



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΩΝ
ΠΟΡΩΔΩΝ ΔΟΜΩΝ
ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ-ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΦΩΤΕΙΝΗ Δ. ΠΕΤΡΑΚΛΗ

Διπλωματούχος Περιβαλλοντολόγος Παν. Ιωαννίνων

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ

Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Μάρτιος 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΩΝ

ΠΟΡΩΔΩΝ ΔΟΜΩΝ

ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ-ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΦΩΤΕΙΝΗ Δ. ΠΕΤΡΑΚΛΗ

Διπλωματούχος Περιβαλλοντολόγος Παν. Ιωαννίνων

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Α. Τσετσέκου, Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Κ. Κορδάτος, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Α. Μουτσάτσου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Μάρτιος 2012

«Η ανθρωπότητα δεν προσδιορίζεται από όσα
δημιουργεί αλλά από όσα επιλέγει να μην
καταστρέψει.»»

Edward Osborne Wilson

(Αμερικανός εντομολόγος και βιολόγος,
ο οποίος εισήγαγε τον όρο «βιοποικιλότητα»
στην επιστημονική βιβλιογραφία)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|---|----|
| Περίληψη..... | 10 |
| Abstract..... | 11 |
| Πρόλογος..... | 12 |
| ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ | |
| Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή..... | 15 |
| Κεφάλαιο 2: Αλούμινα-Χιτοζάνη..... | 18 |
| 2.1 Αλούμινα..... | 19 |
| 2.2 Φάσεις Αλούμινας..... | 20 |
| 2.2.1 Πολυμορφική Αλούμινα..... | 20 |
| 2.2.2 Ιδιότητες Της α-αλουμινας..... | 22 |
| 2.2.3 Ιδιότητες Της θ-αλούμινας..... | 22 |
| 2.2.4 Ιδιότητες Της γ-αλούμινας..... | 23 |
| 2.3 Ιδιότητες Αλούμινας..... | 24 |
| 2.4 Χιτοζάνη..... | 25 |
| 2.5 Σύνθετα κεραμικά υλικά..... | 27 |
| 2.5.1 Ιστορική Εξέλιξη των Σύνθετων Υλικών..... | 29 |
| 2.6 Αναμενόμενες Ιδιότητες Συνθέτου Υλικού Αλούμινας Χιτοζάνης...31 | |
| Κεφάλαιο 3: Διεργασίες στη Διεπιφάνεια Υγρού Στερεού..... | 32 |
| 3.1 Διεργασίες στη Διεπιφάνεια υγρού στερεού..... | 33 |
| 3.1.1 Προσρόφηση..... | 33 |
| 3.2 Είδη Προσρόφησης..... | 35 |
| 3.2.1. Φυσική Προσρόφηση (physical adsorption)..... | 35 |
| 3.2.2. Χημική προσρόφηση (chemical adsorption)..... | 35 |
| 3.2.3. Προσρόφηση Ανταλλαγής (exchange adsorption)..... | 36 |
| 3.3 Επιφανειακή Δέσμευση..... | 36 |
| 3.4 Ισόθερμες Προσροφήσεις..... | 38 |
| 3.4.1 ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR..... | 39 |
| 3.4.2 ΙΣΟΘΕΡΜΗ FREUNDLICH..... | 40 |
| Κεφάλαιο 4: Βαρέα Μέταλλα..... | 42 |
| 4.1 Βαρέα Μέταλλα..... | 43 |
| 4.2 Τοξική Δράση Βαρέων Μετάλλων..... | 44 |

| | |
|---|----|
| 4.3 Συμπλοκοποίηση Βαρέων Μετάλλων..... | 45 |
| 4.4 Αρσενικό (As)..... | 46 |
| 4.4.1 Εισαγωγή..... | 46 |
| 4.4.2 Τοξική δράση..... | 47 |
| 4.4.3 Η χημεία του Αρσενικού..... | 48 |
| 4.4.4 Χρήσεις Αρσενικού..... | 49 |
| 4.4.5 Διεθνής νομοθεσία..... | 49 |
| 4.4.6 Σημασία της παραμέτρου..... | 50 |
| 4.4.7 Γενικές πληροφορίες..... | 51 |

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

| | |
|---|----|
| Κεφάλαιο 5: Διαδικασία Παρασκευής Σύνθετου Υλικού Αλούμινας-Χιτοζάνης..... | 53 |
| 5.1 Αντιδραστήρια..... | 54 |
| 5.2 Μέθοδος Λύματος-Πηκτώματος (Sol-Gel)..... | 54 |
| 5.3 Πειραματική Διαδικασία Παρασκευής..... | 57 |
| 5.3.1 Αρχική Πειραματική Διαδικασία..... | 57 |
| 5.3.2 Αντίστροφη Πειραματική Διαδικασία..... | 60 |
| 5.3.2.1 Προετοιμασία Δείγματος για Λυοφιλοποίηση..... | 61 |
| 5.4 Μέθοδος Παρασκευής Ικριώματος με Λυοφιλοποίηση – Freeze Drying..... | 62 |
| 5.4.1 Λυοφιλοποιητής..... | 64 |
| 5.4.2 Προετοιμασία Προϊόντος για Λυοφιλοποίηση..... | 64 |
| 5.4.3 Τα Χαρακτηριστικά Ενός Λυοφιλοποιημένου Προϊόντος..... | 64 |
| 5.4.4 Κύκλος Λυοφιλοποίησης..... | 65 |
| 5.5 Πρωτόκολλο Καθαρισμού Σκευών..... | 66 |
| Κεφάλαιο 6: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού και Φυσικοχημική Ανάλυση.... | 62 |
| 6.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM..... | 68 |
| 6.1.1 Εισαγωγή..... | 68 |
| 6.1.2 Αλληλεπιδράσεις Δέσμης – Δείγματος..... | 69 |
| 6.1.3. Οργανολογία..... | 70 |
| 6.1.3.1 Πηγή ηλεκτρονίων..... | 71 |
| 6.1.4 Σύστημα κενού..... | 72 |

| | |
|--|----|
| 6.1.5 Σύστημα πληροφοριών..... | 73 |
| 6.1.6 Εφαρμογές..... | 73 |
| 6.2 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD)..... | 74 |
| 6.3 Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)..... | 79 |
| 6.3.1 Βασικές Αρχές..... | 80 |
| 6.3.2 Φασματομετρία Μαζών με Επαγωγή Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)..... | 81 |
| 6.3.3 Αρχή Λειτουργίας – Οργανολογία..... | 82 |
| 6.3.4 Αναλυτικές Δυνατότητες – Προσδιορισμός Συγκεντρώσεων.. | 84 |
| 6.3.5 Πειραματική Διαδικασία Προσρόφησης As..... | 85 |
| 6.3.5.1 Αντιδραστήρια..... | 85 |
| 6.3.5.2 Πειραματική Διαδικασία..... | 85 |
| 6.4 Προσρόφηση – Συμπύκνωση Αερίου Αζώτου BET..... | 89 |
| 6.5 Μελέτη Δομής Ικτριώματος..... | 93 |
| 6.5.1 Ποροσιμετρία Υδραργύρου Hg..... | 93 |
| 6.6 Μοντέλα Οργάνων..... | 96 |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

| | |
|---|-----|
| Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα Ανάπτυξης Κόνεως Αλούμινας – Χιτοζάνης..... | 98 |
| 7.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM..... | 99 |
| 7.1.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων για το σύνθετο υλικό Alumina – Chitosan 1.5g που παρασκευάστηκε σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία των κεφαλαίων 5.3.1 – 5.3.2..... | 99 |
| 7.1.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων για το σύνθετο υλικό Alumina – Chitosan 1g που παρασκευάστηκε σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία του κεφαλαίου 5.3.1..... | 106 |
| 7.1.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων για το σύνθετο υλικό Alumina – Chitosan 0.5g που παρασκευάστηκε σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία του κεφαλαίου 5.3.1..... | 111 |
| 7.1.4 Παρουσίαση αποτελεσμάτων για το σύνθετο υλικό Alumina – Chitosan 0.1g που παρασκευάστηκε σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία του κεφαλαίου 5.3.1..... | 115 |

| | |
|---|-----|
| 7.2 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD)..... | 117 |
| 7.2.1 Σύνθετο Υλικό Αρχικής Πειραματικής Διαδικασίας..... | 117 |
| 7.2.2 Σύνθετο Υλικό Αντίστροφης Πειραματικής Διαδικασίας..... | 121 |
| 7.2.3 Σύγκριση Φασμάτων..... | 126 |
| 7.3 Προσρόφηση – Συμπύκνωση Αερίου Αζώτου (BET)..... | 128 |
| Κεφάλαιο 8: Ανάπτυξη Τρισδιάστατης Πορώδους Δομής Αλούμινας-Χιτοζάνης..... | 131 |
| 8.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM..... | 132 |
| 8.2 Ποροσιμετρία Υδραργύρου..... | 137 |
| Κεφάλαιο 9: Μελέτη Προσρόφησης As, από το Σύνθετο Πορώδες..... | 139 |
| 9.1 Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)..... | 140 |
| 9.2 Μελέτη Δομής του Σύνθετου Υλικού στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Μετά την Προσρόφηση του Αρσενικού..... | 143 |
| Κεφάλαιο 10: Γενικά Συμπεράσματα Προτάσεις..... | 148 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... | 153 |

Ευχαριστίες

Φτάνοντας στο τέλος των μεταπτυχιακών μου σπουδών, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τα άτομα που με βοήθησαν τόσο ωρακτικά όσο και ψυχολογικά να φτάσω ως εδώ. Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Αθηνά Τσετσέκου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε δίνοντας μου την δυνατότητα να εκδώσω την μεταπτυχιακή μου εργασία στον ειδικτημονικό τομέα που ειδικμοίσα. Ειδικως θα θελα να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια διδάκτορα Δέσποινα Μωραβιμικά για την αυταστική βοήθειά της καθ όλη την διάρκεια της εκδόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Ειδικως θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς για την βοήθειά τους, του ΙΔΑΧ Πέτρο Τσακρική για την καθοδήγησή του στο ηλεκτρονικό μικροσκοπικό εάρωσης SEM, του ΕΤΕΠ Γιάννη Χαλαμιμικά που ήταν ωρόδιμος να βοηθήσει σε ότι χρειάστηκα μέσα στο εργαστήριο, την υποψήφια

διδάκτορα Ελένη Ραΐση για την άφοση ενεργαία, την διδάκτορα Αγγελική Παυαβασιλείου για την είντομη αλλά ουσιαστική βοήθειά της, την ΙΔΑΧ Ηλιάνα Ντοΐνη για την ιολύτημη καθοδήγησή της στο ΒΕΤ, την ΙΔΑΧ Μαρία Τρέζου για τις μετρήσεις στο ΙΟΡ, τον ερευνητή Α' Δρα Δημήτρη Τσιούρβα για την ιαραχώρηση της ευσκευής ιοφιλίωσης και τον μηχανικό της ΕΚΕΠΥ Ηλία Γεωργιάδουλα για την συνδρομή του στα ιειράματα ιοροσιμετρίας υδραργύρου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Ιωάννα ιου με στηρίζει σε όλους τους τομείς της ιωής μου όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, ευχαριστώ στους ιονείς μου Δημήτρη και Μαίρη για την εμπιστοσύνη ιου μου έχουν δείξει από την αρχή των σιουδιών μου μέχρι και σήμερα, όπως ειδήσης και για την ηδική και οικονομική ιυδοστήριξη.

Σας ευχαριστώ

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας του Τομέα Μεταλλουργίας και Τεχνολογίας Υλικών της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2011-2012. Σκοπός της μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η δημιουργία ενός σύνθετου κεραμικού υλικού, το οποίο θα προερχόταν από πρώτες ύλες με χαμηλό κόστος και σε αφθονία στη φύση, όπως είναι η αλούμινα και η χιτοζάνη. Απώτερος σκοπός της δημιουργίας αυτού του υλικού ήταν η μετέπειτα χρήση του ως προσροφητικό υλικό για την αφαίρεση αρσενικού, As από ρυπασμένα ύδατα. Επίσης ένας ακόμα σκοπός της έρευνας ήταν να διερευνηθεί η επίδραση της συγκεκριμένης μεθόδου παρασκευής του συνθέτου υλικού, στους μετασχηματισμούς των φάσεων της αλούμινας. Το μεγαλύτερο μέρος των πειραμάτων (αναλύσεις με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, SEM, Περίθλαση Ακτίνων Χ XRD, Προσρόφηση Αζώτου BET και Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος ICP-MS) διεξήχθη στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας.

Τα πειράματα παρασκευής σύνθετων πορωδών δομών (ικριώματα) με τη μέθοδο της λυοφιλοποίησης πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», ενώ οι αναλύσεις της πορώδους δομής με την τεχνική της ποροσιμετρίας υδραργύρου έλαβαν χώρα στην ΕΚΕΠΥ.

Abstract

The present post-graduate paper elaborated at the laboratory of physical metallurgy of the department of Metallurgy and Materials Technology of National Technical University's Mining Engineering and Metallurgy school, during the academic year 2011-2012. The purpose of this post-graduate paper was the creation of a composite ceramic material, which would come from low cost and nature abundant raw materials, such as alumina and chitosan. The ultimate purpose of this material's creation was the subsequent use as sorbent material for arsenic removal, As, from polluted water. An additional purpose of this research was to test the impact of this method of creation composite material on the transformations of alumina's phases. The majority of the experiments (electronic microscope's analysis, SEM, X XRD rays diffraction, adsorption of nitrogen BET and spectrometry mass of inductive conjugate plasma ICP-MS, took place at the Metallurgy's laboratory.

The experiments of creation of composite porous structures (scaffolding) with the method of lyophilization took place to the Institute of Physical Chemistry of National's Center For Scientific Research "Demokritos" and the porous structure's analysis with the technique of prosimetrias of mercury conducted at CERECO.

Πρόλογος

Τον τελευταίο καιρό γίνεται εύκολο θέμα συζήτησης απ' όλους μας και ιδιαίτερα από τα μέσα ενημέρωσης για την ρύπανση και την μόλυνση του περιβάλλοντος. Τι σημαίνει όμως ρύπανση του περιβάλλοντος; Ποιες είναι οι συνέπειες στη ζωή μας; Με ποιον τρόπο μπορούμε να τις αποφύγουμε; Η λέξη περιβάλλον προέρχεται από το ρήμα περιβάλλω. Δηλαδή είναι καθετί μέσα στο οποίο ζούμε είτε είναι στη φυσική του μορφή όπως η γη, ο αέρας, η θάλασσα, το νερό, τα δάση και τα ζώα. Βέβαια υπάρχει και το κοινωνικό περιβάλλον το οποίο έχει δημιουργήσει ο άνθρωπος. Έτσι λοιπόν ανάμεσα στον άνθρωπο και το περιβάλλον υπάρχει μια μεγάλη εξάρτηση. Η ρύπανση του περιβάλλοντος δεν είναι τίποτα άλλο παρά αλλοίωση της μορφής του περιβάλλοντος και της ισορροπίας του ανθρώπου με τη φύση. Πρόκειται για μια διαδικασία που την ευθύνη δεν την έχει μόνο η σημερινή γενιά αλλά ξεκίνησε πολύ παλιότερα εξαιτίας της έλλειψης, λογικής εκμετάλλευσης της γης από τους προγόνους μας. Οι αιτίες είναι αναρίθμητες. Αρχικά αξίζει να αναφέρουμε την χρήση πάρα πολλών φυτοφαρμάκων, λιπασμάτων με τα οποία ο άνθρωπος υπολόγισε στην αύξηση της παραγωγής. Η δημιουργία πολλών εργοστασίων χωρίς τα κατάλληλα μέτρα προστασίας μπορεί να έδωσαν στον άνθρωπο όλα όσα χρειαζόταν όμως του στέρησαν το μεγαλύτερο αγαθό, ένα υγιές περιβάλλον. Επειδή τα πάντα πάνω στη γη θεωρούνται σαν μια αλυσίδα, ανεπηρέαστες δεν μένουν ούτε οι τροφές. Έτσι, στις μέρες μας γίνεται λόγος για μολυσμένες και νοθευμένες τροφές. Το νερό βέβαια δεν θα μπορούσε να μείνει έξω από όλη αυτή την κατάσταση. Αυτά λοιπόν οδηγούν στην καταστροφή της φύσης, της χλωρίδας και της πανίδας του πλανήτη μας. Τώρα πια που η κατάσταση έχει φτάσει σε ένα οριακό σημείο αρχίζουμε και ευαισθητοποιούμαστε για το τι πρέπει να γίνει. Έτσι λοιπόν παίρνονται διάφορα μέτρα αντιμετώπισης και περιορισμού του προβλήματος, είτε με αυστηρό έλεγχο στον τρόπο λειτουργίας των εργοστασίων και την απομάκρυνση τους από τις κατοικημένες περιοχές, είτε με αυστηρές προδιαγραφές στον έλεγχο των τροφίμων και βαριές ποινές σε όσους παραβαίνουν την νομοθεσία. Το σημαντικότερο όμως είναι να παρθούν μέτρα πρόληψης.

Στις περιπτώσεις όμως που η «ζημιά» έχει γίνει και η αλλοίωση-ρύπανση του φυσικού περιβάλλοντος είναι εμφανείς και προκαλεί σοβαρά προβλήματα, με τελικό αποδέκτη τον άνθρωπο και την υγεία του, εκεί η απορρύπανση αποτελεί την μόνη λύση. Έτσι η επιστημονική κοινότητα αναζητώντας λύσεις για την απορρύπανση των υδάτων στράφηκε στα σύνθετα υλικά, τα οποία ολοένα βελτιώνονται και εξελίσσονται δίνοντας μας θεαματικά αποτελέσματα και γεμίζοντας μας αισιοδοξία για το μέλλον. Υλικά όπως σύνθετα κεραμικά, μεσοπορώδη, νανοϋλικά, ίνες και άλλα υπόσχονται την απορρύπανση των υδάτων σε μεγάλο ποσοστό. Η ραγδαία ανάπτυξη αυτού του τομέα τα τελευταία χρόνια κάνει εμφανές το γεγονός ότι το πρόβλημα της ρύπανσης των υδάτων βρίσκεται σε οριακό σημείο και είναι πλέον πρώτη προτεραιότητα όλων.

Μερικά μειονεκτήματα των σύνθετων υλικών, όπως: τα υψηλά επίπεδα ερπυσμού, η μικρή αντίσταση σε μηχανική φθορά, η ιδιαίτερη και πολλές φορές ευαίσθητη συμπεριφορά σε δυσμενείς συνθήκες περιβάλλοντος (θαλάσσιο περιβάλλον, υψηλές θερμοκρασίες, χημικό περιβάλλον, κλπ.) καθώς και το αρκετά υψηλό αρχικό τους κόστος, βαθμιαία αντιμετωπίζονται πιο αποτελεσματικά μέσω της συνεχούς τεχνολογικής ανάπτυξης στην παραγωγή νέων και καλλίτερων ινών, ρητινών και εξέλιξης των μεθόδων παραγωγής⁽⁶⁾.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Το νερό είναι η βάση της ζωής στον πλανήτη. Περίπου το 70% της επιφάνειας της Γης σκεπάζεται με νερό. Από το συνολικό διαθέσιμο νερό στη Γη, το 97% βρίσκεται στους ωκεανούς, ενώ από το υπόλοιπο 3% το 2,997% είναι παγιδευμένο σε παγετώνες και παγόβουνα ή βρίσκεται βαθιά στη Γη, ώστε είναι πρακτικά απροσπέλαστο. Επομένως, μόνο το 0,003% του συνόλου είναι άμεσα διαθέσιμο υπό μορφή υγρασίας στο έδαφος, εκμεταλλεύσιμο υπόγειου νερού, υδρατμών, λιμνών και υδατορευμάτων. Τα τελευταία χρόνια λόγω κυρίως της βιομηχανικής ανάπτυξης η ποιότητα του νερού έχει υποβαθμιστεί, σε σημείο που να το καθιστά επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Έτσι γίνεται επιτακτική η ανάγκη τόσο για την προστασία όσο και για τον καθαρισμό των ήδη ρυπασμένων υδάτων. Η επιστημονική κοινότητα αναζητώντας λύσεις στο πρόβλημα προτείνει την χρήση σύνθετων προσροφητικών υλικών τα οποία έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν τους ρύπους δεσμεύοντας τους στο εσωτερικό τους. Οι πρώτες ύλες των σύνθετων υλικών θα πρέπει να είναι φιλικές στο περιβάλλον και να βρίσκονται σε αφθονία στη φύση. Χρησιμοποιώντας ως βασικά υλικά την αλούμινα και την χιτοζάνη, ερευνητές έχουν κατασκευάσει σύνθετα υλικά σε διάφορες μορφές (μεμβράνες, φίλτρα, σκόνες) και με διάφορους τρόπους για την αντιμετώπιση του προβλήματος.

Έτσι για παράδειγμα έχουμε σύνθετο το οποίο έχει ως μήτρα μεσοπορώδη αλούμινα (MA450) η οποία ενισχύεται από βιοπολυμερική χιτοζάνη, η τελική μορφή του υλικού είναι ταμπλέτα και ο σκοπός του είναι η αποφθορίωση των υδάτων. Οι δοκιμές και οι μελέτες του συνθέτου αναφέρουν ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά επιτυγχάνοντας μεγάλο ποσοστό αποφθορίωσης.⁽¹⁾

Χρησιμοποιώντας μεσοπορώδη Al_2O_3 σε μορφή μικροσφαιριδίων και έχοντας ως μήτρα βιοπολυμερή χιτοζάνη δημιουργήθηκε ενεργός καταλύτης ο οποίος μειώνει τις εκπομπές CO_2 και αναμορφώνει το μεθάνιο.⁽²⁾

Έχοντας ως υπόστρωμα αλούμινα (α -αλούμινα) με διάμετρο πόρων που ισούται με 1,5 μm και ενισχυτικό χιτοζάνη (CTS) το οποίο είναι αλειφατικό αμινο-πολυμερές προερχόμενο από την χιτίνη (Όταν η CTS είναι επιστρωμένη σε μια κεραμική μεμβράνη, τότε πρέπει να είναι λειτουργική

προκειμένου να εμβολιάσει τον υποκαταστάτη με σκοπό να ενισχύσει τη χημική δραστικότητα του και έτσι την ικανότητά του να συγκρατήσει συγκεκριμένα μόρια), κατασκευάστηκαν μεμβράνες με μεγάλη ικανότητα στην προσρόφηση του χαλκού Cu^{2+} .⁽³⁾

Ένα άλλο σύνθετο υλικό με βασικά στοιχεία την αλούμινα και την χιτοζάνη υπό την μορφή μεμβράνης, δημιουργήθηκε με σκοπό την μείωση του χαλκού από υδατικά διαλύματα. Η ακτίνα του πορώδους κυμαίνεται μεταξύ 45 και 100 nm. Αυτές οι σύνθετες μεμβράνες μείωσαν τη συγκέντρωση του χαλκού στο νερό από 50 mg/l σε ένα επίπεδο συγκέντρωσης, κάτω από 1mg / l.⁽⁴⁾

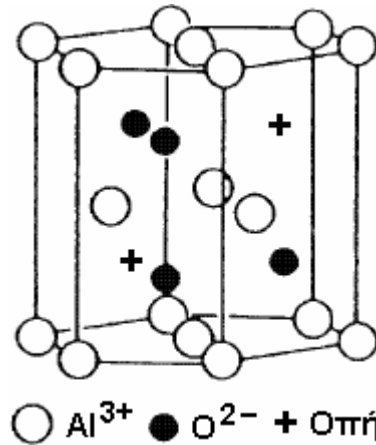
Σύνθετο με την ονομασία ALC_5 κατασκευάστηκε για προσρόφηση εμπλουτισμένου φθορίου με χρήση αλούμινας/χιτοζάνης. Τα αποτελέσματα της φυσικοχημικής μελέτης έδειξαν ότι το σύνθετο έχει μεγάλη ικανότητα αποφθορίωσης των υδάτων.⁽⁵⁾

Οι έρευνες στον τομέα των σύνθετων προσροφητικών υλικών αλούμινας/χιτοζάνης συνεχίζονται δίνοντάς μας αισιόδοξα αποτελέσματα.

Κεφάλαιο 2: Αλούμινα- Χιτοζάνη

2.1 Αλούμινα

Οξειδίο του Αργιλίου ή αλούμινα είναι μια ανόργανη χημική ένωση του Οξυγόνου και του Αργιλίου. Μπορεί να είναι ένυδρη ή άνυδρη. Ο χημικός τύπος του άνυδρου οξειδίου του αργιλίου είναι Al_2O_3 και ο ηλεκτρονιακός τύπος $O = Al - O - Al = O$.



Εικόνα 2.1: Κρυσταλλική δομή Αλούμινας⁽⁷⁾

Η αλούμινα είναι από τα πιο σκληρά κεραμικά υλικά, ενώ είναι διαδεδομένο και σχετικά φτηνό με καθαρότητα 94%. Συνήθως συναντάται σε διαφανείς κρυστάλλους ή σε άσπρη σκόνη. Το υλικό αυτό είναι σκληρό, δύσκαμπτο και μονωτής του ηλεκτρικού ρεύματος. Ο κρύσταλλος του οξειδίου του αργιλίου χαρακτηρίζεται από ισχυρούς ιοντικούς δεσμούς. Ο δεσμός μεταξύ του αργιλίου και του οξυγόνου έχει αποδειχθεί ότι είναι ομοιοπολικός δεσμός ο οποίος τείνει να εκφυλιστεί σε ετεροπολικό, πιο συγκεκριμένα το ηλεκτρονιακό νέφος του μορίου εμφανίζει μεταξύ των δύο ατόμων ένα πολύ έντονο στένωμα. Εντοπίζεται σε διάφορες φάσεις με θεμελιώδη την εξαγωνική φάση τύπου α. Το οξειδίο του αργιλίου είναι δυσδιάλυτο στο νερό με θερμοκρασία τήξης $2020^{\circ}C$. Η αλούμινα δεν είναι δραστική σε οξέα ή βάσεις και στις υψηλές θερμοκρασίες. Αντιδρά με το υγρό φθόριο, το υδροφθορικό οξύ και το φωσφορικό οξύ. Η δραστικότητα της αλούμινας αυξάνεται με την παρουσία ατμών αλκαλίων.⁽⁸⁾

Το οξειδίο του αργιλίου παράγεται με επεξεργασία Βωξίτη, ενώ απαντάται και ως Κορούνδιο, μορφές του οποίου είναι το ζαφείρι και το Ρουμπίνι. Αποτελεί ενδιάμεση ουσία για την παραγωγή αλουμινίου, το οποίο

προκύπτει με ηλεκτρόλυση του οξειδίου. Η αλούμινα χρησιμοποιείται για την κατασκευή σωλήνων και νημάτων. Πιο συγκεκριμένα με αυτή κατασκευάζονται λέιζερ αερίων, μονωτών υψηλής θερμοκρασίας ή υψηλής τάσης, επένδυσης κλιβάνων, ηλεκτρικών καλωδίων, ηλεκτρονικών υποστρωμάτων, αισθητήρων θερμοκρασίας, εργαστηριακών σωλήνων και μέσων λείανσης. Η αλούμινα εμπλουτίζεται με οξείδιο του χρωμίου ή του μαγγανίου για τη βελτίωση των ιδιοτήτων της.⁽⁹⁾

2.2 Φάσεις Αλούμινας

Η αλούμινα έχει πολλές ιδιότητες και αυτές την καθιστούν ως ένα πολύ ενδιαφέρον υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ευρέως. Για παράδειγμα είναι σκληρή, σταθερή, μονωτική, διαφανής κτλ.

Τύποι αλούμινας:

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: Καθαρή αλούμινα, με εξαγωνική δομή. Προκύπτει με πύρωση του γυψίτη στους 1200-1300 °C για μία ώρα.
- $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$: Τριαδικό οξείδιο που προκύπτει από την επίδραση των προσμίξεων κατιόντων στη βασική εξαγωνική δομή της αλούμινας. Παράγεται από την αντίδραση του Al_2O_3 με το Na_2CO_3 στους 1100 °C.
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Προηγείται της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ κατά την πύρωση του γυψίτη.

2.2.1 Πολυμορφική Αλούμινα

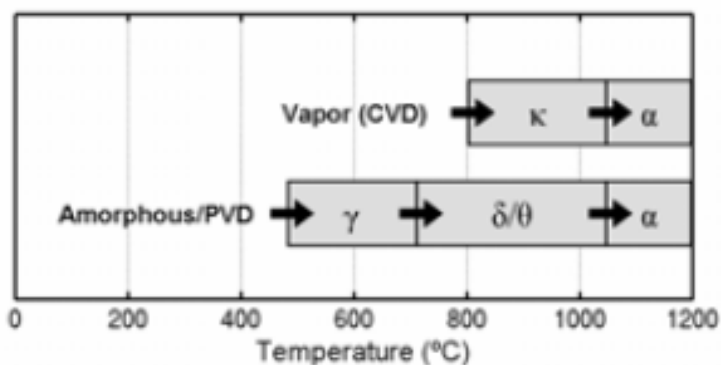
Η αλούμινα υπάρχει σε διάφορες κρυσταλλικές φάσεις, τρεις εκ των οποίων και οι πιο σημαντικές, είναι οι γ , θ και α . Η δομή α είναι θερμοδυναμικά σταθερή σε όλες τις θερμοκρασίες μέχρι του σημείου τήξεως στους 2051 °C, αλλά οι άλλες φάσεις (π.χ., η γ και η θ) εξακολουθούν να εμφανίζονται συχνά σε μελέτες ανάπτυξης της αλούμινας. Η κοινές πολυμορφίες της αλούμινας μπορούν όλες να σχηματιστούν εντός τυπικών συνθετικών θερμοκρασιών, δηλαδή, από τη θερμοκρασία δωματίου έως περίπου 1000 °C. Το γεγονός αυτό δυσχεραίνει τη μελέτη και την ανάπτυξη της αλούμινας, δεδομένου ότι καθίσταται δύσκολο για τον έλεγχο της διαδικασίας, προκειμένου να επιτευχθεί η

επιθυμητή φάση. Αλλά η πολυμορφικότητα δίνει επίσης πολλές ευκαιρίες για εφαρμογές σε διάφορους τομείς των τεχνολογικών επιστημών, δεδομένου ότι οι ιδιότητες μιας φάσης αλούμινας διαφέρουν από τις ιδιότητες των άλλων φάσεων. Μια σύνοψη των ιδιοτήτων αλούμινας παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. ⁽¹¹⁾

Πίνακας 2.1: Επιλεγμένες ιδιότητες της α-θ-και αλούμινας

| | α-Al₂O₃ | θ-Al₂O₃ | γ-Al₂O₃ |
|---------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Πυκνότητα (kg/m ³) | 3980, 3990 | 3560, 3600 | 3200, 3700 |
| Μέτρο ελαστικότητας (GPa) | 409, 441 | - | - |
| Σκληρότητα (GPa) | 28 | - | - |
| Ολικό μέτρο ελαστικότητας (GPa) | 239 | - | - |
| Band gap (eV) | 8.8 | 7.4 | |
| Σημείο τήξης (°C) | 2051 | θ → α: 1050 °C | γ → δ: 700-800°C |

Όλες οι φάσεις της αλούμινας εμπλέκονται σε ακολουθίες μετασχηματισμού, όπου όλες τους έχουν ένα κοινό, ότι καταλήγουν στην α-φάση σε υψηλές θερμοκρασίες. Η Εικόνα 2.2 δείχνει κάποιες σχέσεις για τη κοινή αλούμινα. Οι μετασχηματισμοί στην α-φάση είναι μη αναστρέψιμοι, και συνήθως γίνονται σε θερμοκρασίες άνω των 1000 °C. ^(11,12)



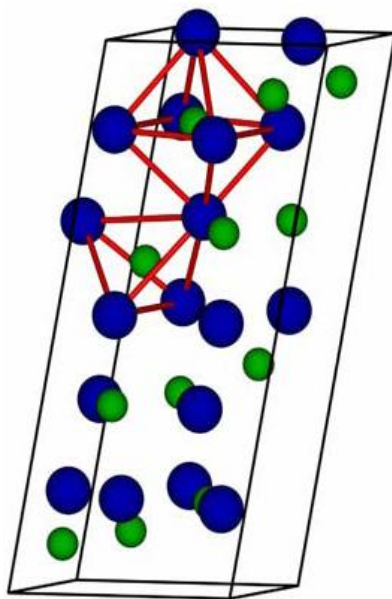
Εικόνα 2.2: Μεταβατικές φάσεις της αλούμινας συναρτήσει της θερμοκρασίας

2.2.2 Ιδιότητες της α-αλούμινας

Η α-μορφή του οξειδίου του αλουμινίου είναι επίσης γνωστή ως κορούνδιο (το όνομα της προέρχεται από το φυσικό κορούνδιο, που αποτελείται από καθαρά α-Al₂O₃). Είναι διαφανής και άχρωμη και είναι γνωστή ως sapphire. Χρησιμοποιείται όχι μόνο στις επιστήμες των υλικών, αλλά παρουσιάζεται επίσης ως gemstones. Ο ορυκτός πόρος gem γνωστός και ως ruby είναι η α-αλούμινα, αναμεμιγμένη με μικρή ποσότητα χρωμίου, ενώ το sapphire στην πραγματικότητα είναι α-αλούμινα αναμεμιγμένη με σίδηρο και τιτάνιο. Όπως και όλες οι φάσεις της αλούμινας, η α-φάση είναι υψηλά ιοντική με σθένος +2.63e και -1.75e για το αλουμίνιο και το οξυγόνο, αντίστοιχα. Έτσι οι 52 χημικοί δεσμοί μεταξύ των ιόντων είναι αμιγώς σχεδόν ιοντικοί (ή ηλεκτροστατικοί), όπως και στην περίπτωση της θ-αλούμινας, γεγονός που συνδέεται στενά με τη συμπεριφορά της αλούμινας.

2.2.3 Ιδιότητες της θ-αλούμινας

Η φάση θ της αλούμινας είναι μετασταθής και μετατρέπεται σε φάση α περίπου στους 1050 °C⁽¹¹⁾ είναι λιγότερο πυκνή σε σχέση με την α φάση, με πυκνότητα περίπου 3600 kg/m³ σε σύγκριση με το 4000 kg/m³ της α-αλούμινας.⁽¹¹⁾ Οι δομές όλων των φάσεων της αλούμινας είναι πλεγμένες γύρω από πλέγματα οξυγόνου. Έτσι ενώ η φάση της α-αλούμινας έχει πλαίσιο hcp, η δομή της θ βασίζεται σε ένα πλέγμα οξυγόνου FCC.⁽¹³⁾ Με αυτό το πλαίσιο οξυγόνου τα μισά ιόντα της αλούμινας καταλαμβάνουν οκταεδρικές θέσεις και τα άλλα μισά τετραεδρικές (με τέσσερα οξυγόνα γύρω) όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.3.



Εικόνα 2.3: Μονοκλινής κυψελίδα της θ-αλούμινας. Οι μεγάλες σφαίρες αντιπροσωπεύουν το οξυγόνο και οι μικρές την αλούμινα

Αυτό είναι επίσης αντίθετο με την α φάση. Τα ιόντα του οξυγόνου έχουν τρεις πιθανές θέσεις στο χώρο καθεμία εκ των οποίων καταλαμβάνεται από το ένα τρίτο των ιόντων οξυγόνου. Τα δύο ιόντα οξυγόνου έχουν τρία γειτονικά ιόντα αλουμινίου Al και το τρίτο έχει τέσσερα. Η δομή είναι μονοκλινής, ανήκει στη ομάδα C2/m. Η θ αλούμινα είναι ένα δομικό ισόμορφο της $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, περιέργως τα οξείδια του γαλλίου μπορούν να έχουν και δομή κορουνδίου. Δεν υπάρχουν πολλές έρευνες για την θ-αλούμινα όσες για την α. Είναι ξεκάθαρο ότι είναι ιδιαίτερα ιοντική.

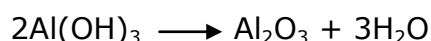
2.2.4 Ιδιότητες της γ-αλούμινας

Λόγω της χαμηλής ενέργειας των επιφανειών και ως εκ τούτου της μεγάλης επιφάνειας η γ-αλούμινα είναι σε μεγάλο βαθμό κατάλληλη ως καταλύτης.^(11,14) Η χαμηλή επιφανειακή ενέργεια επίσης σημαίνει ότι στη φάση γ η επιφανειακή ενέργεια σταθεροποιείται όταν η επιφάνεια είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τον όγκο.⁽¹⁰⁾ Σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών η γ φάση έχει πρόβλημα, γιατί μετατρέπεται σε θ στους 700-800°C.⁽¹¹⁾ Το φαινόμενο αυτό έχει οδηγήσει στην αύξηση της πειραματικής έρευνας γύρο από την βελτίωση της αλούμινας για την αύξηση της θερμικής της σταθερότητας. Η δομή της γ-αλούμινας έχει δύο

κύριες ομοιότητες με αυτή της θ , το πλέγμα οξυγόνου fcc και την πρόσμιξη των οκτα- και τετραεδρικών συντονισμένων ιόντων αλουμινίου. Ωστόσο, η ακριβής δομή δεν είναι σαφώς καθορισμένη. Είναι κοινώς αποδεκτό ότι η δομή μπορεί να περιγραφεί ως ένας ελαττωματικός κύβος σπινελίου με τα ιόντα αλουμινίου περισσότερο ή λιγότερο τυχαία κατανεμημένα μεταξύ οκτα- και τετραεδρικών θέσεων.⁽¹⁵⁾ Αυτό κάνει τους θεωρητικούς υπολογισμούς της πυκνότητας (density functional theory - DFT) για την γ -αλούμινα προβληματικούς και είναι ο λόγος που επιλέγεται η θ φάση ως εκπρόσωπος της μετασταθούς αλούμινας.

2.3 Ιδιότητες Αλούμινας

Η αλούμινα συνήθως εξάγεται από το βωξίτη με τη μέθοδο Bayer. Ο βωξίτης λειοτριβείται και εμπλουτίζεται με εκχύλιση. Λαμβάνεται πολφός υδροξειδίου του αργιλίου που διασπάται δίνοντας αλούμινα σύμφωνα με την αντίδραση:



Οι υψηλής καθαρότητας αλουμίνες που χρησιμοποιούνται στην κεραμική βιομηχανία ταξινομούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- Tabular αλούμινα
- Τετηγμένη αλούμινα
- Ειδικά πυρωμένα αλούμινα

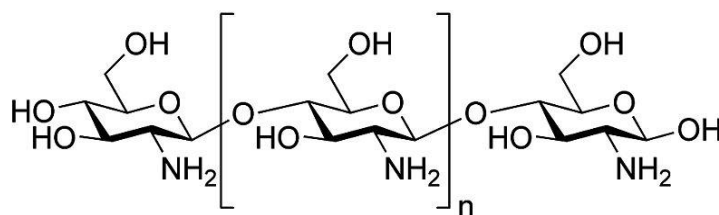
Η tabular αλούμινα παράγεται με πύρωση σε υψηλές θερμοκρασίες (~2000 °C) αλούμινας πυρωμένης σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Η πύρωση αυτή γίνεται μέσα σε μεγάλους περιστροφικούς κλιβάνους. Η τετηγμένη αλούμινα παράγεται με τήξη της πυρωμένης αλούμινας. Και οι δυο ποιότητες περιέχουν Al_2O_3 σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 99.5% με κύρια πρόσμιξη το Na_2O που βρίσκεται σε περιεκτικότητα $\leq 0.3\%$. Το πορώδες των κόκκων είναι της τάξης του 5%. Η κύρια χρήση αυτών των δύο τύπων αλούμινας είναι στην βιομηχανία πυριμάχων για την κατασκευή πυριμάχων και πυριμάχων μαζών. Για τα προηγμένα κεραμικά χρησιμοποιούνται οι πυρωμένες αλουμίνες οι οποίες παράγονται σε

διάφορες ποιότητες. Ακόμη παράγονται αλουμίνες πολύ καθαρές ελαχιστοποιώντας την περιεκτικότητα σε νάτριο ή πολύ λεπτόκοκκες αλουμίνες στις οποίες το μέσο μέγεθος κόκκων μπορεί να είναι της τάξης του 0.5 μm. Επιπλέον, διατίθεται και με την μορφή κόκκων από spray-drying. Γενικά, η αλούμινα είναι το κυριότερα χρησιμοποιούμενο υλικό στην βιομηχανία των προηγμένων κεραμικών και αυτό γιατί έχει πολύ καλές ιδιότητες, ενώ το κόστος της είναι χαμηλό.

2.4 Χιτοζάνη

Η μετατροπή της χιτίνης στην απακετυλιωμένη μορφή, που ονομάζεται χιτοζάνη, παρέχει στο πολυμερές νέες ιδιότητες χρήσιμες για πολλές εφαρμογές. Το ένζυμο το οποίο μετατρέπει τη χιτίνη σε χιτοζάνη ονομάζεται απακετυλάση της χιτίνης και υπάρχει σε αρκετούς μύκητες. Η χιτοζάνη είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης που αποτελείται από τυχαία κατανομή β-(1-4)-που συνδέεται με D-γλυκοζαμίνη και N-acetyl-D-γλυκοζαμίνη. Διαθέτει μια σειρά από εμπορικές και πιθανώς βιοϊατρικές χρήσεις. Ο βαθμός απο-ακετυλίωσης (DD%) μπορεί να προσδιοριστεί με φασματοσκοπία NMR, ο DD% της εμπορικής χιτοζάνης κυμαίνεται από 60 έως 100%. Κατά μέσο όρο, το μοριακό βάρος της εμπορικής χιτοζάνης είναι μεταξύ 3.800 και 20.000 Daltons. Η χιτοζάνη παράγεται εμπορικά από απο-ακετυλίωση της χιτίνης, που είναι το δομικό στοιχείο του εξωσκελετού των οστρακοειδών (όπως τα καβούρια και οι γαρίδες) και των κυτταρικών τοιχωμάτων των μυκήτων. Μια συνήθης μέθοδος για τη σύνθεση της χιτοζάνης είναι η απο-ακετυλίωση της χιτίνης χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του νατρίου ως αντιδραστήριο και νερό ως διαλύτη. Η αμινομάδα στη χιτοζάνη έχει τιμή pKa ~ 6,5, η πυκνότητα του διαλύματος εξαρτάται από το pH και την επί τοις εκατό τιμή του DA. Το γεγονός αυτό καθιστά τη χιτοζάνη διαλυτή στο νερό και ως ένα βιοσυγκολλητικό που εύκολα συνδέεται με αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες όπως αυτές των βλεννογόνων μεμβρανών. Η χιτοζάνη ενισχύει τη μεταφορά των πολικών φαρμάκων σε όλες τις επιθηλιακές επιφάνειες, και είναι βιοσυμβατή και βιοδιασπώμενη. Οι καθαρές ποσότητες της χιτοζάνης είναι διαθέσιμες για βιοϊατρικές εφαρμογές. Η χιτοζάνη και τα παράγωγά της, όπως η

τριμεθυλοχιτοζάνη (όπου η αμινομάδα της είναι τριμεθυλιομένη), έχουν χρησιμοποιηθεί σε μη ιογενή γονίδια.⁽¹⁶⁾



Εικόνα 2.4: Χημική δομή χιτοζάνης

Μεταξύ των διαφόρων βιορροφητών η χιτίνη είναι το δεύτερο αφθονότερο φυσικό πολυμερές μετά την κυτταρίνη. Εντούτοις, σημαντικότερη από την χιτίνη είναι η χιτοζάνη, η οποία έχει μια μοριακή δομή παρόμοια με την κυτταρίνη. Η χιτοζάνη προσελκύει ένα αυξανόμενο ποσοστό έρευνας, δεδομένου ότι είναι αποτελεσματικός καθαριστής των βαρέων μετάλλων. Η αυξανόμενη ανάγκη για νέες πηγές χαμηλού κόστους προσροφητικών υλικών, τα αυξανόμενα προβλήματα της διάθεσης αποβλήτων, η αύξηση του κόστους των σύνθετων ρητινών κάνει αναμφισβήτητη την χιτοζάνη ένα από τα ελκυστικότερα υλικά για την επεξεργασία των ρυπασμένων υδάτων. Η χιτοζάνη έχει μεγάλο ποσοστό προσρόφησης κατά των βαρέων μετάλλων που συναντώνται σε υδατικά διαλύματα. Έτσι για παράδειγμα η ικανότητα προσρόφησης χρωμίου είναι 273 mg Cr⁶⁺/gr χιτοζάνης σε pH 4. Η ικανότητα προσρόφησης χιτοζάνης για διάφορα μέταλλα όπως Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ και Hg²⁺ δείχνει ότι η χιτοζάνη έχει μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης στον Hg²⁺. Είναι ευρέως γνωστό ότι η άριστη προσροφητική συμπεριφορά της χιτοζάνης ως προς την αφαίρεση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα αποδίδεται:

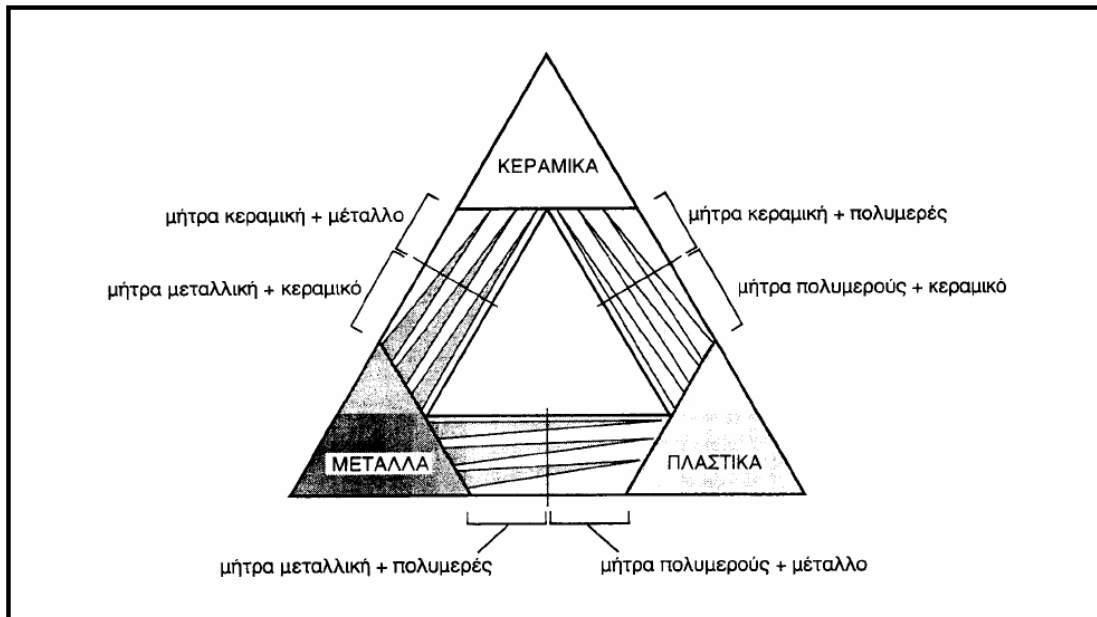
- Στην υψηλή υδροφιλικότητα της χιτοζάνης λόγω του μεγάλου αριθμού ομάδων υδροξυλίου
- Στον μεγάλο αριθμό αμινομάδων με υψηλή δραστικότητα, και
- Στην εύκαμπτη δομή της πολυμερικής αλυσίδας της χιτοζάνης που κάνει την κατάλληλη διαμόρφωση για την προσρόφηση των μεταλλοϊόντων.⁽¹⁷⁾

2.5 Σύνθετα Κεραμικά Υλικά

Για ένα σύστημα ο όρος «σύνθετο» σημαίνει ότι τούτο αποτελείται από δύο ή περισσότερα διακριτά μέρη. Από γενική άποψη, λοιπόν, ένα υλικό αποτελούμενο από δύο ή περισσότερα διαφορετικά υλικά ή φάσεις, μπορεί να χαρακτηριστεί ως σύνθετο υλικό (composite material). Πιο ειδικά, σήμερα, ως σύνθετα αναγνωρίζονται εκείνα τα υλικά, τα οποία συντίθενται από επιμέρους υλικά με σημαντικά διαφορετικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες μεταξύ τους, ενώ και το ίδιο το σύνθετο υλικό έχει επίσης σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες των συστατικών του. Για να καταταχθεί ένα υλικό στην κατηγορία των σύνθετων, θα ακολουθείται ο εξής κανόνας: Το υλικό πρέπει να προκύπτει ως συνδυασμός συστατικών μερών, στα οποία οι ιδιότητες του ενός από τα μέρη αυτά να είναι σημαντικά μεγαλύτερες από του άλλου (τουλάχιστον 5πλάσιες) και η κατ' όγκο περιεκτικότητα του ενός να μην είναι πολύ μικρή (> 10 %).

ΟΡΙΣΜΟΣ (Agarwal-1990): Σύνθετα είναι τα υλικά, τα οποία μακροσκοπικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά ευδιάκριτα συστατικά μέρη που έχουν μια συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους. Το ένα, από τα συστατικά μέρη, χαρακτηρίζεται ως συστατικό ενίσχυσης και προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες μηχανικές, κυρίως, ιδιότητες. Το δεύτερο συστατικό καλείται μήτρα, είναι συνήθως χαμηλής πυκνότητας και η συμμετοχή του στο σύνθετο εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της ενίσχυσης.

Στην Εικόνα 2.5 παρουσιάζεται ο συνδυασμός ανά δύο των βασικών οικογενειών υλικών (μεταλλικά, πολυμερικά και κεραμικά υλικά) και οι ομάδες συνθέτων που προκύπτουν.



Εικόνα 2.5: Κατηγορίες συνθέτων υλικών

Τα σύνθετα υλικά είναι μίγματα δύο ή περισσότερων υλικών, εκ των οποίων το ένα αποτελεί τη μήτρα μέσα στην οποία είναι διεσπαρμένο ένα ή περισσότερα υλικά τα οποία είναι πληρωτικά υλικά ή υλικά ενίσχυσης. Για παράδειγμα ένα τέτοιο υλικό θα μπορούσε να αποτελείται από ίνες που συνδέονται μεταξύ τους με μια ρητίνη. Τα σύνθετα μπορούν να είναι διαφόρων τύπων: για παράδειγμα μπορούν να αποτελούνται από ίνες ή από σωματίδια διεσπαρμένα σε μια μήτρα. Η μήτρα μπορεί να είναι είτε μεταλλική, είτε κεραμική, είτε πολυμερική και το ίδιο μπορεί να ισχύει για τις ίνες και τα σωματίδια. Με αυτόν το τρόπο συνδυάζονται πολύ καλά οι ιδιότητες των υλικών και παράγονται προϊόντα με απολύτως επιθυμητές ιδιότητες που μπορεί να είναι εξαιρετικές αντοχές σε συνδυασμό με χαμηλό βάρος, ή μεγάλη αντίσταση στη διάβρωση. Ο κύριος τύπος των υλικών αυτών στις προηγμένες βιομηχανικές εφαρμογές είναι τα υλικά τα ενισχυμένα με ίνες. Τα ενισχυμένα με ίνες πολυμερή βρίσκουν αλματώδη ανάπτυξη, ενώ πολύ σημαντικά για αεροναυπηγικές εφαρμογές είναι τα ενισχυμένα με ίνες (π.χ. άνθρακα) κεραμικά.

2.5.1 Ιστορική Εξέλιξη των Σύνθετων Υλικών

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρύτατα από τον άνθρωπο από αρχαιότατων χρόνων. Υλικά που εύκολα βρίσκουμε στη φύση (ξύλο, πέτρα, πηλός, κόκαλα) χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα από τον άνθρωπο, ο οποίος σύντομα έμαθε να βελτιώνει τις ιδιότητές τους ενισχύοντας τα υλικά αυτά με πρόσθετα συστατικά. Για παράδειγμα, οι Αιγύπτιοι (5000 π.Χ.) χρησιμοποιούσαν την τεχνική της ενίσχυσης τούβλων πηλού με πλέγμα άχυρων, με αποτέλεσμα τη μείωση των τάσεων συστολής που αναπτύσσονταν κατά την ξήρανση του πηλού. Επίσης, παρατήρησαν ότι οι πλάκες από πολύστρωτες βέργες ξύλου, παρουσίαζαν πολύ μεγαλύτερη αντοχή από το φυσικό ξύλο έναντι στρέβλωσης που οφειλόταν στην απορρόφηση υγρασίας. Στη Μεσοποταμία (1000 π.Χ.) εφαρμόστηκε η τεχνική του βερνικώματος των τούβλων και των πλακιδίων με σκοπό τον περιορισμό της επιφανειακής φθοράς, ενώ, κατά τους Ρωμαϊκούς χρόνους, η οδοποιία στηρίχθηκε στην ενίσχυση του οδοστρώματος με τρίμματα κεραμιδιών. Η χρήση της σιδηρόβεργας για προεντεταμένο σκυρόδεμα, που χρησιμοποιείται στις οικοδομές της σύγχρονης εποχής, δεν είναι παρά η μετεξέλιξη της τεχνικής της ανάμιξης γύψου με ζωικό τρίχωμα, η οποία ήταν μια πρακτική μέθοδος ενίσχυσης εύθραυστων υλικών κατασκευής στους αναπτυσσόμενους πολιτισμούς. Το πρώτο σύνθετο υλικό βασισμένο σε μήτρα πλαστικού εμφανίστηκε τη δεκαετία του 1920 και επρόκειτο για μίγμα ινιδίων ξύλου με φαινολική φορμαλδεΰδη, γνωστό αργότερα ως βακελίτης προς τιμή του Βέλγου επιστήμονα Leo Baekeland. Η ανάπτυξη των σύνθετων υλικών με ενίσχυση ινών κατά την διάρκεια των τελευταίων 30 ετών υπήρξε ραγδαία και συνδυάστηκε με την προηγούμενη ανάπτυξη των υψηλής αντοχής ινών γυαλιού και των υψηλής δυσκαμψίας ινών βορίου (1960) και την έντονη τάση της αεροδιαστημικής βιομηχανίας για μεγαλύτερη απόδοση με παράλληλη μείωση βάρους αεροσκαφών και διαστημοπλοίων. Το 1964 διατέθηκαν στην αγορά, αρχικά σε μικρές ποσότητες, οι ίνες άνθρακα (carbon fibers), οι οποίες τελευταία αποτελούν τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες ενισχύσεις στις αεροδιαστημικές κατασκευαστικές εφαρμογές. Το 1971 διατέθηκαν στο εμπόριο οι ίνες αραμιδίου, οι οποίες τώρα χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα ελαστικά

αυτοκινήτων, καθώς και σε αρκετές αεροδιαστημικές και ναυπηγικές κατασκευές. Η ειδική αντοχή (λόγος αντοχής προς πυκνότητα) και η ειδική δυσκαμψία (λόγος δυσκαμψίας προς πυκνότητα) των ενισχυτικών ινών βαίνουν συνεχώς αυξανόμενες τα τελευταία 30 χρόνια, π.χ. η ειδική αντοχή και η ειδική δυσκαμψία των ινών γυαλιού, άνθρακα, αραμιδίου και βορίου έχουν φθάσει στο 10-14πλάσιο των αντίστοιχων τιμών του αλουμινίου (ελαφρό μέταλλο). Τα σύνθετα υλικά καλύπτουν μεγάλο μέρος των εφαρμογών των νέων τεχνολογιών αιχμής στις κατασκευές και έχουν μεταβάλει σημαντικά τις ακολουθούμενες διαδικασίες σχεδίασης, παραγωγής, ελέγχου και συντήρησης. Η μεγάλη ποικιλία ινών και ρητινών, καθώς και οι διάφορες μέθοδοι κατασκευής παρέχουν στο σχεδιαστή τη δυνατότητα να επιλέξει το πιο κατάλληλο σύστημα υλικών που καλύπτει τις απαιτήσεις του, σύστημα που έχει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες, που πολλές φορές μπορεί να είναι και μοναδικά. Το μικρό βάρος, η υψηλή αντοχή, η εξαιρετική αντοχή σε διάβρωση, η πολύ καλή συμπεριφορά σε κόπωση, σε κρούση και στη διάδοση ρωγμών, οι σχετικά εύκολες διαδικασίες παραγωγής και το μικρό κόστος συντήρησης είναι μερικοί από τους παράγοντες εκείνους που έχουν οδηγήσει τα σύνθετα υλικά στην πρώτη θέση μεταξύ των κατασκευαστικών υλικών για μεγάλο πλήθος εφαρμογών. Μερικά μειονεκτήματα των σύνθετων υλικών, όπως: τα υψηλά επίπεδα ερπυσμού, η μικρή αντίσταση σε μηχανική φθορά, η ιδιαίτερη και πολλές φορές ευαίσθητη συμπεριφορά σε δυσμενείς συνθήκες περιβάλλοντος (θαλάσσιο περιβάλλον, υψηλές θερμοκρασίες, χημικό περιβάλλον, κλπ.) καθώς και το αρκετά υψηλό αρχικό τους κόστος, βαθμιαία αντιμετωπίζονται πιο αποτελεσματικά μέσω της συνεχούς τεχνολογικής ανάπτυξης στην παραγωγή νέων και καλλίτερων ινών, ρητινών και εξέλιξης των μεθόδων παραγωγής.⁽¹⁸⁾

2.6 Αναμενόμενες Ιδιότητες Συνθέτου Υλικού Αλούμινας Χιτοζάνης

Με βάση τη βιβλιογραφική έρευνα είναι γνωστό ότι η χιτοζάνη είναι ισχυρός προσροφητής βαρέων μετάλλων, είναι επίσης γνωστό ότι η αλούμινα και συγκεκριμένα η γ-αλούμινα που σχηματίζεται στο συγκεκριμένο σύνθετο έχει νανοπορώδη δομή η οποία έχει την δυνατότητα να προσροφά εξίσου ισχυρά τα βαρέα μέταλλα. Σύμφωνα με τα παραπάνω αναμένεται το σύνθετο που θα προκύψει να είναι πολύ καλός προσροφητής βαρέων μετάλλων. Τόσο οι συνθήκες παρασκευής του υλικού όσο και οι συνθήκες των φυσικοχημικών μελετών θα παίξουν καθοριστικό ρόλο στην τελική του μορφή. Κρατώντας τις βέλτιστες εξ αυτών αναμένεται το σύνθετο υλικό να λειτουργήσει για την χρήση που προορίζεται, δηλαδή για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα.

Κεφάλαιο 3: Διεργασίες στη Διεπιφάνεια Υγρού Ετερεοί

3.1 Διεργασίες στη Διεπιφάνεια Υγρού Στερεού

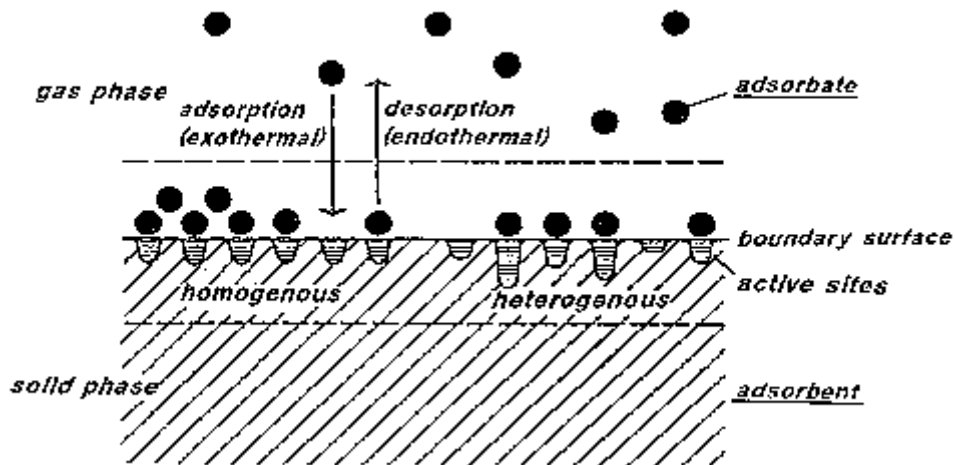
3.1.1 Προσρόφηση

Προσρόφηση είναι ο εμπλουτισμός της διεπιφάνειας σε μια ουσία, σε σχέση με τη συγκέντρωση της ουσίας στις δυο φάσεις, που βρίσκονται σε επαφή. Η ουσία που προσροφάται αποτελεί την προσροφημένη φάση, ενώ εκείνη που την προσροφά τον προσροφητή. Η σημασία του όρου προσρόφηση είναι διαφορετική από αυτή του όρου απορρόφηση. Μιλώντας για απορρόφηση εννοούμε πως η ουσία έχει εισέλθει στο εσωτερικό του προσροφητή, ομοιόμορφα κατανεμημένη. Σημειώνεται ότι η χρήση του όρου ρόφηση (sorption) γίνεται ώστε να περιλαμβάνονται τα φαινόμενα της απορρόφησης (absorption) και της προσρόφησης (adsorption). Συχνά, ο όρος sorption χρησιμοποιείται για αναφορά σε χημικής μορφής απορρόφηση, ο δε όρος adsorption για αναφορά σε φυσική προσρόφηση. Η ικανότητα των στερεών υλικών να συγκρατούν άλλες ουσίες (αέρια, μεταλλικά ιόντα, οργανικές ενώσεις) στην επιφάνεια τους οφείλεται στα άτομα του στερεού πλέγματος, που βρίσκονται στην επιφάνεια ή στη διεπιφάνεια των στερεών, οι οποίες φέρουν ελεύθερες μονάδες συγγένειας και μπορούν να συγκρατήσουν ισχυρά άτομα ή μόρια άλλων ουσιών με τα οποία βρίσκονται σε επαφή.⁽¹⁹⁾

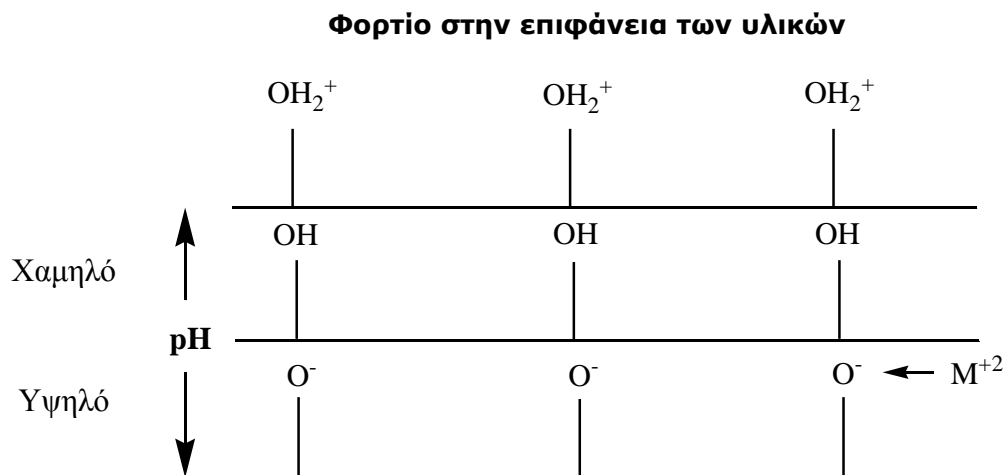
Είναι γνωστό ότι οι επιφάνειες των στερεών ουσιών είναι πηγές ελκτικών δυνάμεων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα άτομα ή μόρια άλλων ουσιών είναι δυνατό να συγκρατηθούν πάνω στην επιφάνεια των στερεών.⁽²⁰⁾

Η προσρόφηση επηρεάζει την κατανομή ουσιών μεταξύ της υδατικής φάσης και των στερεών επιφανειών, γεγονός το οποίο στη συνέχεια έχει επιπτώσεις στη μεταφορά τους στο περιβάλλον και επιδρά στην κατανομή των ρύπων στην υδατική αέρια και στερεά φάση των περιβαλλοντικών μέσων. Στη διεπιφάνεια τα άτομα, τα μόρια και τα ιόντα επηρεάζονται από διάφορους τρόπους. Συνεπώς οι αντιδράσεις προσρόφησης μπορούν να χαρακτηριστούν ως διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της διαλυτής ουσίας και των στερεών φάσεων η οποία περιλαμβάνει:

1. Επιφανειακές αντιδράσεις συμπλοκοποίησης
2. Ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις στις επιφάνειες
3. Υδρόφοβη αποβολή υδρόφοβων ουσιών
4. Προσρόφηση επιφανειοδραστικών μορίων
5. Προσρόφηση πολυμερών και πολυηλεκτρολυτών ^(21,22)



Σχήμα3.1: Διαδικασία προσρόφησης



3.2 Είδη Προσρόφησης

Υπάρχουν τρία είδη προσρόφησης: φυσική, χημική και προσρόφηση ανταλλαγής. Παρακάτω συγκρίνονται τα βασικά τους χαρακτηριστικά.

3.2.1. Φυσική Προσρόφηση (physical adsorption)

Η φυσική προσρόφηση παρατηρείται σε ευρύ φάσμα ρύπων (και ως εκ τούτου αποκαλείται nonspecific), οφείλεται δε στην επίδραση αδύνατων ελκτικών δυνάμεων ή δυνάμεων van der Waals μεταξύ μορίων. Τα μόρια που προσροφώνται δεν προσαρτώνται σε ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας αλλά κινούνται ελεύθερα πάνω σε αυτή. Το υλικό που προσροφάται μπορεί να εμφανίσει συμπυκνωμένη διάταξη έτσι ώστε να σχηματιστούν μοριακές στρώσεις που επικάθονται η μια πάνω στην άλλη (όπως το διπλό παρκάρισμα αυτοκινήτων στην άκρη ενός δρόμου). Η φυσική προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη: μόλις μειωθεί η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο υδατικό διάλυμα, τα προσροφημένα μόρια εγκαταλείπουν την επιφάνεια πάνω στην οποία έχουν συγκεντρωθεί και επιστρέφουν στην υδατική διάλυση (το φαινόμενο αυτό, που είναι αντίθετο της προσρόφησης, ονομάζεται εκρόφηση).

3.2.2. Χημική Προσρόφηση (chemical adsorption)

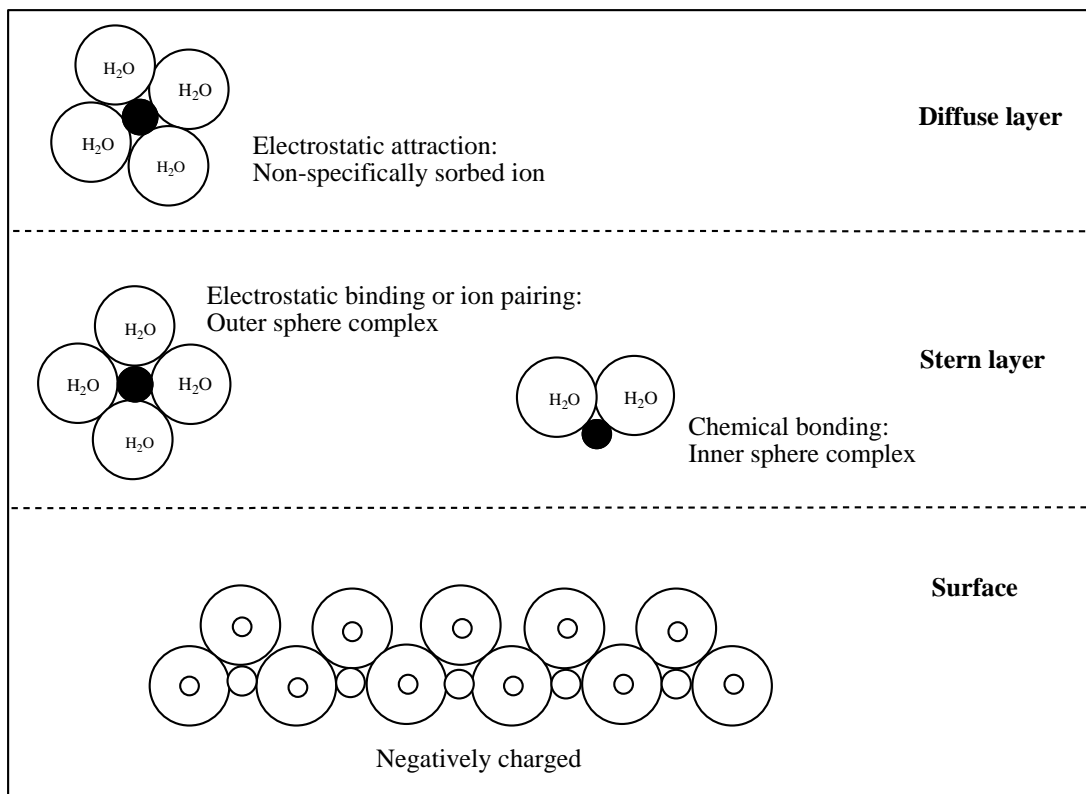
Η χημική προσρόφηση προκαλείται από πολύ ισχυρές δυνάμεις, ανάλογες με αυτές που οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων. Η ουσία που προσροφάται σχηματίζει στρώμα πάχους ενός μόνο μορίου πάνω στην στερεή επιφάνεια του προσροφητή, τα δε προσροφημένα μόρια δεν είναι ελεύθερα να κινηθούν πάνω στην επιφάνεια αυτή. Επομένως, μόλις η επιφάνεια του στερεού προσροφητή καλυφθεί πλήρως από το μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας, το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά και λέγεται ότι η ικανότητα για προσρόφηση εξαντλείται. Σε αντίθεση με την φυσική προσρόφηση, υπό κανονικές συνθήκες η χημική προσρόφηση δεν είναι αντιστρεπτή διαδικασία, για την εκρόφηση απαιτείται αλλαγή των φυσικοχημικών παραμέτρων του συστήματος της επιφάνειας του προσροφητή.

3.2.3. Προσρόφηση Ανταλλαγής (exchange adsorption)

Η προσρόφηση ανταλλαγής χαρακτηρίζεται από ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή. Η αποκαλούμενη ανταλλαγή ιόντων αποτελεί το πιο συνηθισμένο είδος προσρόφησης ανταλλαγής. Τα ιόντα της εν διαλύσει ουσίας συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του προσροφητή σαν αποτέλεσμα ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ αυτών και σημείων της επιφάνειας που έχουν αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο. Όπως είναι αναμενόμενο, τα πολυσθενή ιόντα που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο ηλεκτρικό φορτίο (σθένος) έλκονται σε αντίθετα φορτισμένα σημεία της επιφάνειας του προσροφητή περισσότερο από ιόντα με μικρότερο σθένος. Επίσης, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του (ένυδρου) ιόντος (συμπεριλαμβανομένων δηλαδή τυχόν μορίων νερού που περιβάλλουν το ιόν), τόσο μεγαλύτερη η ελκτική δύναμη που παρατηρείται.⁽²³⁾

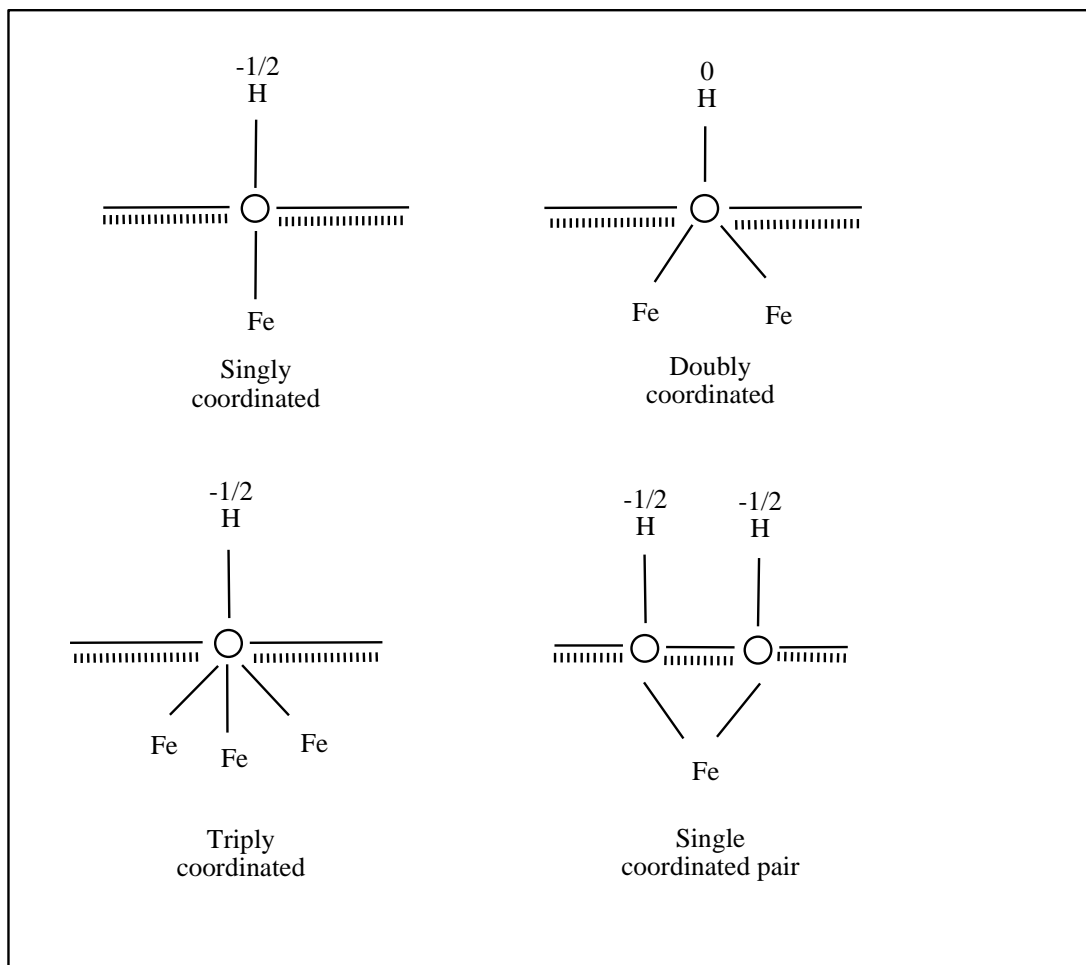
3.3 Επιφανειακή Δέσμευση

Ο όρος «επιφανειακή δέσμευση» περιγράφει την αλληλεπίδραση των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, που είναι παρούσες στις στερεές επιφάνειες, με τις εν διαλύσει ουσίες. Υποθέτοντας ότι υπάρχουν φορτισμένα ιόντα στο νερό, διαφορετικοί μηχανισμοί δέσμευσης μπορούν να εμφανιστούν στη διεπιφάνεια στερεού-νερού (Σχήμα 1.2). Ένα σύμπλοκο εξωτερικής σφαίρας ένταξης (outer sphere complex) σχηματίζεται όταν ένα ή περισσότερα μόρια ύδατος βρίσκονται μεταξύ του δεσμευμένου ιόντος ή μορίων και των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων. Αφ' ετέρου, όταν δεν υπάρχουν μόρια νερού και διαμορφώνεται ένας άμεσος χημικός δεσμός μεταξύ του δεσμευμένου ιόντος ή μορίων και των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, τότε καλείται σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας (inner sphere complex).



Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών που είναι υπεύθυνοι για την ιονική προσρόφηση στις φορτισμένες ορυκτές επιφάνειες

Τα σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας ένταξης είναι ταξινομημένα σύμφωνα με τον αριθμό επιφανειακών θέσεων δέσμευσης. Εάν ο υποκαταστατής δεσμεύεται μόνο με μια επιφανειακή θέση, τότε το σύμπλοκο ονομάζεται μονοδοντικό. Οι υποκαταστάτες μπορούν να δεσμευτούν είτε με ένα μονοσθενές (ένα μέταλλο της επιφάνειας) είτε δισθενές (δύο μέταλλα της επιφάνειας) σε μονοδοντικά σύμπλοκα. Όταν συμμετέχουν δύο επιφανειακές θέσεις, το επιφανειακό σύμπλοκο θεωρείται διδοντικό και είναι συνήθως δισθενές.



Σχήμα 3.3: Διαφορετικές μορφές συντονισμού των επιφανειακών ομάδων σε μια επιφάνεια οξειδίου σιδήρου. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν τα φορτία των επιφανειακών ομάδων

3.4 Ισόθερμες Προσροφήσεις

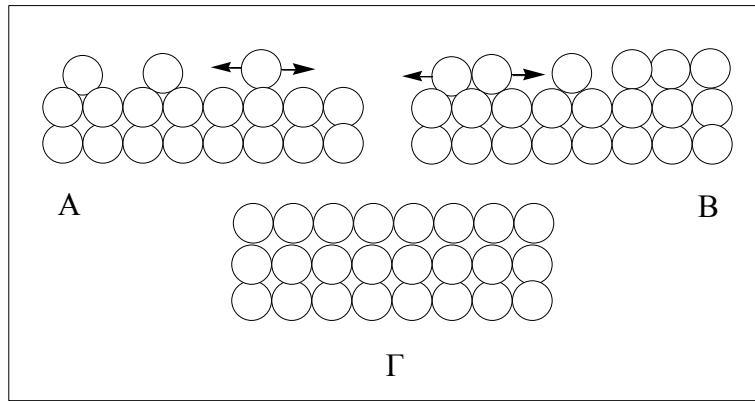
Οι ισόθερμες προσρόφησης αποτελούν μαθηματικά μοντέλα για την προσομοίωση του φαινομένου της προσρόφησης από διάλυμα. Τα μοντέλα αυτά ονομάζονται ισόθερμες επειδή αναφέρονται σε ένα διάλυμα που ευρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία και σε χημική ισορροπία. Οι ισόθερμες συνδέουν τη συγκέντρωση της μελετώμενης ουσίας στο διάλυμα (mg διαλυμένης ουσίας ανά λίτρο διαλύματος) με την συγκέντρωση της ουσίας αυτής πάνω στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων όπου έχει προσροφηθεί (mg προσροφημένης ουσίας ανά g εδαφικών σωματιδίων). Τα πιο συνηθισμένα μαθηματικά μοντέλα προσρόφησης είναι η ισόθερμη του Langmuir (που έχει αναπτυχθεί βάσει θεωρητικών μοντέλων συλλογισμών

και έχει θεμελιωθεί θερμοδυναμικά) και η ισόθερμη του Freundlich (που έχει αναπτυχθεί εμπειρικά).

3.4.1 ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR

Κατά την ανάπτυξη του μοντέλου της ισόθερμης του Langmuir, η οποία καλείται και μοντέλο ιδανικού εντοπισμού μονομοριακού επιπέδου, ισχύουν οι παρακάτω υποθέσεις:

- Τα μόρια προσροφώνται σε συγκεκριμένες θέσεις της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου.
 - Κάθε θέση προσρόφησης μπορεί να χωρέσει μόνο ένα μόριο (μονομοριακό επίπεδο).
 - Τα μόρια που προσροφώνται δεν μπορούν να μετακινηθούν κατά μήκος της επιφάνειας προσρόφησης ή να αλληλεπιδράσουν με γειτονικά μόρια.
 - Το εμβαδόν κάθε θέσης προσρόφησης είναι καθορισμένο και προσδιορίζεται μόνο από τη γεωμετρία της προσροφημένης επιφάνειας.
 - Η ενέργεια προσρόφησης είναι η ίδια για όλες τις θέσεις προσρόφησης.
 - Η ενέργεια της προσροφημένης ουσίας είναι ανεξάρτητη από την παρουσία ή απουσία άλλων προσροφημένων ουσιών σε γειτονικές θέσεις.
- Στο Σχήμα 3.4 βλέπουμε ένα μονόστρωμα προσροφημένης ουσίας σε κάποιο υπόστρωμα σε διαφορετικές πυκνότητες. Για μικρές πυκνότητες (Α) η προσροφημένη ουσία συμπεριφέρεται σαν δυσδιάστατο αέριο καθώς εύκολα μπορεί να διαχέεται πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Σε μεγάλες πυκνότητες (Β), η κίνηση αυτή γίνεται πιο δύσκολη και η ουσία συμπεριφέρεται σαν δυσδιάστατο υγρό. Τέλος για πυκνότητες που χαρακτηρίζουν σχεδόν ολική κάλυψη του προσροφητή (Γ) η ουσία έχει ιδιότητες στερεού.



Σχήμα 3.4: Μονόστρωμα προσροφημένης ουσίας διαφόρων πυκνοτήτων σε υπόστρωμα

Η μαθηματική έκφραση που περιγράφει το μοντέλο είναι:

$$q = \frac{x}{m} = \frac{(q_m \beta C_e)}{(1 + \beta C_e)}$$

όπου:

q: συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας (σε gr/gr)

x: η μάζα της προσροφημένης ουσίας

m: η μάζα του προσροφητή

q_m: εμπειρική σταθερά (σε gr/gr) που αντιστοιχεί στην μέγιστη δυνατή συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας (ικανότητα προσρόφησης)

β: εμπειρική σταθερά (σε m³/gr) (σχετίζεται με την ενθαλπία της προσρόφησης)

C_e: συγκέντρωση (ισορροπίας) της ουσίας στο διάλυμα (gr/m³)

3.4.2 ΙΣΟΘΕΡΜΗ FREUNDLICH

Η εξίσωση προσρόφησης Freundlich μπορεί επίσης να περιγράψει την προσρόφηση σε υδατικά διαλύματα και εφαρμόζεται αρκετά συχνά στη μελέτη της ρόφησης μετάλλων σε βιομάζα. Η μαθηματική έκφραση προήλθε από την εμπειρική συσχέτιση πειραματικών δεδομένων και περιγράφει την ισορροπία σε ετερογενείς επιφάνειες προσροφητικών μέσων, ενώ δεν προϋποθέτει τη δημιουργία μονομοριακού στρώματος κατά την προσρόφηση, σε αντίθεση με το (θεωρητικό) μοντέλο Langmuir. Η

μαθηματική έκφραση της ισόθερμης Freundlich δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$q = \frac{x}{m} = KC_e^{\frac{1}{n}}$$

όπου:

q: συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας (σε gr/gr) ως πηλίκο της μάζας της ουσίας που έχει προσροφηθεί x , προς τη μάζα του στερεού προσροφητή m)

C_e : συγκέντρωση ισορροπίας (δηλαδή μετά την ολοκλήρωση της προσρόφησης) της ουσίας στο διάλυμα (σε gr/m^3)

K, n : σταθερές που υπολογίζονται με βάση συγκεκριμένα δεδομένα για διαφορετικά διαλύματα και θερμοκρασίες.⁽²⁴⁾

Κεφάλαιο 4: Βαρέα Μέταλλα

4.1 Βαρέα Μέταλλα

Ο όρος βαρέα μέταλλα έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά τις τελευταίες δεκαετίες για την αναφορά σε μια ομάδα μετάλλων που σχετίζονται με μόλυνση και δυνητική τοξικότητα. Παρότι έως σήμερα δεν υπάρχει επίσημος ορισμός της έκφρασης «βαρέων μετάλλων», χρησιμοποιείται ευρέως ως γενικός όρος με πολλούς διαφορετικούς ορισμούς όπως η ομάδα μετάλλων που η πυκνότητά τους είναι πάνω από 4 ή 5 ή 6 g/cm³ ή το ειδικό τους βάρος είναι μεγαλύτερο από 4 ή 5. Ο όρος χρησιμοποιείται συνήθως για τα ακόλουθα μέταλλα: κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), χαλκός (Cu), υδράργυρος (Hg), νικέλιο (Ni), μόλυβδος (Pb) και ψευδάργυρος (Zn).

Κυρίως τέσσερα στοιχεία, ο υδράργυρος (Hg), ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd) και το αρσενικό (As) (παρότι μη αустηρά μέταλλο) είναι αυτά που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό κίνδυνο εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης τους και ανίχνευσής τους, της τοξικότητάς τους και της ευρείας κατανομής τους. Κανένα από τα παραπάνω στοιχεία δεν έχει διεισδύσει μέχρι σήμερα στο περιβάλλον σε τέτοια έκταση, ώστε ν' αποτελέσει εκτεταμένο κίνδυνο. Εν τούτοις, το κάθε ένα έχει ανιχνευθεί σε τοξικά επίπεδα σε συγκεκριμένα μέρη τα τελευταία χρόνια.

Η σειρά τοξικότητας των βαρέων μετάλλων είναι:



Σύμφωνα με τους Nieboer και Richardson 1980 τα βαρέα μέταλλα κατατάσσονται επίσης σε πολύ τοξικά, ενδιάμεσης τοξικότητας και χαμηλής τοξικότητας.^{(56),(57)}

1. Πολύ τοξικά : Au⁺, Ag⁺, Tl⁺, Cu⁺, Pd⁺², Pt⁺², Hg⁺², Pb⁺⁴, Bi⁺³
2. Ενδιάμεσης τοξικότητας : Cd⁺², Pb⁺², Sn⁺², Cu⁺², Co⁺², Fe⁺², Ni⁺², Cr⁺², Ti⁺², Zn⁺², V⁺², Sb, As, Sn⁺⁴, Fe⁺³, Mn⁺², Ga⁺³
3. Χαμηλής τοξικότητας : Ba⁺², Sr⁺², Mg⁺², Sc⁺³, σπάνιες γαίες

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά παρόντα στα πετρώματα και τα μεταλλεύματα και γι' αυτό εμφανίζονται πάντα στο έδαφος, τα ιζήματα, τα

προϊόντα και σε ζωντανούς οργανισμούς. Η υπερβολική, ασυνήθιστη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων σε ιδιαίτερα μέσα οδηγεί σε μόλυνση. Τα μέταλλα - σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις - δεν αποικοδομούνται, και γι' αυτό συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Τελικά, ένα μέρος αυτών καταλήγει με τη βιολογική τροφική αλυσίδα στον άνθρωπο, στον οποίο προκαλούν χρόνιες ή οξείες βλάβες.

Πίνακας 4.1: Μέγιστα Επίπεδα Ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα
(Πηγή: EPA)

| ΜΕΤΑΛΛΑ | MCL (mg/l) |
|----------------|-----------------------|
| Αντιμόνιο | 0.006 |
| Αρσενικό | 0.010 |
| Βάριο | 2 |
| Βηρύλλιο | 0.004 |
| Κάδμιο | 0.005 |
| Χρώμιο | 0.1 |
| Χαλκός | 1.3 |
| Μόλυβδος | 0.015 |
| Υδράργυρος | 0.002 |
| Σελήνιο | 0.05 |
| Θάλλιο | 0.002 |

4.2 Τοξική Δράση Βαρέων Μετάλλων

Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων. Αν ληφθεί υπόψη ο μεγάλος αριθμός των ενζύμων στα ζώοντα κύτταρα, τότε το εύρος της τοξικής δράσης είναι πολύ μεγάλο. Μέταλλα που προκαλούν τοξικές δράσεις επιδρούν σε ένα πολύ ευρύ φάσμα ενεργών ομάδων ενζύμων, ιδιαίτερα σε αμινο-, ιμινο- και σουλφυδρυλο- ομάδες. Με αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζουν ή αναστέλλουν τη δράση πολλών ενζύμων.

Φυσικά υπάρχουν και άλλοι λόγοι για την τοξική δράση των στοιχείων αυτών. Τοξικά στοιχεία που εμφανίζονται με τη μορφή ανιόντων (π.χ. αρσενικά, αντιμονιακά, βορικά ιόντα) μπορούν να δράσουν ως “αντιμεταβολίτες” παίρνοντας τη θέση των φωσφορικών ή νιτρικών ιόντων. Μπορούν επίσης να σχηματίσουν με τα κύρια προϊόντα του μεταβολισμού σταθερά ιζήματα ή σύμπλοκα. Αντιδρούν τέλος με τις μεμβράνες των κυττάρων περιορίζοντας τη διαπερατότητά τους (π.χ. τα μέταλλα Cd, Cu, Pb) με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ή να διακόπτεται τελείως η μεταφορά Na, K, Cl ή οργανικών μορίων διαμέσου της μεμβράνης. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις σε σύγκριση με το μεταλλικό ιόν τους είναι άλλοτε περισσότερο (όπως στην περίπτωση του αιθυλοχλωριούχου υδράργυρου) και άλλοτε λιγότερο (όπως στην περίπτωση της σαλικυλικής αλδοξίμης του Cu) τοξικές. Τα μεθυλιωμένα παράγωγα είναι πολύ πιο τοξικά και επικίνδυνα από τα απλά ιόντα τους. Η μεθυλίωση των μεταλλικών ιόντων είναι μια πολύπλοκη βιοχημική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει πολλούς μηχανισμούς. Στους περισσότερους από αυτούς παρατηρείται συμμετοχή της μεθυλοκοβαλαμίνης (CH₃ - B₁₂). Αν χορηγηθούν σε ένα οργανισμό συγχρόνως αρκετές από τις τοξικές ενώσεις των μετάλλων, τότε προστίθεται συνήθως η δράση τους. Σύμφωνα με ορισμένες έρευνες για μερικούς συνδυασμούς μετάλλων (Ni+Zn, Cu+Zn, Cu+Cd), έχει παρατηρηθεί μια αύξηση της τοξικής δράσης μέχρι και σε πενταπλάσια τιμή από εκείνη που προκύπτει από την άθροιση των επιμέρους δράσεων.

4.3 Συμπλοκοποίηση Βαρέων Μετάλλων

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στα υγρά και στερεά απόβλητα αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα ρύπανσης του περιβάλλοντος. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η μεταφορά, η βιοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους όπως pH, σκληρότητα, φαινόμενα συνδυασμένης δράσης και παρουσία διάφορων φυσικών οργανικών συστατικών. Σε ένα υδατικό σύστημα η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων σχετίζεται κυρίως με τη συγκέντρωση των ελεύθερων διαλυμένων ιόντων τους, καθώς τα ελεύθερα

ιόντα θεωρούνται η πιο βιοδιαθέσιμη μορφή των διαλυμένων μετάλλων. Το pH αποτελεί μία σημαντική παράμετρο που επηρεάζει τη διαλυτότητα και την ιοντική μορφή των μετάλλων, καθώς και τη μεταφορά τους από τη στερεή στην υδατική φάση. Επίσης, η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων μπορεί να μεταβληθεί παρουσία φυσικών οργανικών ουσιών, πρωτεϊνών, υδατανθράκων και άλλων υποκαταστατών (ligands) που υπάρχουν στα υγρά απόβλητα. Οι ουσίες αυτές έχουν την ιδιότητα να δεσμεύουν βαρέα μέταλλα, σχηματίζοντας σύμπλοκα τα οποία με την εφαρμογή διήθησης κατακρατώνται και δεν περνάνε στο διήθημα, μεταβάλλοντας έτσι την βιοδιαθεσιμότητα και κατά συνέπεια την τοξικότητα των βαρέων μετάλλων.

4.4 Αρσενικό (As)

4.4.1 Εισαγωγή

Το αρσενικό περιέχεται σχεδόν σε όλα τα θειούχα ορυκτά του χαλκού, του μολύβδου, και του ψευδαργύρου και συνοδεύει τα μέταλλα αυτά στις διαδικασίες εξόρυξης, επεξεργασίας και εμπλουτισμού. Από τις ενώσεις του αρσενικού στο εμπόριο διατίθεται κυρίως το τριοξειδίο του (As_2O_3). Η ένωση αυτή αποτελεί πρώτη ύλη για την παρασκευή ζιζανιοκτόνων, μυκητοκτόνων, εντομοκτόνων, συντηρητικών ξυλείας, προσθετικών τροφίμων, καθώς και φαρμάκων για τον άνθρωπο και τα ζώα. Το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής τριοξειδίου του αρσενικού χρησιμοποιείται για γεωργικούς σκοπούς. Τα συνήθη παρασιτοκτόνα με βάση το αρσενικό είναι το εντομοκτόνο $Pb_3(AsO_4)_2$ και το ζιζανιοκτόνο αρσενικό ασβέστιο, και τα δύο περιέχουν As(V). Επίσης, ως ζιζανιοκτόνα χρησιμοποιούνται οι ενώσεις Na_3AsO_3 και $Cu_3(AsO_3)_2$ που περιέχουν As(III). Μερικά από τα μεθυλιωμένα παράγωγα των αρσενικών οξέων χρησιμοποιούνται επίσης ως ζιζανιοκτόνα. Οργανικές ενώσεις του αρσενικού όπως το 3-νιτρο-4-υδροξυφαινυλοαρσενικό οξύ, το 4-νιτροφαινυλοαρσενικό οξύ και το π-ουρειδοβενζολυλοαρσενικό οξύ χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα τροφίμων ήδη από το 1950. Σήμερα η χρήση των ενώσεων αυτών έχει απαγορευτεί σε πολλές χώρες. Οι φυσικές πηγές αρσενικού στο περιβάλλον είναι κυρίως οι ηφαιστειογενείς δράσεις

και η σήψη της φυτικής ύλης. Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές είναι η καύση κάρβουνου και πετρελαίου, η τήξη διαφόρων ορυκτών και η χρησιμοποίηση λιπασμάτων και παρασιτοκτόνων.

4.4.2 Τοξική Δράση

Το αρσενικό εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό με την αναπνοή, τις τροφές και την απορρόφηση από το δέρμα. Το αρσενικό είναι δηλητήριο των κυττάρων, επειδή εμποδίζει την οξειδωτική τους ικανότητα. Η εισπνοή ενώσεων του αρσενικού προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα. Αυτό έχει παρατηρηθεί σε εργαζομένους σε χυτήρια χαλκού, ορυχεία χρυσού και εργοστάσια παραγωγής παρασιτοκτόνων. Η τοξική δράση του αρσενικού στην υδροχαρή βιοκοινωνία είναι σχετικά μικρή. Συγκέντρωση αρσενικού στο πόσιμο νερό μεγαλύτερη από 0.2 mg/l (ppm) προκαλεί χρόνιες παθήσεις στον άνθρωπο. Από τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας (WHO) έχει καθοριστεί ως ανώτατη οριακή τιμή για το πόσιμο νερό η συγκέντρωση των 50 µg/l (ppb). Το πόσιμο νερό και ειδικότερα, τα υπόγεια νερά αποτελούν μια σημαντική πηγή αρσενικού για τον πληθυσμό πολλών περιοχών. Από την κατάποση του αρσενικού προκαλείται επίσης καρκίνος του δέρματος και του ήπατος και ίσως και των νεφρών. Ο πιθανός κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία από τις συγκεντρώσεις του αρσενικού στο περιβάλλον δεν είναι γνωστός. Προφανώς το As(III) είναι περισσότερο τοξικό από το As(V), αν και το As(V) ανάγεται σε As(III) στο ανθρώπινο σώμα. Η μεγαλύτερη τοξικότητα του As(III) οφείλεται στην ιδιότητά του να κατακρατείται στο σώμα περισσότερο από τη στιγμή που συνδέεται με τις σουλφυδρυλικές ομάδες. Οι συνηθέστερες οργανικές μορφές του αρσενικού δεν είναι απλά μεθυλοπαράγωγα, αλλά υδατοδιαλυτά οξέα κι έτσι είναι λιγότερο τοξικές από κάποιες οργανικές μορφές. Ιδιαίτερως στο νερό, το αρσενικό απαντάται συνηθέστερα σαν οξύ H_3AsO_4 ή κάποια από τις αποπρωτονιωμένες μορφές του. Η δομή του οξέος είναι $(OH)_3AsO$. Η βιολογική μεθυλίωση στο περιβάλλον από τη μεθυλοκοβαλαμίνη, αρχικά, περιλαμβάνει την αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ομάδων -OH από -CH₃. Η μονομεθυλίωση από το ήπαρ και τα νεφρά μετατρέπει το περισσότερο από το εισερχόμενο δια της τροφής ανόργανο αρσενικό σε

$(\text{CH}_3)(\text{OH})_2\text{AsO}$ το οποίο στη συνέχεια αποβάλλεται εύκολα. Στα θαλασσινά, οι συνήθεις μορφές του αρσενικού είναι είτε το $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$ ιόν είτε αυτό που προκύπτει με αντικατάσταση ενός μεθυλίου από $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Αυτές οι μορφές είναι μάλλον μη τοξικές για τον άνθρωπο. Αντιθέτως, οι ουδέτερες ενώσεις του As(III), όπως οι AsH_3 και $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, είναι οι πιο τοξικές μορφές του αρσενικού.⁽²⁵⁾

4.4.3 Η Χημεία του Αρσενικού

Χημικό στοιχείο με σύμβολο As που ανήκει στην ομάδα VA του Περιοδικού Συστήματος. Το αρσενικό είναι χημικό στοιχείο και έχει ενδιάμεσες ιδιότητες μεταξύ των ιδιοτήτων των μετάλλων και των αμετάλλων. Είναι σώμα στερεό, σταχτόχρωμο ή μαύρο, αδιάλυτο στους διάφορους διαλύτες. Το αρσενικό και όλες οι ενώσεις του είναι ισχυρότατα δηλητήρια. Σύμβολο As - Ατομικό βάρος 74.9216 - ατομικός αριθμός 33 - ειδικό βάρος 5.727 σημείο τήξεως 613°C . Στη φύση βρίσκεται ελεύθερο σε μικρά ποσά, αλλά κυρίως ενωμένο σε διάφορα ορυκτά, όπως η κόκκινη σανδαράχη, η κίτρινη σανδαράχη, ο αρσеноπυρίτης ο νικελίτης, ο κοβαλτίτης κ.ά. Χρησιμοποιείται κυρίως, για να κατασκευάζονται τα σκάγια του κυνηγιού. Επίσης τόσο το αρσενικό όσο και ο μόλυβδος χρησιμοποιούνται για την παρασκευή εντομοκτόνων. Ελεύθερο σπάνια βρίσκεται στη φύση και μόνο με μικρές ποσότητες. Συνήθως το συναντούμε ενωμένο με θείο και με διάφορα μέταλλα. Τα σπουδαιότερα από τα ορυκτά του είναι ο αρσеноπυρίτης (FeAsS), η κόκκινη σανδαράχη (NiSAs) κ.α. Το παίρνουμε κυρίως από τον αρσеноπυρίτη, με πύρωση σε ειδικές συσκευές. Ο αρσеноπυρίτης διασπάται σε θειούχο σίδηρο (FeS) και αρσενικό, το οποίο εξαχνώνεται. Από άλλα θειούχα ορυκτά του το παίρνουμε με φρύξη αυτών. Το οξείδιο του αρσενικού (As_2O_3), που παίρνουμε από την παραπάνω φρύξη, ανάγεται με άνθρακα. Το αρσενικό είναι σώμα στερεό με μεταλλική λάμψη. Έχει ατομικό αριθμό 33 και ατομικό βάρος 74,91. Λιώνει στους 500°C . Τόσο το αρσενικό, όσο και οι ενώσεις του είναι δραστικά δηλητήρια. Το αρσενικό είναι αλλοτρόπο στοιχείο και εμφανίζεται με αλλοτροπικές μορφές. Το μόριο του αρσενικού αποτελείται από τέσσερα άτομα σε θερμοκρασία όμως μεγαλύτερη των 1700°C γίνεται διάτομο. Το άτομο του

αρσενικού έχει πέντε ηλεκτρόνια στην εξώτατη του στιβάδα και ενώνεται με διάφορα στοιχεία, για να συμπληρώσει αυτήν, σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς. Στις διάφορες ενώσεις του, συνήθως οι αριθμοί οξειδώσεως είναι +3 και +5.

Αντιδρά:

- με αμέταλλα:
 - ✓ Με οξυγόνο. Το αρσενικό είναι αδρανές στη θερμοκρασία του δωματίου, αλλά με θέρμανση καίγεται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου ή στον αέρα και παράγονται λευκοί καπνοί από τριοξείδιο του αρσενικού, το οποίο έχει τη μορφή διμερούς (As_4O_6) και μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες μεταπίπτει σε μονομερές (As_2O_3)
 - ✓ Με αλογόνα σχηματίζει τριαλογονίδια (As_3)
 - ✓ Με θείο δίνει θειούχο αρσενικό (As_2S_3)
- Με μέταλλα. Με ορισμένα μέταλλα σχηματίζει ενώσεις, που λέγονται αρσενίδια.⁽²⁶⁾

4.4.4 Χρήσεις Αρσενικού

Προστίθεται σε μικρή αναλογία στο μόλυβδο και σχηματίζεται κράμα, από το οποίο κατασκευάζονται τα σκάγια. Το αρσενικό γενικά προσδίνει στα κράματα σκληρότητα, αντοχή και λάμψη. Ενώσεις του αρσενικού χρησιμοποιούνται στη γεωργία για την καταπολέμηση διαφόρων εντόμων και παράσιτων, καθώς και για την εξόντωση των ποντικών. Το οξείδιό του (As_2O_3) είναι άριστο ποντικοφάρμακο. Διάφορες ενώσεις του αρσενικού χρησιμοποιούνται επίσης στη βιομηχανία των χρωμάτων, στην παραγωγή σμάλτων, πυροτεχνημάτων, στη βυρσοδεψία, στην υαλουργία κλπ.

4.4.5 Διεθνής Νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/EK κατατάσσει το αρσενικό στις χημικές παραμέτρους που είναι σημαντικές για την υγεία, Παράρτημα I Μέρος Β και ορίζει σαν παραμετρική τιμή 10 $\mu\text{g/l}$. Η ΠΟΥ επίσης κατατάσσει το αρσενικό στις ενώσεις που είναι σημαντικές για την υγεία και ορίζει σαν προσωρινή

οδηγό τιμή 10 μg/l επισημαίνοντας ότι αυτό προκύπτει προκειμένου ο κίνδυνος πρόκλησης καρκίνου του δέρματος να μην υπερβεί την πιθανότητα 1/60000. Ο νόμος για το Ασφαλές Πόσιμο Νερό των ΗΠΑ (SDWA) ορίζει σαν Μέγιστο Επιτρεπτό Όριο την τιμή 50 μg/l.

4.4.6 Σημασία της Παραμέτρου

Το αρσενικό είναι το εικοστό πιο κοινό στοιχείο του στερεού φλοιού της γης. Είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση και μεταφέρεται στο περιβάλλον μέσω του νερού. Είναι το δωδέκατο πιο κοινό στοιχείο του ανθρώπου και απαραίτητο σε μία σειρά βιολογικών μηχανισμών. Μελέτες έχουν δείξει ότι το αρσενικό σε μικρές δόσεις είναι χρήσιμο ακόμα και απαραίτητο για τον οργανισμό. Μία επαρκής και ασφαλής ημερήσια ποσότητα αρσενικού για τους ενήλικες εκτιμάται σε 12 έως 40 μg. Ωστόσο, δεν υπάρχουν στοιχεία που να δείχνουν ποια είναι η ελάχιστη απαραίτητη ποσότητα για τον άνθρωπο. Η έκθεση στο αρσενικό μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία. Η σοβαρότητα των επιπτώσεων εξαρτάται από τη συγκέντρωση και την χημική μορφή του αρσενικού. Ιδιαίτερα υψηλές δόσεις που λαμβάνονται από το στόμα προκαλούν γαστρεντερικό ερεθισμό που συνοδεύεται από δυσκολία στην κατάποση, δίψα, πολύ χαμηλή πίεση και σπασμούς. Θάνατος μπορεί να προκληθεί από ανακοπή της καρδιάς. Δόσεις 1000 έως 2000 μg ανά κιλό βάρους σώματος μπορεί να προκαλέσουν το θάνατο. Περιορισμένη έκθεση σε δόσεις της τάξης των 500 μg ανά ημέρα ανά κιλό βάρους σώματος μπορεί να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα στο αιμοποιητικό, νευρικό και γαστρεντερικό σύστημα. Μακροχρόνια έκθεση σε δόσεις κάτω από 1 μg ανά κιλό βάρους ανά ημέρα δεν έχει διαπιστωθεί να έχει ανιχνεύσιμα τοξικά αποτελέσματα. Επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει μία συσχέτιση μεταξύ μακράς έκθεσης σε υψηλά επίπεδα αρσενικού και καρκίνο. Η σαφέστερη επίπτωση της κατάποσης αρσενικού σε υψηλά επίπεδα είναι ο καρκίνος του δέρματος. Το ανθρώπινο σώμα έχει την ικανότητα να αποβάλλει μία ορισμένη ποσότητα αρσενικού. Μετά την κατάποση ανόργανου αρσενικού, όση ποσότητα δεν αποβάλλεται άμεσα και δεν απορροφάται από τους ιστούς αποβάλλεται σταδιακά. Αυτό δείχνει ότι μικρές δόσεις αρσενικού

μπορεί να «ελέγχονται» από τον οργανισμό χωρίς να δημιουργούνται αρνητικά αποτελέσματα. Ο κίνδυνος καρκίνου από έκθεση σε μικρές δόσεις δεν μπορεί να μετρηθεί ευθέως. Πρέπει να εκτιμηθεί από δεδομένα σε έκθεση σε υψηλές δόσεις. Η πιο εκτενής επιδημιολογική μελέτη που σχετίζεται με τον κίνδυνο καρκίνου από έκθεση σε αρσενικό πραγματοποιήθηκε στην Ταϊβάν. Με βάση αυτά τα στοιχεία η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ εκτίμησε ότι θεωρητικά, ένα στα 10,000 άτομα θα μπορούσε να αναπτύξει καρκίνο του δέρματος αν εκτίθεται κατά την διάρκεια του βίου του σε συγκέντρωση αρσενικού 2 $\mu\text{g}/\text{l}$. Αυτή η εκτίμηση βασίζεται σε γραμμική προέκταση των δεδομένων και όχι σε πραγματικά ευρήματα. Για άλλου είδους καρκίνους δεν μπορεί να υπάρξει εκτίμηση λόγω ανεπαρκών στοιχείων.

4.4.7 Γενικές Πληροφορίες

Η τροφή είναι η σημαντικότερη πηγή αρσενικού για τον άνθρωπο. Η ημερήσια λήψη με τροφή εκτιμάται στα 50 μg . Περίπου το 20% της ποσότητας αυτής είναι σε ανόργανη μορφή, ενώ το υπόλοιπο σε οργανική (δεσμευμένη σε οργανικές ενώσεις). Οι διατροφικές συνήθειες επηρεάζουν την ημερήσια λήψη αρσενικού. Έχει ευρεθεί ότι τα ψάρια και οι θαλασσιές τροφές περιέχουν τις μεγαλύτερες ποσότητες αρσενικού σε σχέση με οποιεσδήποτε άλλες τροφές. Το νερό μπορεί επίσης να συνεισφέρει στην ημερήσια δόση του λαμβανόμενου αρσενικού. Έρευνα στις ΗΠΑ έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στο νερό κυμαίνονται από 0 έως 82 $\mu\text{g}/\text{l}$ με μέση τιμή τα 10 $\mu\text{g}/\text{l}$.⁽²⁷⁾

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 5: Διαδικασία

Παρασκευής Εύδεται

Υλκοί Αλούμινας-Χιτοζάνης

5.1 Αντιδραστήρια

Για την Παρασκευή του σύνθετου υλικού αλούμινας - χιτοζάνης χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

1. Aluminium nitrate-9-Hydrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 11024 from Sigma Aldrich
2. Acetic Acid 100% (glacial) CH_3COOH K41060463 from Merck
3. Chitosan 419419 from Sigma Aldrich
4. Ammonia Solution 25% K40473332 from Merck
5. Και απιονισμένο νερό από τον ιοντοανταλλάκτη του εργαστηρίου

5.2 Μέθοδος Λύματος-Πηκτώματος (Sol-Gel)

Η μέθοδος λύματος-πηκτώματος είναι μία σχετικά σύγχρονη μέθοδος παρασκευής κόνεων υψηλής καθαρότητας και συνίσταται στην παρασκευή ενός λύματος (solution), το οποίο με την πάροδο του χρόνου μετασχηματίζεται σε πήκτωμα (gel), όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1. Η μέθοδος βασίζεται στη διάλυση πρόδρομων οργανικών ή ανόργανων ενώσεων των επιθυμητών στοιχείων σε οργανικούς διαλύτες ή νερό. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη Sol-Gel βρίσκονται συνήθως υπό τη μορφή αλκοολικών ενώσεων μετάλλων του τύπου $(\text{RO})_n\text{M}$ (αλκοξειδία μετάλλων).

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως τα τελευταία χρόνια λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι:

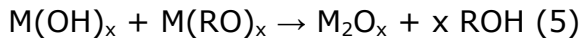
1. Η ομοιόμορφη ανάμιξη των αντιδρώντων και η ικανότητα ελέγχου της δομής σε μοριακό επίπεδο.
2. Η καλύτερη διασπορά των ενισχυτικών ιόντων (dopants).
3. Ο εύκολος σχηματισμός υπερκαθαρών κόνεων.
4. Ο καλύτερος έλεγχος της στοιχειομετρίας του τελικού προϊόντος λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών αντίδρασης που εφαρμόζονται.
5. Η δυνατότητα επίδρασης στην κινητική με σκοπό τη σταθεροποίηση μιας μετασταθούς φάσης.^(31, 32)

Ο μηχανισμός των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια παρασκευής καταλυτών με τη μέθοδο Sol-Gel, περιγράφεται από τα εξής βήματα:

1. Υδρόλυση του αλκοξειδίου του μετάλλου (όξινη, βασική ή ουδέτερη):



2. Συμπύκνωση:

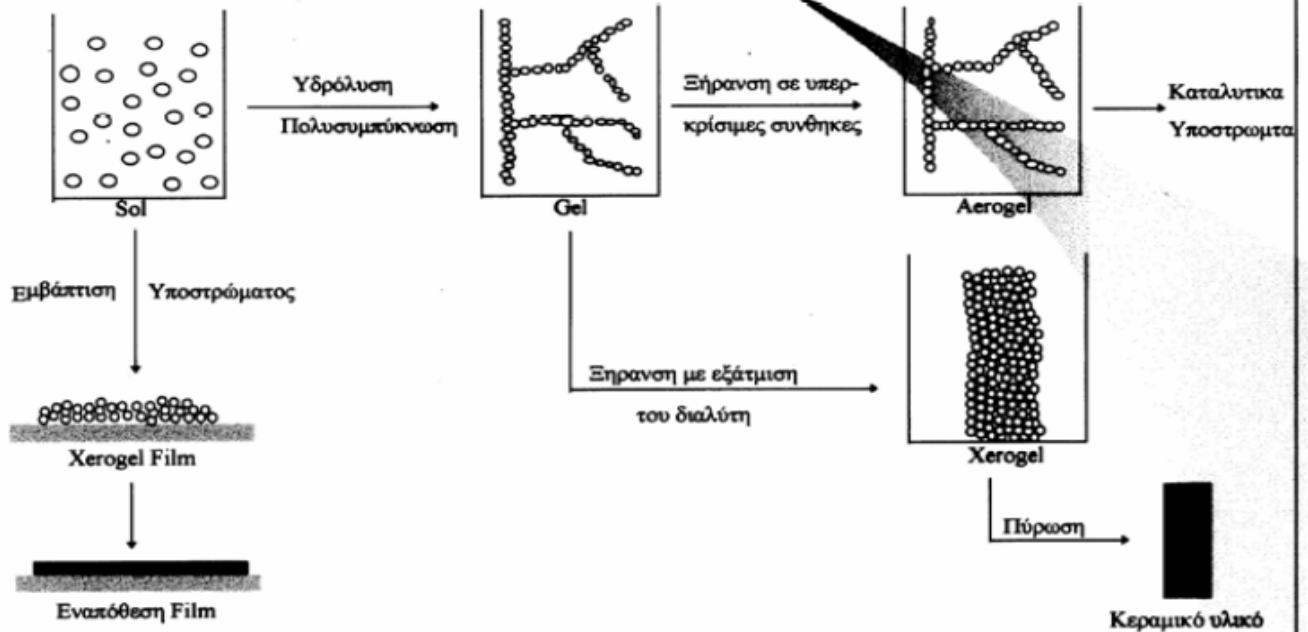


Η ταχύτητα της υδρόλυσης είναι σχεδόν πάντα πολύ μεγάλη και εξαρτάται από το μήκος και τη δομή του αλκυλίου R. Η συμπύκνωση μπορεί να συμβεί με την απομάκρυνση ενός μικρού μορίου, όπως είναι για παράδειγμα το H_2O , το CO_2 ή η NH_3 . Αρχικά, ο σχηματισμός του πηκτώματος λόγω συμπύκνωσης μερικώς υδρολυόμενων μορίων αλκοξειδίου οδηγεί στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου. Στη συνέχεια, μπορεί να επιτευχθεί μεταβολή των ιδιοτήτων του πηκτώματος υπό την επίδραση διαφόρων παραμέτρων, όπως είναι ο χημικός τύπος του αλκοξειδίου, η ποσότητα και το είδος του διαλύτη, η θερμοκρασία, ο χρόνος που μεσολαβεί ανάμεσα σε κάθε προσθήκη, η ποσότητα του πηκτώματος που απαιτείται να παρασκευαστεί και η ποσότητα του οξέος ή της βάσεως που χρησιμοποιείται. Για τον έλεγχο της δομής των πόρων του τελικού προϊόντος η συχνότερα ρυθμιζόμενη πειραματική παράμετρος είναι το pH. Σε όξινο περιβάλλον η υδρόλυση γίνεται με υψηλότερο ρυθμό απ' ό,τι η συμπύκνωση και το τελικό πήκτωμα είναι ελαφρά διακλαδισμένο, ενώ σε βασικό pH το προϊόν που προκύπτει είναι ισχυρά διακλαδισμένο. Λόγω της διαφοράς στο βαθμό διακλάδωσης, τα όξινα καταλυόμενα πηκτώματα αποτελούνται κυρίως από μικροπόρους, ενώ τα βασικά αποτελούνται συνήθως από μεσοπόρους.⁽³²⁾ Σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος παίζει επίσης το είδος της πρόδρομης ένωσης, το οποίο καθορίζει τη μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων που προκύπτουν. Όσο μεγαλύτερο είναι το αλκύλιο της πρόδρομης ένωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ελάττωση της επιφάνειας και του όγκου των πόρων και τόσο πιο "χονδροειδής" είναι η δομή του τελικού προϊόντος. Η ποσότητα του νερού και η συγκέντρωση του οξέος ή της βάσης που χρησιμοποιείται επιδρούν σημαντικά στη δομή των πόρων. Η μεταβολή

τους έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του χρόνου πήκτωσης, δηλ. του χρόνου που μεσολαβεί έως ότου αρχίσει να σχηματίζεται το τρισδιάστατο πολυμερικό δίκτυο. Το πήκτωμα που σχηματίζεται με την τεχνική Sol-Gel περιέχει μεγάλες ποσότητες διαλύτη, ο οποίος απομακρύνεται με ξήρανση. Οι συνθήκες ξήρανσης του πηκτώματος επηρεάζουν σημαντικά το τελικό προϊόν. Για παράδειγμα, η ξήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες θα έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη τριχοειδούς πίεσης στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου μέσα στους σχηματιζόμενους πόρους. Συνέπεια του γεγονότος αυτού είναι η κατάρρευση του δικτύου των πόρων και ο σχηματισμός του ξηροπηκτώματος (xerogel), το οποίο παρουσιάζει αρκετά μικρή επιφάνεια και όγκο πόρων. Στις περιπτώσεις που αυτό δεν είναι επιθυμητό, εφαρμόζεται ξήρανση σε υπερκρίσιμες συνθήκες που οδηγεί στο σχηματισμό αεροπηκτωμάτων (aerogel). Τα αεροπηκτώματα παρουσιάζουν υψηλές επιφάνειες, υψηλά πορώδη και χαμηλές πυκνότητες, ιδιότητες επιθυμητές όσον αφορά στις εφαρμογές των υλικών αυτών στην κατάλυση.⁽³²⁾ Το πήκτωμα δεν είναι στατικό κατά τη διάρκεια της γήρανσής του, αφού οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης συνεχίζουν να πραγματοποιούνται. Κατά τα στάδια της συρρίκνωσής του πραγματοποιείται εκδίωξη του διαλύτη και ωρίμανση του πηκτώματος. Κατά την ωρίμανση αυξάνεται ο όγκος των πόρων και ελαττώνεται η επιφάνεια λόγω διάλυσης και επανακαταβύθισης των σωματιδίων που σχηματίζονται με χαμηλό ρυθμό. Τέλος, λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των φάσεων ή κρυστάλλωση του υλικού.⁽²⁹⁻³²⁾

Τεχνική SOL-GEL

Αλκοξειδιο Μετάλλου (Ti, Si..) + νερό + οξύ ή βάση σε διαλύτη αλκοόλη →



Σχήμα 5.1: Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής λύματος-πηκτώματος (Sol-Gel).⁽²⁸⁾

5.3 Πειραματική Διαδικασία Παρασκευής

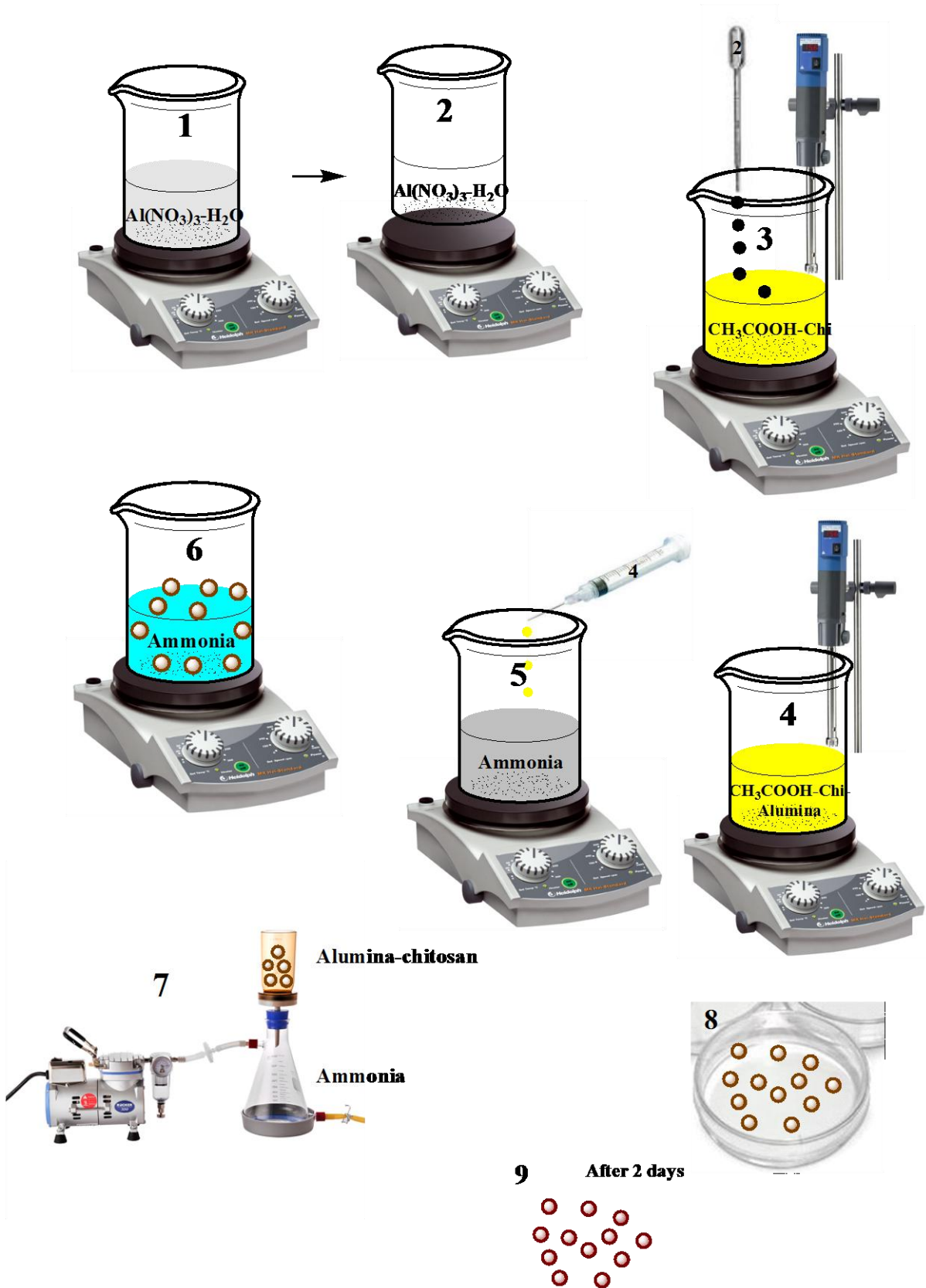
5.3.1 Αρχική Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας (Kern ALS 220-4N), 4.60 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ και 1.5 g χιτοζάνης, στην συνέχεια σε ποτήρι ζέσεως 250 ml προστίθεται τα 4.60 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ και 20 ml απιονισμένου H_2O . Το διάλυμα $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ αφήνεται υπό έντονη ανάδευση στα 800 rpm στον μαγνητικό αναδευτήρα (WiseStir MSH-55D Wisd Laboratory instruments) έως ότου γίνει διάφανο. Η διαδικασία αυτή κρατάει περίπου 3h (Σχήμα 5.3 (1 και 2)). Στο μεταξύ ετοιμάζεται το δεύτερο διάλυμα $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{χιτοζάνης}$ στο οποίο 1.5 g χιτοζάνης διαλύεται σε 50 ml CH_3COOH 5% v/v με την βοήθεια υψηλούς απόδοσης διασπορέα (ULTRA -TURRAX T25 digital dy IKA). Για την ομογενοποίηση του διαλύματος χρειάζονται 2h περίπου συνεχούς και έντονης ανάδευσης. Στη συνέχεια το διάφανο πλέον διάλυμα $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 -$

H₂O προστίθεται στάγδην στο διάλυμα της χιτοζάνης όσο αυτό συνεχίζει να βρίσκεται υπό έντονη ανάδευση (3). Όταν πέσει και η τελευταία σταγόνα αλούμινας αφήνεται το καινούριο πλέον διάλυμα να αναδευτεί καλά για ακόμη μερικά λεπτά ώστε να επιτευχθεί η όσο το δυνατόν καλύτερη διασπορά της αλούμινας στο κολλώδες διάλυμα της χιτοζάνης (4). Το διάλυμα αλούμινας – χιτοζάνης είναι πλέον έτοιμο και έντονα παχύρευστο. Χρησιμοποιώντας σύριγγα των 50 ml και χωρίς να αφαιρεθεί η βελόνα προστίθεται στάγδην το τελικό διάλυμα σε 200 ml αμμωνία η οποία βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση (5). Στο στάδιο αυτό η χιτοζάνη αντιδρά με την αμμωνία μέσω αντίδρασης οξέος-βάσεως και καταβυθίζεται, ενώ οι αλυσίδες του οργανικού, δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου οδηγώντας στο σφαιρικό σχήμα (μπαλάκια) (6). Τέλος χρησιμοποιώντας την αντλία κενού (7) (διήθηση υπό κενό), διηθούνται τα σχηματισμένα πλέον «μπαλάκια - σφαίρες» και συλλέγονται ώστε να ξηραθούν (8) στην συνέχεια, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 2 περίπου μέρες (Εικόνα 5.2). Όταν αυτό συμβεί το σύνθετο υλικό είναι έτοιμο για περαιτέρω μελέτη (9).



Εικόνα 5.2: Πραγματική απεικόνιση Αλούμινας – χιτοζάνης (1.5g chitosan, 50 ml CH₃COOH 5% v/v, 4.60 g Al(NO₃)₃, 20 ml απιονισμένου H₂O)



Σχήμα 5.3: Απεικόνιση Πειραματικής Διαδικασίας

Η παραπάνω πειραματική διαδικασία επαναλήφθηκε αλλάζοντας την ποσότητα της χιτοζάνης για να βρεθεί η βέλτιστη αναλογία χιτοζάνης – αλούμινας. Η αλλαγή της συγκέντρωσης του CH₃COOH από 5% v/v σε 20% δεν επηρέασε το υλικό. Στον πίνακα 5.1 φαίνονται οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 5.1: Δοκιμές με αλλαγή των ποσοτήτων και πυκνοτήτων

| Al(NO₃)₃ (g) | Chitosan (g) | Πυκνότητα CH₃COOH %v/v | H₂O ml | NH₄OH ml |
|---|-------------------------|--|------------------------------|--------------------------------|
| 4.6 | 1.5 | 5 | 20 | 200 |
| 4.6 | 1.5 | 20 | 20 | 200 |
| 4.6 | 1.0 | 5 | 20 | 200 |
| 4.6 | 0.5 | 5 | 20 | 200 |
| 4.6 | 0.1 | 5 | 20 | 200 |

Στα πλαίσια των δοκιμών, τα σύνθετα υλικά ψήθηκαν σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, στους 200 °C, 300 °C, 400 °C, και 600 °C με ρυθμό αέρα 5 °C/2h και στη συνέχεια μελετήθηκαν με την μέθοδο της Φασματοσκοπίας περιθλασης ακτίνων - Χ (XRD - Bruker D8 Focus) ώστε να δοθεί η κρυσταλλογραφία του υλικού, οι ενδοατομικές αποστάσεις και η χημική σύσταση της στερεάς φάσης. Επίσης με την μέθοδο αυτή φαίνονται οι αλλαγές φάσης της αλούμινας συναρτήσει της αλλαγής θερμοκρασίας ψησίματος.

5.3.2 Αντίστροφη Πειραματική Διαδικασία

Αλλάζοντας εν μέρει την πειραματική διαδικασία και συγκεκριμένα αντιστρέφοντας την (οι ποσότητες των αντιδραστηρίων είναι ίδιες με τις πρότυπες δηλαδή 4.60 g Al(NO₃)₃, 1.5 g chitosan, 50 ml CH₃COOH 5 %v/v και 20ml H₂O), δημιουργήθηκε το ίδιο υλικό με διαφορετική μορφολογία και ιδιότητες. Το τελικό υλικό αυτή τη φορά είναι συμπαγές και μπορεί να πάρει την μορφή σκόνης. Τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα ίδια με την αρχική πειραματική διαδικασία (βλ. 5.2.1) έως το βήμα (4), και μετά η διαδικασία αντιστρέφεται. Έτσι μετά την δημιουργία του διαλύματος CH₃COOH-Αλούμινας-χιτοζάνης και αφού αυτό ομογενοποιηθεί τελείως προσθέεται στάγδην η αμμωνία περίπου 100 ml (Σχήμα 5.5 (5)),

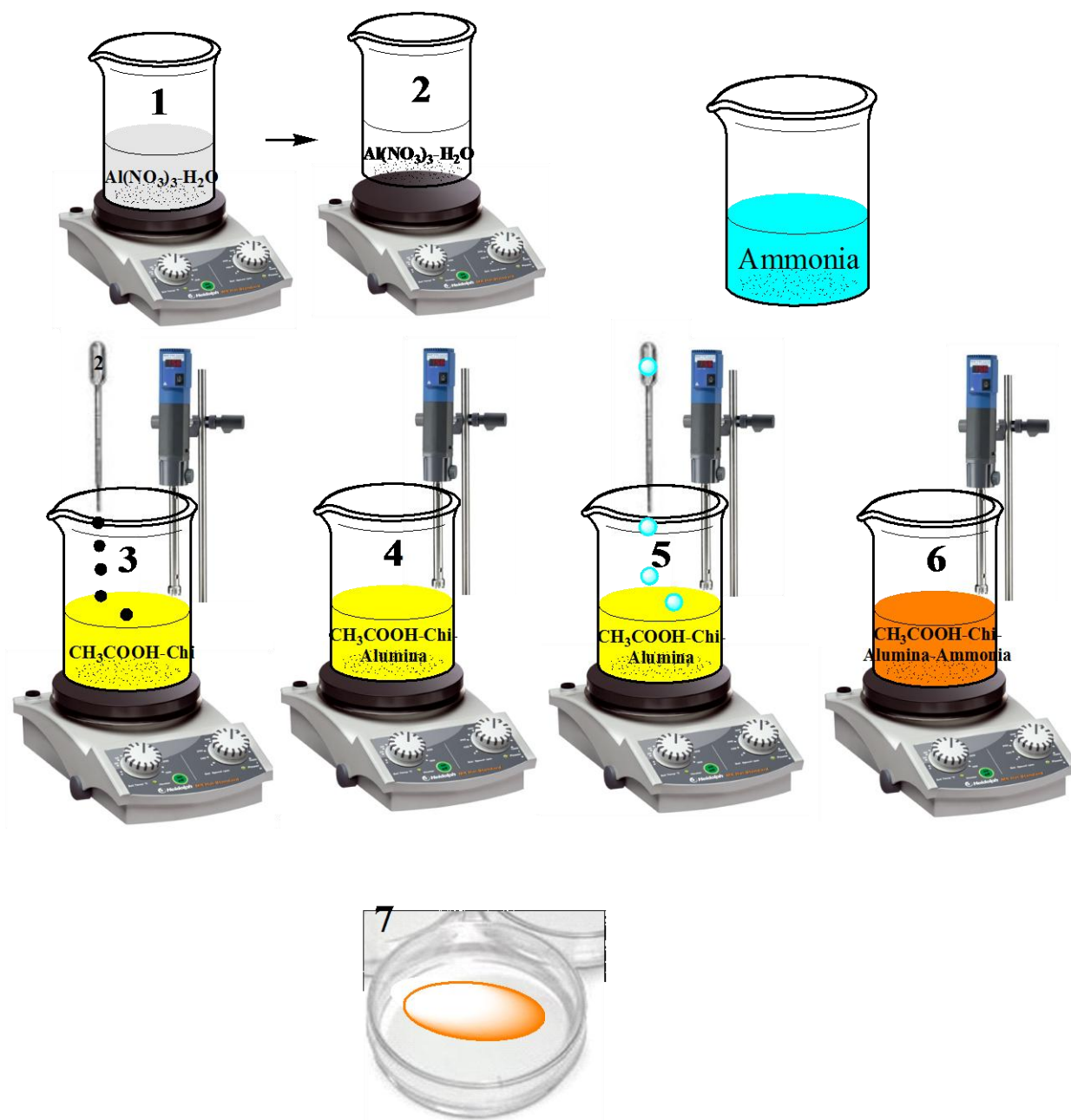
ενώ το διάλυμα συνεχίζει να βρίσκεται υπό έντονη ανάδευση, ταυτόχρονα πραγματοποιείται και η αντίδραση (6). Όταν το υλικό γίνει σαν μια μάζα (πολύ κολλοειδής) αφαιρείται και αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 25 °C (7). Όταν αυτό συμβεί το σύνθετο υλικό είναι έτοιμο για περαιτέρω μελέτη.



Εικόνα 5.4: Πραγματική απεικόνιση Αλούμινας – χιτοζάνης με την αντίστροφη διαδικασία (1.5g chitosan, 50 ml CH₃COOH 5% v/v, 4.60 g Al(NO₃)₃, 20 ml απιονισμένου H₂O)

5.3.2.1 Προετοιμασία Δείγματος για Λυοφιλοποίηση

Το σύνθετο υλικό ακολουθεί την αντίστροφη πειραματική διαδικασία (κεφ. 5.3.2). Στη συνέχεια προτού το υλικό στεγνώσει, ξεπλένεται πολλές φορές μέχρι η αμμωνία να αφαιρεθεί όσο το δυνατόν καλύτερα. Τέλος ακολουθείται η διαδικασία της λυοφιλοποίησης που περιγράφεται παρακάτω (Κεφ.5.4).



Σχήμα 5.5: Απεικόνιση Αντίστροφης Πειραματικής Διαδικασίας

5.4 Μέθοδος Παρασκευής Ικτριώματος με Λυοφιλοποίηση – Freeze Drying

Η μέθοδος της Λυοφιλοποίησης ξεκίνησε την δεκαετία του 1930s, και αναπτύχθηκε σε Βιομηχανική κλίμακα κατά τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο λόγω της ανάγκης σταθερών φαρμακευτικών προϊόντων. Η λυοφιλοποίηση είναι ουσιαστικά η μετατροπή ενός υδατικού προϊόντος σε στερεό μέσω της διαδικασίας της εξάχνωσης. Το νερό της διασποράς ή του διαλύματος του προϊόντος απομακρύνεται από τον πάγο με εξάχνωση.⁽⁵²⁾

Λυοφιλοποίηση είναι η μέθοδος ξήρανσης κατά την οποία η υγρασία που περιέχεται σε ένα υλικό μετατρέπεται σε πάγο (στερεό) ο οποίος στη συνέχεια απομακρύνεται με εξάχνωση. Το υλικό πρώτα καταψύχεται για να μετατραπεί το νερό σε πάγο και στη συνέχεια υποβάλλεται σε ελεγχόμενη θέρμανση υπό υψηλό κενό για να εξαχνωθεί ο πάγος. Η μέθοδος στηρίζεται στο φαινόμενο της εξάχνωσης κατά το οποίο το νερό περνά από την στερεά κατάσταση (πάγος) απ' ευθείας στη αέρια (υδρατμός) παρακάμπτοντας την υγρή κατάσταση (Διάγραμμα φάσεων του νερού).⁽⁵³⁾

Είναι η πιο ήπια μέθοδος όπου η ξήρανση επιτυγχάνεται με εξάχνωση του νερού. Το προϊόν ψύχεται σε θερμοκρασία -20 έως -60 °C, έτσι το νερό από την υγρή περνά στην στερεή κατάσταση, και στη συνέχεια ο πάγος εξαχνώνεται σε ειδική συσκευή που λειτουργεί υπό κενό, έρχεται δηλαδή στην αέρια φάση-υδρατμοί, χωρίς να περάσει από την υγρή. Το υπόλειμμα είναι σπογγώδες και ευδιάλυτο στο νερό. Η μέθοδος είναι οικονομικά ακριβή, απαιτεί πολύπλοκο εξοπλισμό και δεν χρησιμοποιείται σε διαδικασίες ρουτίνας. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι το τελικό ξηρό προϊόν που λαμβάνεται μπορεί να έχει τον ίδιο όγκο με το διάλυμα πριν την λυοφιλοποίηση με αποτέλεσμα την εύκολη ανασύστασή του. Αυτό οφείλεται στο γεγονός της ύπαρξης κενών χώρων κατά την εξάχνωση των σωματιδίων της ξηρανθείσας ουσίας.

5.4.1 Λυοφιλοποιητής

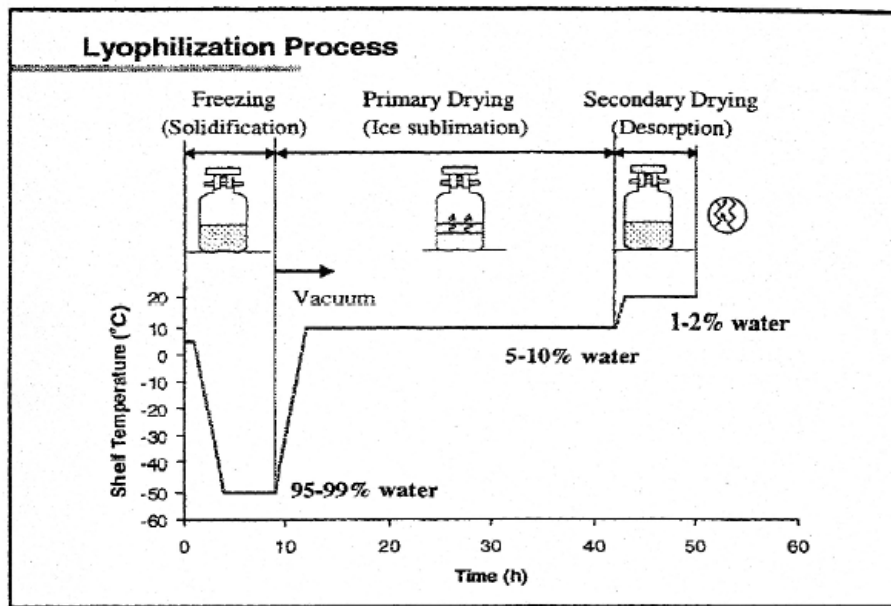
- 1.** Θάλαμος ερμητικά απομονωμένος από το εξωτερικό περιβάλλον
- 2.** Αντλία κενού για δημιουργία εσωτερικής πίεσης 0.1-0.2 mm Hg
- 3.** Μεταλλικοί δίσκοι τοποθετημένοι σε διατάξεις για αυξομείωση θερμοκρασίας η υάλινες (Εργαστηριακό Επίπεδο)

5.4.2 Προετοιμασία Προϊόντος για Λυοφιλοποίηση

- Παρασκευή του διαλύματος ή της διασποράς
- Γέμισμα των περιεκτών συνήθως φιαλίδια
- Τοποθέτηση (μερικό κλείσιμο) γομμώδους πώματος στο στόμιο των φιαλιδίων
- Τοποθέτηση των φιαλιδίων κάτω από άσηπτες συνθήκες στον λυοφιλοποιητή (ξηραντήρα δια ξύσεως)
- Πάγωμα σε προ-υπολογισμένη κρίσιμη θερμοκρασία για κάθε προϊόν
- Χρησιμοποίηση κατάλληλης θερμοκρασίας και πίεσης , εξάχνωση του πάγου από το τελικό προϊόν
- Εφαρμογή κατάλληλης θερμοκρασίας και πίεσης, απομακρύνεται το δεσμευμένο νερό από το προϊόν
- Αυτόματο σφράγισμα των φιαλιδίων
- Απομάκρυνση των φιαλιδίων κάτω από άσηπτες συνθήκες και τοποθέτηση στο στόμιο σφραγισμάτων από αλουμίνιο

5.4.3 Τα Χαρακτηριστικά Ενός Λυοφιλοποιημένου Προϊόντος

- Ακέραιο λυόφιλο πλακούντιο (cake)
- Ικανοποιητική μηχανική αντοχή
- Ομοιόμορφο χρώμα
- Ικανοποιητική ξήρανση
- Ικανοποιητικό πορώδες
- Αποστειρωμένο
- Ελεύθερο πυρετογόνων
- Χημική και Φυσική σταθερότητα στην
- Ξηρή μορφή και μετά την επανασύσταση



5.4.4 Κύκλος Λυοφιλοποίησης

- A. Ψύξη μέχρι το υδατικό προϊόν να παγώσει και να στερεοποιηθεί
 - A1. Κρυστάλλωση
 - A2. Άμορφο προϊόν μετατροπή σε υαλώδη μορφή
 - B. Πρωτογενής Ψυκτοξήρανση
 - B1. Λειτουργία αντλίας κενού. Ελάττωση της πίεσης ώστε να γίνει χαμηλότερη εκείνης των ατμών του ύδατος
 - B2. Ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας ώστε να μην υπερβούμε το άνω όριο. Για τα κρυσταλλικά προϊόντα είναι η ευτηκτική θερμοκρασία. Για τα άμορφα η θερμοκρασία «κατάρρευσης».
 - Γ. Δευτερογενής Ψυκτοξήρανση
- Επανάληψη της διαδικασίας για απομάκρυνση υπολειμμάτων ύδατος⁽⁵²⁾

5.5 Πρωτόκολλο Καθαρισμού Σκευών

Για την αποφυγή μολύνσεων και συνεπώς λάθος μετρήσεων και αποτελεσμάτων βασικό μέλημα είναι ο εξονυχιστικός καθαρισμός των σκευών που χρησιμοποιούνται. Για τον καθορισμό ακολουθείται το παρακάτω πρωτόκολλο:

- Πλύσιμο των σκευών με σαπούνι και νερό
- Τα σκεύη ξεπλένονται πολύ καλά με νερό
- Προσθήκη αραιού οξέος 10% για 12 περίπου ώρες για την απομάκρυνση μετάλλων (αν δεν έχουν χρησιμοποιηθεί μέταλλα το βήμα αυτό παραλείπεται)
- Τα σκεύη ξεπλένονται με απιονισμένο νερό
- Προσθήκη ακετόνης για απομάκρυνση οργανικών ενώσεων
- Αποθήκευση σκευών σε ασφαλές σημείο

Κεφάλαιο 6: Μέθοδοι

Χαρακτηρισμοί και

Φυσηκαχημική Ανάλυση

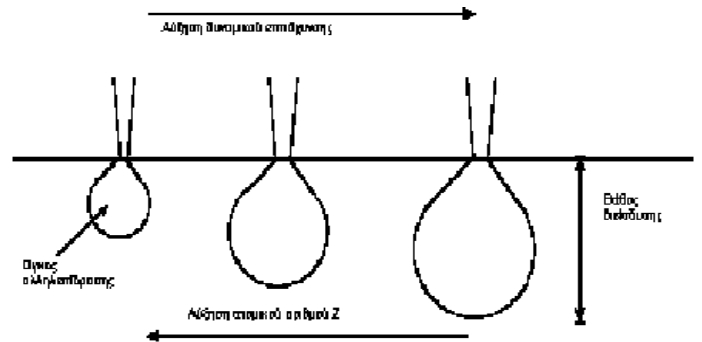
6.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης - SEM

6.1.1 Εισαγωγή

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπιών περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγενθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm. Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγενθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000 x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπιών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίον αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

6.1.2 Αλληλεπιδράσεις Δέσμης – Δείγματος

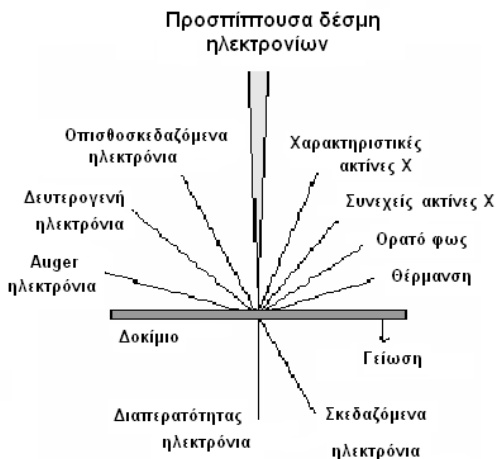
Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης.



Σχήμα 6.1: Επίδραση ατομικού αριθμού και δυναμικού επιτάχυνσης στον όγκο αλληλεπίδρασης

Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες.

1. Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
2. Διάμετρο της δέσμης (spot size)
3. Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
4. Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)



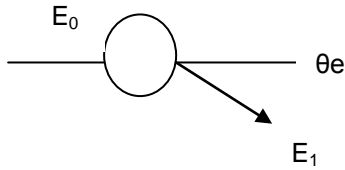
Σχήμα 6.2: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης - δείγματος

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.2 και περιλαμβάνουν:

1) Φόρτιση (Charging) Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης)

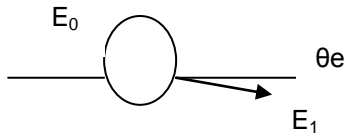
2) Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων

(Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας)



3) Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων

(Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας)



4) Θέρμανση του δείγματος

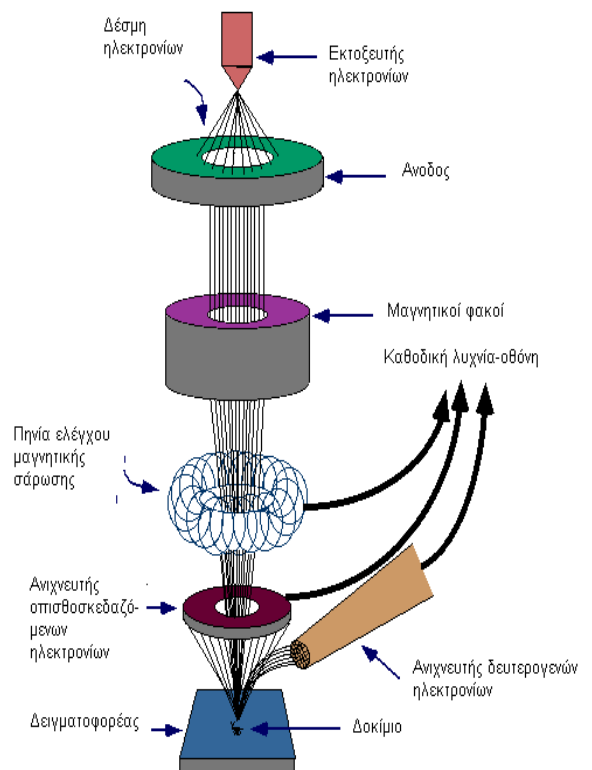
6.1.3. Οργανολογία

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

1) Σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού

2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα λειτουργίας

3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων.

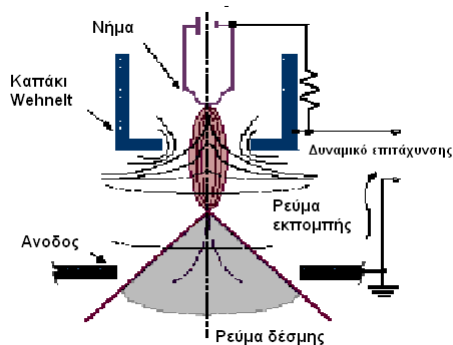
6.1.3.1 Πηγή Ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου (υπάρχουν και άλλα υλικά), το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος.

Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική όπως και το κύκλωμα δημιουργεί ισχυρές ηλεκτρικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους.

Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια.

Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξαχνωση του βολφραμίου, δηλαδή το νήμα καίγεται. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το



Σχήμα 6.4: Διάγραμμα εκπομπής

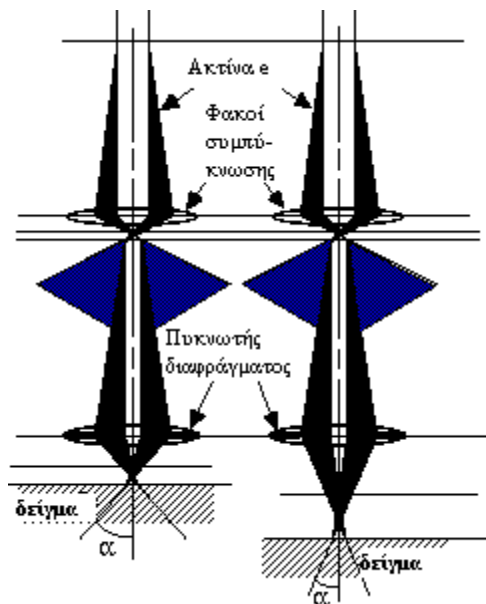
νήμα λεπταίνει.

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current – 100 μ A). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής.

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει

σε δέσμη (Στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size).

Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Τα παρακάτω σχήματα παρουσιάζουν δύο



Σχήμα 6.5: Διάγραμμα εστίασης σε διαφορετικές αποστάσεις εργασίας

διαφορετικές συνθήκες εστίασης της δέσμης των ηλεκτρονίων: σε μικρή απόσταση εργασίας από το δείγμα (αριστερά) και σε μεγαλύτερη (δεξιά). Και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ίδιοι φακοί και με το ίδιο μέγεθος διαφράγματος. Όμως, καθώς μετακινείται το δείγμα μακριά από τους φακούς παρατηρούνται τα εξής:

- Η απόσταση εργασίας S αυξάνει
- Η απομεγέθυνση ελαττώνεται
- Το μέγεθος του σημείου αυξάνει
- Η γωνία απόκλισης α ελαττώνεται

Η ελάττωση της απομεγέθυνσης

συμβαίνει όταν ελαττώνεται το ρεύμα των φακών, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους εστίασης f των φακών. Η ανάλυση του δείγματος ελαττώνεται με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή αυξάνεται το μέγεθος του σημείου. Αντίστροφα, το βάθος του πεδίου αυξάνει με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή η γωνία απόκλισης είναι μικρότερη.

6.1.4 Σύστημα Κενού

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δύο αντλιών και είναι της τάξης των $2 \cdot 10^{-3}$ Pa.

6.1.5 Σύστημα Πληροφοριών

Περιλαμβάνει τους διαφόρους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγένθυση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - Χ (Energy Dispersive Spectrometer, EDS).

6.1.6 Εφαρμογές

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα σε όλα τα πεδία που μας ενδιαφέρει η γεωμετρία και η σύσταση της μικροδομής. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μία μεγάλη ποικιλία δειγμάτων όπως, βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες, κλπ. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης και αλλαγής μεγέθυνσης σε ένα ευρύ πεδίο, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το έχουν κάνει ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παίρνουμε ποσοτικές αναλύσεις με γεωμετρικές λεπτομέρειες και έχουμε τη δυνατότητα να ξεχωρίζουμε φάσεις. Ο συνδυασμός του SEM με το XRD χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση σε ελατές και εύθραυστες φάσεις, για το βάθος των ρηγμάτων, το μέγεθος της ζώνης στη σχισμή, και τον τρόπο δημιουργίας ρωγμών με σκοπό να καθοριστεί ένα ποσοτικό μοντέλο σκληρότητας της δομής. Η διάβρωση και επικάλυψη επιφανειών μελετώνται επίσης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, χρησιμοποιώντας όλα τα πλεονεκτήματα του για τον χαρακτηρισμό των τύπων της διάβρωσης και της επικάλυψης και τη κινητική μελέτη των διεργασιών. Οι δομές των προστατευτικών

επικαλυπτικών και η αποτελεσματικότητα τους ελέγχονται με τις εικόνες του SEM.

6.2 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD)

Οι ακτίνες-Χ έχουν πολύ μικρό μήκος κύματος και για το λόγο αυτό μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα άτομα της δομής ενός στερεού και να δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τον τρόπο διάταξης τους στο χώρο (κρυσταλλογραφικό σύστημα), τις ενδοατομικές τους αποστάσεις και τη χημική σύσταση της στερεής φάσης. Η φασματοσκοπία XRD χρησιμοποιείται επίσης για την παρακολούθηση της κινητικής κρυσταλλικών μετατροπών και τον υπολογισμό του μεγέθους στερεών κρυστάλλων.⁽³³⁾ Ως περίθλαση ακτίνων-Χ ορίζεται η ανελαστική σκέδαση φωτονίων (ακτίνες-Χ) από τα άτομα ενός κρυσταλλικού πλέγματος.⁽³⁴⁾ Οι σκεδαζόμενες μονοχρωματικές ακτίνες-Χ που βρίσκονται σε φάση αλληλεπιδρούν προσθετικά. Το Σχήμα 6.6 εξηγεί τον τρόπο με τον οποίο η περίθλαση ακτίνων-Χ από ένα κρυσταλλικό πλέγμα μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό της απόστασης μεταξύ δύο κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω της εξίσωσης Bragg:

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

όπου,

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ (nm),

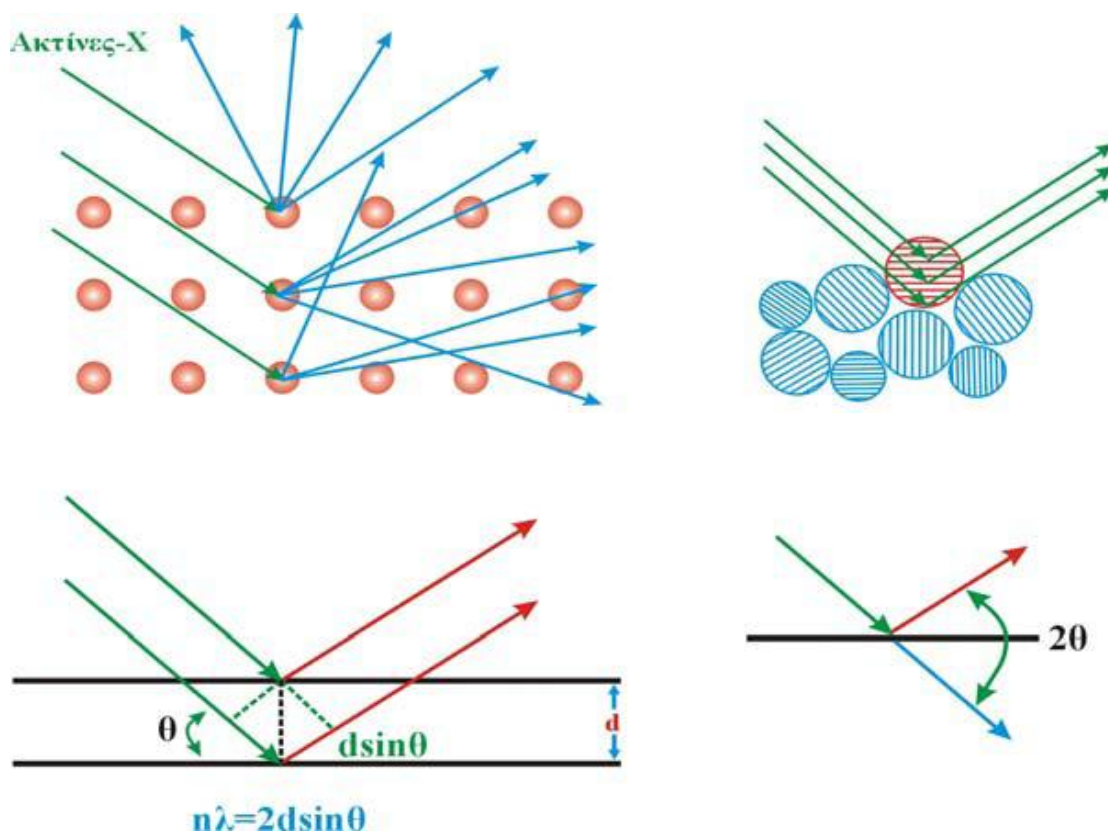
d : η απόσταση μεταξύ δύο ατομικών επιπέδων στο στερεό (nm),

θ : η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων-Χ και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση ($^\circ$), και

n : η τάξη ανάκλασης (ακέραιος αριθμός).

Με τη μέτρηση των γωνιών 2θ , κάτω από τις όποιες εξέρχονται από τον κρύσταλλο οι ακτίνες που αλληλεπιδρούν προσθετικά, μπορεί να υπολογισθούν μέσω της Εξ. 1 οι αντίστοιχες ενδοατομικές αποστάσεις, d , οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για κάθε στερεό. Το φάσμα XRD ενός στερεού (σε μορφή σκόνης) λαμβάνεται με τη χρήση μιας σταθερής πηγής ακτίνων-

X (συνήθως CuKα) και ενός κινητού ανιχνευτή ο οποίος σαρώνει την ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε σχέση με τη γωνία 2θ μεταξύ εισερχόμενων και περιθλώμενων ακτίνων.⁽³⁴⁾ Στην περίπτωση δείγματος σκόνης, η λήψη φάσματος XRD είναι δυνατή γιατί έστω και ένα μικρό κλάσμα σωματιδίων σκόνης θα προσανατολιστεί με τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε τα ατομικά επίπεδα του στερεού να βρίσκονται στην κατάλληλη γωνία θ , σε σχέση με την εισερχόμενη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να δώσουν φάσμα προσθετικής αλληλεπίδρασης (Σχήμα 6.6).



Σχήμα 6.6: Σκεδαζόμενες ακτίνες-X από κρυσταλλικό πλέγμα στερεού, σύμφωνα με την αρχή του Bragg

Σε ότι αφορά το χαρακτηρισμό καταλυτών, τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιούνται συνήθως για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων που αποτελούν ένα καταλύτη. Παρόλα αυτά, η περίθλαση ακτίνων-X παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα. Φάσματα με σαφή διαχωρισμό κορυφών λαμβάνονται μόνο στην περίπτωση όπου το δείγμα παρουσιάζει ικανοποιητική κρυσταλλικότητα. Φυσικά το γεγονός

αυτό μπορεί να θεωρηθεί και πλεονέκτημα, αφού το εύρος ή το σχήμα των κορυφών XRD μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τις διαστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων που δίνουν το φάσμα, όπως επίσης για το μέγεθος των κρυσταλλιτών της στερεής φάσης. Οι γραμμές ή κορυφές περίθλασης των τέλειων κρυστάλλων είναι πολύ στενές, όπως για παράδειγμα αυτές που προκύπτουν από τα επίπεδα (111) και (200) μεγάλων σωματιδίων του Pd (Σχήμα 6.7). Για μικρότερους κρυστάλλους (<100 nm) παρατηρείται διεύρυνση των κορυφών περίθλασης λόγω ατελούς αλληλοαναίρεσης των ανακλώμενων ακτίνων-Χ που δεν είναι σε φάση. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.7, τα δύο φάσματα XRD που αντιστοιχούν στους στηριζόμενους καταλύτες Pd παρουσιάζουν αρκετά διευρυμένες κορυφές σε σχέση με το πρότυπο δείγμα.⁽³⁵⁾

Η εξίσωση Scherrer (Εξ. 2) δίνει τη σχέση μεταξύ μεγέθους κρυστάλλων και εύρους κορυφών στο φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ ⁽³⁵⁾:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

όπου,

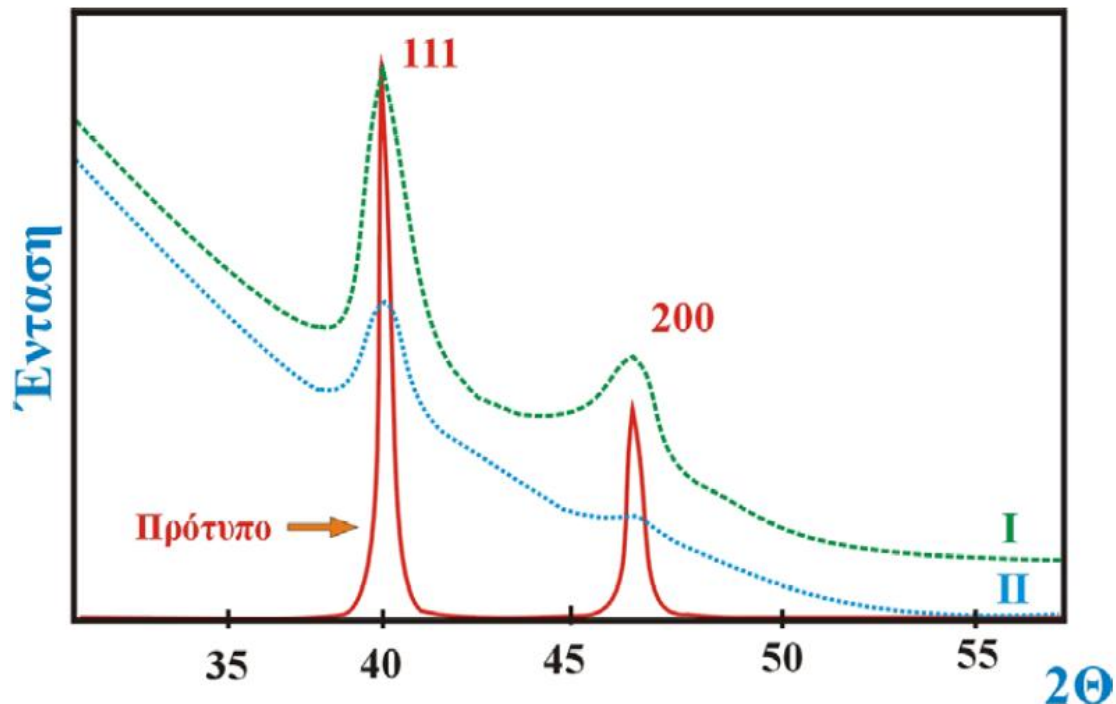
<L>: το μέτρο για το μέγεθος του σωματιδίου σε κατεύθυνση κάθετη στο επίπεδο περίθλασης,

λ: το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ (nm),

β: το εύρος της παρατηρούμενης κορυφής (2θ),

θ: η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης των ακτίνων-Χ και του ατομικού επιπέδου που προκαλεί την ανάκλαση, και

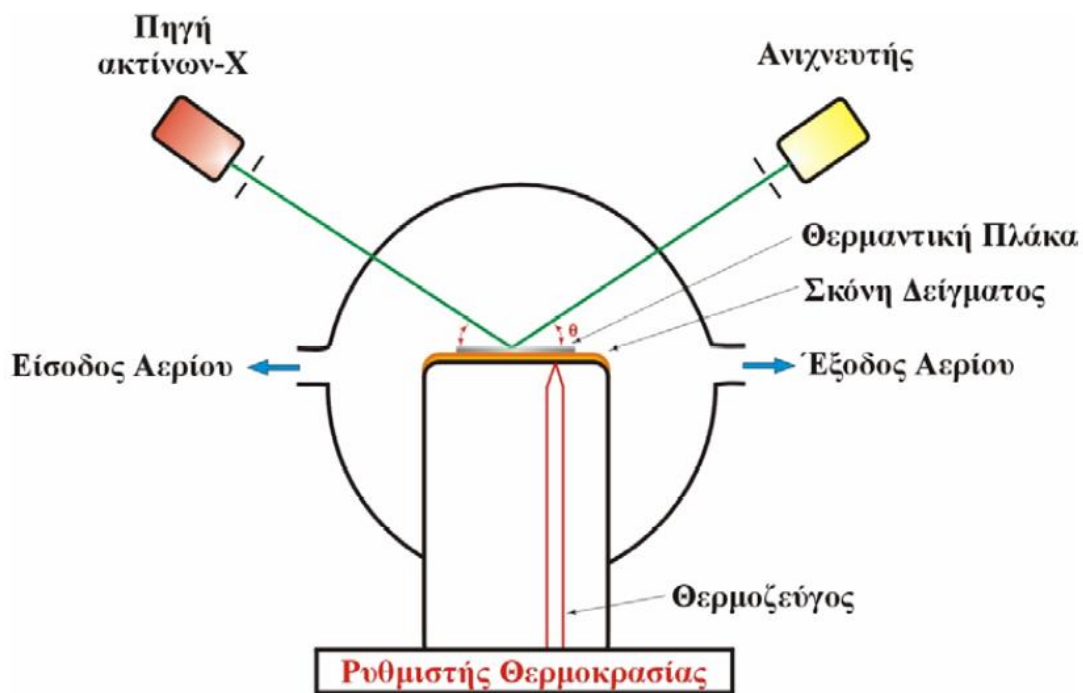
K: σταθερά (συνήθως K=1).



Σχήμα 6.7: Φάσματα XRD που λήφθηκαν από στηριζόμενους καταλύτες Pd (**I**: 2.4wt% Pd, **II**: 1.1wt% Pd), και πρότυπο φάσμα κρυσταλλικού Pd⁽³⁶⁾

Η εφαρμογή της Εξ. 2 στα φάσματα περίθλασης του Σχήμα 6.7, επιτρέπει τον προσδιορισμό της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων Pd. Η μέση διάμετρος των κρυσταλλιτών Pd του Σχ.11 έχει βρεθεί να ισούται με 4.2 και 2.5 nm για τους καταλύτες με φόρτιση 2.4 και 1.1 wt% Pd, αντίστοιχα. Από την εξίσωση Scherrer φαίνεται ακόμα ότι μετρήσεις με χρήση ακτινοβολίας χαμηλότερου μήκους κύματος δίνουν πιο οξείες κορυφές. Αυτό συμβαίνει, όχι μόνο επειδή μειώνεται η τιμή του λ , αλλά γιατί και οι κορυφές μετακινούνται σε χαμηλότερες γωνίες περίθλασης (βλέπε εξίσωση Bragg), γεγονός που ελαττώνει τον όρο $1/\cos\theta$ στην Εξ. 2. Τα δύο αυτά φαινόμενα βοηθούν στην ελάττωση της διαπλάτυνσης των κορυφών περίθλασης. Για το λόγο αυτό, εάν χρησιμοποιηθούν ακτίνες-X, MoK α (17.44 keV, $\lambda \sim 0.07$ nm) μπορούν να ληφθούν φάσματα XRD από μικρότερους κρυστάλλους παρά όταν χρησιμοποιηθεί ακτινοβολία CuK α (8.04 keV, 0.15 nm).⁽³⁶⁾ Η διαπλάτυνση των κορυφών περίθλασης των ακτίνων-X αποτελεί ένα γρήγορο, αλλά όχι πάντα αξιόπιστο μέτρο, για τον υπολογισμό του μεγέθους κρυσταλλικών σωματιδίων.

Όπως αναφέρει ο Cohen⁽³⁷⁾, το υπολογιζόμενο μέγεθος κρυσταλλιτών από τα φάσματα XRD συσχετίζεται μάλλον με τον όγκο του σωματιδίου παρά την επιφάνεια του, όπου το τελευταίο έχει περισσότερη σημασία για ένα επιφανειακό φαινόμενο όπως είναι η κατάλυση. Ακόμη, δε θα πρέπει να αγνοηθούν εσωτερικές τάσεις καθώς και οργανολογικοί παράγοντες που συμβάλλουν στη διαπλάτυνση.⁽³⁷⁾ Οι καλύτερες και πιο αξιόπιστες μέθοδοι για τον υπολογισμό του μεγέθους σωματιδίων από φάσματα XRD βασίζονται στην ανάλυση κορυφών με χρήση μετασχηματισμών Fourier. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων υπολογίζεται από την πρώτη παράγωγο του παράγοντα του συνημίτονου, ενώ η κατανομή του μεγέθους των κρυσταλλιτών υπολογίζεται από τη δεύτερη παράγωγο. Η φασματοσκοπία XRD σε συνδυασμό με την πιο πάνω μεθοδολογία πλεονεκτεί σημαντικά σε σχέση με άλλες τεχνικές, όπως είναι για παράδειγμα η ηλεκτρονική μικροσκοπία, γιατί λαμβάνει υπόψη μεγαλύτερο δείγμα της καταλυτικής επιφάνειας.⁽³⁷⁾ Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των ακτίνων-Χ είναι η μεγάλη τους ικανότητα διείσδυσης, γεγονός που κάνει την φασματοσκοπία XRD ικανή για να χρησιμοποιηθεί *in situ*.⁽³⁸⁾ Το Σχήμα 6.8 παρουσιάζει ένα απλοποιημένο διάγραμμα της συσκευής η οποία χρησιμοποιήθηκε για *in situ* XRD μετρήσεις από τους Jung και Thomson.^(38,39) Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.8, η συσκευή αυτή αποτελείται από ένα κελί με ειδικά παράθυρα τα οποία επιτρέπουν τη διέλευση των ακτίνων-Χ και ένα θερμαντικό δίσκο από φύλλο λευκοχρύσου (Pt), ο οποίος βρίσκεται σε καλή θερμική επαφή με τη σκόνη του δείγματος. Η παρακολούθηση αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος στη στερεά κατάσταση και που παίζουν ρόλο στην ενεργοποίηση ενός καταλύτη, είναι μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων-Χ στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης.



Σχήμα 6.8: Πειραματική συσκευή για τη διεξαγωγή in-situ δυναμικών πειραμάτων περίθλασης ακτίνων-Χ⁽³⁸⁾

6.3 Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)

Οι μέθοδοι Ατομικής Φασματοσκοπίας (Atomic Spectroscopy) είναι ανάμεσα στις πιο διαδεδομένες αναλυτικές μεθόδους στην ενόργανη περιβαλλοντική ανάλυση αλλά και γενικότερα στη χημεία, τη βιομηχανία συμπεριλαμβανομένης και της κλινικής ανάλυσης. Η Ατομική Φασματοσκοπία χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό ή και ποιοτικό προσδιορισμό περισσότερων από 70 στοιχείων του περιοδικού πίνακα (Fe, Cu, As, Al, Pb, Ca, Zn, κ.α). τυπικά όρια ανίχνευσης είναι στο κάτω όριο των ppm ή ppb. Όλες οι τεχνικές Ατομικής Φασματοσκοπίας βασίζονται στην ανίχνευση των στοιχείων σε ατομική μορφή στην αέρια φάση.

Στην αέρια φάση τα άτομα είναι απαλλαγμένα από αλληλεπιδράσεις με άλλα άτομα, με τα οποία για παράδειγμα αλληλεπιδρούν στην υγρή ή στην στερεά φάση. Ως εκ τούτου τα ηλεκτρονικά φάσματα ατόμων προέρχονται αποκλειστικά από τριών ειδών διαδικασίες⁽⁴⁰⁾:

- Απορρόφηση ακτινοβολίας από την οποία προκύπτει η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης
- Εκπομπή ακτινοβολίας από την οποία προκύπτει η Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής
- Φθορισμό από την οποία προκύπτει η Φασματοσκοπία Ατομικού Φθορισμού.

Και στις τρεις μεθόδους, λόγω ελαχιστοποίησης των αλληλεπιδράσεων οι φασματικές γραμμές είναι στενές και περιορισμένες σε αριθμό. Έτσι το κάθε στοιχείο μπορεί να ταυτοποιηθεί με ακρίβεια από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απορροφά ή εκπέμπει.

Βασικά πλεονεκτήματα των τεχνικών ατομικής φασματοσκοπίας είναι:

- Η λειτουργία είναι απλή και μπορεί να αυτοματοποιηθεί
- Σε πολλές περιπτώσεις η προτυποποίηση είναι εύκολη
- Τα όρια ανίχνευσης είναι επαρκή για τα περισσότερα αναλυτικά προβλήματα
- Η επαναληψιμότητα σε ευνοϊκές καταστάσεις είναι καλύτερη από $\pm 1\%$ σχετική απόκλιση
- Η οργανολογία δεν είναι απαγορευτικά ακριβή
- Το κόστος λειτουργίας είναι σχετικά χαμηλό^(41,42)

6.3.1 Βασικές Αρχές

Η κίνηση μικροσκοπικών αντικειμένων περιγράφεται από τους νόμους του Νεύτωνα, δηλαδή την κλασική μηχανική. Στην κλίμακα αυτή μπορούμε εύκολα να προσδιορίσουμε την ταχύτητα, την επιτάχυνση, την κινητική και δυναμική ενέργεια καθώς και την βαρυτική επίδραση. Στην ατομική κλίμακα ωστόσο (ηλεκτρόνια, πρωτόνια) οι νόμοι του Νεύτωνα δεν ισχύουν. Στην ατομική κλίμακα τα χαρακτηριστικά των ατομικών σωματιδίων περιγράφονται από την κβαντική μηχανική. Σύμφωνα με τις αρχές αυτής της απορρόφησης ή εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ην μπορεί να συμβεί μόνο όταν το σύστημα έχει δύο ενεργειακές στάθμες E_1 , E_2 που διαφέρουν κατά $h\nu$.

$$|E_2 - E_1| = h\nu$$

Με βάση τη σχέση μήκους κύματος- συχνότητας:

$$|E_2 - E_1| = hc/\lambda$$

Από τη σχέση αυτή διαπιστώνουμε ότι κάθε ένα στοιχείο του περιοδικού πίνακα απορροφάει ή εκπέμπει ακτινοβολία σε συγκεκριμένο μήκος κύματος.^(43,40)

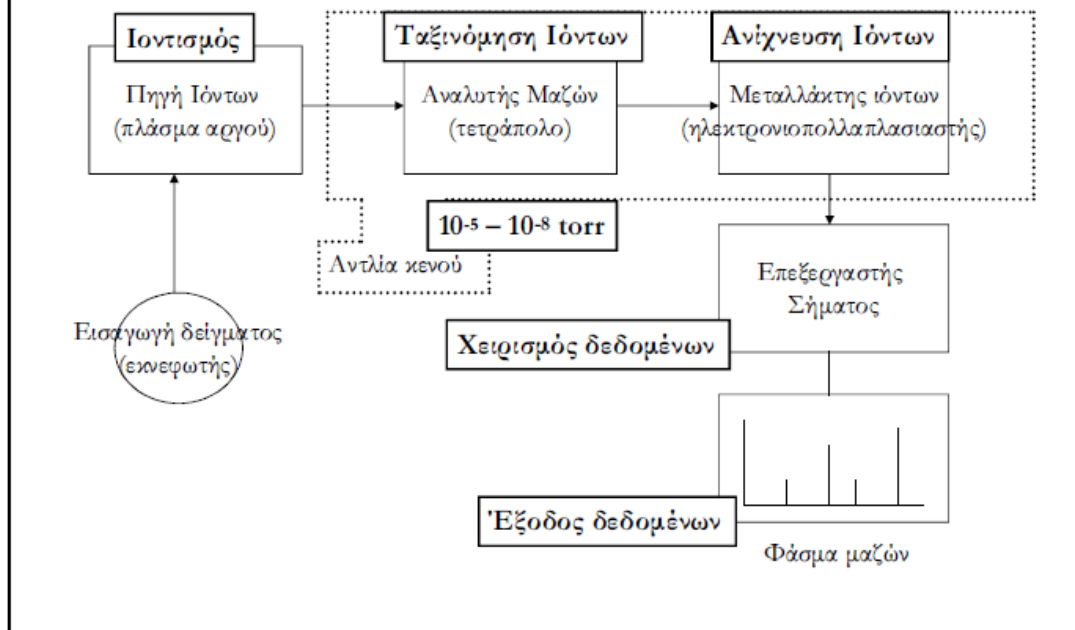
Τα άτομα μπορούν να διεγερθούν με θέρμανση ή με απορρόφηση ακτινοβολίας σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο και στη συνέχεια μπορούν μεταπίπτοντας σε χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο να εκπέμψουν ακτινοβολία:



6.3.2 Φασματομετρία Μαζών με Επαγωγή Συζευμένου Πλάσματος (ICP-MS)

Η τεχνική ICP-MS αναπτύχθηκε στην αρχή της δεκαετίας του 1980 και σήμερα αποτελεί μια από τις δημοφιλέστερες αναλυτικές τεχνικές με εφαρμογές στη γεωλογία, τη μελέτη του περιβάλλοντος και την ιατρική. Η τεχνική χρησιμοποιεί πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας για την παραγωγή θετικά φορτισμένων ιόντων ή ιοντικών θραυσμάτων μορίων τα οποία στη συνέχεια διαχωρίζονται και ποσοτικοποιούνται μέσω της καταγραφής της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) σε ένα φασματογράφο μάζας. Όπως και η AES, η φασματομετρία ατομικών μαζών είναι μια πολυστοιχειακή αναλυτική τεχνική, η οποία παρέχει επιπλέον πληροφορίες για τα ισοτοπικά είδη των στοιχείων του δείγματος. Τυπικά εφαρμόζεται για την ανάλυση διαλυμάτων με τη δυνατότητα εισαγωγής και στερεών δειγμάτων με χρήση laser ablation.⁽⁴⁴⁾

Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος Inductively coupled plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

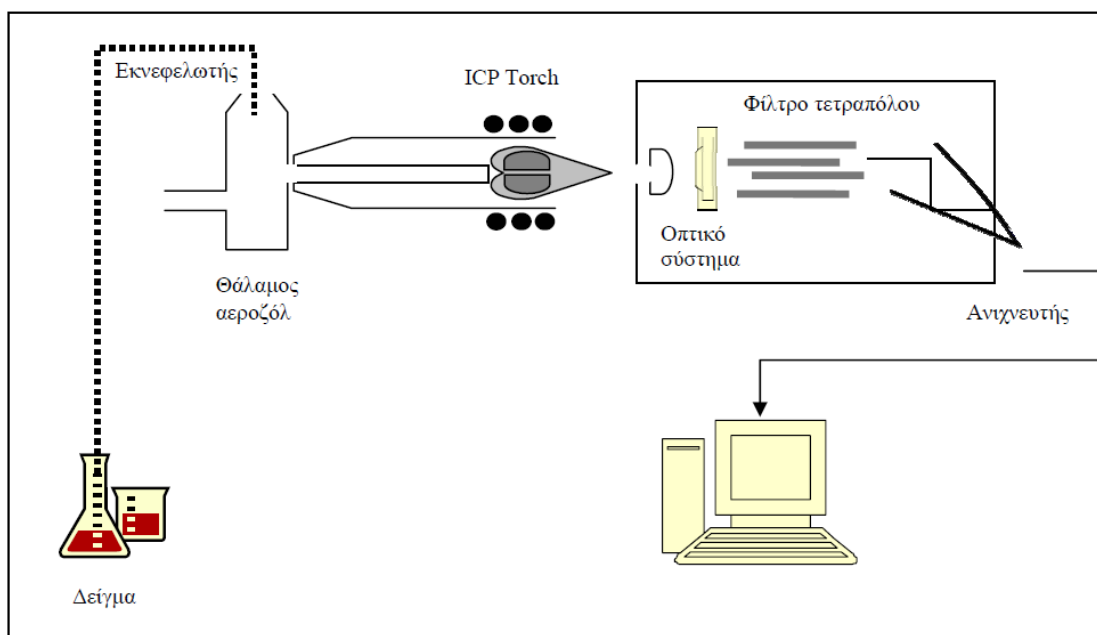


6.3.3 Αρχή Λειτουργίας - Οργανολογία

Η λειτουργία της τεχνικής ICP-MS γίνεται στα εξής βήματα:

- Εισαγωγή του υγρού ή στερεού δείγματος στο σύστημα του πλάσματος και ιοντισμός, μέσω ρεύματος αερίου αργού για τη μεταφορά.
- Διαχωρισμός των παραγόμενων ιόντων με βάση το λόγο μάζα / φορτίο σε φασματοόμετρο μαζών.
- Μέτρηση της σχετικής έντασης που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο m/z σε ηλεκτρονικό πολλαπλασιαστή/ ανιχνευτή.

Το σύστημα της ICP-MS παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 6.9.



Σχήμα 6.9: Σχηματική διάταξη του οργάνου ICP-MS.

Το σύστημα εισαγωγής του δείγματος περιλαμβάνει τον εκνεφελωτή και το θάλαμο ψεκασμού (spray chamber). Ο εκνεφελωτής μετατρέπει το υγρό δείγμα σε αεροζόλ αναμειγνύοντάς το με αέριο αργό στο θάλαμο ψεκασμού. Στη συνέχεια το παραγόμενο αεροζόλ διοχετεύεται στο πλάσμα θερμοκρασίας 5000-10000 K όπου εξατμίζεται, ατομοποιείται και ιονίζεται. Τα ιόντα που προκύπτουν μεταφέρονται στον φασματογράφο μάζας μέσω ενός συστήματος μεταφοράς αποτελούμενο από μια διάμεση επιφάνεια (interface region) και ένα οπτικό σύστημα ιόντων. Η διάμεση επιφάνεια εξάγει τα ιόντα από το πλάσμα και διοχετεύει την ιοντική δέσμη στο θάλαμο του φασματογράφου μάζας με τη βοήθεια μιας απορροφητικής αντλίας. Το οπτικό σύστημα ιόντων εστιάζει και κατευθύνει τα ηλεκτροθετικά ιόντα της ιοντικής δέσμης στο φασματόμετρο, όπου διαχωρίζονται ανάλογα με το λόγο m/z .^(45,46)

Ο πλέον διαδεδομένος τύπος φασματόμετρου μάζας είναι το φασματόμετρο μαζών τετραπόλου (quadrupole mass spectrometer ή QMS) το οποίο κάνει χρήση εναλλασσόμενου υψίσυχνου ηλεκτρικού πεδίου, αναπτυσσόμενου κατά μήκος τεσσάρων παράλληλων και συμμετρικά τοποθετημένων μεταλλικών ράβδων. Η διάταξη αυτή επιτρέπει τη διέλευση ιόντων δεδομένης τιμής m/z , η οποία εξαρτάται από τη συχνότητα εναλλαγής του

ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι, μεταβάλλοντας τη συχνότητα εναλλαγής του ηλεκτρικού πεδίου, το φασματόμετρο σκανάρει σειριακά όλους τους πιθανούς συνδυασμούς λόγων m/z οι οποίοι αντιστοιχούν σε διαφορετικά είδη χημικών στοιχείων. Τα ταξινομημένα ιόντα ανιχνεύονται και καταγράφονται στη συνέχεια στο σύστημα του φωτοπολλαπλασιαστή. Ο τελικός αποδέκτης της ανάλυσης είναι ο Η/Υ μέσω του οποίου ελέγχεται επίσης η λειτουργία όλων των τμημάτων του οργάνου, γίνεται η διαχείριση των αναλυόμενων δειγμάτων και η επεξεργασία των αναλυτικών αποτελεσμάτων.⁽⁴⁷⁾

6.3.4 Αναλυτικές Δυνατότητες – Προσδιορισμός Συγκεντρώσεων

Στην τεχνική ICP-MS γίνεται συνεχής καταγραφή της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί στο λόγο m/z για κάθε στοιχείο. Οι κορυφές του φάσματος που προκύπτει επιτρέπουν την ταυτοποίηση των χημικών στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα, ενώ η ένταση του σήματος χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση. Είναι επίσης δυνατή η ημι-οσοτική ανάλυση του δείγματος η οποία μπορεί να εφαρμοσθεί για τον ταχύ έλεγχο αγνώστων δειγμάτων. Η ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων βασίζεται σε εσωτερική ή εξωτερική βαθμονόμηση με χρήση αναλυτικών standards. Η μέθοδος της εσωτερικής βαθμονόμησης χρησιμοποιείται συνήθως για τη διόρθωση των συστηματικών σφαλμάτων του οργάνου, η εξωτερική βαθμονόμηση βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος αναλυόμενων standards γνωστής συγκέντρωσης, τα οποία καλύπτουν το εύρος συγκεντρώσεων των προς ανάλυση δειγμάτων, ενώ ο εμβολιασμός των δειγμάτων με γνωστή ποσότητα αναλυτή ελαχιστοποιεί τα σφάλματα που οφείλονται στο υλικό της μήτρας. Οι παρεμποδίσεις της τεχνικής είναι σχετικά αμελητέες σε σύγκριση με άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές. Πάραυτα, είναι δυνατόν να παρατηρηθούν φασματικές παρεμποδίσεις όταν συνυπάρχουν στο δείγμα ισότοπα ίδιας μάζας αλλά διαφορετικών στοιχείων (π.χ. ^{64}Ni και ^{64}Zn). Επίσης, όταν το αναλυόμενο δείγμα περιέχει άφθονα ευκόλως ιονιζόμενα στοιχεία σε υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρούνται matrix effects.^(48,49,50)

Πίνακας 6.1: Όρια ανίχνευσης μεθόδων Ατομικής Φασματοσκοπίας (ppb)⁽⁴⁰⁾

| Στοιχείο | AAS φλόγα | AAS Φούρνος γραφίτη | AES φλόγα | ICP |
|----------|-----------|---------------------|-----------|------|
| Al | 30 | 0.005 | 5 | 2 |
| As | 100 | 0.02 | 0.0005 | 40 |
| Ca | 1 | 0.02 | 0.1 | 0.02 |
| Cd | 1 | 0.0001 | 800 | 2 |
| Cr | 3 | 0.01 | 4 | 0.3 |
| Cu | 2 | 0.002 | 10 | 0.1 |
| Fe | 5 | 0.005 | 30 | 0.3 |
| Hg | 500 | 0.1 | 0.0004 | 1 |
| Mg | 0.1 | 0.00002 | 5 | 0.05 |
| Mn | 2 | 0,0002 | 5 | 0.06 |
| Mo | 30 | 0,005 | 100 | 0.2 |
| Na | 2 | 0.0002 | 0.1 | 0.2 |
| Ni | 5 | 0.02 | 20 | 0.4 |
| Pb | 10 | 0.002 | 100 | 2 |
| Sn | 20 | 0.1 | 300 | 30 |
| V | 20 | 0.1 | 10 | 0.2 |
| Zn | 2 | 0.0005 | 0.0005 | 2 |

6.3.5 Πειραματική Διαδικασία Προσρόφησης As

6.3.5.1 Αντιδραστήρια

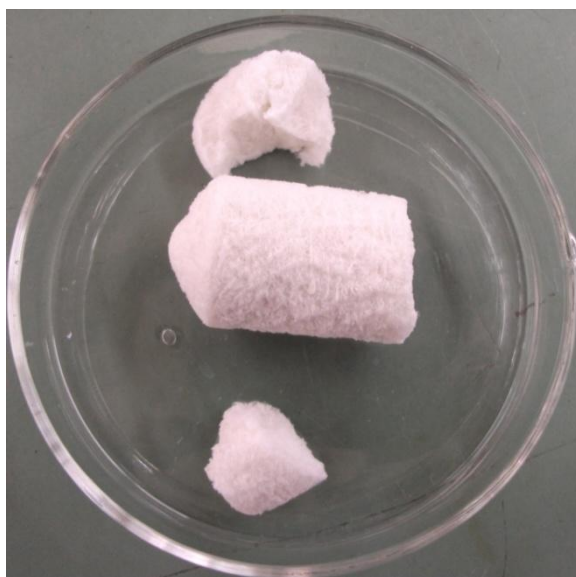
Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία της προσρόφησης As από το σύνθετο υλικό Αλούμινα – Χιτοζάνη ήταν τα παρακάτω:

- Sodium arsenate dibasic heptahydrate A6765 by Sigma-Aldrich
MB=312.01
- Υπερκάθαρο νερό MLQ, Academic BelfordUSA

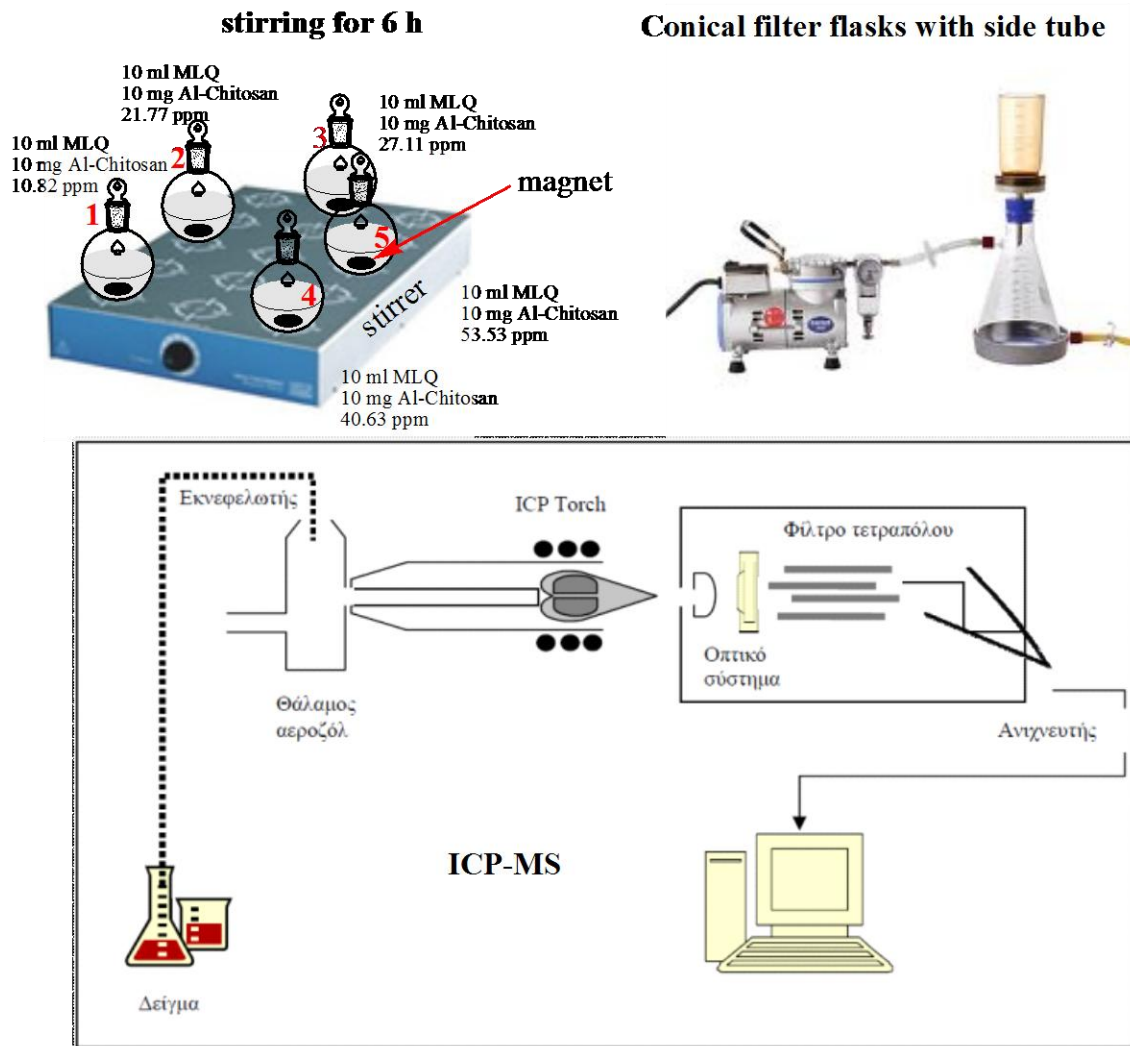
6.3.5.2 Πειραματική διαδικασία

Η διαδικασία της προσρόφησης του αρσενικού από το σύνθετο υλικό είναι η εξής: Σε πέντε (5) γυάλινα μπουκαλάκια των 15 ml, τοποθετούνται μαγνητάκια μήκους 2 cm, 10 mg υλικού (σύνθετο κεραμικό αλούμινα – χιτοζάνη σε μορφή ικριώματος προερχόμενο από freeze drying), 10 ml υπερκάθαρο νερό και τέλος το αρσενικό (As) σε διαφορετικές

συγκεντρώσεις στο καθένα 1) 10.82 ppm 2) 21.77 ppm 3) 27.11 ppm 4) 40.63 ppm και 5) 53.53 ppm. Τα διαλύματα αφήνονται υπό συνεχή και έντονη ανάδευση για 6 h. Το pH στο οποίο σταθεροποιείται το διάλυμα υλικού – υπερκάθαρου νερού είναι $\text{pH}=5.5$, σε αυτό το pH έγιναν όλες οι προσροφήσεις. Στη συνέχεια διηθούνται υπό κενό με φίλτρο διαμέτρου 0.45 μm και τέλος με την μέθοδο της Φασματομετρίας Μαζών με Επαγωγή Ιονισμένου Πλάσματος (ICP-MS) γίνεται η μέτρηση του εναπομείναντος μετάλλου (As) στο διάλυμα (Εικόνα 6.11). Το όργανο έχει όριο ανίχνευσης αρσενικού από 6 μέχρι 100ppb οπότε πριν την μέτρηση γίνονται οι κατάλληλες αραιώσεις. Πριν γίνει η μέτρηση στη Φασματομετρία προστίθενται στα διαλύματα 5 σταγόνες Νιτρικό οξύ (HNO_3) 65% v/v, για να μην γίνει καταβύθιση του μετάλλου και για να πέσει το pH όσο το δυνατόν περισσότερο. Το pH στο οποίο πραγματοποιούνται τα πειράματα της προσρόφησης είναι pH 5.5, δηλαδή αυτό στο οποίο σταθεροποιείται το υλικό. Έτσι φαίνεται αν και κατά πόσο το υλικό είναι ικανό να προσροφήσει το αρσενικό (As) σε χρονικό διάστημα 6 h.



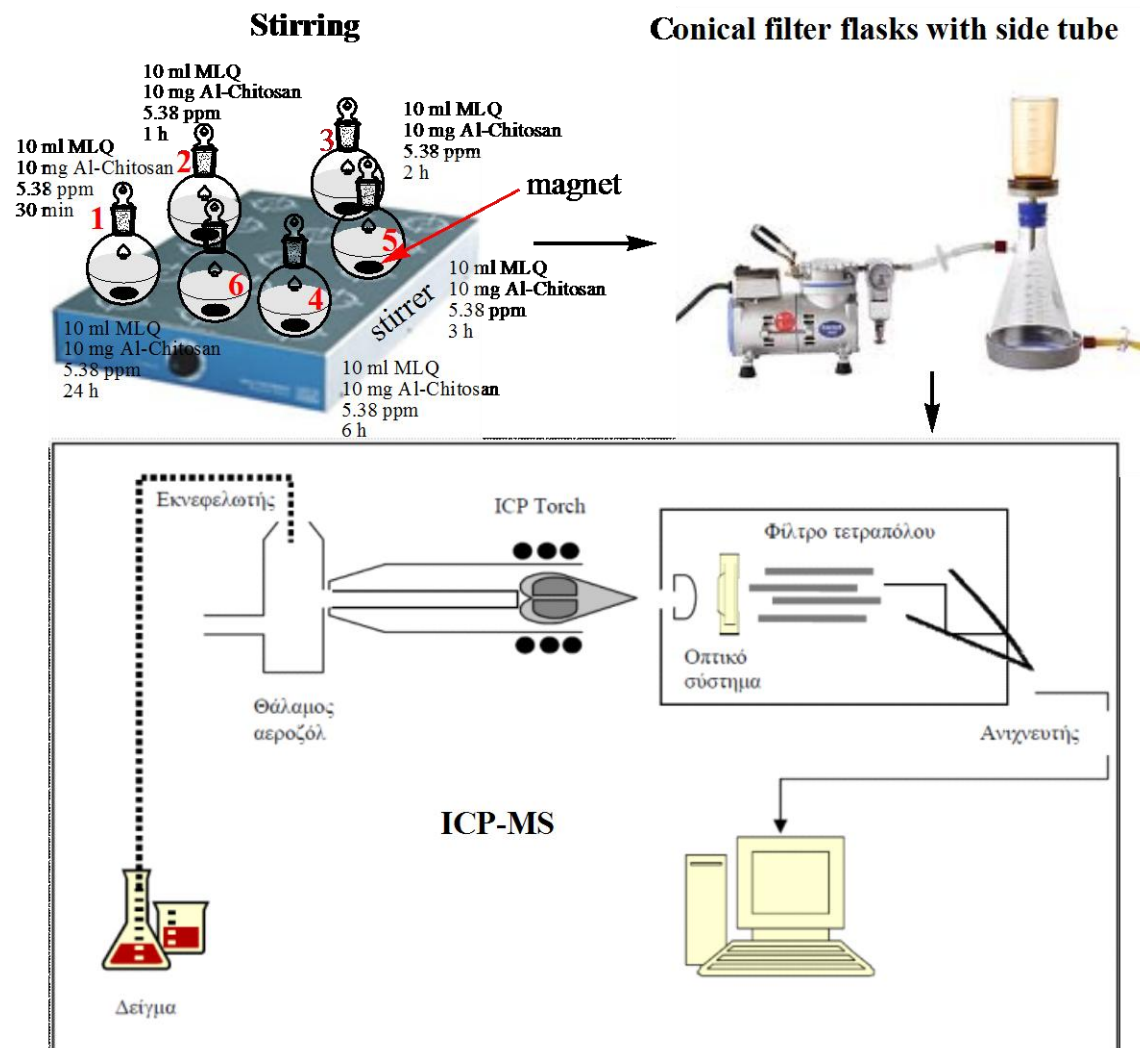
Εικόνα 6.10: Πραγματική Απεικόνιση Ικρίωματος Αλούμινας – Χιτοζάνης



Εικόνα 6.11: Απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας προσρόφησης με διαφορετικές συγκεντρώσεις μετάλλου

Μελετώντας την κινητική της προσρόφησης παίρνεται μια πιο γενική εικόνα για την προσροφητική συμπεριφορά του υλικού. Έτσι σε πέντε (5) γυάλινα διαφορετικά μπουκαλάκια των 15 ml, προστίθενται πάλι, μαγνητάκια μήκους 2 cm, 10 mg υλικού (σύνθετο κεραμικό αλούμινα – χιτοζάνη σε μορφή ικρίωματος προερχόμενο από freeze drying), 10 ml υπερκάθαρο νερό και τέλος αρσενικό (As) συγκέντρωσης 5.38 ppm σε όλα. Η διαδικασία της προσρόφησης σταματά σε πέντε (5) διαφορετικούς χρόνους, στο δείγμα 1 στα 30 min, στο δείγμα 2 στη 1 h, στο δείγμα 3 στις 2 h, στο δείγμα 4 στις 3 h, στο δείγμα 5 στις 6 h και τέλος στο δείγμα 6 στις 24 h. Η διήθηση υπό κενό με φίλτρο 0.45 μm γίνεται αμέσως μετά το πέρας των 30 min για το πρώτο δείγμα, της μιας ώρας για το δεύτερο κτλ (Εικόνα 6.12).

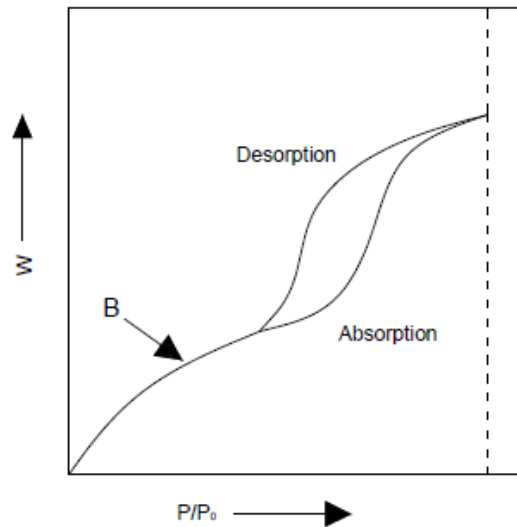
Πριν γίνει η μέτρηση στη Φασματομετρία προστίθενται στα διαλύματα 5 σταγόνες Νιτρικό οξύ (HNO_3) 65% v/v. Στη συνέχεια το ποσοστό του προσροφημένου μετάλλου μετράται με την μέθοδο της Φασματομετρίας Μαζών με Επαγωγή Ιονισμένου Πλάσματος (ICP-MS).



Εικόνα 6.12: Απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας κινητικών προσρόφησης

6.4 Προσρόφηση – συμπύκνωση αερίου αζώτου BET

Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας (BET), αλλά και της πορώδους δομής των κόνεων γίνεται με την μέθοδο προσρόφησης – συμπύκνωσης υγρού αζώτου (ποροσιμετρία αζώτου). Κατ' αυτήν το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό γυάλινο δειγματοφορέα και απαεριώνεται με τη δημιουργία υψηλού κενού. Στη συνέχεια ο δειγματοφορέας που φέρει το δείγμα εμβαπτίζεται μέσα σε υγρό άζωτο, ώστε η όλη μέτρηση να γίνει στη θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K ή -196 °C). Ακολουθεί η διοχέτευση στο δείγμα γνωστού ογκομετρημένου υπό κανονικές συνθήκες όγκου αερίου και μετράται η τιμή της πίεσης στο δειγματοφορέα. Καθώς το αέριο διεισδύει στο εσωτερικό των πόρων του υλικού η πίεση στο δειγματοφορέα μειώνεται μέχρι που ισορροπεί σε κάποια τιμή η οποία καταγράφεται από το όργανο. Από τη μεταβολή της πίεσης, το όργανο υπολογίζει τον όγκο του αζώτου υπό κανονικές συνθήκες που εισήλθε στο υλικό. Στη συνέχεια, διοχετεύεται εκ νέου ίσος όγκος με τον προηγούμενο και επαναλαμβάνεται η καταγραφή της πίεσης ισορροπίας. Η βηματική διοχέτευση αερίου αζώτου συνεχίζεται έως ότου η πίεση ισορροπίας γίνει περίπου ίσως με την ατμοσφαιρική και καταγράφονται όλες οι ενδιάμεσες τιμές των πιέσεων ισορροπίας. Το πείραμα δηλαδή διεξάγεται συνεχώς υπό κενό μέχρι η πίεση να φθάσει την ατμοσφαιρική, δηλαδή σε σχετικές πιέσεις P/P_0 από 0 έως 1. Ακολουθεί, με τον ίδιο τρόπο, βηματική εκρόφηση του αερίου από τους πόρους και καταγραφή των πιέσεων ισορροπίας. Το πειραματικό αποτέλεσμα είναι ένα διάγραμμα που εκφράζει τον όγκο του αζώτου που εισήλθε στους πόρους του υλικού ως προς τη σχετική πίεση ισορροπίας, το οποίο εμφανίζει ένα χαρακτηριστικό βρόγχο υστέρησης κατά την εκρόφηση (Εικόνα 6.13), καθώς υπάρχει υστέρηση στην έξοδο του αερίου στις μεγάλες πιέσεις.



Εικόνα 6.13: Πρωτογενές αποτέλεσμα πειράματος ποροσιμετρίας αζώτου που καταγράφει τον όγκο που εισέρχεται στους πόρους ως προς την επικρατούσα σχετική πίεση.

Τα φαινόμενα που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια του πειράματος είναι κατ' αρχήν μονομοριακή προσρόφηση ενός στρώματος στην επιφάνεια των πόρων. Αυτό συμβαίνει μέχρι το σημείο B που σημειώνεται στο διάγραμμα, που αντιστοιχεί στην καμπή της καμπύλης προσρόφησης. Ακολουθεί στη συνέχεια πολυστρωματική προσρόφηση μέχρι περίπου σχετική πίεση 0,4. Σε μεγαλύτερες όμως πιέσεις αρχίζει να συμβαίνει ένα άλλο φαινόμενο που είναι η τριχοειδής συμπύκνωση του αζώτου μέσα στους πόρους. Γνωρίζουμε από τη φυσικοχημεία ότι η τάση ατμών ενός αερίου πάνω από μια κοίλη επιφάνεια ενός τριχοειδούς είναι μικρότερη από την τάση ατμών πάνω από μια επίπεδα επιφάνεια και είναι τόσο μικρότερη όσο μικρότερη είναι η ακτίνα καμπυλότητας της επιφάνειας. Συνεπώς, το άζωτο μέσα στους πόρους του υλικού θα συμπυκνώνεται σε πίεση μικρότερη από την ατμοσφαιρική. Πρέπει, εδώ να τονίσουμε ότι το πείραμα διεξάγεται στη θερμοκρασία υγρού αζώτου, δηλαδή στη θερμοκρασία που το άζωτο βρίσκεται στην υγρή κατάσταση όταν η πίεση είναι 1 atm. Συνεπώς, το αέριο που εισάγεται στο δειγματοφορέα παραμένει σε αέρια κατάσταση και αναμένεται να συμπυκνωθεί όταν η σχετική πίεση γίνει 1. Όμως, όπως ήδη αναφέρθηκε, μέσα στους πόρους του υλικού η συμπύκνωση γίνεται σε χαμηλότερη πίεση που εξαρτάται από την ακτίνα του πόρου. Η εξίσωση

που συσχετίζει την ακτίνα του με την πίεση στην οποία θα γίνει συμπύκνωση του αζώτου στο εσωτερικό του είναι η εξίσωση Kelvin:

$$\ln(P/P_0) = (-2\gamma V/rRT)\cos\theta$$

όπου:

P/P_0 : η σχετική πίεση

γ : η επιφανειακή τάση του υγρού

V : ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού,

r : η ακτίνα του πόρου και

θ : η γωνία επαφής του υγρού με τα τοιχώματα του πόρου (συνήθως λαμβάνεται $\theta=0$, δηλαδή $\cos\theta = 1$)

R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων

Συνεπώς, από μια πίεση και πάνω θα έχουμε συμπύκνωση του αζώτου μέσα σε κάποιους πόρους, οπότε αυτοί γεμίζουν πλήρως, ενώ στους μεγαλύτερους συνεχίζεται η προσρόφηση μέχρι να έλθει η σειρά τους να γεμίσουν όταν η πίεση πάρει την κατάλληλη τιμή. Κατά το αντίθετο φαινόμενο της απόσυρσης του αζώτου από τη δομή αρχικά γίνεται τριχοειδής εξάτμιση καθώς κατεβάζουμε την πίεση και στη συνέχεια σε χαμηλές πιέσεις γίνεται εκρόφηση. Η τριχοειδής εξάτμιση παρουσιάζει υστέρηση που οφείλεται στις αλληλοσυνδέσεις των πόρων. Αυτό, συμβαίνει, γιατί κατ' αυτήν γίνεται τριχοειδής εξάτμιση του αζώτου πρώτα από τους μεγάλους πόρους. Αν όμως η δίοδος κλείνεται από μικρότερους τότε η εξάτμιση θα καθυστερήσει. Βασιζόμενοι στα παραπάνω και με συλλογισμούς που στηρίζονται στη γεωμετρία των πόρων, έχουν αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα που υπολογίζουν την κατανομή μεγέθους των πόρων από τα πειραματικά δεδομένα. Η ειδική επιφάνεια των πόρων υπολογίζεται από τα πρώτα πειραματικά σημεία (μέχρι περίπου σχετική πίεση 0,4) κατά τα οποία λαμβάνει χώρα μόνο τριχοειδής προσρόφηση. Σε αυτή την περίπτωση ισχύει η εξίσωση των Brunauer, Emmett και Teller (εξίσωση BET) :

$$1/(W(P_0/P-1)) = 1/(W_m C) + (C-1/W_m C)(P/P_0)$$

όπου:

W: όγκος του προσροφημένου αερίου σε σχετική πίεση P/P₀

W_m: όγκος του μονομοριακού στρώματος και

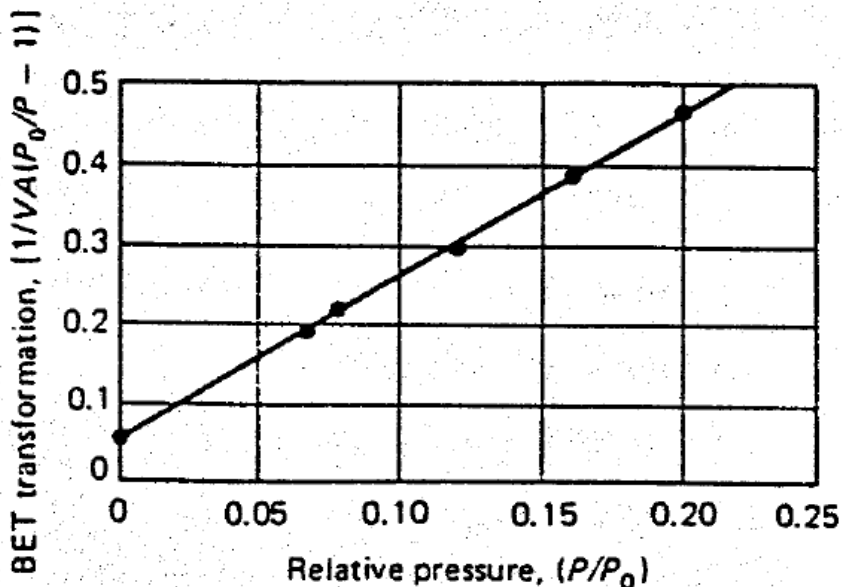
C: σταθερά

Τα μεγέθη W_m και C υπολογίζονται κάνοντας γραφική παράσταση των πειραματικών δεδομένων με τη μορφή της εξίσωσης BET (Εικόνα 6.14).

Θεωρώντας ότι ένα μόριο προσροφημένου αζώτου καταλαμβάνει επιφάνεια A=0,162 nm², η ειδική επιφάνεια των πόρων θα είναι ίση με:

$$S = (W_m N_A A) / M$$

Όπου: N_A ο αριθμός Avogadro και M το μοριακό βάρος του αζώτου. Ο όγκος του μονομοριακού στρώματος μπορεί να υπολογισθεί ακόμη κατευθείαν από το διάγραμμα της Εικόνας 6.13 από τον προσροφημένο όγκο στο σημείο B.⁽⁵¹⁾



Εικόνα 6.14: Γραφική παράσταση των πειραματικών δεδομένων με την μορφή της εξίσωσης BET.

6.5 Μελέτη Δομής Ικριώματος

Με την χρήση της μεθόδου, της ποροσιμετρίας υδραργύρου, μελετήθηκε το μέγεθος των πόρων του συνθέτου υλικού αλούμινας χιτοζάνης αφού προηγουμένως είχε υποστεί λυοφιλοποίηση.

6.5.1 Ποροσιμετρία Υδραργύρου Hg

Πολλές φορές, αν το μέγεθος των πόρων της σκόνης είναι στη μικροκλίμακα, τότε εφαρμόζεται η μέθοδος της ποροσιμετρίας υδραργύρου, η οποία μετράει σε περιοχή μεγαλύτερου μεγέθους πόρων συγκριτικά με την ποροσιμετρία αζώτου. Η μέθοδος εφαρμόζεται περισσότερο για το χαρακτηρισμό των κεραμικών αντικειμένων μετά την έψησή τους παρά για τον χαρακτηρισμό κόνεων, αφού αυτές συνήθως έχουν πολύ μικρό μέσο μέγεθος πόρων. Μπορεί να μας δώσει πληροφορίες τόσο για την κατανομή μεγέθους πόρων όσο και για το συνολικό % πορώδες και την πυκνότητα του υλικού. Το μέσο που εισχωρεί στους πόρους του δείγματος είναι ο υδράργυρος. Επειδή ο υδράργυρος δεν διαβρέχει τα περισσότερα στερεά, απαιτείται εφαρμογή υψηλής πίεσης προκειμένου να εισχωρήσει μέσα στους πόρους του στερεού και μάλιστα όσο πιο μικροί είναι αυτοί οι πόροι, τόσο πιο μεγάλη πίεση απαιτείται. Η εξίσωση που συσχετίζει την εφαρμοζόμενη πίεση ΔP με την ακτίνα r των πόρων, θεωρώντας ότι οι πόροι είναι κυλινδρικοί, είναι η εξίσωση Washburn:

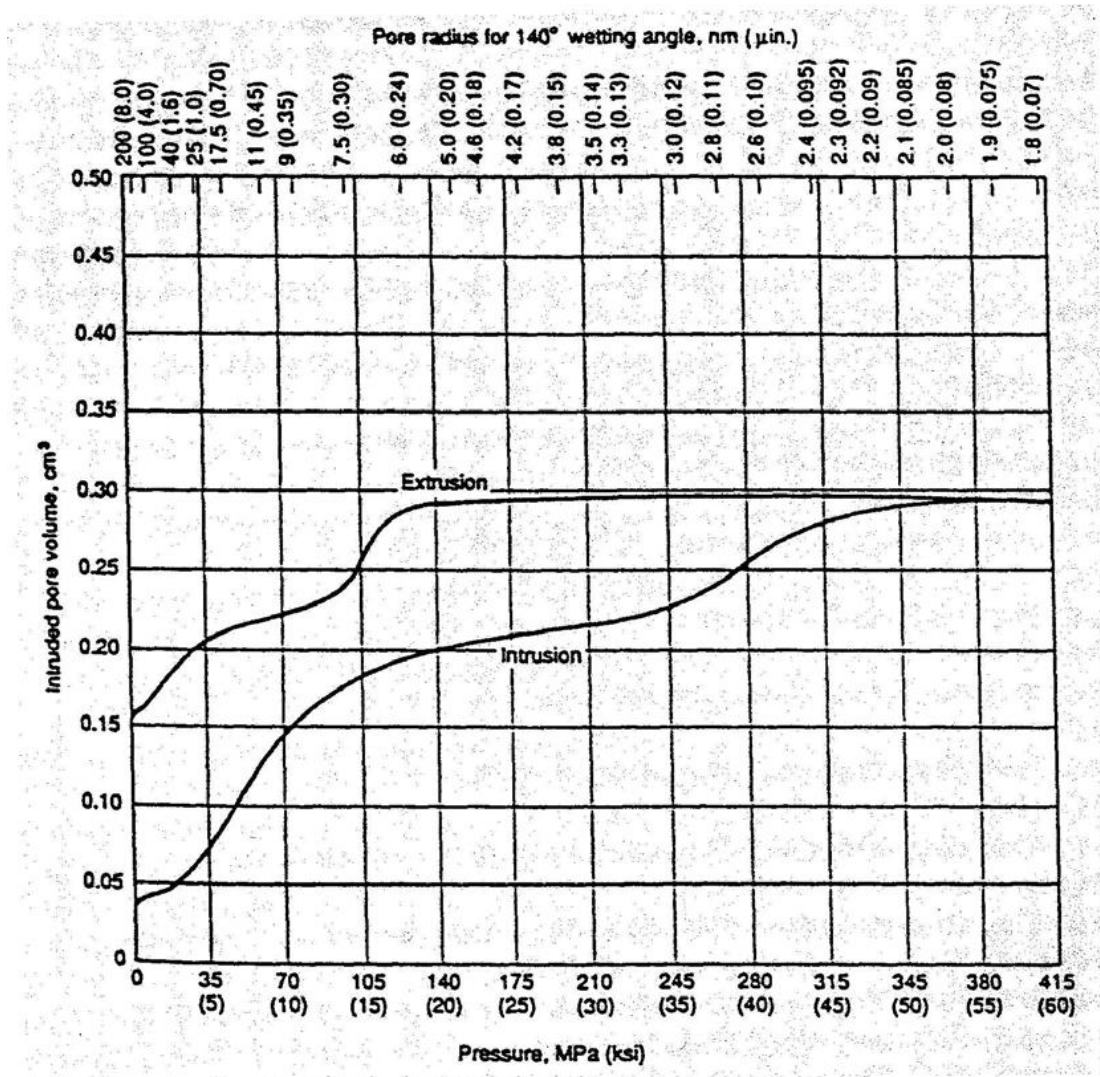
$$\Delta P = 2\gamma\cos\theta/r$$

όπου γ η επιφανειακή τάση του υδραργύρου, και θ η γωνία διαβροχής του υδραργύρου με το δείγμα, που λαμβάνεται ίση με 140° για τα περισσότερα στερεά υλικά.

Η διαδικασία μέτρησης της πορώδους δομής με τη μέθοδο αυτή απαιτεί αρχικά την δημιουργία κενού, ώστε να απομακρυνθεί ο αέρας από τους πόρους και κατόπιν την εφαρμογή πίεσης ώστε να εισέλθει ο υδράργυρος στους πόρους. Το όργανο καταγράφει συνεχώς τον όγκο του υδραργύρου

που διεισδύει στους πόρους, συναρτήσει της εφαρμοζόμενης πίεσης. Ο όγκος αυτός του υδραργύρου, όπως γίνεται αντιληπτό, αντιστοιχεί στον όγκο των πόρων. Με βάση την αντιστοιχία πίεσης – μεγέθους πόρων (εξίσωση Washburn) στην συγκεκριμένη τιμή πίεσης, κατασκευάζεται το διάγραμμα όγκου ως προς πίεση ή ακτίνα πόρων από το οποίο (Εικόνα 7.1) λαμβάνεται η κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος.

Όπως και κατά την μέθοδο τριχοειδούς προσρόφησης – συμπύκνωσης αζώτου έτσι και σε αυτή τη μέθοδο παρατηρείται υστέρηση κατά την αποσυμπίεση του υδραργύρου, που οφείλεται στις διασυνδέσεις των πόρων όπως συμβαίνει και στην ποροσιμετρία αζώτου. Οι λόγοι είναι παρόμοιοι με αυτούς που περιγράφηκαν για την τριχοειδή εξάτμιση του αζώτου: ο υδράργυρος κατά την αποσυμπίεση αποσύρεται πρώτα από τους μικρούς πόρους, όμως αν στην πορεία του προς την έξοδο συναντήσει μεγαλύτερο πόρο θα καθυστερήσει η έξοδος του μέχρι να μειωθεί και άλλο η πίεση ώστε να αρχίσει η εκκένωση και αυτού του πόρου. Επιπλέον στην περίπτωση αυτή, έχουμε και λύση της συνέχειας της στήλης του υδράργυρου κατά την απόσυρσή του από το υλικό και την παγίδευσή του μέσα σε κάποιους με αποτέλεσμα να ενισχύεται η υστέρηση. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την τιμή του όγκου του υδραργύρου που έχει αποσυρθεί κατά το τέλος του πειράματος αποσυμπίεσης, που φανερώνει ότι ένα μέρος του υδραργύρου παραμένει εγκλωβισμένο μέσα στη δομή (παγίδευση).



Εικόνα 6.15: Πρωτογενές αποτέλεσμα πειράματος ποροσιμετρίας υδραργύρου που καταγράφει τον όγκο του υδραργύρου που εισέρχεται στους πόρους ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης πίεσης. Ο επάνω οριζόντιος άξονας είναι εκφρασμένος ως προς την ακτίνα των πόρων που αντιστοιχεί στην εκάστοτε πίεση.

Πέραν του πορώδους και της κατανομής μεγέθους πόρων η ποροσιμετρία υδραργύρου μπορεί να εφαρμοσθεί για τη μέτρηση της φαινόμενης πυκνότητας του υλικού.⁽⁵¹⁾

6.6 Μοντέλα Οργάνων

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν τα ακόλουθα:

- Πεχάμετρο- Hanna instruments 8417
- Μαγνητικός αναδευτήρας - WiseStir MSH-55D Wisd Laboratory instruments
- Ζυγός ακριβείας - Kern ALS 220-4N
- Ξηραντήρας - P Selecta Vaciotem-T
- Υψηλούς απόδοσης διασπορέα - ULTRA -TURRAX T25 digital dy IKA
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM - JEOL JSM 6380-VL
- Φασματοσκοπία περιθλασης ακτίνων - X XRD - Bruker D8 Focus
- Λυοφιλοποιητής - Freeze Drying Unicryo MC -60°C (Mod.2/4/6L)
- BET - Thermo Electron Corporation
- ICP - xseries^{II} ICP-MS
- Υπερκάθαρο νερό - Academic BelfordUSA
- Φούρνος - Thermamatt FP93 Shimaden

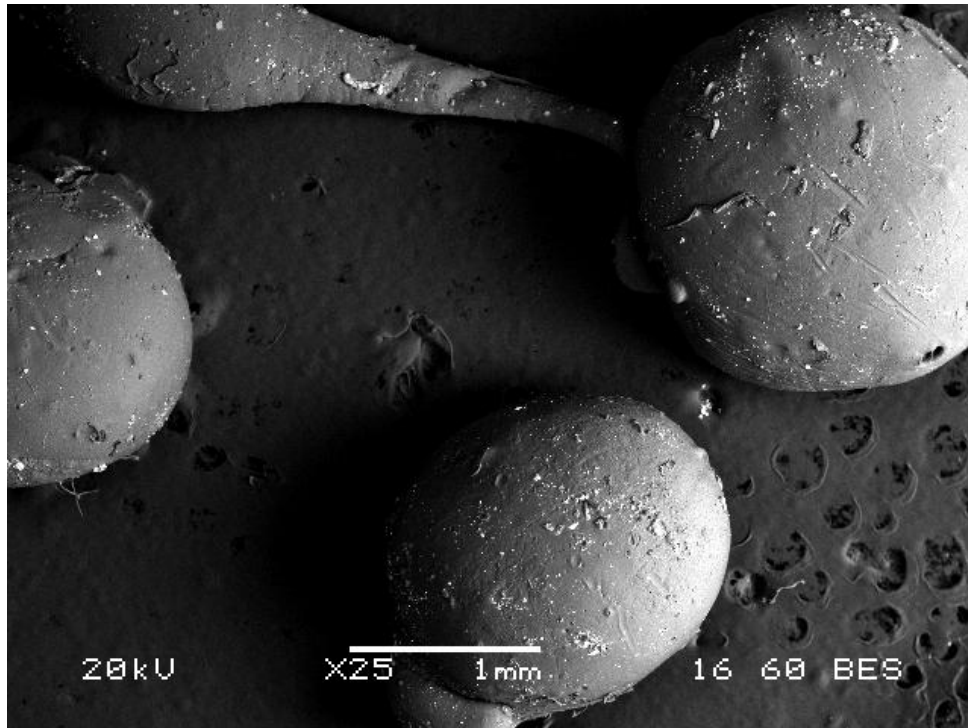
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα
Ανάπτυξης Κόινως
Αλούμινας - Χιτοζάνης

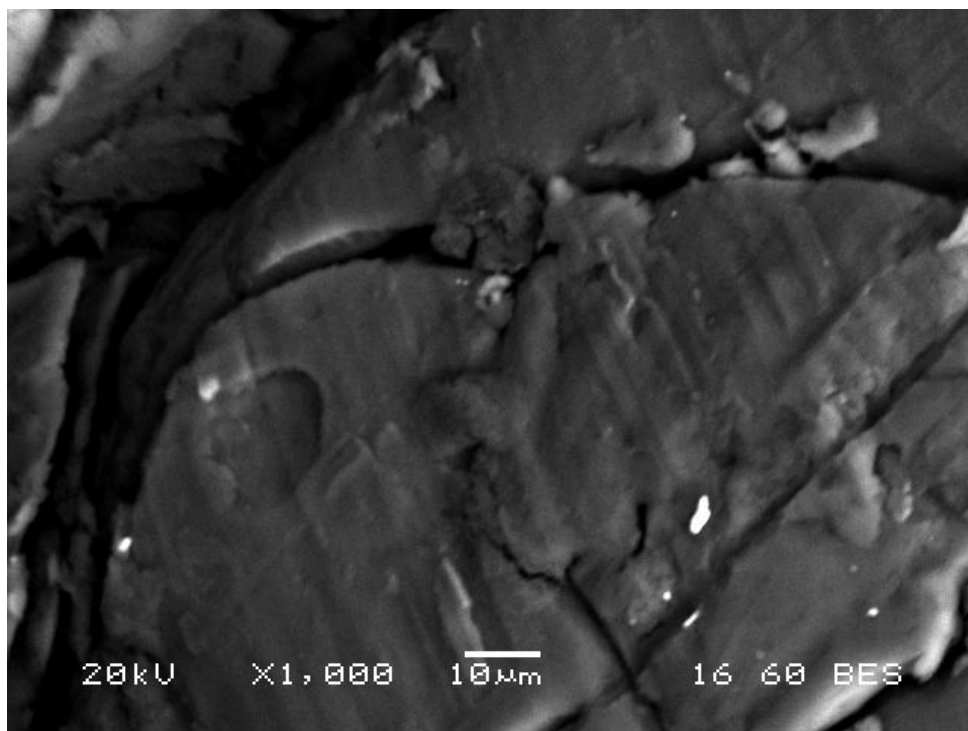
7.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM

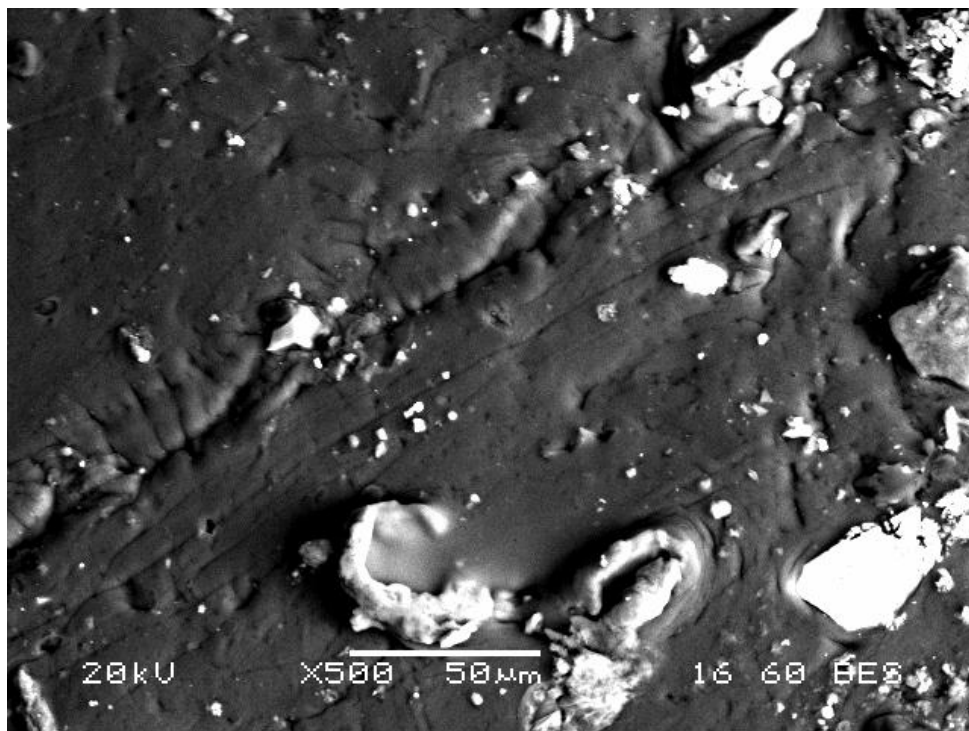
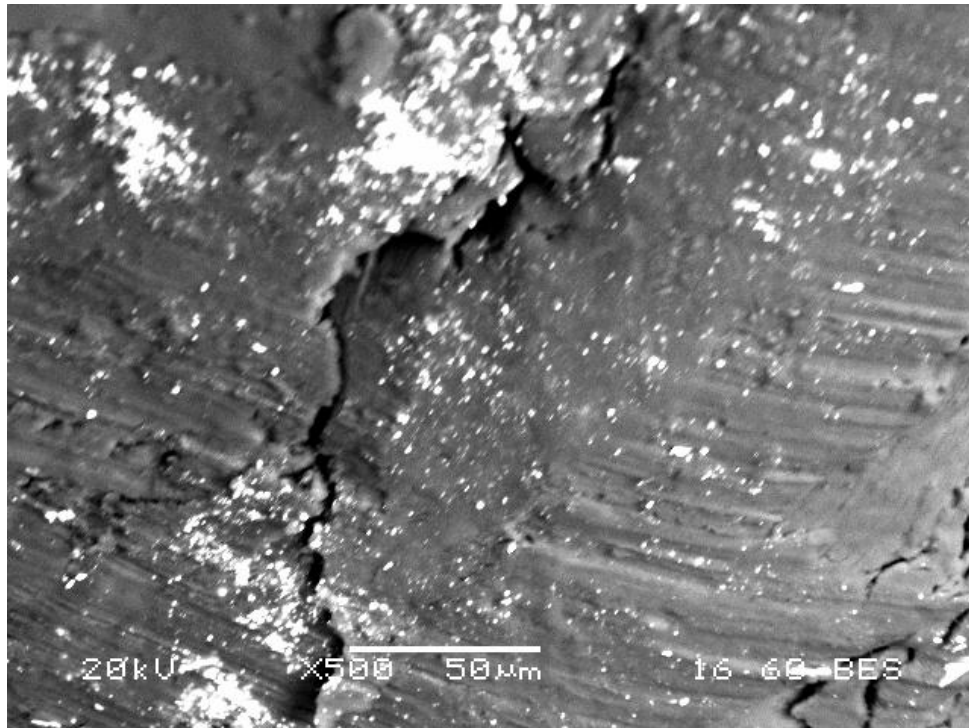
7.1.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων για το σύνθετο υλικό Alumina – Chitosan 1.5g που παρασκευάστηκε σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία των κεφαλαίων 5.3.1 – 5.3.2.

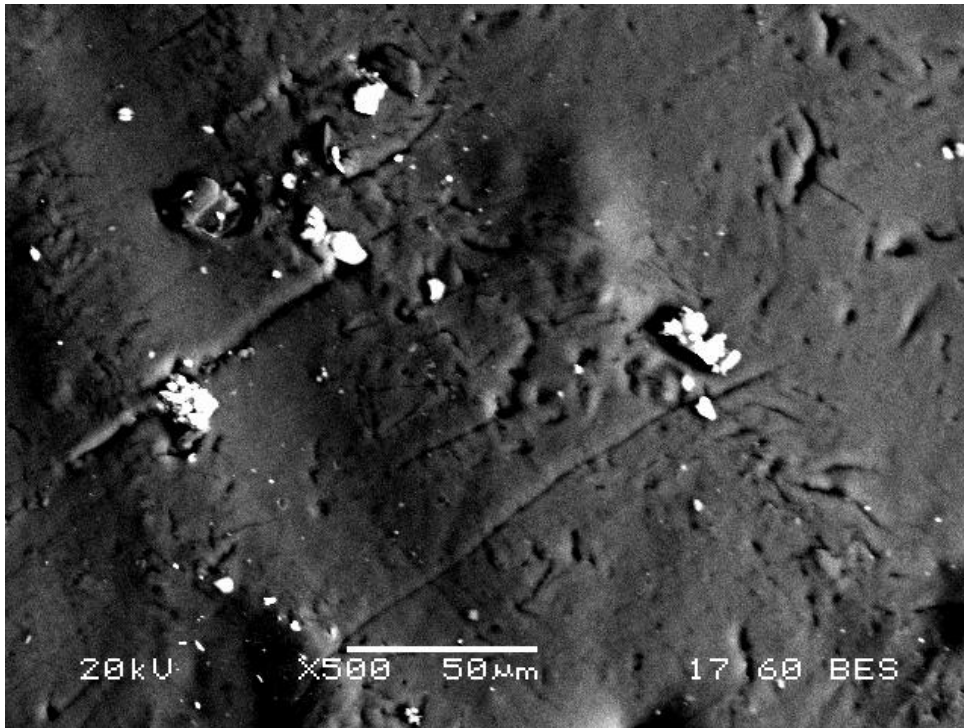
Μελετώντας τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, όσο αναφορά τα σφαιρίδια, που αποτελούνται από 1.5 g χιτοζάνης σε 4.5 g αλούμινας, συμπεραίνεται ότι τόσο εξωτερικά όσο και εσωτερικά η διασπορά των δύο πρωτογενών υλικών είναι ομοιόμορφη όπως φαίνεται και από τις εικόνες 7.2-7.5, όπου οι ανοιχτόχρωμες περιοχές φανερώνουν την ύπαρξη οργανικού – δηλαδή χιτοζάνης, ενώ οι σκουρόχρωμες περιοχές αποτελούνται από αλούμινα. Αυτό θα μπορούσε να χαρακτηριστεί και σαν γενικός κανόνας αλλά στην πραγματικότητα και στις δύο περιοχές (ανοιχτόχρωμη - σκουρόχρωμη) παρατηρείται πλήρης ανάμιξη αλούμινας χιτοζάνης με μόνη διαφορά τις διαφορετικές συγκεντρώσεις. Στην επιφάνεια των σφαιριδίων, μετά το πέρας των 2 ημερών που χρειάζεται για την πλήρη ξήρανση ώστε να πάρουν την τελική μορφή τους, παρατηρήθηκε η δημιουργία ενός λεπτού μικροκρυσταλλικού φιλμ. Αυτό φαίνεται στις Εικόνες 7.6-7.9, και από την ανάλυση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης φάνηκε ότι είναι περιοχή κορεσμένη σε N. Πιθανόν, λοιπόν να είναι κρύσταλλοι νιτρικού αμμωνίου σε συμφωνία και με την ανάλυση στο XRD. Η παρουσία και η υδρόλυση της αμμωνίας είχε ως αποτέλεσμα την πτώση του pH, αυτή η παράμετρος δεν είχε προβλεφθεί, με αποτέλεσμα το σφαιρίδιο να διαλύεται σε υδατικό περιβάλλον. Η χιτοζάνη είναι αδιάλυτη σε υδατικά διαλύματα όταν αυτά έχουν ουδέτερο ή αλκαλικό pH, αλλά διαλύεται εύκολα σε διαλύματα ασθενών οξέων. Έτσι το σφαιρίδιο δεν μπορούσε να αντέξει στην απότομη πτώση του pH με αποτέλεσμα να διαλύεται. Μια πιθανή λύση θα ήταν μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης (Στάδιο 7 κεφάλαιο 5.3.1) το υλικό να ξεπλυθεί με άφθονο νερό ώστε να καθαρισθεί από τα εναπομένοντα άλατα.



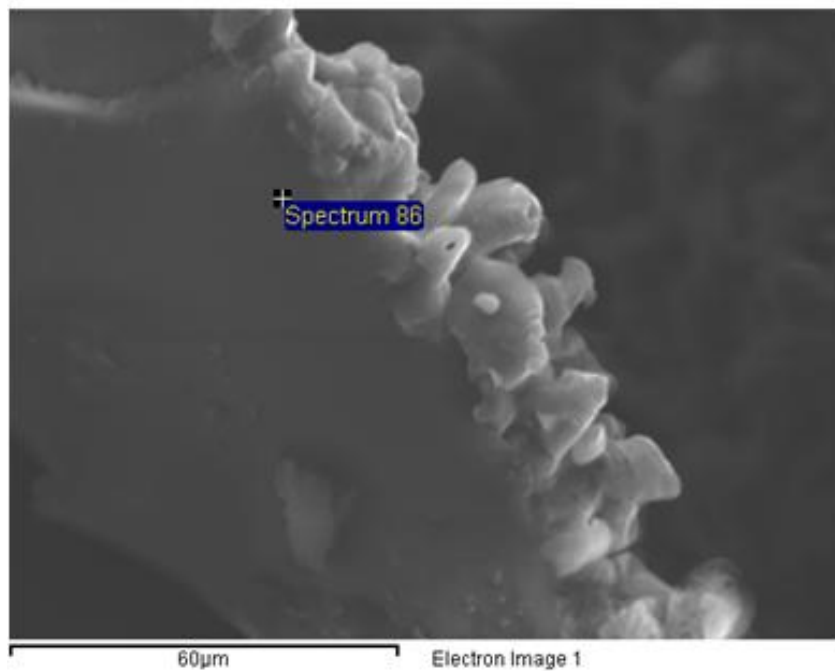
Εικόνα 7.1: 4.6 g - 1.5 g Alumina-Chitosan, CH₃COOH 5% v/v σύμφωνα με την «κανονική πειραματική διαδικασία» (βλ. κεφάλαιο 5.3.1)



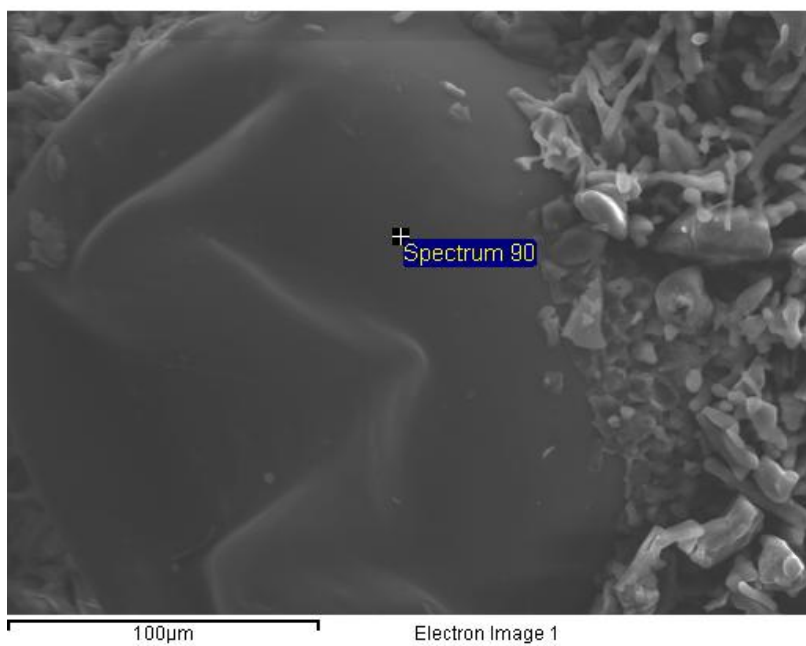




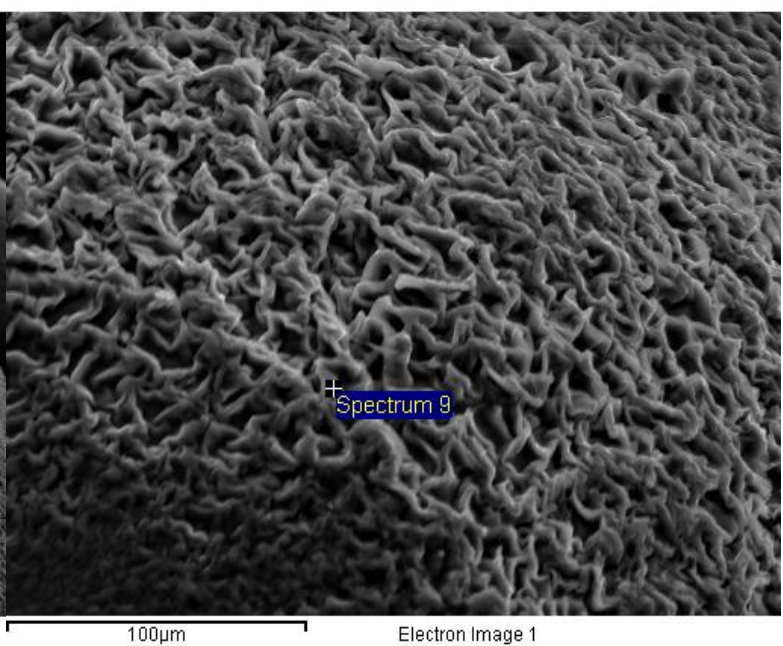
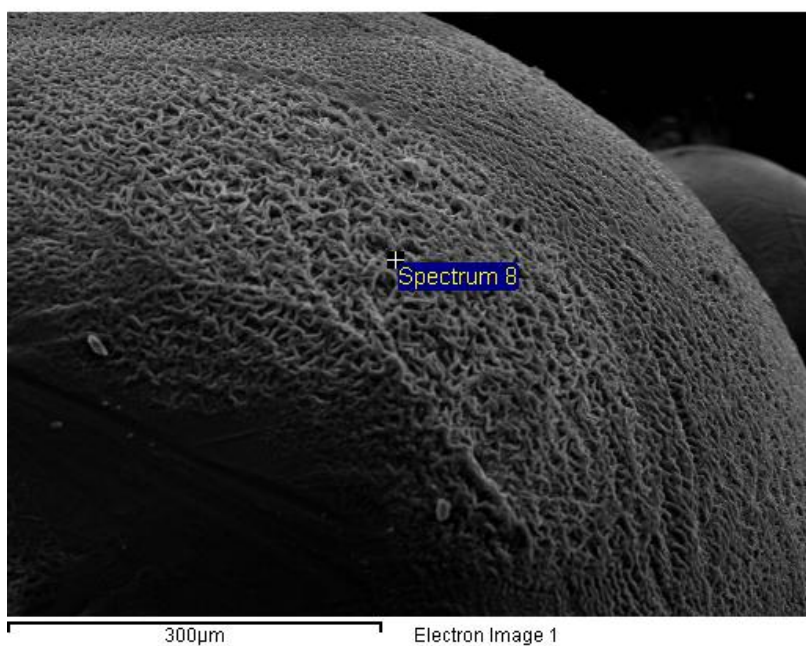
Εικόνες 7.2, 7.3, 7.4, 7.5 : Οριζόντια τομή στη «σφαίρα» Alumina-Chitosan (παρασκευάστηκε σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία του κεφαλαίου 5.3.1)



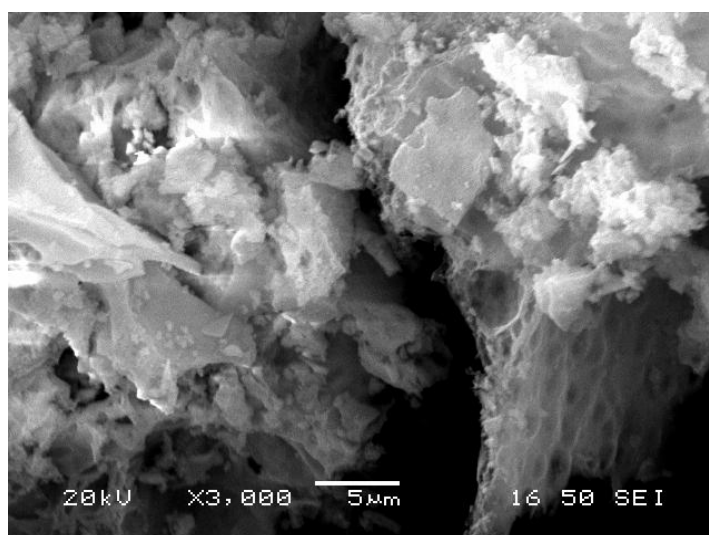
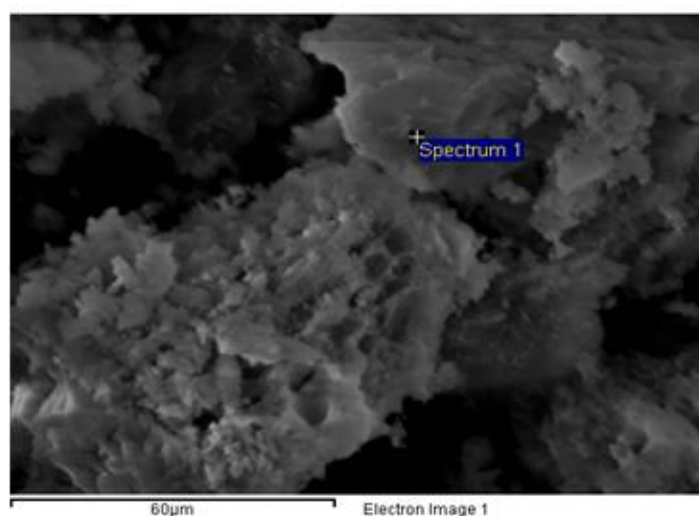
Εικόνα 7.6: Τομή και σχηματισμός «δαχτυλιδιού» γύρω από τη «σφαίρα» Alumina - Chitosan



Εικόνες 7.7, 7.8, 7.9 : Επιφάνεια της σφαίρας
Alumina - Chitosan

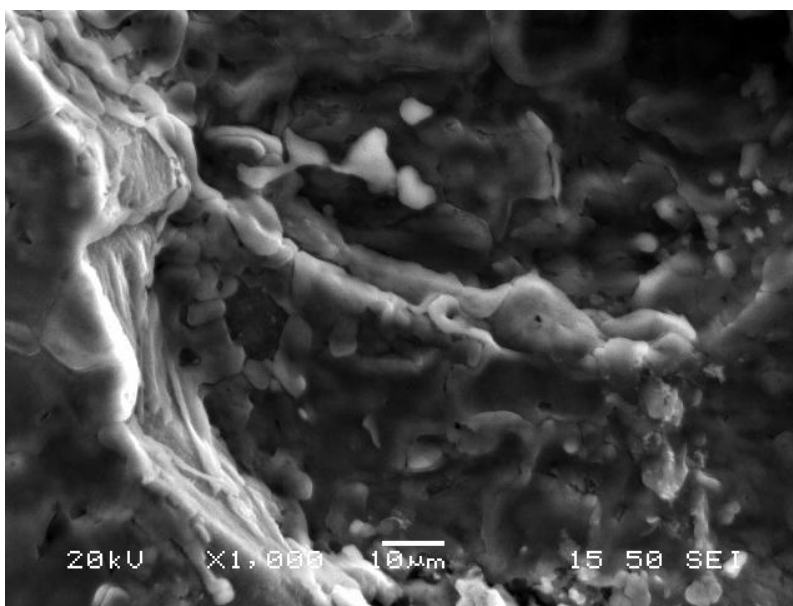


Από τις Εικόνες 7.10-7.11 του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης συμπεραίνεται ότι, το οργανικό και στη συγκεκριμένη περίπτωση η χιτοζάνη μετά την έψηση σε θερμοκρασία 600 °C καίγεται και απομακρύνεται τελείως από το υλικό. Τότε η αλούμινα που παραμένει μετασχηματίζεται σε γ-αλούμινα. Η διαφορά είναι ότι πλέον η γ-αλούμινα που προκύπτει έχει βελτιωμένο πορώδες σε σχέση με την τυπική της μορφή, οδηγώντας μάλιστα σε μικροπορώδη δομή, τα στοιχεία αυτά τα παίρνουμε τόσο από τις μετρήσεις της Φασματοσκοπίας Περίθλασης Ακτίνων-Χ όσο και από τις μετρήσεις στο BET (Προσρόφηση – συμπύκνωση αερίου αζώτου).



Εικόνα 7.10-7.11: Alumina-Chitosan, CH₃COOH 5% v/v σύμφωνα με την «κανονική πειραματική διαδικασία» (βλ. κεφάλαιο 5.3.1), ψημένο στους 600°C σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, με ρυθμό αέρα 5°C/2h

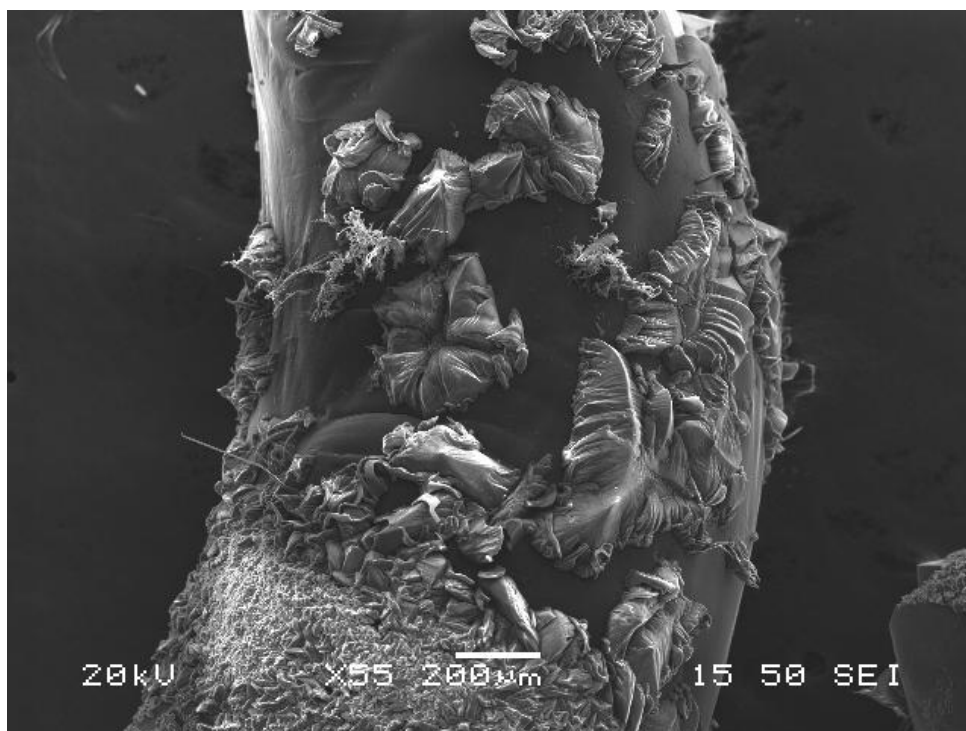
Σύμφωνα με την ανάλυση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Εικόνα 7.12), με την αντίστροφη διαδικασία επιτυγχάνεται η «τέλεια» ανάμιξη αλούμινας – χιτοζάνης. Σε όλη την μάζα του υλικού συνυπάρχουν ομοιόμορφα και τα δύο υλικά. Σε αντίθεση με τα σφαιρίδια, όπου οι χρωματικές διαφορές σημαίνουν διαφορά στη συγκέντρωση αλούμινας – χιτοζάνης, εδώ παρατηρείται ομοιογένεια σε όλες τις περιοχές με πολύ μικρές αυξομειώσεις στη συγκέντρωση.

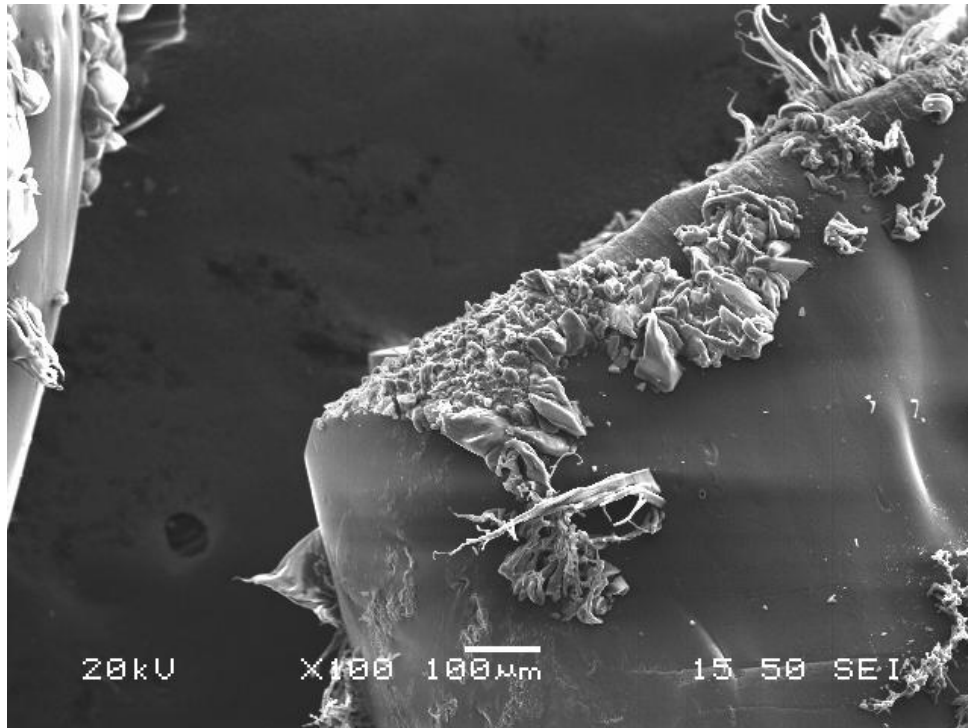


Εικόνα 7.12: 4.6 g - 1.5 g Alumina-Chitosan, CH₃COOH 5% v/v σύμφωνα με την «Αντίστροφη πειραματική διαδικασία» (βλ. κεφάλαιο 5.3.2)

7.1.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων για το σύνθετο υλικό Alumina – Chitosan 1g που παρασκευάστηκε σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία του κεφαλαίου 5.3.1.

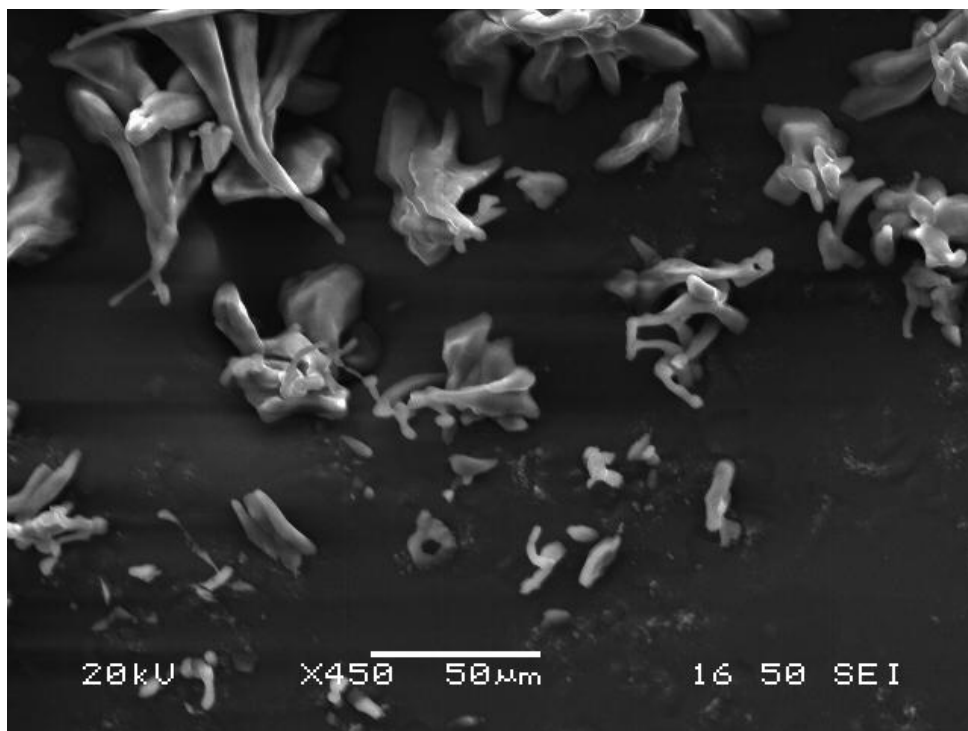
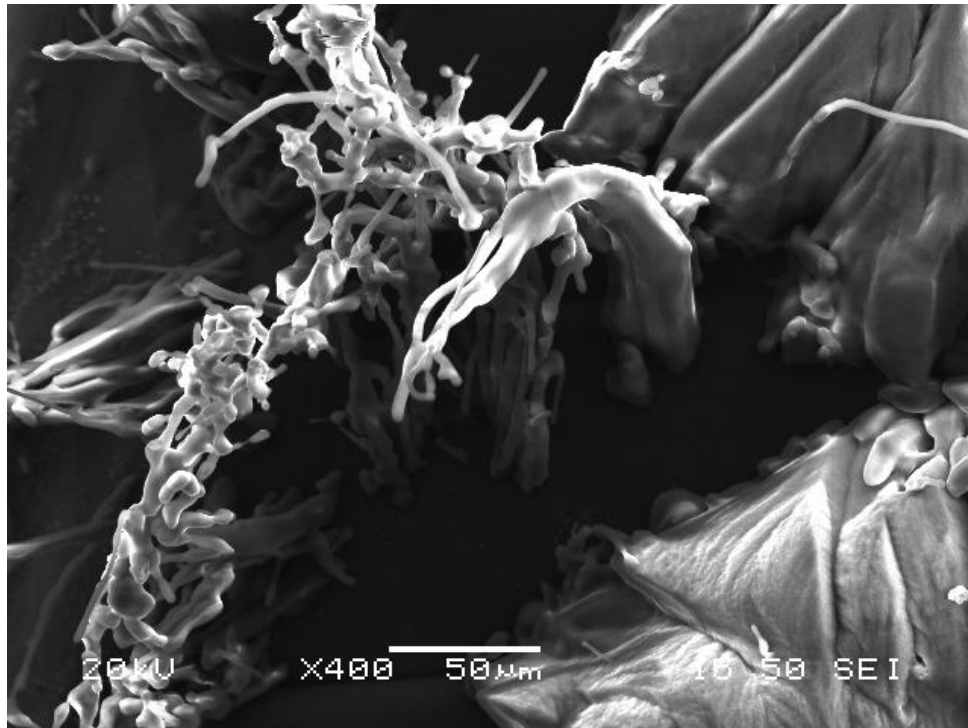
Από τις Εικόνες 7.13-7.14, που προέκυψαν από την ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, συμπεραίνεται ότι στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού βρίσκεται συσσωρευμένη και υπό μορφή συσσωματωμάτων αρκετή ποσότητα χιτοζάνης η οποία απεικονίζεται ως η πιο ανοιχτόχρωμη περιοχή. Οι σκουρόχρωμες περιοχές αποτελούνται από αλούμινα ωστόσο υπάρχουν και δείγματα οργανικού (δηλαδή χιτοζάνης), γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι η ανάμειξη των δύο υλικών έχει πραγματοποιηθεί, ωστόσο τουλάχιστον στο εξωτερικό του υλικού δεν είναι και τόσο καλή. Επίσης, υπάρχουν και ίχνη νιτρικού αμμωνίου όπως παρατηρήθηκε και παραπάνω (Εικ.7.7-7.9) αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό. Αυτό συμβαίνει γιατί, λόγω της μείωσης του ποσοστού της χιτοζάνης (πολυμερούς), η αμμωνία που συγκρατείται στο υλικό είναι λιγότερη σε σχέση με τα προηγούμενα υλικά όπου η περιεκτικότητα σε χιτοζάνη ήταν 1.5 g.



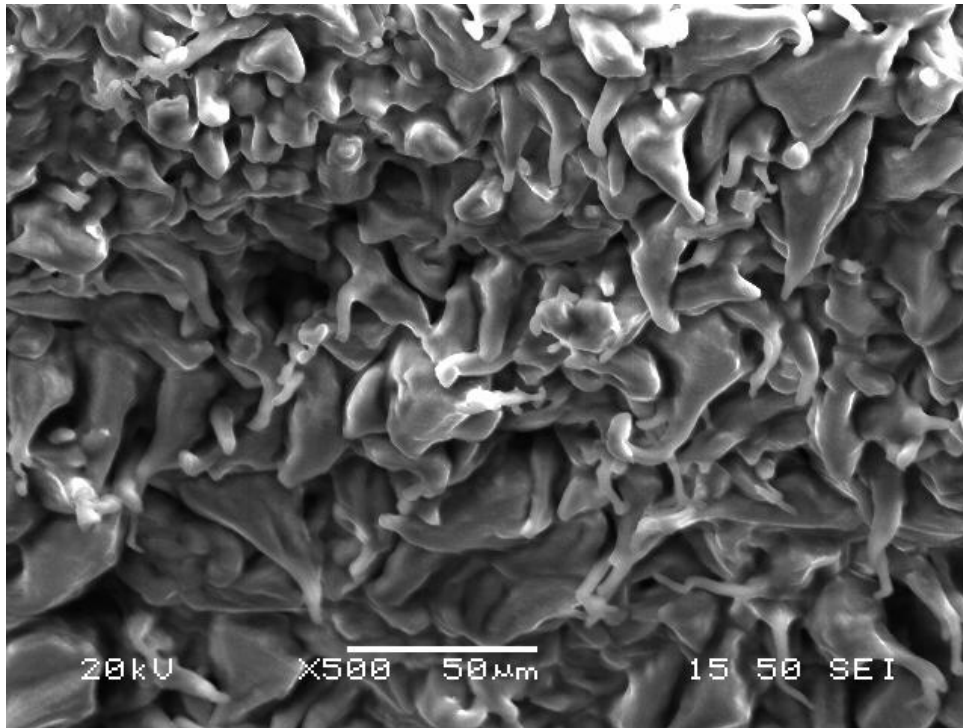


Εικόνα 7.13-7.14: Εξωτερική επιφάνεια σύνθετου υλικού 1 g chitosan

Μελετώντας την τομή του υλικού (Εικ. 7.15-7.16), παρατηρείται ότι η ανάμιξη έχει πραγματοποιηθεί σε μεγάλο ποσοστό ακόμα και στα σημεία των χρωματικών διαφορών όπου συνυπάρχουν και τα δύο υλικά αλλά με διαφορετική αναλογία το καθένα. Δηλαδή οι ανοιχτόχρωμες περιοχές έχουν περισσότερη χιτοζάνη χωρίς να λείπει ένα μικρό ποσοστό αλούμινας και το αντίστροφο. Αυτό φαίνεται καλύτερα στη Εικόνα 7.17 όπου σε εσωτερική περιοχή του υλικού, οι δύο ουσίες (αλούμινα και χιτοζάνη) έχουν ομογενοποιηθεί και δύσκολα διαχωρίζονται.

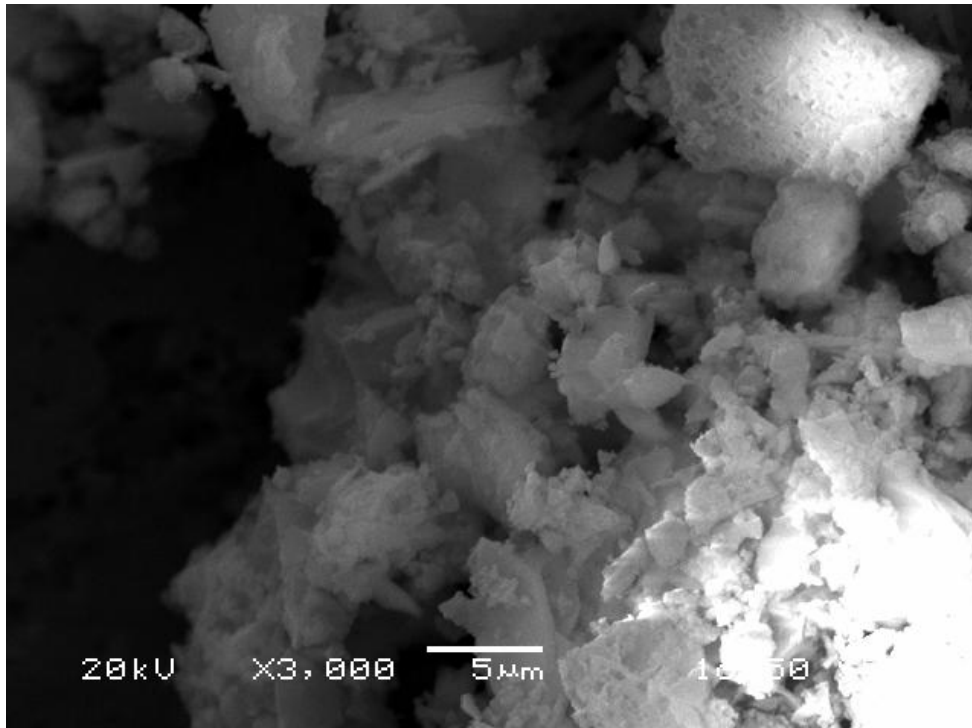


Εικόνα 7.15-7.16: Τομή στο σύνθετο υλικό Alumina - Chitosan 1 g



Εικόνα 7.17: Ανάμειξη alumina – chitosan στο εσωτερικό του συνθέτου (τομή σφαίρας)

Όπως παρατηρήθηκε και παραπάνω (Εικ.7.10-7.11), όταν το υλικό αλούμινας-χιτοζάνης υποστεί έψηση στους 600 °C, το οργανικό δηλαδή η χιτοζάνη, απομακρύνεται και τελικά μένει μόνο η γ-αλούμινα που εμφανίζεται με μορφή συσσωματωμάτων νανοκόκκων (Εικ. 7.18).

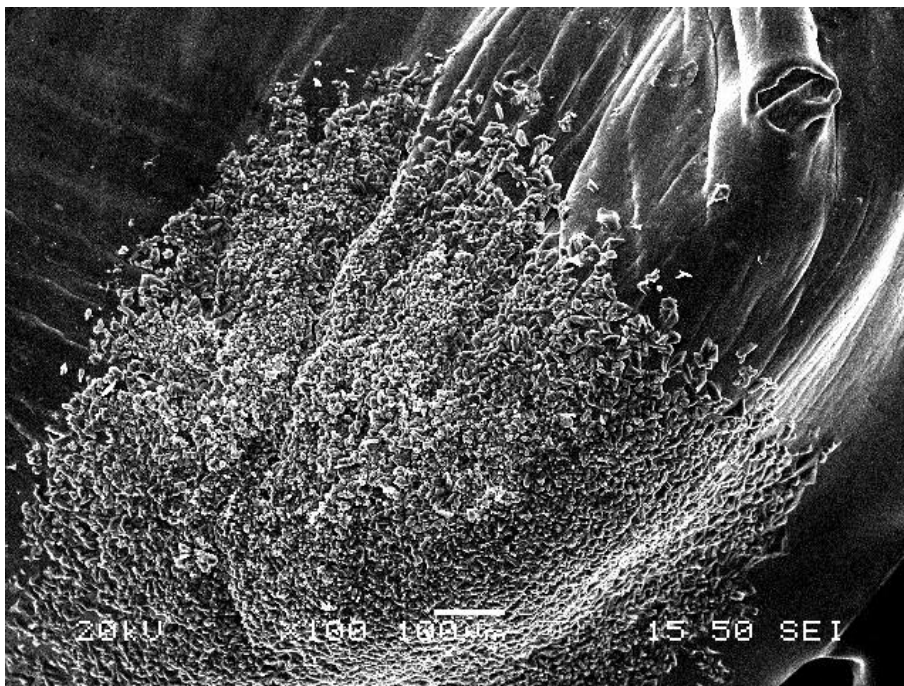
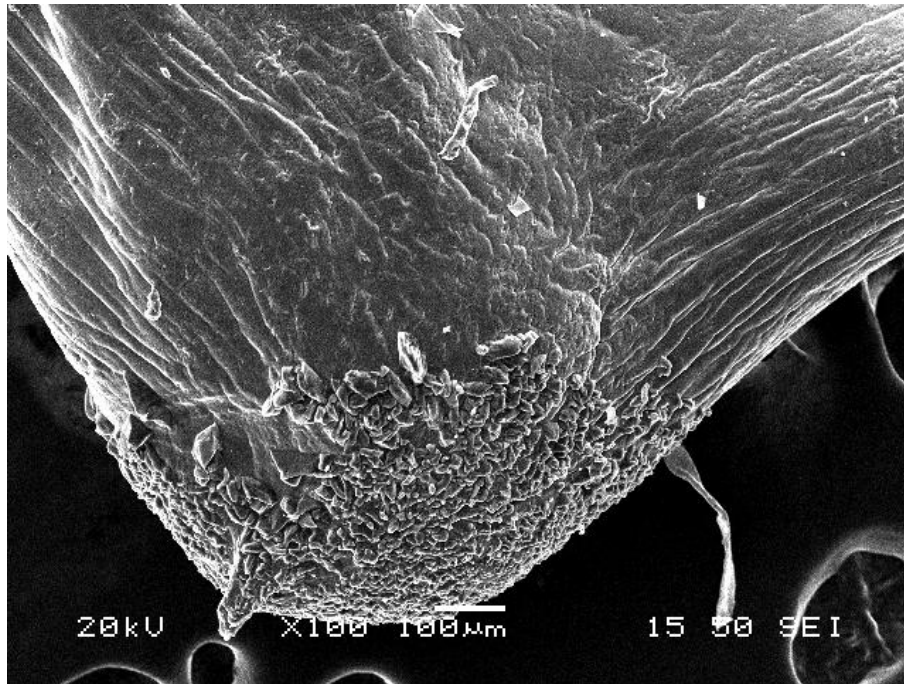


Εικόνα 7.18: Alumina – Chitosan 1 g CH₃COOH 5% v/v σύμφωνα με την «κανονική πειραματική διαδικασία» (βλ. κεφάλαιο 5.3.1), ψημένο στους 600°C σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, με ρυθμό αέρα 5°C/2h

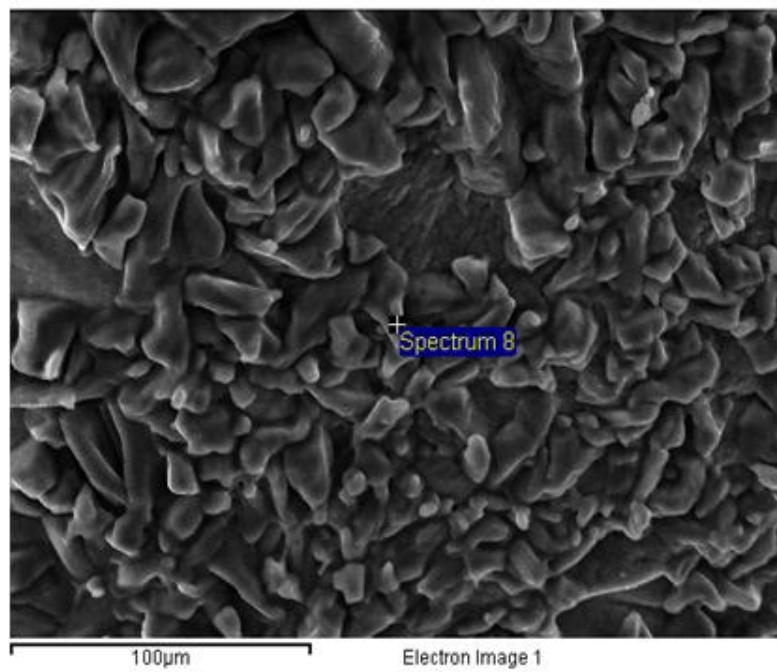
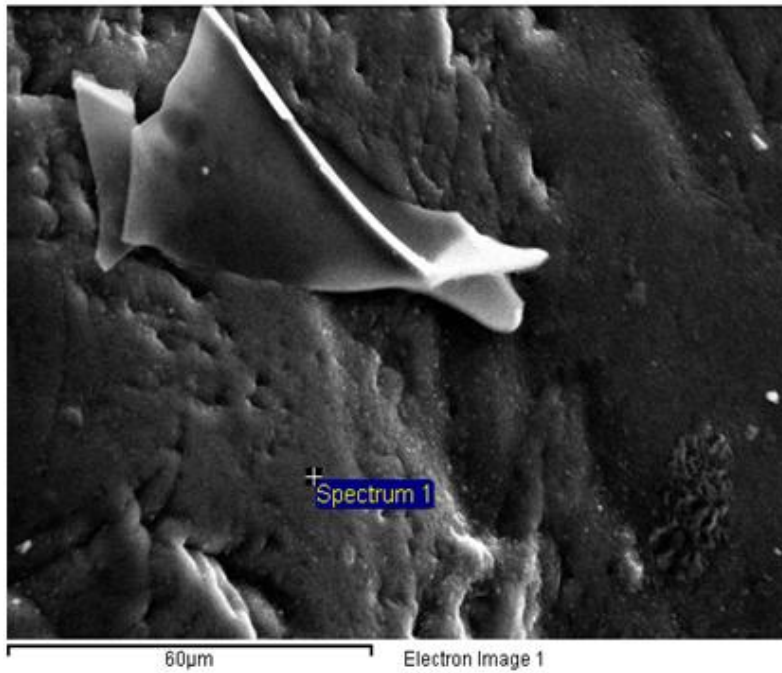
7.1.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων για το σύνθετο υλικό Alumina – Chitosan 0.5g που παρασκευάστηκε σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία του κεφαλαίου 5.3.1.

Από τις Εικόνες 7.19-7.22 συμπεραίνεται ότι το υλικό, που αποτελείται από 4.6 g αλούμινας και 0.5 g χιτοζάνης με σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους, παρουσιάζει ένα ιδιαίτερο φαινόμενο σε σχέση με τα σύνθετα υλικά, αποτελούμενα από 0.1g, 1g και 1.5g χιτοζάνης (όπου μόνο η αναλογία χιτοζάνης ως προς την αλούμινα έχει αλλάξει). Ενώ σε όλα τα παραπάνω η χιτοζάνη είναι σχετικά ομοιόμορφα διεσπαρμένη σε όλη την μάζα του υλικού εδώ (0.5 g χιτοζάνης) φαίνεται ότι η χιτοζάνη είναι συγκεντρωμένη κατά τόπους με μορφή συσσωματωμάτων, τόσο στην εξωτερική επιφάνεια του υλικού όσο και στο εσωτερικό του. Αποκλείοντας την περίπτωση λάθους κατά την διαδικασία παραγωγής του υλικού (μιας και όλα τα υλικά έχουν γίνει βάσει της ίδιας πειραματικής διαδικασίας), συμπεραίνεται ότι η χιτοζάνη αντιδρά με την αμμωνία μέσω αντίδρασης οξέος-βάσεως και καταβυθίζεται ενώ οι αλυσίδες του οργανικού, δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου οδηγώντας στο σφαιρικό σχήμα.

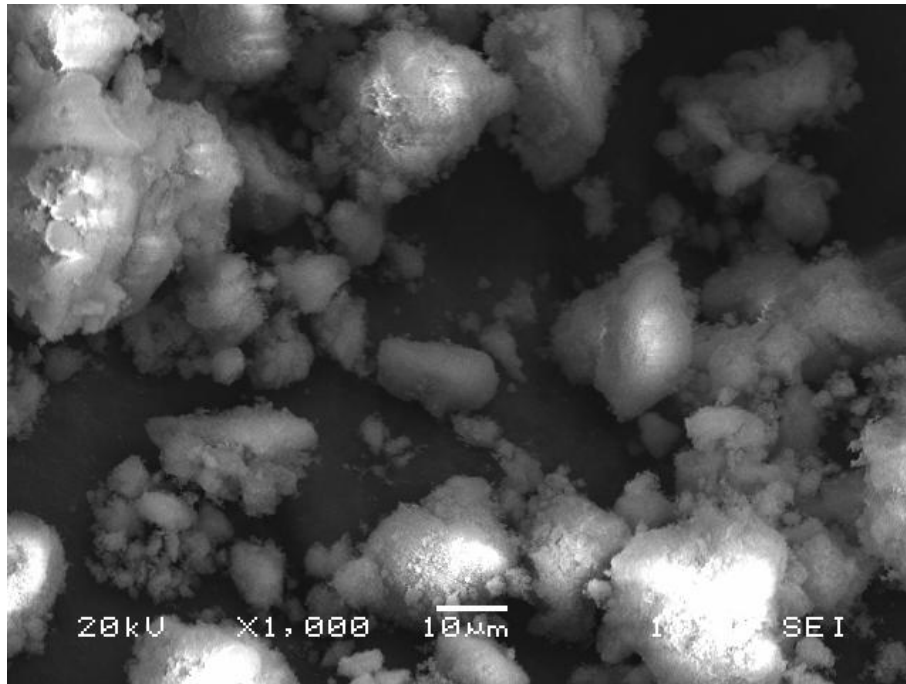
Η αντίδραση ξεκινά εξωτερικά και στη συνέχεια επεκτείνεται στο εσωτερικό του υλικού. Έτσι η λίγη ποσότητα χιτοζάνης που υπάρχει στο υλικό, προσκολλάται στην εξωτερική επιφάνεια όπου και αντιδρά άμεσα με την αμμωνία και το αποτέλεσμα της αντίδρασης φαίνεται υπό την μορφή συσσωματωμάτων. Αντίθετα στο σύνθετο υλικό, που αποτελείται από 1.5 g χιτοζάνης, (όπου η ποσότητα της χιτοζάνης είναι πολύ περισσότερη) παρουσιάζεται ομοιόμορφος καταμερισμός της χιτοζάνης.



Εικόνα 7.19-7.20: Εξωτερική επιφάνεια σύνθετου υλικού alumina-chitosan 0.5 g



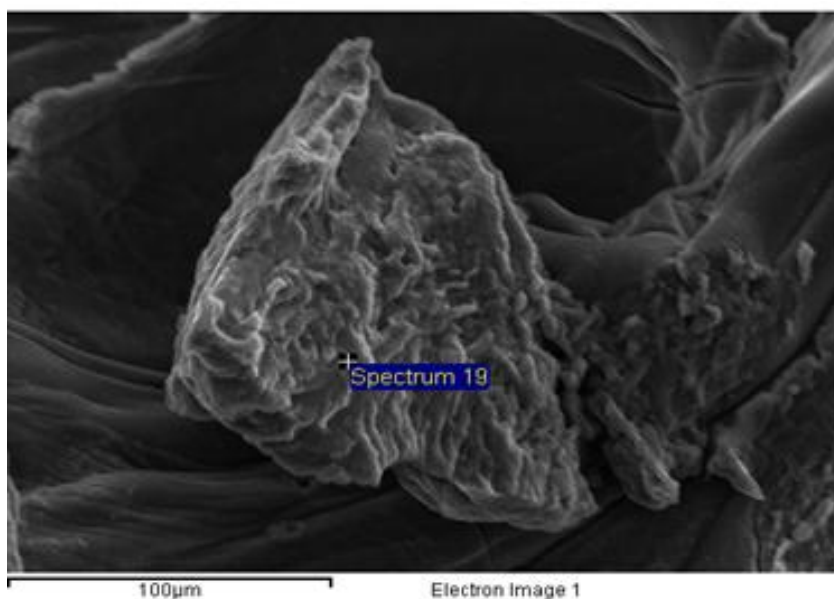
Εικόνα 7.21-7.22: Τομή σύνθετου υλικού (μεγέθυνσης χ500 και χ1000 αντίστοιχα)
Alumina-chitosan 0.5 g



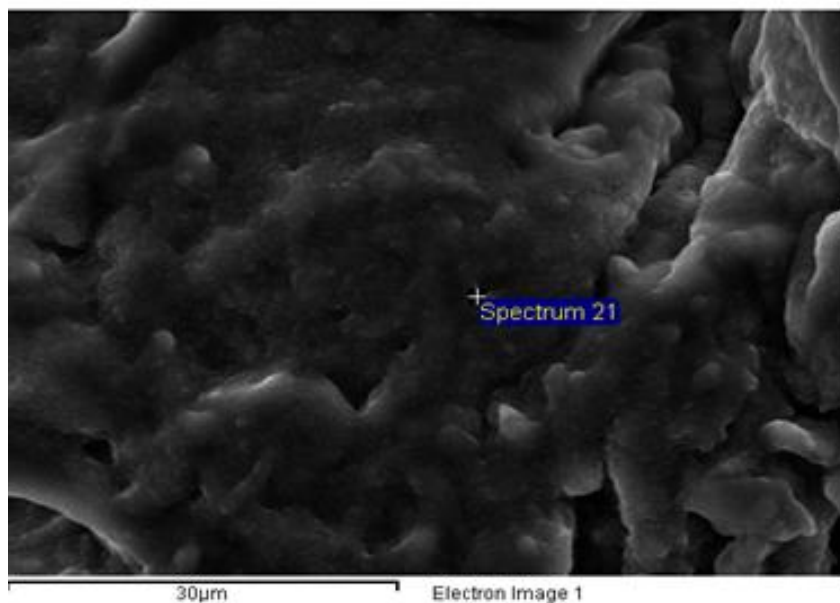
Εικόνα 7.23: Alumina – Chitosan 0.5 g CH₃COOH 5% v/v σύμφωνα με την «κανονική πειραματική διαδικασία» (βλ. κεφάλαιο 5.3.1), ψημένο στους 600°C σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, με ρυθμό αέρα 5°C/2h

7.1.4 Παρουσίαση αποτελεσμάτων για το σύνθετο υλικό Alumina – Chitosan 0.1g που παρασκευάστηκε σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία του κεφαλαίου 5.3.1

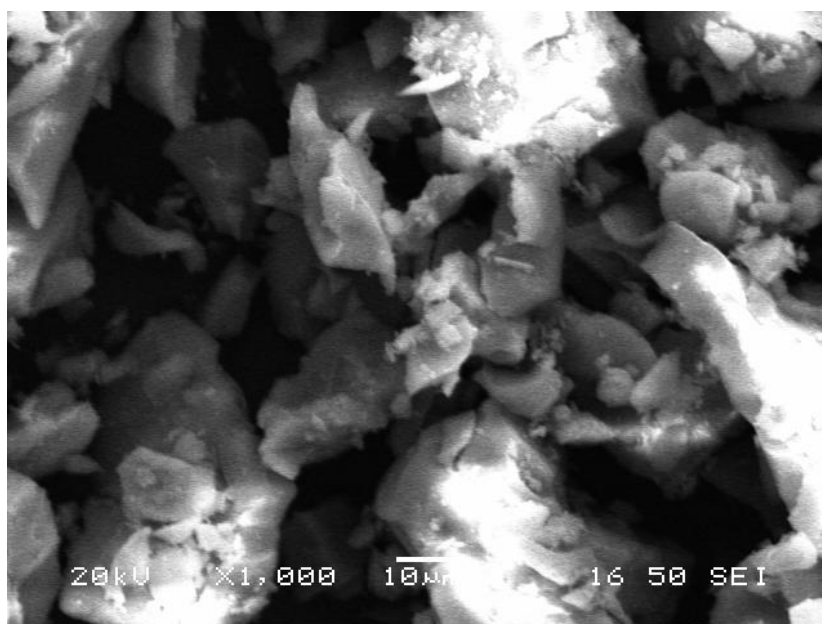
Στη συνέχεια, όπως φαίνεται από την ανάλυση των Εικόνων 7.24-7.25 από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης το υλικό (0.1 g χιτοζάνης) αποτελείται εξ ολοκλήρου από O και Al, τόσο στην εξωτερική του επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό του. Η πολύ μικρή ποσότητα χιτοζάνης που προστέθηκε στο σύνθετο υλικό, δεν ανιχνεύεται εύκολα από το όργανο. Μελετώντας την μορφολογία του σύνθετου υλικού εξάγεται το συμπέρασμα ότι, όσο το ποσοστό της χιτοζάνης μικραίνει οι σφαίρες αποκτούν ολοένα και πιο ακανόνιστο σχήμα καθώς η μικρή ποσότητα πολυμερούς (χιτοζάνης) δεν είναι ικανή να κατανεμηθεί ομοιόμορφα σε όλη την μάζα του υλικού και να σχηματίσει τις επιθυμητές σφαίρες.



Εικόνα 7.24: Εξωτερική επιφάνεια σύνθετου υλικού 0.1 g chitosan (μεγέθυνση x500)



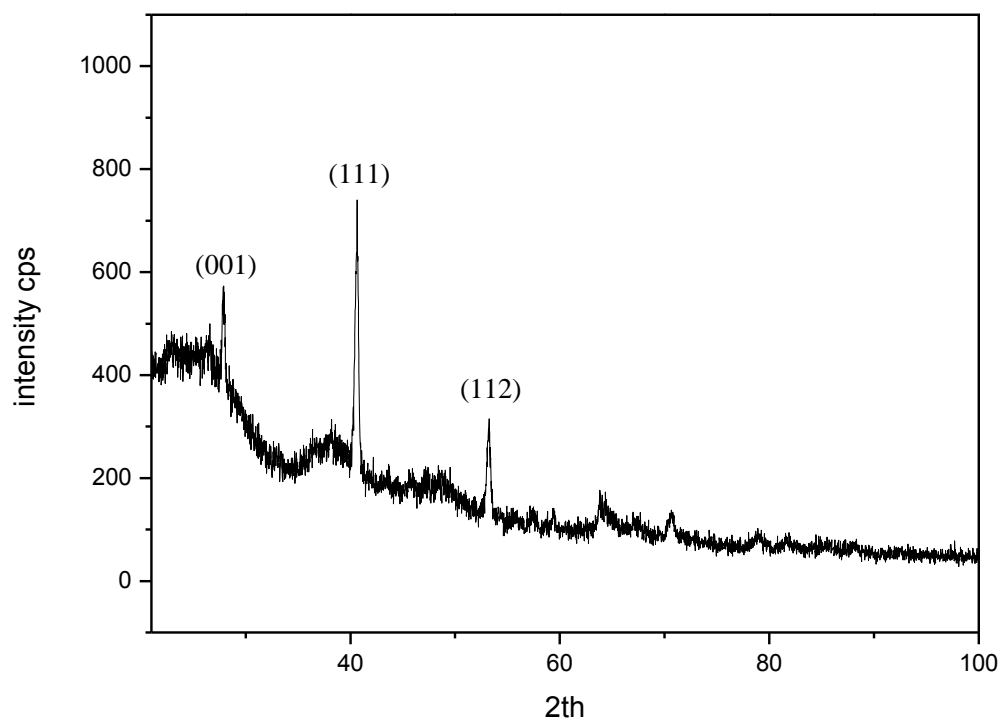
Εικόνα 7.25: Τομή σύνθετου υλικού Alumina-chitosan 0.5 g (μεγέθυνση x2000)



Εικόνα 7.26: Alumina – Chitosan 0.1 g CH₃COOH 5% v/v σύμφωνα με την «κανονική πειραματική διαδικασία» (βλ. κεφάλαιο 5.3.1), ψημένο στους 600°C σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, με ρυθμό αέρα 5°C/2h

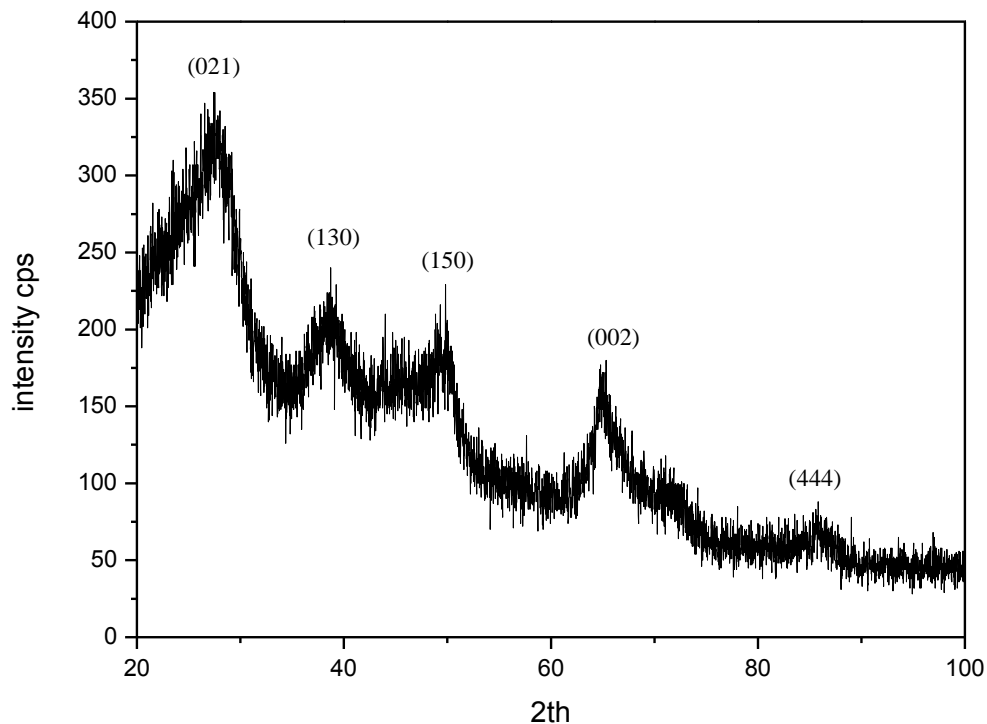
7.2 Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-Χ (XRD)

7.2.1 Σύνθετο Υλικό Αρχικής Πειραματικής Διαδικασίας



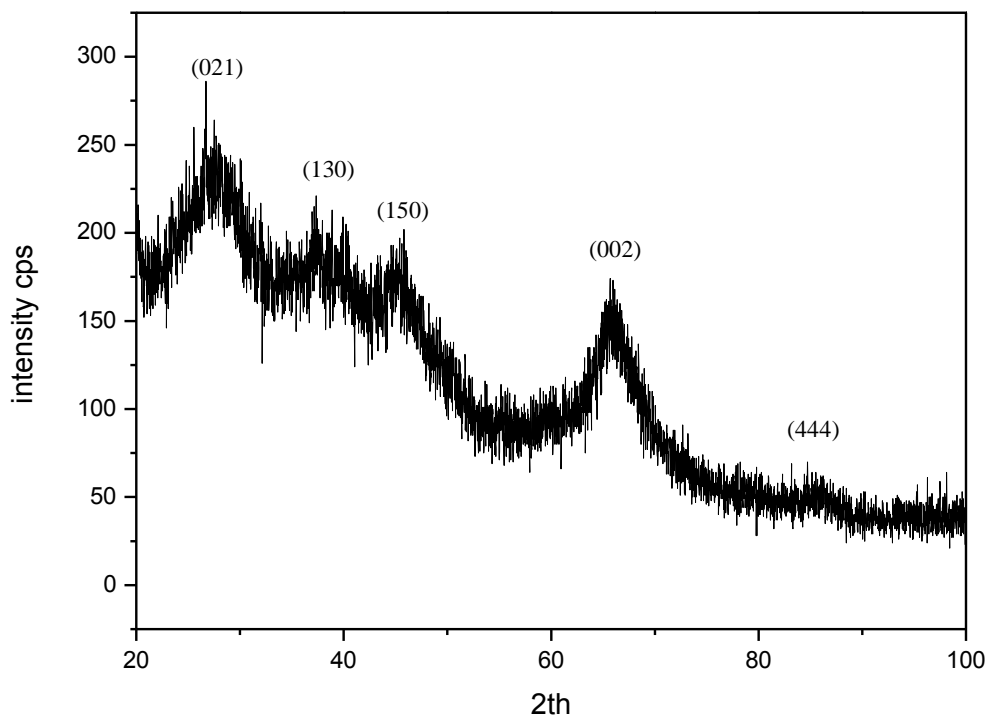
Γράφημα 7.6: Φάσμα XRD συνθέτου υλικού αλούμινας-χιτοζάνης που έχει παρασκευαστεί με την αρχική πειραματική διαδικασία (βλ. κεφ 5.3.1) χωρίς να έχει υποστεί έψηση

Μετά την ολοκλήρωση της παρασκευής του συνθέτου υλικού, τα σφαιρίδια που σχηματίζονται συλλέχθηκαν και μελετήθηκαν μέσω περίθλασης ακτίνων-Χ, XRD. Οι κορυφές που προέκυψαν είναι οι χαρακτηριστικές κορυφές του μπαγερίτη.



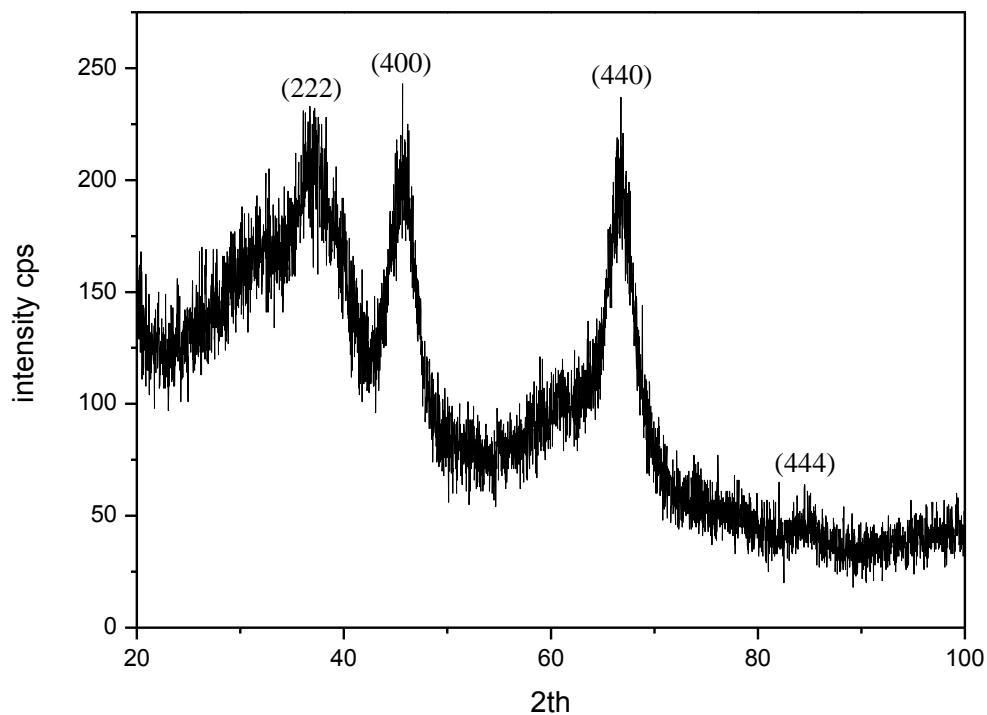
Γράφημα 7.7: Φάσμα XRD συνθέτου υλικού αλούμινας-χιτοζάνης που έχει παρασκευαστεί με την αρχική πειραματική διαδικασία (βλ. κεφ 5.3.1) και έχει ψηθεί στους 200 °C σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, με ρυθμό αέρα 5°C/2h

Μετά την έψηση στους 200 °C το σύνθετο υλικό μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ, XRD από όπου συμπεραίνεται ότι ο μπαγερίτης μετασηματίστηκε σε βαιμίτη και έχει αρχίσει αργά ο μετασηματισμός σε γ-αλούμινα, καθώς τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (021), (130), (150) και (002) είναι χαρακτηριστικές κορυφές του βαιμίτη, ενώ η τελευταία κορυφή που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (444) είναι χαρακτηριστική κορυφή γ-αλούμινας.



Γράφημα 7.8: Φάσμα XRD συνθέτου υλικού αλούμινας-χιτοζάνης που έχει παρασκευαστεί με την αρχική πειραματική διαδικασία (βλ. κεφ 5.3.1) και έχει ψηθεί στους 400 °C σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, με ρυθμό αέρα 5°C/2h

Το σύνθετο υλικό ψήθηκε στους 400 °C και στη συνέχεια μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-X, XRD. Οι πρώτες κορυφές είναι οι κορυφές του βαιμίτη ενώ η τελευταία, με κρυσταλλογραφικό επίπεδο (444), αποδεικνύει τον αργό μετασχηματισμό προς γ-αλούμινα. Βάσει αυτών εξάγεται το συμπέρασμα ότι ακόμα υπάρχει ένυδρη αλούμινα και ο μετασχηματισμός του βαιμίτη έχει καθυστερήσει και έτσι μπορεί να κρατάει την ειδική του επιφάνεια. Ο βαιμίτης μετασχηματίζεται κοντά στους 200 °C.



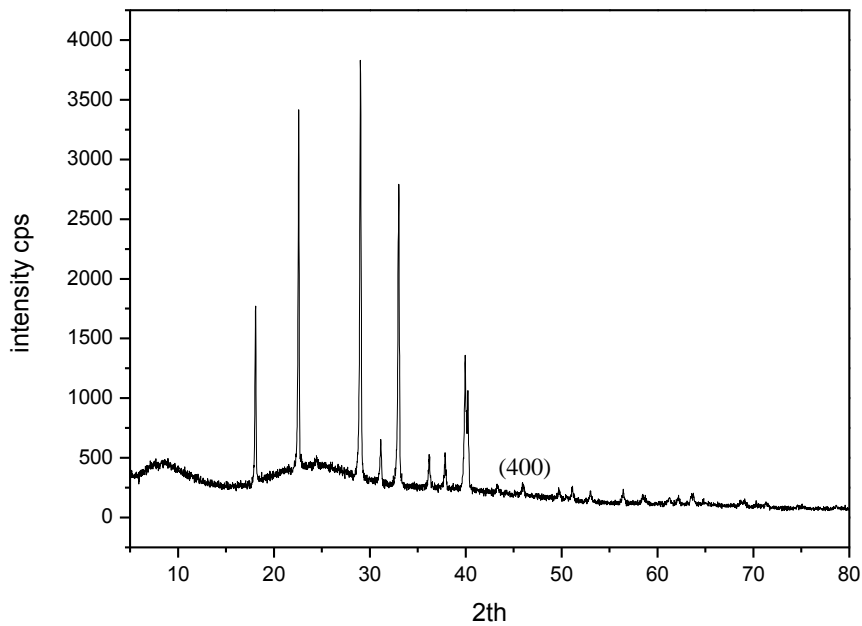
Γράφημα 7.9: Φάσμα XRD συνθέτου υλικού αλούμινας-χιτοζάνης που έχει παρασκευαστεί με την αρχική πειραματική διαδικασία (βλ. κεφ 5.3.1) και έχει ψηθεί στους 600 °C σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, με ρυθμό αέρα 5°C/2h

Το υλικό ψηθήκε στους 600 °C και στη συνέχεια μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ, XRD. Όλες οι κορυφές είναι χαρακτηριστικές κορυφές γ-αλούμινας. Όπως και στην αντίστροφη διαδικασία έτσι και εδώ ο πλήρης μετασχηματισμός σε γ-αλούμινα γίνεται στους 600 °C.

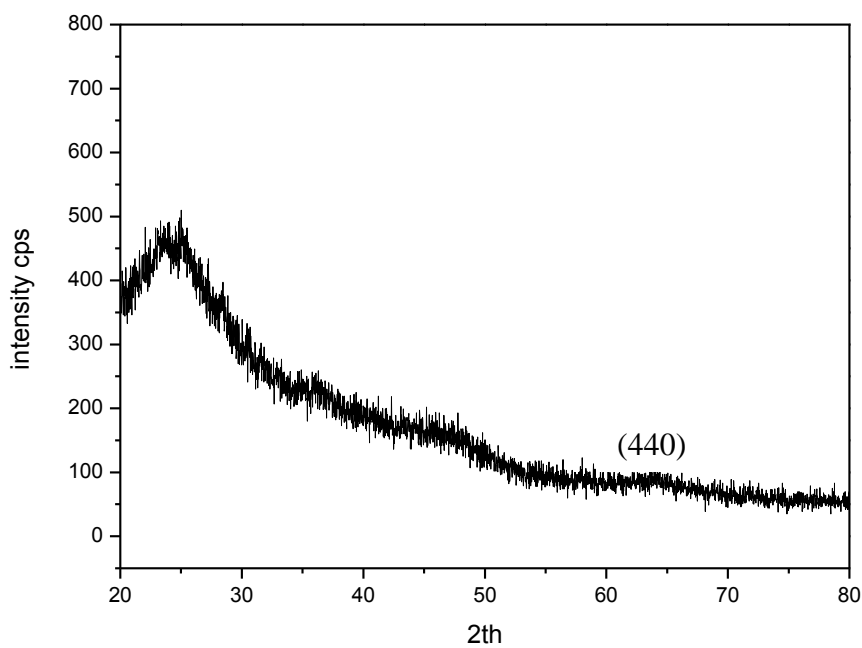
7.2.2 Σύνθετο Υλικό Αντίστροφης Πειραματικής Διαδικασίας

Το σύνθετο υλικό μετά την παρασκευή του αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι να στεγνώσει και να πάρει την μορφή μιας συμπαγούς μάζας η οποία στη συνέχεια μετατράπηκε σε σκόνη. Στη συνέχεια με τη περίθλαση ακτίνων-Χ, XRD βρέθηκε η ορυκτολογική σύσταση της στερεής φάσης του υλικού. Έγινε ταυτοποίηση των κορυφών και καταλήξαμε στα εξής συμπεράσματα. Όλες οι κορυφές αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές κορυφές του νιτρικού αμμωνίου, εκτός από μια πολύ μικρή κορυφή γύρω στις 45 μοίρες που αντιστοιχεί σε ανάκλαση στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (400) της γ-αλούμινας υποδηλώνοντας την έναρξη σχηματισμού αυτής της φάσης.

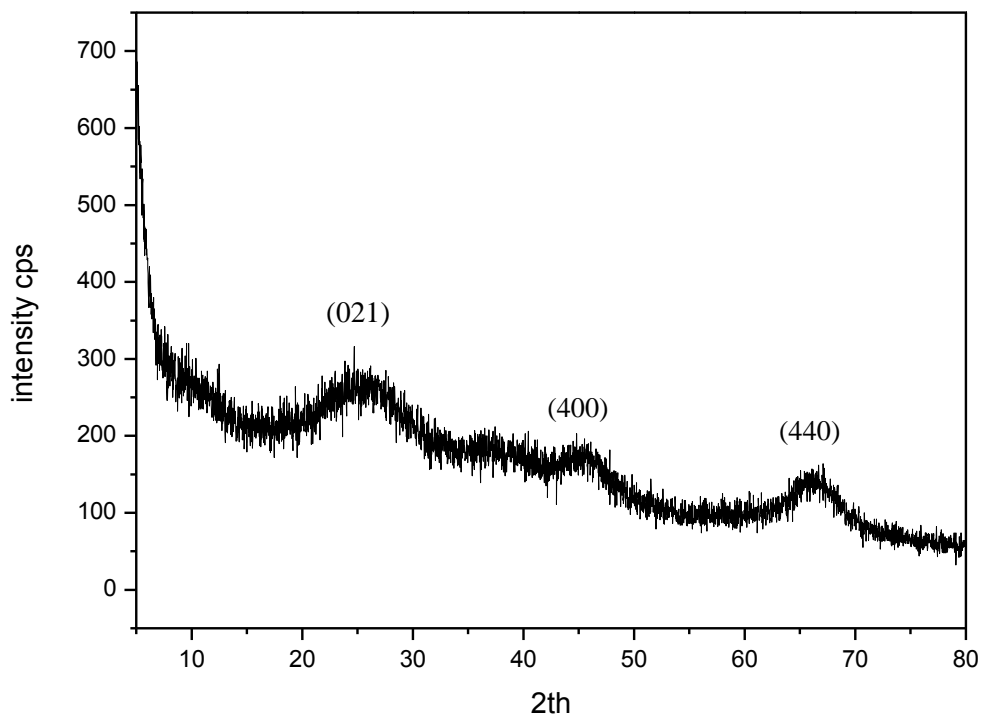
Η αμμωνία που προστέθηκε στο δείγμα κατά την παρασκευή του μετασχηματίστηκε σε νιτρικό αμμώνιο και το γεγονός ότι άταν σε μεγάλη σχετικά ποσότητα επισκίασε σχεδόν πλήρως την ανίχνευση τυχόν άλλων φάσεων (Γράφημα 7.1). Στο Γράφημα 7.2 όπου το υλικό έχει ξεπλυθεί πολύ καλά, φαίνεται ότι αυτό είναι άμορφο και η κορυφή (440) υποδεικνύει υπόνοια σχηματισμού γ-αλούμινας.



Γράφημα 7.1: Φάσμα XRD συνθέτου υλικού αλούμινας-χιτοζάνης που έχει παρασκευαστεί με την αντίστροφη πειραματική διαδικασία (βλ. κεφ 5.3.2) χωρίς να έχει υποστεί μετέπειτα έψηση

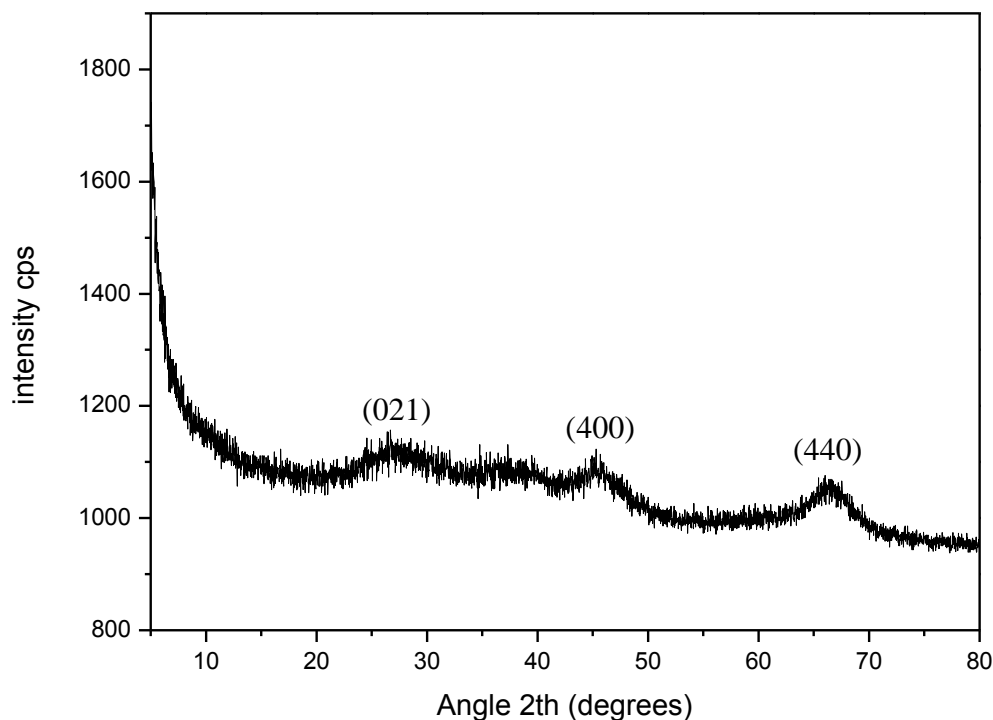


Γράφημα 7.2: Φάσμα XRD συνθέτου υλικού αλούμινας-χιτοζάνης που έχει παρασκευαστεί με την αντίστροφη πειραματική διαδικασία (βλ. κεφ 5.3.2) χωρίς να έχει υποστεί μετέπειτα έψηση, το σύνθετο υλικό έχει ξεπλυθεί ώστε να φύγει το μεγαλύτερο ποσοστό νιτρικού αμμωνίου



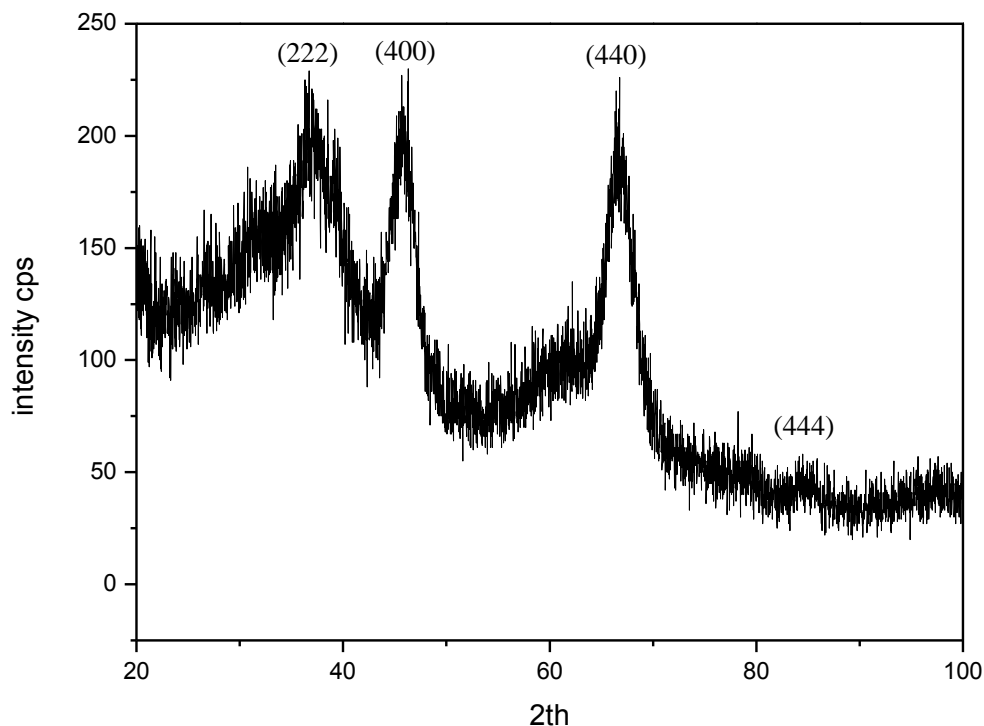
Γράφημα 7.3: Φάσμα XRD συνθέτου υλικού αλούμινας-χιτοζάνης που έχει παρασκευαστεί με την αντίστροφη πειραματική διαδικασία (βλ. κεφ 5.3.2) και έχει ψηθεί στους 200 °C σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, με ρυθμό αέρα 5°C/2h

Το σύνθετο υλικό αφού κατασκευάστηκε σύμφωνα με την αντίστροφη πειραματική διαδικασία (βλ. κεφ 5.3.2), στη συνέχεια ψήθηκε στους 200 °C σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, με ρυθμό αέρα 5°C/2h, έπειτα μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ, XRD. Αναλύοντας τις χαρακτηριστικές κορυφές που προέκυψαν παρατηρείται ότι, οι δύο πρώτες κορυφές είναι κορυφές του υδροξειδίου του αλουμινίου ενώ τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (400) και (440) είναι κορυφές τυπικής γ-αλούμινας. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ήδη από τους 200 °C έχει αρχίσει ο μετασχηματισμός προς γ-αλούμινα. Με την έψηση το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικού (χιτοζάνης) έχει φύγει όπως επίσης και το νιτρικό αμμώνιο καθώς δεν εντοπίζεται καμία από τις κορυφές του. Το υλικό συνεχίζει να είναι άμορφο αλλά όπως φαίνεται ξεκινάει αργά ο μετασχηματισμός προς γ-αλούμινα.



Γράφημα 7.4: Φάσμα XRD συνθέτου υλικού αλούμινας-χιτοζάνης που έχει παρασκευαστεί με την αντίστροφη πειραματική διαδικασία (βλ. κεφ 5.3.2) και έχει ψηθεί στους 400 °C σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, με ρυθμό αέρα 5°C/2h

Το σύνθετο υλικό αφού κατασκευάστηκε σύμφωνα με την αντίστροφη πειραματική διαδικασία (βλ. κεφ 5.3.2), στη συνέχεια ψήθηκε στους 400 °C σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, με ρυθμό αέρα 5°C/2h, έπειτα μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ, XRD. Αναλύοντας τις χαρακτηριστικές κορυφές που προέκυψαν προκύπτει ότι, η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί σε βαιμίτη ο οποίος έχει αρχίσει να καταστρέφεται και τα επόμενα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (400) και (440) είναι της γ-αλούμινας η οποία έχει αρχίσει μόλις να κρυσταλλώνεται. Το υλικό είναι ακόμα άμορφο, ωστόσο τόσο στους 200 °C όσο και στους 400 °C βρίσκεται στα όρια σχηματισμού της γ-αλούμινας και γι αυτό δεν εμφανίζεται καλό κρυσταλλικό πλέγμα. Πρακτικά από τους 200 °C στους 400 °C παρατηρείται ελάχιστη μεταβολή του μετασχηματισμού προς γ-αλούμινα.

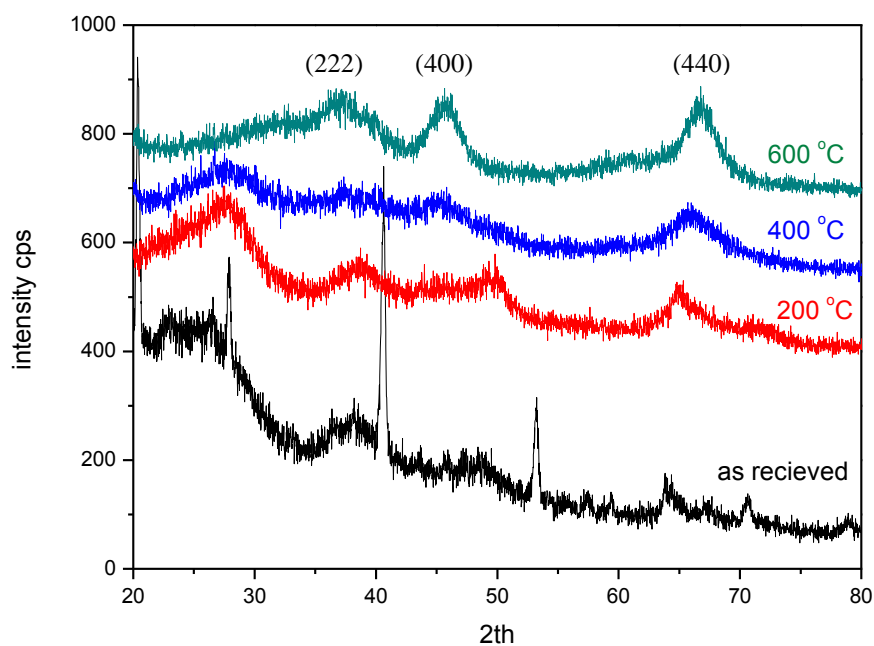


Γράφημα 7.5: Φάσμα XRD συνθέτου υλικού αλούμινας-χιτοζάνης που έχει παρασκευαστεί με την αντίστροφη πειραματική διαδικασία (βλ. κεφ 5.3.2) και έχει ψηθεί στους 600 °C σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, με ρυθμό αέρα 5°C/2h

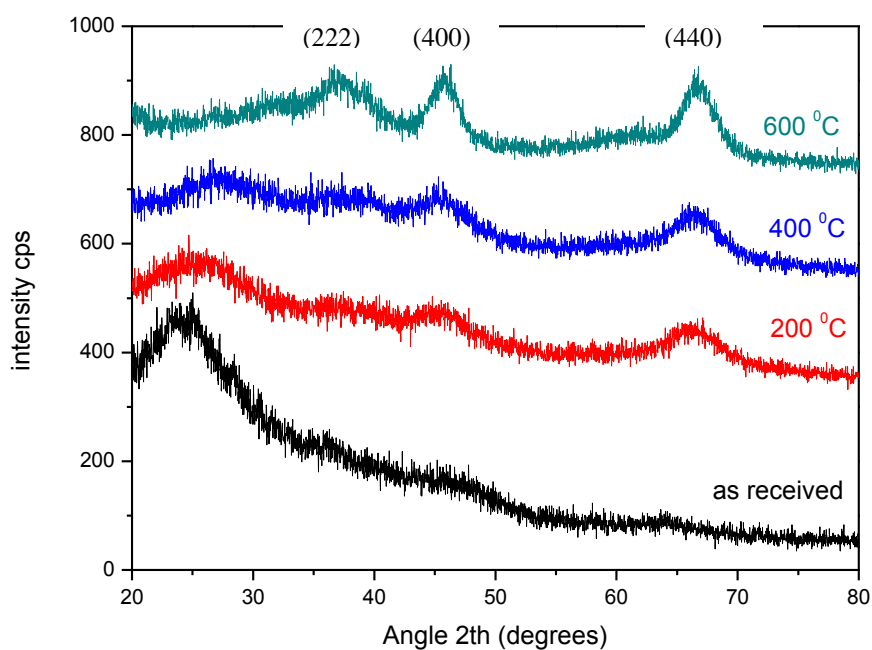
Το υλικό αφού κατασκευάστηκε σύμφωνα με την αντίστροφη πειραματική διαδικασία (βλ. κεφ 5.3.2), στη συνέχεια ψήθηκε στους 600 °C σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, με ρυθμό αέρα 5°C/2h, έπειτα μελετήθηκε στη φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-Χ, XRD. Οι κορυφές που προέκυψαν και έχουν κρυσταλλογραφικά επίπεδα (311), (400), (511) και (444) είναι χαρακτηριστικές κορυφές γ-αλούμινας. Ο μετασχηματισμός σε γ-αλούμινα έχει ολοκληρωθεί πλήρως στους 600 °C.

7.2.3 Σύγκριση Φασμάτων

Συμπερασματικά από τα Γραφήματα 7.10 και 7.11, με την μέθοδο της αρχικής πειραματικής διαδικασίας ο μετασχηματισμός προς γ -αλούμινα ξεκινάει νωρίτερα από ό,τι στην αντίστροφη πειραματική διαδικασία εν τούτοις ο πλήρης μετασχηματισμός γίνεται στους 600 °C και με τις δύο μεθόδους. Στην αρχική πειραματική διαδικασία παρατηρείται μετασχηματισμός του μπαγερίτη σε βαιμίτη από τους 200 °C και στους 400 °C οι κορυφές του βαιμίτη αρχίζουν να καταστρέφονται αργά. Ο μετασχηματισμός του βαιμίτη αργεί (κανονικά πραγματοποιείται στους 200 °C) γιατί εμφανίζεται και στους 400 °C το γεγονός αυτό βοηθάει ώστε το υλικό να κρατήσει την ειδική του επιφάνεια περισσότερο. Συνεπώς, και με τις δύο μεθόδους ο μετασχηματισμός της γ -αλούμινας ολοκληρώθηκε στους 600 °C που είναι και η τυπική θερμοκρασία σχηματισμού αυτής της φάσης. Εντοπίζονται ενδείξεις γ -αλούμινας από χαμηλότερες θερμοκρασίες αλλά χωρίς να εμφανίζεται καλό κρυσταλλικό πλέγμα και στις περισσότερες θερμοκρασίες το υλικό είναι άμορφο.



Γράφημα 7.10: Φάσματα XRD συνθέτου υλικού αλούμινας-χιτοζάνης που έχει παρασκευαστεί με την αρχική πειραματική διαδικασία (βλ. κεφ 5.3.1) ψημένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες

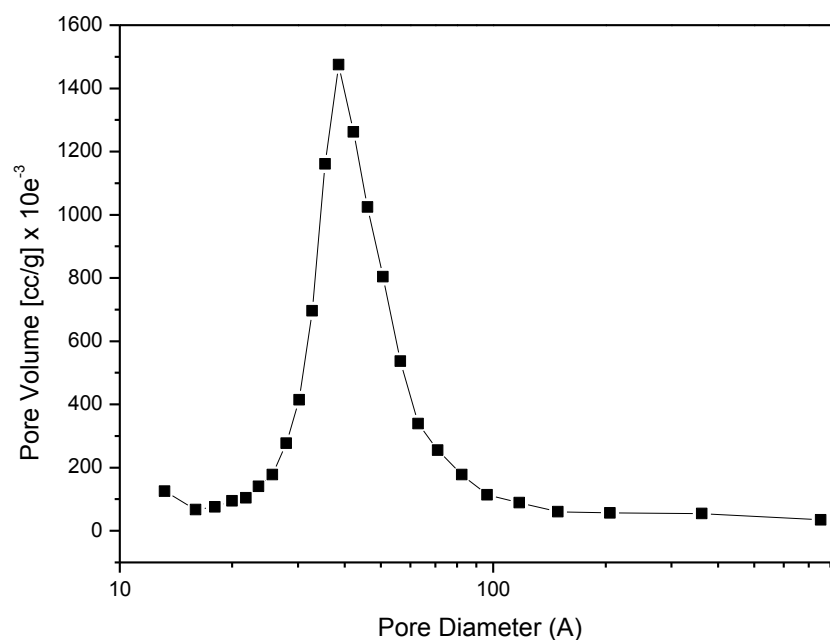


Γράφημα 7.11: Φάσματα XRD συνθέτου υλικού αλούμινας-χιτοζάνης που έχει παρασκευαστεί με την αντίστροφη πειραματική διαδικασία (βλ. κεφ 5.3.2) ψημένο σε διαφορετικές θερμοκρασίες

7.3 Προσρόφηση – Συμπύκνωση Αερίου Αζώτου (BET)

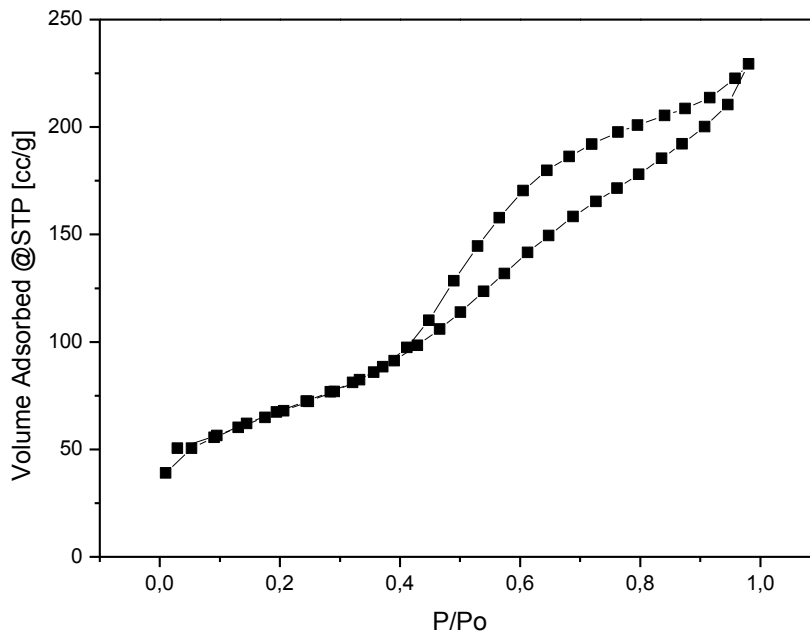
Με την μέθοδο της προσρόφησης – συμπύκνωσης του αερίου αζώτου, μελετήθηκε το υλικό Αλούμινας - Χιτοζάνης 1.5 g το οποίο προηγουμένως ψήθηκε σε φούρνο Thermamatt FP93 Shimaden, στους 600 °C με ρυθμό αέρα 5 °C/2h. Στη θερμοκρασία αυτή το οργανικό - χιτοζάνη καίγεται, επομένως παραμένει μόνο το κεραμικό (αλούμινα), το οποίο έχει μετασχηματιστεί σε γ-αλούμινα. Το ενδιαφέρον έγκειται στο αν και κατά πόσο η ύπαρξη της χιτοζάνης κατά το σχηματισμό του σύνθετου υλικού, βοήθησε στη δημιουργία βελτιωμένου πορώδους δικτύου.

BJH $dV/d[\log D]$ (Desorption)



Διάγραμμα 7.1: Διαφορική κατανομή μεγέθους πόρων του δείγματος

Ισόθερμη (Προσρόφηση / Εκρόφηση)

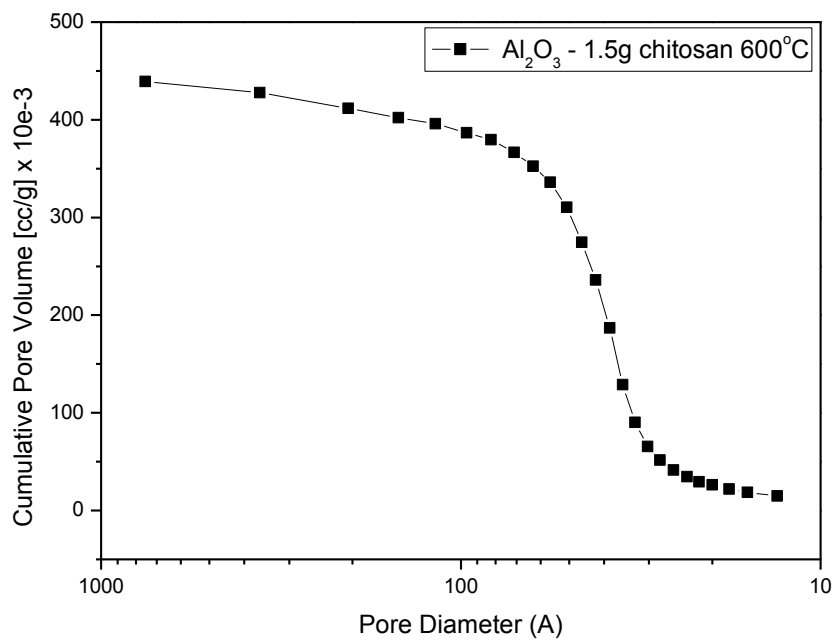


Διάγραμμα 7.2: Ποροσιμετρία αζώτου που καταγράφει τον όγκο που εισέρχεται στους πόρους ως προς την επικρατούσα σχετική πίεση

Συνολική επιφάνεια = 34.3520 m²

Ειδική Επιφάνεια = 246.2511 m²/g

Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα από την Προσρόφηση-Συμπύκνωση αερίου αζώτου (BET) η ειδική επιφάνεια του υλικού είναι 246.2511 m²/g, είναι μεγαλύτερη από αυτή της τυπικής γ-αλούμινας 174 m²/g^(54,55) η οποία έχει σχηματιστεί επίσης με την διαδικασία του sol gel. Αυτό δείχνει ότι κατά την διαδικασία σχηματισμού του υλικού η προσθήκη της χιτοζάνης, και στη συνέχεια η αφαίρεσή της με την έψηση βοήθησε στη δημιουργία μεγαλύτερου πορώδους.



Διάγραμμα 7.3: Αθροιστική κατανομή του μεγέθους των πόρων

Κεφάλαιο 8 : Ανάπτυξη

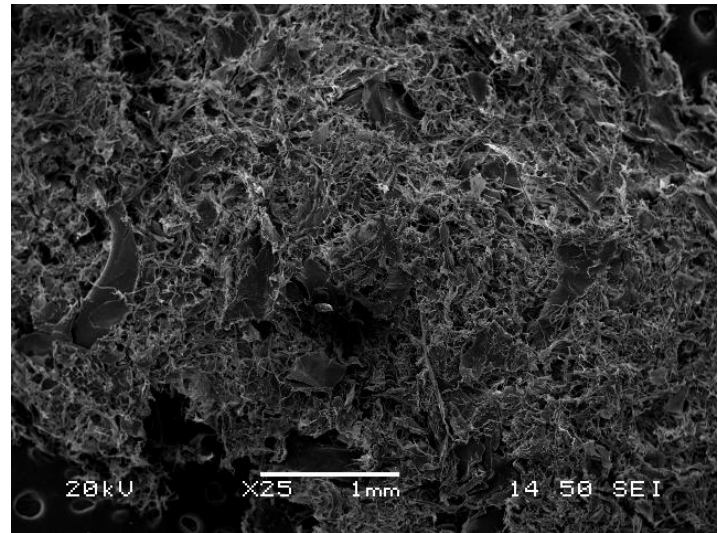
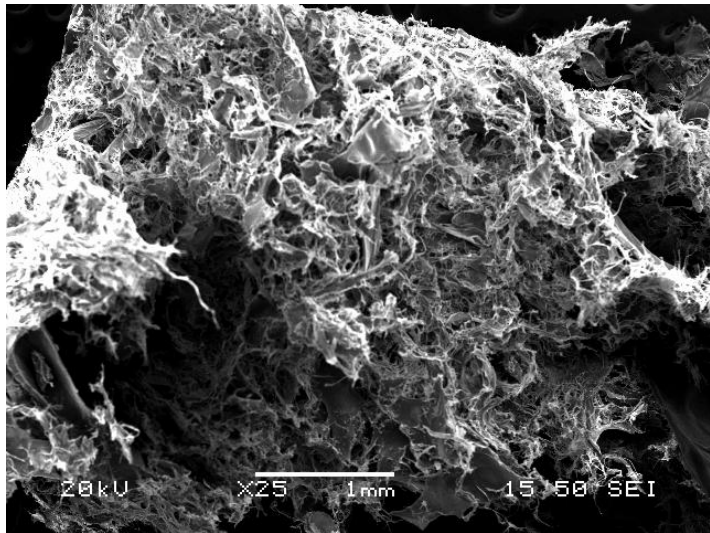
Τριδιάστατης Παρώδους

Δομής Αλούμινας-

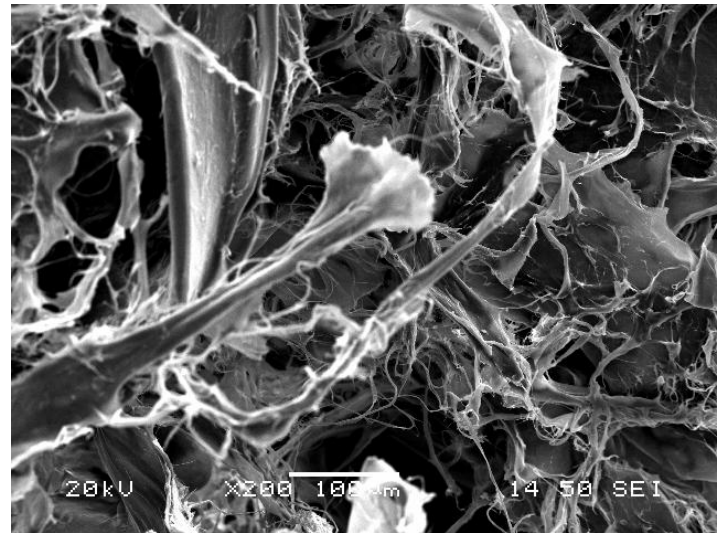
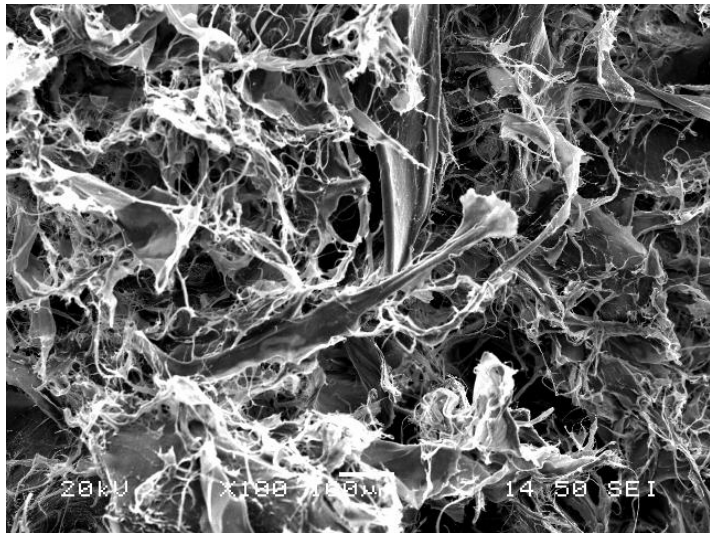
Χιτοζάνης

8.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης – SEM

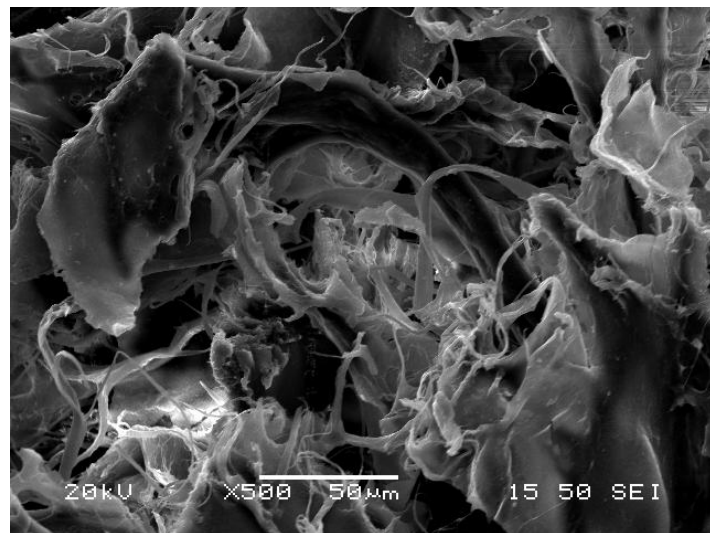
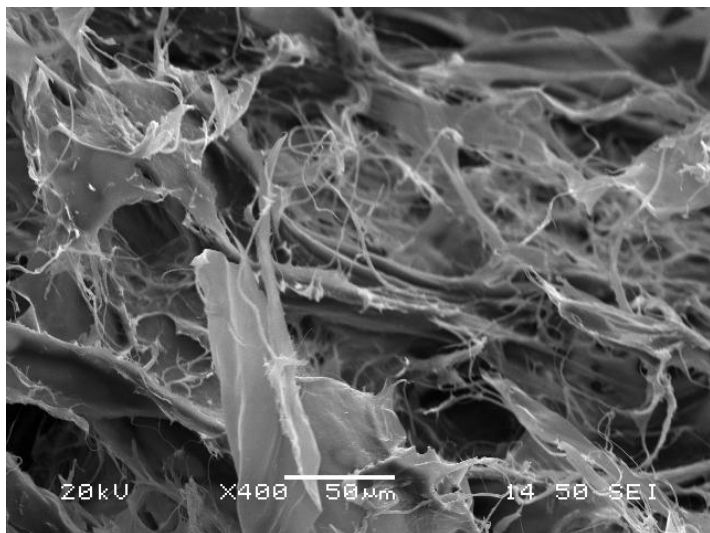
Το τρισδιάστατο πορώδες υλικό Αλούμινας-Χιτοζάνης μελετήθηκε ενδελεχώς με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης. Στις παρακάτω εικόνες (Εικ.8.1-8.7) παρατηρείται ότι το σύνθετο υλικό δεν έχει καθορισμένους πόρους. Είναι εμφανής η ύπαρξη έντονου πορώδους, αλλά δεν υπάρχει ομοιομορφία στο μέγεθος. Έτσι εμφανίζονται πόροι από 2μm και πάνω. Παρ' όλο αυτά η δομή που διαμορφώθηκε (τύπου σφουγγάρι) στο σύνθετο αυτό υλικό, είναι πολλά υποσχόμενη, καθώς θα μπορούσε να δεσμεύσει στο εσωτερικό του μόρια διαφόρων μεγεθών. Τα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν κατά την στοιχειομετρική ανάλυση (eds), (του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης) ήταν C, O και Al. Αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς το σύνθετο υλικό πριν την λυοφιλοποίηση μελετήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο όπου και παρατηρήθηκε η πλήρης ανάμιξη αλούμινας - χιτοζάνης σε όλη του την μάζα. Έτσι δημιουργήθηκε ένα σχετικά σταθερό σύνθετο κεραμικό σφουγγάρι αποτελούμενο από αλούμινα και χιτοζάνη. Το σύνθετο αυτό υλικό αναμένεται να έχει ισχυρές προσροφητικές ικανότητες, τόσο βάσει της δομής του όσο και βάσει των πρώτων υλών από τις οποίες αποτελείται. Βάσει της στοιχειομετρικής ανάλυσης που πήραμε από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης σε όλη την μάζα του υλικού έχουμε ομοιόμορφα κατανεμημένα και τα δύο υλικά. Το συμπέρασμα αυτό βγαίνει από το γεγονός ότι τα στοιχεία που βρίσκουμε δηλαδή C, O και Al, έχουν περίπου τα ίδια ποσοστά βάρους σε όλη την μάζα του υλικού. Βλ. Πίνακες 8.1-8.2.



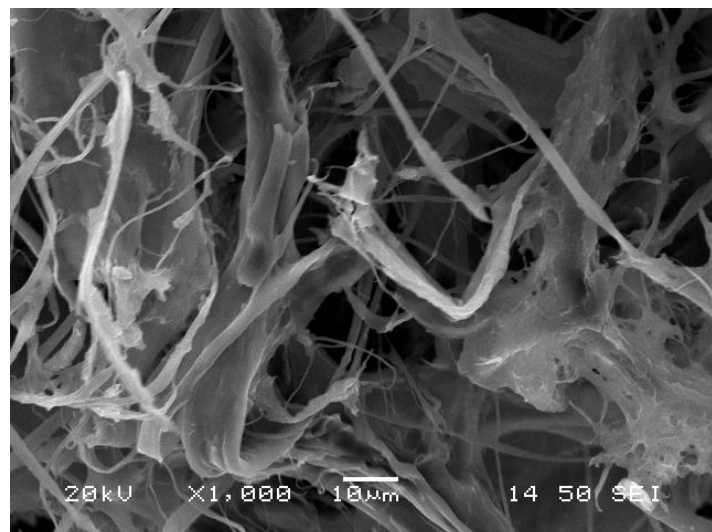
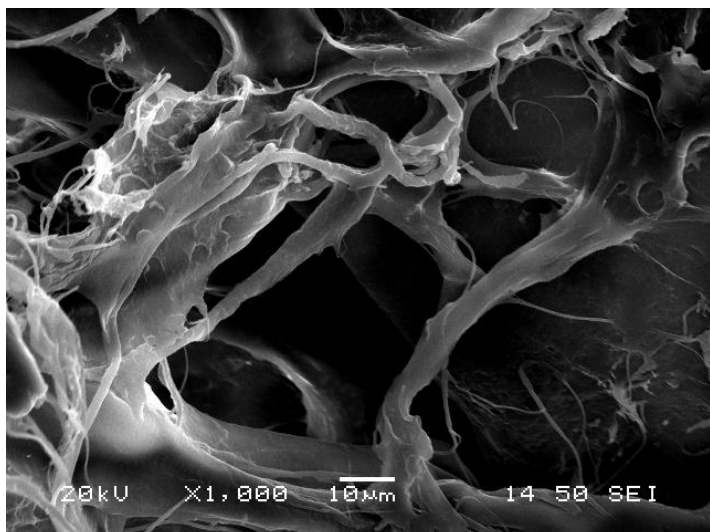
Εικόνα 8.1: Εξωτερική-επιφανειακή απεικόνιση ικρίωματος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγέθυνση x25



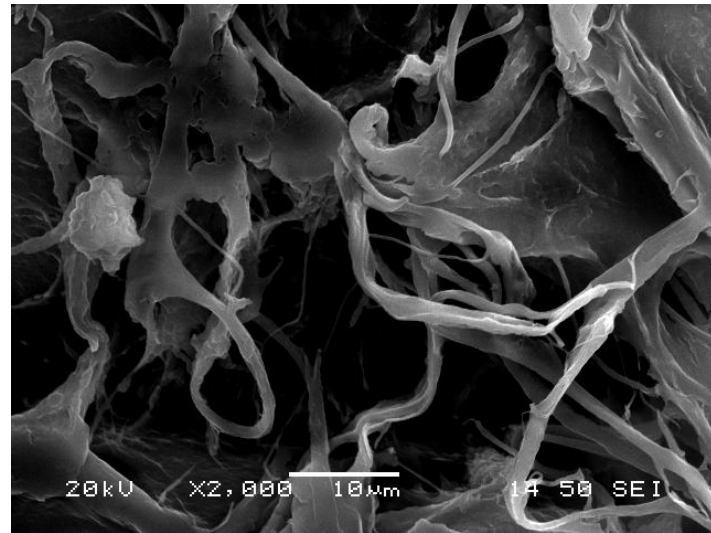
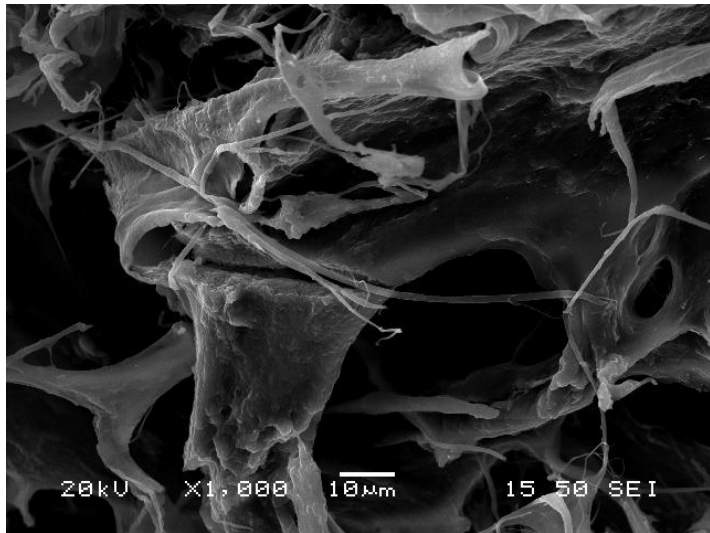
Εικόνα 8.2: Απεικόνιση ικρίωματος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγέθυνση x100, x200



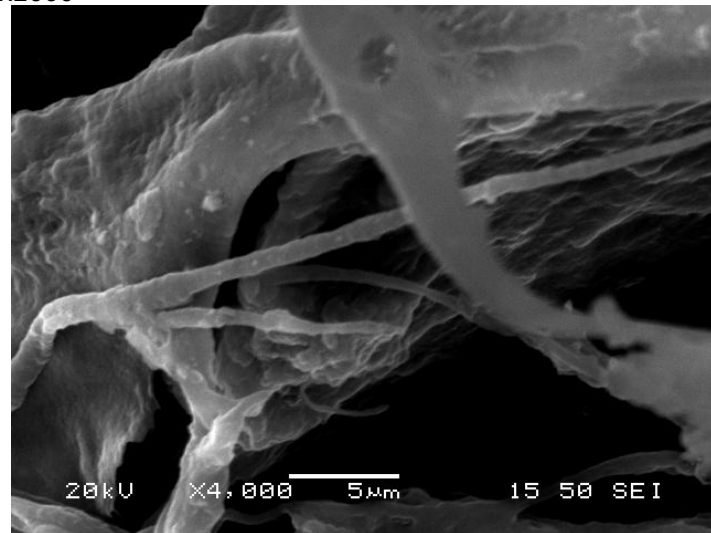
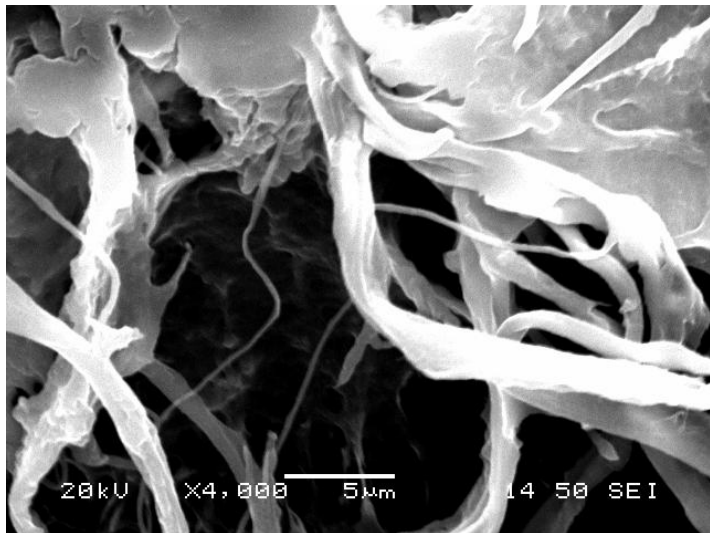
Εικόνα 8.3: Εσωτερική απεικόνιση ικρίώματος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγέθυνση x400, x500



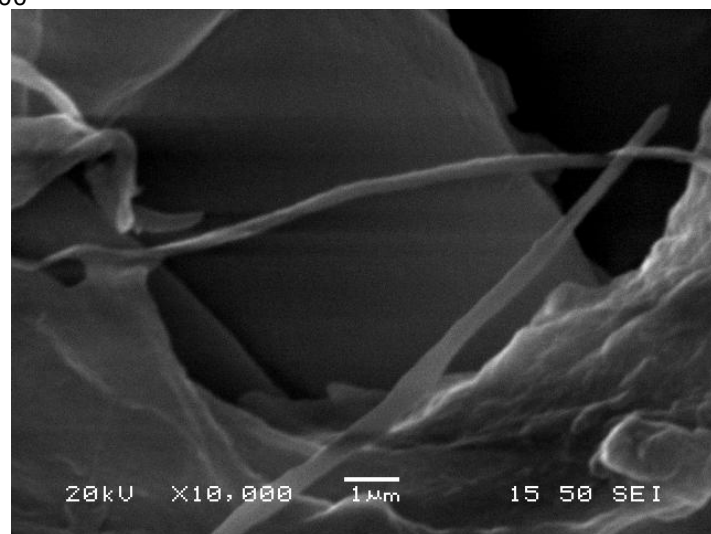
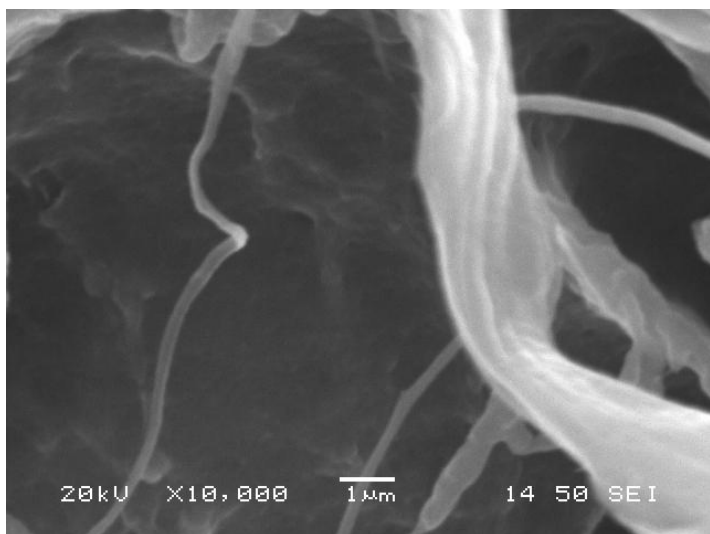
Εικόνα 8.4: Εσωτερική απεικόνιση ικρίώματος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγέθυνση x1000



Εικόνα 8.5: Εσωτερική απεικόνιση ικρίώματος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγέθυνση x1000, x2000



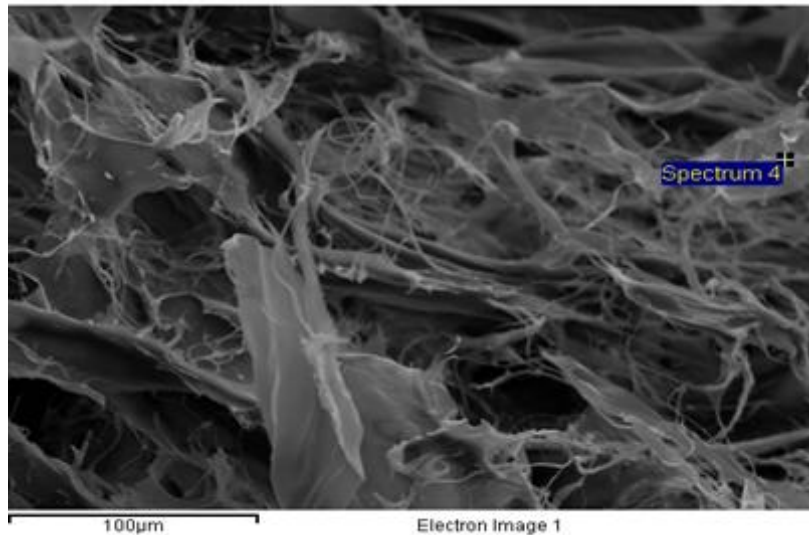
Εικόνα 8.6: Εσωτερική απεικόνιση ικρίώματος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγέθυνση x4000



Εικόνα 8.7: Εσωτερική απεικόνιση ικρίώματος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, μεγέθυνση x10000

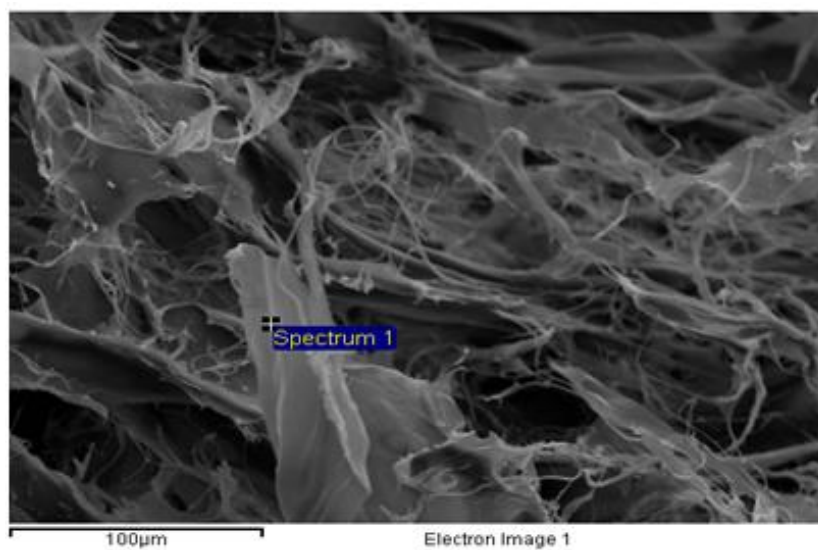
Πίνακας 8.1: Στοιχειομετρική ανάλυση συνθέτου υλικού, ικρίωμα αλούμινας-χιτοζάνης

| Element | Weight % |
|---------------|---------------|
| C | 39.13 |
| O | 46.93 |
| Al | 13.94 |
| Totals | 100.00 |



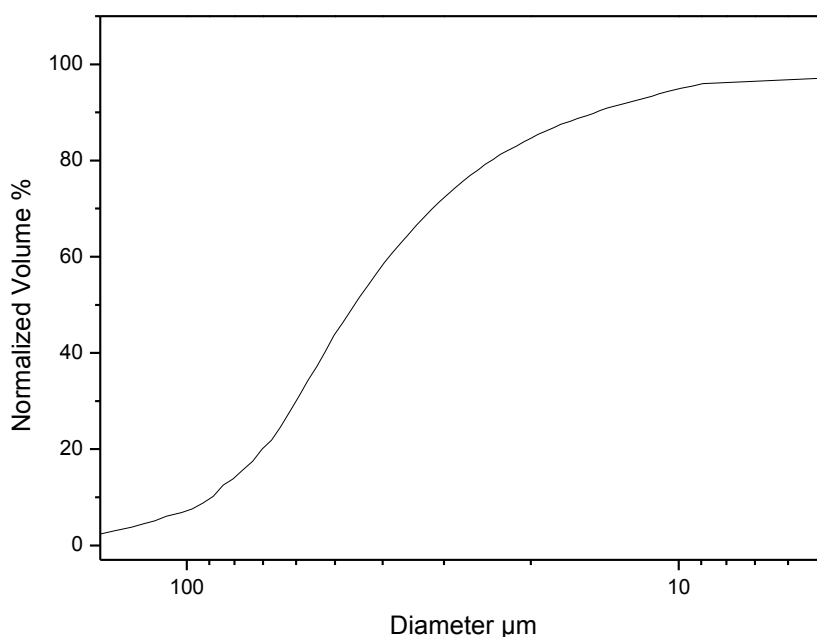
Πίνακας 8.2: Στοιχειομετρική ανάλυση συνθέτου υλικού, ικρίωμα αλούμινας-χιτοζάνης

| Element | Weight % |
|---------------|---------------|
| C | 45.28 |
| O | 45.80 |
| Al | 8.92 |
| Totals | 100.00 |

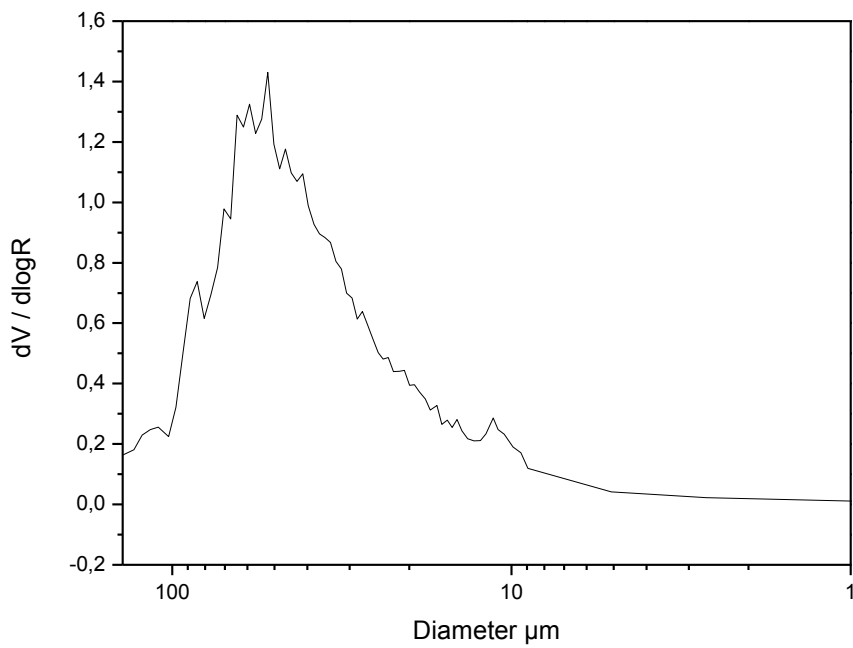


8.2 Ποροσιμετρία Υδραργύρου

Από την ποροσιμετρία υδραργύρου παίρνουμε την πληροφορία ότι το πορώδες του σύνθετου ικρίωματος αλούμινας-χιτοζάνης είναι 0.7460 cc/cc ή 74.6%. Επίσης η φαινομενική πυκνότητα του συνθέτου υλικού είναι 0.1294 g/cc. Το υλικό έχει μεγάλα πορώδες και είναι σχετικά ελαφρύ. Επίσης από τα Διαγράμματα 8.1 και 8.2 βλέπουμε ότι η διάμετρος των πόρων κυμαίνεται μεταξύ 200 και 50 μm αν και υπάρχουν και πολύ μικρότεροι πόροι της τάξης των 2 μm . Τα όρια του οργάνου δεν μπορούν να πιάσουν τις ακραίες τιμές, και έτσι αν και έχουμε ένδειξη ότι το υλικό μπορεί να έχει και νανοπόρους λόγω της απότομης ανόδου στο 1 μm εντούτοις δεν μπορούμε να είμαστε σίγουροι για κάτι τέτοιο. Θα γίνει περαιτέρω έρευνα στο συγκεκριμένο υλικό ώστε να έχουμε μια πιο καθαρή εικόνα.



Διάγραμμα 8.1: Κανονικοποιημένος όγκος συναρτήσει της διαμέτρου των πόρων σε μm



Διάγραμμα 8.2: Διαφορική κατανομή της διαμέτρου των πόρων

Κεφάλαιο 9: Μελέτη

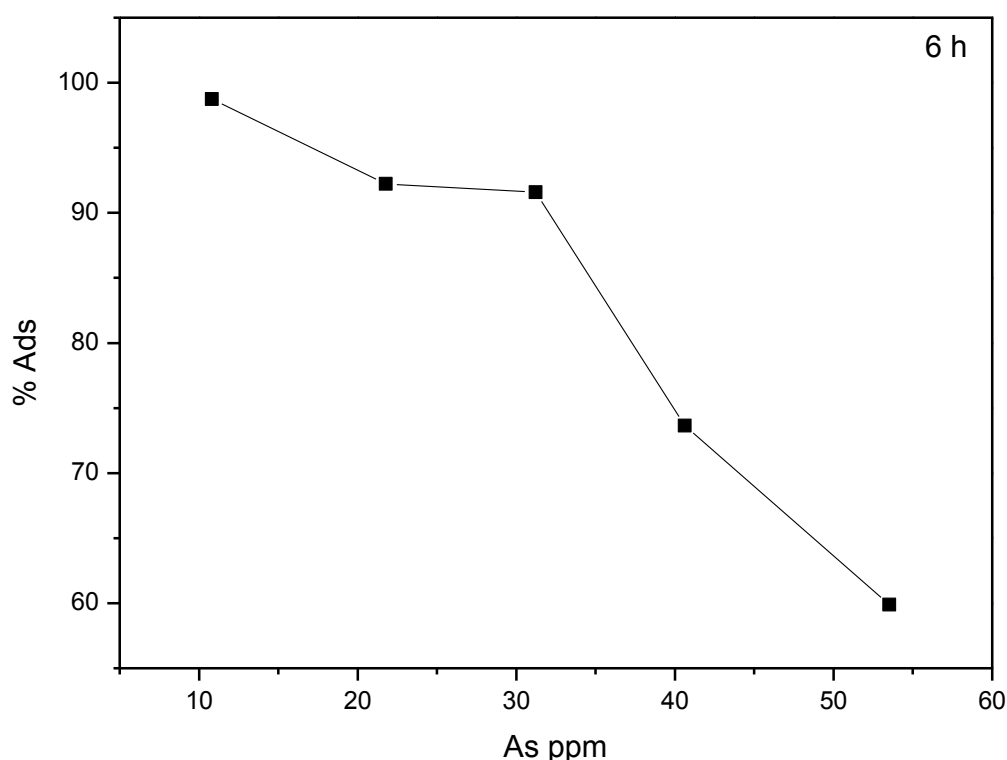
Προεργασίας Α1, από τα

Είκοσι Παράδειγματα

Κεραμικά

9.1 Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)

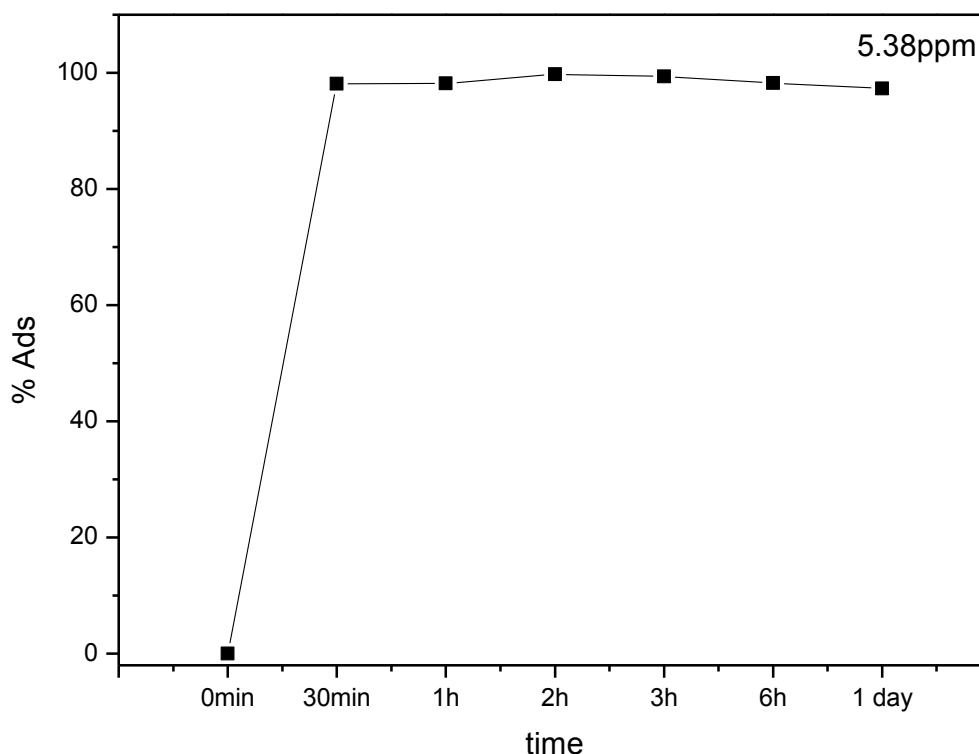
Με την χρήση της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, μετρήθηκε η προσροφητική ικανότητα του σύνθετου υλικού σε υδατικά διαλύματα παρουσία αρσενικού σε διάφορες συγκεντρώσεις, και σε διαφορετικούς χρόνους επώασης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών παρατίθενται παρακάτω.



Γράφημα 9.1: Επί τοις εκατό προσρόφηση αρσενικού συναρτήσει της συγκέντρωσης μετάλλου σε ppm (ισόθερμη προσρόφηση), σε χρονικό διάστημα 6 ωρών.

Από το Γράφημα 9.1 συμπεραίνουμε ότι όσο η συγκέντρωση του μετάλλου αυξάνει τόσο η προσροφητική ικανότητα του σύνθετου υλικού μειώνεται. Τα 10 ppm περίπου μετάλλου προσροφώνται από το υλικό σχεδόν 100%, ενώ η έντονη προσροφητική ικανότητα συνεχίζεται και στις υψηλότερες συγκεντρώσεις με ποσοστά κοντά στο 90%. Στις πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις των 41 ppm και 55 ppm το ποσοστό προσρόφησης αρσενικού μειώνεται, παρόλα αυτά θεωρείται και πάλι υψηλό αφού

προσροφάται περισσότερη από την μισή συγκέντρωση μετάλλου. Το σύνθετο υλικό είναι ιδανικό προσροφητικό για συγκεντρώσεις μέχρι τα 35 ppm, όπου η προσρόφηση του αρσενικού κυμαίνεται από 90 μέχρι περίπου 100%. Ακόμα και στα 53.53 ppm αρσενικού η προσρόφηση του μετάλλου είναι περίπου 60 %. Παρόλα αυτά η απότομη μείωση της προσροφητικής ικανότητας του υλικού είναι εύκολο να εξηγηθεί αφού όσο η συγκέντρωση του μετάλλου αυξάνεται τόσο οι ελεύθερες θέσεις του υλικού δεσμεύονται από αυτό και κατ'επέκταση μειώνονται έως ότου να καλυφθούν όλες και το υλικό να μην μπορεί να προσροφήσει άλλο μέταλλο. Αυτό είναι και το σημείο κορεσμού του υλικού. Από το σημείο αυτό και έπειτα ξεκινάει η διαδικασία της εκρόφησης. Το σημείο κορεσμού του συγκεκριμένου συνθέτου υλικού είναι κοντά στα 35 ppm. Πέρα από αυτή τη συγκέντρωση έχουμε απότομη πτώση της προσροφητικής ικανότητας.



Γράφημα 9.2: Κινητική της προσρόφησης του σύνθετου ικρίωματος αλούμινας χιτοζάνης. Επί τοις εκατό προσρόφηση αρσενικού συγκέντρωσης 5.38 ppm, συναρτήσεως του χρόνου έκθεσης του υλικού στο υδατικό διάλυμα.

Έχοντας σταθερή τη συγκέντρωση του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα και με σταθερές όλες τις παραμέτρους (πίεση, θερμοκρασία, ποσότητα του υλικού, pH), παρατηρούμε την προσροφητική ικανότητα του υλικού συναρτήσει του χρόνου. Αυτό μας βοηθάει να δούμε σε πόσο χρόνο το υλικό είναι ικανό να δεσμεύσει όσο το δυνατόν περισσότερο μέταλλο, δηλαδή βλέπουμε το βέλτιστο χρόνο έκθεσης του υλικού στο ρυπασμένο από αρσενικό, υδατικό περιβάλλον. Όπως βλέπουμε από το Γράφημα 9.2 αυτό συμβαίνει μετά τις δυόμιση ώρες. Από εκεί και πέρα παρατηρείται μικρή πτώση της προσροφητικής ικανότητας. Όπως είδαμε και παραπάνω σιγά σιγά επέρχεται κορεσμός των πόρων (ελεύθερων θέσεων) του υλικού. Βάσει αυτής της συμπεριφοράς του συνθέτου υλικού καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι έχουμε φυσική προσρόφηση, δηλαδή έχουμε αδύνατες ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων, ως εκ τούτου τα μόρια που προσροφώνται δεν προσαρτώνται σε ένα συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας αλλά κινούνται ελεύθερα πάνω σε αυτή. Μόλις η συγκέντρωση του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα μειωθεί, τα προσροφημένα μόρια (αρσενικό) εγκαταλείπουν την επιφάνεια πάνω στην οποία έχουν συγκεντρωθεί και επιστρέφουν στην υδατική διάλυση το φαινόμενο αυτό ονομάζεται εκρόφηση. Παρόλα αυτά λόγω της σχετικά μικρής συγκέντρωσης του μετάλλου 5.38 ppm, η επί τοις εκατό προσρόφηση του αρσενικού είναι πολύ υψηλή και κυμαίνεται από 97.2 μέχρι 99.8% από τα πρώτα 30 min μέχρι τις 24 h.

$$qe = V \frac{Co - Ce}{m} \quad (1)$$

Όπου:

V: ο όγκος του υδατικού διαλύματος σε ml

C_o: η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου σε mg/l

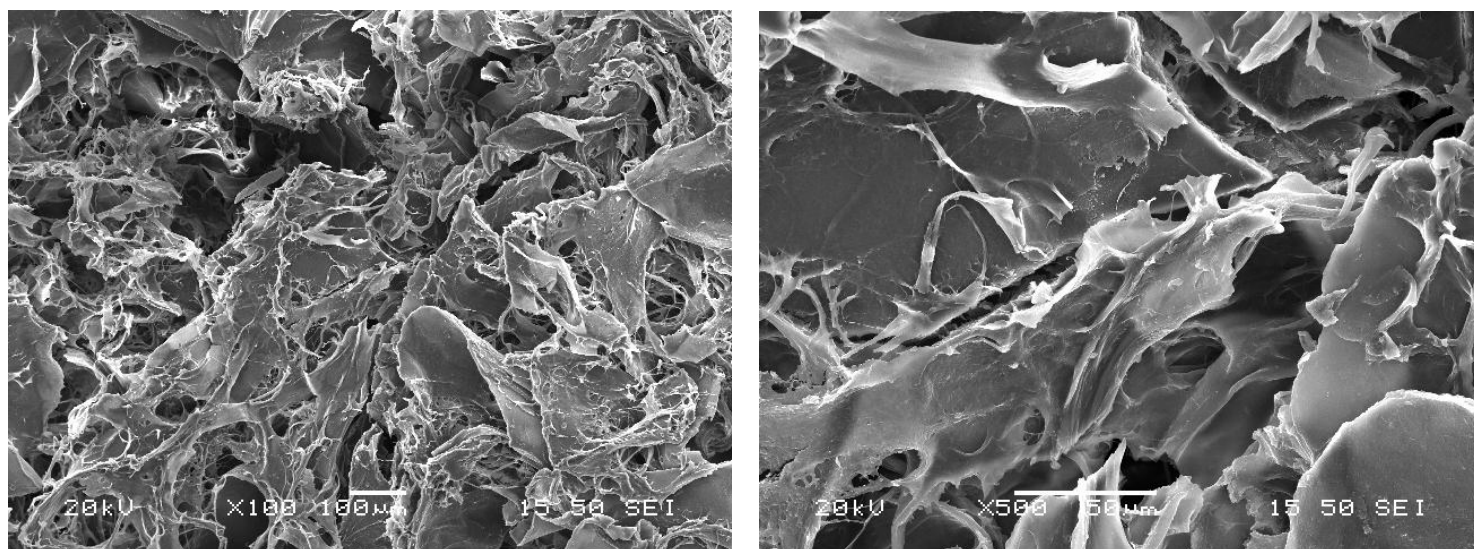
C_e: η τελική συγκέντρωση του μετάλλου σε mg/l

m: η μάζα του υλικού σε mg

Χρησιμοποιώντας τον τύπο της φόρτισης (capacity), τύπος (1), συμπεραίνουμε ότι η φόρτιση του συνθέτου υλικού είναι 5 mg/g. Δηλαδή 1g υλικού μπορεί να δεσμεύσει μέχρι 5 mg μέταλλο (As).

9.2 Μελέτη Δομής του Σύνθετου Υλικού στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης Μετά την Προσρόφηση του Αρσενικού

Μετά την πειραματική διαδικασία της προσρόφησης του αρσενικού από το σύνθετο υλικό, ικρίωμα αλούμινας-χιτοζάνης, αυτό συλλέχτηκε αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος περίπου 25 °C για μία μέρα και στη συνέχεια μελετήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM, ώστε να φανεί που δεσμεύτηκε το μέταλλο και σε τι αναλογία. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στους παρακάτω Πίνακες 9.1-9.5.

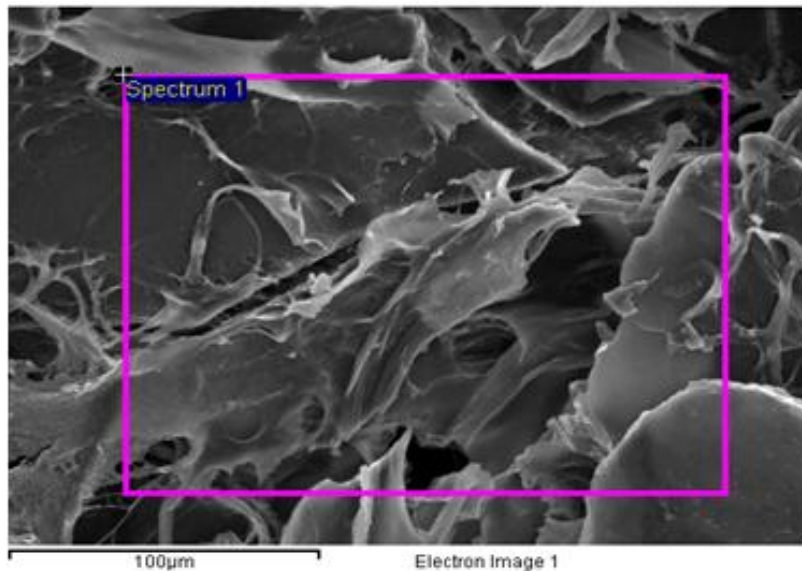


Εικόνα 9.1: Απεικόνιση σύνθετου ικρίωματος αλούμινας-χιτοζάνης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, μετά την πειραματική διαδικασία της προσρόφησης αρσενικού, με ποσοστό προσρόφησης 99.76% σε 2 h και συγκέντρωση μετάλλου 5.38 ppm.

Από την στοιχειομετρική ανάλυση του ικρίωματος που πάρθηκε από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, συμπεραίνουμε ότι το μέταλλο (αρσενικό) έχει κατανεμηθεί ομοιόμορφα σε όλη την μάζα του υλικού. Όπως γνωρίζαμε ήδη τόσο το οξείδιο του αλουμινίου όσο και η χιτοζάνη έχουν την ικανότητα να προσροφούν το αρσενικό. Αυτό φαίνεται και στην πράξη καθώς στα σημεία όπου δεν υπάρχει πλήρης ομογενοποίηση των δύο (αλούμινας-χιτοζάνης), και υπερέχει το ένα του άλλου, το ποσοστό μετάλλου που έχει δεσμευτεί δεν διαφέρει σημαντικά. Στους παρακάτω Πίνακες 9.1-9.5 φαίνονται αυτά που αναφέρονται παραπάνω.

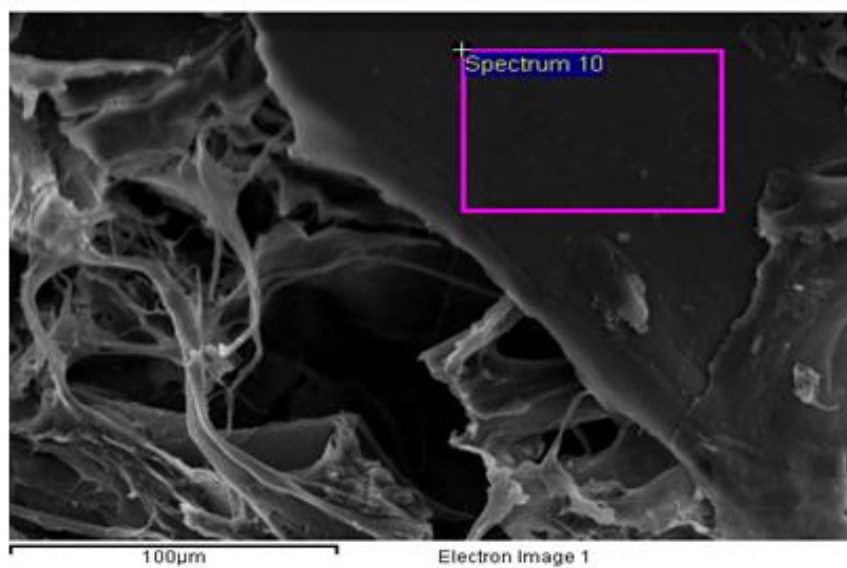
Πίνακας 9.1: Στοιχειομετρική ανάλυση σύνθετου υλικού

| Element | Weight % |
|----------------|-----------------|
| C | 34.07 |
| O | 51.63 |
| Al | 13.62 |
| As | 0.67 |
| Totals | 100.00 |



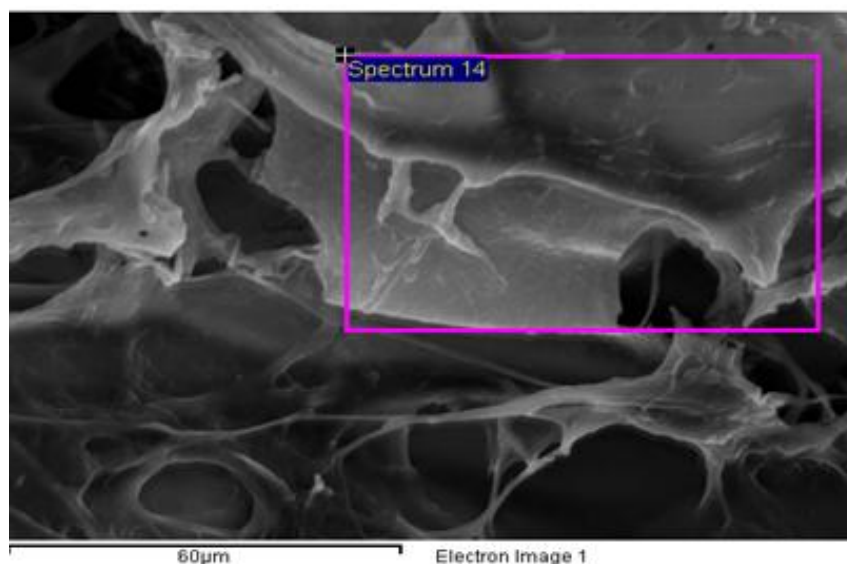
Πίνακας 9.2: Στοιχειομετρική ανάλυση σύνθετου υλικού

| Element | Weight % |
|----------------|-----------------|
| C | 24.92 |
| O | 52.90 |
| Al | 19.81 |
| As | 2.37 |
| Totals | 100.00 |



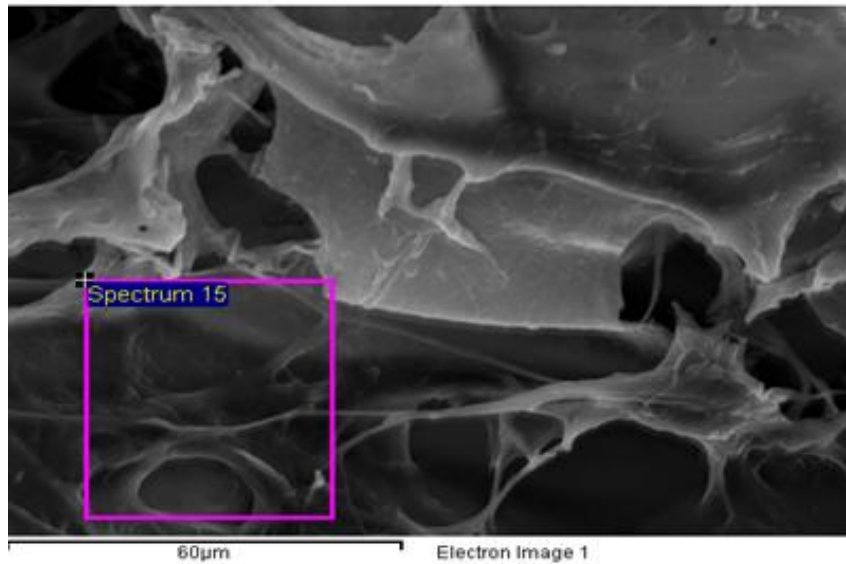
Πίνακας 9.3: Στοιχειομετρική ανάλυση σύνθετου υλικού

| Element | Weight % |
|---------------|---------------|
| C | 37.29 |
| O | 51.76 |
| Al | 10.41 |
| As | 0.54 |
| Totals | 100.00 |



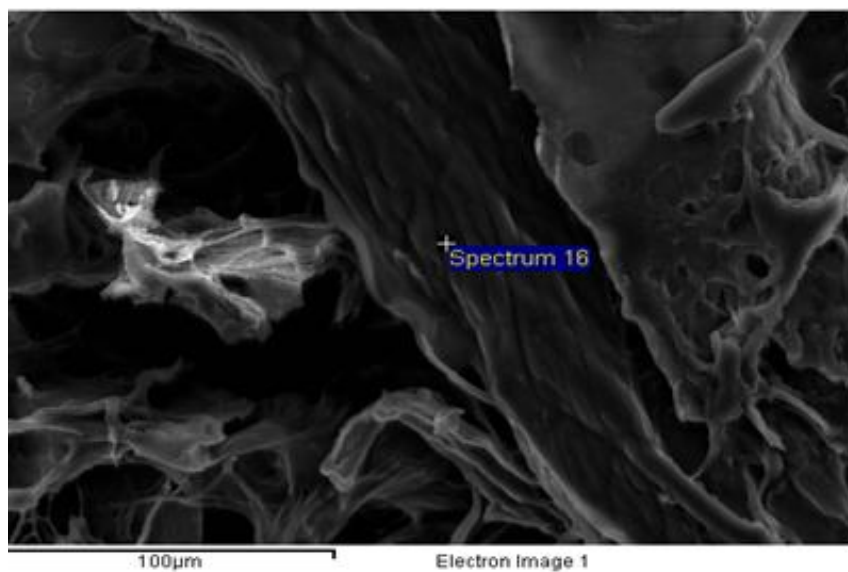
Πίνακας 9.4: Στοιχειομετρική ανάλυση σύνθετου υλικού

| Element | Weight % |
|----------------|-----------------|
| C | 33.33 |
| O | 53.98 |
| Al | 11.29 |
| As | 1.40 |
| Totals | 100.00 |



Πίνακας 9.5: Στοιχειομετρική ανάλυση σύνθετου υλικού

| Element | Weight |
|----------------|---------------|
| C | 25.40 |
| O | 49.85 |
| Al | 23.65 |
| As | 1.10 |
| Totals | 100.00 |



Κεφάλαιο 10: Γενικά Συμπεράσματα Προτάσεις

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε η παρασκευή συνθέτου υλικού αλούμινας χιτοζάνης, με δύο διεργασίες. Επιπλέον μελετήθηκε και πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη τρισδιάστατου πορώδους δομής αλούμινας χιτοζάνης με την τεχνική της λυοφιλοποίησης. Τόσο οι σκόνες όσο και οι τρισδιάστατες δομές χαρακτηρίστηκαν ως προς τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.



Εικόνα 10.1: Σύνθετο κεραμικό υλικό σε μορφή σφαιριδίων παρασκευασμένο σύμφωνα με την αρχική πειραματική διαδικασία (βλ κεφ 5.3.1)



Εικόνα 10.2: Σύνθετο κεραμικό υλικό σε μορφή σκόνης παρασκευασμένο σύμφωνα με την αντίστροφη πειραματική διαδικασία (βλ κεφ 5.3.2)

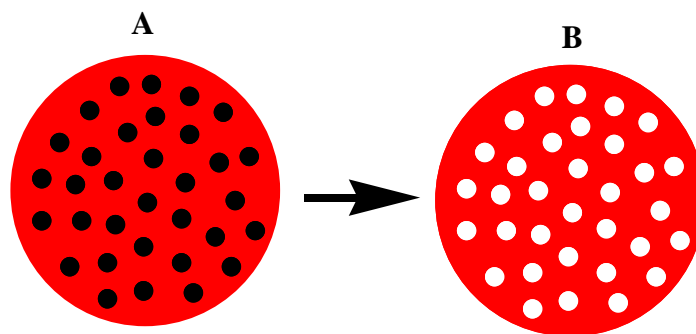


Εικόνα 10.3: Σύνθετο κεραμικό υλικό σε μορφή σφουγγαριού παρασκευασμένο σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία της λυοφιλοποίησης (βλ κεφ 5.3.2.1)

Έτσι, μετά την σύνθεσή τους, τα σύνθετα κεραμικά υλικά μελετήθηκαν αναλυτικά στα παρακάτω όργανα μέτρησης: Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD), προσρόφηση – συμπύκνωση αερίου αζώτου (BET) και ποροσιμετρία υδραργύρου Hg, ώστε να γίνουν σαφείς οι ιδιότητές τους. Τέλος ερευνήθηκαν οι προσροφητικές ικανότητες του συνθέτου υλικού με μορφή σφουγγαριού (ικρίωμα) για αφαίρεση αρσενικού από ρυπασμένα ύδατα, με τη μέθοδο της φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS).

Αρχικά κατά την «δημιουργία» του υλικού μελετήθηκαν οι παρακάτω παράμετροι, αναλογία αλούμινας χιτοζάνης και πυκνότητα οξέως κατ όγκο, ώστε να καταλήξουμε στις βέλτιστες εκ αυτών. Αυτές ήταν 4.6 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 1.5 g χιτοζάνη και 5 %v/v CH_3COOH . Στη συνέχεια αντιστράφηκε η διαδικασία παρασκευής και το τελικό υλικό είχε διαφορετική μορφολογία και ιδιότητες. Έπειτα έγινε έψηση του υλικού σε διαφορετικές θερμοκρασίες και στη συνέχεια μελετήθηκε με περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD), για να φανεί πως η διεργασία παρασκευής του υλικού επιδρά στην ανάπτυξη των φάσεων της αλούμινας. Ανάμεσα στις δύο πειραματικές

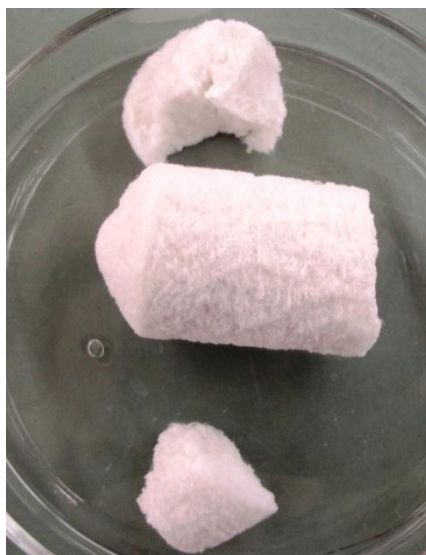
διαδικασίες παρουσιάστηκαν διαφορές ως προς τις ιδιότητες του υλικού, έτσι ενώ και οι δύο καταλήγουν σε φάση γ-αλούμινας στους 600 °C εντούτοις ο μετασχηματισμός προς γ-αλούμινα με την μέθοδο της αρχικής πειραματικής διαδικασίας (δημιουργία σφαίρας βλ. Κεφ.5.3.1) φαίνεται να ξεκινάει από χαμηλότερες θερμοκρασίες αν και τελικά ολοκληρώνεται στους 600 °C. Από τα αποτελέσματα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, καθώς επίσης και από την προσρόφηση-συμπύκνωση αζώτου (BET), παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια του σύνθετου υλικού μετά την έψηση στους 600 °C είναι μεγαλύτερη (246.2511 m²/g) από αυτή της τυπικής γ-αλούμινας (174 m²/g). Έτσι με τη συγκεκριμένη μέθοδο παρασκευής του συνθέτου υλικού βελτιώθηκε η ειδική επιφάνεια ενισχύοντας κατ' επέκταση την προσροφητική ικανότητα της γ-αλούμινας.



Εικόνα 10.4: **A** Σύνθετο κεραμικό υλικό σε πλήρη ομογενοποίηση: κόκκινη περιοχή ένυδρες φάσεις αλούμινας, μαύρη χιτοζάνη **B** Σύνθετο κεραμικό υλικό μετά την έψηση στους 600°C σε φούρνο - Thermamatt FP93 Shimaden, με ρυθμό αέρα 5°C/2h, κόκκινη περιοχή μετασχηματισμένη πλέον γ-αλούμινα άσπρη περιοχή, κενά που έχει αφήσει κατά την αφαίρεσή της η χιτοζάνη βελτιώνοντας την ειδική επιφάνεια του συνθέτου υλικού

Τέλος θελήσαμε να εξετάσουμε τη χρήση του σύνθετου υλικού για προσρόφηση As από υδατικά διαλύματα δεδομένου ότι και τα δύο υλικά (αλούμινα-χιτοζάνη) έχουν αναφερθεί ως πολύ καλοί προσροφητές του As. Η τρισδιάστατη πορώδης δομή (που προέκυψε με την μέθοδο της λυοφιλοποίησης) του συγκεκριμένου υλικού (Εικόνα 10.5) θεωρήθηκε ιδανική για την συγκεκριμένη εφαρμογή. Το σύνθετο κεραμικό σφουγγάρι έδειξε μεγάλη σταθερότητα σε ουδέτερο pH όπως επίσης και σε ακραία pH. Τα αποτελέσματα των προσροφήσεων ήταν θεαματικά καθώς η φόρτιση

του σύνθετου υλικού ανέρχεται σε 5 mg/g. Δηλαδή 1g υλικού μπορεί να προσροφήσει 5 mg αρσενικού.



Εικόνα 10.5: Πραγματική απεικόνιση σύνθετου κεραμικού σφουγγαριού

Προτείνεται περαιτέρω μελέτη του σύνθετου τρισδιάστατου πορώδους υλικού, ώστε να βελτιωθούν οι μηχανικές του αντοχές και να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί ως φίλτρο, για τον καθαρισμό του νερού από αρσενικό σε περιοχές που παρουσιάζουν έντονο πρόβλημα. Επίσης θα είχε μεγάλο ενδιαφέρον, η μελέτη της προσροφητικής του ικανότητας σε διάφορες τιμές pH καθώς και της αποδοτικότητάς του και με άλλα βαρέα μέταλλα πέραν του αρσενικού. Επίσης προτείνεται να μελετηθεί και η προσροφητική ικανότητα του συνθέτου υλικού που προκύπτει από την αρχική πειραματική διαδικασία (σφαιρίδιο), μετά από προσεκτική έκπλυσή του για την απαλλαγή του από το νιτρικό αμμώνιο. Ο απώτερος στόχος είναι η εφαρμογή του σύνθετου κεραμικού υλικού σε βιομηχανική κλίμακα, καθώς είναι φιλικό προς τα περιβάλλον και πολύ αποδοτικό στην αφαίρεση του αρσενικού.

Βιβλιογραφία

- 1.** Defluoridation of drinking water using chitosan based mesoporous alumina. Sneha Jagtap, M.K.N. Yenkie, Nitin Labhsetwar, Sadhana Rayalu
- 2.** Synthesis of mesoporous Al₂O₃ microspheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO₂ reforming of methane Humberto. V. Fajardo, Amarildo O. Martins, Rusiene M. de Almeida, Lu´cia K. Noda, Luiz F.D. Probst, Neftalı L.V. Carren, Antoninho Valentini Departamento de Qui´mica
- 3.** Elaboration, characterization and study of a new hybrid chitosan/ceramic membrane for affinity membrane chromatography. Carlos Jesus Muvdi Nova, Delphine Paolucci-Jeanjean, Marie-Pierre Belleville, Mihail Barboiu, Matthieu Rivallin
- 4.** Copper(II) removal from polluted water with alumina/chitosan composite membranes. G.C. Steenkamp, K. Keizer, H.W.J.P. Neomagus, H.M. Krieg School for Chemistry and Biochemistry, Pofchefstroom
- 5.** Enriched fluoride sorption using alumina/chitosan composite Natrayasamy Viswanathan, S. Meenakshi
- 6.** <http://gym-falan.lar.sch.gr/activities/paper/paper02/pap02-olynsi.htm>
- 7.** http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/B1_Keramika_1.pdf
- 8.** <http://accuratus.com/alumox.html>
- 9.** <http://www.lrsm.upenn.edu/~frenchrh/download/9802alokk.pdf>
(Optical Properties of Aluminum Oxide: Determined from Vacuum Ultraviolet and Electron Energy-Loss Spectroscopies Roger H. French, Harald Müllejans, and David J. Jones)
- 10.** J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perotta, and A. Navrotsky, Science 277, 788 (1997).
- 11.** I. Levin and D. Brandon, J. Am. Ceram. Soc. 81, 1995 (1998).
- 12.** W.H. Gitzen, Alumina as a ceramic material (The American Ceramic Society, Westerville, 1970), p. 17.
- 13.** R.-S. Zhou and R.L. Snyder, Acta. Cryst. B 47, 617 (1991).

- 14.** Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, and N.A. Koryabkina, *Catal. Today* 47, 51 (1999).
- 15** S.-D. Mo, Y.-N. Xu, and W.-Y. Ching, *J. Am. Ceram. Soc.* 80, 1193 (1997).
- 16.** Yuan, Zhuangdong (2007). "Study on the synthesis and catalyst oxidation properties of chitosan bound nickel(II) complexes." (PDF). *Journal of Agricultural and Food Chemistry (Huagong Shikan Zazhische)*
- 17.** Ιωάννης Δεληγιαννάκης Περιβάλλον και υλικά Φυσικοχημικές Αρχές & Εφαρμογές στην Τεχνολογία Αντιρρύπανσης ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ Αγρίνιο 2006
- 18.**http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf
- 19.** <http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/el/Adsorption>
- 20.** Θ. Κουϊμτζή, Κ.Ματη Αρχές τεχνολογίας Αντιρρύπανσης Εκδόσεις ΖΗΤΗ 1993
- 21.** Ιωάννης Δεληγιαννάκης Φυσικές Αρχές και Εφαρμογές στην τεχνολογία αντιρρύπανσης Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων Αγρίνιο 2006
- 22.** www.gly.uga.edu
- 23.** Hingston, F.J., in "Adsorption of inorganics at Solid-Liquid interfaces" (M. A. Anderson and A. J. Rubin, Eds.), Chap. 2 Ann Arbor Science Pub., Ann Arbor, Michigan, 1981
- 24.** Badruzzaman M, Westerhoff P, Knappe D.R.U. Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research* 2004, 38, 4002-4012.
- 25.** Θ.Κουϊμτζή Κ.Φυτιάνου Κ.Σαμαρά-Κωνσταντίνου Χημεία Περιβάλλοντος UNIVERSITY STUDIO PRESS Εκδόσεις Επιστημονικών Βιβλίων και Περιοδικών Θεσσαλονίκη 1998
- 26.** O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino, E. Mentasti (2008), Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite Naiya Tarun Kumar, Ashim Kumar Bhattacharya, Sudip Kumar Das, Adsorption of

Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina, *Journal of Colloid and Interface Science* 333 (2009)

27. <http://www.deyap.gr/environment/anorgana.pdf>

28. <http://www2.ucy.ac.cy/~chpgsc/meletes/Particle%20Size%20Effect.pdf>

29. Λυκουργιώτη, Α.Σ., "Εισαγωγή στην Κατάλυση Επαφής", Τόμος 1, Εκδόσεις Α. Σταμούλη (1987).

30. Geus, J.W, "Preparation of Catalysts III" (Eds: Poncelet, G., Grange, P., and Jacobs, P.A.) Elsevier, Amsterdam, 1 (1983).

31. Λυκουργιώτη, Α.Σ., "Παρασκευή Στηριζόμενων Καταλυτών", Πανεπιστήμιο Πατρών (2001).

32. Hermans, L.A.M., and Geus, J.W, "Preparation of Catalysts II" (Eds: Poncelet, G., Grange, P., and Jacobs, P.A.) Elsevier, Amsterdam, 311 (1979).

33. Kittel, C., "Elementary Solid State Physics: A Short Course", Wiley Editions, New York (1962).

34. Cullity, B.D., "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wiley Editions, Reading (1978).

35. Fagherazzi, G., Benedetti, A., Martorama, A., Guiliano, D., and Deganello, G., *Catal. Lett.* 6, 263 (1990).

36. Kunimori, K., Wakasugi, T., Hu, Z., Oyanagi, H., Imal, M., Asano, H., and Uchijima, T., *Catal. Lett.* 7, 337 (1990).

37. Cohen, J.B., *Ultramicroscopy* 34, 41 (1990).

38. Van Hardeveld, R., and Hartog, F., *Adv. Catal.* 22, 75 (1972).

39. <http://www2.ucy.ac.cy/~chpgsc/meletes/Particle%20Size%20Effect.pdf>

40. Ιωάννης Δελγιαννάκης, Δήμητρα Χελά, Ενόργανη Περιβαλλοντική Ανάλυση, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων Ιωάννινα 2007

- 41.** <http://www.chemistry.uoc.gr/spergantis/%C5%C5%D7/Seminar%20slides%20in%20black%20and%20white%20SP.pdf>
- 42.** D'Amore, J.J., Al-Abed, S.R., Scheckel, K.G. and Ryan, J.A. (2005) Methods for speciation of metals in soils: a review, *Journal of Environmental Quality*, 34, 1707-1745. (βλ. Ιστοσελίδα eclass)
- 43.** Li, X. and Thornton, I. (2001) Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry*, 16, 1693-1706. (βλ. ιστοσελίδα eclass)
- 44.** Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) *Geochemistry in Mineral Exploration*, Academic Press, London. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ)
- 45.** Siegel, F. (2002) *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*, Springer-Verlag, Berlin. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ)
- 46.** Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- 47.** Vutchkov, M., Lalor, G. and Macko, S. (2005) Inorganic and organic geochemistry techniques, In: *Essentials of Medical Geology*, O. Selinus et al. (Eds), Elsevier Academic, Press, Amsterdam.
- 48.** Welz, B. and Sperling, M. (1999) *Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim. (βιβλιοθήκη Βιολογίας, Χημείας)
- 49.** Δημητριάδης, Α. (συντάκτης) (1999) Γεωχημικός Άτλας της αστικής περιοχής του Λαυρίου για περιβαλλοντική προστασία και σχεδιασμό: Ερμηνευτικό κείμενο, Αδημοσίευτη Έκθεση, Ι.Γ.Μ.Ε., Αθήνα, Τόμος 1, σελ.365. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ)
- 50.** Πλακάκη, Α. (2006) Μελέτη κινητικότητας δυνητικά τοξικών στοιχείων σε επιφανειακά εδάφη του Στρατωνίου Χαλκιδικής. Διπλωματική Εργασία ΠΜΣ Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Γεωλογία, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Αθήνα. (βιβλιοθήκη Γεωλογίας ΕΚΠΑ)
- 51.** ΚΕΡΑΜΙΚΑ Α. ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ ΑΘΗΝΑ 2006

- 52.** http://www.efe.org.gr/files/demetzos_30_3_2011.pdf
- 53.** <http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/712/1.pdf>
- 54.** Studies on synthesis of alumina and titania nanopowders through sol-gel method E. Tsioutsioulikli, A. Tsetsekou
- 55.** Fabrication of porous alumina ceramics from powder mixtures with sol-gel derived nanometer alumina: Effect of mixing method A. Kritikaki , A. Tsetsekou
- 56.** http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C03_Cr.htm
- 57.** M N V Prasad, Heavy Metal Stress in Plants, from biomolecules to ecosystems, Second Edition page 88