιδίων MgO [32].

2.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την φωτοκατάλυση

Αναμφισβήτητα, η επιτυχής εκτέλεση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από μία σειρά παραγόντων. Οι κυριότερες από αυτές τις παραμέτρους είναι το pH, η θερμοκρασία, η διάρκεια επαφής των νανοϋλικών MgO με το υδατικό διάλυμα που περιέχει χαλκό, η συγκέντρωση του διαλύματος, καθώς και η ποσότητα του προσροφητικού μέσου, δηλαδή των νανοσωματιδίων MgO. Σημειώνεται ότι η βέλτιστες τιμές των παραγόντων αυτών, μπορούν να συμβάλουν στην αριστοποίηση της προσροφητικής διεργασίας. Συνοπτικά, το pH του συστήματος, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην πρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων, διαμορφώνοντας έτσι τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Έπειτα, η θερμοκρασία επιδρά σημαντικά στην κινητική της αντίδρασης και την θερμοδυναμική του συστήματος, επηρεάζοντας έτσι και την συνολική απόδοση της φωτοκατάλυσης. Ταυτόχρονα, ο χρόνος επαφής του προσροφητικού μέσου, με το προσροφημένο, καθορίζει την επίτευξη της ισορροπίας της αντίδρασης, ενώ η δοσολογία των νανοσωματιδίων MgO, είναι κομβικός, γιατί οριοθετεί τα ενεργά κέντρα του καταλύτη και κατ' επέκταση το συνολικό φορτίο που μπορεί να προσροφηθεί. Τέλος, τονίζεται ότι ο συνδυασμός των βέλτιστων τιμών αυτών των παραγόντων, είναι υψίστης σημασίας για την επίτευξη της καλύτερης δυνατής απόδοσης της προσροφητικής ικανότητας των νανο – φωτοκαταλυτών MgO, για την αποτελεσματική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα λύματα, στο πλαίσιο της επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

2.2.2.1 Χρόνος επαφής

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων, μέσω φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, με καταλύτη τα νανοσωματίδια MgO, παρουσιάζει μία αρχική σταδιακή ανάπτυξη με αύξηση του χρόνου επαφής, ενώ έπειτα, παρουσιάζεται μία μείωση της απόδοσης, αφού έχει επέλθει χημική ισορροπία. Συγκεκριμένα, οι Tatenda C. Madzokere και A. Karthigeyan, μελέτησαν την προσρόφηση ιόντων χαλκού Cu^{2+} , συγκέντρωσης διαλύματος 10ppm, σε 0.2 γραμμάρια νανοσωματίδια MgO, όπου κάθε 5 λεπτά, το διάλυμα χαλκού με τα νανοσωματίδια αναλυόταν με XRF. Διαπίστωσαν ότι, η ποσότητα μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα επιφάνειας μάζας των νανοσωματιδίων MgO, αυξάνεται με τον χρόνο, έχοντας έτσι μεγαλύτερη απορρόφηση μετάλλου. Ωστόσο, έπειτα από 15 λεπτά ανάδευσης, επήλθε η ισορροπία, οδηγώντας σε ανεξάρτηση της προσροφητικής ικανότητας από τον χρόνο επαφή [33]. Από αυτό, μπορεί να

εξαχθεί το συμπέρασμα ότι μετά την μετάβαση στην ισορροπία, οι περαιτέρω αυξήσεις του χρόνου επαφής, δεν επηρεάζουν σημαντικά την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης [34].

2.2.2.2 Δοσολογία προσροφητικού

Η δοσολογία των νανοσωματιδίων MgO, αποτελεί ένα πολύ σημαντικό παράγοντα για την απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Αναμφισβήτητα, η αύξηση της ποσότητας του προσροφητικού μέσου, αυξάνει τον αριθμό των ενεργών κέντρων, προκαλεί αύξηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στην αγωγίμη ζώνη και την μεγαλύτερη παραγωγή ριζών υδροξυλίου και κατ' επέκταση μπορεί να οδηγήσει στην βελτίωση της αποτελεσματικότητας της φωτοκατάλυσης. Παρ' όλα αυτά, η συσχέτιση των δύο αυτών μεγεθών (δοσολογίας νανοσωματιδίων MgO – απόδοσης), δεν είναι απολύτως ενοϊκή. Αυτό συμβαίνει, γιατί η υπερβολική προσθήκη φωτοκαταλύτη MgO, μπορεί να προκαλέσει το φαινόμενο της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα τη μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας και των ενεργών κέντρων του νανοϋλικού, οδηγώντας εντέλει, στην μείωση της προσροφητικής του ικανότητας [34]. Αυτό, αποδεικνύεται και από την βιβλιογραφία, και συγκεκριμένα, από τους Endris Bazrafshan et al, οι οποίοι ερεύνησαν την σύνθεση νανοσωματιδίων MgO και την φωτοκαταλυτική τους δράση για την απομάκρυνση φουρφουράλης από υδατικά διαλύματα, καθώς και τις παράμετρους βελτιστοποίησης, και απέδειξαν ότι πράγματι, η αύξηση της ποσότητας των νανοσωματιδίων MgO, αύξανε την απόδοση της προσρόφησης, ωστόσο, όταν η δοσολογία τους υπερβαίνει μία συγκεκριμένη τιμή, η δοσολογία των νανοσωματιδίων MgO παύει να επιδρά στην αύξηση της απομάκρυνσης της φουρφουράλης, ενώ αντίθετα είτε μειώνεται η αποτελεσματικότητα της αντίδρασης, είτε παραμένει σταθερή. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην συσσώρευση και την συσσωμάτωση των μορίων, μειώνοντας την επιφάνεια επαφής τους με το υδατικό διάλυμα και τα μόρια φουρφουράλης. Επιπρόσθετα, ως αποτέλεσμα της αύξησης της επιφάνειας της ποσότητας του MgO, ο αριθμός των νανοσωματιδίων που λαμβάνουν την προσπίπτουσα ενέργεια, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της αποτελεσματικότητας της απομάκρυνσης [35]. Ταυτόχρονα, τονίζεται ότι η βέλτιστη τιμή της δοσολογίας των νανοσωματιδίων MgO, καθορίζεται πειραματικά για το κάθε είδος και ποσότητας ρύπου, ενώ παράλληλα καθορίζεται επίσης από μία ισορροπία μεταξύ παραγόντων, όπως τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα, η επιφάνεια και η δυνατότητα συσσωμάτωσης [34].

2.2.2.3 Αρχική συγκέντρωση ιόντων

Η απόδοση της φωτοκατάλυσης εξαρτάται και από την αρχική συγκέντρωση των ιόντων του ρύπου. Με την αύξηση της συγκέντρωσής τους, η ποσότητα των προς προσρόφηση ιόντων, αυξάνεται επίσης, με αποτέλεσμα, την αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης. Ωστόσο, τονίζεται και σε αυτή την περίπτωση, ότι όπως και σε αυτή της δοσολογίας του προσροφητικού μέσου, η τιμή της

αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων, δεν πρέπει να υπερβαίνει ένα συγκεκριμένο όριο, καθώς ο αριθμός των ενεργών θέσεων, καθίσταται κορεσμένος, και δεν μπορεί να δεσμεύσει περαιτέρω ιόντα. Κατά συνέπεια, σε περίπτωση που η ποσότητα των νανοσωματιδίων MgO, παραμένει σταθερή, εάν η αρχική συγκέντρωση των ιόντων είναι πολύ μεγαλύτερη, από τις κορεσμένες θέσεις του προσροφητικού, η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης, μειώνεται. Το φαινόμενο αυτό, δυσχαιρένεται ακόμη περισσότερο, όταν στο υδατικό διάλυμα, εμπεριέχονται, όχι μόνο ιόντα του ρύπου, όπως για παράδειγμα ιόντα χαλκού, Cu^{2+} , αλλά και άλλα είδη ιόντων, όπως Na^{+} και Cl^{-} , τα οποία δεσμεύονται από τα νανοσωματίδια, μειώνοντας έτσι ακόμη περισσότερες της ενεργές θέσεις προσρόφησης [34]. Οι Qingliang Shi et al μελέτησαν την προσροφητική ικανότητα των νανοσωματιδίων MgO, ποσότητας 0.02g για διάφορες συγκεντρώσεις μόλυβδου και καδμίου, και συμπέραναν ότι ο ρυθμός της προσρόφησης αυξάνεται μέχρι τις αρχικές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, 250mg/L και 150mg/L αντιστοίχως, ενώ στη συνέχεια ο ρυθμός της αύξησης της προσροφητικής ικανότητας μειώνεται, έως ότου σταθεροποιείται [31]. Επομένως, ενώ οι υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις των ιόντων, οδηγούν σε αυξημένη προσροφητική χωρητικότητα, είναι απαραίτητη η προσεκτική βελτιστοποίηση, για την αποφυγή φαινομένων κορεσμού και τη διασφάλιση βιώσιμης απομάκρυνσης των ιόντων από τα υδατικά διαλύματα.

2.2.2.3 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι μία από τις βασικότερες παραμέτρους για την φωτοκαταλυτική αντίδραση απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα, με χρήση νανοσωματιδίων MgO. Η αύξηση της θερμοκρασίας, μπορεί να αυξήσει τον ρυθμό της φωτοκατάλυσης, και κατ'επέκταση την απόδοση της αντίδρασης [36]. Αυτό συμβαίνει κυρίως επειδή η αύξηση της θερμοκρασίας, προκαλεί την αναδιάταξη και τη διατάραξη του προσροφητικού υλικού και του διαλύματος, προωθώντας την αύξηση της πιθανότητας επαφής μεταξύ τους [65]. Γενικότερα, μία εξώθερμη διεργασία τείνει να μειώνει την προσροφητική ικανότητα, με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ στην περίπτωση μίας ενδόθερμης αντίδρασης, ο ρυθμός αυξάνεται. Ωστόσο, έχει σημειωθεί μία ιδιαίτερη συμπεριφορά, όπου, ενώ αρχικά, πράγματι υπάρχει αύξηση του ρυθμού με αύξηση της θερμοκρασίας, φτάνοντας στην κορύφωσή της, σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία. Έπειτα, ακολούθησε μείωση του ρυθμού της προσροφητικής ικανότητας. Αυτό το φαινόμενο, παρατηρήθηκε κατά την απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας Congo Red, και οι δύο παράγοντες που οφείλονται για αυτό είναι οι εξής. Αρχικά, η μειωμένη προσρόφηση σε υψηλές θερμοκρασίες, ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι σε υψηλές θερμοκρασίες, τα άτομα της προσροφούμενης ένωσης (μόρια χρωστικής Congo Red), έχουν αυξημένη κινητικότητα, με αποτέλεσμα να αποκολλώνται από την επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Δεύτερον, οι ηλεκτρικές

αλληλεπιδράσεις του προσροφητικού μέσου και της προσροφούμενης ουσίας, τείνουν να εξασθενούν σε υψηλές θερμοκρασίες [37]. Αυτό, δείχνει έντονα την σύνθετη συσχέτιση μεταξύ της θερμοκρασίας και της προσροφητικής δυναμικής, ενώ σημειώνεται και η ανάγκη βελτιστοποίησης των συνθηκών, ανάλογα με το αντίστοιχο σύστημα, ναουλικών MgO και του προς απομάκρυνση, ρύπου. Τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά της αντίδρασης, όπως για παράδειγμα η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, η ενθαλπία και η εντροπία του συστήματος, καθώς και εάν αυξάνονται ή μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, μπορούν να αποτελέσουν σημαντικές ενδείξεις για την συμπεριφορά της προσρόφησης, σε μεταβολές της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, εάν η τυπική μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH^0 , είναι θετική, τότε συμπεραίνεται ότι η αντίδραση στο σύστημα είναι ενδόθερμη, και πως ευνοείται η προσροφητική απόδοση με αύξηση της θερμοκρασίας. Η αρνητικές τιμές της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG^0 , αποτελεί ένδειξη πως η δυναμική της προσροφητικής διεργασίας, αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η θετική τιμή της εντροπίας, ΔG^0 , υποδεικνύει την αύξηση της τυχαιότητας στη διεπιφάνεια στερεού – υγρού, και επίσης υποδηλώνει ότι η προσροφητική διαδικασία είναι ενδόθερμη. Επομένως, η αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος, βελτιώνει την απόδοση της προσρόφησης, αυξάνοντας την κινητική ενέργεια και την διάχυση των ιόντων στο διάλυμα, παρόλο που αυτό δεν συνεπάγεται μία γραμμική συσχέτιση με την απόδοση, ενώ θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά του συστήματος, καθώς και το θερμοκρασιακό εύρος, ώστε να εφαρμόζεται η βέλτιστη θερμοκρασία για το εκάστοτε σύστημα προσροφητικού μέσου και προσροφούμενου υλικού [34].

2.2.2.4 Αρχικό pH

Το pH του διαλύματος είναι εξαιρετικά σημαντικό για την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων, μπορεί να μεταβάλλει το επιφανειακό φορτίο του προσροφητικού υλικού (νανοσωματίδια MgO), τη μορφή των βαρέων μετάλλων και σαφώς ρυθμού προσρόφησης. Επομένως, η υπερβολική πρωτονίωση της επιφάνειας των ναουλικών MgO, μπορεί να προκαλέσει μία ανταγωνιστική συμπεριφορά προσρόφησης των H^+ και των ιόντων του μετάλλου, M^+ , όπως για παράδειγμα του χαλκού, Cu^{2+} . Σύμφωνα με τους Anyu Li et al, στην έρευνά τους για την προσροφητική ικανότητα και τον μηχανισμό προσρόφησης των ναοσωματιδίων MgO, μελετήθηκε η επίδραση του pH, στην προσρόφηση, και συμπεραίνεται ότι η ικανότητα της προσρόφησης αυξάνεται, με αύξηση του pH, για εύρη 2-5, καθώς μειώνεται ο ανταγωνισμός των πρωτονίων και των ιόντων μετάλλων, αφού υπάρχουν περισσότερες θέσεις προσρόφησης. Ωστόσο, όταν το pH ξεκινά να γίνεται πιο βασικό, δηλαδή 5-7, η απόδοση της προσρόφησης μειώνεται, ιδιαίτερα σε πραγματικά υγρά απόβλητα, όπου υπάρχουν διάφορα ανιόντα και κατιόντα, όπως $K^+, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Cl^-$ και SO_4^{2-} , καθώς λαμβάνει χώρα κατακρήμνιση αλάτων, τα οποία επηρεάζουν την πρόοδο της προσρόφησης. Τέλος,

καταλήγουν στο συμπέρασμα, ότι για τον παράγοντα pH, θα πρέπει να διερευνάται η επιρροή των συνυπαρχόντων ιόντων στο διάλυμα [23]. Στην έρευνα των Edris Bazrafshan, μελέτησαν την επίδραση του pH, στην περίπτωση φωτοκαταλυτικής απομάκρυνσης φουρφουράλης από υδατικά διαλύματα, με χρήση νανοσωματιδίων MgO. Στα πειράματα που διεξήχθησαν σε αυτή την έρευνα, ο παράγοντας pH μεταβαλλόταν, ενώ οι υπόλοιποι παράγοντες (θερμοκρασία, δοσολογία νανοσωματιδίων MgO, αρχική συγκέντρωση ιόντων) παρέμεναν σταθεροί. Μέσω αυτών των πειραμάτων, εξήγαγαν το συμπέρασμα, ότι η προσροφητική ικανότητα αυξάνεται με αύξηση του pH, έως ότου γίνει ουδέτερο [38]. Συγκεκριμένα, για τιμή pH ίση με 3, η απόδοση προσρόφησης ήταν περίπου 73.2%, ενώ για pH ίσο με 7, η απόδοση αυξάνεται κατά μέσο όρο 81.5%, ενώ σε pH ίσο με 11, μειώνεται κατά μέσο όρο στο 70.4%. Οι μελέτες λοιπόν έδειξαν, ότι το ουδέτερο pH είναι αποτελεσματικότερο στον ρυθμό οξειδωσης της φωτοκαταλυτικής διάσπασης και εξαρτάται σημαντικά από τον τύπο του ρύπου, το σημείο του μηδενικού φορτίου του καταλύτη, την επιφάνεια του καταλύτη, την τιμή pKa και τις συνθήκες ιονισμού. Ο λόγος της μειωμένης απόδοσης σε αλκαλικό pH, οφείλεται ενδεχομένως σε σχηματισμό ανθρακικών ιόντων, τα οποία είναι ένας δραστικός αποδέκτης των ιόντων OH^- . Με την προσθήκη των νανοσωματιδίων MgO, το pH γίνεται αλκαλικό. Με την περαιτέρω αύξηση της βασικότητας του διαλύματος, το οξείδιο του μαγνησίου αποσυντίθεται, μειώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της δέσμευσης της φουρφουράλης [77]. Ωστόσο, σημειώνεται ότι η απόδοση της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, με χρήση νανοσωματιδίων MgO, με σκοπό την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από το υδατικό διάλυμα, φαίνεται να βελτιστοποιείται, σε ορισμένες περιπτώσεις, στην τιμή του pH=9. Σε αυτή την τιμή, η παραγωγή των OH^- είναι ιδιαίτερος αυξημένη, ενώ η συγκέντρωση των H^+ μειώνεται, γεγονός που ενισχύει την προσρόφηση βαρέων μετάλλων [34], [36].

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2^ο)

- [1] Augustine D. Terna, Elias E. Elemike, Justina I. Mbonu, Omosede E. Osfile, Rachel O. Ezeani, «The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications,» *Materials Science & Engineering B*, αρ. 115363, p. 272, 2021.
- [2] Jinyue Yang, Baohong Hou *, Jingkang Wang, Beiqian Tian, Jingtao Bi, Na Wang, Xin Li and Xin Huang, «Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater,» *Nanomaterials*, τόμ. 9, αρ. 424, pp. 1 - 39, 2019.
- [3] Jingzhi Fang, Ziqi Zhou, Mengqi Xiao, Zheng Lou, Zhongming Wei, Guozhen Shen, «Recent advances in low-dimensional semiconductor nanomaterials and their applications in high-performance photodetectors,» *The Authors. InfoMat published by John Wiley & Sons Australia, Ltd on behalf of UESTC.*, τόμ. 2, pp. 291-317, 2019.
- [4] Challa S. S. R. Kumar, «Semiconductor Nanomaterials,» *Nanomaterials for the Life Sciences*, τόμ. 6, pp. 1-63, 2010.
- [5] Noor Haida Mohd Kaus, Ahmad Fadhil Rithwan, Rohana Adnan, Mohd Lokman Ibrahim, Sirikanjana Thongmee, Siti Fairus Mohd Yusoff, «Effective Strategies, Mechanisms, and Photocatalytic Efficiency of Semiconductor Nanomaterials Incorporating rGO for Environmental Contaminant Degradation,» *Catalysts*, τόμ. 11, αρ. 302, pp. 1-25, 2021.
- [6] J. Hornak, «Synthesis, Properties, and Selected Technical Applications of Magnesium Oxide Nanoparticles: A Review,» *International Journal of Molecular Sciences*, τόμ. 22, αρ. 12752, pp. 1-22, 2021.
- [7] José Nobre, Hawreen Ahmed, Miguel Bravo, Luís Evangelista, and Jorge de Brito, «Magnesia (MgO) Production and Characterization, and Its Influence on the Performance of Cementitious Materials: A Review,» *Materials*, τόμ. 13, αρ. 4752, pp. 1-31, 2020.
- [8] Manuel Fernandes, Kshitij RB Singh, Tanushri Sarkar, Pooja Singh, Ravindra Pratap Singh, «Recent Application of Magnesium Oxide (MgO) Nanoparticles in various domains,» *Advanced Materials Letters*, τόμ. 11(8), αρ. 20081543, pp. 1-10, 2020.
- [9] Mahendra Chinthala, Akash Balakrishnan, Pavithra Venkataraman, V. Manaswini Gowtham, Rajesh Kumar Polagani, «Synthesis and applications of nano-MgO and composites for medicine, energy, and environmental remediation: a review,» *Environmental Chemistry Letters*, τόμ. 19, pp. 4415-4454, 2021.
- [10] Agnieszka A. Pilarska, Łukasz Klapiszewski, Teofil Jesionowski, «Recent development in the synthesis, modification and application of Mg(OH)₂ and MgO: A review,» *Powder Technology*, τόμ. 319, pp. 373-407, 2019.

- [11] Man Liu, and Samuel C. Dudley, Jr, «Beyond Ion Homeostasis: Hypomagnesemia, Transient Receptor Potential Melastatin Channel 7, Mitochondrial Function, and Inflammation,» *Nutrients*, τόμ. 15, αρ. 3920, pp. 1-10, 2023.
- [12] Tuğba Baysal, Nuruzzaman Noor, and Ali Demir, «Nanofibrous MgO composites: structures, properties, and applications,» *POLYMER-PLASTICS TECHNOLOGY AND MATERIALS*, τόμ. 59, αρ. 14, pp. 1522-1551, 28 May 2020.
- [13] B. NAZARI, M. JAAFARI, «A NEW METHOD FOR THE SYNTHESIS OF MgO NANOPARTICLES FOR THE DESTRUCTIVE ADSORPTION OF ORGANO-PHOSPHORUS COMPOUNDS,» *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* , τόμ. 5, αρ. 4, pp. 909-917, October-December 2010.
- [14] Seyedarsham Sharifian, Alireza Loghmani, Shiva Nayyerain, Sanaz Javanbakht, Pouria Daneii, «Application of Magnesium Oxide Nanoparticles in Dentistry: A Literature Review,» *European Journal of General Dentistry*, τόμ. 12, αρ. 1, pp. 1-6, 2023.
- [15] Heba Mohamed Fahmy, Mohamed Hamdy El-Hakim, , Doaa Sayed Nady, Yomna Elkaramany, Fatima Adel Mohamed, Alaa Mohamed Yasien, Mariam Ahmed Moustafa, Bothaina Ezzat Elmsery, Hesham A Yousef, «Review on MgO nanoparticles multifunctional role in the biomedical field: Properties and applications,» *Nanomed*, τόμ. 9, αρ. 1, pp. 1-14, 2022.
- [16] ZabnAllah M. Alaizeri, Hisham A. Alhadlaq, Saad Aldawood, Mohd Javed Akhtar, Mabrook S. Amer, and Maqusood Ahamed, «Facile Synthesis, Characterization, Photocatalytic Activity, and Cytotoxicity of Ag-Doped MgO Nanoparticles,» *Nanomaterials*, τόμ. 11, αρ. 2915, pp. 1-16, 2021.
- [17] Mohd. Shkir, T.H. AlAbdulaal, M. Asloam Manthrammel, Farhat S. Khan, «Novel MgO and Ag/MgO nanoparticles green-synthesis for antibacterial and photocatalytic applications: A kinetics-mechanism & recyclability,» *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, τόμ. 449, αρ. 115398, pp. 1-15, 2024.
- [18] Alok Ranjan Yadav, Dr. Bipin Kumar Singh, «A Review on Metallurgical Properties of MgO added ZrO₂ Ceramics,» *International Conference on Intelligent Technologies & Science*, 2021.
- [19] Weng Shin Koe, Jing Wen Lee, Woon Chan Chong, Yean Ling Pang, Lan Ching Sim, «An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane,» *Environ Sci Pollut Res*, τόμ. 27, pp. 2522-2565, 2020.
- [20] Muhammad Bilal Tahir, Sunaina Tufail, Adeel Ahmad, M. Rafique, Tahir Iqbal, Muhammad Abrar, Tasmia Nawaz, Muhammad Yaqoob Khan & Mohsin Ijaz, «Semiconductor nanomaterials for the detoxification of dyes in real wastewater under visible-light

photocatalysis,» *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, τόμ. 101, αρ. 12, pp. 1735-1749, 2021.

- [21] Syed Nabeel Ahmed, and Waseem Haider, «Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review,» *Nanotechnology*, τόμ. 29, αρ. 342001, pp. 957-4484, 2018.
- [22] Shilpa Mishra, Baranidharan Sundaram, «A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment,» *Materials Today: Proceedings*, pp. 2214-7853, 2023.
- [23] Anyu Li, Wenzhan Ge, Lihu Liu, Guohong Qiu, «Preparation, adsorption performance and mechanism of MgO-loaded, biochar in wastewater treatment: A review,» *Environmental Research*, τόμ. 212, αρ. 113341, pp. 1-16, 2022.
- [24] José Nobre, Hawreen Ahmed, Miguel Bravo, Luís Evangelista, Jorge de Brito, «Magnesia (MgO) Production and Characterization, and Its Influence on the Performance of Cementitious Materials: A Review,» *Materials*, τόμ. 13, αρ. 4752, pp. 1-31, 2020.
- [25] Zhen-Xing Tang, Xiu-Juan Fang, Zhi-Liang Zhang, Ting Zhou, Xin-Yi Zhang, and Lu-E Shi, «NANOSIZE MgO AS ANTIBACTERIAL AGENT: PREPARATION AND CHARACTERISTICS,» *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, τόμ. 29, αρ. 04, pp. 775-781, 2012.
- [26] Hyeong Kwang Benno Park, Pushpendra Kumar, Imen Kebaili, Imed Boukhris, Yun Hwan Joo, Tae Hyun Sung, & Anuruddh Kumar, «Optimization and modelling of magnesium oxide (MgO) photocatalytic degradation of binary dyes using response surface methodology,» *Scientific Reports*, τόμ. 14, αρ. 9412, pp. 2-13, 2024.
- [27] A. Ahmad, M. Khan, S. Khan, R. Luque, T. M. Almutairi, A. M. Karami, «Bio-construction of MgO nanoparticles using Texas sage plant extract for catalytical degradation of methylene blue via photocatalysis,» *International Journal of Environmental Science and Technology*, τόμ. 20, pp. 451-1462, 2023.
- [28] Xinyu Gao and Xiangchao Meng, «Photocatalysis for Heavy Metal Treatment: A Review,» *Processes*, τόμ. 9, αρ. 1729, pp. 1-12, 2021.
- [29] Mukhtar Ismail, Abir Jobara, Hiba Bekouche, Manhal Abd Allateef, Mohamed Ali Ben Aissa, Abueliz Modwi, «Impact of Cu Ions removal onto MgO nanostructures: adsorption capacity and mechanism,» *J Mater Sci: Mater Electron*, τόμ. 33, pp. 12500-12512, 2022.
- [30] Chris Agida Uko, Jimoh Oladejo Tijani, Saka Ambali Abdulkareem, Saheed Mustapha, Titus Chinedu Egbosiuba, Edison Muzenda, «Adsorptive properties of MgO/WO₃ nanoadsorbent for selected heavy metals removal from indigenous dyeing wastewater,» *Process Safety and Environmental Protection*, τόμ. 162, pp. 775-794, 2022.

- [31] Monira G. Ghoniem, Mohamed Ali Ben Aissa, Fatima Adam Mohamed Ali, and Mohamed Khairy, «Efficient and Rapid Removal of Pb(II) and Cu(II) Heavy Metals from Aqueous Solutions by MgO Nanorods,» *Inorganics*, τόμ. 10, αρ. 256, pp. 1-15, 2022.
- [32] Soheil Seif, Safar Marof, Shahriar Mahdavi, «Removal of Cr(III) ion from aqueous solutions using MgO and montmorillonite nanoparticles,» *Environmental Earth Sciences*, τόμ. 78, αρ. 377, pp. 1-10, 2019.
- [33] Tatenda C. Madzokere, A. Karthigeyan, «Heavy Metal Ion Effluent Discharge Containment Using, Magnesium Oxide (MgO) Nanoparticles,» *Materials Today: Proceedings*, τόμ. 4, pp. 9-18, 201*.
- [34] H.C.S. Perera, V. Gurunathanan, Anoop Singh, M.M.M.G.P.G. Mantilaka, G. Das, Sandeep Arya, «Magnesium oxide (MgO) nanoadsorbents in wastewater treatment: A comprehensive review,» *Journal of Magnesium and Alloys*, τόμ. 3, αρ. 25, pp. 1-65, 2024.
- [35] Edris Bazrafshan, Zahra dahmardeh, Leili Mohammadi, Muhammad NadeenZafar, Abdollah Dargahi, Fateme Pirdadeh, «Synthesis of magnesium oxide nanoparticles and its application for photocatalytic removal of furfural from aqueous media: Optimization using response surface methodology,» *Arabian Journal of Chemistry*, τόμ. 16, αρ. 104998, pp. 1-12, 2023.
- [36] Shahriar Mahdavi, Mohsen Jalali & Abbas Afkhami, «HEAVY METALS REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING TiO₂, MgO, AND Al₂O₃ NANOPARTICLES,» *Chemical Engineering Communications*, τόμ. 200, pp. 448-470, 2013.
- [37] Mingfei Cui, Yanhui Li, Yong Sun, Huimin Wang, Meixiu Li, Liubo Li, Wenshuo Xu, «Study on Adsorption Performance of MgO/Calcium Alginate Composite for Congo Red in Wastewater,» *Journal of Polymers and the Environment*, τόμ. 29, pp. 3977-3987, 2021.
- [38] Xinyu Gao and Xiangchao Meng, «Photocatalysis for Heavy Metal Treatment: A Review,» *Processes*, τόμ. 9, αρ. 1729, pp. 1-12, 2021.

Κεφάλαιο 3: Στρατηγικές σύνθεσης νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου, MgO

3.1 Εισαγωγή

Έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων του οξειδίου του μαγνησίου. Η κάθε μία από αυτές έχει τα πλεονεκτήματα και τα αρνητικά της σημεία. Κάποιες φορές, το κριτήριο επιλογής της μεθόδου σύνθεσης, βασίζεται στην μορφολογία του νανοσωματιδίου, καθώς, μερικές φορές αυτά τα δύο είναι αλληλένδετα. Υπάρχουν οικονομικές μέθοδοι ή φιλικότερες προς το περιβάλλον, ωστόσο δεν έχουν την δυνατότητα να εφαρμοστούν σε μεγάλης κλίμακας βιομηχανία, για την απομάκρυνση ρύπων από τα υδατικά διαλύματα. Παρακάτω, θα αναπτυχθούν μερικές από τις πιο συχνές μεθόδους σύνθεσης των νανοσωματιδίων MgO, μαζί με τα θετικά και τα μειονεκτήματά τους.

3.1.1 Χημική κατακρήμνιση

Η μέθοδος της χημικής κατακρήμνισης, εφαρμόζεται κατά κόρων, στην επεξεργασία και καθαρισμό των λυμάτων, κυρίως χάρις στην απλότητα της μεθόδου και στην δυνατότητα του ελέγχου της διεργασίας. Είναι μία αποτελεσματική μέθοδος σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, ενώ θεωρείται μία από τις οικονομικότερες μεθόδους σύνθεσης [1]. Οι Wei Wang et al, εφάρμοσαν την μέθοδο της χημικής κατακρήμνισης, για σύνθεση νανοπλακιδίων MgO. Επίσης, χρησιμοποίησαν υδροξείδιο της αμμωνίας ως παράγοντα κατακρήμνισης, και πολυαιθυνογλυκόλη, PEG, ως επιφανειοδραστικό παράγοντα. Υποστηρίζουν ότι, συγκριτικά με άλλες μεθόδους, η παρούσα προσέγγιση έχει τα πλεονεκτήματα ότι, εφαρμόζονται ηπιότερες συνθήκες, χαμηλότερο κόστος, εύκολη επεξεργασία, ενώ είναι κατάλληλη για χρήση σε βιομηχανική κλίμακα, χωρίς να απαιτείται εξειδικευμένος εξοπλισμός, όπως για παράδειγμα, αντιδραστήρες υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποίησαν ήταν $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.05M και PEG 400, τα οποία διέλυσαν σε 50mL καθαρής αιθανόλης. Έπειτα, υπό μαγνητική ανάδευση, προστέθηκε στάγδην, διάλυμα 5mL υδροξειδίου του αμμωνίου και 5mL καθαρής αιθανόλης, στους 50°C, για 1.5 ώρα, ενώ αφέθηκε να αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για ακόμη 1.5 ώρα. Το σχηματιζόμενο ίζημα συλλέχθηκε με διήθηση, εκλύθηκε με απιονισμένο νερό και αιθανόλη, με σκοπό την απομάκρυνση ιόντων που ενδεχομένως παρέμεναν στο τελικό προϊόν, ξηράθηκε για 12 ώρες, υπό κενό στους 60°C, και ακολούθησε η διαδικασία της πύρωσης στους 450°C, για 1.5 ώρα, προς παραγωγή νανοπλακών MgO [2]. Παρόμοια πειραματική διαδικασία, εφαρμόστηκε και στην περίπτωση των Wei Guo et al, οι οποίοι συνθέσαν νανοσωματίδια MgO, για απομάκρυνση φθορίου από υδατικά διαλύματα [3]. Οι V. Karthikeyan et al, παρήγαγαν νανοσωματίδια MgO με την μέθοδο της χημικής κατακρήμνισης και

μελέτησαν την αντιβακτηριακή τους δράση. Η παρούσα πειραματική διαδικασία για την σύνθεση των νανοσωματιδίων, ακολουθήθηκε και στην παρούσα εργασία. Ως πρόδρομη ένωση του μαγνησίου, χρησιμοποιήθηκε το εξαένυδρο νιτρικό μαγνήσιο, $0.2M Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, διαλυμένο σε αποσταγμένο νερό, στο οποίο, ενώ ήταν από μαγνητική ανάδευση, προστέθηκε στάγδην διάλυμα καυστικού νατρίου, NaOH 0.2M. Έπειτα, αφέθηκε το διάλυμα να αναδεύεται για 4 ώρες και στη συνέχεια αφέθηκε σε ηρεμία, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για 12 ώρες, ώστε να καταβυθιστεί το ίζημα. Έπειτα, συλλέγεται το ίζημα και αφήνεται για 6 ώρες, σε $80^\circ C$, για ξήρανση. Τέλος, το ίζημα τοποθετείται σε πυριατήριο για 4 ώρες στους $500^\circ C$, ώστε να δημιουργηθούν τα νανοσωματίδια MgO [4]. Οι Sreekanth Rajagopalachar et al. Χρησιμοποίησαν, επίσης, την μέθοδο κατακρήμνισης, για σύνθεση νανοσωματιδίων MgO, με σκοπό την αντιβακτηριακή τους χρήση κατά των βακτηρίων *Bacillus cereus* (MTCC 430) και *Pseudomonas aeruginosa* (MTCC 424). Στην παρούσα πειραματική διαδικασία, χρησιμοποιηθεί σουλφίδιο του μαγνησίου ως πρόδρομη ένωση μαγνησίου, και υδροξείδιο του αμμωνίου, έναντι του NaOH [5].

3.1.2 Βιολογικές μέθοδοι

Οι βιολογικές μέθοδοι σύνθεσης, γνωστές και ως πράσινες μέθοδοι, συμβάλουν στην καλύτερη περιβαλλοντική προσέγγιση της παραγωγής νανοσωματιδίων. Σε αυτές τις μεθόδους, χρησιμοποιούνται ως επί τω πλείστον, όσο λιγότερες χημικές ενώσεις είναι δυνατόν, οι οποίες αντικαθίστανται με βιολογικές ενώσεις και συστατικά, όπως φήκη και μύκητες. Οι Amr Fouda et al, σύνθεσαν νανοσωματίδια MgO, με πράσινη μέθοδο με χρήση μυκήτων. Συγκεκριμένα, οι μόνη χημική ένωση που χρησιμοποιήθηκε ήταν το $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ως πρόδρομη ουσία του μαγνησίου, ενώ η περαιτέρω σύνθεση επιτεύχθηκε με χρήση των μεταβολιτών που εκκρίνονται από το στέλεχος *Aspergillus niger* F1, το οποίο είχε απομονωθεί προηγουμένως από φθαρμένο αρχαιολογικό χειρόγραφο. Μετά την επώαση, 5 ημερών, στους $30^\circ C$, του στελέχους μύκητα F1, σε θρεπτικό υλικό Czapek Dox broth (CDB), φυγοκεντρήθηκαν στις 150 στροφές ανά λεπτό, σε $pH=7$. Έπειτα, η μυκητιακή βιομάζα, εκπλήθηκε τρεις φορές σε απιονισμένο νερό και επαναιωρήθηκε σε αυτό για 48 ώρες. Στη συνέχεια, φυγοκεντρήθηκε ξανά και συλλέχθηκε το διήθημα βιομάζας, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως βιοκαταλύτης για την σύνθεση των νανοσωματιδίων MgO, με την εξής διαδικασία. Ποσότητα $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ αναμίχθηκε με 100mL βιομάζας, και επώαστηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 12 ώρες. Το προκύπτον λευκό ίζημα του $Mg(OH)_2$, συλλέχθηκε και ξεπλύθηκε τρεις φορές με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση τυχόν ακαθαρσιών. Τέλος, ξηράνθηκε στους $100^\circ C$ για 1 ώρα. Έπειτα, το ίζημα πυρώθηκε στους $400^\circ C$, για 3 ώρες, ώστε να σχηματιστούν τα νανοσωματίδια MgO [6].

3.1.3 Μέθοδος Sol – Gel

Η μέθοδος Sol – Gel, είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική, χάρις στην ευκολία της και την βιωσιμότητά της. Αυτή η μέθοδος είναι μία χημική διεργασία που περιλαμβάνει τη μετατροπή ενός διαλύματος (sol) σε μία στερεή φάση γέλης (gel). Εφαρμόζεται, όχι μόνο για σύνθεση νανοϋλικών, αλλά και στην κατασκευή σύνθετων υλικών, λόγω της ικανότητάς της να παράγει υλικά με ελεγχόμενη σύνθεση, υψηλή καθαρότητα και ομοιομορφία. Για την παρασκευή νανοσωματιδίων MgO, με χρήση της μεθόδου αυτής, συνήθως χρησιμοποιούνται αλκοξείδια του μαγνησίου, $Mg(OR)_2$, ως πρόδρομες ενώσεις του μαγνησίου, όπως για παράδειγμα, μεθοξείδιο ή αιθοξείδιο του μαγνησίου. Το πρόδρομο μέταλλο, υδρολύεται με παρουσία αλκοολικού διαλύτη και παρουσία ενός παράγοντα συμπλοκοποίησης, όπως καταλύτη οξέος ή βάσης, και έτσι πραγματοποιείται η διεργασία συμπίκνωσης, η οποία έχει προϊόντα σε μορφή γέλης, μετά την εξάτμιση της περίσσειας αλκοόλης. Έπειτα, το πορώδες πήκτωμα ξηραίνεται, και λαμβάνεται το νανοκρυσταλλικό $Mg(OH)_2$. Το μέγεθος και η μορφολογία των νανοσωματιδίων, μπορούν εύκολα να ελεγχθούν με την τεχνική Sol – Gel. Για παράδειγμα, η χρήση μεθανόλης, η οποία έχει χαμηλή πυκνότητα και πολικότητα, έναντι διαλύματος νερού και αιθανόλης ως διαλύτες, μπορεί να συνθέσει μικρότερου μεγέθους νανοσωματίδια, αφού η μεθανόλη λειτουργεί ως διαχωριστής για την ρύθμιση της απόστασης μεταξύ των ιόντων μετάλλου και εμποδίζει τα σωματίδια του οξειδίου MgO, να συσσωματωθούν, κατά την διάρκεια των εκπλύνσεων [7].

3.1.4 Υδροθερμική μέθοδος

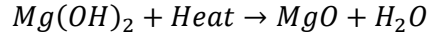
Η υδροθερμική μέθοδος είναι μία ακόμη μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την σύνθεση νανοσωματιδίων MgO. Από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής, είναι η παραγωγή υψηλής κρυσταλλικότητας νανοσωματιδίων, καθώς και η δυνατότητα ελέγχου και καθορισμού του μεγέθους και της μορφολογίας του τελικού προϊόντος. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής. Η πρόδρομη ουσία του μαγνησίου, τοποθετείται σε ένα ανοξείδωτο αυτόκλειστο δοχείο, με εξωτερική επένδυση από Teflon. Έπειτα, το 70% του όγκου του αντιδραστήρα πληρώνεται με νερό και το δοχείο σφραγίζεται ερμητικά, εφόσον πρώτα προστεθεί ο κατακρμνηστικός παράγοντας, NaOH. Ο τελευταίος, προστίθεται στάγδην, έως ότου επιτευχθεί το επιθυμητό pH. Ο αντιδραστήρας μένει σε σταθερή σε μία θερμοκρασία μεταξύ 80°C - 180°C, για 2 έως 20 ώρες. Το προκύπτον προϊόν, $Mg(OH)_2$, καθαρίζεται από αποσταγμένο νερό και καθαρή αλκοόλη πολλές φορές. Μετά την ξήρανση, το $Mg(OH)_2$ τοποθετείται για πύρωση, ώστε να ληφθούν τα νανοσωματίδια MgO. Στην περίπτωση, που εντός του αντιδραστήρα, προστεθεί άλλος διαλύτης, εκτός από νερό, η μέθοδος ονομάζεται *Solvothermal*. Η προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών, μέσα στον αντιδραστήρα, κατά τη διάρκεια του αρχικού σταδίου της πειραματικής διαδικασίας, συμβάλλει

στην καλύτερη ανάμιξη του διαλύματος, αποτρέποντας την συσσωμάτωση των μορίων $Mg(OH)_2$, και επιδρά στην τελική μορφολογία των νανοσωματιδίων. Ταυτόχρονα, οι πειραματικές συνθήκες, όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός τροφοδοσίας, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανομή μεγέθους των νανοσωματιδίων και στο περιεχόμενο νερό των μορίων $Mg(OH)_2$ [8]. Συγκεκριμένα, οι Xingfu SONG et al. αναφέρουν ότι με αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας, το μέγεθος των σωματιδίων $Mg(OH)_2$ μειώνεται, ωστόσο αυξάνεται η περιεκτικότητά τους σε νερό. Εξαιτίας της διαδικασίας πυρηνοποίησης λαμβάνει χώρα γρήγορα, με αύξηση του ρυθμού τροφοδοσίας, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μικρού μεγέθους, αλλά όχι καλά καθορισμένων πυρήνων και μικρών κρυστάλλων. Όσον αφορά τη θερμοκρασία αντίδρασης, αναφέρεται ότι η αύξηση της προκαλεί μείωση του περιεχόμενου νερού, ωστόσο προκαλεί αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Έτσι, είναι εφικτό να ληφθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα των νανοσωματιδίων, βελτιστοποιώντας τις τιμές των βασικών παραμέτρων της αντίδρασης [9].

3.1.5 Άλλες μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων MgO

Μία από τις μεθόδους σύνθεσης νανοσωματιδίων MgO, είναι η μέθοδος καύσης. Σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η δυνατότητα του πειραματιστή να ελέγξει και να καθορίσει το τελικό προϊόν, ως προς το μέγεθος του, το σχήμα, την κατανομή του μεγέθους, καθώς και την σύνθεσή του. Η συμβατική διαδικασία που ακολουθείται στη συγκεκριμένη μέθοδο είναι η εξής. Η πρόδρομη ένωση του μαγνησίου, αναμειγνύεται με EDTA, σε αναλογία 1:1 και διαλύονται σε απιονισμένο νερό, έως ότου σχηματιστεί ένα ομογενές διάλυμα. Έπειτα, το διάλυμα τοποθετείται για θέρμανση σε μία θερμή πλάκα, θερμοκρασίας 120°C, μέχρι να σχηματισθεί μία γέλη. Έπειτα, η γέλη τοποθετείται σε προθερμασμένο πυριατήριο, σε θερμοκρασία 400°C, για 4 – 5 λεπτά. Σε αυτή την φάση έχουν σχηματιστεί τα νανοσωματίδια MgO, ωστόσο το προϊόν πυρώνεται επιπλέον στους 500°C, για 3 ώρες, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες [10]. Μία άλλη μέθοδος, είναι η τεχνική υποβοηθούμενη από μικροκύματα. Σε σύγκριση με τις άλλες τεχνικές σύνθεσης, η μέθοδος αυτή, προσφέρει αποτελεσματική εσωτερική θέρμανση και έτσι μειώνεται ο χρόνος της αντίδρασης. Επίσης, προσφέρει προϊόν υψηλής καθαρότητας στην νανοκλίμακα, με στενή κατανομή μεγέθους [11], [12].

Σε όλες τις μεθόδους, λαμβάνει χώρα η διαδικασία πύρωσης. Σε αυτή την διεργασία, συμμετέχει το υδροξείδιο του μαγνησίου, $Mg(OH)_2$. Η αντίδραση αποσύνθεσης αρχίζει να λαμβάνει χώρα στους 350°C και ο ρυθμός της αυξάνεται γρήγορα, με αύξηση της θερμοκρασίας. Κατά την διάρκεια αυτής της πύρωσης, λαμβάνουν χώρα πύκνωση της ένωσης, αφυδάτωση, αποσύνθεση ξηρού υδροξειδίου του μαγνησίου και τέλος η πυροσυσσωμάτωση του MgO. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής.



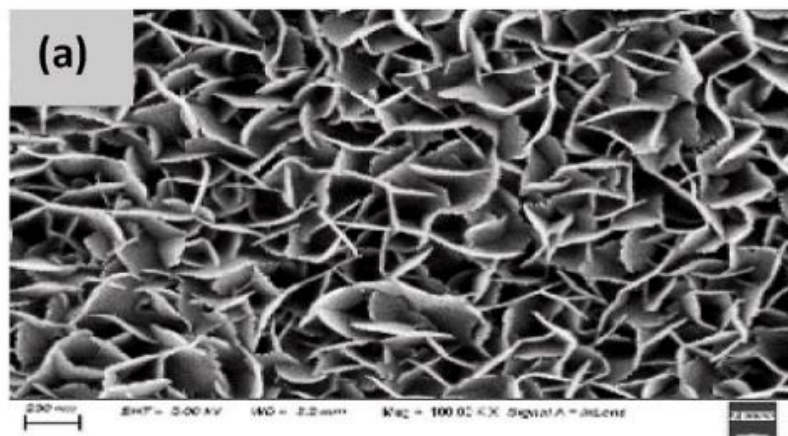
3.2 Μορφολογίες νανοσωματιδίων MgO

Από την αρχή της ανάπτυξης της επιστήμης των νανοϋλικών, έχουν ξεκινήσει να τραβάνε την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας, πολλές μορφολογίες και δομές των νανοϋλικών, χάρις τις ιδιαίτερες ιδιότητες που παρουσιάζουν. Πλέον, πολλές διαφορετικές και ιδιαίτερες μορφολογίες των νανοϋλικών έχουν αρχίσει να αναπτύσσονται. Μερικές από αυτές είναι οι νανοζώνες, οι νανοσωλήνες, οι νανοϊνες και οι νανοδίσκοι. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το οξείδιο του μαγνησίου, είναι ένα υλικό με εξαιρετικές ιδιότητες, το οποίο χρησιμοποιείται ως καταλύτης, στην αποκατάσταση τοξικών αποβλήτων ή ακόμη και σε εφαρμογές πυρίμαχων υλικών και υπεραγωγών [13]. Είναι ευρέως γνωστό πως οι ιδιότητες των νανοϋλικών, εξαρτώνται σημαντικά από την μορφολογία τους και το μέγεθός τους, χαρακτηριστικά τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να καθοριστούν από τις μεθόδους και τις συνθήκες σύνθεσης των νανοσωματιδίων [14]. Τα νανοσωματίδια σε μορφή δισκίων, τα οποία είναι κατάλληλα για εφαρμογές μόνωσης, λόγω της χαμηλής τους θερμοχωρητικότητας και του υψηλού τους σημείου τήξεως. Επίσης, τα νανοϋλικά σε μορφή λεπτών υμένων, σημειώνουν αξιόλογες μαγνητικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες. Παράλληλα, οι νανοράβδοι MgO, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και να ενσωματωθούν σε υπεραγωγούς υψηλής θερμοκρασίας [15], [16].

3.2.1 Νανοπλακίδια MgO

Τα νανοπλακίδια αποτελούν μία από τις μορφολογίες των νανοϋλικών. Οι J.P. Dhal et al. παρασκεύασαν νανοπλακίδια MgO, μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Επιπρόσθετα, οι Satti Venu Gopala Kumari et al. αναφέρουν πως οι ίδιοι παρασκεύασαν νανοπλακίδια MgO, μέσω των μεθόδων σύνθεσης της χημικής κατακρήμνισης και της μεθόδου σύνθεσης υπερήχων. Με την πρώτη μέθοδο, κατάφεραν να παρασκευάσουν νανοπλακίδια πάχους 11.3nm, ενώ με την δεύτερη, παρασκεύασαν νανοπλακίδια πάχους 10.53nm. Μέσω τις ανάλυσης FESEM, εντόπισαν πως τα νανοπλακίδια συνθέτονται από πολλαπλά νανοσωματίδια διαμέτρου 4 – 15nm. Όπως περιγράφεται αναλυτικά, στο αρχικό διάλυμα, αρχίζουν να δημιουργούνται νανοσωματίδια $\text{Mg}(\text{OH})_2$, τα οποία συσσωματώνονται έως ότου φτάσουν σε ένα κρίσιμο μέγεθος, τα οποία δρουν ως «δομικοί στοιχεία», για την κρυστάλλωση, μέσω προσανατολισμένης προσκόλλησης, επιπλέον νανοσωματιδίων. Ο προσανατολισμός των πρόσθετων κρυσταλλιτών, κατά μήκος του κρυσταλλικού επιπέδου, οδηγεί στον σχηματισμό της μορφολογίας που μοιάζουν με νανοπλακίδια. Κατά το στάδιο της πύρωσης, μετατρέπονται σε πορώδη νανοπλακίδια MgO [17]. Οι Yongfen Zhang et al. μελέτησαν την σύνθεση δύο διαφορετικών μορφών νανοπλακιδίων MgO, καθώς επίσης και της φωτοκαταλυτικές τους αποδόσεις. Συγκεκριμένα, μελέτησαν την παρασκευή εξαγωνικών νανοπλακιδίων και την μετατροπή

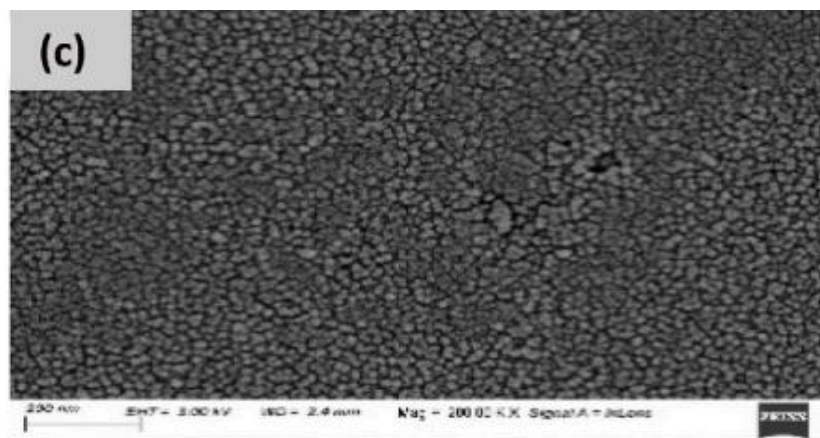
τους σε σχεδόν κυκλική μορφή. Μέσα από την πειραματική διαδικασία. Συμπέραναν πως η κυκλική δομή των νανοπλακιδίων είχε καλύτερη απόδοση, στην αποδόμηση του υπερχλωρικού αμμωνίου (AP), από τα νανοπλακίδια εξαγωνικής μορφολογίας [18].



Εικόνα (3.1): Αναλυτική εικόνα από FESEM, νανοπλακιδίων MgO, που παρασκευάστηκαν μέσω της μεθόδου κατακρήμνισης [17]

3.2.2 Νανόσφαιρίδια MgO

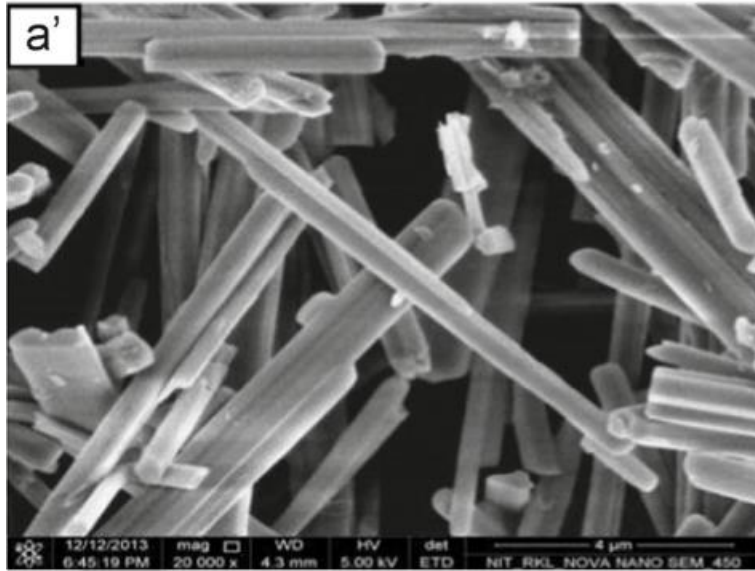
Οι νανόσφαιρίδια είναι νανοϋλικά μηδενικής διάστασης και έχουν το χαρακτηριστικό ότι κατέχουν πολύ υψηλή δραστική επιφάνεια. Οι Chu-Yun Hsiao et al. παρασκεύασαν νανοςφαιρίδια μέσω μίας τροποποιημένης διαδικασίας σύνθεσης πολυόλης. Παρατήρησαν λοιπόν, πως αρχικά, ξεκίνησαν να αναπτύσσονται δομές νανοπλακιδίων, ωστόσο μετά ακολουθήθηκε σχηματισμός δομής σφαιριδίων, με σκοπό να μειωθεί η επιφανειακή ενέργεια. Μέσω της μεθόδου σύνθεσης υποβοηθούμενης από μικροκύματα, η ακτινοβολία των μικροκυμάτων, και το προκύπτον ταχέως μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο, μπορεί να οδηγήσει σε ταλάντωση των μορίων, και να προκαλείται ογκομετρική θέρμανση του μίγματος. Αυτό το γεγονός, οδηγεί σε ομοιόμορφη πυρηνοποίηση, με γρήγορο ρυθμό, έντονη ανάπτυξη αερίων και σχηματισμό της πρόδρομης ουσίας $Mg(OH)_2$. Έπειτα, μετά την διαδικασία της πύρωσης, δημιουργούνται τα λεπτά, πορώδη νανοςφαιρίδια MgO [19]. Οι Satti Venu Gopala Kumari et al. αναφέρουν πως αυτή η μορφολογία των νανοςωματιδίων MgO, με παρασκευή μέσω της μεθόδου καύσης, υποβοηθούμενη από μικροκύματα [17].



Εικόνα (3.2): Αναλυτική εικόνα από FESEM, νανοσφαιριδίων MgO, που παρασκευάστηκαν μέσω της μεθόδου κάυσης, υποβοηθούμενη από μικροκύματα [17]

3.2.3 Νανοΐνες MgO

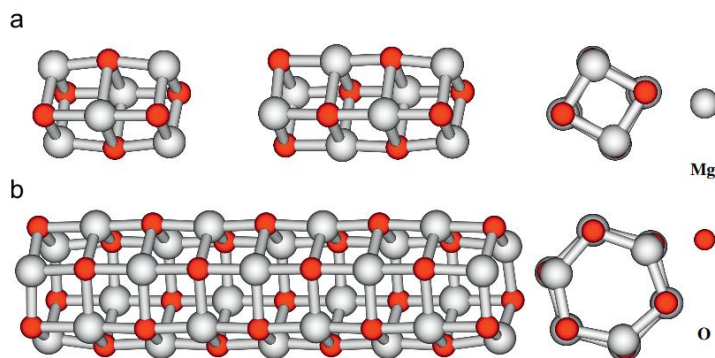
Οι νανοΐνες είναι 1D νανοϋλικό, το οποίο επιδεικνύει πολύ καλή φωτοκαταλυτική δράση. Επίσης, και σε αυτή την περίπτωση, τα μονοδιάστατα νανοϋλικά κεντρίζουν το ενδιαφέρον, εξαιτίας της υψηλής δραστηριότητας τους επιφάνειας σε σχέση με τον όγκο τους. Μπορούν να παρασκευασθούν με απλή υγρή κατακρήμνιση ή υδροθερμική μέθοδο [18]. Έχουν γίνει αντικείμενο εκτεταμένης επιστημονικής έρευνας, λόγω της δυνητικής εφαρμογής τους, στην κατασκευή ηλεκτρονικών συστημάτων νανοκλίμακας, οπτοηλεκτρονικών, ηλεκτρομηχανικών συσκευών και αισθητήρες [20]. Παράλληλα, παρουσιάζουν σπουδαία προσροφητική ικανότητα, χάρις την υψηλή ενεργειακή τους επιφάνεια. Οι M.M.M.G. Prasanga Gayanath Mantilaka et al. σύνθεσαν νανοΐνες MgO, μέσω της μεθόδου electrospinning και εξέτασαν την φωτοκαταλυτική τους δράση, και την συμβολή τους στην αποικοδόμηση χρωστικών ουσιών. Συμπέραναν λοιπόν, πως οι νανοΐνες MgO, επιδείκνυαν σπουδαία φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση προς τις αντιδραστικές χρωστικές ουσίες, υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας UV, λόγω της παρουσίας υψηλού βαθμού δομικών ατελειών, που είχαν δημιουργηθεί λόγω της μη ολοκληρωμένης κρυστάλλωσης τους κατά την πειραματική διαδικασία, γεγονός που συνείσφερε θετικά στην απόδοση της αποικοδόμησης [21].



Εικόνα (3.3): Αναλυτική εικόνα από FESEM, νανοϊνών MgO, που παρασκευάστηκαν μέσω της μεθόδου κατακρήμνισης [22]

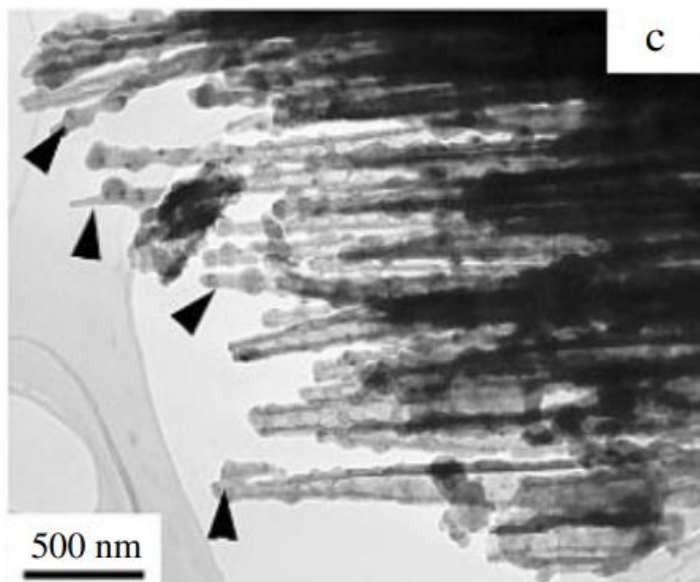
3.2.4 Νανοσωλήνες MgO

Οι νανοσωλήνες αποτελεί επίσης, μία από τις μονοδιάστατες μορφολογίες των νανοϋλικών. Έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή, λόγω της μεγάλης δυναμικότητάς τους, για χρήση σε θεμελιώδεις μελέτες και εφαρμογές κατάλυσης, ενδομοριακές συνδέσεις, απορρόφησης, αποθήκευσης, ακόμη και σε συστήματα αποθήκευσης. Ταυτόχρονα, μελετάται η χρήση «πακεταρισμένων» νανοσωλήνων σε εφαρμογές ηλεκτρονικών και μηχανικών συσκευών, στην νανοκλίμακα [23]. Μπορούν να εμφανίζουν τετραγωνική ή εξαγωνική διατομή, ενώ μπορούν να εμφανίσουν τόσο συμμετρική, όσο και μη – συμμετρική γεωμετρία, γεγονός που εξαρτάται από τον αριθμό των επιπέδων που θα προστεθούν [24], [25].

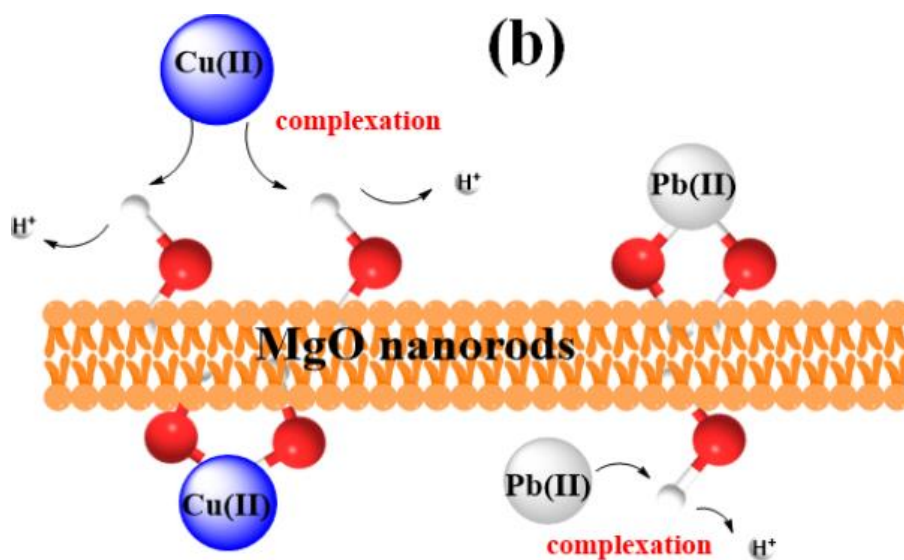


Εικόνα (3.4): Σχηματική αναπαράσταση νανοσωληνών MgO, με τετραγωνική (a) και εξαγωνική (b) διατομή [24]

Οι Xiaoping Xu et al. μελέτησαν την εφαρμογή νανοσωλήνων οξειδίου του μαγνησίου για την ανίχνευση της μεθαμφεταμίνης. Συγκεκριμένα, ερεύνησαν την προσροφητική τους ικανότητα, και την αποτελεσματικότητα της σύνδεσης του ιόντος Mg, των νανοσωλήνων, με τα μόρια NH και CH₃, που περιέχονται στην μεθαμφεταμίνη. Ουσιαστικά, τα μόρια της μεθαμφεταμίνης ενώνονται, μέσω φυσικής προσρόφησης στους νανοσωλήνες MgO, εξαιτίας της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των νανοσωματιδίων [26].



Εικόνα (3.5): Αναλυτική εικόνα από TEM, νανοσωληνών MgO, που παρασκευάστηκαν μέσω της θερμικής μεθόδου εξάτμισης [23]

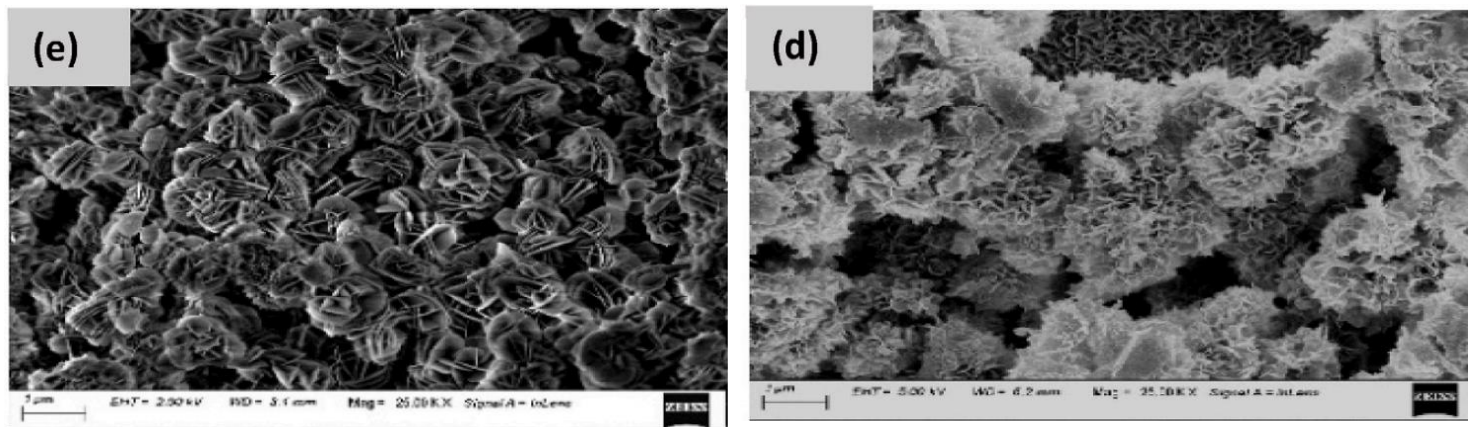


Εικόνα (3.6): Μοντέλο προσρόφησης ιόντων χαλκού(II) και μόλυβδου(II) σε νανοσωλήνες MgO [27]

3.2.5 Νανοσωματίδια MgO σε σχήμα λουλουδιού

Αυτού του είδους η μορφολογία, μπορεί να αποκτηθεί μέσω της μεθόδου σύνθεσης καύσης, αλλά και υδροθερμικών μεθόδων, ωστόσο αποκτούν διαφορετική μορφή. Συγκεκριμένα, η σύνθεση μέσω της υδροθερμικής (ή solvothermal) μεθόδου, αποκτούν μορφή τριανταφύλλου. Ο μηχανισμός πίσω από αυτή την μορφολογία είναι ο εξής. Αρχικά, δημιουργούνται θερμά σημεία, που αποτελούν κέντρα έναρξης αντίδρασης στο διάλυμα, λόγω της θέρμανσης. Επιπρόσθετα, τα σημεία αυτά, χρησιμεύουν ως κινητήρια δύναμη για τη δημιουργία πολλών μικρών κρυσταλλιτών $Mg(OH)_2$. Λόγω της υψηλής επιφανειακής ενέργειας των αρχικών κρυσταλλιτών, συσσωρεύονται κατά μήκος ενός κρυσταλλικού επιπέδου, έτσι ώστε να ελαχιστοποιήσουν την επιφανειακή τους ενέργεια, με τέτοιο προσανατολισμό, που φαίνονται ως πέταλα. Στη συνέχεια, τα πέταλα αυτά. Υφίστανται τυχαία αυτοσυναρμολόγηση κατά τη διαδικασία της ωρίμανσης του διαλύματος, και έτσι δημιουργείται η μορφολογία ενός λουλουδιού. Σημειώνεται επίσης, πως η χρήση της αιθανόλης ως διαλύτη, παρέχει ένα περισσότερο ευνοϊκό περιβάλλον για την πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη της μορφολογίας νανο – λουλουδιού.

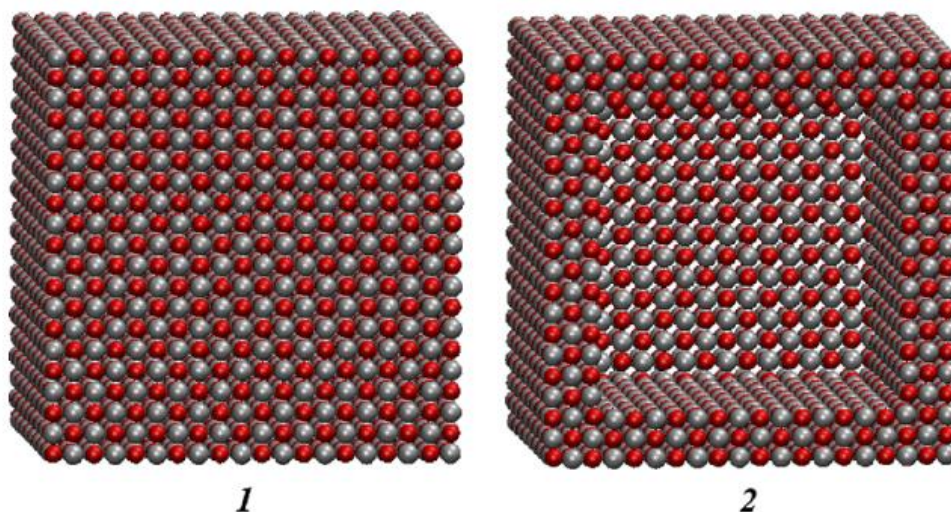
Από την άλλη, στην περίπτωση της μεθόδου της συμβατικής καύσης, το μείγμα της αντίδρασης θερμαίνεται από την επιφάνεια προς το εσωτερικό, με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση της θερμοκρασίας, γι' αυτό και διασπείρονται περισσότερο στην επιφάνεια. Η πρόδρομη ουσία του μαγνησίου, καίγεται και μετατρέπεται προς MgO. Ο παρατεταμένος χρόνος αντίδρασης, ευνοεί την ανάπτυξη των κόκκων στη φάση του όγκου και την διαφυγή των αέριων προϊόντων που σχηματίζονται μαζί με το MgO, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται δομές που μοιάζουν με φύλλα. Τέλος, φαίνεται πως με αυτή τη μέθοδο, σχηματίζονται μεγαλύτεροι κρύσταλλοι από αυτούς της υδροθερμικής μεθόδου [17].



Εικόνα (3.7): Αναλυτική εικόνα από FESEM, νανοϋλικών σε σχήμα λουλουδιού, που παρασκευάστηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου (αριστερά), και μέσω της μεθόδου καύσης (δεξιά) [17]

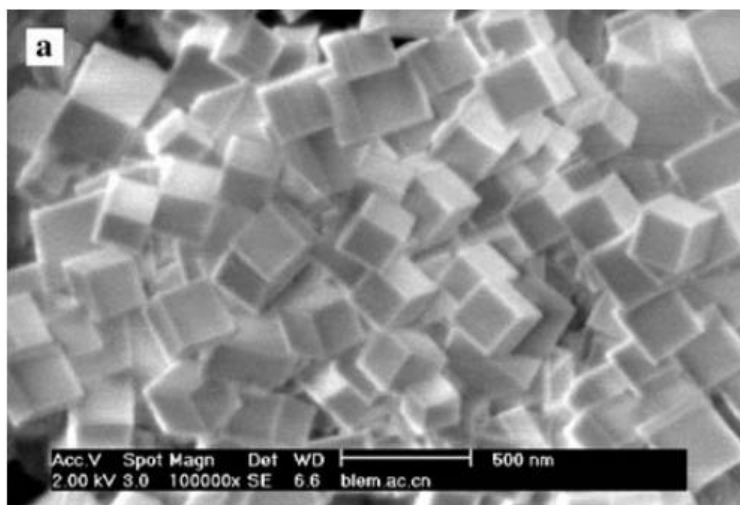
3.2.6 Νανοκύβιοι MgO

Μία ακόμη ενδιαφέρουσα μορφολογία των νανοϋλικών MgO που μπορεί να αναπτυχθεί, είναι αυτή των νανοκύβων, η οποία έχει τρισδιάστατη δομή και μπορεί να παρομοιαστεί με την κρυσταλλική δομή του χλωριούχου νατρίου (Na – Cl). Για την κρυσταλλική, μη – πολική μορφολογία των MgO, ο σχηματισμός φύλλων στο επίπεδο (100), είναι θερμοδυναμικά σταθερότερος, αφού σχηματίζονται επίπεδα με τη χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια. Έτσι, κατασκευάζονται μονολιθικοί και κοίλοι νανοκύβιοι MgO, αποτελούμενοι από έξι ισοδύναμες (100) όψεις. Ο αριθμός των μορίων που αποτελούν το νανοκύβιο, ποικίλει και μπορεί να φτάσει ακόμη και τα 10 000 μόρια, ενώ για τους κοίλους νανοκύβους, ο αριθμός των μορίων, εξαρτάται από τα «τοιχώματα» του. Στην εικόνα (7), παρουσιάζονται οι δομές των νανοκύβων και των κοίλων νανοκύβων. Σημειώνεται πως, η σταθερότερη μορφολογία, είναι αυτή των «γεμισμένων» κύβων, ενώ για τους κοίλους, η σταθερότητά τους αυξάνεται, με αύξηση των μορίων των τοιχωμάτων τους [14].



Εικόνα (3.8): Σχηματική αναπαράσταση νανοκύβων MgO, πλήρως γεμισμένοι (1) και κοίλοι κύβιοι (2) [14]

Ο Daniel Thomele και οι συνεργάτες του, συνέθεσαν νανοκοίβους MgO, μέσω της χημικής σύνθεσης ατμών, μέσω της οποίας δίνεται η δυνατότητα για ελεγχόμενη εξάτμιση και επακόλουθη οξείδωση των μετάλλων, υπό μειωμένες πιέσεις. Οι νανοκύβιοι παρασκευάζονται υπό υψηλή θερμοκρασία, και άνυδρη οξειδωτική ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να αποκτούν μία τυπική κυβική μορφολογία, με σκοπό την πιο συμφέρουσα θερμοδυναμικά σταθερή επιφάνεια. Επίσης, αναφέρουν πως, η κυβική μορφολογία, όπως και οι υπόλοιπες, εξαρτάται από τη ποσότητα του νερού, κατά τη σύνθεση των νανοϋλικών, αλλά και με τον τρόπο που εισάγεται στην πειραματική διαδικασία, δηλαδή εάν υπάρχουν υδρατμοί, ή εμβάπτιση σε υγρό νερό [28].



Εικόνα (3.9): Αναλυτική εικόνα SEM, νανοκύβων MgO , που παρασκευάστηκαν μέσω άμεσης αντίδρασης αερίων [15]

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3^ο)

- [1] Mohamed Charif Benalia, Leila Youcef, Mohamed Ghrissi Bouaziz, Samia Achour, Hayet Menasra, "Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater by Chemical Precipitation: Mechanisms and Sludge Characterization," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 45, pp. 5587-5599, 2022.
- [2] Wei Wang, Xueliang Qiao, Jianguo Chen, Haijun Li, "Facile synthesis of magnesium oxide nanoplates via chemical precipitation," *Materials Letters*, vol. 61, pp. 3218-3220, 2007.
- [3] Wei Guo, Hongfei Lin, Hongxiang Zhu, Ming Lei, Jinpeng Feng, "Preparation and application of magnesium oxide nanoparticles for superiorly fluoride removal," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 960, no. 170935, pp. 1-15, 2023.
- [4] V. Karthikeyan, S. Dhanapandian, C. Manoharan, "Characterization And Antibacterial Behavior of MgO-PEG Nanoparticles Synthesized via Co-Precipitation Method," *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, vol. 70, pp. 1-9, 2016.
- [5] Sreekanth Rajagopalachar, Jayadev Pattar, Sikandar Mulla, "Synthesis and characterization of plate like high surface area MgO nanoparticles for their antibacterial activity against *Bacillus cereus* (MTCC430) and *Pseudomonas aeruginosa* (MTCC 424) bacterias," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 144, no. 109907, pp. 1-9, 2022.
- [6] Amr Fouda, Saad El-Din Hassan, Ebrahim Saied, Mohammed F. Hamza, "Photocatalytic degradation of real textile and tannery effluent using biosynthesized magnesium oxide nanoparticles (MgO-NPs), heavy metal adsorption, phytotoxicity, and antimicrobial activity," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 105346, pp. 1-15, 2021.
- [7] B Deepa, V Rajendran, "Investigation of organic solvents assisted nano magnesium oxide nanoparticles and their structural, morphological, optical and antimicrobial performance," *Materials Research Express*, vol. 5, no. 015033, pp. 1-9, 2018.
- [8] Mahendra Chinthala, Akash Balakrishnan, Pavithra Venkataraman, V. Manaswini Gowtham, Rajesh Kumar Polagani, "Synthesis and applications of nano-MgO and composites for medicine, energy, and environmental remediation: a review," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 19, pp. 4415-4454, 2021.
- [9] Xingfu SONG, Shuying SUN, Dengke ZHANG, Jin WANG, Jianguo YU, "Synthesis and characterization of magnesium hydroxide by batch reaction crystallization," *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 5, no. 4, pp. 416-421, 2011.

- [10] K. Chandra Sekhara Reddy, K.M. Sathish Kumar, L.S. Reddy Yadav, "Synthesis and characterization of magnesium oxide nanoparticles using combustion method to study the fuel properties," *Materials Today: Proceeding*, vol. 49, pp. 797-800, 2022.
- [11] Mehdi Kheradmandfard, Seyed Farshid Kashani-Bozorg, Mohammad Reza Barati, Sara Sarfarazijami, "A novel strategy for fast and facile synthesis of bioactive bredigite nanoparticles using microwave-assisted method," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 25, pp. 1735-1747, 2023.
- [12] Ahmed gamal El-Shamy, "Synthesis of new magnesium peroxide (MgO₂) nano-rods for pollutant dye removal and antibacterial applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 243, no. 122640, pp. 1-14, 2020.
- [13] Qing Yang, Jian Sha, Lei Wang, Jun Wang, Deren Yang, "MgO nanostructures synthesized by thermal evaporation," *Materials Science and Engineering C*, vol. 26, pp. 1097-1101, 2006.
- [14] Andrey N. Enyashin, Alexandr L. Ivanovskii, "Structural, thermal properties and stability of monolithic and hollow MgO nanocubes: Atomistic simulation," *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 822, pp. 28-32, 2007.
- [15] M.Zhao, X.L.Chen, X.N.Zhang, L.Dai, J.K.Ijan, Y.P.Xu, "Growth and morphologies of one- and three-dimensional MgO nanostructures," *Applied Physics A Materials Science & Processing*, vol. 79, pp. 429-431, 2004.
- [16] Narottom Sutradhar, Apurba Sinhamahapatra, Sandip Kumar Pahari, Provas Pal, Hari C. Bajaj, Indrajit Mukhopadhyay, and Asit Baran Panda, "Controlled Synthesis of Different Morphologies of MgO and Their Use as Solid Base Catalysts," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 115, pp. 12308-12316, 2011.
- [17] Satti Venu Gopala Kumari, Kannan Pakshirajan, G. Pugazhenti, "Synthesis and characterization of MgO nanostructures: A comparative study on the effect of preparation route," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 294, no. 127036, pp. 1-14, 2023.
- [18] Yongfen Zhang, Mingzhen Ma, Xinyu Zhang, Baoan Wang, Riping Liu, "Synthesis, characterization, and catalytic property of nanosized MgO flakes with different shapes," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 590, pp. 373-379, 2014.
- [19] Chu-Yun Hsiao, Wei-Min Li, Kuo-Shin Tung, Chuan-Feng Shih, Wen-Dung Hsu, "Synthesis and application of magnesium oxide nanospheres with high surface area," *Materials Research Bulletin*, vol. 47, pp. 3912-3915, 2012.
- [20] Somayeh Farhang Dehghan, Farideh Golbabaei, Bozorgmehr Maddah, Masoud Latifi, Hamid Pezeshk, Mahdi Hasanzadeh, Farhang Akbar-Khanzadeh, "Optimization of electrospinning

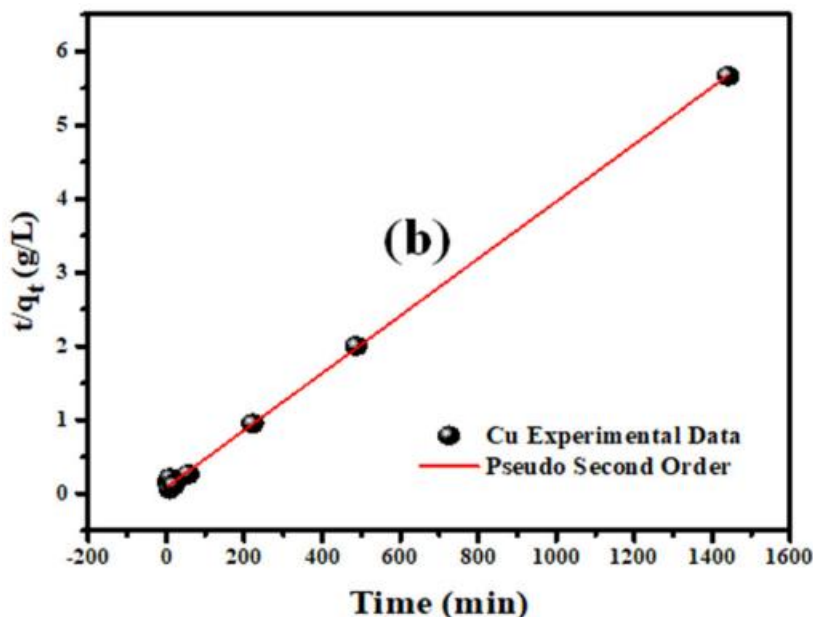
parameters for polyacrylonitrile-MgO nanofibers applied in air filtration," *JOURNAL OF THE AIR & WASTE MANAGEMENT ASSOCIATION*, vol. 66, no. 9, pp. 912-921, 2016.

- [21] M.M.M.G. Prasanga Gayanath Mantilaka, Rangika T. De Silva, Samantha P. Ratnayake, Gehan Amaratunga, K.M. Nalin de Silva, "Photocatalytic activity of electrospun MgO nanofibres: Synthesis, characterization and applications," *Materials Research Bulletin*, vol. 99, pp. 204-210, 2018.
- [22] J.P. Dhal, M. Sethi, B.G. Mishra, G. Hota, "MgO nanomaterials with different morphologies and their sorption capacity for removal of toxic dyes," *Materials Letters*, vol. 141, pp. 267-271, 2015.
- [23] Qing Yang, Jian Sha, Lei Wang, Youwen Wang, Xiangyang Ma, Jun Wang, Deren Yang, "Synthesis of MgO nanotube bundles," *INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING Nanotechnology*, vol. 15, pp. 1004-1008, 2004.
- [24] Liang Chen, Can Xu, Xiao-Fang Zhang, Tao Zhou, "Raman and infrared-active modes in MgO nanotubes," *Physica E*, vol. 41, pp. 852-855, 2009.
- [25] G. Bilalbegović, "Structural and electronic properties of MgO nanotube clusters," *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 70, no. 045407, pp. 1-6, 2004.
- [26] Xiaoqing Xu, Weiqi Wang, Lu Lu, Jingzheng Zhang, Jia Luo, "Magnesium oxide nanotube as a promising material for detection of methamphetamine drug: theoretical study," *Journal of Molecular Modeling*, vol. 28, no. 150, pp. 1-8, 2022.
- [27] Monira G. Ghoniem, Mohamed Ali Ben Aissa, Fatima Adam Mohamed Ali, Mohamed Khairy, "Efficient and Rapid Removal of Pb(II) and Cu(II) Heavy Metals from Aqueous Solutions by MgO Nanorods," *Inorganics*, vol. 10, no. 256, pp. 1-15, 2022.
- [28] Daniel Thomele, Stefan O. Baumann, Johannes Schneider, Andreas K. Sternig, Sarah Shulda, Ryan M. Richards, Thomas Schwab, Gregor A. Zickler, Gilles R. Bourret and Oliver Diwald, *Crystal Growth and Design*, vol. 21, pp. 4674-4682, 2021.

Κεφάλαιο 4:

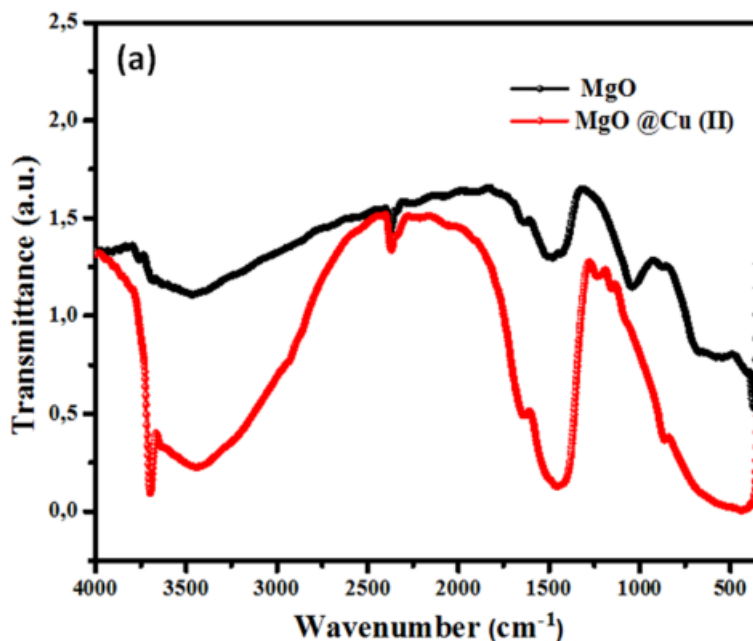
Επισκόπηση βιβλιογραφίας – Case study

Αναμφισβήτητα, οι ημιαγωγοί των νανοϋλικών, έχουν απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα, και ιδιαίτερα τα νανοϋλικά των οξειδίων των μετάλλων, όπως το οξείδιο του μαγνησίου, κυρίως στον τομέα της απομάκρυνσης ρύπων, όπως βαρέα μέταλλα, από τα υδατικά διαλύματα. Συγκεκριμένα, οι Mukhtar Ismail et al. παρασκεύασαν νανოსωματίδια MgO, μέσω της θερμικής πυρόλυσης του ανθρακικού μαγνησίου, $MgCO_3$. Ερεύνησαν, την χρήση των νανოსωματιδίων MgO, στην απομάκρυνση ιόντων χαλκού Cu^{2+} , από υδατικά διαλύματα, μέσω της προσρόφησης. Χρησιμοποίησαν 10mg νανοςωματιδίων MgO και 25mL υδατικού διαλύματος χαλκού, με εύρος συγκεντρώσεων 5 – 200 ppm και χρόνο επαφής από 5 λεπτά έως 24 ώρες. Μεταξύ άλλων μοντέλων ισόθερμης ισορροπίας, όπως Freundlich και Temkin, κατέλειξαν πως η ισόθερμη Langmuir έχει τον μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης, $R^2 = 0.9960$, υποδηλώνοντας την καλύτερη συσχέτιση της ισόθερμης Langmuir με τα πειραματικά τους αποτελέσματα. Παράλληλα, κατέλειξαν στο συμπέρασμα, μέσω των πειραματικών τους μετρήσεων, πως ο βέλτιστος χρόνος επαφής, στον οποίο η προσρόφηση των σωματιδίων γίνεται μέγιστη, είναι στα 26.7 λεπτά. Έπειτα, μελέτησαν τα κινητικά μοντέλα της προσρόφησης ώστε να προσδιορίσουν την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης. Αυτά ήταν η κινητική ψευδο – πρώτης τάξης, ψευδο – δεύτερης τάξης, το κινητικό μοντέλο Elovich, καθώς και το κινητικό μοντέλο της ενδομοριακής διάχυσης. Η μεγαλύτερη συσχέτιση με τα πειραματικά τους δεδομένα, ήταν με την κινητική προσρόφησης ψευδο – δεύτερης τάξης, με συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.9997$.



Εικόνα (4.1): Διάγραμμα κινητικής ψευδο – δεύτερης τάξης για την προσρόφηση χαλκού(II) σε νανοσωματίδια MgO [1]

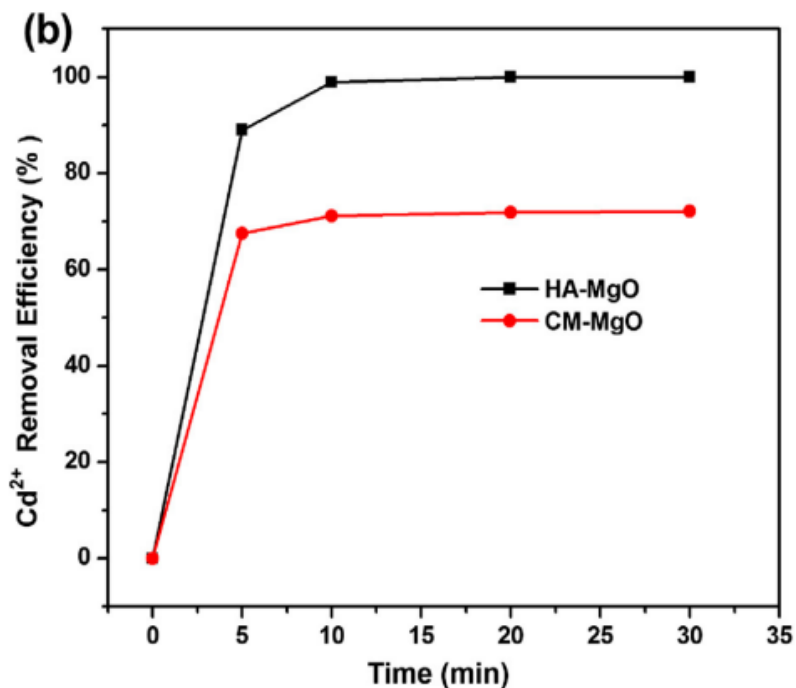
Έπειτα, μέσω της μεθόδου ανάλυσης FTIR, μελετήθηκαν τα φάσματα των καθαρών νανοσωματιδίων MgO, αλλά και των νανοσωματιδίων μαζί με τα ιόντα χαλκού και αναλύθηκαν οι κορυφές τους [1].



Εικόνα (4.2): Φάσμα FTIR νανοσωματιδίων MgO, πριν την αντίδραση (μαύρη καμπύλη) και των νανοσωματιδίων μετά την αντίδραση, αφού έχουν προσροφηθεί τα ιόντα χαλκού (κόκκινη γραμμή) [1]

Σε μία άλλη μελέτη, των Yuncheng Cai et al. αναλύθηκε η χρήση των νανοσωματιδίων MgO, για την ταυτόχρονη αδρανοποίηση των βακτηρίων και την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Σε αυτή την μελέτη, τα νανοσωματίδια MgO, παρασκευάστηκαν μέσω της μεθόδου Sol – Gel, όπου χρησιμοποιήθηκε εξαένυδρο νιτρικό μαγνήσιο $Mg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ως πρόδρομη ένωση του μαγνησίου, κιτρικό οξύ και χλωριούχο νάτριο. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα καδμίου και βακτηρίου E. Coli, για την πειραματική διαδικασία. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν 10mg νανοσωματιδίων MgO και 100mL διαλύματος καδμίου ή μόλυβδου αντίστοιχα, συγκεντρώσεων 50ppm. Από τα πειραματικά τους αποτελέσματα, η απομάκρυνση του καδμίου από το υδατικό διάλυμα έλαβε χώρα μέσα στα πρώτα 10 λεπτά, ενώ έπειτα σταθεροποιήθηκε. Για χάρη συγκρίσεως, στο παρόν πείραμα, χρησιμοποιήθηκε και συμβατικό οξειδίο του μαγνησίου, ώστε να μπορεί να συγκριθεί η απόδοση του, με αυτή των νανοσωματιδίων. Από τα αποτελέσματα, φάνηκε πως πράγματι, η χρήση νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου, έναντι συμβατικού οξειδίου του μαγνησίου, είχε μεγαλύτερη απόδοση στην απομάκρυνση των

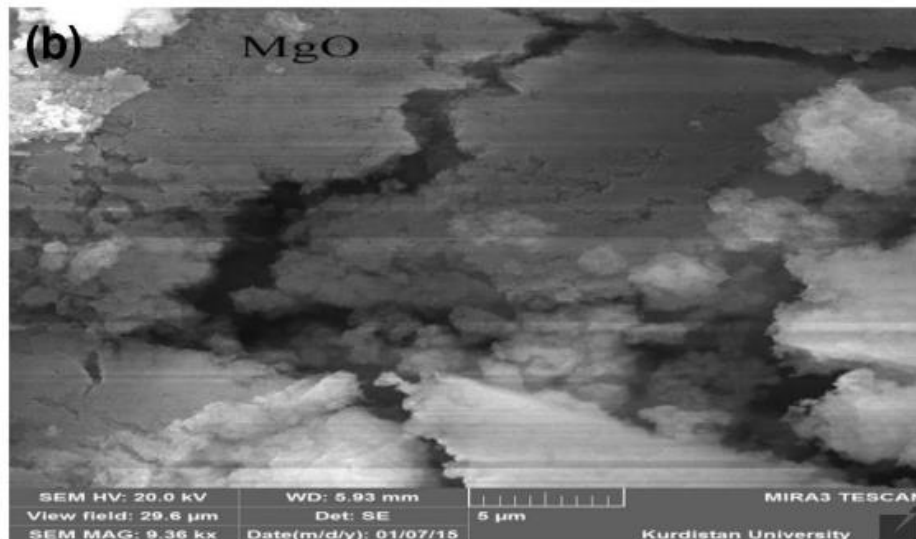
iónτων καδμίου, με τον χρόνο να μην συμβάλει ιδιαίτερα στην περαιτέρω προσρόφηση του βαρέως μετάλλου, στην περίπτωση του δεύτερου [2].



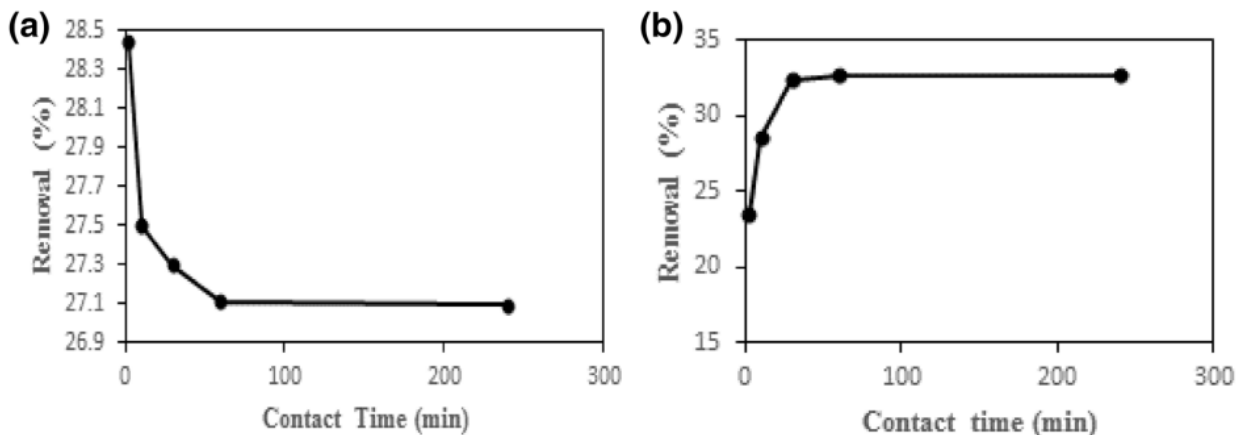
Εικόνα (4.3): Καμπύλη απομάκρυνσης ιόντων καδμίου με χρήση νανοσωματιδίων MgO (μαύρη καμπύλη) και συμβατικού MgO (κόκκινη καμπύλη) [2]

Οι Soheil Seif et al. μελέτησαν την απομάκρυνση ιόντων χρωμίου, Cr^{3+} , από υδατικά διαλύματα, χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια MgO, τα οποία είχαν ραβδόμορφο σχήμα και μέση διάμετρο 26.1nm, αλλά και νανοσωματίδια μοντμοριλλονίτη. Μέσω των πειραματικών αποτελεσμάτων, φάνηκε πως, χρησιμοποιώντας 1.25mg νανοσωματιδίων MgO και 25mL υδατικού διαλύματος χρωμίου, διαφόρων συγκεντρώσεων, με την μεγαλύτερη να είναι 100mg/L. Σε αυτή την περίπτωση, μελετήθηκαν οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich, με συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.9508$ και $R^2 = 0.9948$. Επομένως, στην παρούσα μελέτη, η ισόθερμη Freundlich ανταποκρινόταν καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα, ωστόσο επιλέχθηκε η ισόθερμη Langmuir, γιατί εξήγαγε καλύτερα αποτελέσματα για τα νανοσωματίδια του μοντμοριλλονίτη. Αναφορικά με την κινητική ισορροπίας προσρόφησης, εξετάστηκαν οι περιπτώσεις ψευδο – πρώτης και ψευδο – δεύτερης τάξης, στην μέγιστη συγκέντρωση διαλύματος χρωμίου, με την δεύτερη να προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα, με συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.99$. Η σύγκριση των δύο ειδών νανοσωματιδίου (MgO και μοντμοριλλονίτη), έδειξε την τεράστια διαφορά στην απόδοση των δύο, όσον αφορά την προσρόφηση του χρωμίου, τονίζοντας την φανταστική αποτελεσματικότητα των νανοσωματιδίων MgO, από τα υδατικά διαλύματα. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των

νανοσωματιδίων MgO, η προσρόφηση των ιόντων χρωμίου, έφτασε στην μέγιστη τιμή σε 30 λεπτά, ενώ στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη, η ισορροπία επήλθε στα 60 λεπτά, με μικρότερη ποσοστιαία απομάκρυνση από αυτή, του MgO (σχήμα (Εικόνα 4.4)) [3].



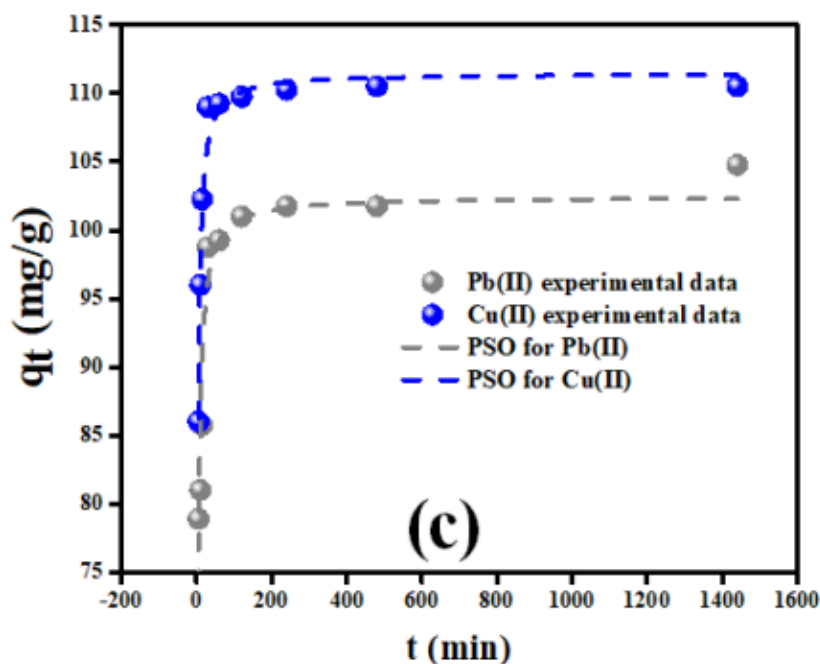
Εικόνα(4.4): Ανάλυση SEM νανοράβδων MgO [3]



Εικόνα(4.5): Καμπύλη απομάκρυνσης ιόντων χρωμίου, με χρήση μοντμοριλλονίτη (a) και νανοσωματιδίων MgO(β) [3]

Οι Monira G. Ghoniem et al. ερεύνησαν την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, όπως μόλυβδου και χαλκού, από υδατικά διαλύματα, με χρήση νανοράβδων MgO. Οι νανοράβδοι, παρασκευάστηκαν μέσω της μεθόδου της κατακρήμνισης, και χρησιμοποιήθηκαν νιτρικό μαγνήσιο, ως πρόδρομη ουσία του μαγνησίου και υδροξείδιο του αμμωνίου. Για την μελέτη των κινητικών μοντέλων προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα χαλκού και μόλυβδου, αρχικής συγκέντρωσης 100ppm και 100mg νανοράβδων MgO. Μελετήθηκαν λοιπόν, τα μοντέλα ψευδο –

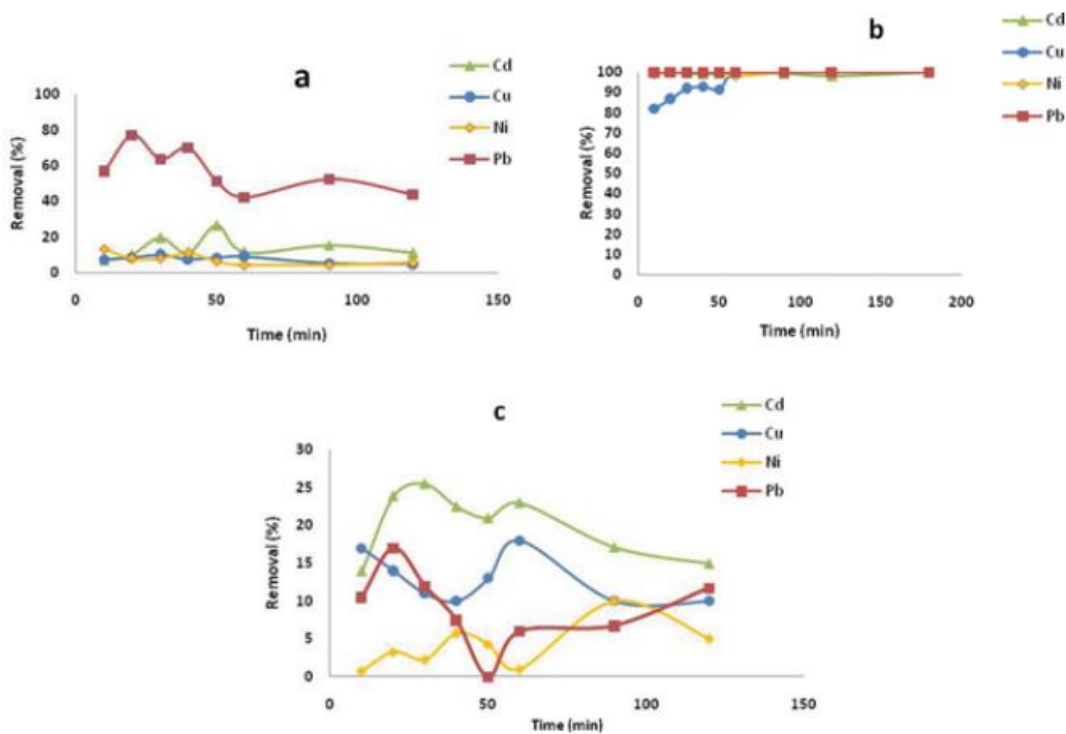
πρώτης και ψευδο – δεύτερης τάξης, καθώς και το μοντέλο ενδομοριακής διάχυσης. Και για τα δύο είδη βαρέων μετάλλων, το μοντέλο ψευδο – δεύτερης τάξης, με συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.941$ και $R^2 = 0.953$, για την περίπτωση ιόντων χαλκού και μόλυβδου αντίστοιχα. Για τις εξισώσεις ισόθερμων προσρόφησης, μελετήθηκαν οι Langmuir και η Freundlich, οι οποίες στην περίπτωση του χαλκού είχαν ακριβώς την ίδια αντιστοιχία με τα πειραματικά αποτελέσματα, με συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.992$ και για τις δύο, ενώ στην περίπτωση του μόλυβδου, τις ισόθερμες προσρόφησης Langmuir και Freundlich, είχε συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.997$ και $R^2 = 0.942$ αντίστοιχα [4].



Εικόνα(4.6): Καμπύλη κινητική προσρόφησης ψευδο – δεύτερης τάξης για μόλυβδο και χαλκό, με χρήση νανοσωματιδίων MgO [4]

Οι Shahriar Mahdavi et al. ερεύνησαν την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, όπως καδμίου, Cd^{2+} , χαλκού, Cu^{2+} , νικελίου, Ni^{2+} , και μόλυβδου, Pb^{2+} , χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια οξειδίων των μετάλλων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν και συγκρίθηκαν μεταξύ τους, το οξείδιο του μαγνησίου, του τιτανίου και αλουμινίου. Για τις κινητικές ισόθερμες προσρόφησης, ερευνήθηκε μόνο η κινητική Freundlich, οι οποία είχε ικανοποιητική εφαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Για την περίπτωση του οξειδίου του μαγνησίου, ο συντελεστής συσχέτισης για τον χαλκό, το κάδμιο και το νικέλιο είναι $R^2 = 0.941$, $R^2 = 0.911$ και $R^2 = 0.942$ αντίστοιχα. Για την κινητική της αντίδρασης, ερευνήθηκε το μοντέλο της ψευδο – πρώτης τάξης. Για τα νανοσωματίδια MgO, ο συντελεστής συσχέτισης για το κάδμιο, τον χαλκό, το νικέλιο και τον μόλυβδο είναι $R^2 =$

0.993, $R^2 = 0.993$, $R^2 = 0.993$ και $R^2 = 0.994$ αντίστοιχα. Η σύγκριση ανάμεσα στα νανοϋλικά οξειδίου του μαγνησίου, οξειδίου του τιτανίου και οξειδίου του αλουμινίου, έδειξε τρανταχτά αποτελέσματα της υπεροχής των νανοσωματιδίων MgO, έναντι στα άλλα είδη νανοσωματιδίων. Στην εικόνα (4.6), απεικονίζονται οι καμπύλες απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων σε συνάρτηση του χρόνου. Και για τα τέσσερα ιόντα βαρέων μετάλλων, η απομάκρυνση τους, χρησιμοποιώντας MgO, ήταν χαρακτηριστικά υψηλότερη, σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια, των άλλων οξειδίων [5].



Εικόνα (4.7): Καμπύλες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων **Cd, Cu, Ni, Pb** με χρήση νανοσωματιδίων οξειδίου του τιτανίου (a), οξειδίου του μαγνησίου MgO, και οξειδίου του αλουμινίου (c) [5]

Οι Mengjie Kuang et al. παρασκεύασαν νανοσφαιρίδια του οξειδίου του μαγνησίου μέσω ξήρανσης με ψεκασμό, σε συνδυασμό με πύρωση, χρησιμοποιώντας οξικό μαγνήσιο, $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, ως πηγή μαγνησίου, με σκοπό την μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των ιόντων μόλυβδου και καδμίου. Ως πηγές του μόλυβδου και του καδμίου, χρησιμοποιήθηκαν τα άλατα $Pb(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ και $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Μελετήθηκαν οι κινητικές ισόθερμης Langmuir και Freundlich. Οι συντελεστές συσχέτισης της ισόθερμης Langmuir, για τα ιόντα μόλυβδου και καδμίου, είναι $R^2 = 0.998$ και $R^2 = 0.976$ αντίστοιχα. Ανάλογα, για την ισόθερμη Freundlich είναι $R^2 = 0.998$ και $R^2 = 0.969$. Επίσης, μελετήθηκε η κινητική προσρόφησης ψευδο – δεύτερης τάξης, και η συντελεστές συσχέτισης είναι 1, πράγμα που σημαίνει πλήρη αντιστοίχιση των πειραματικών αποτελεσμάτων με αυτή την κινητική [6].

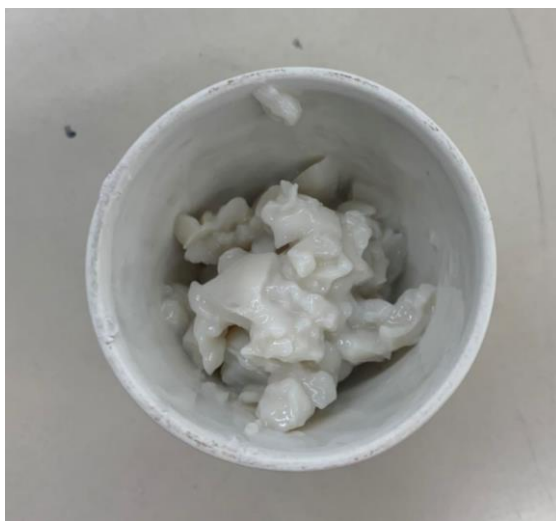
Βιβλιογραφία (κεφάλαιο 4^ο)

- [1] Mukhtar Ismail, Abir Jobara, Hiba Bekouche, Manhal Abd Allateef, Mohamed Ali Ben Aissa, Abueliz Modwi, «Impact of Cu Ions removal onto MgO nanostructures: adsorption capacity and mechanism,» *J Mater Sci: Mater Electron*, τόμ. 33, pp. 12500-12512, 2022.
- [2] Yuncheng Cai, Chenglei Li, Dan Wu, Wei Wang, Fatang Tan, Xinyun Wang, Po Keung Wong, Xueliang Qiao, «Highly active MgO nanoparticles for simultaneous bacterial inactivation and heavy metal removal from aqueous solution,» *Chemical Engineering Journal*, τόμ. 312, pp. 158-166, 2017.
- [3] Soheil Seif, Safar Marof, Shahriar Mahdavi, «Removal of Cr³⁺ ion from aqueous solutions using MgO and montmorillonite nanoparticles,» *Environmental Earth Sciences*, τόμ. 78, αρ. 377, pp. 1-10, 2019.
- [4] Monira G. Ghoniem, Mohamed Ali Ben Aissa, Fatima Adam Mohamed Ali, Mohamed Khairy, «Efficient and Rapid Removal of Pb(II) and Cu(II) Heavy Metals from Aqueous Solutions by MgO Nanorods,» *Inorganics*, τόμ. 10, αρ. 256, pp. 1-15, 2022.
- [5] Shahriar Mahdavi, Mohsen Jalali, Abbas Afkhami, «HEAVY METALS REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING TiO₂, MgO, AND Al₂O₃ NANOPARTICLES,» *Chemical Engineering Communications*, τόμ. 200, pp. 448-471, 2013.
- [6] Mengjie Kuang, Yisheng Shang, Gaoling Yang, Baixiong Liu, Bin Yang, «Facile synthesis of hollow mesoporous MgO spheres via spray-drying with improved adsorption capacity for Pb(II) and Cd(II),» *Environmental Science and Pollution Research*, τόμ. 26, pp. 18825-18833, 2019.

Κεφάλαιο 5: Πειραματικό Μέρος

5.1. Σύνθεση σκόνης MgO

Η μέθοδος της σύνθεσης των νανοσωματιδίων MgO, διεξήχθη σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε από τους V. Karthikeyan et al. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της κατακρήμνισης, με πρόδρομη ένωση του μαγνησίου, το εξαένυδρο νιτρικό μαγνήσιο, $Mg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 0.2M. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια, υδροξείδιο του νατρίου, NaOH 1M, και απιονισμένο νερό του εργαστηρίου. Σε 80mL απιονισμένου νερού, διαλύθηκαν 4.103g άλατος $Mg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, υπό μαγνητική ανάδευση. Έπειτα, παρασκευάστηκαν 80mL διαλύματος καυστικού νατρίου, αναμειγνύοντας 16mL NaOH σε 64mL απιονισμένου νερού. Ενόσω το διάλυμα $Mg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ βρίσκεται υπό μαγνητική ανάδευση, προστίθεται στάγδην το διάλυμα του υδροξειδίου του νατρίου που έχει παρασκευασθεί, έως ότου σχηματιστεί η επιθυμητή λευκή ένωση. Έπειτα, το τελικό διάλυμα αφήνεται σε μαγνητική ανάδευση για 4 ώρες. Στη συνέχεια, και αφού έχει αφεθεί για αρκετές ώρες σε ηρεμία, ώστε να καταβυθιστεί το ίζημα, το περιττό νερό που βρίσκεται στην επιφάνεια, απομακρύνεται. Μετά, το υπόλειμμα φυγοκεντρείται στις 9000 στροφές, για 10 λεπτά, ώστε να συλλεχθεί το λευκό ίζημα που έχει σχηματιστεί, το οποίο είναι το υδροξείδιο του μαγνησίου, το υδροξείδιο του μαγνησίου, $Mg(OH)_2$. Τέλος, το ίζημα πυρολύεται στον φούρνο, για 6 ώρες, σε θερμοκρασία 80°C, και στη συνέχεια για ακόμη 4 ώρες, σε θερμοκρασία 500°C [1]. Μετά την πυρόλυση, συλλέγεται η σκόνη των νανοσωματιδίων MgO.



Εικόνα (5.1): Το ίζημα που έχει συλλεχθεί, μετά την φυγοκέντρωση, και αντιστοιχεί στην ένωση $Mg(OH)_2$

5.2 Χαρακτηρισμός της σκόνης MgO

Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής της σκόνης των νανοσωματιδίων MgO, έγινε με ανάλυση XRD, με χρήση του περιθλασίμετρου ακτίνων X Brucker D8 Advance (Brucker, Germany), που χρησιμοποιεί ακτινοβολία CuK α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) και λειτουργεί σε συνθήκες τάσης 40 kV και ρεύματος 40 mA. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε γωνία 2 θήτα (2θ), χαρακτηριζόμενη από εύρος μεταξύ 20° και 90° και με βήμα μέτρησης ίσο με 0.01° ανά 0.8 sec.

Για την συμπληρωματικό χαρακτηρισμό της κρυσταλλικής δομής των νανοσωματιδίων, χρησιμοποιείται η μέθοδος FTIR, με χρήση του οργάνου FTIR JASCO4200 (Oklahoma City, Oklahoma, United States), εξοπλισμένο με κρύσταλλο Ge, στην περιοχή $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, με ανάλυση 4 cm^{-1} και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η δομή και η μορφολογία των νανοσωματιδίων μελετήθηκαν με τη μέθοδο FESEM, με το όργανο ανάλυσης FEI Nova NanoSEM 230, Hillsboro, Oregon (USA).

Οι τιμές του ενεργειακού διάκενου (E_g) εκτιμήθηκαν με χρήση φασματομέτρου υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) (Jasco UV/Vis/NIR Model name V-770, Interlab, Athens, Greece), εξοπλισμένο με σφαίρα ολοκλήρωσης, επιτρέποντας έτσι την καταγραφή μετρήσεων διάχυτης ανάκλασης.

Η τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG), είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται για την μελέτη της θερμοκρασιακής σταθερότητας και συμπεριφοράς των νανοσωματιδίων MgO. Για την ανάλυση αυτή, χρησιμοποιήθηκε το όργανο Mettler Toledo TGA/SDTA851e (Columbus, Ohio, USA). Η ανάλυση έγινε στο εύρος θερμοκρασιών $20^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$, με ρυθμό $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της μέσης υδροδυναμικής διαμέτρου και της κατανομής της για τα σωματίδια της σκόνης σε υδατικό διάλυμα. Το προσπίπτον φως διέθετε $\lambda=633 \text{ nm}$, ενώ ορίστηκε γωνία σκέδασης 173° για την καταγραφή της έντασης της σκέδασης (Malvern Zetasizer Nano ZS, Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK).

Για την μελέτη της προσροφητικής ικανότητας της σκόνης, τόσο στο ορατό φάσμα, όσο και στο υπεριώδες, χρησιμοποιείται η μέθοδος ανάλυσης UV – Vis. Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι το Thermo Fisher Scientific Evolution 200 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) και οι μετρήσεις έγιναν στην περιοχή $450 - 650 \text{ cm}^{-1}$ για τον ρύπο της ροδαμίνης B και $270 - 320 \text{ cm}^{-1}$, για τον χαλκό.

Για την μελέτη των φωτονικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων του ημιαγωγού MgO, χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση PL, με χρήση το όργανο φθορισμού LS 45, Perkin Elmer, USA. Η ανάλυση των νανοσωματιδίων έγινε στην περιοχή $200 - 700 \text{ nm}$, με μήκος κύματος διέγερσης τα 203 nm . Για την διεξαγωγή της ανάλυσης, διαλύθηκαν 1.25 mg νανοσωματιδίων MgO σε 25 mL απιονισμένου νερού.

Η ακριβής προσρόφηση, και κατ' επέκταση η απομάκρυνση του χαλκού από το υδατικό διάλυμα, έγινε με εφαρμογή της μεθόδου ανάλυσης ICP – OES, με χρήση του φασματόμετρου διπλής όρασης Optical Emission Spectrometer Perkin Elmer Optima 7000 DV, USA.

5.3 Μελέτη φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας των νανοσωματιδίων MgO

Η αποτελεσματικότητα της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του σύνθετου υλικού $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ υπό την επίδραση ορατής ακτινοβολίας εξετάστηκε αρχικά ως προς την αποδόμηση της χρωστικής Ροδαμίνης Β (RhB), χρησιμοποιώντας 0.005 g της σκόνης νανοσωματιδίων MgO σε 10 mg/L RhB ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, Unlimitecical, Penta-Chemicals Prague, Czech Republic) σε υδατικό διάλυμα (250 mL), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Πριν από κάθε φωτοκαταλυτικό πείραμα (κύκλο), υπερκάθαρο O_2 (99.999%) διοχετευόταν στο υδατικό διάλυμα RhB για 30 λεπτά, προκειμένου να κορεστεί.

Ο φωτοαντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε, περιείχε τέσσερις παράλληλους λαμπτήρες, σε απόσταση 10 cm πάνω από την επιφάνεια των διαλυμάτων νανοσωματιδίων MgO και του εκάστοτε μελετώμενου ρύπου [2]. Οι λαμπτήρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν λαμπτήρες ορατού φωτός 15 W και 900 lumens (OSRAM GmbH, Munich, Germany), με φίλτρο αποκοπής μήκους κύματος $\lambda=400$ nm. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος.

Η φωτοκαταλυτική αποδόμηση της RhB υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας φασματόμετρο Thermo Fisher Scientific Evolution 200 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Η εκτίμηση του λόγου της μετρούμενης απορρόφησης A προς την αρχική απορρόφηση A_0 οδήγησε στην εύρεση του λόγου C/C_0 , όπου C είναι η συγκέντρωση της RhB μετά από ορισμένο χρόνο φωτοκατάλυσης και C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση της RhB σε μήκος κύματος ίσο με 545 nm, το οποίο αποτελεί την κύρια κορυφή απορρόφησης της RhB.

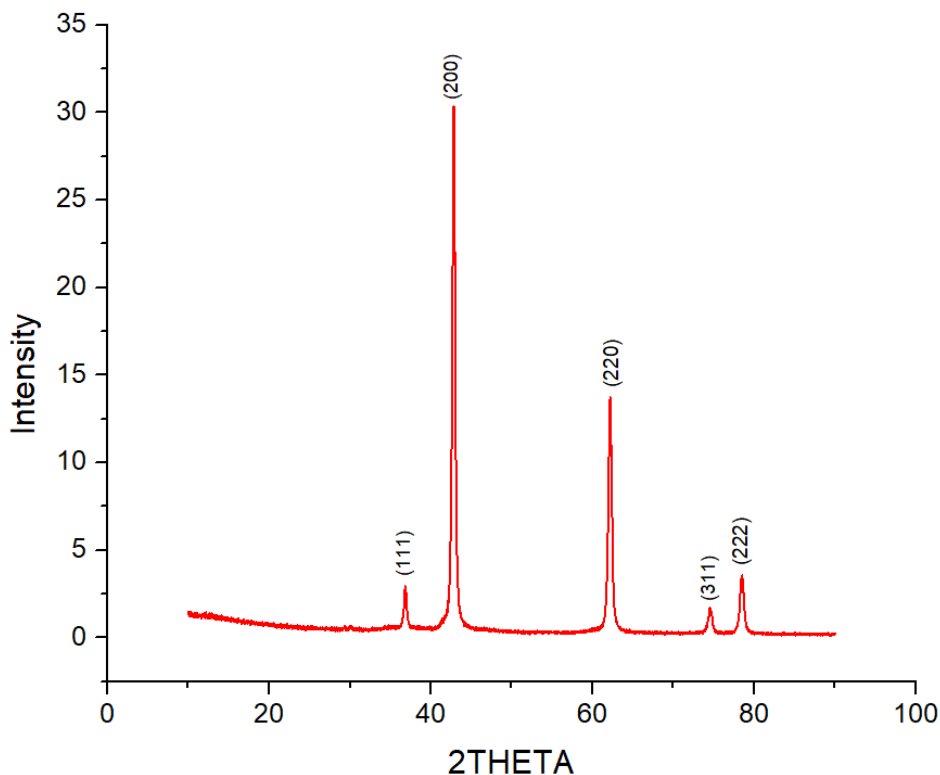
Για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση του χαλκού, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα χαλκού με χρήση του άλατος $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, συγκεντρώσεων 10ppm και 50ppm. Συγκεκριμένα, για την παρασκευή του διαλύματος χαλκού συγκέντρωσης 10ppm, διαλύθηκαν 0.0095g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε 250mL απιονισμένου νερού, ενώ για την παρασκευή του διαλύματος χαλκού 50ppm, διαλύθηκαν 0.0476g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε 250mL απιονισμένου νερού. Η ανάλυση αποδόμησης του χαλκού, έγινε επίσης με χρήση του φασματόμετρου Thermo Fisher Scientific Evolution 200 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), με κορυφές απορρόφησης του χαλκού στα 283nm και 292nm.

5.4 Αποτελέσματα

5.4.1 Χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων MgO

5.4.1.1 Ανάλυση XRD

Το XRD χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της κρυσταλλικότητας της σκόνης των νανοσωματιδίων MgO. Η υψηλότερη κορυφή περίθλασης, η οποία ανιχνεύεται στο διάγραμμα XRD είναι σε γωνία $2\theta = 42.84203^\circ$, που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (200). Οι υπόλοιπες κορυφές εμφανίζονται σε γωνίες $2\theta = 36.94963$, η οποία αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (111), $2\theta = 62.18617$, η οποία αντιστοιχεί σε κρυσταλλικό επίπεδο (220), $2\theta = 74.53638$, σε κρυσταλλικό επίπεδο (311) και σε γωνία $2\theta = 78.51226$, η οποία αντιστοιχεί σε κρυσταλλικό επίπεδο (222). Στην εικόνα (5.2), απεικονίζεται το διάγραμμα XRD, των νανοσωματιδίων MgO.



Εικόνα (5.2): Διάγραμμα XRD νανοσωματιδίων MgO

Το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων των νανοσωματιδίων MgO, υπολογίζονται από την εξίσωση Scherrer (5.1), με $\lambda = 1.5406\text{\AA}$, το μήκος κύματος ακτίνων X, 0.89 είναι η σταθερά του Scherrer, β το πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM) της κορυφής του κρυσταλλικού επιπέδου (200) και θ είναι η γωνία Bragg. Επίσης, με χρήση της εξίσωσης (5.2), υπολογίζεται η πυκνότητα

εξάρθρωσης των νανοσωματιδίων, η οποία υποδηλώνει τις γραμμικές ατέλειες στη δομή του κρυστάλλου, που επηρεάζουν τις ιδιότητες του υλικού. Οι τιμές τους φαίνονται στον Πίνακα 5.1.

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

$$dis. den = \frac{1}{D^2} \quad (5.2)$$

Πίνακας (5.1): Μέσο μέγεθος κρυστάλλου και πυκνότητα ελαττωμάτων, υπολογιζόμενα από τα χαρακτηριστικά της κορυφής που αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (200)

Θέση μέγιστης κορυφής που αντιστοιχεί στο επίπεδο (200) (2θ)	Γωνία που αντιστοιχεί στη μέγιστη κορυφή (κρυσταλλικό επίπεδο (200)) (θ)	Πλάτος μέσου κορυφής FWHM (β)	Μέσο μέγεθος του κρυστάλλου των νανοσωματιδίων (D, nm)	Τυπική απόκλιση	Πυκνότητα ελαττωμάτων
42.84203	21.421015	0.45779	3.22	0.00154	0.0966

Ο δείκτης κρυσταλλικότητας υπολογίστηκε σύμφωνα με την Εξίσωση (5.3). Τα αποτελέσματα του υπολογισμού, φαίνονται στον Πίνακα 5.2.

$$CI\% = \frac{\text{Εμβαδόν όλων των κρυσταλλικών κορυφών}}{\text{Εμβαδόν όλων των κρυσταλλικών και άμορφων κορυφών}} \quad (5.3)$$

Επίσης, οι ενδοπλεγματικές αποστάσεις του κρυστάλλου MgO, υπολογίζονται από τον νόμο Bragg (Εξίσωση 5.4). Τα αποτελέσματα των υπολογισμών, φαίνονται στον Πίνακα 5.3.

$$2d \sin \theta = n\lambda, n = 1 \quad (5.4)$$

Πίνακας (5.2): Δείκτης κρυσταλλικότητας CI (%), και επιφάνεια των κρυσταλλικών κορυφών

Κορυφές	Ολική επιφάνεια κορυφών	Ολική επιφάνεια κορυφών κρυστάλλων και άμορφων κορυφών	Ποσοστό κρυσταλλικότητας CI (%)
(111)	1,23036	42,01784	65,74
(200)	15,12556		
(220)	7,81584		
(311)	1,02883		
(222)	2,42250		

Πίνακας 5.3: Υπολογισμοί *d-spacing* για τη σκόνη MgO

<i>Γωνία Bragg</i>		<i>d-spacing</i> (Å)
2θ	θ	$d_{hkl}=\lambda/(2\sin\theta)$
36,94963	18,47	2,4308
42,84203	21,42	2,1091
62,18617	31,09	1,4916
74,53638	37,27	1,2721
78,51226	39,26	1,2173

Οι δείκτες κρυσταλλικού πλέγματος προσδιορίστηκαν από την εξίσωση (5.5). Σημειώνεται ότι η κυβική κρυσταλλική δομή, επομένως $a = b = c$. Οι τιμές φαίνονται στον Πίνακα 5.4.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.5)$$

Πίνακας (5.4): Δείκτες κρυσταλλικής δομής για το κρυσταλλικό επίπεδο (200)

<i>Δείκτες Miller</i>			<i>d-spacing</i> (Å)	<i>Lat. Const. a</i> (Å)	<i>Lat. Const. b</i> (Å)	<i>Lat. Const. c</i> (Å)
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{hkl}=\lambda/(2\sin\theta)$	$a = 2*d_{hkl}$	$b=a$	$c=a$
2	0	0	2,1091	4,2183	4,2183	4,2183

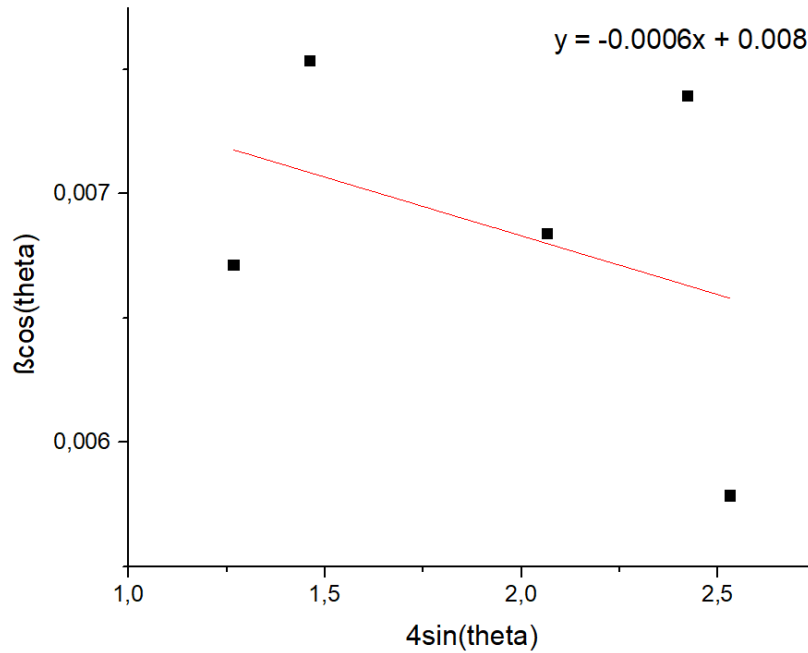
Το διάγραμμα Williamson – Hall είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάλυση των μικροπαραμορφώσεων κρυσταλλικών υλικών και την επικύρωση της παρουσίας της θλιπτικής τάσης. Η Williamson – Hall προσέγγιση εκφράζεται με την Εξίσωση (5.5). Από τις παραμέτρους του διαγράμματος, δύναται να υπολογισθούν το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών, καθώς και η μέση μικρο – παραμόρφωση.

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (5.5)$$

όπου β το πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM), λ το μήκος κύματος των ακτίνων X, θ η γωνία περίθλασης, D το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών και ε είναι η μικρο-παραμόρφωση (micro-strain).

Πίνακας (5.5): Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (D), τιμή FWHM και μέση μικρο-παραμόρφωση (ε) της μελετώμενης σκόνης MgO

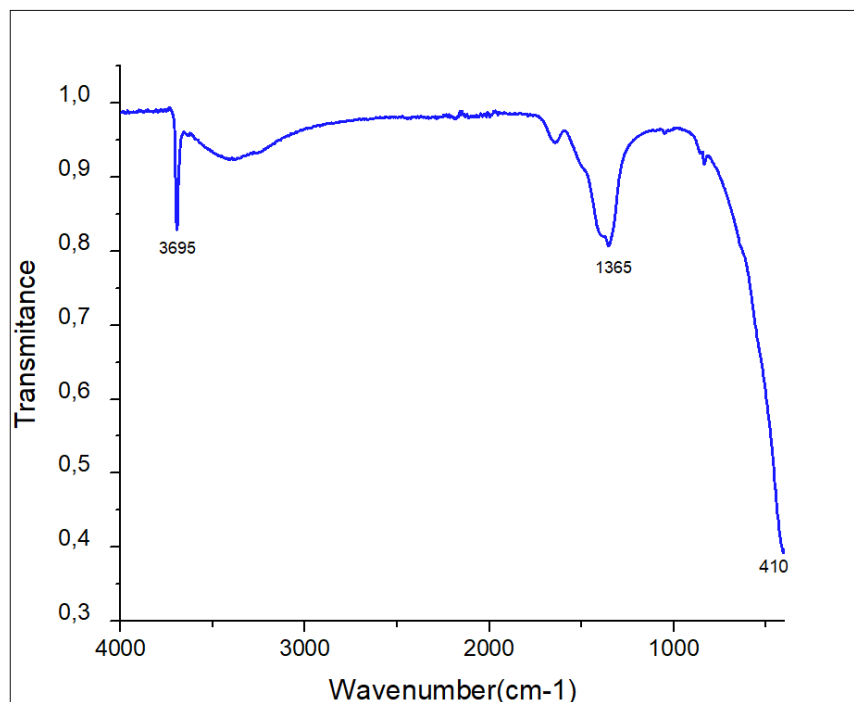
Δείγμα	Μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών (D, nm)	FWHM (β)	Μέση μικρο-παραμόρφωση (ε, x10 ³)
MgO	17.14	0.46379	1.50



Εικόνα (5.3): Διάγραμμα Williamson – Hall

5.1.4.2 Ανάλυση FTIR

Το φάσμα FTIR που εξήχθη από την ανάλυση των νανοσωματιδίων MgO, το οποίο έχει παρασκευαστεί από την μέθοδο της κατακρήμνισης, φαίνεται στην Εικόνα (5.4). Η ανάλυση έγινε στην περιοχή $400 - 4000\text{cm}^{-1}$.



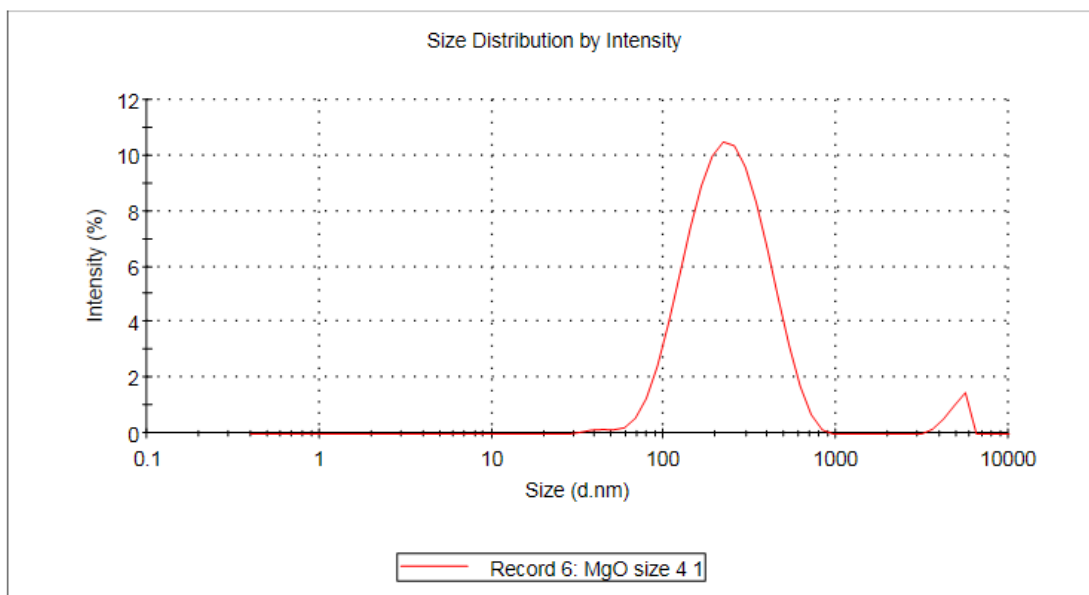
Εικόνα (5.4): Φάσμα ανάλυσης FTIR νανοσωματιδίων MgO

Στο φάσμα, εμφανίζεται οξεία κορυφή στα 3695cm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί στην εκτατική συμπεριφορά των δεσμών ανάμεσα στα άτομα του οξυγόνου και του υδρογόνου, των υδροξυλικών ομάδων που εμφανίστηκαν στην επιφάνεια, λόγω απορρόφησης υγρασίας. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 1365cm^{-1} αντιστοιχεί στην καμπτική δόνηση των μορίων του νερού. Τέλος, η μεγάλη απορρόφηση που εμφανίζεται στα 410cm^{-1} , αποδίδεται στον σχηματισμό δονήσεων Mg – O [3].

5.1.4.3 Ανάλυση DLS

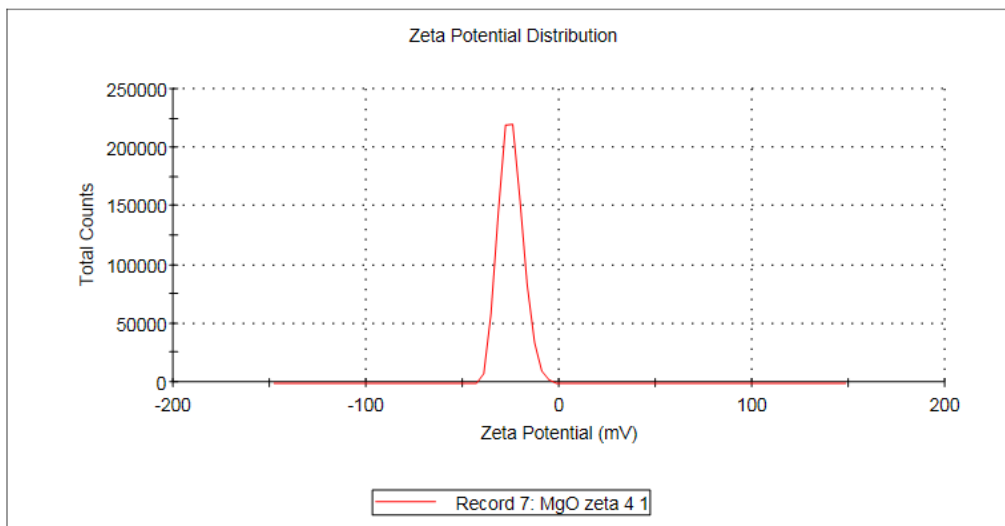
Για τον υπολογισμό του μεγέθους και την κατανομή των νανοσωματιδίων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS). Οι μετρήσεις DLS πραγματοποιήθηκαν σε $\text{pH}=6.67\pm 0.01$. Η κατανομή της υδροδυναμικής ακτίνας σε σχέση με την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός παρουσιάζεται στην Εικόνα (5.5), για τα νανοσωματίδια MgO. Με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης, η υδροθερμική ακτίνα των σωματιδίων βρίσκεται ανάμεσα στα $70 - 800\text{nm}$, με μέση τιμή

να είναι στα 217.6nm. Η τιμή του δείκτη Pdl=0.299, δείχνει μία μέτρια πολυδιασπορά στα μεγέθη των νανοσωματιδίων [4].



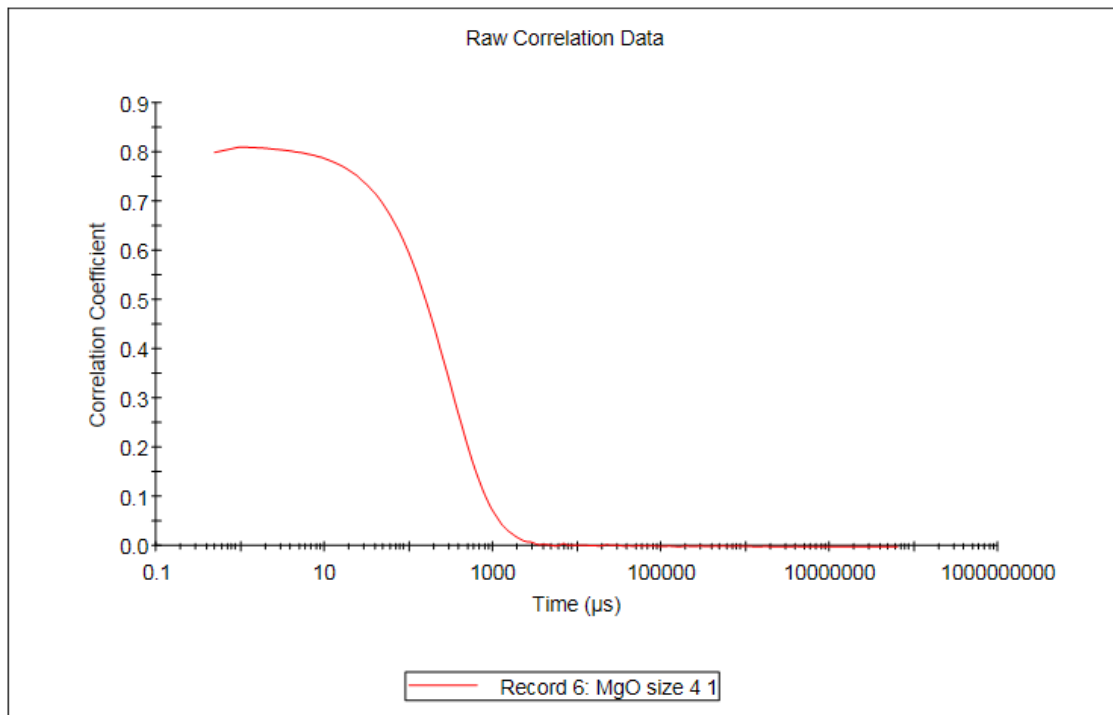
Εικόνα (5.5): Ανάλυση DLS νανοσωματιδίων MgO

Παράλληλα, μετρήθηκε το δυναμικό ζήτα (ζ), εκφράζει την διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων και την σταθερότητα των νανοσωματιδίων. Συγκεκριμένα, η τιμή του δυναμικού ζ είναι -25.1mV, υποδηλώνει ότι τα σωματίδια έχουν μία τάση να συσσωματώνονται και να κατακάθονται. Γενικότερα, υποδηλώνει μία χαμηλότερη σταθερότητα. Το διάγραμμα στην Εικόνα (5.6) φαίνεται η κατανομή του δυναμικού ζ .



Εικόνα (5.6): Δυναμικό ζ νανοσωματιδίων MgO

Συγχρόνως, ο συντελεστής συσχέτισης υπολογίστηκε και δείχνει μία ομαλή μείωση, γεγονός που δείχνει καλή ποιότητα δεδομένων και ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, χωρίς την παρουσία ακαθαρσιών.

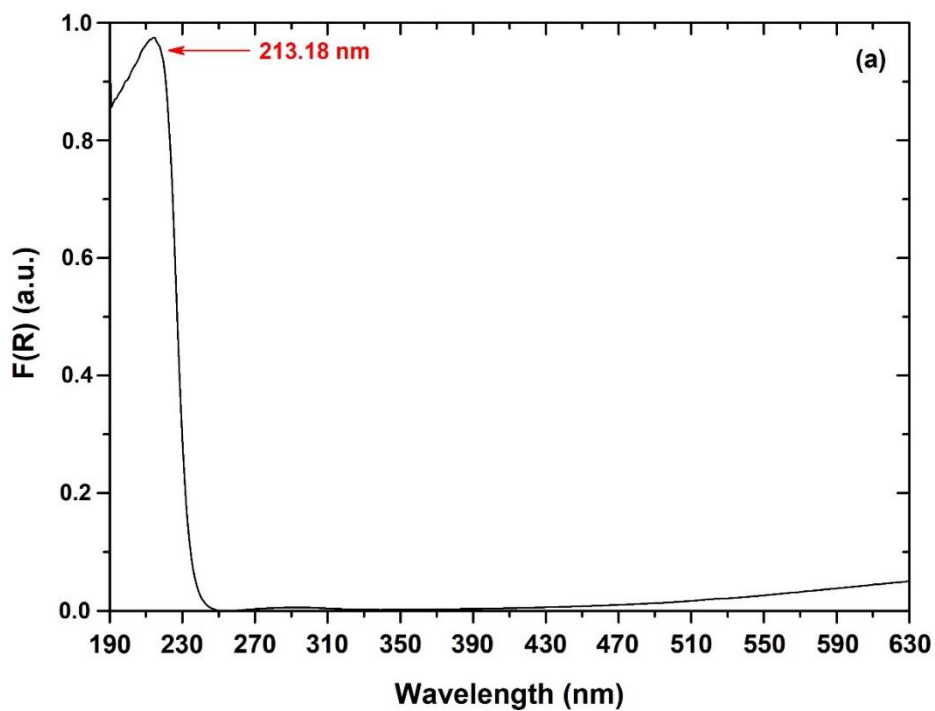


Εικόνα (5.7): Κατανομή συντελεστή συσχέτισης με τον χρόνο των νανοσωματιδίων MgO

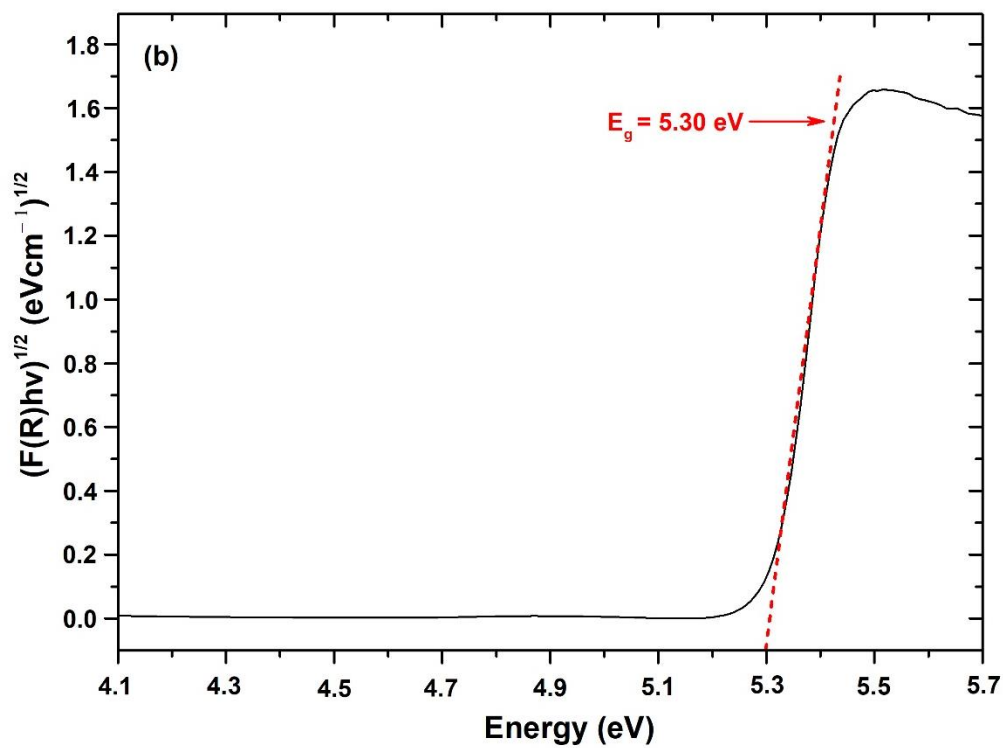
5.1.4.4 Ανάλυση φασματοσκοπίας διάχυτης ανάκλασης UV-Vis (DRS)

Η φασματοσκοπία διάχυτης ανάκλασης UV – Vis, χρησιμοποιήθηκε ώστε να καταγραφεί το φάσμα υπεριώδους – ορατού της σκόνης νανοσωματιδίων MgO, με σκοπό τον προσδιορισμό της ενέργειας διάκενου ζώνης (E_g), παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για την μελέτη της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Η ανάλυση έγινε στην περιοχή $190 - 630\text{cm}^{-1}$. Για την αξιολόγηση της ανάκλασης της σκόνης των νανοσωματιδίων MgO, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Kubelka-Munk (K-M), χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (5.6). Τα ληφθέντα διαγράμματα φαίνονται στην Εικόνα (5.8) και (5.9).

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (5.6)$$



Εικόνα (5.8): Ανάκλαση $F(R)$ ως συνάρτηση του μήκους κύματος για σκόνη νανοσωματιδίων MgO



Εικόνα (5.9): Ενεργειακό διάκενο ζωνών (E_g) της σκόνης νανοσωματιδίων MgO

Από την Εικόνα (5.8) φαίνεται πως η κορυφή απορρόφησης των νανοσωματιδίων MgO, η οποία βρίσκεται στα 213.18nm. Η Εικόνα (5.9) απεικονίζει το ενεργειακό διάκενο E_g των νανοσωματιδίων MgO, χρησιμοποιώντας το μοντέλο K – M, έναντι της ενέργειας με προεκβολή της γραμμικής περιοχής των φασμάτων $(F(R)hv)^{1/2}$ έναντι hv . Το ενεργειακό χάσμα ζώνης (E_g) αξιολογήθηκε μέσω της εξίσωσης του Tauc (Εξίσωση 5.9):

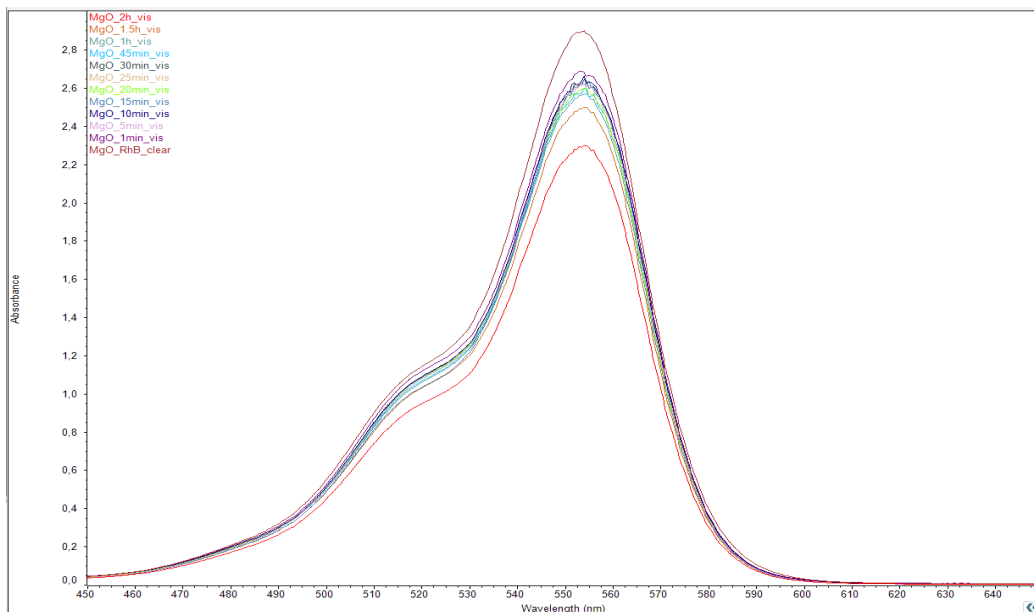
$$ahv = A(hv - E_g)^n \quad (5.7)$$

όπου το E_g αντιπροσωπεύει το ενεργειακό διάκενο, το h αντιστοιχεί στη σταθερά του Planck, το ν είναι η συχνότητα, το a αντιπροσωπεύει τον συντελεστή απορρόφησης και $n = 1/2$.

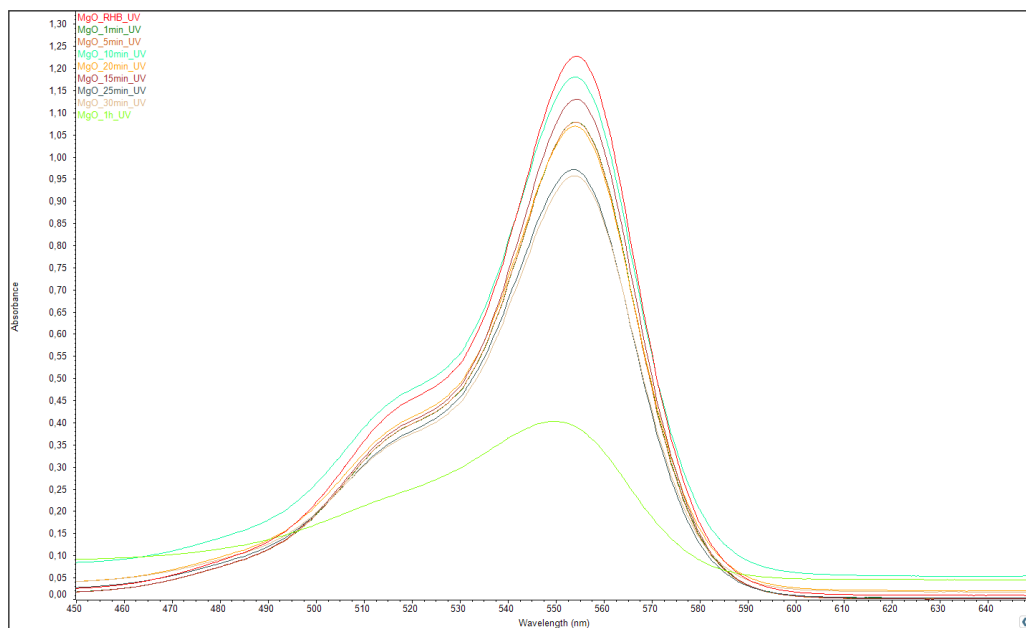
Το ενεργειακό διάκενο της σκόνης των νανοσωματιδίων MgO, που υπολογίστηκε από την Εξίσωση (5.7) είναι ίσο με 5.30eV.

5.1.4.5 Φασματομετρία UV

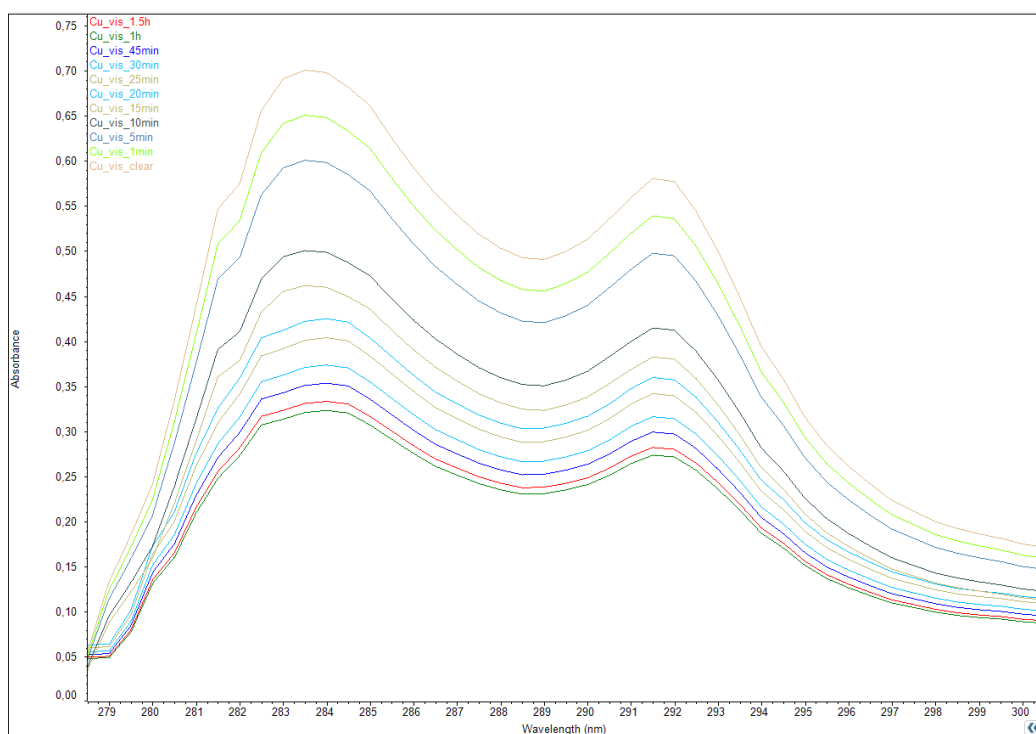
Με χρήση της φασματομετρίας UV, εξετάστηκε σε επιφανειακό επίπεδο, η απορροφητική δραστηριότητα των νανοσωματιδίων MgO. Αρχικά, εξετάστηκε η προσροφητική απόδοση και αποδόμηση του ρύπου της ροδαμίνης B (RhB), με απορρόφηση στα 545nm, και έπειτα εξετάστηκε η αποδόμηση του χαλκού, ο οποίος έχει απορρόφηση στα 285nm και στα 293nm. Η προσροφητική ικανότητα των νανοσωματιδίων MgO, ως προς την RhB, εξετάστηκε τόσο σε φωτοκατάλυση στο ορατό (Εικόνα 5.10), όσο και στο υπεριώδες (Εικόνα 5.11), σε χρόνους 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45,60, 90 και 120 λεπτά. Η απορρόφηση του χαλκού εξετάστηκε μόνο στο ορατό, τόσο για συγκέντρωση 10ppm (Εικόνα 5.12), αλλά και 50ppm (Εικόνα 5.13).



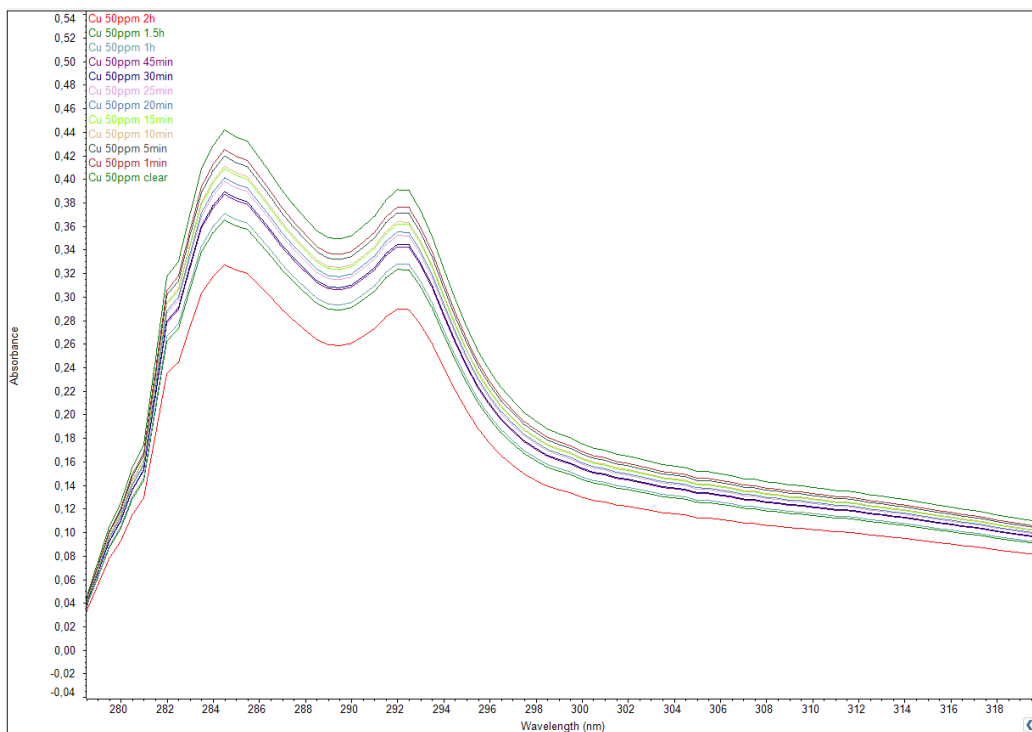
Εικόνα (5.10): Διάγραμμα απορρόφησης RhB σε νανοσωματίδια MgO, σε φωτοκατάλυση στο ορατό



Εικόνα (5.11): Διάγραμμα απορρόφησης RhB σε νανοσωματίδια MgO, σε φωτοκατάλυση στο υπεριώδες



Εικόνα (5.12): Διάγραμμα απορρόφησης χαλκού σε νανοσωματίδια MgO, σε φωτοκατάλυση στο ορατό(10ppm)

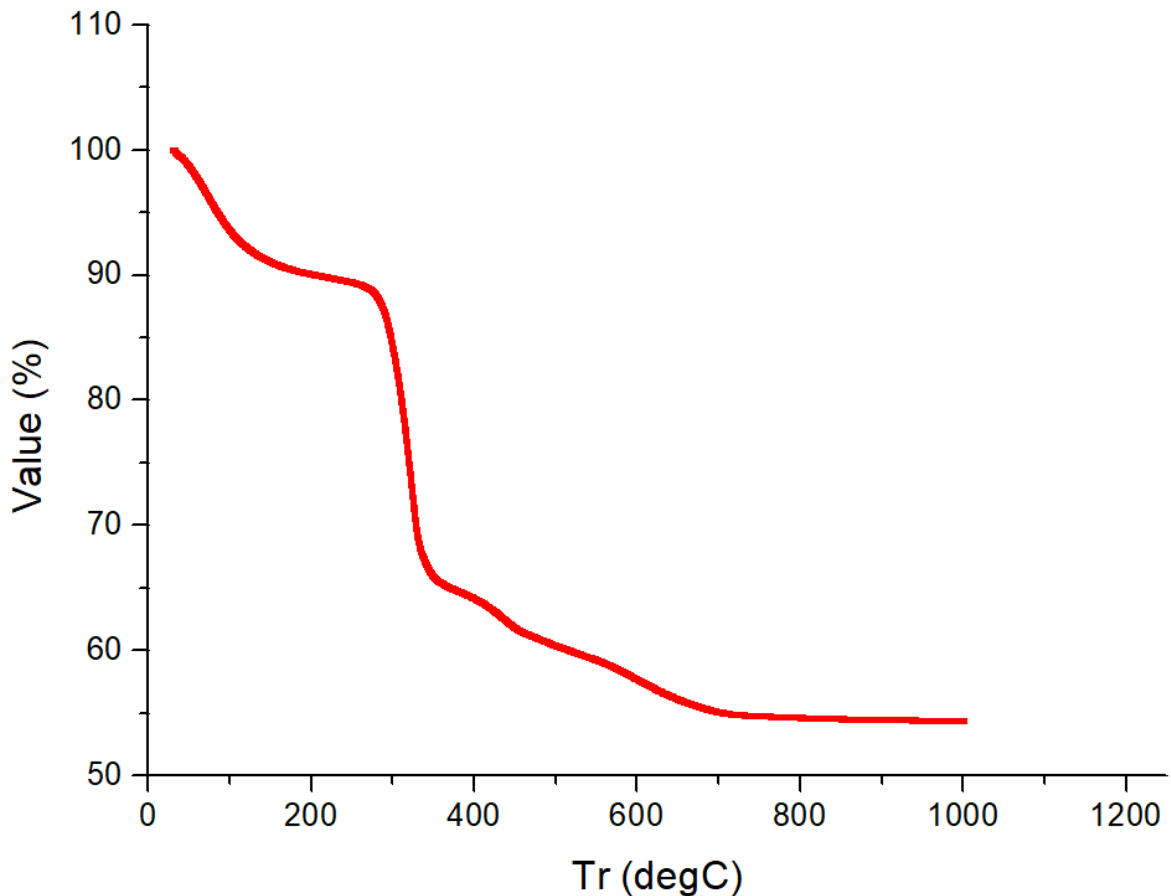


Εικόνα (5.13): Διάγραμμα απορρόφησης χαλκού σε νανοσωματίδια MgO, σε φωτοκατάλυση στο ορατό(50ppm)

Από τα παραπάνω διαγράμματα (Εικόνες 5.10 – 5.13), μπορεί εύκολα να φανεί η προσροφητική ικανότητα των νανοσωματιδίων MgO. Αυτό φαίνεται με την μείωση της απορρόφησης με τον χρόνο, κάτι που υποδηλώνει ότι η συγκέντρωση των ρύπων στο υδατικό διάλυμα, είτε πρόκειται για την RhB, είτε για τον χαλκό, μειώνεται, εξαιτίας την προσρόφησής τους πάνω στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων MgO. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση της RhB, φαίνεται μία αύξηση της τάσης προσρόφησης στην περίπτωση όπου η φωτοκατάλυση έλαβε χώρα στην υπεριώδη ακτινοβολία, έναντι της ακτινοβολίας του ορατού φωτός.

5.4.1.6 Θερμοσταθμική Ανάλυση (TG)

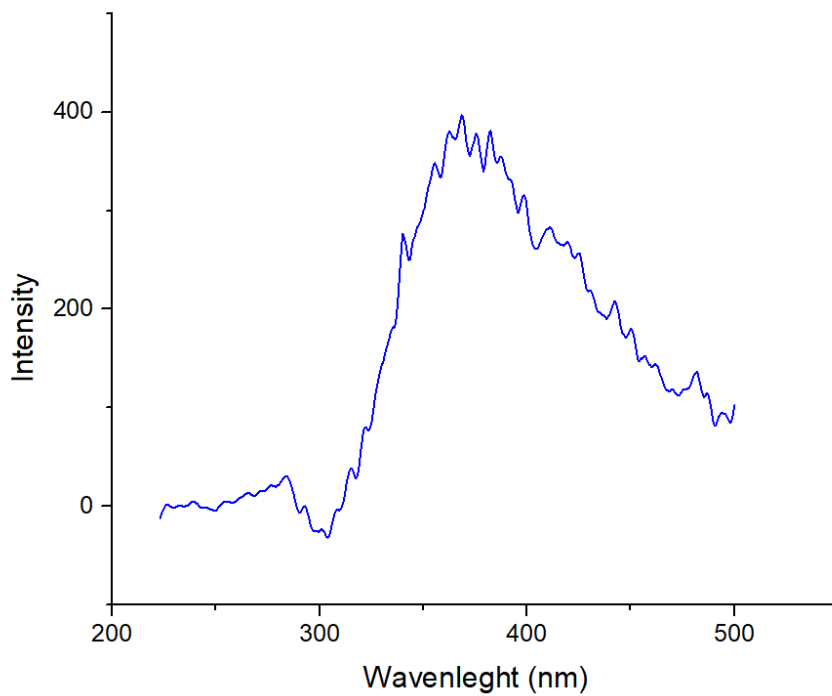
Η θερμοσταθμική ανάλυση των νανοσωματιδίων MgO, μελετήθηκε σε εύρος θερμοκρασιών 20°C-1000°C. Το διάγραμμα της ανάλυσης φαίνεται στην Εικόνα (5.14). Από το διάγραμμα, μπορούμε να συμπεράνουμε πως η απώλεια μάζας των νανοσωματιδίων, λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο, βρίσκεται στο εύρος θερμοκρασιών 32°C-145°C, με απώλεια μάζας 10%. Σε αυτό το στάδιο, απομακρύνεται το υπολειπόμενο νερό που βρισκόταν στην σκόνη των νανοσωματιδίων MgO, το οποίο ήταν φυσικά προσροφημένο, με μορφή υγρασίας, και δεν είχε απομακρυνθεί κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης. Το δεύτερο στάδιο, βρίσκεται στο εύρος θερμοκρασιών 290°C-320°C, με απώλεια μάζας 25%, το οποίο αντιστοιχεί στην αποδόμηση του ενδιάμεσου προϊόντος $Mg(OH)_2$, το οποίο δεν είχε αποδομηθεί, κατά την διάρκεια της πυρόλυσης [5].



Εικόνα(5.14): Διάγραμμα TG νανοσωματιδίων MgO

5.4.1.7 Ανάλυση φωταύγειας (PL)

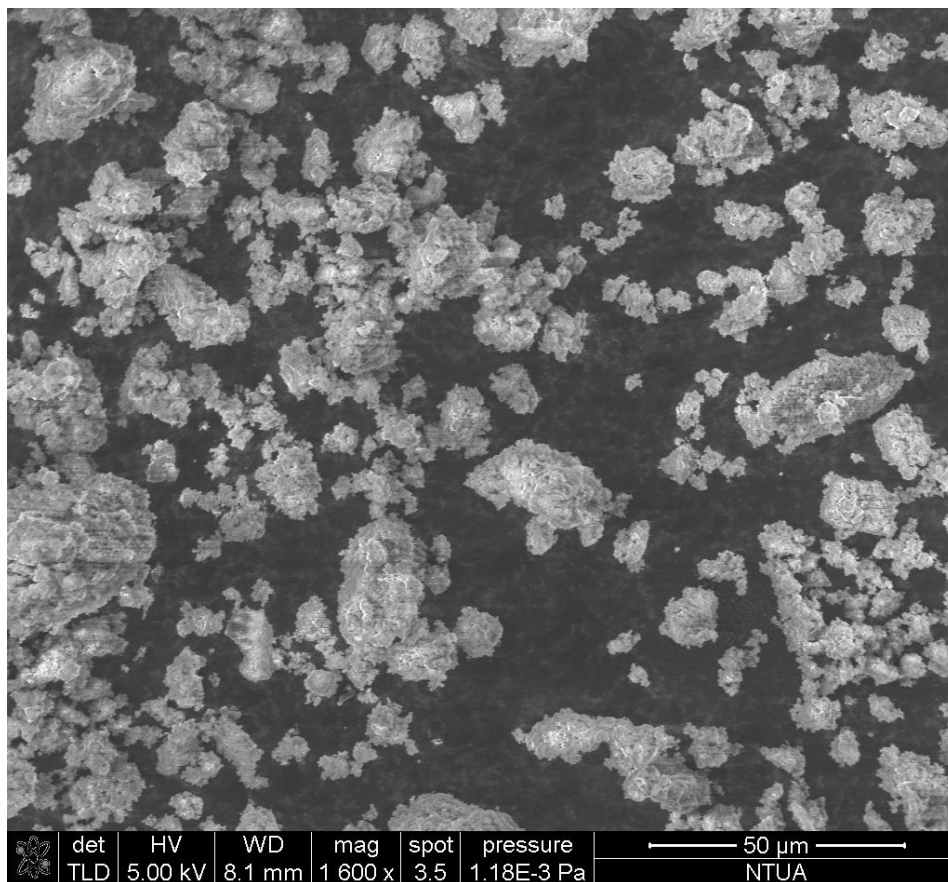
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φωταύγειας (PL) εμφανίζονται στο διάγραμμα της Εικόνας (5.15). Τα αποτελέσματα μπορούν να δώσουν μία εικόνα για τις επιφανειακές ατέλειες των νανοσωματιδίων MgO. Από το διάγραμμα προκύπτουν πολλαπλές κορυφές, υποδεικνύοντας ένα σημαντικό ποσό επιφανειακών ατελειών και ευρείας ζώνης ατελειών. Συγκεκριμένα, οι αυξημένες ατέλειες που προκύπτουν στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων MgO, είτε από την διαδικασία σύνθεσης, είτε από την ατελή πυρόλυση, θεωρούνται πηγές εκπομπής PL. Επίσης, ορισμένες από αυτές τις εκπομπές PL, και κατ' επέκταση κορυφές στο διάγραμμα, οφείλονται στην επανασύνδεση ηλεκτρονίων, σε κενές θέσεις των ατόμων οξυγόνου. Στην βιβλιογραφία, έχει χρησιμοποιηθεί μεγαλύτερο μήκος κύματος διέγερσης, από αυτό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διαδικασία ανάλυσης (203nm), με αποτέλεσμα, να μην υπάρχει ακριβής συμφωνία με τις κορυφές που εμφανίζονται στην βιβλιογραφία [6], [7], [8].



Εικόνα (5.15): Διάγραμμα PL νανοσωματιδίων MgO

5.4.1.8 Ανάλυση FESEM

Μέσω της ανάλυσης FESEM, έχει εξαχθεί η εικόνα της μορφολογίας των νανοσωματιδίων MgO (Εικόνα 5.16). Από την ανάλυση αυτή, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το μέγεθος των νανοσωματιδίων ποικίλει. Επίσης, φαίνεται, πως τα νανοσωματίδια έχουν μορφολογία λουλουδιού. Παρατηρείται πως, η επιφάνεια του MgO, όπως παρατηρείται από την ανάλυση FESEM, είναι τραχιά, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται μία πρισματική μορφολογία.



Εικόνα (5.16): Ανάλυση FESEM για την μορφολογία των νανοσωματιδίων MgO

5.4.2 Απόδοση φωτοκατάλυσης

5.4.2.1 Ανάλυση ICP – OES (Φασματοσκοπία Οπτικής Εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο Πλάσμα)

Για την λεπτομερή εξέταση της προσροφητικής ικανότητας των νανοσωματιδίων, αλλά και της απόδοσης της απομάκρυνσης των ιόντων χαλκού, από το υδατικό διάλυμα, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ανάλυσης ICP – OES. Τα αποτελέσματα της τεχνικής αυτής, χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή του κινητικού μοντέλου της αντίδρασης. Η απόδοση της αντίδρασης, υπολογίζεται από την Εξίσωση (5.8). Οι μετρήσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα (5.6) για την φωτοκατάλυση σε ορατό, και στον Πίνακα (5.7) για την φωτοκατάλυση σε υπεριώδης ακτινοβολία.

$$\%Removal = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5.8)$$

Όπου, C_0 : η αρχική συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα και C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας του χαλκού στο διάλυμα.

Πίνακας (5.6): Μετρήσεις αποδόμησης χαλκού στο ορατό

<i>Χρόνος (s)</i>	<i>Συγκέντρωση χαλκού (ppb)</i>
0	830,6
1	111,8
5	66,3
10	41,2
15	31,5
20	34,8
25	40,1
30	36,4
45	41,1
60	32,4
90	56,3
120	40,5

Πίνακας (5.7): Μετρήσεις αποδόμησης χαλκού στο υπεριώδες

<i>Χρόνος (s)</i>	<i>Συγκέντρωση χαλκού (ppb)</i>
0	904,7
1	40,8
5	33,9
10	37,9
15	40,0
20	32,7
25	33,3
30	32,6
45	34,0
60	39,4
90	38,1
120	55,0

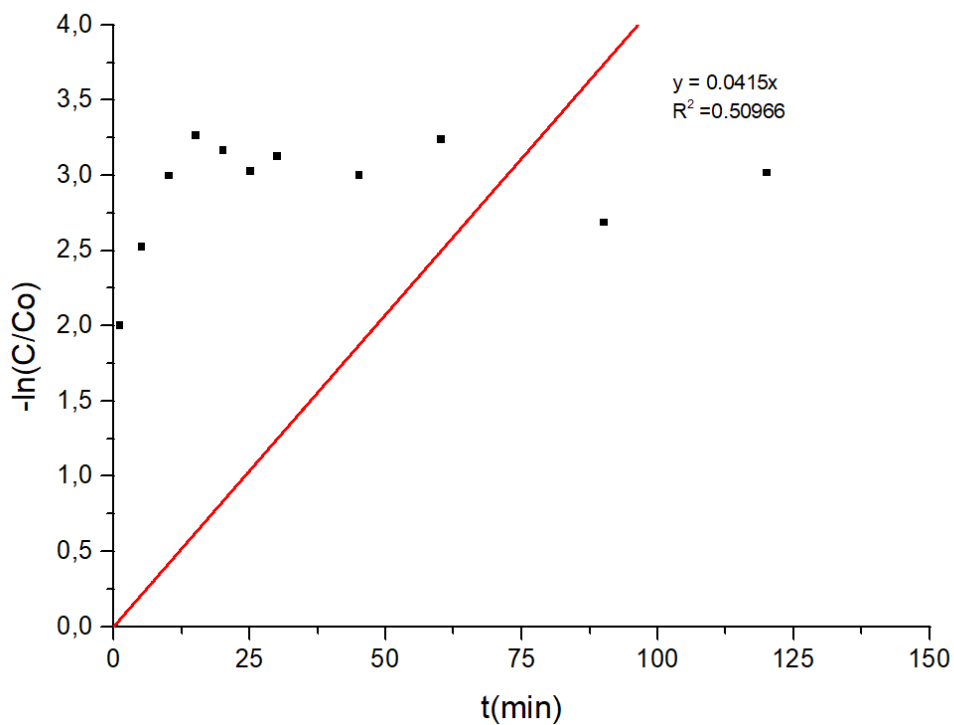
Το ποσοστό της αποδόμησης, υπολογίστηκε από την Εξίσωση (5.8), για την απομάκρυνση του χαλκού από υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10ppm και 50ppm, τόσο στην περίπτωση της

φωτοκατάλυσης υπό την ακτινοβολία στο ορατό, και στο υπεριώδες. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στον Πίνακα (5.9).

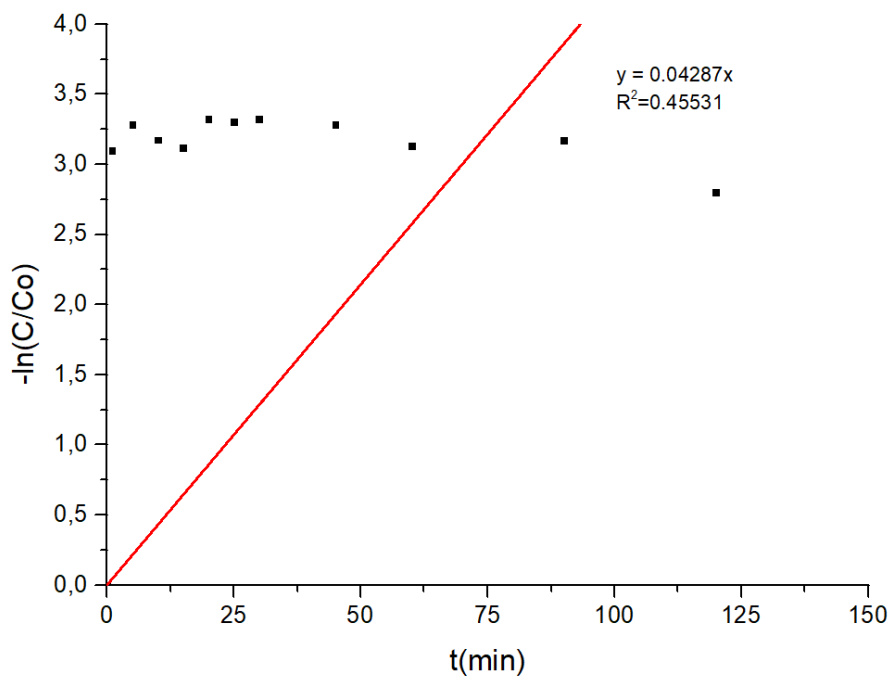
Πίνακας (5.9): Απόδοση φωτοκατάλυσης για συγκεντρώσεις διαλυμάτων χαλκού 10ppm και 50ppm, στο ορατό και στο υπεριώδες

Αρχική Συγκέντρωση χαλκού στο υδατικό διάλυμα (ppm)	Απόδοση φωτοκατάλυσης στο ορατό (%)	Απόδοση φωτοκατάλυσης στο υπεριώδες(%)
10	95	99.7
50	94	99.8

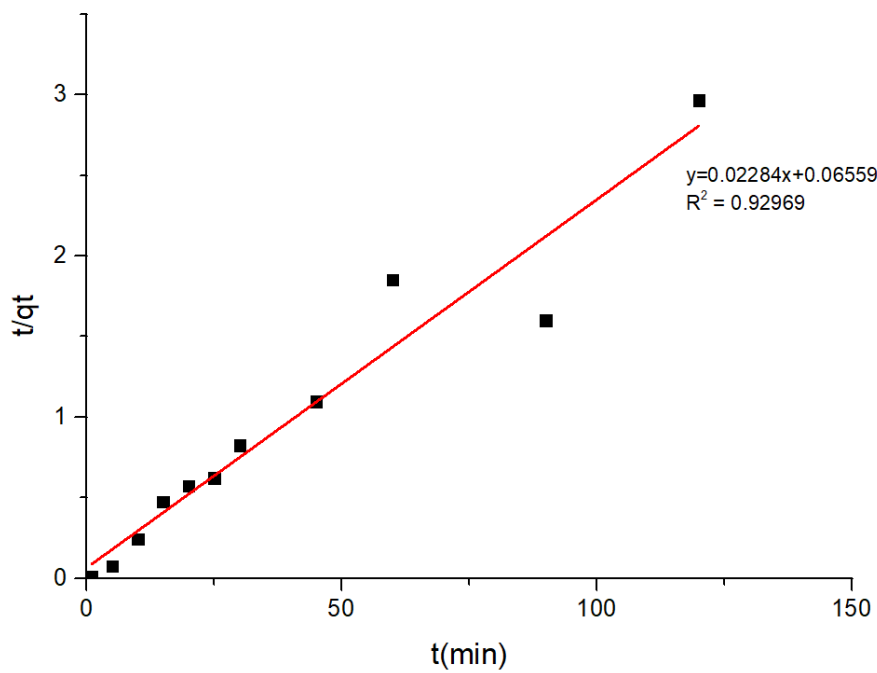
Για την εύρεση της κινητικής της αντίδρασης, ερευνώνται οι κινητικές ψευδο – πρώτης και ψευδο – δεύτερης τάξης, των οποίων οι γραμμικές εκφράσεις τους, παρουσιάζονται στις Εξισώσεις (5.9) και (5.10). Έπειτα, κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα των κινητικών, τόσο για την φωτοκατάλυση στο ορατό, όσο και στο υπεριώδες. Όπως είναι εμφανές από τις Εικόνες (5.16) έως (5.19), καθώς και από τους συντελεστές συσχέτισης των δύο, η κινητική που εκφράζει καλύτερα την αντίδραση προσρόφησης ιόντων χαλκού σε νανοσωματίδια MgO, είναι αυτή της ψευδο – δεύτερης τάξης. Συνεπώς, από τις εξισώσεις των διαγραμμάτων, υπολογίστηκαν οι σταθερές k_1 για την κινητική ψευδο – πρώτης τάξης και k_2 για την κινητική ψευδο – δεύτερης τάξης. Οι υπολογισμοί καταγράφονται στον Πίνακα (5.10)



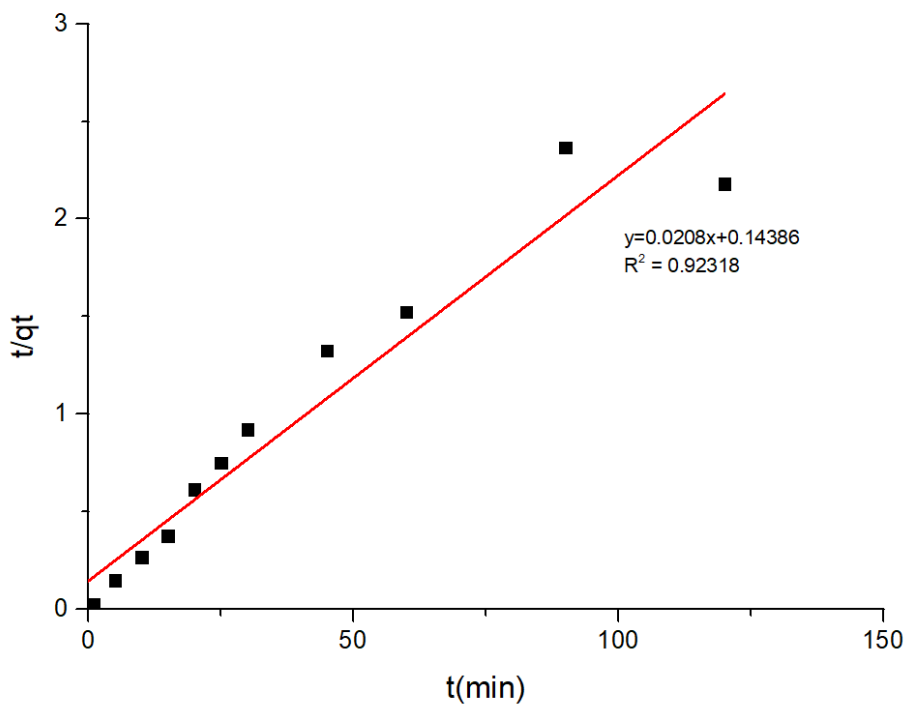
Εικόνα (5.16) Διάγραμμα κινητικής ψευδο – πρώτης τάξης για φωτοκατάλυση στο ορατό



Εικόνα (5.17) Διάγραμμα κινητικής ψευδο – πρώτης τάξης για φωτοκατάλυση στο υπεριώδες



Εικόνα (5.18) Διάγραμμα κινητικής ψευδο – δεύτερης τάξης για φωτοκατάλυση στο ορατό



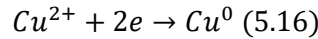
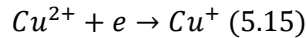
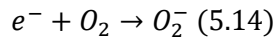
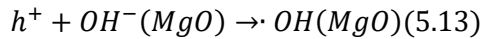
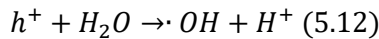
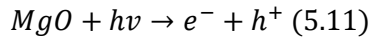
Εικόνα (5.19) Διάγραμμα κινητικής ψευδο – δεύτερης τάξης για φωτοκατάλυση στο υπεριώδες

Πίνακας (5.10): Συντελεστές των κινητικών μοντέλων της προσρόφησης

Δείγμα		Κινητικό μοντέλο ψευδο – πρώτης τάξης		Κινητικό μοντέλο ψευδο – δεύτερης τάξης	
		k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{ppb}^{-1} \cdot \text{min}$)	R^2
MgO	Ορατό	0.0415	0.50966	0.008	0.92969
	Υπεριώδες	0.0429	0.45531	0.003	0.92318

5.4.3 Μελέτη φωτοκαταλυτικού μηχανισμού

Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των ιόντων χαλκού σε υδατικό διάλυμα, με χρήση ημιαγωγού MgO, μπορεί να περιγραφεί από τις Εξισώσεις (5.11 – 5.16).



Η διαδικασία της φωτοκατάλυσης ξεκινά με την διέγερση του ημιαγωγού, από ακτινοβολία ορατού ή υπεριώδους, με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού MgO (5.3eV). Τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού MgO, διεγείρονται και μετακινούνται, από την ζώνη σθένους, στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων και οπών. Τα ηλεκτρόνια, που βρίσκονται στο υδατικό διάλυμα, παρουσία διαλυμένου οξυγόνου, αντιδρούν με το οξυγόνο και δημιουργούν ενεργές ρίζες οξυγόνου (ROS), όπως φαίνεται στην αντίδραση (5.14). Ο χαλκός, αντιδρά με τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού MgO, και ανάγονται. Επίσης, οι οπές που έχουν δημιουργηθεί στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού MgO, αντιδρούν με μόρια νερού, παράγοντας ελεύθερες ρίζες, οι οποίες με την σειρά τους, αντιδρούν με τις οπές στην επιφάνεια του ημιαγωγού MgO. Οι ρίζες υδροξυλίου, δρουν ως ισχυρά οξειδωτικά μέσα, που μπορούν να οξειδώσουν οργανικούς ρύπους προς CO₂ και H₂O [9], [10], [11].

Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 5°)

- [1] V. Karthikeyan, S. Dhanapandian, C. Manoharan, "Characterization And Antibacterial Behavior of MgO-PEG Nanoparticles Synthesized via Co-Precipitation Method," *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, vol. 70, no. 2299-3843, pp. 33-41, 2016.
- [2] Dimitrios S. Tsoukleris, Maria-Anna Gatou, Nefeli Lagopati, Labrini Sygellou, Dionysios C. Christodouleas, Polycarpos Falaras and Evangelia A.Pavlatou, "Chemically Modified TiO₂ Photocatalysts as an Alternative Disinfection Approach for Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents," *Water*, vol. 15, no. 2052, pp. 1-33, 2023.
- [3] Khansaa D. Salman, Haider H. Abbas, Hussain A. Aljawad, "Synthesis and characterization of MgO nanoparticle via microwave and sol-gel methods," *Journal of Physics: Conference Series*, no. 012104, pp. 1-9, 2021.
- [4] Azhar U. Khan, Masudulla Khan, Azmat Ali Khan, Aiman Parveen, Sajid Ansari, and Mahboob Alam, "Effect of Phyto-Assisted Synthesis of Magnesium Oxide Nanoparticles (MgO-NPs) on Bacteria and the Root-Knot Nematode," *Bioinorganic Chemistry and Applications*, pp. 1-11, 2022.
- [5] Zhen-Xing Tang, Xiu-Juan Fang, Zhi-Liang Zhang, Ting Zhou, Xin-Yi Zhang and Lu-E Shi, "NANOSIZE MgO AS ANTIBACTERIAL AGENT: PREPARATION AND CHARACTERISTICS," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 29, no. 04, pp. 775-781, 2012.
- [6] N. Clament Sagaya Selvama, R. Thinesh Kumar, L. John Kennedy, J. Judith Vijaya, "Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel Mgo - micro and nano - structures," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 9809-9815, 2011.
- [7] G. Balakrishnana, R. Velavan, Khalid Mujasam Batoo, Emad H. Raslan, "Microstructure, optical and photocatalytic properties of MgO nanoparticles," *Results in Physics*, vol. 16, no. 103013, pp. 1-4, 2020.
- [8] Maher Tlili, Chayma Nefzi, Badriyah Alhalaili, Chaker Bouzidi, Lassaad Ajili, Neila Jebbari, Ruxandra Vidu and Najoua Turki Kamoun, "Synthesis and Characterization of MgO Thin Films Obtained by Spray Technique for Optoelectronic Applications," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 3076, p. 2021, 1-14.
- [9] her Bahadar Khan and Kalsoom Akhtar (Editors), Endanf Tri Wahyuni and Nurul Hidayat Aprilita (Authors), "Photoreduction Processes over TiO₂ Photocatalyst," in *Photocatalysts - Application and Attributes*, London, Uk, Intech Open, 2019, pp. 129-132.

- [10] Xinyu Gao and Xiangchao Meng, "Photocatalysis for Heavy Metal Treatment: A Review," *Processes*, vol. 9, no. 1729, pp. 1-12, 2019.
- [11] A. Ahmad, M. Khan, S. Khan, R. Luque, T.M. Almutairi. A.M. Karami, "Bio - construction og MgO nanoparticles using Texas sage plant extract for catalytical degradation of methylene blue via photocatalysis," *International Environmental Science and Technology*, vol. 20, pp. 1451-1462, 2023.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

6.1 Συμπεράσματα

Η απομάκρυνση των ρύπων, όπως τα βαρέα μέταλλα, αποτελεί πρόκληση για τη σύγχρονη επιστημονική κοινότητα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με σπουδαία αποτελέσματα, μέσω της φωτοκατάλυσης, με χρήση νανοσωματιδίων του οξειδίου του μαγνησίου, MgO. Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ως ημιαγωγός, ο οποίος ενεργοποιείται μετά από πρόσπτωση ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας, έτσι ώστε να δημιουργηθούν δραστικές ρίζες οξυγόνου (ROS), να οποία δρουν ως οξειδωτικοί παράγοντες για τους ρύπους, με αποτέλεσμα να τα αποδομούν και να τα μετατρέπουν σε διοξείδιο του άνθρακα, CO₂ και νερό, H₂O.

Στην παρούσα εργασία, έχουν παρασκευασθεί νανοσωματίδια οξειδίου του μαγνησίου, MgO, μέσω της απλής και οικονομικής μεθόδου της υγρής κατακρήμνισης. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι απλός, όπως και η διαδικασία που ακολουθήθηκε. Το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν ήταν 3.22nm, με κρυσταλλικότητα 65.74% και ενεργειακό διάκενο $E_g=5.30\text{mV}$.

Ταυτόχρονα, η φωτοκαταλυτική δράση των νανοϋλικών του οξειδίου του μαγνησίου, αποδείχθηκε μέσω των εξαιρετικών αποτελεσμάτων που πάρθηκαν από τις μεθόδους ανάλυσης που ακολουθήθηκαν (ICP – OES). Συγκεκριμένα, η φωτοκαταλυτική αποτελεσματικότητα των νανοσωματιδίων φάνηκε μέσω των πειραμάτων διάσπασης του ρύπου Ροδαμίνης Β (RhB), και από τα φάσματα της ανάλυσης UV, όπου και φαίνεται ξεκάθαρα η ισχυρή προσροφητική ικανότητα των νανοσωματιδίων. Επιπρόσθετα, η προσροφητική ικανότητα της σκόνης των νανοσωματιδίων MgO, φάνηκε και στην φωτοκαταλυτική απομάκρυνση του χαλκού από υδατικά διαλύματα, με την απόδοση να φτάνει έως και 99%, όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της τεχνικής ανάλυσης ICP – OES.

Συμπερασματικά, ο στόχος της παρούσας μελέτης ήταν η σύνθεση νανοσωματιδίων οξειδίου του μαγνησίου, MgO, και η χρήση τους ως ημιαγωγός, για την φωτοκαταλυτική απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, και συγκεκριμένα του χαλκού, από τα υδατικά διαλύματα, ο οποίος απελευθερώνεται σε μεγάλες ποσότητες, κυρίως από βιομηχανικά απόβλητα, στα υδατικά περιβάλλοντα, καθιστώντας τον ένα από τους πιο επικίνδυνους παράγοντες μόλυνσης του περιβάλλοντος και πρόκλησης ασθενειών σε ανθρώπους και ζώα.

6.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Είναι σαφές πως η χρήση νανοσωματιδίων του οξειδίου του μαγνησίου, το οποίο είναι ένας από τους πιο δραστικούς ημιαγωγούς για την φωτοκαταλυτική αποδόμηση των ρύπων, είναι μία

εξαιρετική επιλογή, με τεράστιες δυνατότητες, για περαιτέρω έρευνα και βελτιστοποίηση της μεθόδου, με σκοπό την απομάκρυνση των ρύπων από υδατικά περιβάλλοντα.

Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί, πως είναι αναγκαία η περαιτέρω διερεύνηση της κινητικής της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης, με στόχο την βέλτιστη απόδοση της φωτοκαταλυτικής αποδόμησης των ρύπων, όχι μόνο σε εργαστηριακή κλίμακα, αλλά και σε εργοστασιακή. Επίσης, διαφαίνεται, πως η έρευνα και η χρήση, διαφορετικών πηγών φωτός, ενδεχομένως να μπορούν να προσφέρουν μεγαλύτερες αποδόσεις στην αντίδραση. Είναι εμφανές, πως η χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας για την διέγερση του φωτοκαταλύτη, επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα από την διέγερση μέσω ακτινοβολίας ορατού φωτός. Παρ' όλ' αυτά, αυτό θα πρέπει να επαληθευτεί και μέσω προηγμένων πειραμάτων βιομηχανικής κλίμακας, με σκοπό την εξαγωγή ρεαλιστικότερης εικόνας της αντίδρασης, με χρήση πραγματικών, βιομηχανικών δειγμάτων νερού και λυμάτων.

Τέλος, θα μπορούσε να μελετηθεί η τοποθέτηση των νανοσωματιδίων MgO , σε ειδικό υπόστρωμα, ενδεχομένως πολυμερούς, με σκοπό την έρευνα χρησιμότητας του ημιαγωγού MgO , σε επιτόπου διεργασίες εντός των προς – καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων, χωρίς να απαιτείται κάποια ειδική κατεργασία τους. Αυτό, θα πρέπει να γίνει με γνώμονα την διατήρηση της προσροφητικής αποτελεσματικότητας των νανοσωματιδίων.