



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και

Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

Πράσινη Σύνθεση Νανοσωματιδίων Αργύρου
Και Μελέτη Της Αποτελεσματικότητας Τους
Έναντι Σε Φυτοπαθογόνα Και Της
Συμπεριφοράς Του Σε Πορώδη Μέσα.

Πράσινη Σύνθεση Νανοσωματιδίων Αργύρου Και Μελέτη Της Αποτελεσματικότητας Τους Έναντι Σε Φυτοπαθογόνα Και Της Συμπεριφοράς Του Σε Πορώδη Μέσα

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΔΗΜΗΤΡΑΣ-ΜΑΡΙΑΣ ΚΡΙΜΠΑΛΗ

Όροι Χρήσης και Δήλωση Ευθύνης

Η παρούσα εργασία προστατεύεται από πνευματικά δικαιώματα. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση ή διανομή του συνόλου ή μέρους αυτής για εμπορικούς σκοπούς, χωρίς την προηγούμενη έγγραφη άδεια του συγγραφέα.

Η αναπαραγωγή, αποθήκευση ή διανομή για μη κερδοσκοπικούς σκοπούς –όπως η εκπαιδευτική ή ερευνητική χρήση– επιτρέπεται, υπό την προϋπόθεση της σαφούς αναφοράς στην πηγή προέλευσης.

Για κάθε άλλο σκοπό χρήσης, απαιτείται επικοινωνία με τον συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που διατυπώνονται στην εργασία εκφράζουν αποκλειστικά τον συγγραφέα και δεν απηχούν κατ' ανάγκην τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΧΡΥΣΙΚΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)

ΜΑΛΑΝΔΡΑΚΗΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ

ΓΚΙΚΑΣ ΠΕΤΡΟΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, με τίτλο «Πράσινη Σύνθεση Νανοσωματιδίων Αργύρου και Μελέτη της Αποτελεσματικότητάς τους έναντι Φυτοπαθογόνων και της Συμπεριφοράς τους σε Πορώδη Μέσα», εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2024-2025, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Κωνσταντίνου Β. Χρυσικόπουλου.

Με την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε εκείνους που συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην πραγματοποίησή της.

Πρώτα απ' όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα, καθώς και για τη συνεχή καθοδήγηση σε όλα τα στάδια της εκπόνησης της εργασίας.

Θερμά ευχαριστώ στον κ. Αναστάσιο Μαλανδράκη, Ε.ΔΙ.Π. του Τμήματος ΧΗΜΗΠΕΡ, για την πολύτιμη συμβολή του, τις εύστοχες παρατηρήσεις και την αμέριστη υποστήριξή του – τόσο επιστημονική όσο και ανθρώπινη.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κ. Ροίκα Σαρίκα, υπεύθυνη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Περιβάλλοντος, για την άψογη συνεργασία και τη συνεχή βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια της εργαστηριακής διαδικασίας.

Ευχαριστώ θερμά τη φίλη μου, Ανθή Ζερβάκη, για τις όμορφες στιγμές που μοιραστήκαμε καθ' όλη τη διάρκεια των φοιτητικών μας χρόνων, καθώς και τις φίλες μου Ιωάννα Π., Μαρία Α. και Άρτεμις Α. καθώς όλες στάθηκαν δίπλα μου με αγάπη, ενθάρρυνση και στήριξη στα δύσκολα στάδια της διαδρομής. Η υποστήριξή τους ήταν για μένα ανεκτίμητη.

Ευχαριστώ από καρδιάς τον Τριαντάφυλλο, για τη συντροφιά, την ενθάρρυνση, την αγάπη και τη συνεχή ψυχολογική υποστήριξη.

Δε ξεχνώ τον Ντάρσι μου!!!

Τέλος, εκφράζω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, Ιωάννη και Μαργαρίτα, για την αμέριστη υπομονή, την κατανόηση και την αγάπη τους. Χάρη στη στήριξή τους μπόρεσα να φτάσω ως εδώ.

Η εργασία αυτή αποτελεί το αποτέλεσμα συλλογικής προσπάθειας και είναι αφιερωμένη σε εκείνους όσους πίστεψαν σε μένα.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	8
ABSTRACT	9
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
2.ΠΡΑΣΙΝΗ ΣΥΝΘΕΣΗ.....	12
3. ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	14
3.1.ΟΡΙΣΜΟΣ.....	14
3.1.1. Εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στη γεωργία	15
3.1.2. ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΩΣ ΦΟΡΕΙΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ.....	16
3.1.3. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΣΤΟ ΝΕΡΟ	17
3.2.ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	17
3.2.1. ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΡΓΥΡΟΥ	18
4.ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ	20
4.1.BOSCALID	20
4.2Υδροξείδιο του χαλκού $\text{Cu}(\text{OH})_2$	21
5. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	22
5.1 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	22
5.1.1 ΦΥΣΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	22
5.1.2 Χημική Προσρόφηση.....	22
5.1.3 ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ	23
5.2 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	23
5.3. ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ	24
6.ΦΥΤΟΠΑΘΟΓΟΝΟΙ ΜΥΚΗΤΕΣ	25
6.1. Ο μύκητας <i>Alternaria- alternata</i>	26
6.2. Ο μύκητας <i>Botrytis cinerea</i>	27
6.3. Ο μύκητας <i>monilia fructicola</i>	28
6.4. Ο μύκητας <i>Colletotrichum gloeosporioides</i>	29
6.5. Μύκητες του γένους <i>Penicillium spp.</i>	30
7.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	31
7.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΑ-ΥΛΙΚΑ	31
7.1.1.ΝΙΤΡΙΚΟΣ ΑΡΓΥΡΟΣ	31
7.1.2.ΧΥΜΟΣ ΡΟΔΙ.....	32

7.1.3. BOSCALID(50%).....	32
7.1.4. ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟΣ.....	33
7.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	33
7.2.1. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ	33
7.2.2. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΦΙΑΛΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗΛΗΣ	34
7.2.3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΡΑΣΙΝΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ(GAg - NPs).....	34
7.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ	36
7.3.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ GAg -NPs ΚΑΙ BOSCALID.....	38
7.3.2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ GAg-NPS ΚΑΙ BOSCALID ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ	39
7.4.ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ.....	39
7.5.ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΥΚΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	42
7.5.1.ΜΥΚΗΤΙΑΚΑ ΣΤΕΛΕΧΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ	42
7.5.2ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗΣ	42
7.5.3.ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΜΒΟΛΙΑΣΜΟΥ	43
7.5.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΥΚΗΤΟΤΟΞΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ.....	43
8.ΛΟΓΙΣΜΙΚΑ.....	44
8.1.ColloidFit	44
8.2.Igor Pro	44
9.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	45
9.1.ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ	45
9.1.1.ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ GAg-NPs	45
9.1.2.ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ BOSCALID	46
9.2.ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΈΡΓΟΥ GAg-NPS ΚΑΙ BOSCALID.....	47
9.3.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ BOSCALID	53
9.3.1.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΟΥΣ ΠΙΝΑΚΕΣ ΜΕ ΤΑ ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ BOSCALID	54
9.4.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ	55
9.4.1.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ BOSCALID ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ.....	55
9.4.2.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ BOSCALID ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ pH	57
9.4.3.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ BOSCALID ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥ	59

9.5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΈΡΓΟΥ GAg -NPs ΚΑΙ BOSCALID	61
9.6.ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ GAg-NPs , BOSCALID ΚΑΙ ΑΜΜΟΥ	62
9.6.1.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ BOSCALID ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ	67
9.7.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ.....	69
9.7.1.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ BOSCALID ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ	69
9.7.2.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ BOSCALID ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΡΗ....	72
9.7.3.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ BOSCALID ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥ	74
9.8.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ.....	77
9.9.ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΤΗΛΗΣ	78
9.9.1.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΡΗ ΣΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ GAg -NPS	82
9.9.2.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΡΗ ΣΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ BOSCALID	86
9.9.3.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ BOSCALID-GAg-NPS (M)....	91
9.10.ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ	92
10.ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΥΚΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ	94
10.1.ΜΥΚΗΤΟΤΟΞΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ GAg -NPs ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 75-100-150 PPM.....	94
10.2.Ανάλυση της Αντιμυκητιακής Δράσης του GAg -NPs (100ppm),AgNPs(80ppm) και Cu(OH) ₂ (100ppm) και σύγκριση των αποτελεσμάτων τους	97
10.3.Σύγκριση της μυκητοτοξικής δράσης του Cu(OH) ₂ (100ppm) και του GAg-NPs (100ppm)	99
10.4. ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΥΚΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ	100
11.ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	102
12.ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	104
13.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	105
13.1.Ελληνική Βιβλιογραφία	105

13.2.Διεθνής Βιβλιογραφία	105
13.3. Διαδικτυακές Πηγές	106

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στη σύνθεση και ολοκληρωμένη αξιολόγηση του καινοτόμου φυτοπροστατευτικού σκευάσματος GAg-NPs, το οποίο προέρχεται από πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου (AgNPs) με χρήση χυμού από ρόδι και μυκητοκτόνου. Το GAg-NPs αξιολογήθηκε ως αντιμυκητιακός παράγοντας ενώ μελετήθηκε και η συμπεριφορά του σε πορώδη μέσα τόσο απουσία όσο και παρουσία του φυτοφαρμάκου Boscalid.

Πειράματα batch, απουσία χαλαζιακής άμμου, ανέδειξαν την ικανότητα του GAg-NPs να δεσμεύει αποτελεσματικά το Boscalid, με τη μέγιστη προσροφητική απόδοση να παρατηρείται σε pH 6 και ιοντική ισχύ 50 mM. Αντιθέτως, τα πειράματα batch, παρουσία χαλαζιακής άμμου έχουν μέγιστη απόδοση προσρόφησης σε pH 8 και ιοντική ισχύ 100. Τέλος, όσον αφορά τα πειράματα στήλης προσρόφησης, η απόδοση είναι μέγιστη σε όξινο pH (4) τόσο για το GAg-NPs όσο και για το Boscalid, ενώ η συμμεταφορά αυτών είναι βέλτιστη σε όξινο και ουδέτερο pH (4–6). Η κινητική ανάλυση έδειξε ότι η προσρόφηση ακολουθεί μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.

Παράλληλα, τα αποτελέσματα των βιοδοκιμών ανέδειξαν ισχυρή μυκητοτοξική δράση του GAg-NPS έναντι σημαντικών φυτοπαθογόνων μυκήτων, όπως οι *Botrytis cinerea*, *Alternaria alternata*, *Monilia spp.* και *Penicillium spp* με πλήρη παρεμπόδιση της μυκηλιακής τους ανάπτυξης (100%) σε συγκεντρώσεις 100–150 ppm. Η αποτελεσματικότητα των GAg-NPs υπερέβη εκείνη των χημικά συντεθειμένων AgNPs και του συμβατικού μυκητοκτόνου που περιείχε υδροξείδιο του χαλκού ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), αναδεικνύοντας τη συνεργιστική δράση των βιοδραστικών του συστατικών.

Η διττή λειτουργικότητα των GAg-NPs –ως αντιμυκητιακό και προσροφητικό υλικό– το καθιστά μια υποσχόμενη και περιβαλλοντικά βιώσιμη λύση για εφαρμογές στη βιολογική φυτοπροστασία και στην απορρύπανση υδατικών συστημάτων. Η χρήση ανανεώσιμων φυσικών πόρων και η αποφυγή τοξικών χημικών κατά τη σύνθεσή τους ενισχύουν την ευθυγράμμισή τους με τις αρχές της πράσινης χημείας και της βιώσιμης γεωργίας.

ABSTRACT

This study focuses on the synthesis and comprehensive evaluation of the innovative plant protection formulation GAg -NPs , developed through the green synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) using pomegranate juice and a fungicide as reducing and capping agents. GAg -NPs were evaluated both as an antifungal agent and as an adsorbent material for the removal of the pesticide Boscalid from aqueous environments.

Batch adsorption experiments conducted in the absence of quartz sand demonstrated the high affinity of GAg-NPs for Boscalid, with maximum adsorption efficiency observed at pH 6 and an ionic strength of 50 mM. Conversely, in the presence of quartz sand, optimal adsorption was recorded at pH 8 and an ionic strength of 100 mM. In column adsorption experiments, both GAg-NPs and Boscalid exhibited the highest retention under acidic conditions (pH 4), while their co-transport was most efficient within the pH range of 4 to 6. Kinetic modeling revealed that the adsorption process is best described by a pseudo-second-order kinetic model.

Additionally, antifungal assays revealed a strong inhibitory activity of GAg -NPs against key phytopathogenic fungi such as *Botrytis cinerea*, *Alternaria alternata*, and *Monilia spp.*, achieving complete growth inhibition (100%) at concentrations ranging from 100 to 150 ppm. GAg-NPs exhibited superior efficacy in controlling the above pathogens compared to both chemically synthesized AgNPs and conventional copper hydroxide [Cu(OH)₂], confirming the synergistic action of its bioactive components.

The dual functionality of GAg-NPS —both as an antifungal agent and an efficient adsorbent—renders it a promising and environmentally sustainable solution for applications in biological crop protection and water remediation. Their synthesis using renewable natural resources and thus avoiding toxic chemicals align with the principles of green chemistry and sustainable agriculture.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παγκόσμια υδατική κρίση, η οποία επιδεινώνεται συνεχώς από τη ρύπανση που προκαλείται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, αποτελεί μία από τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές προκλήσεις της εποχής μας (UNESCO, 2003). Βιομηχανικές εκροές, γεωργικά απόβλητα και αστικά λύματα συμβάλλουν καθοριστικά στην υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων, οδηγώντας στη συσσώρευση τοξικών ουσιών, όπως βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων, στους φυσικούς αποδέκτες (Hammer, 1986· Kahlown & Majeed, 2003· Ullah et al., 2009· Vakondios et al., 2014). Τα βαρέα μέταλλα, όπως ο υδράργυρος, το χρώμιο, ο μόλυβδος και το κάδμιο, εμφανίζουν υψηλή βιοσυσσώρευση και τοξικότητα ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, προκαλώντας σοβαρές επιπτώσεις τόσο στους υδρόβιους οργανισμούς όσο και στην ανθρώπινη υγεία (Li & Zhang, 1999).

Η ανάπτυξη αποδοτικών και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών καθαρισμού των υδάτων καθίσταται, επομένως, επιτακτική, ιδίως σε αναπτυσσόμενες περιοχές όπου μεγάλος όγκος λυμάτων απορρίπτεται ανεπεξέργαστος (UNESCO, 2003· Ullah et al., 2009). Σε αυτό το πλαίσιο, η μέθοδος της προσρόφησης έχει προσελκύσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς συνδυάζει υψηλή αποδοτικότητα ρύπων, χαμηλό κόστος και ευκολία εφαρμογής, υπερτερώντας έναντι άλλων τεχνικών όπως η χημική καταβύθιση και η νανοδιήθηση (Mueller et al., 2008· Batley et al., 2013· Xie et al., 2015). Παράγοντες όπως το pH, η συγκέντρωση του ρύπου και τα χαρακτηριστικά του προσροφητικού μέσου επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης, καθιστώντας απαραίτητη τη συστηματική μελέτη των συνθηκών λειτουργίας (Malandrakis et al., 2022· Stefanarou et al., 2023).

Παράλληλα, στο πλαίσιο της πράσινης χημείας, η σύνθεση νανοσωματιδίων με βιώσιμες μεθόδους αποκτά ολοένα και μεγαλύτερη σημασία (Ξένου, 2022· Μαλανδράκης, 2024). Η τάση αυτή στοχεύει στην αντικατάσταση τοξικών και δαπανηρών αντιδραστηρίων με ήπιες, οικολογικές διαδικασίες, συμβάλλοντας στη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης και του περιβαλλοντικού αποτυπώματος (Stefanarou et al., 2023). Ειδικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση φυτικών εκχυλισμάτων ως αναγωγικών και σταθεροποιητικών παραγόντων στη σύνθεση νανοσωματιδίων (Abdelbasset et al., 2010), προσφέροντας μια ανανεώσιμη, μη τοξική και οικονομικά αποδοτική εναλλακτική λύση. Πρόσφατες μελέτες έχουν αναδείξει τη δυνατότητα αξιοποίησης φυτικών εκχυλισμάτων, όπως αυτά από ρόδι, ιβίσκο, παντζάρι και κάνναβη, για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου (AgNPs) (Aider, 2010· Malandrakis et al., 2022).

Η νανοτεχνολογία, ένας ραγδαία αναπτυσσόμενος κλάδος της σύγχρονης επιστήμης, βρίσκει εφαρμογές σε τομείς όπως η βιοϊατρική, η φαρμακευτική, η βιοτεχνολογία, η κατάλυση και τα προηγμένα υλικά (Χρυσικόπουλος, 2020· Malandrakis et al., 2022· European Commission, 2022). Τα νανοσωματίδια, λόγω του μικροσκοπικού μεγέθους τους, εμφανίζουν μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως βελτιωμένη ηλεκτρική, οπτική, μαγνητική και μηχανική συμπεριφορά (Malandrakis et al., 2022), επιτρέποντας την ανάπτυξη καινοτόμων εφαρμογών (Stefanarou et al., 2023). Παρά τα πλεονεκτήματα αυτά, η χρήση τους εγείρει ανησυχίες για τις πιθανές επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και στους ζωντανούς οργανισμούς (Χρυσικόπουλος, 2020), γεγονός που ενισχύει την ανάγκη για φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους σύνθεσης.

Μεταξύ των νανοσωματιδίων, τα νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs) ξεχωρίζουν λόγω των εξαιρετικών αντιμικροβιακών, αντιιικών, αντιμυκητιακών και αντιφλεγμονωδών ιδιοτήτων τους (Malandrakis et al., 2022· Abdelbasset et al., 2010). Η ευρεία χρήση τους σε ιατρικές συσκευές, φαρμακευτικά προϊόντα, συστήματα απολύμανσης νερού, υφάσματα και τρόφιμα αναδεικνύει την πολυλειτουργικότητά τους (Malandrakis et al., 2020). Επιπλέον, τα AgNPs χαρακτηρίζονται από υψηλή θερμική σταθερότητα, χαμηλή πτητικότητα και μειωμένη τοξικότητα προς τα ανθρώπινα κύτταρα, ενισχύοντας τη χρησιμότητά τους σε βιοϊατρικές και βιοτεχνολογικές εφαρμογές (Stefanarou et al., 2023).

Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με χρήση εκχυλίσματος χυμού ροδιού και μυκητοκτόνου ως αναγωγικά μέσα. Ο συνδυασμός αυτών των δύο παραμέτρων προσφέρει μια καινοτόμο, βιοσυμβατή και περιβαλλοντικά ασφαλή προσέγγιση για την «παραγωγή» νανοσωματιδίων αργύρου (GAg-NPs). Τα νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν αξιολογούνται ως προς τη σταθερότητα, το μέγεθος και την αντιμικροβιακή τους δράση (Malandrakis et al., 2022).

Επιπλέον, η παρούσα εργασία επεκτείνεται στη μελέτη της αποτελεσματικότητας των AgNPs έναντι φυτοπαθογόνων μυκήτων, συγκεκριμένα των *Alternaria alternata*, *Monilia* sp., *Penicillium* sp., *Botrytis cinerea* και *Colletotrichum gloeosporioides* (Malandrakis et al., 2022· Stefanarou et al., 2023). Συγκρίνονται τα αποτελέσματα της δράσης των GAg-NPs με εκείνα των συμβατικών AgNPs και του μυκητοκτόνου $\text{Cu}(\text{OH})_2$, με στόχο την αξιολόγηση της δυνατότητας υποκατάστασης των παραδοσιακών φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων.

Τα αποτελέσματα της μελέτης είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά, επιβεβαιώνοντας αφενός τη δυνατότητα πράσινης σύνθεσης AgNPs υπό βέλτιστες συνθήκες (Ξένου, 2022), και αφετέρου την ισχυρή μυκητοκτόνο

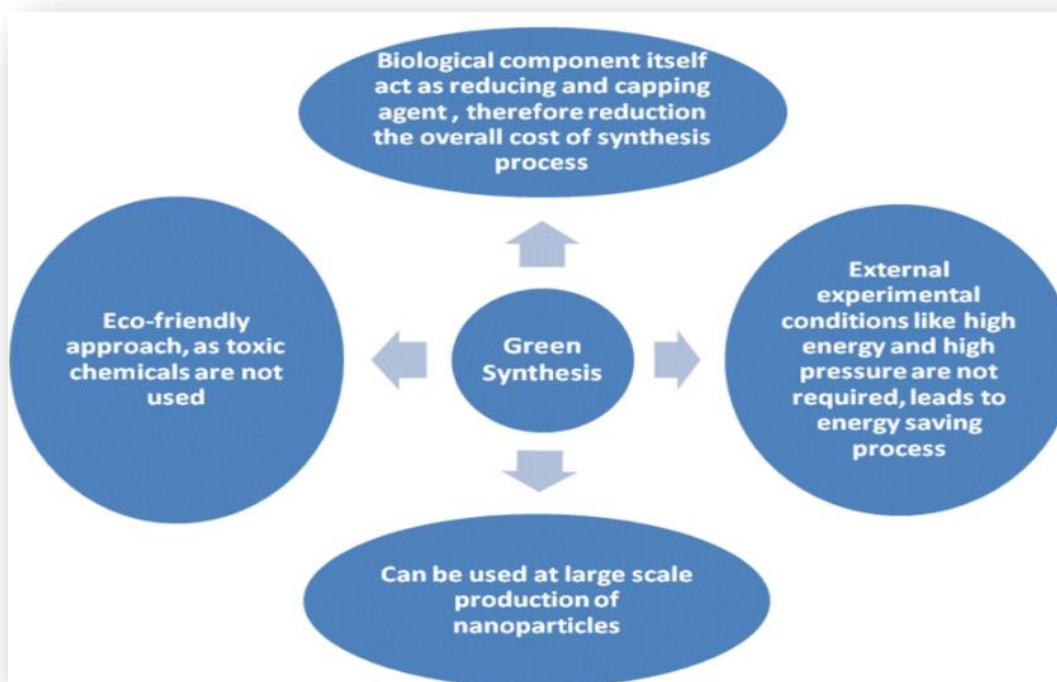
δράση τους έναντι σημαντικών φυτοπαθογόνων ειδών (Stefanarou et al., 2023).

Τέλος, ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη διερεύνηση της κινητικότητας και της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς των νανοσωματιδίων αργύρου, του boscavid και της συμμεταφοράς τους στο έδαφος, μέσω της εφαρμογής πειραμάτων στήλης (column) και πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch). Η πειραματική προσέγγιση αποσκοπεί στην αποτίμηση της μεταφοράς κατά μήκος του εδαφικού προφίλ υπό συνθήκες που προσομοιώνουν πραγματικά σενάρια επιφανειακής εφαρμογής χημικών. Μέσω των πειραμάτων στήλης αξιολογείται ο ρυθμός εκρόφησης του φυτοφαρμάκου υπό συνεχή διαβροχή, παρέχοντας στοιχεία για τον δυνητικό κίνδυνο έκπλυσής του προς τους υπόγειους υδάτινους πόρους. Όσον αφορά τα πειράματα batch παρέχουν κρίσιμες πληροφορίες για την προσροφητική ικανότητα του εδάφους και των νανοσωματιδίων αργύρου έναντι του boscavid, καθώς και για τις πιθανές αλληλεπιδράσεις τους, διερευνώντας το φαινόμενο της συμμεταφοράς μέσω σχηματισμού σύμπλοκων ή επιφανειακής συν-προσρόφησης. Τα αποτελέσματα αναδεικνύουν τη σημασία των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους, του pH, της οργανικής ύλης και των επιφανειακών χαρακτηριστικών των GAgNPs στην κινητικότητα του boscavid, υπογραμμίζοντας την ανάγκη περαιτέρω μελέτης των μηχανισμών που διέπουν τη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων σε πολυπαραγοντικά περιβάλλοντα.

2. ΠΡΑΣΙΝΗ ΣΥΝΘΕΣΗ

Η Πράσινη Χημεία καθιερώθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 2000 από τους Anastas και Warner, οι οποίοι διατύπωσαν τις 12 Αρχές της, με στόχο τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων μέσω της ανάπτυξης ασφαλέστερων και πιο βιώσιμων χημικών διεργασιών (Χρυσικόπουλος, 2020; Ξένου, 2022). Οι αρχές αυτές περιλαμβάνουν την αποτροπή της παραγωγής αποβλήτων, τη χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών, τη βελτιστοποίηση της ενεργειακής απόδοσης μέσω της επιλογής μη τοξικών διαλυτών και καταλυτών.

Η Πράσινη Χημεία έχει αναδειχθεί ως ένας θεμελιώδης άξονας για τη Βιώσιμη Ανάπτυξη, με πλήθος ερευνητικών μελετών να επικεντρώνονται σε αυτήν την προσέγγιση την τελευταία δεκαετία (Stefanarou et al., 2023). Η αειφόρος ανάπτυξη ορίζεται ως η διαδικασία που ικανοποιεί τις ανάγκες του παρόντος χωρίς να διακυβεύεται η δυνατότητα των μελλοντικών γενεών να ανταποκριθούν στις δικές τους ανάγκες. Η σημασία της είναι ιδιαίτερα έντονη σε τομείς που βασίζονται στη χημεία, καθώς σχετίζεται άμεσα με τη διαχείριση της ρύπανσης και την ορθολογική χρήση των φυσικών πόρων.



Εικόνα1: Η διαδικασία της πράσινης σύνθεσης νανοσωματιδίων

Στο πλαίσιο της πράσινης σύνθεσης νανοσωματιδίων (NPs), τρεις παράγοντες θεωρούνται κρίσιμοι: η επιλογή ενός φιλικού προς το περιβάλλον διαλύτη (όπως το νερό, η αιθανόλη ή τα μείγματά τους), η χρήση ενός μη τοξικού αναγωγικού παράγοντα και η εφαρμογή μιας ασφαλούς ουσίας για τη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων (Malandrakis et al., 2022). Οι συμβατικές συνθετικές μέθοδοι περιλαμβάνουν φυσικές, χημικές και βιοσυνθετικές προσεγγίσεις, με τις χημικές διεργασίες να θεωρούνται συχνά μη βιώσιμες λόγω του υψηλού κόστους και της χρήσης τοξικών και επικίνδυνων ουσιών που συνεπάγονται περιβαλλοντικούς κινδύνους.

Αντίθετα, η πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων αποτελεί μια βιοσυμβατή, ασφαλή και περιβαλλοντικά φιλική μέθοδο, η οποία εφαρμόζεται ευρέως σε διάφορους τομείς, συμπεριλαμβανομένων των βιοϊατρικών εφαρμογών (Stefanarou et al., 2023). Βιολογικοί παράγοντες, όπως μύκητες, φύκη, βακτήρια και φυτά, έχουν αξιοποιηθεί για την παραγωγή νανοσωματιδίων, με τα φυτικά συστατικά—όπως τα φύλλα, οι καρποί, οι ρίζες, οι μίσχοι και οι σπόροι—να αποτελούν την πλέον διαδεδομένη πρώτη ύλη για τη σύνθεση τους (Abdelbasset et al., 2010).

Το 2012, οι Gałuszka et al. διέυρυναν το πλαίσιο της Πράσινης Χημείας, εισάγοντας την έννοια της Πράσινης Αναλυτικής Χημείας (Χρυσικόπουλος, 2020). Η εν λόγω προσέγγιση δίνει έμφαση στη μείωση των αποβλήτων, τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης και την ελαχιστοποίηση της χρήσης τοξικών ουσιών στις αναλυτικές διαδικασίες.

Ένας σημαντικός άξονας της Πράσινης Χημείας είναι η αξιοποίηση γεωργικών αποβλήτων ως αναγωγικών παραγόντων, γεγονός που περιορίζει την ανάγκη χρήσης συμβατικών, ενδεχομένως τοξικών αντιδραστηρίων (Μαλανδράκης, 2024). Παράλληλα, η σύνθεση νανοϋλικών μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση νερού ως διαλύτη, ιδίως υπό υπερκρίσιμες συνθήκες, καθώς και με την αξιοποίηση εναλλακτικών διαλυτών, όπως η αιθανόλη και το διοξείδιο του άνθρακα (Stefanarou et al., 2023).

Η πράσινη σύνθεση νανοϋλικών αποτελεί θεμελιώδη στόχο για τη μείωση των περιβαλλοντικών και τοξικολογικών επιπτώσεων, προάγοντας τη χρήση βιώσιμων πρώτων υλών και ενεργειακά αποδοτικών μεθόδων (Malandrakis, 2022). Ο όρος «πράσινη νανοτεχνολογία» αναφέρεται στην αξιοποίηση φυσικών πόρων με σκοπό τη μείωση των αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, την προστασία της ανθρώπινης υγείας και τη μείωση του οικονομικού κόστους που σχετίζεται με την παραγωγή νανοσωματιδίων. Ο τομέας αυτός περιλαμβάνει βιολογικές διεργασίες που διευκολύνουν τη σύνθεση, τον χειρισμό και την εφαρμογή νανοϋλικών, παρέχοντας οικονομικά αποδοτικές και απλοποιημένες μεθόδους παραγωγής από φυτικές πηγές (Malandrakis, 2022).

Τα φυτικά εκχυλίσματα περιέχουν ποικίλες φυτοχημικές ενώσεις, όπως αλκαλοειδή, τερπένια, σαπωνίνες, φαινόλες, αλκοόλες και πρωτεΐνες. Η απομόνωση αυτών των βιοδραστικών μορίων επιτρέπει τη ρύθμιση του μεγέθους και της μορφολογίας των νανοϋλικών, ενισχύοντας την εφαρμογή τους σε βιοϊατρικές και άλλες ερευνητικές δραστηριότητες.

3. ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

3.1. ΟΡΙΣΜΟΣ

Τα νανοσωματίδια (NPs), σύμφωνα με τον ορισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης, είναι σωματίδια με διαστάσεις που κυμαίνονται μεταξύ 1 και 100 νανομέτρων (nm) (European Commission, 2022). Το μέγεθός τους είναι συγκρίσιμο με αυτό βιολογικών μορίων, όπως οι ιοί, το DNA και οι πρωτεΐνες, ενώ τα μικροσωματίδια αντιστοιχούν σε μεγαλύτερες δομές όπως τα κύτταρα και τα οργανίδια. Η σμίκρυνση του μεγέθους σε νανοκλίμακα προσδίδει μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως αυξημένη ειδική επιφάνεια, υψηλή αντιδραστικότητα, θερμική σταθερότητα (Χρυσικόπουλος, 2020) και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Αυτά τα χαρακτηριστικά ενισχύουν τις εφαρμογές των νανοϋλικών, αλλά ταυτόχρονα δημιουργούν προκλήσεις στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς και της τοξικότητάς τους.

Το 2022, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή αναθεώρησε τον ορισμό των νανοϋλικών, επιδιώκοντας την ενοποίηση των ρυθμιστικών πλαισίων (European Commission, 2022). Ο νέος ορισμός περιλαμβάνει φυσικά, τυχαία ή κατασκευασμένα υλικά, εφόσον τουλάχιστον το 50% των σωματιδίων τους

έχουν μία ή περισσότερες διαστάσεις μεταξύ 1–100 nm. Εξαιρέσεις ισχύουν για υλικά με πολύ χαμηλή ειδική επιφάνεια, ενώ λαμβάνονται υπόψη και οι ιδιαίτερες μορφές, όπως οι νανοράβδοι ή τα νανοφύλλα.

Η ταξινόμηση των νανოსωματιδίων βασίζεται στο υλικό, τις διαστάσεις και την προέλευσή τους. Υλικά όπως ο άνθρακας (π.χ. γραφένιο, νανοςωλήνες), ανόργανα μέταλλα και οξείδια (π.χ. Ag, Cu, ZnO, TiO₂), πολυμερή, και σύνθετα υλικά αποτελούν βασικές κατηγορίες (Malandrakis et al., 2022). Ανάλογα με τις διαστάσεις, τα νανοςωματίδια διακρίνονται σε 0D, 1D, 2D και 3D, ενώ ως προς την προέλευση διακρίνονται σε φυσικά, τυχαία και κατασκευασμένα.

3.1.1. Εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στη γεωργία

Η νανοτεχνολογία βρίσκει πλέον ευρεία εφαρμογή στη γεωργία, ενισχύοντας τη βιωσιμότητα της παραγωγής τροφίμων. Τα νανο-λιπάσματα επιτρέπουν τον ακριβή και αποδοτικό εφοδιασμό των φυτών με θρεπτικά στοιχεία, μειώνοντας τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Παράλληλα, τα νανοφυτοφάρμακα προσφέρουν στοχευμένη δράση με μειωμένη τοξικότητα (Stefanarou et al., 2023, περιορίζοντας την ανάγκη για συχνές εφαρμογές και ελαχιστοποιώντας την έκθεση των μη-στόχων οργανισμών.

Η χρήση νανοςωματιδίων στη φυτοπροστασία προσφέρει καινοτόμες λύσεις έναντι παθογόνων και παρασίτων. Τα μεταλλικά νανοςωματίδια, όπως του αργύρου, του χαλκού, του ψευδαργύρου και του διοξειδίου του τιτανίου, παρουσιάζουν έντονη αντιμικροβιακή, αντιμυκητιακή και αντιική δράση (Malandrakis et al., 2022). Ειδικά τα νανοςωματίδια αργύρου που παράγονται μέσω πράσινης σύνθεσης – χρησιμοποιώντας φυτικά εκχυλίσματα, βακτήρια ή μύκητες – έχουν αποδειχθεί εξαιρετικά αποτελεσματικά έναντι πλήθους παθογόνων, όπως τα *Alternaria alternata*, *Botrytis cinerea*.

Η νανοτεχνολογία συμβάλλει επίσης στη γεωργία ακριβείας, μέσω της χρήσης νανοαισθητήρων για την παρακολούθηση της φυτικής ανάπτυξης, της υγρασίας του εδάφους, της παρουσίας παθογόνων και της διάχυσης των αγροχημικών. Τέλος, τα νανοϋλικά χρησιμοποιούνται στην κατασκευή έξυπνων γεωργικών συστημάτων, ενισχύοντας τη βιωσιμότητα και την αποδοτικότητα της παραγωγής.

Συνοψίζοντας, τα νανοςωματίδια αποτελούν έναν ισχυρό σύμμαχο στη μετάβαση προς μία πιο πράσινη και στοχευμένη γεωργία. Η μοναδική τους σύσταση και οι πολυάριθμες εφαρμογές τους τα καθιστούν απαραίτητα εργαλεία για τη σύγχρονη φυτοπροστασία, με σημαντικά πλεονεκτήματα ως προς την αποτελεσματικότητα, τη μείωση της τοξικότητας και την προστασία του περιβάλλοντος.

3.1.2. NANOΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΩΣ ΦΟΡΕΙΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Η χρήση νανοσωματιδίων ως φορέων φυτοφαρμάκων αποτελεί μία από τις πλέον καινοτόμες εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στη γεωργία, επιτρέποντας την ελεγχόμενη απελευθέρωση δραστικών ουσιών, την αύξηση της σταθερότητάς τους και την επίτευξη στοχευμένης δράσης. Μεταξύ των πλέον μελετημένων νανοϋλικών περιλαμβάνονται *τα πυριτικά νανοσωματίδια*, τα οποία προστατεύουν τα δραστικά συστατικά από την υπεριώδη ακτινοβολία και προσφέρουν παρατεταμένη απελευθέρωση, ενισχύοντας ταυτόχρονα την αντοχή των φυτών σε περιβαλλοντικές καταπονήσεις· *τα στερεά λιπιδικά νανοσωματίδια*, τα οποία είναι κατάλληλα για την ενθυλάκωση λιποδιαλυτών ενώσεων χωρίς τη χρήση οργανικών διαλυτών, προσφέροντας ελεγχόμενη απελευθέρωση αν και με περιορισμένη ικανότητα φόρτωσης και σταθερότητα· και *τα στρωματωμένα διπλά υδροξείδια*, τα οποία παγιδεύουν μόρια δραστικών ουσιών μεταξύ των στρωμάτων τους και διασπώνται υπό όξινες συνθήκες, διευκολύνοντας τη στοχευμένη απελευθέρωση και ενδεχομένως ενισχύοντας τη διείσδυση στα φυτικά κύτταρα.

Η χρήση νανοφορέων συμβάλλει στην αντιμετώπιση προβλημάτων που σχετίζονται με τη χαμηλή διαλυτότητα ή πτητικότητα πολλών φυτοφαρμάκων, αυξάνοντας την αποτελεσματικότητα και μειώνοντας τις απώλειες λόγω απορροής ή έκπλυσης.

Ωστόσο, παρά τα σημαντικά τους πλεονεκτήματα, τα νανοφυτοφάρμακα ενέχουν κινδύνους για το περιβάλλον και τους μη στοχευόμενους οργανισμούς. Συγκριτικά με τα συμβατικά φυτοφάρμακα που περιέχουν την ίδια δραστική ουσία, τα νανοδιαμορφωμένα σκευάσματα παρουσιάζουν διαφοροποιημένη τοξικότητα και περιβαλλοντική συμπεριφορά, απαιτώντας ιδιαίτερη προσοχή. Η ενθυλάκωση δραστικών ουσιών σε νανοσωματίδια αυξάνει τη βιοδιαθεσιμότητα και την αποτελεσματικότητά τους (Χρυσικόπουλος, 2020), αλλά ενισχύει και τη δυνατότητα διείσδυσης σε μη στοχευόμενους οργανισμούς, οδηγώντας σε υψηλότερα επίπεδα οικοτοξικότητας. Πλήθος μελετών έχουν δείξει ότι τα νανοφυτοφάρμακα μπορεί να είναι έως και μία τάξη μεγέθους πιο τοξικά από τα αντίστοιχα συμβατικά, προκαλώντας θνησιμότητα σε υδρόβιους και άλλους οργανισμούς μη στόχους.

Η τύχη των νανοσωματιδίων στο έδαφος αποτελεί κρίσιμη παράμετρο στην εκτίμηση του περιβαλλοντικού κινδύνου. Μετασχηματισμοί που υφίστανται τα νανοσωματίδια κατά την παραμονή τους στο έδαφος, όπως έχει καταγραφεί για τα νανοσωματίδια αργύρου υπό την παρουσία οργανικής ύλης, μπορούν να αυξήσουν περαιτέρω την τοξικότητά τους. Η οργανική ύλη επηρεάζει σημαντικά τη βιοδιαθεσιμότητα (Ξένου, 2022), την κινητικότητα και την τοξικότητα των νανοσωματιδίων, γεγονός που επιδρά άμεσα στη συμπεριφορά τους στο έδαφος.

Τέλος, η παρατεταμένη χρήση νανοφυτοφαρμάκων αναμένεται να οδηγήσει σε σωρευτική αύξηση της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων στο έδαφος, γεγονός που καθιστά επιτακτική την ανάγκη ανάπτυξης ολοκληρωμένων στρατηγικών εκτίμησης και διαχείρισης του περιβαλλοντικού κινδύνου, λαμβάνοντας υπόψη όλα τα συστατικά του νανοφυτοφαρμάκου και όχι μόνο τη δραστική ουσία.

3.1.3. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΝΑΝΟΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Η χρήση νανοφυτοφαρμάκων στο έδαφος μπορεί να μειώσει τον κίνδυνο υπολειμμάτων σε σχέση με τα παραδοσιακά φυτοφάρμακα. Ωστόσο, τα νανοφυτοφάρμακα έχουν αυξημένη τάση να εξατμίζονται και να διαχέονται στην ατμόσφαιρα, όπου μπορούν να μεταφερθούν μέσω της βροχόπτωσης στο ευρύτερο περιβάλλον (Malandrakis et al., 2020). Συνεπώς, ο πιθανός κίνδυνος των νανοφυτοφαρμάκων για την ποιότητα του αέρα και τη βιολογική υγεία δεν πρέπει να υποτιμάται. Εκτός από την πτητικότητα, η άμεση έκλυση σωματιδίων νανοφυτοφαρμάκων στον αέρα αποτελεί επίσης σημαντικό δρόμο έκθεσης. Επιπλέον, μη αποδομήσιμα νανοφυτοφάρμακα που καταλήγουν σε υδάτινα σώματα μπορούν να επιβαρύνουν σημαντικά τα υδάτινα οικοσυστήματα, προκαλώντας βλάβες όχι μόνο στους στοχευμένους οργανισμούς αλλά και σε ωφέλιμους ή μη-στοχευμένους υδρόβιους οργανισμούς, με αποτέλεσμα τη διατάραξη της οικολογικής ισορροπίας (Stefanarou et al., 2023).

3.2. ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Η συμβατική χημική φυτοπροστασία μέσω συνθετικών μυκητοκτόνων, αν και αποτελεσματική και οικονομική, αντιμετωπίζει σοβαρά προβλήματα λόγω αυξημένης ανθεκτικότητας παθογόνων και αυστηρότερων περιβαλλοντικών κανονισμών που περιορίζουν τη χρήση παραδοσιακών δραστικών ουσιών. Ως απάντηση, τα νανοσωματίδια μετάλλων (MNPs) αναδεικνύονται ως υποσχόμενα, οικοσυμβατά εναλλακτικά ή/και συμπληρωματικά εργαλεία για την αντιμετώπιση φυτοπαθογόνων μυκήτων και της ανθεκτικότητάς τους (Malandrakis et al., 2022).

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια, λόγω των μοναδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, επιτυγχάνουν αποτελεσματικότερο έλεγχο παθογόνων σε μικρότερες δόσεις από τις αντίστοιχες ιοντικές ή μακροσκοπικές μορφές μετάλλων. Οι κύριοι μηχανισμοί δράσης τους περιλαμβάνουν: διαταραχή της κυτταρικής μεμβράνης, απενεργοποίηση πρωτεϊνών/ενζύμων, παραγωγή δραστικών μορφών οξυγόνου (ROS), καταστροφή DNA και διαταραχή της ιοντικής ομοιόστασης. Αυτές οι πολυπαραγοντικές επιθέσεις καθιστούν τα

MNPs ισχυρά μέσα εναντίον ανθεκτικών και ευαίσθητων παθογόνων, ενώ μειώνουν τον κίνδυνο ανάπτυξης ανθεκτικότητας.

Ειδικότερα, νανοσωματίδια αργύρου (Ag-NPs), χαλκού (Cu-NPs) και οξειδίου ψευδαργύρου (ZnO-NPs) έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά κατά φυτοπαθογόνων όπως *Botrytis cinerea*, *Fusarium spp.*, *Alternaria alternata* και άλλων, ακόμα και όταν αυτά είναι ανθεκτικά σε κοινά μυκητοκτόνα όπως τα βενζιμιδαζόλια και το boscalid. Η αποτελεσματικότητα αυτή σχετίζεται όχι μόνο με την ιοντική απελευθέρωση αλλά και με ιδιότητες που είναι μοναδικές στις νανοκλίμακες, όπως η δημιουργία τοπικά υψηλών συγκεντρώσεων ιόντων και η απευθείας μηχανική βλάβη κυτταρικών δομών.

Παράλληλα, τα MNPs μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με συμβατικά μυκητοκτόνα (Stefanaru et al., 2023), ενισχύοντας την αποτελεσματικότητά τους μέσω συνεργιστικών μηχανισμών. Αυτοί περιλαμβάνουν τη βελτίωση της διαπερατότητας της μεμβράνης, την αναστολή αντλιών αποβολής τοξινών, την καταστολή αποτοξινωτικών ενζύμων ή το σχηματισμό σύμπλοκων νανοσωματιδίου-μυκητοκτόνου που αυξάνουν τη βιοδιαθεσιμότητα της δραστικής ουσίας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα MNPs "αναιρούν" την ανθεκτικότητα, καθιστώντας αποτελεσματικά φάρμακα που αλλιώς είχαν χάσει τη δραστηριότητά τους.

Ωστόσο, η εμπορική αξιοποίηση των μεταλλικών νανοφυτοπροστατευτικών αντιμετωπίζει προκλήσεις λόγω πιθανών ανεπιθύμητων επιπτώσεων σε μη-στόχους οργανισμούς, φυτοτοξικότητας, τοξικότητας στον άνθρωπο και περιβαλλοντικής οικοτοξικότητας. Συνεπώς, απαιτείται εκτενής έρευνα για την κατανόηση της τοξικότητας, της βιοαποικοδόμησης και της ασφάλειας των νανοσωματιδίων πριν την ευρεία εφαρμογή τους στη γεωργία.

Συμπερασματικά, τα μεταλλικά νανοσωματίδια αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη νέα γενιά φυτοπροστατευτικών μέσων, είτε ως αυτόνομα νανομυκητοκτόνα είτε ως συνεργιστικοί εταίροι συμβατικών φαρμάκων, με δυναμικό τόσο στη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος όσο και στην αντιμετώπιση της ανθεκτικότητας. Η περαιτέρω διερεύνηση των συνεργειών και των μηχανισμών δράσης τους θα είναι κρίσιμη για τη μελλοντική τους ενσωμάτωση σε στρατηγικές αειφόρου φυτοπροστασίας.

3.2.1. ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΑΡΓΥΡΟΥ

Η σύνθεση νανοσωματιδίων μπορεί να επιτευχθεί μέσω χημικών, φυσικών και βιολογικών μεθόδων. Οι φυσικές και χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τεχνικές όπως η αφαίρεση με λέιζερ, η πυρόλυση, η χημική ή φυσική εναπόθεση ατμών, η μέθοδος sol-gel, η λιθογραφία και η ηλεκτροεναπόθεση. Παρότι αυτές οι τεχνικές είναι αποτελεσματικές, μπορεί να προκαλέσουν τοξικότητα, περιορίζοντας την εφαρμογή τους σε βιοϊατρικές και

περιβαλλοντικές εφαρμογές. Αντίθετα, η βιολογική σύνθεση νανοσωματιδίων αναδεικνύεται ως μια ασφαλέστερη και φιλικότερη προς το περιβάλλον εναλλακτική.

Μεταξύ των ανόργανων νανοσωματιδίων, τα νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs) ξεχωρίζουν για τις ευρείες εφαρμογές τους στη βιομοριακή ανίχνευση, τη διάγνωση, τη θεραπεία, την κατάλυση και τη μικροηλεκτρονική. Έχουν τη μοναδική ικανότητα να διαπερνούν τις κυτταρικές μεμβράνες, επιτρέποντας στοχευμένη δράση, ενώ ταυτόχρονα μειώνουν την πιθανότητα ανάπτυξης ανθεκτικών μικροοργανισμών.

Η ραγδαία ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας και η ανάγκη για νέες αντιμικροβιακές στρατηγικές καθιστούν τα νανοσωματίδια πολύτιμα για τη βιοϊατρική και τη φαρμακολογία. Τα νανοσωματίδια αργύρου και τα νανοσωματίδια οξειδίων μετάλλων αποτελούν δύο από τις πιο μελετημένες κατηγορίες, παρουσιάζοντας ισχυρή αντιμικροβιακή δράση και δυνατότητες στοχευμένης θεραπείας. Παρ' όλα αυτά, είναι απαραίτητες επιπλέον έρευνες για την πλήρη κατανόηση των μηχανισμών δράσης τους και τη διασφάλιση της ασφαλούς χρήσης τους σε σύγχρονες ιατρικές εφαρμογές.

Η αυξανόμενη ζήτηση για πράσινη χημεία και νανοτεχνολογία έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη βιώσιμων μεθόδων σύνθεσης νανοϋλικών, αξιοποιώντας φυτά, μικροοργανισμούς και άλλους φυσικούς πόρους. Οι ερευνητές επικεντρώνονται σε περιβαλλοντικά φιλικές τεχνικές, καθώς η πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως χαμηλό κόστος, μη τοξικότητα, εύκολη διαθεσιμότητα και οικολογική συμβατότητα. Πολλά φυτικά εκχυλίσματα περιέχουν μοναδικές ενώσεις που επιταχύνουν τη διαδικασία σύνθεσης και συμβάλλουν στην αποδοτικότητά της.

Τα νανοσωματίδια αργύρου φυτικής προέλευσης (GAgNPs) συγκαταλέγονται μεταξύ των ευκολότερων στην παρασκευή τους (Malandrakis et al., 2022). Για την πράσινη σύνθεσή τους, απαιτείται ένα διάλυμα ιόντων αργύρου και ένας βιολογικός αναγωγικός παράγοντας. Η πιο απλή και οικονομική μέθοδος παραγωγής τους βασίζεται στη μείωση και σταθεροποίηση των ιόντων Ag με τη χρήση βιομορίων, όπως πολυσακχαρίτες, βιταμίνες, αμινοξέα, πρωτεΐνες, φαινολικά, σαπωνίνες, αλκαλοειδή ή/και τερπένια. Σχεδόν όλα τα φυτά μπορούν να αξιοποιηθούν για την παρασκευή AgNPs.

Στη παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκε χυμός ροδιού για την πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου με σκοπό τη διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης τους στη φυτοπροστασία και τη διερεύνηση της κίνησής τους σε πορώδη μέσα και κατ' επέκταση της τύχης τους στο περιβάλλον.

4.ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

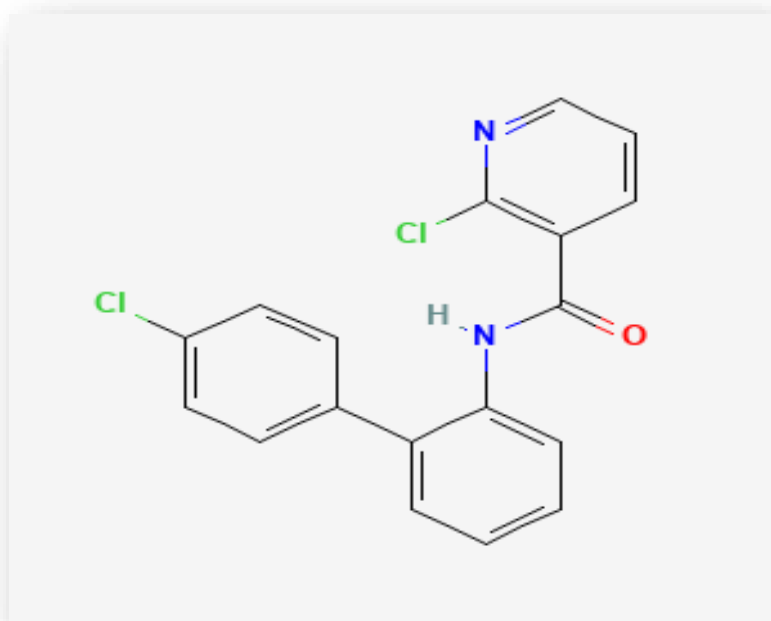
4.1.BOSCALID

Το Boscalid είναι ένα πυριδινοκαρβοξαμίδιο που προκύπτει από την συμπίκνωση της καρβοξυλικής ομάδας του 2-χλωρονικοτινικού οξέος με την αμινομάδα της 4'-χλωροδιφαινυλ-2-αμίνης (PubChem, 2024). Αποτελεί ένα ευρέος φάσματος μυκητοκτόνο, που δρα προληπτικά και θεραπευτικά, εμποδίζοντας τη βλάστηση των σπορίων, την ανάπτυξη του μυκηλίου και τη σποριογένεση. Έτσι, αποτρέπει την εξάπλωση των μυκητολογικών ασθενειών από τα πρώτα κίολας στάδια της μόλυνσης. Χρησιμοποιείται σε πληθώρα καλλιεργειών, συμπεριλαμβανομένων οπωροφόρων δέντρων, λαχανικών και καλλωπιστικών φυτών- για τον έλεγχο ασθενειών που προκαλούνται από διάφορους μύκητες , όπως τα είδη *Botrytis cinerea*, *Alternaria alternata* και *Sclerotinia*.

Το Boscalid έχει χαμηλή υδατοδιαλυτότητα και μη πτητική φύση. Ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες, μπορεί να είναι ιδιαίτερα σταθερό τόσο στο έδαφος όσο και στα υδάτινα οικοσυστήματα ενώ – ενδεχόμενο έκπλυσης στα υπόγεια ύδατα είναι υπαρκτό, γεγονός που απαιτεί προσεκτική διαχείριση της χρήσης του. Όσον αφορά την τοξικότητα, θεωρείται μέτρια τοξικό για την πλειονότητα της πανίδας και της χλωρίδας, και παρουσιάζει χαμηλό κίνδυνο για τις μέλισσες ενώ έχει χαμηλή στοματική τοξικότητα στα θηλαστικά.

Επιπλέον, χαρακτηρίζεται ως περιβαλλοντικός ρύπος και ξενοβιοτικό, ενώ εντάσσεται στην κατηγορία των μυκητοκτόνων αγροχημικών. Χημικά, ανήκει στην τάξη των διφαινυλίων, των πυριδινοκαρβοξαμιδίων, των μονοχλωροβενζολίων και των ανιλιδικών μυκητοκτόνων. Λειτουργικά, σχετίζεται με το νικοτινικό οξύ, διατηρώντας κοινά χημικά χαρακτηριστικά και πιθανές βιολογικές επιδράσεις.

Τέλος το boscalid είναι ένα διασυστηματικό μυκητοκτόνο που δρα παρεμποδίζοντας την κυτταρική αναπνοή των μυκήτων σε συγκεκριμένο σημείο της αναπνευστικής αλυσίδας, και συγκεκριμένα στο σύμπλοκο II. Η δράση του βασίζεται στη δέσμευση με το ένζυμο αφυδρογονάση του ηλεκτρικού οξέος (succinate dehydrogenase – SDH), με αποτέλεσμα την αναστολή της αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων. Η παρεμπόδιση αυτή οδηγεί σε μείωση της παραγωγής ATP και τελικά σε κυτταρικό θάνατο λόγω ενεργειακής κατάρρευσης. Μέσω αυτής της εξειδικευμένης και στοχευμένης δράσης, το boscalid περιορίζει αποτελεσματικά την ανάπτυξη και εξάπλωση των μυκήτων. Η διασυστηματική του κίνηση επιτρέπει τη μεταφορά του εντός των φυτικών ιστών, προσφέροντας εκτεταμένη προστασία κατά των φυτοπαθογόνων (Μαλανδράκης, 2024).



Εικόνα 2: Απεικόνιση της χημικής δομής του μυκητοκτόνου Boscalid

4.2 Υδροξείδιο του χαλκού $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Το υδροξείδιο του χαλκού ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο μυκητοκτόνο επαφής, το οποίο δρα προληπτικά αναστέλλοντας τη βλάστηση των σπορίων και την ανάπτυξη του μυκηλίου διαφόρων φυτοπαθογόνων μυκήτων. Το σκεύασμα με δραστική ουσία το υδροξείδιο του χαλκού, παρουσιάζει υψηλή διασπορά και προσκολλητικότητα στις φυλλικές επιφάνειες, εξασφαλίζοντας παρατεταμένη προστασία των καλλιεργειών. Η μικροκρυσταλλική του μορφή επιτρέπει ομοιόμορφη κάλυψη και βελτιωμένη ανθεκτικότητα στην έκπλυση από βροχοπτώσεις, καθιστώντας το κατάλληλο για χρήση σε ευρύ φάσμα καλλιεργειών, όπως η ελιά, η αμπελοκαλλιέργεια και τα πυρηνόκαρπα. Επιπλέον, το προϊόν χαρακτηρίζεται από χαμηλή φυτοτοξικότητα και είναι συμβατό με τα περισσότερα εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα, διευκολύνοντας την ένταξή του σε ολοκληρωμένα προγράμματα φυτοπροστασίας (Ευθυμιάδης, 2015).

5. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

5.1 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η προσρόφηση αποτελεί μία από τις σημαντικότερες διεργασίες που ρυθμίζουν την κατανομή χημικών ουσιών στο περιβάλλον, ιδιαίτερα μεταξύ των φάσεων και επιφανειών υπόγειων συστημάτων. Οι φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την αλληλεπίδραση διαλυμένων ουσιών με στερεές επιφάνειες είναι θεμελιώδους σημασίας για τη μοντελοποίηση και πρόβλεψη φαινομένων, όπως η προσρόφηση, η διάχυση και η διάλυση σε πορώδη φυσικά συστήματα, όπως τα ιζήματα και τα εδάφη (Ali & Baugh, 2003).

Οι διεργασίες αυτές επηρεάζουν σημαντικά τη μεταφορά και τη βιοδιαθεσιμότητα ανόργανων και οργανικών ρύπων, ενώ ο τύπος και ο ρυθμός της προσρόφησης εξαρτώνται από φυσικοχημικές παραμέτρους του μέσου και των ενώσεων. Η προσέγγιση του φαινομένου μπορεί να γίνει μέσω της μελέτης τριών βασικών μηχανισμών: φυσικής προσρόφησης, χημικής προσρόφησης και ανταλλαγής ιόντων.

5.1.1 ΦΥΣΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η φυσική προσρόφηση (ή φυσιορόφηση) βασίζεται κυρίως σε ασθενείς δυνάμεις Van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ μορίων ή ατόμων και στερεών επιφανειών. Η προσέλκυση αυτή δεν προϋποθέτει σχηματισμό χημικών δεσμών και συχνά παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, χωρίς σημαντικές μεταβολές στην ενεργειακή κατάσταση του συστήματος (Kayser, 1881; Langmuir). Η θεωρία Langmuir αποτέλεσε τη βάση για την περιγραφή της κινητικής της προσρόφησης και εκρόφησης, θεωρώντας ότι τα μόρια προσροφώνται σε συγκεκριμένες επιφανειακές "θέσεις".

Η φυσική προσρόφηση χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό στερεών υλικών μέσω της μελέτης ισόθερμων προσρόφησης (π.χ. BET), παρέχοντας πληροφορίες όπως η ειδική επιφάνεια, η κατανομή μεγέθους των πόρων και ο συνολικός όγκος των πόρων (Hammond et al., 2013).

5.1.2 Χημική Προσρόφηση

Η χημική προσρόφηση (χημειορόφηση) περιλαμβάνει ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαλυμένων ειδών και λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του προσροφητικού. Σε αντίθεση με τη φυσιορόφηση, οδηγεί στον σχηματισμό ομοιοπολικών ή ιοντικών δεσμών, και συνοδεύεται από υψηλότερες ενεργειακές μεταβολές. Οι μηχανισμοί περιλαμβάνουν την προσρόφηση στην εσωτερική επιφάνεια ή την καταβύθιση σε επιφάνειες ορυκτών (Strawn, 2021).

Η χημική προσρόφηση επηρεάζεται από τις ιδιότητες τόσο της διαλυμένης ουσίας όσο και της επιφάνειας του προσροφητικού, και είναι

συνήθως μονόστρωμη, μη αναστρέψιμη και εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία. Οι ισόθερμες που περιγράφουν τέτοια φαινόμενα (π.χ. τύπου Freundlich) παρέχουν ενδείξεις για το είδος των αλληλεπιδράσεων (Voice et al., 1983).

5.1.3 ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ

Τα εδαφικά συστήματα παρουσιάζουν συχνά επιφάνειες με ηλεκτρικό φορτίο, που ευνοούν την ανταλλαγή ιόντων με το περιβάλλον διάλυμα. Η διαδικασία αυτή ρυθμίζεται από τον σχηματισμό ηλεκτρικού διπλού στρώματος, στο οποίο συσσωρεύονται ιόντα αντίθετου φορτίου για να διατηρηθεί η ηλεκτροουδετερότητα (Xiuji et al., 2014).

Η ανταλλαγή ιόντων αποτελεί κρίσιμη διεργασία στην απορρόφηση μεταλλικών ιόντων, ενώ η κατανομή τους σε επίπεδο μικροδομής επηρεάζει τη σταθερότητα και την κινητικότητα των ρύπων.

5.2 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η μελέτη της κινητικής προσρόφησης παρέχει πληροφορίες για τον ρυθμό προσρόφησης και επιτρέπει την κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς μάζας. Οι προσροφητικές διεργασίες περιλαμβάνουν συνήθως τρία διαδοχικά στάδια: εξωτερική διάχυση (μεταφορά μέσω του υγρού φιλμ), εσωτερική διάχυση (εντός των πόρων του προσροφητικού) και προσρόφηση στα ενεργά κέντρα (Wang et al., 2020).

Η επιλογή του κατάλληλου κινητικού μοντέλου συμβάλλει στην ερμηνεία της χρονοεξέλιξης της προσρόφησης και στη βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας συστημάτων καθαρισμού. Τα κυριότερα κινητικά μοντέλα περιλαμβάνουν: Τη ψευδοπρώτης τάξης (Lagergren), η οποία υποθέτει κινητική προσρόφηση που σχετίζεται με τον ρυθμό μεταβολής της διαφοράς μεταξύ της ισορροπημένης και της στιγμιαίας προσροφημένης ποσότητας. Τη ψευδοδεύτερης τάξης (Ho και McKay) που υποθέτει ότι η προσρόφηση ακολουθεί χημική προσρόφηση ως περιοριστικό στάδιο. Την ενδοσωματιδιακή διάχυση (Weber-Morris): Χρησιμοποιείται για να εκτιμηθεί ο ρόλος της διάχυσης στους πόρους ως καθοριστικός παράγοντας. Τέλος το μοντέλο Elovich, το οποίο είναι κατάλληλο για επιφάνειες με ετερογένεια και μειούμενη προσροφητική ικανότητα κατά την πρόοδο της αντίδρασης.

Η τάξη μιας αντίδρασης μπορεί να διαφοροποιηθεί υπό την επίδραση διαφορετικών συνθηκών, γεγονός που καθιστά αναγκαία την υποστήριξη της κινητικής με επιπρόσθετες πληροφορίες και τη μελέτη των ενδιάμεσων σταδίων της διεργασίας. Η κινητική ανάλυση, πέραν της ποσοτικής περιγραφής του ρυθμού προσρόφησης, παρέχει τη δυνατότητα εξαγωγής ποιοτικών πληροφοριών για τον μηχανισμό και τα στάδια της αντίδρασης. Σε πολλά προσροφητικά συστήματα δρουν ταυτόχρονα πολλαπλές διεργασίες· ωστόσο, συχνά θεωρείται ότι μία από αυτές κυριαρχεί και καθορίζει τον συνολικό ρυθμό.

Για τον προσδιορισμό του επικρατέστερου μηχανισμού έχουν προταθεί διάφορα κινητικά μοντέλα, των οποίων οι εξισώσεις προσαρμόζονται στα πειραματικά δεδομένα ώστε να περιγράψουν τη χρονική εξέλιξη της διεργασίας. Δύο από τα πιο διαδεδομένα κινητικά μοντέλα είναι τα εξής:

- **Ψευδο-πρώτης τάξης μοντέλο (Lagergren):**

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Όπου q_e και q_t είναι οι ποσότητες προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία και σε χρόνο t αντίστοιχα, και k_1 είναι η σταθερά ταχύτητας (min^{-1}).

- **Ψευδο-δεύτερης τάξης μοντέλο:**

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Όπου k_2 είναι η σταθερά ταχύτητας της ψευδο-δεύτερης τάξης ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Η ανάλυση αυτών των μοντέλων επιτρέπει την ακριβή εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων και τη διατύπωση λογικών υποθέσεων για τον προσροφητικό μηχανισμό. Με αυτόν τον τρόπο, η κινητική συμβάλλει ουσιαστικά στην κατανόηση και βελτιστοποίηση εφαρμογών που σχετίζονται με την περιβαλλοντική προστασία, τη διαχείριση ρύπων και τον σχεδιασμό υλικών προσρόφησης (Χρυσικόπουλος, 2020).

5.3. ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ

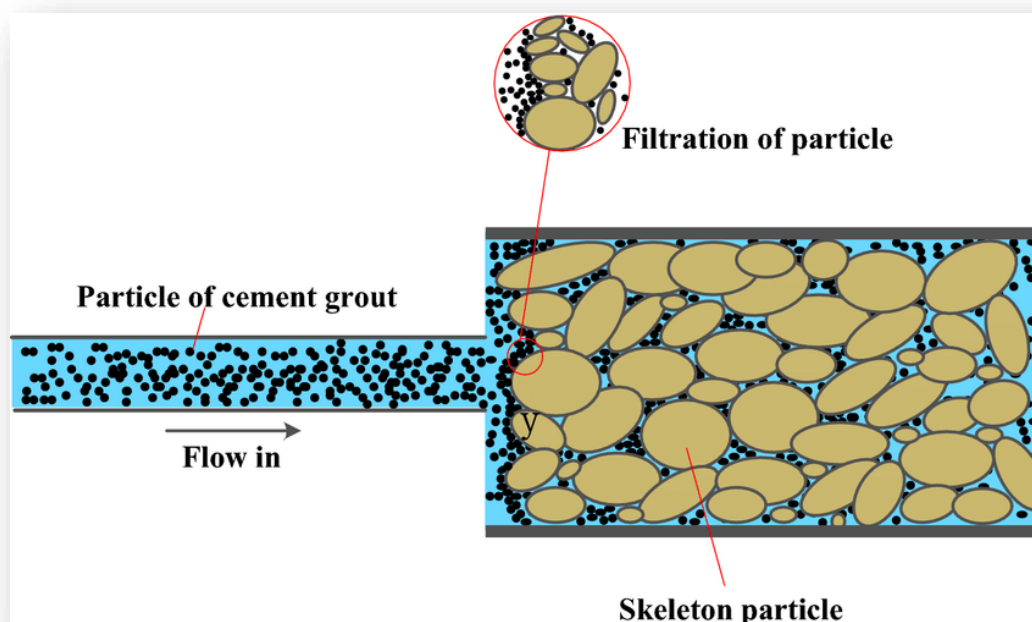
Τα φυσικά πορώδη μέσα χαρακτηρίζονται από υψηλή ετερογένεια, τόσο δομικά όσο και χημικά, εκτεινόμενη σε πολλαπλές χωρικές και χρονικές κλίμακες (Stefanarou et al., 2023). Οι διεργασίες σε μικροκλίμακα (πόροι) διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη διάλυση σε μεγαλύτερες κλίμακες (δεξαμενή).

Η αναντιστοιχία αυτή καθιστά δύσκολη την ανάπτυξη ακριβών προβλεπτικών μοντέλων και αναδεικνύει την επιτακτική ανάγκη για εις βάθος κατανόηση των μηχανισμών διάλυσης ορυκτών σε πορώδη μέσα, ιδιαίτερα στην κλίμακα των πόρων. Μία πιθανή αιτία έγκειται στο γεγονός ότι τα εργαστηριακά συστήματα, όντας συνήθως ομοιογενή και καλά αναμεμειγμένα, με ελάχιστες διαφοροποιήσεις στη συγκέντρωση των αντιδραστηρίων, αδυνατούν να προσομοιώσουν με επάρκεια τις πολύπλοκες και ετερογενείς συνθήκες που επικρατούν στο φυσικό περιβάλλον, όπου συναντώνται έντονες βαθμίδες συγκέντρωσης και σημαντική χωρική μεταβλητότητα κατά τη διάλυση.

Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι η ασυμφωνία αυτή σχετίζεται με τη μεταβλητότητα στη ροή και την ατελή ανάμειξη των ρευστών σε επίπεδο πόρων, οδηγώντας σε πολύπλοκα πρότυπα ροής, όπως προτιμησιακές διαδρομές και περιοχές μειωμένης ανάμειξης, που δεν είναι άμεσα παρατηρήσιμα με συμβατικές μεθόδους. Δεδομένου ότι η κινητική των αντιδράσεων εξαρτάται άμεσα από αυτά τα πρότυπα ροής, η ποσοτικοποίηση

της δυναμικής της ροής σε επίπεδο πόρων αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για τη βελτίωση της κατανόησης του φαινομένου.

Στην παρούσα έρευνα, ως πορώδες μέσο χρησιμοποιείται η χαλαζακή άμμος, η οποία επιτρέπει τη μελέτη των παραπάνω διεργασιών υπό ελεγχόμενες συνθήκες.



Εικόνα 3: Διαδικασία προσρόφησης

6. ΦΥΤΟΠΑΘΟΓΟΝΟΙ ΜΥΚΗΤΕΣ

Οι φυτοπαθογόνοι μύκητες συνιστούν διαχρονικά μία από τις σοβαρότερες απειλές για τις παγκόσμιες καλλιέργειες, επηρεάζοντας αρνητικά την απόδοση και την ποιότητα των προϊόντων, ενώ συνεπάγονται ετήσιες οικονομικές απώλειες που ανέρχονται σε δεκάδες δισεκατομμύρια ευρώ. Ιδιαίτερη ανησυχία προκαλεί η ικανότητα ορισμένων εξ αυτών να παράγουν μυκοτοξίνες, οι οποίες ενδέχεται να επηρεάσουν δυσμενώς την υγεία του ανθρώπου και των ζώων, προκαλώντας νευροτοξικές ή καρκινογόνες επιδράσεις, όπως η αφλατοξίνη B1, η οποία έχει αναγνωριστεί ως ισχυρά καρκινογόνος ουσία (Stefanarou et al., 2023; Malandrakis et al., 2022).

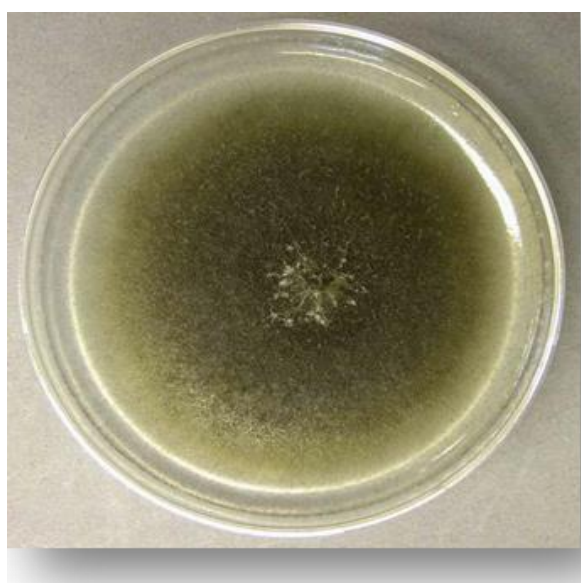
Προκειμένου να αντιμετωπιστούν οι προκλήσεις αυτές, η επιστημονική κοινότητα έχει αναπτύξει διάφορες στρατηγικές, όπως ο βιολογικός έλεγχος, η δημιουργία ανθεκτικών φυτικών ποικιλιών και η εφαρμογή βιολογικών φυτοπροστατευτικών ουσιών. Παρά τις προσπάθειες αυτές, η κύρια μέθοδος καταπολέμησης των φυτοπαθογόνων μυκήτων παραμένει η χρήση χημικών μυκητοκτόνων. Ωστόσο η εκτεταμένη και ανεξέλεγκτη εφαρμογή τους έχει

οδηγήσει στην εμφάνιση ανθεκτικότητας, καθώς και σε αυξανόμενες ανησυχίες σχετικά με τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Ως εκ τούτου, η έρευνα στον τομέα της φυτοπροστασίας επικεντρώνεται στην ανάπτυξη νέων μυκητοκτόνων με καινοτόμους μηχανισμούς δράσης, χαμηλή τοξικότητα και μειωμένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα, με στόχο την αποτελεσματική και βιώσιμη προστασία των καλλιεργειών τροφίμων (Malandrakis et al., 2022).

6.1. Ο μύκητας *Alternaria- alternata*

Το γένος *Alternaria* είναι ένα από τα πλέον διαδεδομένα γένη μυκήτων παγκοσμίως, περιλαμβάνοντας σαπροφυτικά, ενδοφυτικά και παθογόνα είδη. Ορισμένα από αυτά, όπως το *Alternaria alternata* (Malandrakis et al., 2022), παράγουν τοξίνες που είναι εξειδικευμένες για τον εκάστοτε ξενιστή, προκαλώντας σοβαρές ζημιές σε καλλιέργειες με αποτέλεσμα τη μείωση της παραγωγής. Επί του παρόντος, η αντιμετώπιση των ασθενειών των φυτών βασίζεται κυρίως στη χρήση χημικών μυκητοκτόνων, τα οποία, ωστόσο, έχουν σημαντικές περιβαλλοντικές και οικολογικές επιπτώσεις, καθιστώντας αυτή τη μέθοδο ολοένα και λιγότερο βιώσιμη.

Οι πρόσφατες εξελίξεις έχουν συμβάλει ουσιαστικά στην κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ξενιστή και παθογόνου, διευκολύνοντας την ανάπτυξη νέων στρατηγικών για την καταπολέμηση των ασθενειών. Παρ' όλα αυτά, εξακολουθούν να υπάρχουν σημαντικά κενά γνώσης, όπως ο ακριβής τρόπος με τον οποίο η μόλυνση από παθογόνα επηρεάζει τις φυσιολογικές και μοριακές διεργασίες του φυτού-ξενιστή, οι μοριακές οδοί που ενεργοποιούνται για την άμυνα έναντι συγκεκριμένων φυτοπαθογόνων, καθώς και οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα φυτά προσελκύουν προστατευτικά μικρόβια για την αντιμετώπιση πρωτογενών και δευτερογενών παθογόνων.



Εικόνα 4:Απεικόνιση μυκήτων *Alternaria*

6.2. Ο μύκητας *Botrytis cinerea*

Το *Botrytis cinerea*, ένα εξαιρετικά επιζήμιο νεκροτροφικό παθογόνο που προκαλεί τη γκρίζα μούχλα σε διάφορες καλλιέργειες, διαθέτει εξελιγμένες στρατηγικές για την καταστολή των αμυντικών μηχανισμών των φυτών, συμπεριλαμβανομένης της εξουδετέρωσης πρωτεϊνών σχετιζόμενων με την παθογένεια (PR), όπως οι χιτινάσες. Η χιτινάση αποτελεί βασικό στοιχείο της αμυντικής απόκρισης των φυτών έναντι των μυκητιακών παθογόνων, καθώς διασπά τη χιτίνη των κυτταρικών τους τοιχωμάτων και ενεργοποιεί ανοσολογικούς μηχανισμούς.

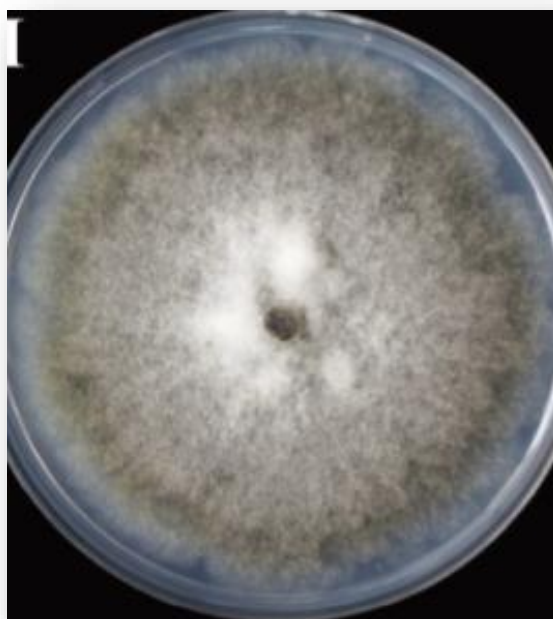
Το συγκεκριμένο παθογόνο επηρεάζει ένα ευρύ φάσμα λαχανικών και φρούτων και είναι γνωστό για την πρόκληση σήψης στις αμπελοκαλλιέργειες.



Εικόνα 5:Μορφή αποικίας του μύκητα *B.cinerea*

6.3. Ο μύκητας *monilia fructicola*

Μια από τις σημαντικότερες ασθένειες των πυρηνόκαρπων από οικονομική άποψη είναι η καστανή σήψη των καρπών, που προκαλούνται από το *Monilinia* sp. Οι πρώτες αναφορές της ασθένειας στην Κίνα χρονολογούνται από τη δεκαετία του 1920, με την αρχική ταξινόμηση των ειδών να βασίζεται αποκλειστικά σε μορφολογικά χαρακτηριστικά. Ωστόσο, οι σύγχρονες φυλογενετικές μελέτες έχουν αποκαλύψει μεγαλύτερη ποικιλομορφία στο γένος *Monilinia*, με ενδείξεις για την πιθανή ύπαρξη μη περιγραφέντων ειδών. Μέχρι σήμερα, τρία κύρια είδη του γένους *Monilinia* έχουν τεκμηριωθεί ως παθογόνα στα *Prunus* spp. παγκοσμίως: *M. fructicola*, *M. fructigena* και *M. laxa*. Το *M. fructicola* είναι ευρέως διαδεδομένο στην Αμερική, την Ευρώπη και την Ασία, ενώ τα *M. laxa* και *M. fructicola* αποτελούν τους κύριους αιτιολογικούς παράγοντες της καστανής σήψης στην Ευρώπη. Στην Κίνα έχουν αναφερθεί και τα τρία είδη, ενώ επιπλέον έχουν καταγραφεί και δύο νέα είδη: το *M. polystroma*, γνωστό παθογόνο των *Malus*, *Pyrus* και *Prunus* spp., και το *M. mumecola*, που αρχικά απομονώθηκε στην Ιαπωνία από το *Prunus mume* και αργότερα αναγνωρίστηκε ως διακριτό είδος (Malandrakis et al., 2020).



Εικόνα 6:Μορφή αποικίας του μύκητα *Monilia fructicola*

6.4. Ο μύκητας *Colletotrichum gloeosporioides*

Τα φυτά είναι ευαίσθητα σε διάφορες ασθένειες καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ανάπτυξής τους, από το στάδιο του σπορόφυτου στα φυτώρια έως την αποθήκευση και τη μεταφορά τους ως ώριμοι καρποί. Το γλοιοσπόριο προκαλείται από το *Colletotrichum gloeosporioides* αποτελεί σοβαρή απειλή για την παγκόσμια παραγωγή και κατανάλωση φυτών, επηρεάζοντας την παραγωγικότητα τόσο πριν όσο και μετά τη συγκομιδή (Malandrakis et al., 2022).

Αυτή η μυκητιακή ασθένεια θεωρείται το πιο κρίσιμο ζήτημα μετά τη συγκομιδή για τα φυτά, με πιθανές οικονομικές απώλειες που κυμαίνονται από 30% έως 60% και, σε ακραίες περιπτώσεις, μπορεί να φτάσουν το 100%, ειδικά σε συνθήκες υψηλής υγρασίας.



Εικόνα 7:Απεικόνιση μυκήτων *Colletotrichum gloeosporioides*

6.5. Μύκητες του γένους *Penicillium* spp.

Το γένος *Penicillium* αποτελεί μια από τις πιο ποικιλόμορφες ομάδες μυκήτων, περιλαμβάνοντας περίπου 983 είδη με ευρύ φάσμα ξενιστών. Στα φρούτα, *Penicillium* spp. προκαλούν τη νόσο της μπλε μούχλας, η οποία θεωρείται η πιο διαδεδομένη και οικονομικά σημαντική μετασυσπαστική ασθένεια παγκοσμίως (Malandrakis et al., 2022).

Δεδομένης της σοβαρότητας της ασθένειας, συνιστώνται αυστηρά μέτρα υγιεινής για τον έλεγχο του αρχικού φορτίου μόλυνσης. Παρόλα αυτά, ο χημικός έλεγχος εξακολουθεί να αποτελεί την κύρια στρατηγική διαχείρισης, με τη χρήση μυκητοκτόνων.



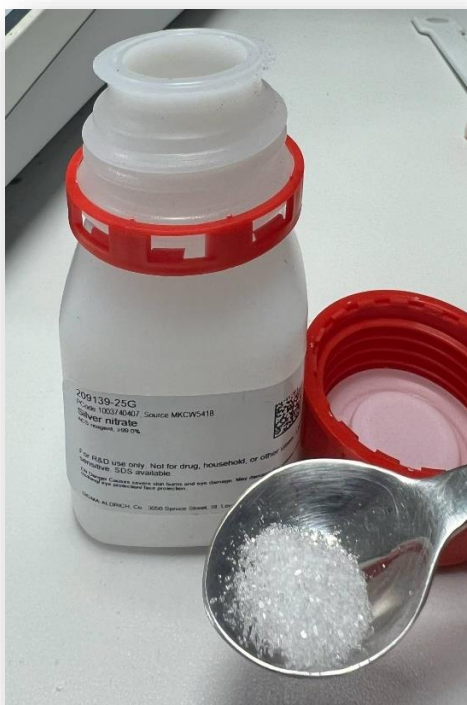
Εικόνα 8:Μορφή αποικίας του μύκητα του γένους *Penicillium*

7.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

7.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ-ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΑ-ΥΛΙΚΑ

7.1.1.ΝΙΤΡΙΚΟΣ ΑΡΓΥΡΟΣ

Ο νιτρικός άργυρος (AgNO_3) που χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομος για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου, είναι της εταιρείας SIGMA-ALDRICH (209139-25G). Βρίσκεται στο εμπόριο σε μπουκάλια των 25-100-500 γραμμαρίων, σε άοσμη, άχρωμη ή λευκή λεπτόκοκκη σκόνη, σαν κόκκους αλατιού. Οι προσδιοριζόμενες χρήσεις είναι εργαστηριακές, και πρέπει να φυλάσσεται ερμητικά κλειστό σε ξηρό μέρος. Το σχετικό μοριακό του βάρος είναι 169,87gr/cm³ και το σημείο τήξεως 212° C .



Εικόνα 9:Νιτρικός άργυρος

7.1.2.ΧΥΜΟΣ ΡΟΔΙ

Ο χυμός από ρόδι που χρησιμοποιήθηκε στη παρασκευή νανοσωματιδίων αργύρου (GAg-NPs) είναι της εταιρείας Askofruit. Βρίσκεται στο εμπόριο σε μπουκάλια των 250ml και είναι βιολογικός, φυσικός χυμός. Η εργαστηριακή του χρήση αφορούσε στην υπερκείμενη φάση του χυμού μετά από φυγοκέντριση 10min σε 4000rpm, η οποία επιστρέφεται στο μπουκάλι και φυλάσσεται στο ψυγείο, ερμητικά κλειστό, όπου και διατηρείται στους 4°C.



Εικόνα 10: Εκχύλισμα χυμού από ρόδι

7.1.3. BOSCALID(50%)

Το boscalid που χρησιμοποιείται προέρχεται από την εταιρεία Pestanal, είναι χημική ένωση με αριθμό CAS 188425-85-6 και διατίθεται σε σκόνη ή κρύσταλλο, λευκού ή μπεζ χρώματος, σε φιάλες των 100 mg. Η χρήση του περιορίζεται σε εργαστηριακές εφαρμογές και πρέπει να φυλάσσεται σε ξηρό και ερμητικά κλειστό μέρος. Η καθαρότητά του είναι $\geq 98\%$, ενώ το σημείο τήξης του κυμαίνεται από 145-150°C. Το σημείο ανάφλεξης δεν ισχύει.

7.1.4. ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΆΜΜΟΣ

Στα πειράματα που διεξαχθήκαν, ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιείται η χαλαζιακή άμμος, η οποία προμηθεύτηκε από την Εταιρία Strouboulis S.A. (Strouboulis S.A., Πειραιάς, Ελλάδα) και αποτελεί προϊόν της Εταιρείας Filcom (Silica Sands & Gravels for Filtration). Ο τύπος της άμμου ήταν φυσικός χαλαζίας με κόκκους μεγέθους 400 μm και 800 μm και χημική ανάλυση: 0.15 % Na_2O , 0.02 % MgO , 1.75 % Al_2O_3 , 96.2 % SiO_2 , 0.03 % P_2O_5 , 0.06 % SO_3 , 0.78 % K_2O , 0.11 % CaO , 0.05 % TiO_2 και 0.46 % Fe_2O_3 . Η χαλαζιακή άμμος είναι γενικά αποδεκτό ότι προέρχεται από κρυστάλλους χαλαζία γρανιτικών πετρωμάτων και χρησιμοποιείται για φίλτρανση νερού. Το συγκεκριμένο υλικό διαθέτει πιστοποίηση καταλληλότητας για επεξεργασία νερού που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση σύμφωνα με το Ινστιτούτο KIWA της Ολλανδίας.

7.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

7.2.1. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Πριν από την εκτέλεση κάθε πειραματικής διαδικασίας, η άμμος υποβάλλεται σε μια ενδεδειγμένη διαδικασία καθαρισμού προκειμένου να εξασφαλιστούν αξιόπιστα και ακριβή αποτελέσματα. Η διαδικασία ξεκινά με την τοποθέτηση 300 γραμμαρίων άμμου σε κωνική φιάλη 2 L, μαζί με 800 ml απιονισμένου νερού (dH_2O). Στη συνέχεια, το στόμιο της φιάλης καλύπτεται με αλουμινόχαρτο και το σύνολο τοποθετείται σε τράπεζα ανάδευσης (orbital shaker) για 1 ώρα, με ταχύτητα 150 rpm και κυκλική κίνηση ώστε να εξασφαλιστεί η ομοιογενής ανάμειξη. Μετά την πάροδο της 1 ώρας, το ακάθαρτο νερό απομακρύνεται και η διαδικασία πλύσης επαναλαμβάνεται με απιονισμένο νερό, ενώ στη συνέχεια το μείγμα τοποθετείται ξανά στον αναδευτήρα με 800 ml απιονισμένου νερού και 5,2 ml νιτρικού οξέος (HNO_3) 0,1 M και 70% v/v. Η χρήση του νιτρικού οξέος είναι απαραίτητη για την απομάκρυνση των επιφανειακών ακαθαρσιών από τους κόκκους της άμμου. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται για ακριβώς 3 ώρες.

Ακολουθεί μία ακόμη πλύση με απιονισμένο νερό για 1 ώρα, προκειμένου να απομακρυνθούν πλήρως τα υπολείμματα του οξέος. Η αναλογία άμμου και απιονισμένου νερού παραμένει πάντα σταθερή, με περίπου 300 γραμμάρια άμμου σε 800 ml νερού.

Στην επόμενη φάση, η άμμος τοποθετείται ξανά στον αναδευτήρα, αυτή τη φορά με 3,2 g NaOH σε μορφή pellet και απιονισμένο νερό, και η διαδικασία συνεχίζεται για αυστηρά 3 ώρες. Μετά την ολοκλήρωση αυτής της φάσης, η άμμος πλένεται ξανά και υποβάλλεται σε ένα τελευταίο πλύσιμο με απιονισμένο νερό για 1 ώρα. Τέλος, η άμμος συλλέγεται και τοποθετείται στον φούρνο για

ξηράνση στους 105°C για 24 ώρες, προκειμένου να αφαιρεθεί οποιαδήποτε υπολειπόμενη υγρασία. Η πλήρως καθαρισμένη άμμος αποθηκεύεται σε γυάλινα, αεροστεγώς κλεισμένα δοχεία για να προστατευτεί από την υγρασία έως την επαναχρησιμοποίησή της.

7.2.2. ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΦΙΑΛΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗΛΗΣ

Μετά την ολοκλήρωση κάθε πειράματος, το υπερκείμενο υγρό απομακρύνεται προσεκτικά από τα φιαλίδια (vials) και τη στήλη και συλλέγεται σε ειδικό σκουρόχρωμο δοχείο "WASTE" για ασφαλή απόρριψη. Η άμμος, έπειτα, συλλέγεται και ακολουθείται η παραπάνω διαδικασία καθαρισμού της χαλαζιακής άμμου. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες καθαρίζονται διεξοδικά με κοινό σαπούνι πιάτων, καθώς τα γυάλινα τοιχώματα δεν έχουν την τάση να προσροφούν τα υλικά που χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη μελέτη, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται η χρήση χημικών ουσιών για τον καθαρισμό των γυάλινων σωλήνων. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ένα ξέβγαλμα με απιονισμένο νερό και, τέλος, οι σωλήνες τοποθετούνται στον φούρνο στους 60°C για 12 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί πλήρως οποιαδήποτε υγρασία από τη διαδικασία πλυσίματος.

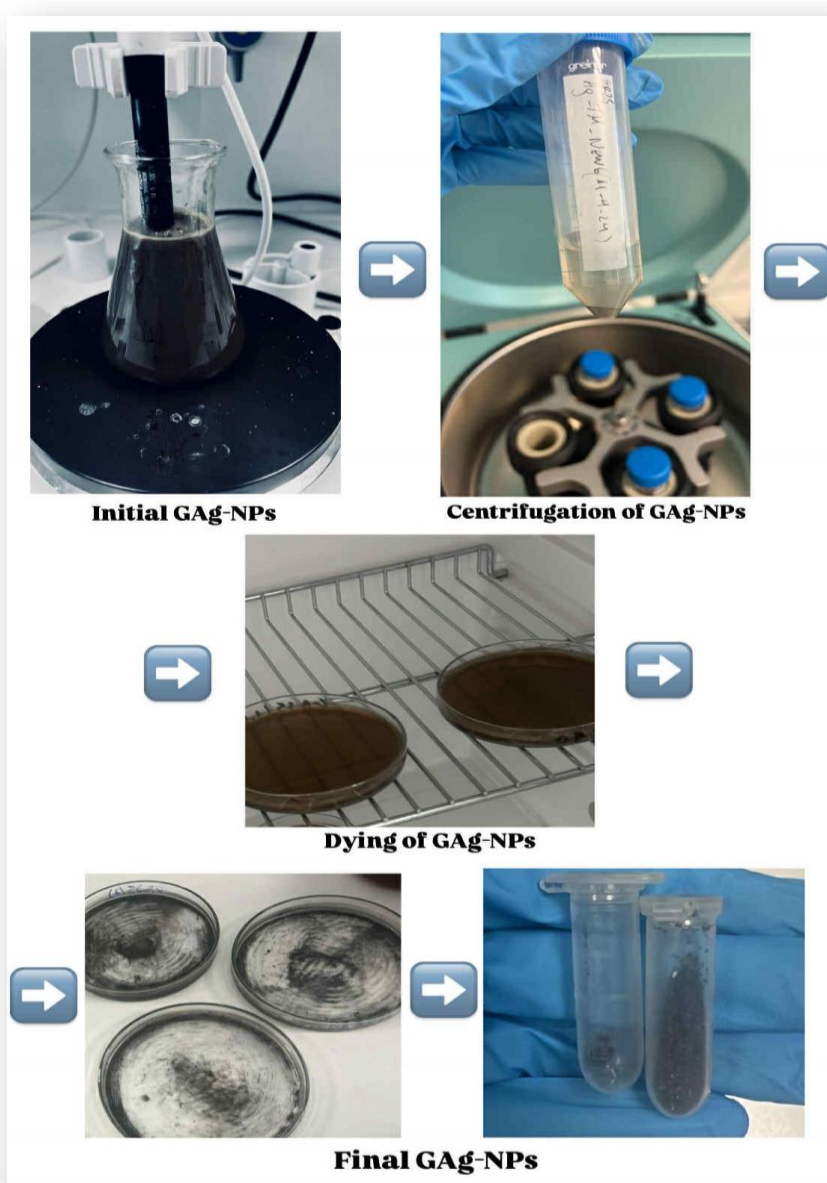
7.2.3. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΡΑΣΙΝΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΑΡΓΥΡΟΥ (GAg -NPs)

Για τη σύνθεση του συζεύγματος ακολουθήθηκε η μέθοδος της πράσινης σύνθεσης με πρώτη ύλη AgNO_3 , το μυκητοκτόνο και το χυμό ροδιού που λειτούργησαν ως αναγωγικός παράγοντας καθώς και ως παράγοντας κάλυψης δημιουργώντας σταθερό αιώρημα GAg-NPs.

Τα βιολογικά μόρια (πρωτεΐνες, φαινολικές ενώσεις) του φυτικού εκχυλίσματος λειτουργούν για να μειώσουν το φορτίο των ιόντων αργύρου Ag. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν 5gr AgNO_3 σε 250ml dH_2O και 250ml χυμό ρόδι. Μετريέται το $\text{pH}=8$, το αρχικό μέγεθος ($\text{size}=1,3\text{e dnm}$) και το φορτίο των σωματιδίων ($z=-4,81\text{mV}$). Στη συνέχεια προστίθεται 1ml μυκητοκτόνο και μετριοούνται ξανά τα ($\text{pH}=5,5, \text{size}=7000\text{dnm}$ και $z=-4,65\text{mV}$). Φυγοκεντρείται το σύζευγμα στις 4000 στροφές/min για 10min και μετριοούνται τα size, z του υπερκείμενου και του υγρού που καθιζάνει.

Μετά το πέρας 24 μερών μετρήθηκαν ξανά τα ($\text{size}=125\text{dnm}, z=-13,7\text{mV}$) του υπερκείμενου. Το υγρό, αυτό, μεταφέρθηκε σε τρυβλία που τοποθετούνται για ξήρανση σε φούρνο στους 48°C για 2 περίπου μέρες. Αφού πραγματοποιήθηκε η ξήρανση, μαζεύεται με μια ξύστρα η σκόνη από τα τρυβλία. και ζυγίστηκε (1,1363gr). Από αυτά δείγμα 0,01gr επανα-αιωρήθηκε σε 10ml dH_2O και έπειτα από 5min sonication μετρήθηκαν το μέγεθος ($\text{size}=400\text{dnm}$) και φορτίο ($z=-17,6\text{mV}$). Ακολούθησε η διαδικασία ξεπλύματος.

Στη συγκεκριμένη διαδικασία, μοιράστηκε η υπόλοιπη ποσότητα (50ml νερού και σκόνη) σε 24 σωλήνες φυγοκέντρισης τύπου errendorf χωρητικότητας 2 mL και φυγοκεντρούνται σε 14.000rpm στροφές για 10 λεπτά. Αφαιρείται το υπερκείμενο υγρό και προστίθεται σε κάθε errendorf 1ml νερού. Φυγοκεντρούνται για δεύτερη φορά και ομοίως αφαιρείται το υπερκείμενο και προστίθεται 0,5 ml νερού. Τέλος, συλλέχθηκε το υγρό από όλα τα errendorf και έγινε ηχοβόλιση για 10 λεπτά. Το υγρό μεταφέρθηκε σε τρυβλίο, για ξήρανση στους 48°C σε φούρνο. Τέλος μετά από 2 μέρες που έχει πραγματοποιηθεί η ξήρανση, η σκόνη μαζεύεται με ξύστρα και ζυγίστηκε (1,005gr) ενώ μετρήθηκε το μέγεθος (size=270nm) και το φορτίο (z=-28mV) με τη βοήθεια ενός Zetasizer.



Εικόνα 11:Απεικόνιση «πράσινης σύνθεσης» GAg-NPs

7.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ

Στη πρώτη και δεύτερη σειρά διαλείποντος έργου (Batch) , θα μελετηθεί η προσρόφηση του BOSCALID από το GAg-NPS σε δυναμικές συνθήκες με διάφορες παραμέτρους όπως οι διαφορετικές συγκεντρώσεις του BOSCALID, η μεταβολή του pH και η μεταβολή της ιοντικής ισχύος.

Στη πρώτη σειρά ,σε κάθε φιαλίδιο θα τοποθετούνται 10ml GAg-NPS (100ppm) και 10ml BOSCALID,ενώ στα φιαλίδια με τις αρχικές συγκεντρώσεις θα τοποθετούνται 10ml του GAg-NPS (100ppm) ή του BOSCALID και 10ml dH₂O.

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων η μόνη διαφορά είναι η προσθήκη της χαλαζιακής άμμου. Όσον αφορά τα φιαλίδια-vials και στις δυο σειρές, θα χρειαστούν 13 από τα οποία τα 3 θα χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση των αρχικών συγκεντρώσεων (C₀) του GAg-NPS ,του BOSCALID και του μίγματος τους και τα υπόλοιπα 10 θα χρησιμοποιηθούν για τα δυναμικά πειράματα.

Εφόσον διερευνηθεί το μέγιστο μήκος απορρόφησης των δύο υλικών στο φασματοφωτόμετρο (GAg-NPS λ peak: 259 nm και BOSCALID λ peak: 227nm), θα επαληθευτεί η αρχική συγκέντρωση C₀ των διαλυμάτων και θα γίνει η μέτρηση στους απαιτούμενους χρόνους λήψης των δειγμάτων. Οι χρόνοι λήψης των πειραμάτων είναι ίδιοι και στις δυο σειρές, δηλαδή 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 λεπτά. Τα δείγματα ,έπειτα από τις δυναμικές συνθήκες, φυγοκεντρώνονται για 10min σε 4000rpm και καταγράφεται η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο. Σε όλα τα δείγματα, λαμβάνονται 2 μετρήσεις, και στο τέλος υπολογίζεται ο μέσος όρος των έγκυρων αποτελεσμάτων. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των μετρήσεων, σύμφωνα με τις καμπύλες Βαθμονόμησης του κάθε υλικού, οι καταγεγραμμένες μετρήσεις απορρόφησης, μετατρέπονται σε συγκεντρώσεις C.

Τέλος, όσον αφορά τη παρασκευή τελικού διαλύματος GAg-NPS (100ppm) προκύπτει από την προσθήκη 0,024gr GAg-NPS σε 120ml υπερκάθαρο νερό. Το διάλυμα αυτό θα έχει συγκέντρωση 200ppm.Ωστόσο στο φιαλίδιο με την αρχική συγκέντρωση θα πραγματοποιηθεί αραίωση καθώς θα τοποθετηθούν 10 ml υπερκάθαρο νερό και 10ml GAG -NPS (200ppm).Έτσι το τελικό διάλυμα θα έχει συγκέντρωση 100ppm.

Πιο συγκεκριμένα:

Η πρώτη παράμετρος που εξετάζεται αφορά τις διαφορετικές συγκεντρώσεις του BOSCALID σε συνδυασμό με τη σταθερή συγκέντρωση του GAg -NPS (100ppm).

Στο πρώτο πείραμα, η παρασκευή τελικού διαλύματος BOSCALID(1ppm) προκύπτει με την προσθήκη 2,4ml από stock BOSCALID (100 ppm) σε 117,6ml υπερκάθαρο νερό. Το διάλυμα αυτό των 120ml θα έχει

συγκέντρωση 2ppm.Ωστόσο στο φιαλίδιο με την αρχική συγκέντρωση θα πραγματοποιηθεί αραίωση καθώς θα τοποθετηθούν 10 ml υπερκάρθαρo νερό και 10ml BOSCALID (2ppm).Έτσι το τελικό διάλυμα θα έχει συγκέντρωση 1ppm.

Στο δεύτερο πείραμα, η παρασκευή τελικού διαλύματος BOSCALID(5ppm) προκύπτει με την προσθήκη 12ml από stock BOSCALID (100 ppm) σε 108ml υπερκάρθαρo νερό. Το διάλυμα αυτό των 120ml θα έχει συγκέντρωση 10ppm.Ωστόσο στο φιαλίδιο με την αρχική συγκέντρωση θα πραγματοποιηθεί αραίωση καθώς θα τοποθετηθούν 10 ml υπερκάρθαρo νερό και 10ml BOSCALID (10ppm).Έτσι το τελικό διάλυμα θα έχει συγκέντρωση 5ppm.

Στο τρίτο πείραμα, η παρασκευή τελικού διαλύματος BOSCALID(10ppm) προκύπτει με την προσθήκη 24ml από stock BOSCALID (100 ppm) σε 96ml υπερκάρθαρo νερό. Το διάλυμα αυτό των 120ml θα έχει συγκέντρωση 20ppm.Ωστόσο στο φιαλίδιο με την αρχική συγκέντρωση θα πραγματοποιηθεί αραίωση καθώς θα τοποθετηθούν 10 ml υπερκάρθαρo νερό και 10ml BOSCALID (20ppm).Έτσι το τελικό διάλυμα θα έχει συγκέντρωση 10ppm.

Η δεύτερη παράμετρος αφορά τη μεταβολή του pH και στα δύο διαλύματα. Ειδικότερα, επιλέχθηκαν ως σταθερές συγκεντρώσεις GAg-NPS (100ppm) και BOSCALID(5ppm) ενώ οι τιμές pH που επιλέχθηκαν να μελετηθούν είναι 4,6 και 8.Το pH μεταβαλλόταν με τη προσθήκη NaOH ή HNO₃.

Η τρίτη παράμετρος είναι η μεταβολή της ιοντικής ισχύος με σταθερό pH=6 και σταθερές συγκεντρώσεις GAg-NPS (100ppm) και BOSCALID(5ppm).

Στο πρώτο πείραμα προστίθεται 0,007013g NaCl στο διάλυμα του GAg-NPS (100ppm) ώστε η ιοντική ισχύς να είναι 1Mm.

Στο δεύτερο πείραμα προστίθεται 0,351g NaCl στο διάλυμα του GAg-NPS (100ppm) ώστε η ιοντική ισχύς να είναι 50Mm.

Στο τρίτο πείραμα προστίθεται 0,702g NaCl στο διάλυμα του GAg-NPS (100ppm) ώστε η ιοντική ισχύς να είναι 100Mm.

Τα πειράματα που διεξήχθησαν, είχαν σταθερή θερμοκρασία τους 25°C.



Εικόνα 12:Απεικόνιση πειραμάτων Batch(με άμμο)

7.3.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ GAg -NPs ΚΑΙ BOSCALID

Η πρώτη σειρά πειραμάτων Διαλείποντος Έργου, πραγματοποιήθηκε όπως αναφέρεται παραπάνω, ως προς τη προετοιμασία των διαλυμάτων και τη πειραματική διαδικασία. Τα αποτελέσματα της μελέτης προσρόφησης του φαρμάκου BOSCALID και του φυτοφαρμάκου GAg-NPS σε δυναμικές συνθήκες, με τις διάφορες παραμέτρους έχουν κατηγοριοποιηθεί σύμφωνα με τη μεταβολή αυτών.

ΠΕΙΡΑΜΑ	GAg-NPs(mg/L)	Boscalid(mg/L)	Ph	Is (Mm)
B1	100	1	-	-
B2	100	5	-	-
B3	100	10	-	-
B4	100	5	4	-
B5	100	5	6	-
B6	100	5	8	-
B7	100	5	6	1
B8	100	5	6	50
B9	100	5	6	100

Πίνακας 1.Πειράματα Διαλείποντος Έργου GAg-NPS και BOSCALID

7.3.2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ GAg-NPS ΚΑΙ BOSCALID ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων Διαλείποντος Έργου, πραγματοποιήθηκε όπως αναφέρεται πιο πάνω ως προς τη προετοιμασία των διαλυμάτων και τη πειραματική διάταξη, με μόνη διαφορά τη προσθήκη χαλαζιακής άμμου. Πιο συγκεκριμένα, σε κάθε φιαλίδιο-vial τοποθετούνται 14 gr χαλαζιακής άμμου και στη συνέχεια προστίθενται 6ml από τα προετοιμασμένα διαλύματα. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της προσρόφησης του BOSCALID από το GAg-NPS ,παρουσία χαλαζιακής άμμου, σε δυναμικές συνθήκες έχουν κατηγοριοποιηθεί σύμφωνα με τη μεταβολή των παραμέτρων τους στον παρακάτω πίνακα.

ΠΕΙΡΑΜΑ	GAg-NPs(mg/L)	Boscalid(mg/L)	Ph	Is (Mm)
BA1	100	1	-	-
BA2	100	5	-	-
BA3	100	10	-	-
BA4	100	5	4	-
BA5	100	5	6	-
BA6	100	5	8	-
BA7	100	5	6	1
BA8	100	5	6	50
BA9	100	5	6	100

Πίνακας 2.Πειράματα Διαλείποντος Έργου GAg-NPS και BOSCALID και χαλαζιακής άμμου.

7.4.ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ

Πριν την έναρξη του πειράματος στη στήλη, ζυγίζεται πρώτα η γυάλινη στήλη κενή, μαζί με τα καπάκια και τα σωληνάκια στα δύο άκρα της. Στη συνέχεια, τοποθετείται κατακόρυφα και κλείνεται η κάτω διατομή της (η έξοδος της στήλης). Ακολουθεί η πλήρωσή της με χαλαζιακή άμμο, η οποία εισάγεται μέσω ενός μικρού χωνιού και κατανέμεται ομοιόμορφα με τη βοήθεια ενός vortex mixer. Το πληρωτικό υλικό τοποθετείται μέχρι το σημείο που αρχίζει να αλλάζει η διάμετρος της στήλης, ενώ πρέπει να διασφαλιστεί η σωστή εφαρμογή του καπακιού για την ορθή λειτουργία του πειράματος.

Μετά την πλήρωση, η στήλη ανακινείται για να ελεγχθεί αν υπάρχει κενός χώρος μεταξύ της άμμου και του καπακιού στην άνω διατομή. Αν διαπιστωθεί κενός χώρος, προστίθεται επιπλέον άμμος μέχρι να εξαλείφεται κάθε κίνηση του πληρωτικού υλικού. Όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία πλήρωσης, η στήλη ζυγίζεται ξανά με τα καπάκια και τα σωληνάκια, καταγράφονται οι μετρήσεις και

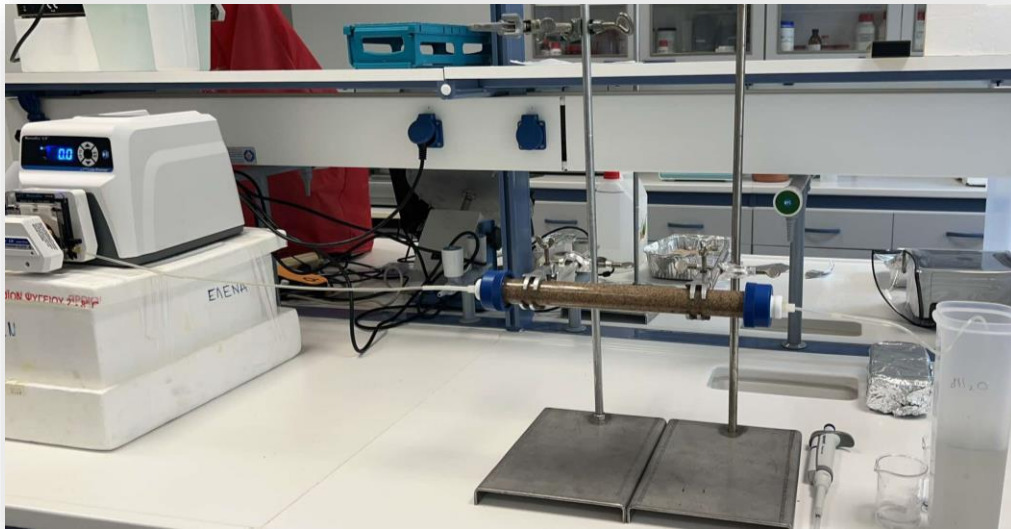
η στήλη στερεώνεται σε κατακόρυφη θέση με stands. Στη συνέχεια, συνδέεται η αντλία στο κάτω άκρο της στήλης.

Η παροχή της περισταλτικής αντλίας ρυθμίζεται χρησιμοποιώντας έναν ογκομετρικό σωλήνα των 5 ml και χρονομέτρη, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή ροή 2 ml/min. Όταν το υπερκάθαρο νερό εισέρχεται στη στήλη, οι φυσαλίδες αέρα πιέζονται και ανέρχονται προς τα πάνω. Η στήλη θεωρείται πλήρως κορεσμένη όταν οι φυσαλίδες αέρα σταματήσουν να εξέρχονται από το σωληνάκι της άνω διατομής. Αφού ολοκληρωθεί ο κορεσμός, μετράται ξανά η παροχή της αντλίας, καθώς η στήλη περνά από τις ακόρεστες στις κορεσμένες συνθήκες. Μετά την ολοκλήρωση αυτής της διαδικασίας, η αντλία σταματά και η στήλη αποσυνδέεται προσεκτικά για να αποφευχθούν τυχόν απώλειες υγρού. Η στήλη ζυγίζεται και πάλι, με τρεις μετρήσεις να λαμβάνονται και να υπολογίζεται ο μέσος όρος τους. Στη συνέχεια, η στήλη τοποθετείται οριζόντια, ελέγχεται η ευθυγράμμιση με αλφάδι και επανασυνδέεται με την αντλία.

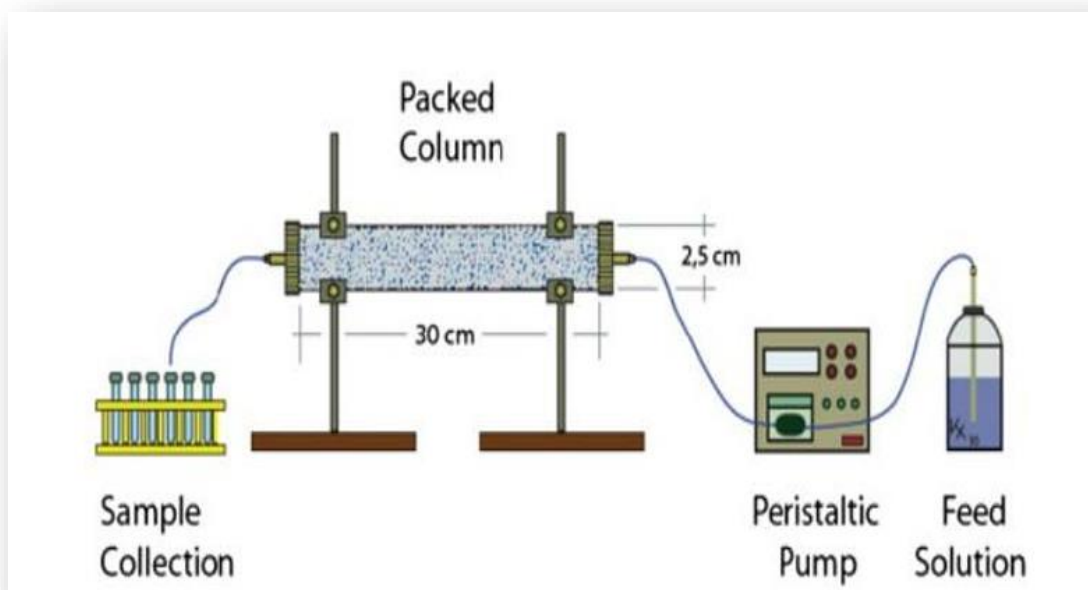
Η διάρκεια της δειγματοληψίας καθορίζεται από τους υπολογισμούς που θα αναλυθούν σε επόμενο κεφάλαιο, οι οποίοι εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά της στήλης και του πειράματος. Οι μετρήσεις του διαλύματος που εξέρχονται από τη στήλη πραγματοποιούνται με φασφατοφωτόμετρο, όπου οι απορροφήσεις μετατρέπονται σε συγκεντρώσεις.

Τέλος όσον αφορά τα πειράματα στήλης εξετάζεται η μεταβολή του pH του BOSCALID, του GAg-NPS και του μίγματος αυτών. Τα πρώτα τρία πειράματα στήλης είναι με GAg-NPS (100ppm) και σε pH 4,6 και 8. Η παρασκευή του διαλύματος προκύπτει από την προσθήκη 0,025gr GAg-NPS σε 250 ml υπερκάθαρο νερό για το κάθε πείραμα ενώ η ρύθμιση του pH γίνεται με προσθήκη είτε NaOH είτε H₂SO₄. Τα επόμενα τρία πειράματα στήλης είναι με BOSCALID (5ppm) και ομοίως σε pH 4,6 και 8. Η παρασκευή του διαλύματος προκύπτει από την προσθήκη 0,0025gr BOSCALID σε 250ml υπερκάθαρο νερό.

Τα τελευταία τρία πειράματα στήλης έχουν ως παράγοντα μεταβολής το pH και των δύο διαλυμάτων, δηλαδή, του GAg-NPS και του BOSCALID, με τις ίδιες ισχύουσες τιμές, 4,6 και 8.



Εικόνα 14 Απεικόνιση Διάταξης των Πειραμάτων Στήλης στο εργαστήριο



Εικόνα 15 Απεικόνιση Διάταξης των Πειραμάτων Στήλης [Chrysikopoulos et al., 2011].

Στον Πίνακα που ακολουθεί έχουν κατηγοριοποιηθεί τα πειράματα στήλης που υλοποιήθηκαν

ΠΕΙΡΑΜΑ	GAg -NPs(mg/L)	Boscalid(mg/L)	Ph
GAg -NPs(i)	100	5	4
GAg -NPs(ii)	100	5	6
GAg -NPs(iii)	100	5	8
Bosc(i)	100	5	4
Bosc(ii)	100	5	6
Bosc(iii)	100	5	8
M(i)	100	5	4
M(ii)	100	5	6
M(iii)	100	5	8

Πίνακας 3. Πειράματα Στήλης.

7.5.ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΥΚΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

7.5.1.ΜΥΚΗΤΙΑΚΑ ΣΤΕΛΕΧΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ

Οι μυκητιακές καλλιέργειες καλλιεργήθηκαν σε θρεπτικό υλικό με Potato Dextrose Agar (PDA) και χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του μολύσματος. Οι καλλιέργειες διατηρήθηκαν σε θάλαμο ανάπτυξης στους 25°C με φωτοπερίοδο 14 ωρών ημερησίως και σχετική υγρασία 70%. Για μακροχρόνια αποθήκευση, τα στελέχη μεταφέρονταν μηνιαία σε δοκιμαστικούς σωλήνες που περιείχαν PDA και φυλάσσονταν στο σκοτάδι στους 4°C

Σε ό,τι αφορά τα στελέχη που μελετήθηκαν, τα *Botrytis cinerea* και *Alternaria alternata* απομονώθηκαν από ντομάτα, ενώ τα *Colletotrichum spp.* προέρχονται από πορτοκάλι (C1, C2, A3) και αβοκάντο (A3.1). Τα *Penicillium spp.* συλλέχθηκαν από πορτοκάλι (O1, O2, O4) και λεμόνι (LEMON), και τέλος, τα *Monilia spp.* απομονώθηκαν από κεράσια.

7.5.2.ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΠΟΣΤΕΙΡΩΣΗΣ

Αρχικά γίνεται η προετοιμασία των μέσων καλλιέργειας και η διαδικασία της αποστείρωσης. Πιο συγκεκριμένα, σε φιάλες των 250 ml μετρούνται 7,2 g Άγαρ από την εταιρεία και προστίθενται σε 200 ml απιονισμένου νερού. Έπειτα μετριοούνται τόσες φιάλες ,των100 ml ,όσες και οι επεμβάσεις με τα φυτοφάρμακα που θα εξεταστούν. Συγκεκριμένα, σε κάθε φιάλη προστέθηκαν 3,6 g Άγαρ σε 80 ml απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, τοποθετείται χαρτί και αλουμινόχαρτο στο στόμιο των φιαλών προκειμένου να αποφευχθεί τυχόν μόλυνση του περιεχομένου. Οι φιάλες τοποθετούνται σε κλίβανο αποστείρωσης. Στον κλίβανο προστίθεται 3,5 L απιονισμένου νερού, και αφού κλείσουμε καλά τον κλίβανο, ξεκινά η διαδικασία αποστείρωσης, η οποία διαρκεί 40 λεπτά.

7.5.3.ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΜΒΟΛΙΑΣΜΟΥ

Στο πλαίσιο της μυκητοκτόνου δράσης διαφόρων σκευασμάτων, πραγματοποιείται σήμανση των τρυβλίων με τις ενδείξεις control, GAg-NPs, Cu(OH)₂ και AgNPs, καθώς και με τα αντίστοιχα είδη μυκήτων που επρόκειτο να εμβολιαστούν. Οι απαιτούμενες συγκεντρώσεις των σκευασμάτων υπολογίζονται και παρασκευάζονται από stock διαλύματα, με τελικές συγκεντρώσεις 100 ppm για τα GAg-NPs και Cu(OH)₂ και 80 ppm για τα AgNPs. Μετά την αποστείρωση και ψύξη του θρεπτικού υποστρώματος (Άγαρ), τα σκευάσματα προστίθενται και αναμιγνύονται ομοιογενώς, πριν το υλικό διανεμηθεί στα προσημασμένα τρυβλία. Ακολούθως, πραγματοποιείται ο εμβολιασμός των μυκήτων υπό ασηπτικές συνθήκες, με χρήση αποστειρωμένων εργαλείων, και τα τρυβλία επωάζονται στους 21°C για 48–72 ώρες.

7.5.4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΥΚΗΤΟΤΟΞΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας εμβολιασμού, πραγματοποιούνται πειράματα για την αξιολόγηση της μυκητοτοξικής και αντιμυκητιακής δράσης του σκευάσματος GAg-NPs σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, καθώς και η συγκριτική του αποτελεσματικότητα έναντι άλλων σκευασμάτων, όπως τα νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs) και το υδροξείδιο του χαλκού [Cu(OH)₂].

Αρχικά, διερευνάται η επίδραση του GAg-NPs σε συγκεντρώσεις 75 ppm, 100 ppm και 150 ppm έναντι διαφόρων φυτοπαθογόνων μυκήτων, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται τα *Botrytis cinerea*, *Alternaria alternata*, *Colletotrichum* spp., *Penicillium* spp. και *Monilia* spp. Η μυκητοκτόνος δράση των σκευασμάτων εκτιμάται βάσει της διαμέτρου ανάπτυξης των μυκήτων σε σχέση με αυτή του μάρτυρα, και του υπολογισμού της % παρεμπόδισης που προκαλείτε με βάση τον τύπο:

$$\% \text{Παρεμπόδιση} = \frac{D_{\text{control}} - D_x}{D_{\text{control}}} * 100\%$$

Στη συνέχεια, εξετάζεται η συγκριτική μυκητοτοξική δράση των GAg-NPs (σε συγκέντρωση 100 ppm) σε σχέση με τα AgNPs (80 ppm) και το Cu(OH)₂ (100 ppm). Η πειραματική διαδικασία ακολουθεί το ίδιο πρωτόκολλο, με αυστηρή τήρηση άσηπτων συνθηκών, προσθήκη των σκευασμάτων στο θρεπτικό υπόστρωμα και επώαση των τρυβλίων. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων αναδεικνύει τις διαφορές στην αποτελεσματικότητα κάθε σκευάσματος, επιτρέποντας τη διατύπωση τεκμηριωμένων συμπερασμάτων αναφορικά με τη δράση τους έναντι συγκεκριμένων μυκητολογικών στελεχών.

8.ΛΟΓΙΣΜΙΚΑ

8.1.ColloidFit

Το ColloidFit [Katzourakis & Chrysikopoulos, 2017] αποτελεί ένα αυτόνομο, ευέλικτο λογισμικό προσαρμογής μοντέλων για τη μελέτη της τύχης και μεταφοράς κολλοειδών σωματιδίων σε διαπερατά μέσα. Διαθέτει φιλική προς τον χρήστη γραφική διεπαφή, επιτρέποντας την προσομοίωση της κινητικότητας κολλοειδών ή βιοκολλοειδών σε μονοδιάστατα, υδατοκορεσμένα, ομοιογενή μέσα με σταθερή ροή, ενσωματώνοντας την πιθανότητα μη ισορροπίας στη σύνδεση με τη στερεή φάση.

Η προσαρμογή των μοντέλων βασίζεται στο λογισμικό PEST, το οποίο ειδικεύεται στη βελτιστοποίηση παραμέτρων. Μέσω αυτού, το ColloidFit δύναται να εκτιμήσει αγνώστους συντελεστές μεταφοράς και να υπολογίσει διαστήματα εμπιστοσύνης 95% για κάθε παράμετρο.

Το PEST λειτουργεί ως ανεξάρτητος αλγόριθμος εκτίμησης παραμέτρων, προσαρμόζοντας τις τιμές του μοντέλου έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται τα σφάλματα μεταξύ των υπολογισμένων και των πειραματικών τιμών. Καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας προσαρμογής, το ColloidFit προσφέρει γραφική αναπαράσταση τόσο των δεδομένων εισόδου όσο και των αποτελεσμάτων, επιτρέποντας στον χρήστη να αξιολογήσει την επίδραση των επιμέρους παραμέτρων στην προσομοίωση.

Η διεπαφή του λογισμικού παρέχει αναλυτική παρουσίαση των τιμών των παραμέτρων, συνοδευόμενη από τα αντίστοιχα όρια εμπιστοσύνης, ενώ υποστηρίζει διακοπή και συνέχιση της διαδικασίας προσαρμογής σε οποιοδήποτε στάδιο. Παράλληλα, τα δεδομένα εξόδου μπορούν να μεταφερθούν απευθείας σε υπολογιστικά φύλλα όπως το Excel, υποστηρίζοντας τόσο τελεία όσο και κόμμα ως δεκαδικά διαχωριστικά, για μέγιστη συμβατότητα με διαφορετικά λειτουργικά συστήματα [Katzourakis et al., 2019].

8.2.Igor Pro

Το Igor Pro (WaveMetrics) είναι ένα προηγμένο λογισμικό ανάλυσης, επεξεργασίας και οπτικοποίησης πειραματικών δεδομένων, το οποίο χρησιμοποιείται εκτενώς από επιστήμονες και μηχανικούς. Παρέχει υψηλής ποιότητας, τεχνικά γραφικά, και υποστηρίζει σύνθετες μαθηματικές και στατιστικές λειτουργίες, καθιστώντας το ιδανικό για τη διαχείριση πειραματικών δεδομένων. Εκτός από τις δυνατότητές του στη δημιουργία γραφικών επιστημονικής ακρίβειας, το Igor Pro ενσωματώνει και περιβάλλον προγραμματισμού, επιτρέποντας την ανάπτυξη προσαρμοσμένων εργαλείων ανάλυσης, τη δημιουργία αυτοματοποιημένων ροών εργασίας και τη διενέργεια πολύπλοκων υπολογιστικών εργασιών με ακρίβεια και ευελιξία.

9.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

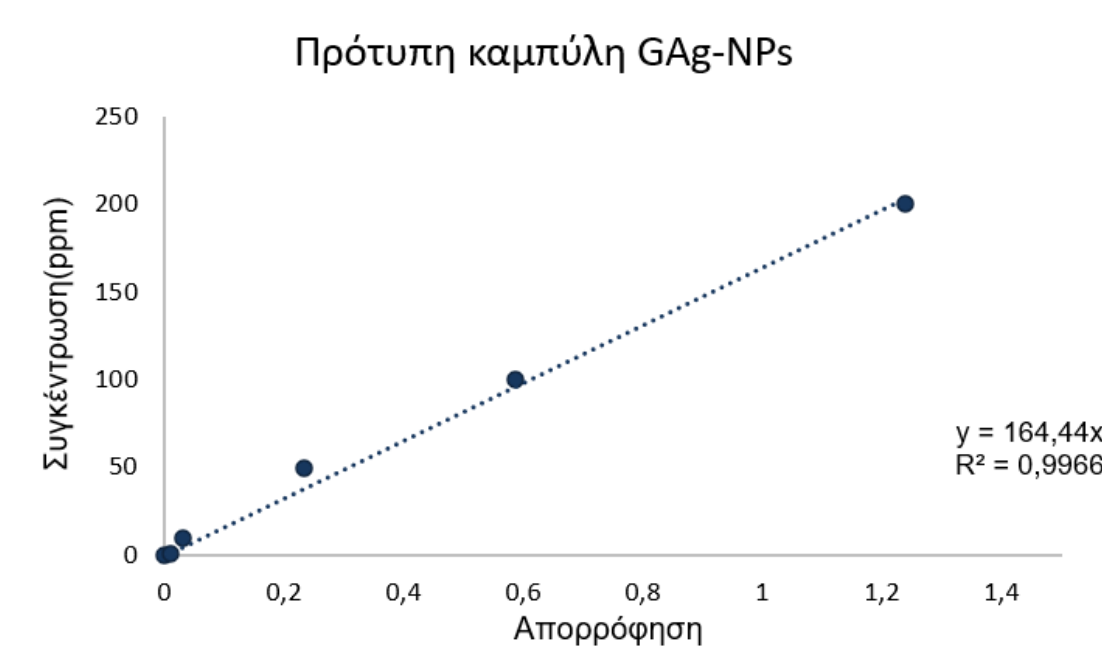
9.1.ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ

9.1.1.ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ GAg-NPs

Η δημιουργία της πρότυπης καμπύλης με τη βοήθεια γνωστών συγκεντρώσεων μιας ουσίας αποτελεί διαδικασία ποσοτικής ανάλυσης, επιτρέποντας τον ακριβή προσδιορισμό της άγνωστης συγκέντρωσης ενός διαλύματος-αιωρήματος. Μετρώντας την απορρόφηση του διαλύματος με τη χρήση φασματοφωτόμετρου, είναι δυνατός ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του αντιδραστηρίου. Η μέγιστη απορρόφηση του GAg-NPS προσδιορίστηκε στα 259 nm, ενώ παρασκευάστηκαν αιωρήματα των νανοσωματιδίων με γνωστές συγκεντρώσεις, τα οποία προέκυψαν από διαδοχικές αραιώσεις πρότυπου αιωρήματος συγκέντρωσης $C_0=100 \text{ mg/L}$ (100,50,20,10,1 ppm). Για κάθε διάλυμα καταγράφηκαν οι αντίστοιχες τιμές απορρόφησης, δημιουργώντας έτσι μια σειρά τυπικών δειγμάτων με γνωστές συγκεντρώσεις. Από τα δεδομένα αυτά, κατασκευάστηκε το γράφημα που συσχετίζει την απορρόφηση με τη συγκέντρωση, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων αγνώστων αιωρημάτων των GAg-NPS.

GAg -NPs (ppm)	Απορρόφηση(nm)			Απορρόφηση(nm) Μ.Ο.
	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση	3 ^η μέτρηση	
0	0	0	0	0
1	0,0094	0,0093	0,0093	0,009
10	0,0303	0,0304	0,0305	0,03
50	0,2343	0,2346	0,2351	0,235
100	0,5877	0,5882	0,5884	0,588
200	1,2393	1,2396	1,24	1,24

Πίνακας 4. Πειραματικά Δεδομένα Καμπύλης Βαθμονόμησης GAg -NPS



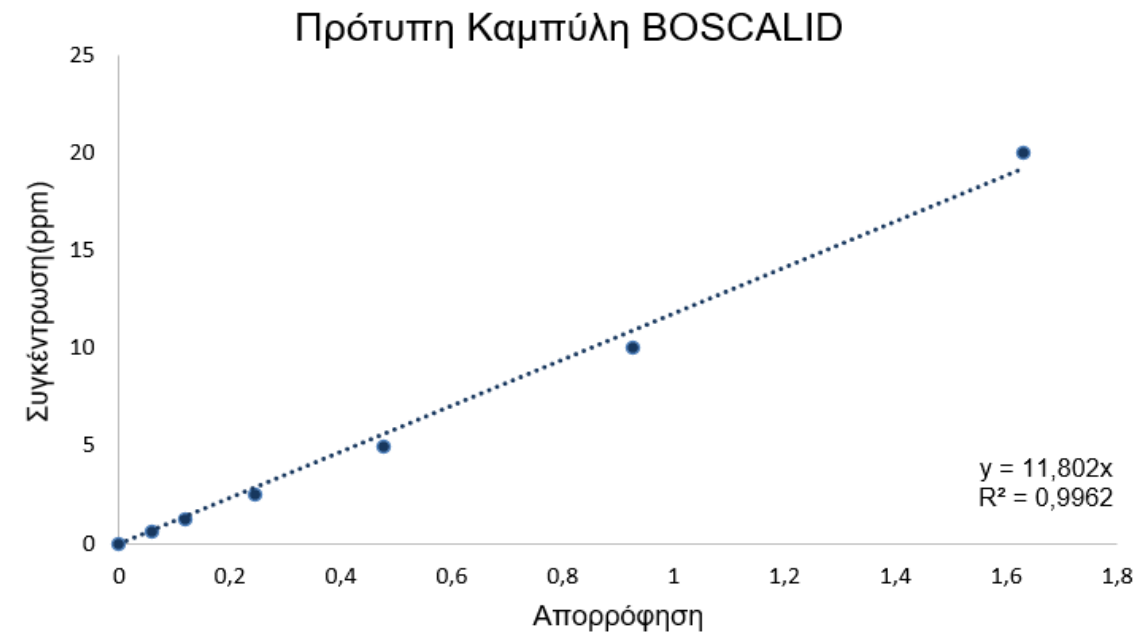
Σχήμα 1. Καμπύλη Βαθμονόμησης GAg -NPS

9.1.2.ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ BOSCALID

Ομοίως σχεδιάστηκε η πρότυπη καμπύλη για το BOSCALID για μέγιστο μήκος απορρόφησης τα 227 nm.

Boscalid (ppm)	Απορρόφηση(nm)			Απορρόφηση(nm) Μ.Ο.
	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση	3 ^η μέτρηση	
0	0	0	0	0
0,625	0,0584	0,0605	0,0558	0,058
1,25	0,1202	0,1183	0,1193	0,119
2,5	0,2485	0,2445	0,2447	0,246
5	0,4688	0,4795	0,4794	0,476
10	0,9191	0,9274	0,9277	0,925
20	1,6269	1,6338	1,6266	1,629

Πίνακας 5. Πειραματικά Δεδομένα Καμπύλης Βαθμονόμησης BOSCALID



Σχήμα 2. Καμπύλη Βαθμονόμησης BOSCALID

9.2.ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΈΡΓΟΥ GAg-NPS ΚΑΙ BOSCALID

Η διαδικασία επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων για τα πειράματα B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8 και B9 είναι η ίδια σε όλες τις περιπτώσεις. Κατά τους χρόνους δειγματοληψίας, μετράται η απορρόφηση του GAg-NPS στο μήκος κύματος 259 nm και του BOSCALID στο μήκος κύματος 227nm, χρησιμοποιώντας το ηλεκτρονικό φασματοφωτόμετρο. Στη συνέχεια, οι μετρημένες τιμές απορρόφησης χρησιμοποιούνται ως τιμές για το x στην εξίσωση της πρότυπης καμπύλης ($y_{(1)} = 164,44x$ για το GAg-NPS και $y_{(2)} = 11,802x$ για το BOSCALID) προκειμένου να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις C των GAg-NPS και BOSCALID. Τέλος, υπολογίζεται η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας C* εκφρασμένη σε μονάδες μάζας ουσίας ανά μονάδα μάζας στερεών (mg/g) και για τα δύο διαλύματα.

Για το πείραμα B1:

Η C0 του αρχικού μίγματος, GAg-NPS (100ppm)-BOSCALID(1ppm) που παρασκευάστηκε, βρίσκεται από την απορρόφηση στο $t=0$ που είναι 0,1087 στο $\lambda=259\text{nm}$ και 0,163 στο $\lambda=227\text{nm}$. Άρα αντικαθιστώντας όπου x την απορρόφηση του φωτός :

Για BOSCALID σε $\lambda=227\text{nm}$:

$$y(1) = 11,802 \cdot C_{0(1)} \Rightarrow C_{0(1)} = 11,802 \cdot 0,163 = 1,924 \text{ mg/l}$$

Η πρώτη δειγματοληψία έγινε σε χρόνο $t=5\text{min}$, και η μέτρηση στο φασφατοφωτόμετρο για το Δυναμικό Πείραμα ήταν 0,099. Μετατρέπεται σε συγκέντρωση, όπως έγινε και στο C0 :

$$y(1)=11,802 \cdot C_{5(1)} \Rightarrow C_{5(1)}=11,802 \cdot 0,099=1,173\text{mg/l}$$

Η συγκέντρωση του GAg-NPS στο διάλυμα είναι 100mg/l, δηλαδή σε 1L υδατικού διαλύματος περιέχονται 100mg GAg-NPS. Άρα η διαφορά των συγκεντρώσεων θα διαιρεθεί με 0,1g.

$$C^*=\frac{C_0-C_5}{0,1}=\frac{\frac{1,924\text{mg}}{l}-\frac{1,173\text{mg}}{L}}{0,1\text{g}}=\frac{\frac{0,751\text{mg}}{l}}{0,1\text{g}}=7,51\text{mg/g}$$

Τέλος το ποσοστό απομάκρυνσης υπολογίζεται :

$$\% \text{Απομάκρυνση}=\left(\frac{C_0-C_5}{C_0}\right) \cdot 100\%=\left(\frac{0,751}{1,924}\right) \cdot 100\%=39,05\%$$

Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για κάθε χρόνο δειγματοληψίας στα Δυναμικά Πειράματα Διαλείποντος Έργου. Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται στους παρακάτω πίνακες. Όσον αφορά τα πειραματικά δεδομένα, προκύπτουν από τις μετρήσεις του μεγέθους σωματιδίων και του φορτίου με τη χρήση του οργάνου Zetasizer Nano, το οποίο λειτουργεί παράλληλα με τα Πειράματα Διαλείποντος Έργου. Καταγράφονται, λοιπόν, το αρχικό μέγεθος και το φορτίο του διαλύματος, καθώς και οι τιμές συσσωματωμάτων του GAg-NPS και του BOSCALID και του φορτίου τους από την πρώτη ώρα και μετά. Εφόσον ολοκληρώνεται η μαθηματική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, πραγματοποιείται επιπλέον επεξεργασία χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα ColloidFit.

Boscalid(1ppm)-GAg -NPs(100ppm)						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(M.O. απορρόφηση)	Συγκέν τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,16	0,16	0,16	1,92		0,00
5	0,10	0,10	0,10	1,17	7,51	39,05
15	0,11	0,11	0,11	1,28	6,41	33,34
30	0,10	0,10	0,10	1,20	7,26	37,73
45	0,12	0,12	0,12	1,41	5,09	26,47
60	0,11	0,11	0,11	1,34	5,81	30,18
90	0,10	0,10	0,10	1,19	7,36	38,25
120	0,10	0,10	0,10	1,21	7,16	37,21
150	0,11	0,11	0,11	1,25	6,73	35,00
180	0,15	0,15	0,15	1,72	2,02	10,52
240	0,11	0,11	0,11	1,25	6,75	35,09

Πίνακας 6.Αποτελέσματα Πειράματος B1.

Boscalid(5ppm)-GAg -NPs(100ppm)						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,66	0,66	0,66	7,80		0,00
5	0,55	0,55	0,55	6,49	13,05	16,73
15	0,58	0,58	0,58	6,88	9,19	11,79
30	0,55	0,55	0,55	6,43	13,65	17,51
45	0,56	0,56	0,56	6,66	11,34	14,55
60	0,57	0,57	0,57	6,73	10,67	13,68
90	0,52	0,52	0,52	6,08	17,20	22,05
120	0,54	0,54	0,54	6,34	14,56	18,67
150	0,54	0,54	0,54	6,40	13,94	17,88
180	0,53	0,53	0,53	6,31	14,86	19,06
240	0,55	0,55	0,55	6,50	12,95	16,61

Πίνακας 7.Αποτελέσματα Πειράματος B2.

Boscalid(10ppm)-GAg -NPs(100ppm)						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,65	0,65	0,65	7,72		0,00
5	0,50	0,50	0,50	5,87	18,54	24,02
15	0,47	0,47	0,47	5,55	21,66	28,05
30	0,59	0,59	0,59	6,93	7,90	10,23
45	0,61	0,61	0,61	7,22	5,00	6,48
60	0,62	0,62	0,62	7,29	4,25	5,50
90	0,61	0,61	0,61	7,24	4,75	6,15
120	0,61	0,61	0,61	7,22	4,98	6,45
150	0,61	0,61	0,61	7,22	5,03	6,52
180	0,60	0,60	0,60	7,12	5,95	7,71
240	0,58	0,58	0,58	6,88	8,41	10,90

Πίνακας 8.Αποτελέσματα Πειράματος B3.

Boscalid(5ppm)-GAg -NPs(100ppm),Ph=4						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,67	0,67	0,67	7,79		0,00
5	0,49	0,49	0,49	5,84	20,85	23,10
15	0,52	0,52	0,52	6,09	18,30	25,35
30	0,50	0,50	0,50	5,91	20,09	24,53
45	0,51	0,51	0,51	5,98	19,44	23,02
60	0,52	0,52	0,52	6,10	18,24	20,27
90	0,54	0,54	0,54	6,32	16,06	22,87
120	0,52	0,52	0,52	6,11	18,12	24,71
150	0,51	0,51	0,51	5,96	19,58	24,81
180	0,50	0,50	0,50	5,96	19,66	24,70
240	0,51	0,51	0,51	5,97	19,57	100,00

Πίνακας 9.Αποτελέσματα Πειράματος B4

Boscalid(5ppm)-GAg -NPs(100ppm),Ph=6						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,82	0,82	0,82	9,69		0,00
5	0,59	0,59	0,59	6,98	27,08	27,94
15	0,61	0,61	0,61	7,24	24,56	25,34
30	0,63	0,63	0,63	7,43	22,60	23,32
45	0,63	0,63	0,63	7,41	22,77	23,49
60	0,64	0,64	0,64	7,51	21,77	22,46
90	0,63	0,63	0,63	7,48	22,14	22,85
120	0,60	0,60	0,60	7,08	26,06	26,90
150	0,64	0,64	0,64	7,54	21,47	22,15
180	0,63	0,63	0,63	7,45	22,44	23,16
240	0,70	0,70	0,70	7,36	23,34	24,09

Πίνακας 10.Αποτελέσματα Πειράματος B5.

Boscalid(5ppm)-GAg -NPs(100ppm),Ph=8						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν- τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,65	0,65	0,65	7,63		0,00
5	0,54	0,54	0,54	6,39	12,40	16,25
15	0,55	0,55	0,55	6,50	11,26	14,76
30	0,56	0,56	0,56	6,58	10,49	13,75
45	0,55	0,55	0,55	6,50	11,30	14,82
60	0,58	0,58	0,58	6,81	8,14	10,68
90	0,58	0,58	0,58	6,81	8,19	10,74
120	0,55	0,55	0,55	6,45	11,75	15,41
150	0,54	0,54	0,54	6,42	12,09	15,84
180	0,54	0,54	0,54	6,41	12,19	15,98
240	0,59	0,59	0,59	7,02	6,10	7,99

Πίνακας 11.Αποτελέσματα Πειράματος B6.

Boscalid(5ppm)-GAg -NPs(100ppm),Is-1mM						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν- τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,65	0,65	0,65	7,67		0,00
5	0,51	0,51	0,51	6,01	16,60	21,65
15	0,51	0,51	0,51	5,96	17,02	22,20
30	0,54	0,54	0,54	6,34	13,28	17,32
45	0,52	0,52	0,52	6,10	15,67	20,44
60	0,52	0,52	0,52	6,14	15,28	19,93
90	0,52	0,52	0,52	6,12	15,48	20,20
120	0,51	0,51	0,51	6,04	16,31	21,27
150	0,51	0,51	0,51	6,04	16,31	21,27
180	0,50	0,50	0,50	5,91	17,54	22,87
240	0,58	0,58	0,58	6,87	7,97	10,39

Πίνακας 12.Αποτελέσματα Πειράματος B7.

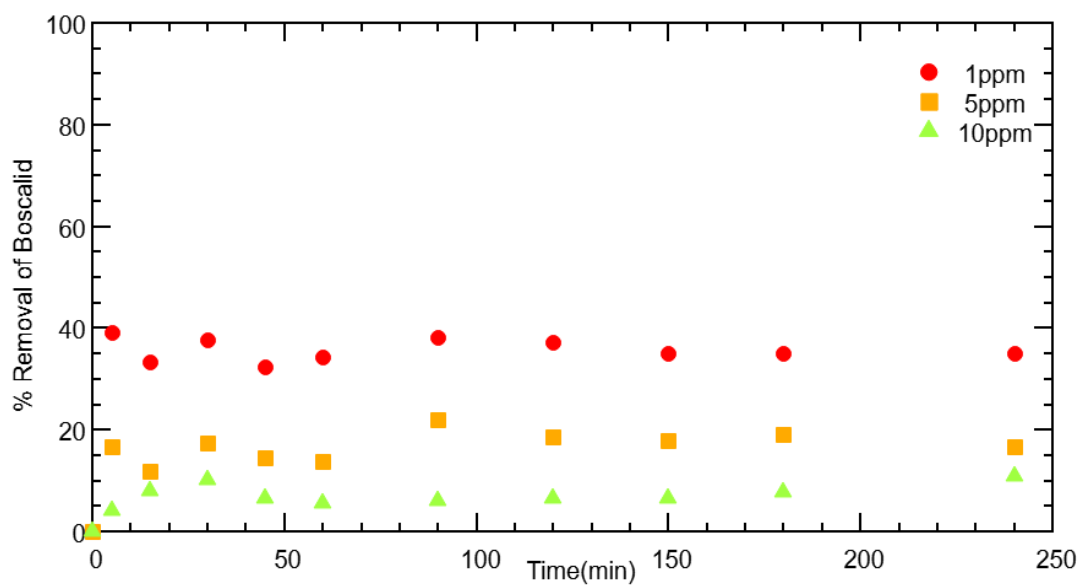
Boscalid(5ppm)-GAg -NPs(100ppm),Is-50mM						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν- τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,68	0,68	0,68	8,03		0,00
5	0,47	0,47	0,47	5,59	24,34	30,31
15	0,47	0,47	0,47	5,51	25,22	31,41
30	0,47	0,47	0,47	5,57	24,61	30,65
45	0,48	0,48	0,48	5,64	23,90	29,77
60	0,48	0,48	0,48	5,62	24,12	30,04
90	0,49	0,49	0,49	5,76	22,68	28,25
120	0,48	0,48	0,48	5,67	23,54	29,33
150	0,48	0,48	0,48	5,71	23,16	28,84
180	0,50	0,50	0,50	5,90	21,27	26,50
240	0,49	0,49	0,49	5,74	22,92	28,55

Πίνακας 13.Αποτελέσματα Πειράματος Β8.

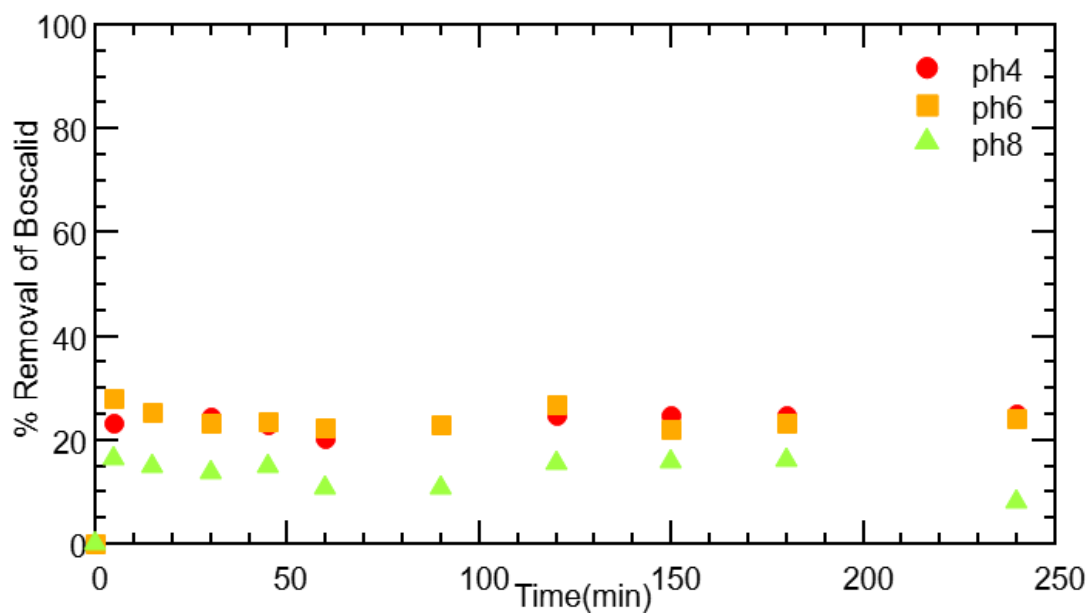
Boscalid(5ppm)-GAg -NPs(100ppm),Is-100mM						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν- τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,47	0,47	0,47	5,49		0,00
5	0,38	0,38	0,38	4,49	9,97	18,17
15	0,36	0,36	0,36	4,29	12,01	21,89
30	0,37	0,37	0,37	4,40	10,91	19,87
45	0,37	0,37	0,37	4,42	10,72	19,52
60	0,35	0,35	0,35	4,18	13,05	23,77
90	0,37	0,37	0,37	4,33	11,55	21,05
120	0,37	0,37	0,37	4,42	10,67	19,44
150	0,38	0,38	0,38	4,49	10,02	18,25
180	0,38	0,38	0,38	4,47	10,21	18,61
240	0,40	0,40	0,40	4,67	8,22	14,98

Πίνακας 14.Αποτελέσματα Πειράματος Β9

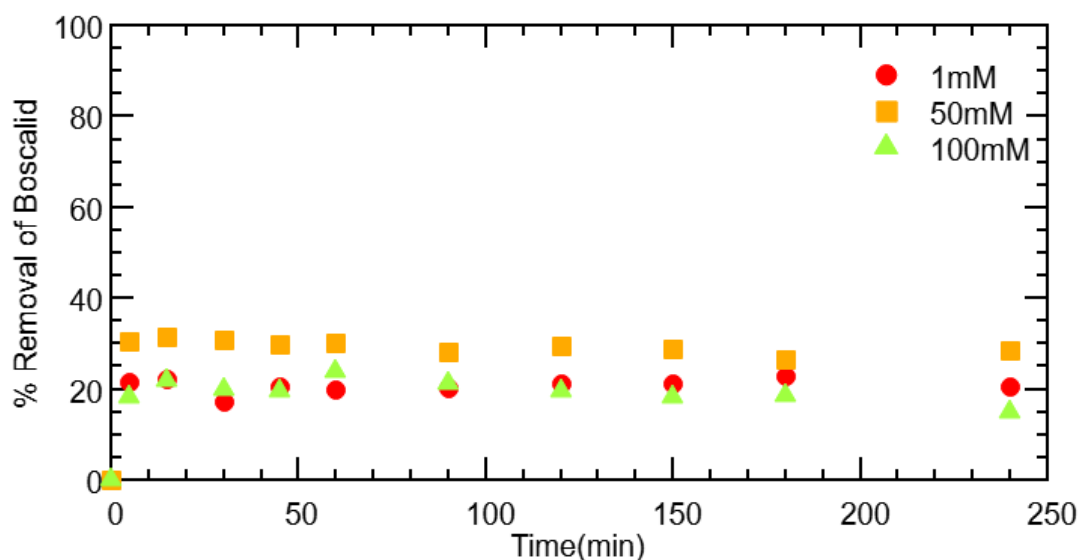
9.3.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ BOSCALID



Σχήμα 3. Ποσοστό απομάκρυνσης Boscalid συναρτήσει του χρόνου για Δυναμικά πειράματα B1, B2, B3 για συγκεντρώσεις 1mg/L, 5 mg/L, 10mg/L.



Σχήμα 4. Ποσοστό απομάκρυνσης Boscalid συναρτήσει του χρόνου για Δυναμικά πειράματα B4, B5, B6 για pH 4,6 και 8.



Σχήμα 5. Ποσοστό απομάκρυνσης Boscalid συναρτήσει του χρόνου για Δυναμικά πειράματα B7, B8, B9 για ιοντική ισχύ 1Mm, 50Mm και 100mM.

9.3.1.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΟΥΣ ΠΙΝΑΚΕΣ ΜΕ ΤΑ ΠΟΣΟΣΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΤΟΥ BOSCALID

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων των δυναμικών πειραμάτων απομάκρυνσης του Boscalid προκύπτει ότι το ποσοστό απομάκρυνσης επηρεάζεται καθοριστικά από την αρχική συγκέντρωση του ρύπου, το pH του διαλύματος και την ιοντική ισχύ του συστήματος. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απομάκρυνση του Boscalid είναι πιο αποτελεσματική σε χαμηλή αρχική συγκέντρωση, όξινο ή ουδέτερο pH (4,6) και μεσαία ιοντική ισχύ (50 mM). Οι συνθήκες αυτές ευνοούν την προσρόφηση λόγω αποφυγής κορεσμού, ενισχυμένων ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και ευνοϊκής ιονικής μορφής του Boscalid. Συνολικά, οι βέλτιστες συνθήκες προσδιορίστηκαν από τον συνδυασμό αυτών των παραγόντων.

9.4.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ

9.4.1.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ BOSCALID ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ

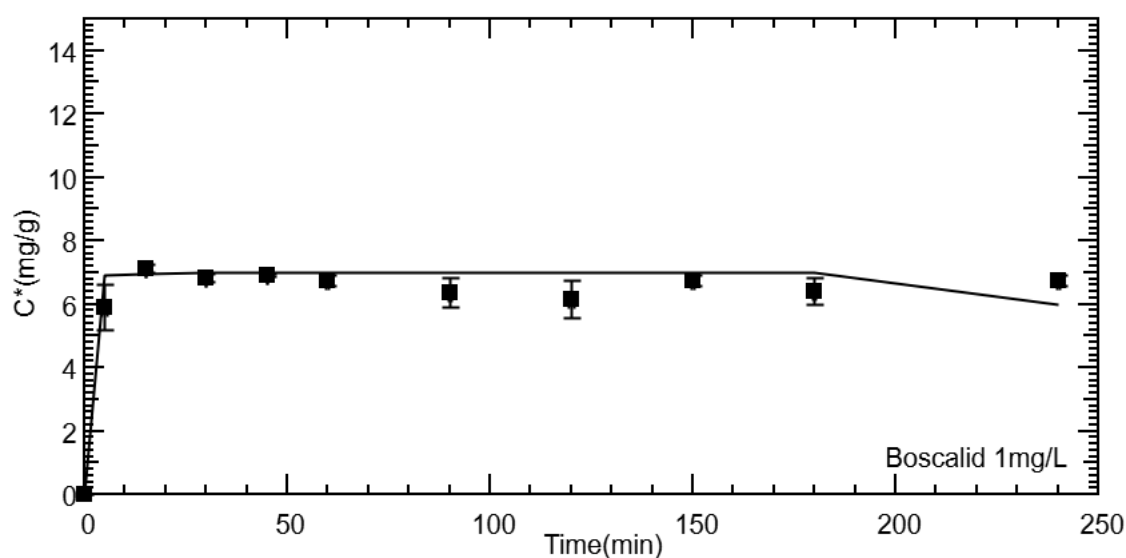
Πείραμα	Kp2	C*eq
B1	2	7
B2	1,47*10 ⁻¹	13
B3	27	5,5

Πίνακας 15.Αποτελέσματα μοντελοποίησης κινητικής των πειραματικών δεδομένων συγκέντρωσης του Boscalid σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

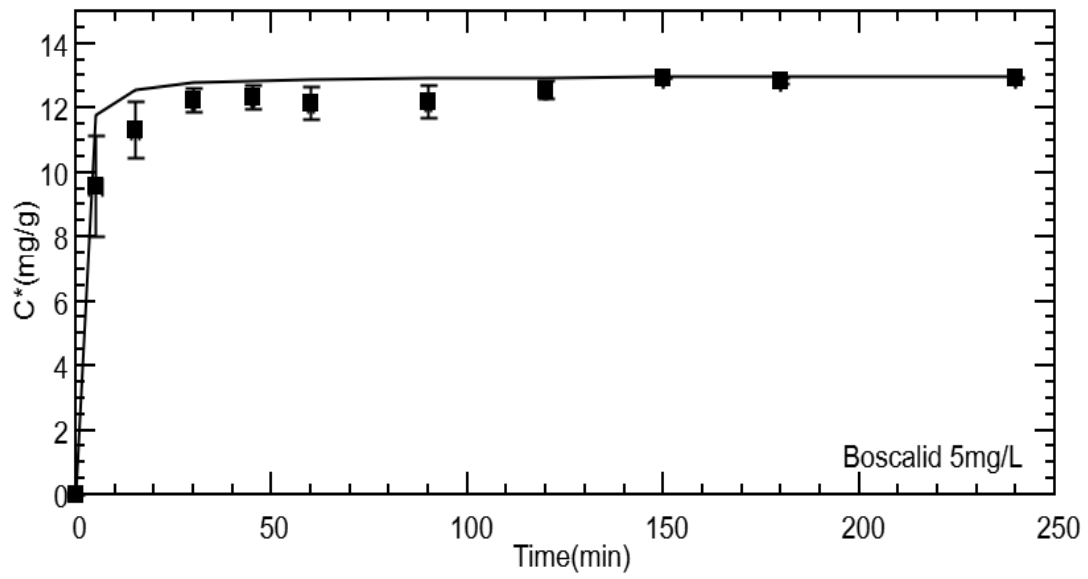
Τα παραπάνω αποτελέσματα εξάχθηκαν από το Λογισμικό ColloidFit.

$$\frac{dc^*}{dt}=k_{p2}*(C_{eq}^*-C^*)^2$$

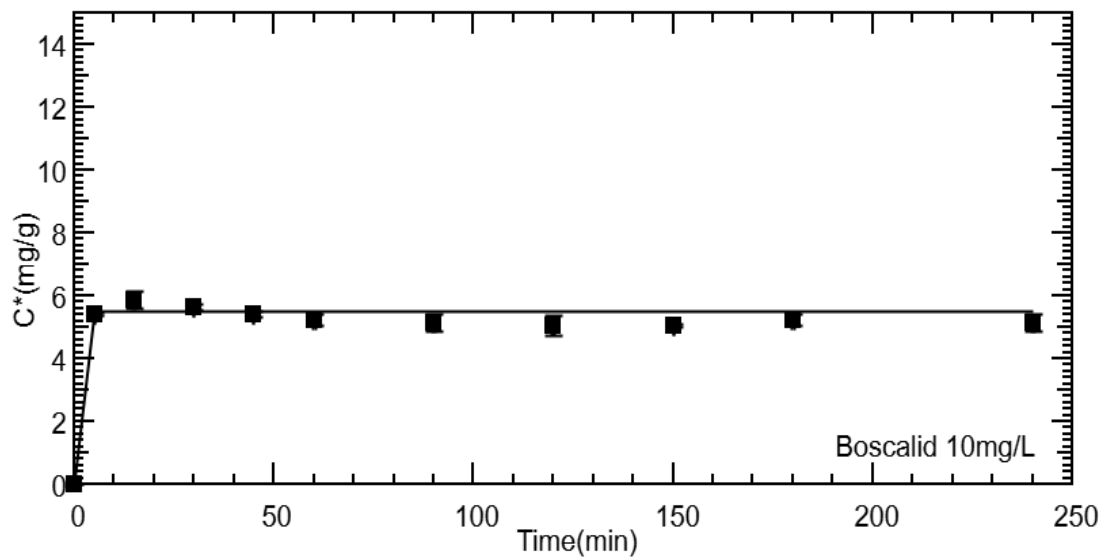
Όπου C* η συγκέντρωση των προσροφούμενων στη στερεά φάση ρύπων (mg/g), Ceq η συγκέντρωση του ρύπου στην υδατική φάση σε θέση ισορροπίας (mg/L) και Kp2 ο συντελεστής ρυθμού αντίδρασης.



Σχήμα 6.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Boscalid για συγκεντρώσεις 1 mg/L.



Σχήμα 7.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Boscalid για συγκεντρώσεις 5 mg/L



Σχήμα 8.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Boscalid για συγκεντρώσεις 10 mg/L.

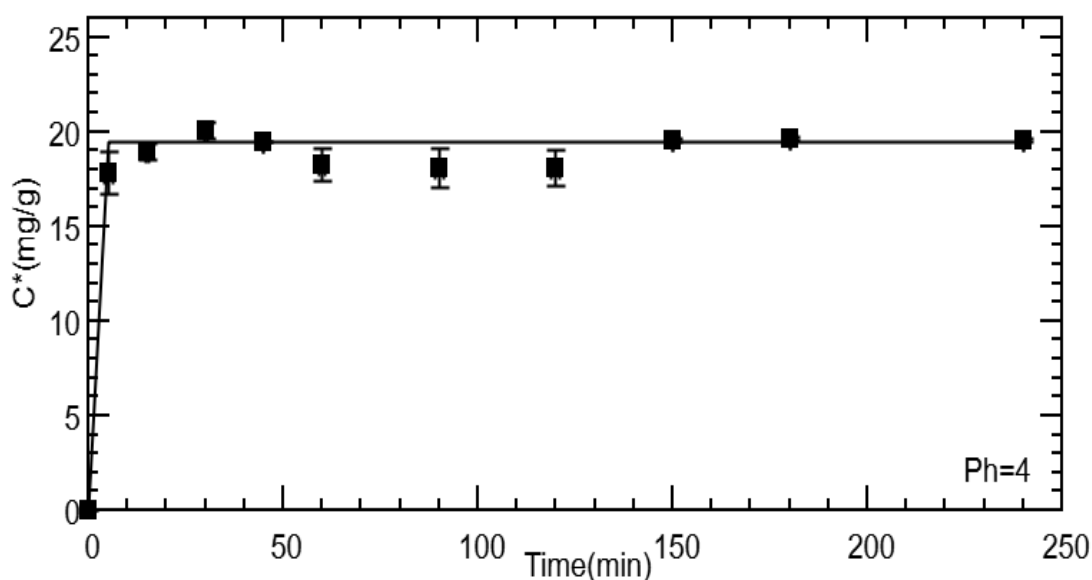
9.4.1.1.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΟΝ ΠΙΝΑΚΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ BOSCALID ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ

Από την ανάλυση των κινητικών καμπυλών προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης για διαφορετικές συγκεντρώσεις Boscalid, διαπιστώνεται σημαντική μεταβολή της σταθεράς κινητικής (K_2) μεταξύ των πειραμάτων. Η μέγιστη προσρόφηση παρατηρείται στη συγκέντρωση των 5 mg/L, ενώ στις συγκεντρώσεις 1 mg/L και 10 mg/L η προσροφούμενη ποσότητα είναι σχεδόν ίδια και περίπου η μισή σε σύγκριση με τη μέγιστη. Συνεπώς, η προσρόφηση αυξάνεται έως τα 5 mg/L, ενώ περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης μειώνει την αποτελεσματικότητα προσρόφησης.

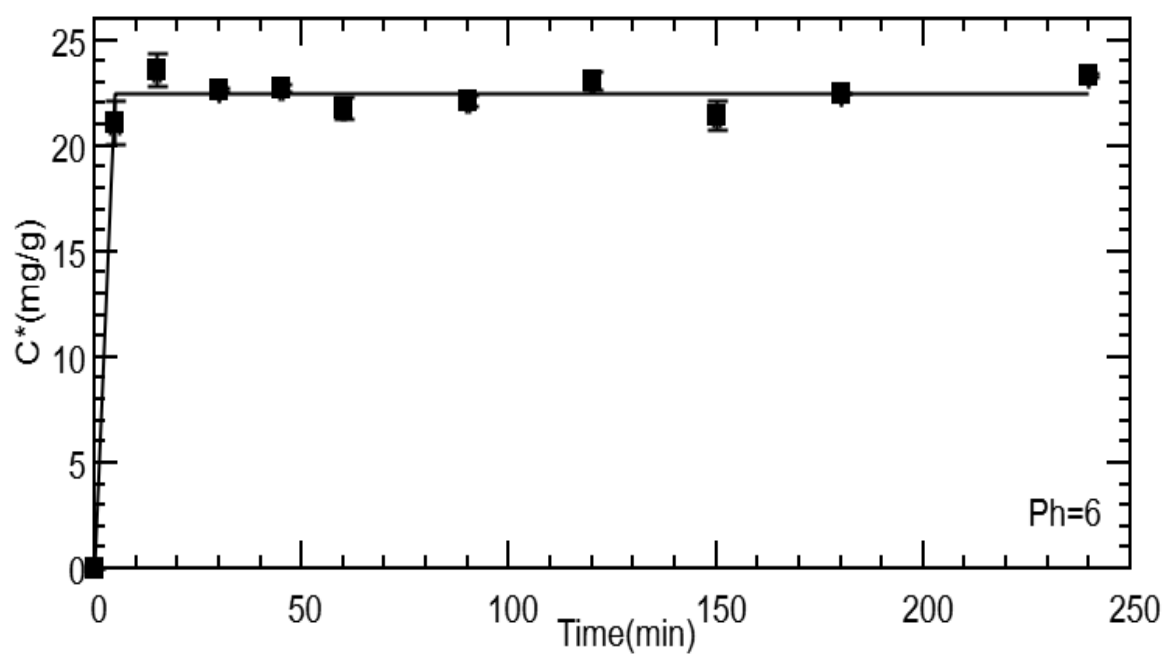
9.4.2.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ BOSCALID ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ pH

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
B4	27	19,5
B5	81	22,5
B6	7,02	11,5

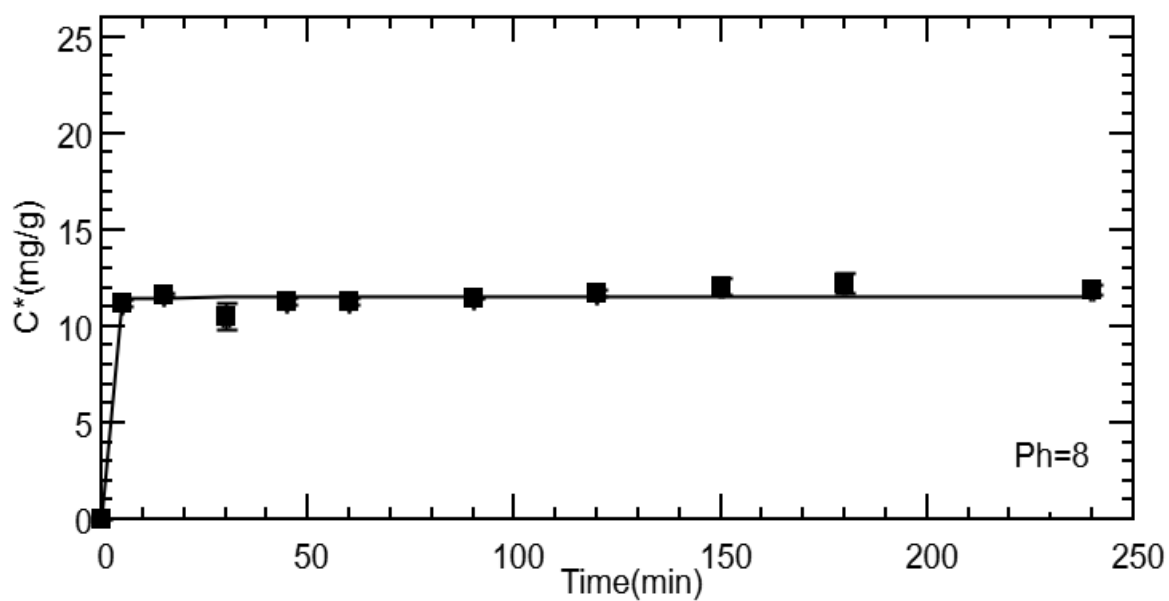
Πίνακας 16.Αποτελέσματα μοντελοποίησης κινητικής των πειραματικών δεδομένων συγκέντρωσης του Boscalid σε διαφορετικά pH.



Σχήμα 9.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης του Boscalid για pH 4



Σχήμα 10.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Boscalid για pH 6.



Σχήμα 11.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Boscalid για pH 8.

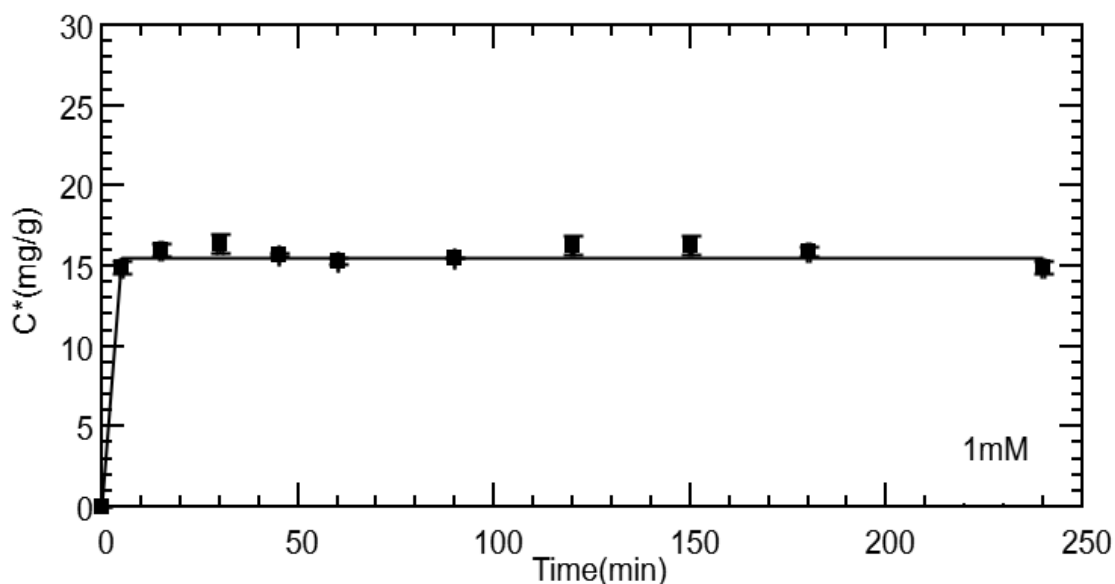
9.4.2.1.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΟΝ ΠΙΝΑΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ BOSCALID ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ pH :

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται πως η κινητική προσρόφηση του Boscalid ακολουθεί το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, όπως επιβεβαιώνεται από τη γραμμική προσαρμογή των καμπυλών και τις υψηλές τιμές συντελεστή συσχέτισης (R^2). Το εύρος των τελικών συγκεντρώσεων ισορροπίας (C^*_{eq}) είναι ικανοποιητικό και σχετικά σταθερό, γεγονός που ενισχύει την αξιοπιστία του προσροφητικού υλικού GAg-NPs για απομάκρυνση του Boscalid από υδατικά διαλύματα. Όσον αφορά την επίδραση του pH, παρατηρείται ότι η προσρόφηση σε όξινο και ουδέτερο περιβάλλον είναι παρόμοια, με ελαφρώς αυξημένη αποδοτικότητα σε ουδέτερο pH, ενώ σε αλκαλικό pH μειώνεται σημαντικά, σχεδόν στο μισό.

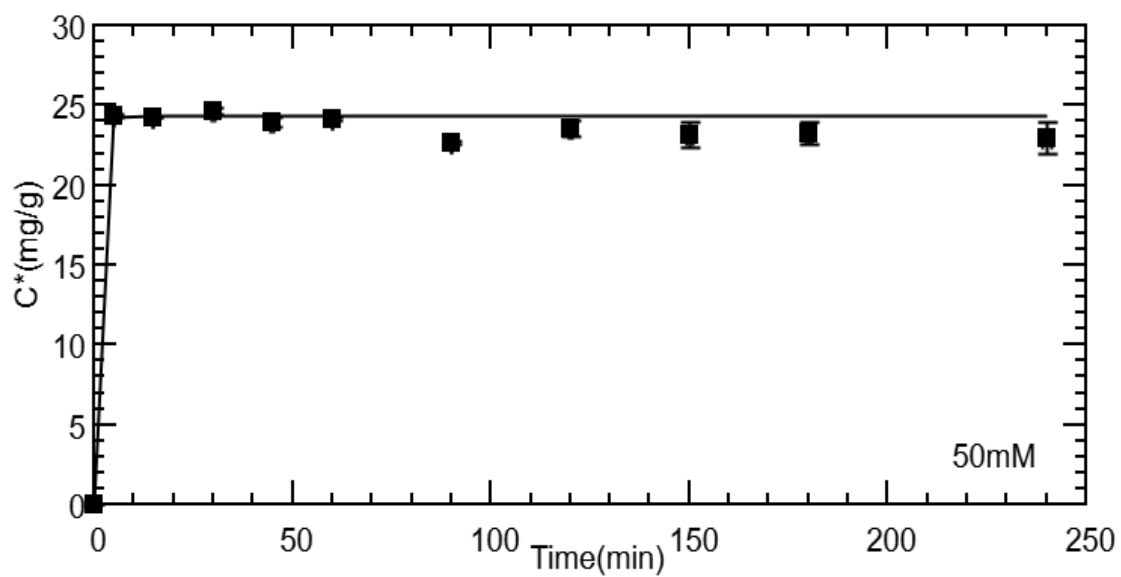
9.4.3.ΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ BOSCALID ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥ

Πείραμα	K_{p2}	C^*_{eq}
B7	9	15,5
B8	6,21	24,3
B9	$8,25 \cdot 10^{-1}$	10,8

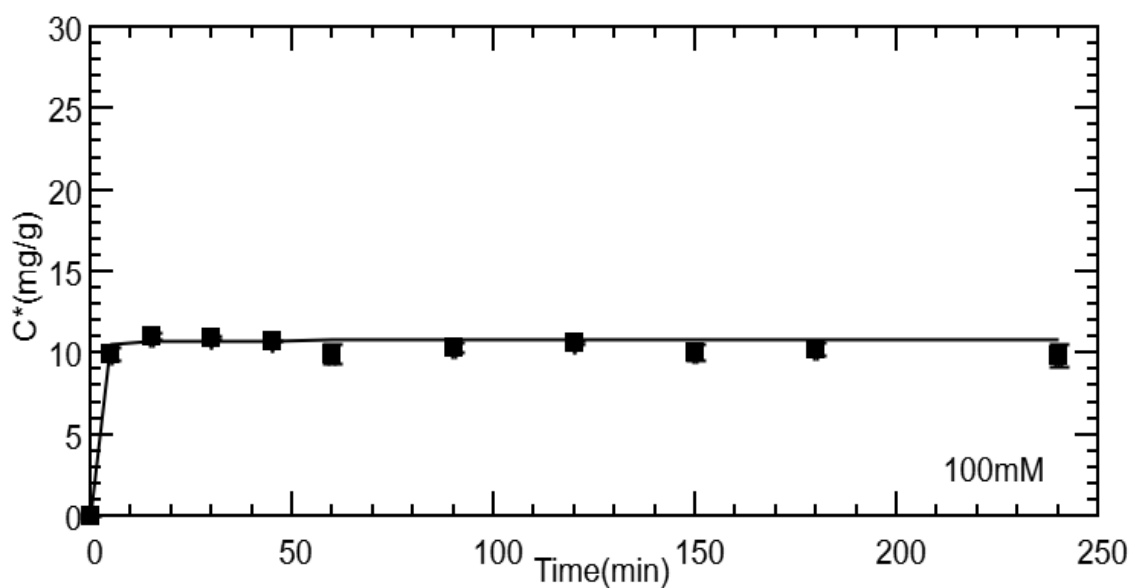
Πίνακας 17.Αποτελέσματα μοντελοποίησης κινητικής των πειραματικών δεδομένων συγκέντρωσης του Boscalid σε διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύς.



Σχήμα 12.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης του Boscalid για ιοντική ισχύ 1Mm.



Σχήμα 13.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Boscalid για ιοντική ισχύ 50Mm.



Σχήμα 14.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Boscalid για ιοντική ισχύ 100Mm.

9.4.3.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ BOSCALID

Από την ανάλυση των κινητικών καμπυλών προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης του Boscalid σε διαφορετικές ιοντικές ισχύς (1 mM, 50 mM και 100 mM), παρατηρείται ότι η ιοντική ισχύς του διαλύματος επηρεάζει σημαντικά τόσο τη συγκέντρωση ισορροπίας (C^*_{eq}) όσο και τον ρυθμό προσρόφησης (K_2). Πιο συγκεκριμένα, η μέγιστη προσρόφηση παρατηρείται στη μέτρια ιοντική ισχύ των 50 mM, ενώ μειώνεται τόσο σε χαμηλή (1 mM) όσο και σε υψηλή (100 mM) ιοντική ισχύ.

Συνολικά, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η προσρόφηση του Boscalid στον προσροφητικό φορέα GAg-NPS ευνοείται σε μέτρια ιοντική ισχύ πιθανόν λόγω περιορισμένης ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης ή κορεσμού των προσροφητικών θέσεων. Η βέλτιστη προσροφητική απόδοση παρατηρείται όταν διατηρείται μια ισορροπία στην ιοντική ισχύ του μέσου, επιτρέποντας τη μέγιστη αλληλεπίδραση μεταξύ του ρυπαντή και του προσροφητικού υλικού.

9.5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΈΡΓΟΥ GAg -NPs ΚΑΙ BOSCALID

Η μελέτη της προσρόφησης του Boscalid από το προσροφητικό υλικό GAg-NPs έδειξε ότι η διαδικασία ακολουθεί κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης, όπως αποδεικνύεται από τις υψηλές τιμές συσχέτισης στα γραμμικά διαγράμματα. Η αποδοτικότητα της προσρόφησης επηρεάζεται σημαντικά από την αρχική συγκέντρωση του ρυπαντή: η μέγιστη προσρόφηση παρατηρείται στη συγκέντρωση 5 mg/L, ενώ τόσο σε χαμηλότερη (1 mg/L) όσο και σε υψηλότερη (10 mg/L) συγκέντρωση καταγράφεται σημαντική μείωση της προσροφούμενης ποσότητας.

Αναφορικά με το pH, η διαδικασία εμφανίζεται πιο αποτελεσματική σε ουδέτερες συνθήκες, με την απόδοση να μειώνεται σε αλκαλικό περιβάλλον (pH 8), γεγονός που πιθανόν σχετίζεται με αλλαγές στην ιονική μορφή του Boscalid και τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Τέλος, η ιοντική ισχύς του διαλύματος διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο, καθώς η υψηλότερη προσρόφηση σημειώνεται σε μέτρια ιοντική ισχύ (50 mM), ενώ σε πολύ χαμηλές (1 mM) ή πολύ υψηλές (100 mM) τιμές η απόδοση περιορίζεται, πιθανόν λόγω κορεσμού ή παρεμπόδισης των ενεργών θέσεων.

Συνολικά, το GAg-NPs εμφανίζει σταθερή και ικανοποιητική προσροφητική ικανότητα για την απομάκρυνση του Boscalid υπό συγκεκριμένες συνθήκες, ενισχύοντας τη χρήση του ως αποτελεσματικό υλικό επεξεργασίας υδατικών διαλυμάτων.

9.6.ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ GAg-NPs , BOSCALID ΚΑΙ ΑΜΜΟΥ

Για τα πειράματα BA1,BA2,BA3,BA4,BA5,BA6,BA7,BA8 και BA9 η διαδικασία επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων ήταν ίδια με εκείνη που προηγήθηκε. Ωστόσο, σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, εξετάζεται η απορρόφηση του μίγματος GAg-NPS -Boscalid στη χαλαζιακή άμμο.

- Για το πείραμα BA1:

Η C₀ του αρχικού μίγματος ,GAg-NPS (100ppm)-BOSCALID(1ppm) που παρασκευάστηκε, βρίσκεται από την απορρόφηση στο t=0 που είναι 0,482 στο λ=227nm.Άρα αντικαθιστώντας όπου x την απορρόφηση του φωτός :

Για BOSCALID σε λ=227nm:

$$y(1)=11,802 \cdot C_{0(1)} \Rightarrow C_{0(1)}=11,802 \cdot 0,482=5,689\text{mg/l}$$

Η πρώτη δειγματοληψία έγινε σε χρόνο t=5min, και η μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο για το Δυναμικό Πείραμα ήταν 0,384. Μετατρέπεται σε συγκέντρωση, όπως έγινε και στο C₀ :

$$y(1)=11,802 \cdot C_{5(1)} \Rightarrow C_{5(1)}=11,802 \cdot 0,384=4,536\text{mg/l}$$

Άρα η συγκέντρωση μειώθηκε κατά C₀₍₁₎ - C₅₍₁₎=1,153mg/l

Το κάθε φιαλίδιο-vial περιείχε 12mL διαλύματος και 14g χαλαζιακής άμμου. Υπολογίζοντας τη συγκέντρωση ισορροπίας C* του Boscalid που προσροφήθηκε από την άμμο σε μονάδες μάζας ουσίας ανά μάζα στερεών (mg/g):

$$C^*=\frac{C_0-C_5}{0,1}=\frac{\frac{1,153\text{mg}}{l} \cdot 0,012L}{14g}=0,99 \cdot 10^{-3}\text{mg/g}$$

Τέλος το ποσοστό απομάκρυνσης υπολογίζεται :

$$\% \text{Απομάκρυνση} = \left(\frac{C_0 - C_5}{C_0} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{1,153}{5,689} \right) \cdot 100\% = 20,26\%$$

Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνονταν για κάθε χρόνο δειγματοληψίας για τα Δυναμικά Πειράματα Διαλείποντος Έργου παρουσία χαλαζιακής άμμου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 18-26.

Boscalid(1ppm)-GAg -NPs(100ppm), Με άμμο						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν- τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,48	0,48	0,48	5,69		0,00
5	0,38	0,38	0,38	4,54	0,00099	20,26
15	0,34	0,34	0,34	4,06	0,0014	28,64
30	0,34	0,34	0,34	4,04	0,00141	28,92
45	0,31	0,31	0,31	3,64	0,00175	35,99
60	0,42	0,42	0,42	4,99	0,00059	12,14
90	0,30	0,30	0,30	3,56	0,00182	37,40
120	0,38	0,38	0,38	4,44	0,00107	22,04
150	0,32	0,32	0,32	3,81	0,00161	33,04
180	0,33	0,33	0,33	3,95	0,00149	30,60
240	0,34	0,34	0,34	4,02	0,00143	29,36

Πίνακας 18.Αποτελέσματα Πειράματος ΒΑ1

Boscalid(5ppm)-GAg -NPs(100ppm), Με άμμο						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν- τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,65	0,65	0,65	7,74		0,00
5	0,60	0,60	0,60	7,14	0,00052	7,80
15	0,65	0,65	0,65	7,69	0,00005	0,76
30	0,63	0,63	0,63	7,48	0,00023	3,41
45	0,63	0,63	0,63	7,49	0,00021	3,22
60	0,63	0,63	0,63	7,47	0,00024	3,60
90	0,64	0,64	0,64	7,52	0,00019	2,84
120	0,63	0,63	0,63	7,46	0,00025	3,71
150	0,61	0,61	0,61	7,20	0,00046	7,00
180	0,63	0,63	0,63	7,47	0,00024	3,60
240	0,63	0,63	0,63	7,45	0,00026	3,86

Πίνακας 19.Αποτελέσματα Πειράματος ΒΑ

Boscalid(10ppm)-GAg -NPs(100ppm), Με άμμο						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν- τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,77	0,77	0,77	9,09		0,00
5	0,52	0,52	0,52	6,14	0,00253	32,45
15	0,66	0,66	0,66	7,73	0,00116	14,86
30	0,63	0,63	0,63	7,39	0,00146	18,73
45	0,57	0,57	0,57	6,76	0,00199	25,55
60	0,61	0,61	0,61	7,16	0,00165	21,24
90	0,59	0,59	0,59	6,94	0,00184	23,62
120	0,66	0,66	0,66	7,80	0,00110	14,19
150	0,72	0,72	0,72	8,51	0,00050	6,37
180	0,66	0,66	0,66	7,81	0,00109	14,00
240	0,66	0,66	0,66	7,83	0,00108	13,85

Πίνακας 20.Αποτελέσματα Πειράματος ΒΑ3

Boscalid(5ppm)-GAg -NPs(100ppm), Με άμμο Ph=4						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν- τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,44	0,44	0,44	5,14		0,00
5	0,42	0,42	0,42	4,90	0,00020	4,57
15	0,33	0,33	0,33	3,94	0,00102	23,27
30	0,39	0,39	0,39	4,61	0,00045	10,24
45	0,42	0,42	0,42	4,90	0,00021	4,69
60	0,40	0,40	0,40	4,71	0,00037	8,41
90	0,43	0,43	0,43	5,08	0,00005	1,08
120	0,40	0,40	0,40	4,67	0,00040	9,11
150	0,35	0,35	0,35	4,16	0,00084	18,98
180	0,35	0,35	0,35	4,11	0,00088	20,05
240	0,35	0,35	0,35	4,12	0,00087	19,78

Πίνακας 21.Αποτελέσματα Πειράματος ΒΑ4

Boscalid(5ppm)-GAg -NPs(100ppm), Με άμμο Ph=6						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν- τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,54	0,54	0,54	6,38		0,00
5	0,44	0,44	0,44	5,15	0,0011	19,30
15	0,44	0,44	0,44	5,20	0,0010	18,44
30	0,45	0,45	0,45	5,36	0,0009	15,96
45	0,48	0,48	0,48	5,70	0,0006	10,72
60	0,49	0,49	0,49	5,77	0,0005	9,46
90	0,45	0,45	0,45	5,30	0,0009	16,95
120	0,46	0,46	0,46	5,43	0,0008	14,86
150	0,45	0,45	0,45	5,32	0,0009	16,56
180	0,47	0,47	0,47	5,64	0,0006	11,66
240	0,49	0,49	0,49	5,80	0,0005	9,13

Πίνακας 22.Αποτελέσματα Πειράματος BA5

Boscalid(5ppm)-GAg -NPs(100ppm), Με άμμο Ph=6						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν- τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,54	0,54	0,54	6,38		0,00
5	0,44	0,44	0,44	5,15	0,0011	19,30
15	0,44	0,44	0,44	5,20	0,0010	18,44
30	0,45	0,45	0,45	5,36	0,0009	15,96
45	0,48	0,48	0,48	5,70	0,0006	10,72
60	0,49	0,49	0,49	5,77	0,0005	9,46
90	0,45	0,45	0,45	5,30	0,0009	16,95
120	0,46	0,46	0,46	5,43	0,0008	14,86
150	0,45	0,45	0,45	5,32	0,0009	16,56
180	0,47	0,47	0,47	5,64	0,0006	11,66
240	0,49	0,49	0,49	5,80	0,0005	9,13

Πίνακας 23.Αποτελέσματα Πειράματος BA6

Boscalid(5ppm)-GAg -NPs(100ppm), Με άμμο Is=1mM						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέντρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,62	0,62	0,62	7,26		0,00
5	0,45	0,45	0,45	5,29	0,00169	27,19
15	0,56	0,56	0,56	6,57	0,00060	9,57
30	0,50	0,50	0,50	5,93	0,00114	18,39
45	0,53	0,53	0,53	6,25	0,00086	13,90
60	0,42	0,42	0,42	4,93	0,00200	32,14
90	0,52	0,52	0,52	6,13	0,00097	15,60
120	0,56	0,56	0,56	6,57	0,00060	9,57
150	0,52	0,52	0,52	6,12	0,00098	15,78
180	0,55	0,55	0,55	6,53	0,00063	10,10
240	0,53	0,53	0,53	6,23	0,00088	14,16

Πίνακας 24.Αποτελέσματα Πειράματος BA7

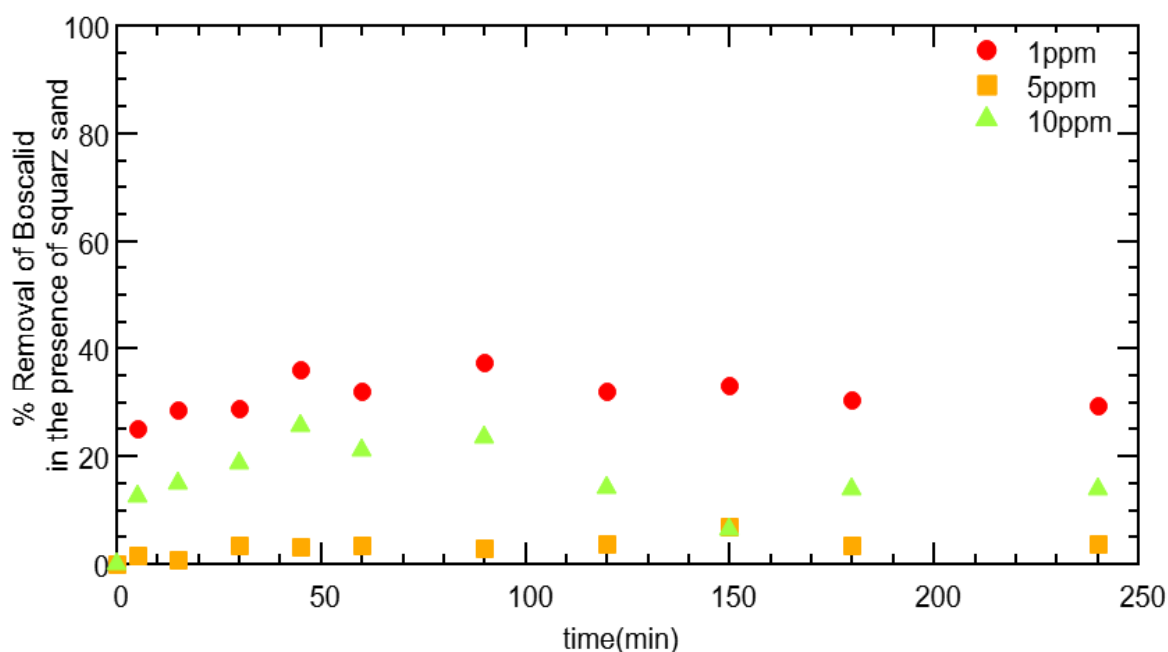
Boscalid(5ppm)-GAg -NPs(100ppm), Με άμμο Is=50mM						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέντρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,59	0,59	0,59	6,92		0,00
5	0,48	0,47	0,48	5,62	0,00112	18,80
15	0,47	0,48	0,48	5,62	0,00112	18,82
30	0,51	0,51	0,51	6,03	0,00076	12,87
45	0,51	0,51	0,51	5,95	0,00083	14,03
60	0,51	0,51	0,51	5,99	0,00080	13,41
90	0,51	0,51	0,51	6,03	0,00077	12,98
120	0,50	0,50	0,50	5,90	0,00088	14,82
150	0,18	0,21	0,19	2,31	0,00395	66,59
180	0,25	0,25	0,25	2,94	0,00341	57,48
240	0,27	0,27	0,27	3,19	0,00320	53,94

Πίνακας 25.Αποτελέσματα Πειράματος BA8

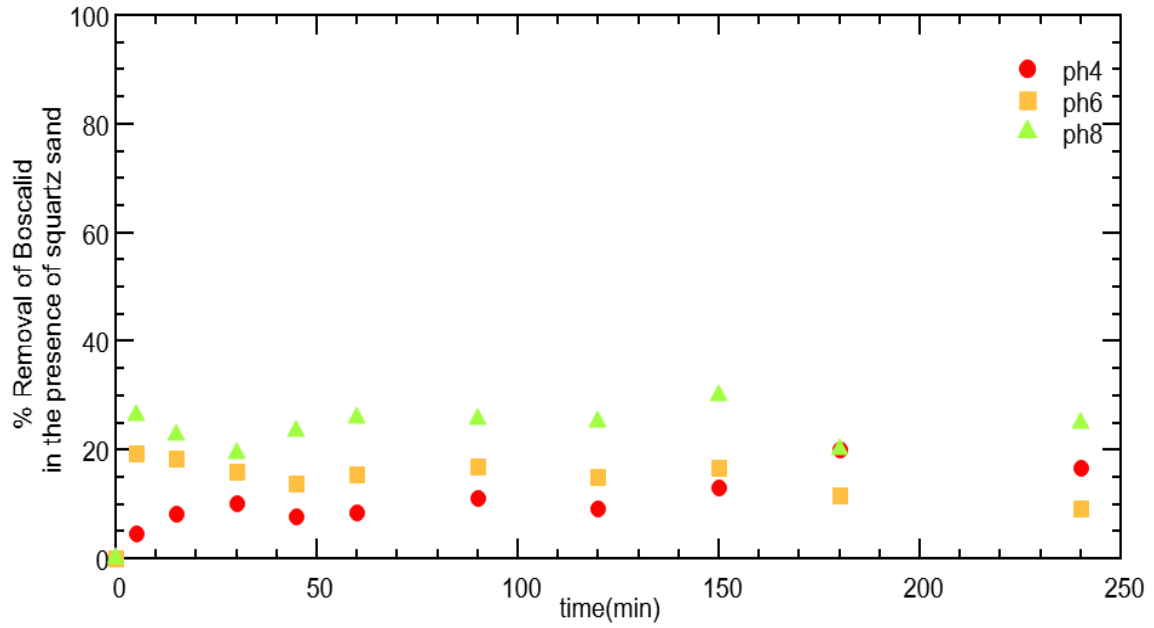
Boscalid(5ppm)-GAg -NPs(100ppm), Με άμμο Is=100mM						
227nm						
Χρόνος (t)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	(Μ.Ο. απορρόφηση)	Συγκέν- τρωση C0	C* (mg/L)	%Απομάκρυνση
0	0,47	0,47	0,47	5,59		0,00
5	0,31	0,31	0,31	3,63	0,00168	35,13
15	0,31	0,31	0,31	3,64	0,00167	34,93
30	0,33	0,33	0,33	3,85	0,00149	31,13
45	0,27	0,27	0,27	3,21	0,00204	42,63
60	0,27	0,27	0,27	3,18	0,00207	43,17
90	0,26	0,26	0,26	3,10	0,00214	44,60
120	0,28	0,27	0,28	3,24	0,00201	42,04
150	0,32	0,32	0,32	3,77	0,00156	32,60
180	0,27	0,27	0,27	3,15	0,00209	43,67
240	0,27	0,27	0,27	3,16	0,00208	43,50

Πίνακας 26.Αποτελέσματα Πειράματος BA9

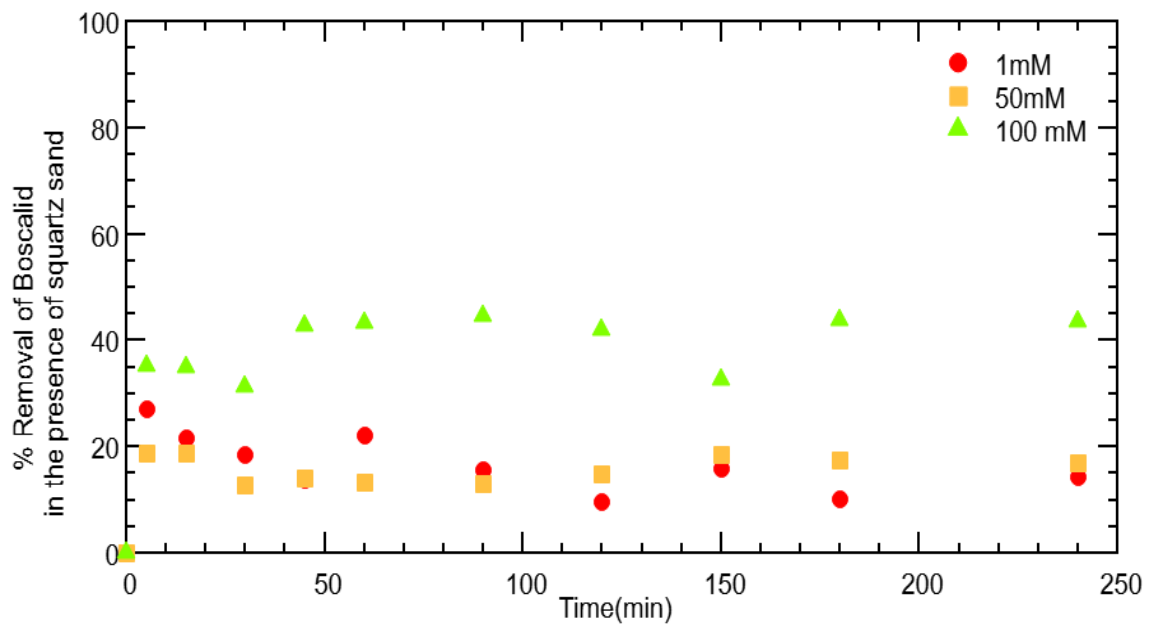
9.6.1.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ BOSCALID ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ



Σχήμα 15.Ποσοστό απομάκρυνσης Boscalid παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για τα δυναμικά πειράματα BA1,BA2 και BA3, όπου η C είναι 1mg/L , 5mg/L και 10mg/L.



Σχήμα 16.Ποσοστό απομάκρυνσης Boscalid παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για τα δυναμικά πειράματα BA4,BA5 και BA6, όπου το pH είναι 4,6 και 8



Σχήμα 17.Ποσοστό απομάκρυνσης Boscalid παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για τα δυναμικά πειράματα BA7,BA8 και BA9, όπου η ιοντική ισχύ είναι 1mM , 50mM και 100mM.

9.6.1.1.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΟΥΣ ΠΙΝΑΚΕΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ BOSCALID ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Από την αξιολόγηση των δυναμικών πειραμάτων προσρόφησης του Boscalid παρουσία χαλαζιακής άμμου, προκύπτει ότι η άμμος επηρεάζει τη συμπεριφορά του συστήματος, διαφοροποιώντας τόσο την απόδοση όσο και τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας. Οι υψηλότερες αποδόσεις παρατηρούνται σε συγκέντρωση 1 rpm, αλκαλικό pH (8) και ιοντική ισχύ 100 mM, ενώ η παρουσία της άμμου οδηγεί σε διαφορετικές πρότυπες συνθήκες απομάκρυνσης σε σύγκριση με πειράματα χωρίς αυτήν. Αυτό υποδηλώνει πως η χαλαζιακή άμμος μπορεί είτε να ανταγωνίζεται το προσροφητικό υλικό GAg-NPS, είτε να έχει περιορισμένη συμβολή στην προσρόφηση του ρύπου.

Συνολικά, η παρουσία της άμμου μεταβάλλει τον μηχανισμό προσρόφησης και απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την πλήρη κατανόηση του ρόλου της στο σύστημα.

9.7.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

9.7.1.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ BOSCALID ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ

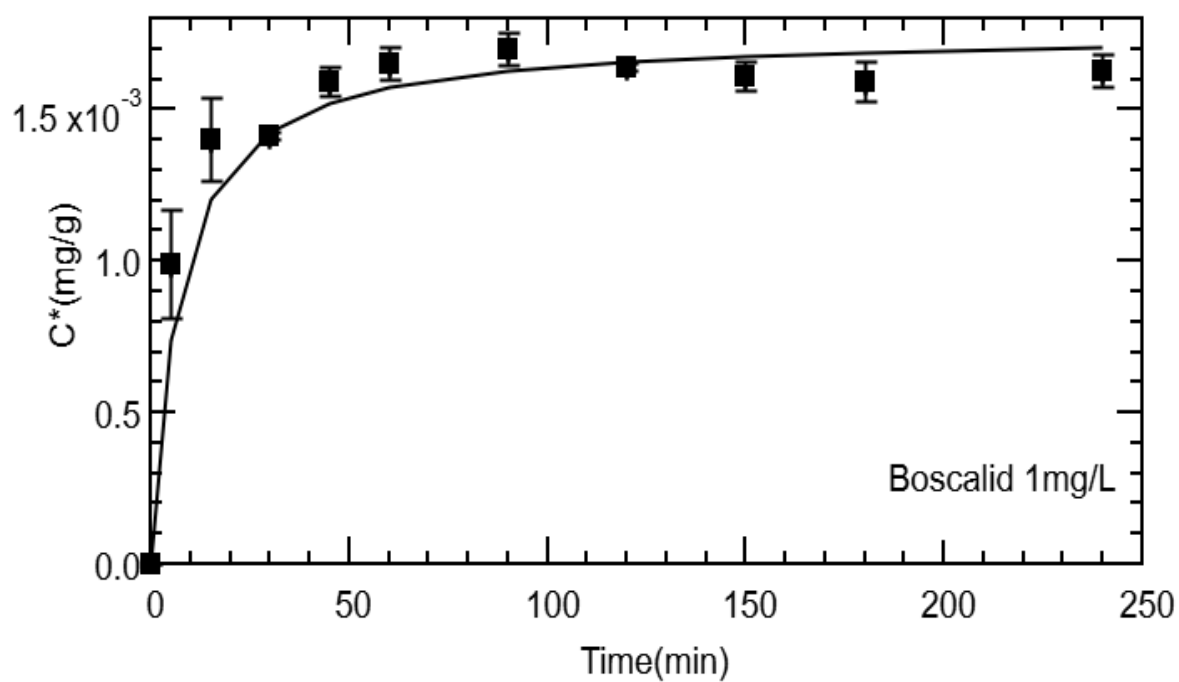
Πείραμα	Kp ₂	C* _{eq}
BA1	83,54	1,75*10 ⁻³
BA2	100	3,6*10 ⁻⁴
BA3	100	1,65*10 ⁻³

Πίνακας 27. Αποτελέσματα μοντελοποίησης κινητικής των πειραματικών δεδομένων συγκέντρωσης του Boscalid παρουσία χαλαζιακής άμμου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.

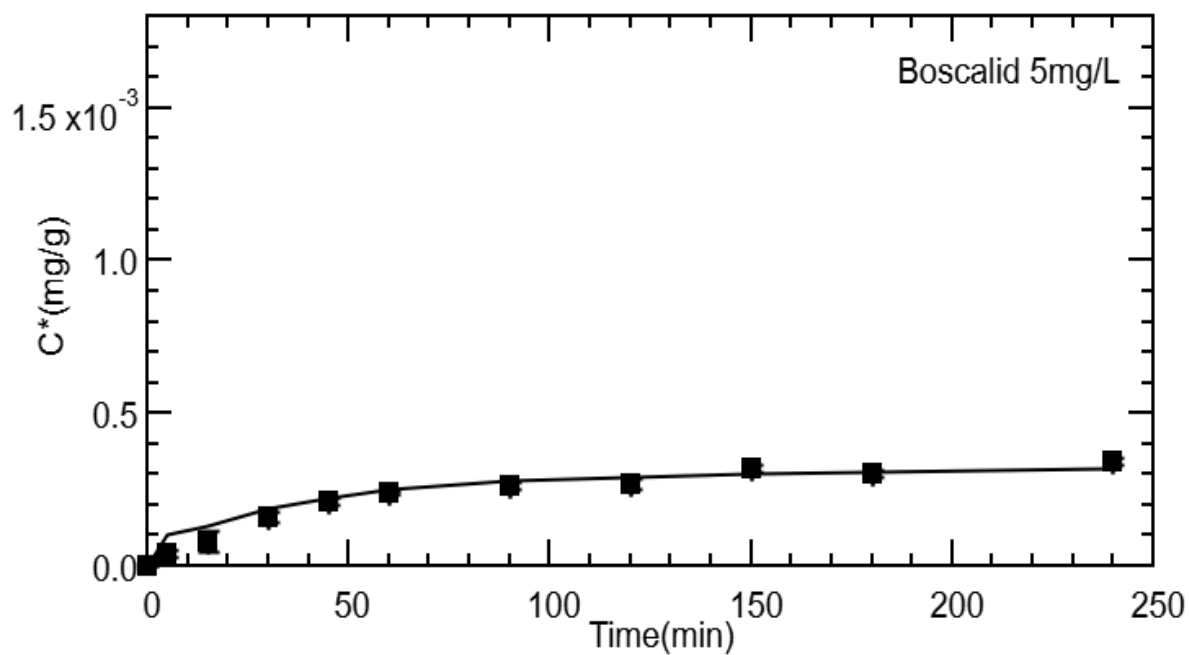
Τα παραπάνω αποτελέσματα εξάχθηκαν από το Λογισμικό ColloidFit.

$$\frac{dc^*}{dt} = k_{p2} * (C_{eq}^* - C^*)^2$$

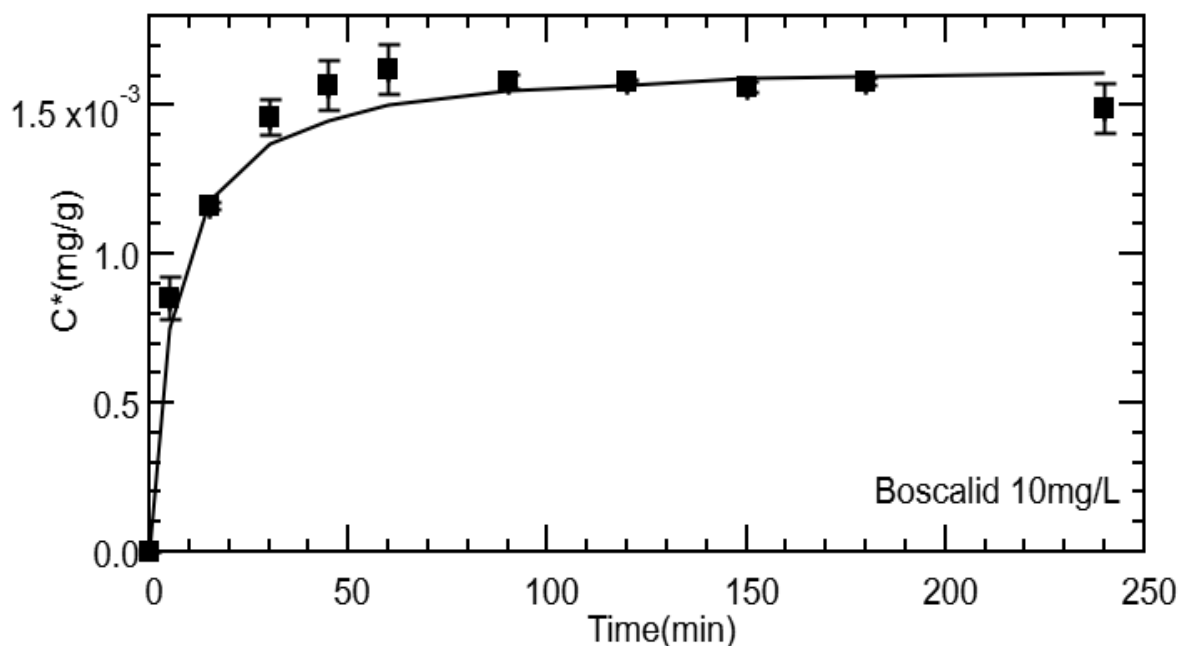
Όπου C* η συγκέντρωση των προσροφούμενων στη στερεά φάση ρύπων (mg/g), C_{eq} η συγκέντρωση του ρύπου στην υδατική φάση σε θέση ισορροπίας (mg/L) και Kp₂ ο συντελεστής ρυθμού αντίδρασης.



Σχήμα18.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης του Boscalid με χαλαζιακή άμμο για συγκέντρωση 1 mg/L.



Σχήμα19.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης του Boscalid με χαλαζιακή άμμο για συγκέντρωση 5 mg/L.



Σχήμα 20. Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης του Boscalid με χαλαζιακή άμμο για συγκέντρωση 10 mg/L.

9.7.1.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΟΝ ΠΙΝΑΚΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ BOSCALID ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ

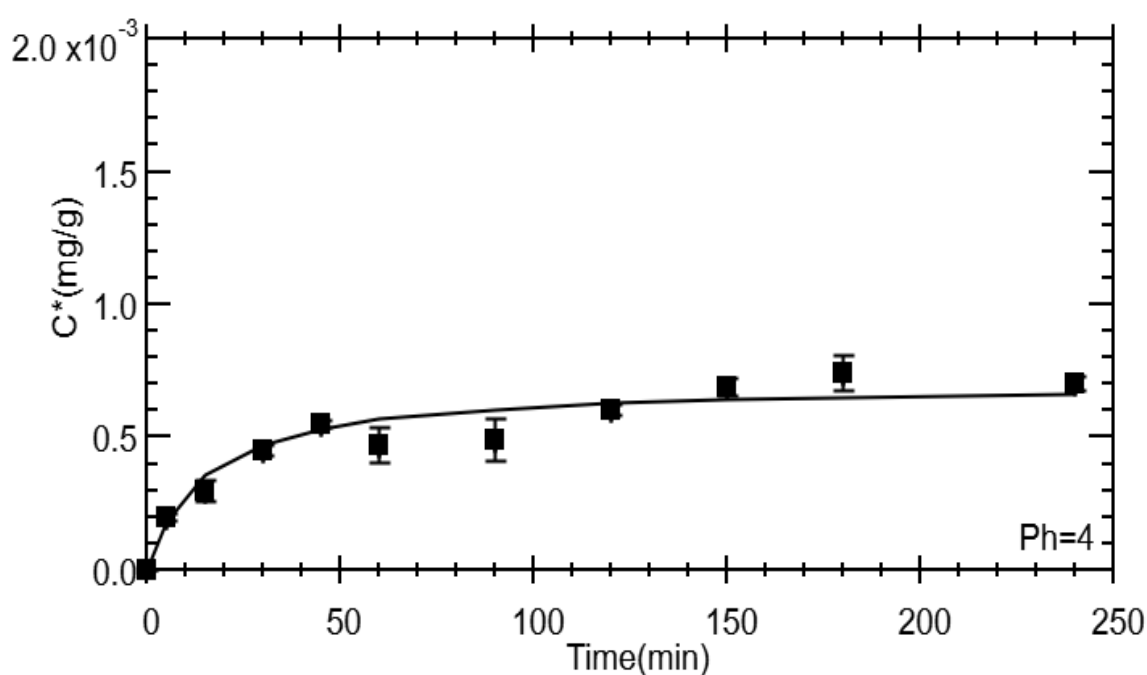
Από την ανάλυση των πειραμάτων προσρόφησης του Boscalid στην παρουσία χαλαζιακής άμμου και την εφαρμογή του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης, προκύπτει ότι η διεργασία χαρακτηρίζεται από ταχεία αρχική προσρόφηση εντός των πρώτων 50 λεπτών. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην αφθονία ενεργών θέσεων στην επιφάνεια της άμμου, οι οποίες είναι άμεσα προσβάσιμες. Με την πάροδο του χρόνου (μετά τα 150–200 λεπτά), το σύστημα προσεγγίζει την ισορροπία, με τάση κορεσμού, γεγονός που δείχνει ότι οι διαθέσιμες θέσεις έχουν σε μεγάλο βαθμό καταληφθεί.

. Η ποσότητα του προσροφημένου Boscalid αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης, ενώ η ταχύτητα προσρόφησης παραμένει σταθερή, υποδεικνύοντας ότι η διαδικασία ελέγχεται από χημικές αλληλεπιδράσεις. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις 1 ppm και 10 ppm εμφανίζουν παρόμοια και υψηλή προσρόφηση, ενώ στα 5 ppm η προσρόφηση είναι σημαντικά χαμηλότερη, λιγότερο από το ένα τρίτο των άλλων συγκεντρώσεων. Η κινητική ανάλυση με το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης επιβεβαιώνει την καταλληλότητα του μοντέλου και την αποτελεσματικότητα του συνδυασμού της χαλαζιακής άμμου και του GAg-NPs ως προσροφητικού υλικού για το Boscalid.

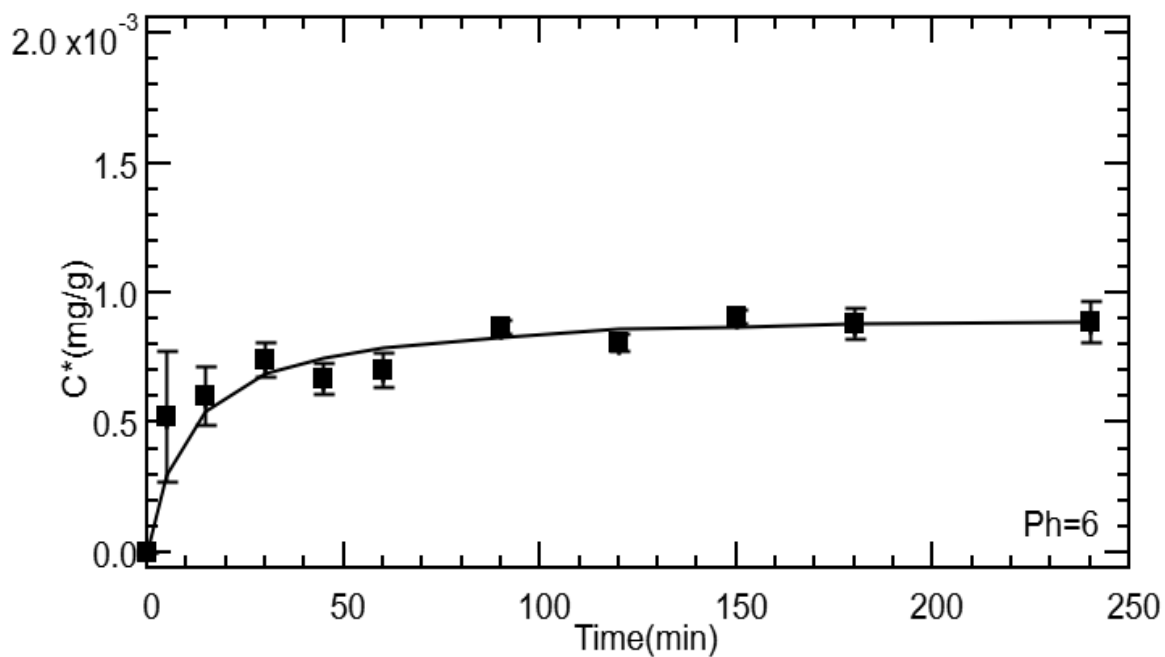
9.7.2.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ BOSCALID ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΡΗ

Πείραμα	Kp ₂	C* _{eq}
BA4	100	7*10 ⁻⁴
BA5	100	9,33*10 ⁻⁴
BA6	100	1,71*10 ⁻³

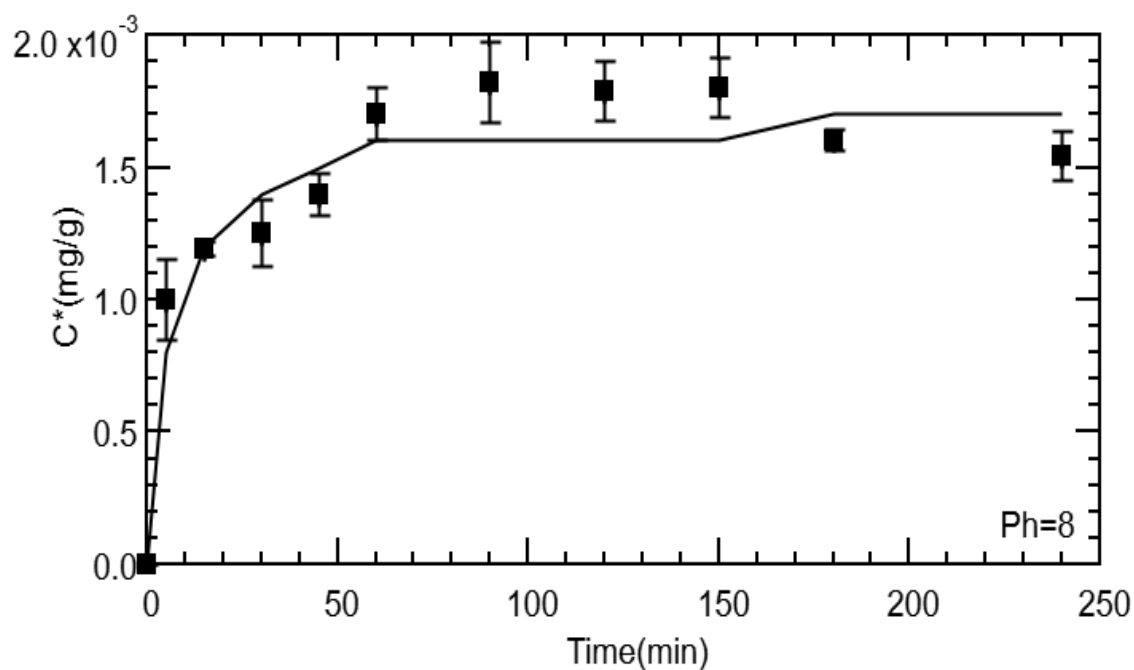
Πίνακας 28. Αποτελέσματα μοντελοποίησης κινητικής των πειραματικών δεδομένων συγκέντρωσης του Boscalid παρουσία χαλαζιακής άμμου σε διαφορετικά pH.



Σχήμα 21.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του διαλύματος παρουσία χαλαζιακής άμμου για pH 4.



Σχήμα 22.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του διαλύματος παρουσία χαλαζιακής άμμου για pH 6.



Σχήμα 23.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του διαλύματος παρουσία χαλαζιακής άμμου για pH 8.

9.7.2.1.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΟΝ ΠΙΝΑΚΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ BOSCALID ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ pH

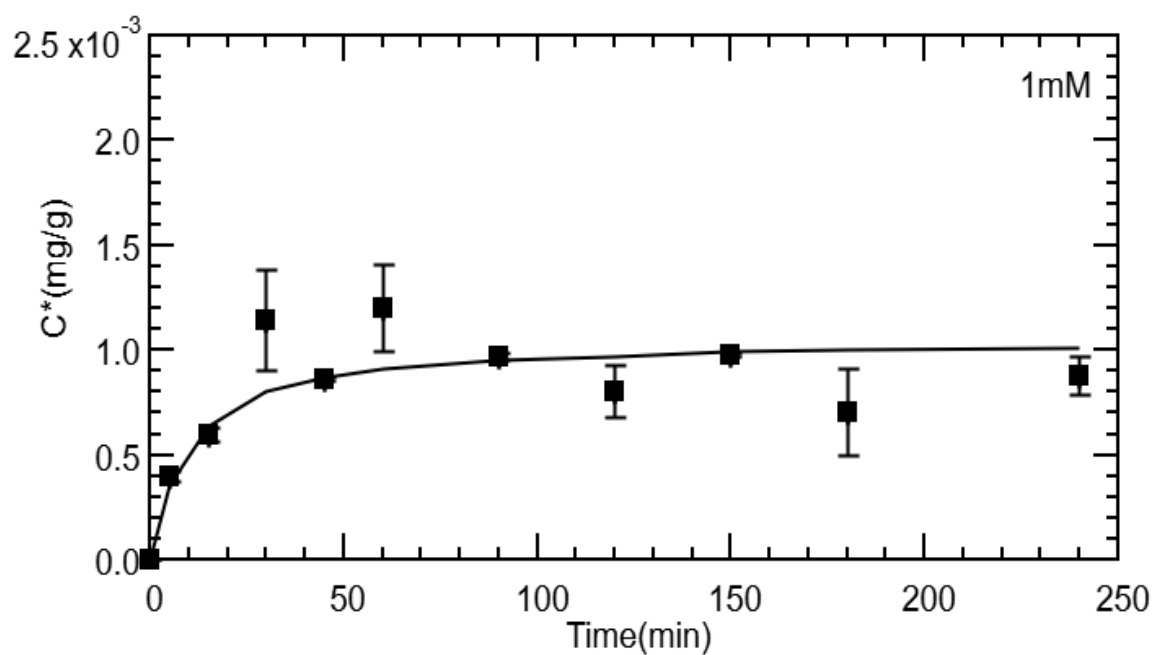
Η μελέτη της προσρόφησης του Boscalid σε συνθήκες διαφορετικού pH ανέδειξε ότι η αποδοτικότητα της διεργασίας επηρεάζεται σημαντικά από την οξύτητα του διαλύματος. Η μέγιστη ποσότητα προσροφημένου ρύπου παρατηρήθηκε στο αλκαλικό pH 8, ενώ η χαμηλότερη στο pH 4. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις: σε όξινο περιβάλλον, τόσο η χαλαζιακή άμμος όσο και τα μόρια του Boscalid ενδέχεται να φέρουν αρνητικό φορτίο, οδηγώντας σε απωθήσεις, ενώ σε αλκαλικό pH η αρνητικά φορτισμένη άμμος μπορεί να ευνοεί την προσρόφηση μέσω έλξης με ουδέτερα ή πολωμένα μόρια του Boscalid. Παράλληλα, η σταθερότητα της ταχύτητας προσρόφησης (k_2) ανεξαρτήτως pH υποδηλώνει ότι το pH δεν επηρεάζει τον ρυθμό της διεργασίας, αλλά μόνο την τελική προσροφητική ικανότητα.

Συνολικά, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι αλκαλικά περιβάλλοντα είναι πιο ευνοϊκά για την αποτελεσματική απομάκρυνση του Boscalid με χρήση χαλαζιακής άμμου, γεγονός που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη σε εφαρμογές καθαρισμού υδατικών διαλυμάτων

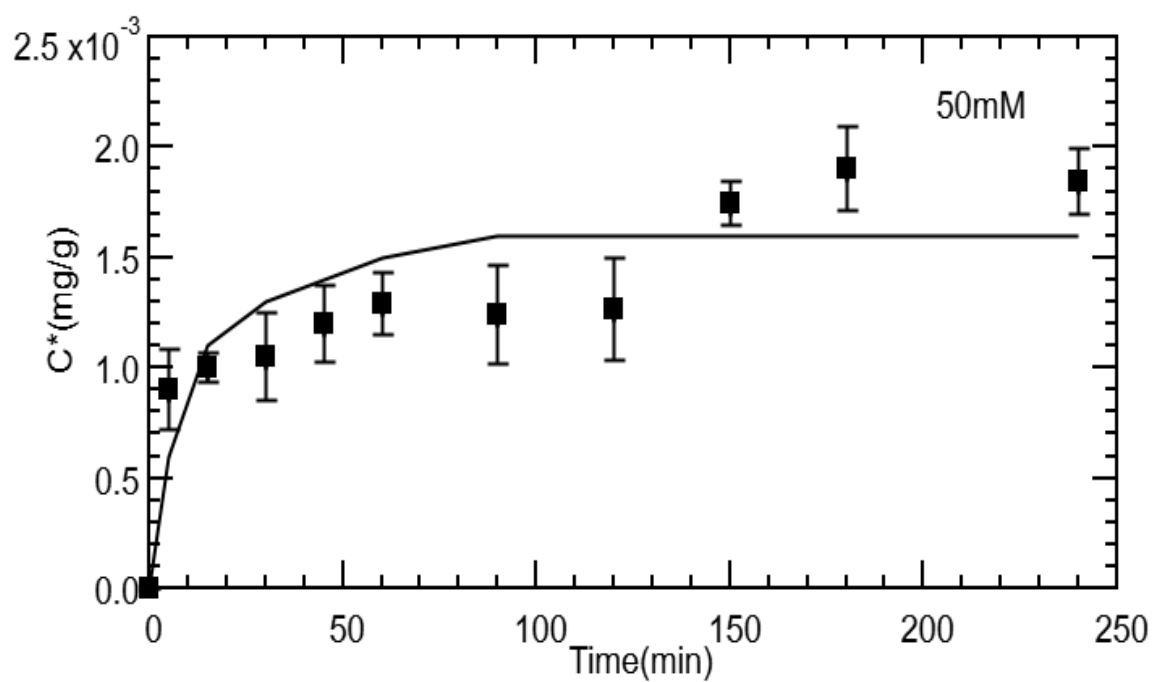
9.7.3.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ BOSCALID ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥ

Πείραμα	Kp_2	C^{*eq}
BA7	100	$1,05 \cdot 10^{-3}$
BA8	70,77	$1,7 \cdot 10^{-3}$
BA9	100	$2,12 \cdot 10^{-3}$

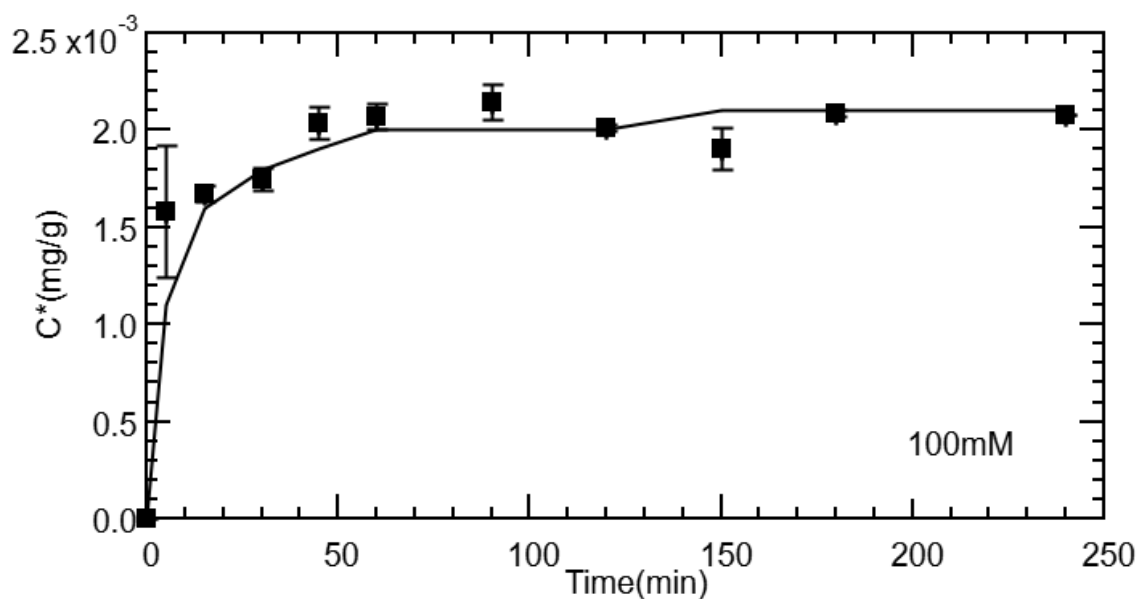
Πίνακας 29. Αποτελέσματα μοντελοποίησης κινητικής των πειραματικών δεδομένων συγκέντρωσης του Boscalid παρουσία χαλαζιακής άμμου σε διαφορετική ιοντική ισχύ



Σχήμα 24.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του διαλύματος παρουσία χαλαζιακής άμμου για ιοντική ισχύ 1mM



Σχήμα 25.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του διαλύματος παρουσία χαλαζιακής άμμου για ιοντική ισχύ 50mM



Σχήμα 26.Κινητική καμπύλη προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του διαλύματος παρουσία χαλαζιακής άμμου για ιοντική ισχύ 100mM

9.7.3.1.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ BOSCALID ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Η μελέτη της προσρόφησης του Boscalid σε περιβάλλοντα με διαφορετική ιοντική ισχύ (1, 50 και 100 mM) καταδεικνύει αρχικά την αύξηση της προσρόφησης με την αύξηση της ιοντικής ισχύος καθώς η μέγιστη προσροφημένη ποσότητα είναι σε ιοντική ισχύ 100Mm. Η αύξηση αυτή υποδηλώνει ότι τα ιόντα του διαλύματος επηρεάζουν θετικά την αλληλεπίδραση του Boscalid με την επιφάνεια της χαλαζιακής άμμου. Η αύξηση της ιοντικής ισχύος οδηγεί στη μείωση των ηλεκτροστατικών απωθήσεων μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων μορίων του Boscalid και της επίσης αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας, επιτρέποντας μεγαλύτερη προσέγγιση και αλληλεπίδραση.

Επιπλέον ο συντελεστής ταχύτητας προσρόφησης k_2 δεν παρουσιάζει σταθερή τάση, αλλά κυμαίνονται από 70.77 έως 100 $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Αυτό υποδεικνύει ότι η ιοντική ισχύς δεν επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα προσρόφησης, αλλά κυρίως την ποσότητα του προσροφούμενου φυτοφαρμάκου.

Συνολικά, η ιοντική ισχύς του διαλύματος επηρεάζει θετικά την ικανότητα προσρόφησης του Boscalid από την χαλαζιακή άμμο, πιθανώς μέσω μείωσης των ηλεκτροστατικών απωθήσεων.

9.8.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Συνολικά Συμπεράσματα Πειραμάτων BA1–BA9

Η μελέτη της προσρόφησης του Boscalid παρουσία χαλαζιακής άμμου ανέδειξε σημαντική επίδραση των φυσικοχημικών παραμέτρων στη συμπεριφορά του συστήματος. Η άμμος φαίνεται να τροποποιεί τις αποδόσεις προσρόφησης και να επηρεάζει τις βέλτιστες συνθήκες απομάκρυνσης του ρύπου. Συγκεκριμένα, οι υψηλότερες τιμές προσρόφησης επιτυγχάνονται σε συγκέντρωση 1 ppm, αλκαλικό pH (8) και υψηλή ιοντική ισχύ (100 mM). Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η παρουσία της άμμου μπορεί είτε να ανταγωνίζεται το συνδυαστικό προσροφητικό υλικό GAg-NPs είτε να επηρεάζει τον μηχανισμό πρόσδεσης των μορίων, απαιτώντας περαιτέρω διερεύνηση για την πλήρη κατανόηση του ρόλου της.

Η προσρόφηση του Boscalid από χαλαζιακή άμμο είναι ταχεία στην αρχή και ακολουθεί κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης, με σταθερό ρυθμό ανεξαρτήτως συνθηκών. Η αποδοτικότητα επηρεάζεται κυρίως από το pH και την ιοντική ισχύ, με βέλτιστη προσρόφηση σε αλκαλικό περιβάλλον και υψηλή ιοντική ισχύ 100mM, λόγω ευνοϊκών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Αντιθέτως, σε όξινο pH και ενδιάμεσες συγκεντρώσεις Boscalid παρατηρείται σημαντική μείωση της προσρόφησης.

Συμπερασματικά, η προσρόφηση του Boscalid στην επιφάνεια της χαλαζιακής άμμου είναι μια πολυπαραμετρική διεργασία που επηρεάζεται κυρίως από το pH, την ιοντική ισχύ και τη συγκέντρωση του ρύπου, ενώ η παρουσία της άμμου τροποποιεί τον μηχανισμό και τη συμπεριφορά του συστήματος.

9.9.ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΤΗΛΗΣ

Στα πειράματα στήλης μελετώνται οι επιδράσεις της ταχύτητας ροής του νερού και του μεγέθους των κόκκων άμμου στη μεταφορά βιοκολλοειδών. Στα Πειράματα Mi, Mii και Miii, ακολουθείται η ίδια διαδικασία, όπου μετράται η απορρόφηση του Boscalid από την έξοδο της στήλης σε συγκεκριμένους χρόνους δειγματοληψίας, χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο για τα αντίστοιχα μήκη κύματος 227. Στα πειράματα Bosc(i), Bosc(ii) και Bosc(iii) περνά από την κορεσμένη στήλη μόνο το Boscalid, οπότε η μέτρηση γίνεται μόνο στο μήκος κύματος 227 nm. Στα πειράματα GAG -NPS (i), GAg-NPS (ii) και GAg-NPS (iii) περνά από τη στήλη αντιστοίχως μόνο το GAg-NPS και η μέτρηση γίνεται μόνο στα 259 nm. Στη συνέχεια, σε ένα φύλλο εργασίας Excel καταγράφονται οι παράμετροι βάρους της στήλης ,πριν το γέμισμα της με χαλαζιακή άμμο, μετά το γέμισμα με άμμο και τέλος μετά τον κορεσμό της στήλης με νερό. Τέλος υπολογίζονται οι υπόλοιπες παράμετροι (με έντονους χαρακτήρες στους Πίνακες 30 και 31), καθώς και οι χρόνοι δειγματοληψίας για κάθε πείραμα.

Με τον ίδιο τρόπο πραγματοποιούνται και τα υπόλοιπα πειράματα, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στους Πίνακες 32-40.

Column parameters		
Column dimensions		
Inside Diameter(ID)	cm	3
Length(L)	cm	30
Volume(ml)	mL	147,19
Water Density	g/cm ³	1
Pore Volume	mL	58,41
Bulk Density	g/cm ³	1,68
Volumetric Flow Rate, Q	mL/min	2
Darcy Velocity, q	cm/min	0,408
Average interstitial velocity U		1,027

Πίνακας 30.Παράμετροι Στήλης

Grain Properties		
Quartz sand (0,425-600) mm		
Porosity, θ		0,40
Porous media weight	g	246,78
Column weight	g	303,88
Column dry weight	g	550,66
Column wet weight	g	609,07

Πίνακας 31.Παράμετροι Κόκκων

Το GAg-NPS(i) περιέχει 100mg/L GAg-NPS σε pH=4. Η C₀ του GAg-NPS βρίσκεται από την καμπύλη βαθμονόμησης, $y=164,44 \cdot x$ και η τιμή απορρόφησης στο $\lambda=259\text{nm}$ είναι 0,713. Άρα η C₀ υπολογίζεται:

$$C_0 = 164,44 \cdot 0,609 \rightarrow C_0 = 100,1 \text{ mg/L}$$

Ομοίως η αρχική συγκέντρωση του Bosc(i) βρίσκεται από την καμπύλη βαθμονόμησης, $y=11,802 \cdot x$ και στο μήκος κύματος $\lambda=227\text{nm}$ ίση με 0,424. Άρα η C₀ υπολογίζεται:

$$C_0 = 11,802 \cdot 0,424 \rightarrow C_0 = 5 \text{ mg/L}$$

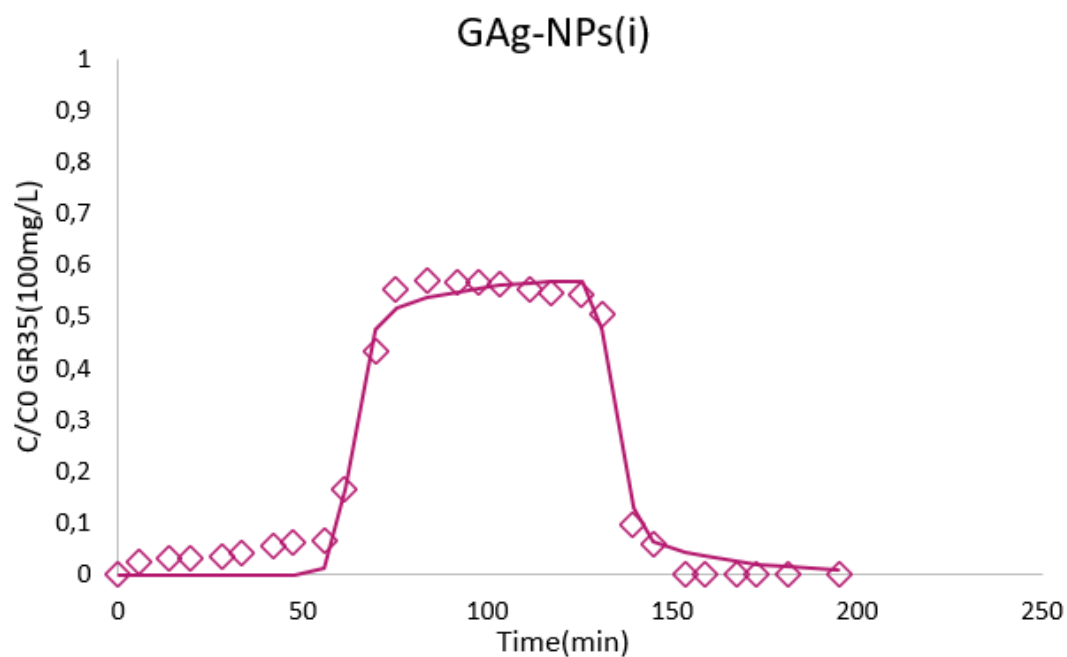
Το M(i) περιέχει 100mg/L GAg-NPS και 5mg/L Boscalid σε pH=4. Η αρχική συγκέντρωση (C₀) κάθε ουσίας προσδιορίζεται μέσω των αντίστοιχων καμπυλών βαθμονόμησης, οι οποίες προκύπτουν από τις γραμμικές εξισώσεις $y=164,44 \cdot x$ και $y=11,802 \cdot x$, με βάση τις απορροφήσεις τους στα χαρακτηριστικά μήκη κύματος (λ) απορρόφησης.

Με τον ίδιο τρόπο υλοποιήθηκαν και τα υπόλοιπα πειράματα, όπου τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 50-54. Στη συνέχεια, έγινε η επεξεργασία των δεδομένων στο λογισμικό ColloidFit και καταγράφηκαν οι συντελεστές μεταφοράς όπως φαίνεται στον Πίνακα 55.

Για το πείραμα GAg-NPs(i) περιέχει 100mg/L GAg -NPS σε pH=4.

Sample time	C/C ₀ (GAg-NPS)	Sample time	C/C ₀ (GAg-NPS)
0	0	97,51	0,567
5,57	0,024	103,08	0,564
13,93	0,032	111,44	0,553
19,50	0,033	117,01	0,546
27,86	0,036	125,37	0,542
33,43	0,042	130,94	0,505
41,79	0,056	139,30	0,099
47,36	0,064	144,87	0,061
55,72	0,067	153,23	0
61,29	0,165	158,80	0
69,65	0,434	167,16	0
75,22	0,553	172,73	0
83,58	0,571	181,09	0
91,94	0,568	195,02	0

Πίνακας 32. Αποτελέσματα Πειράματος GAg-NPs(i).

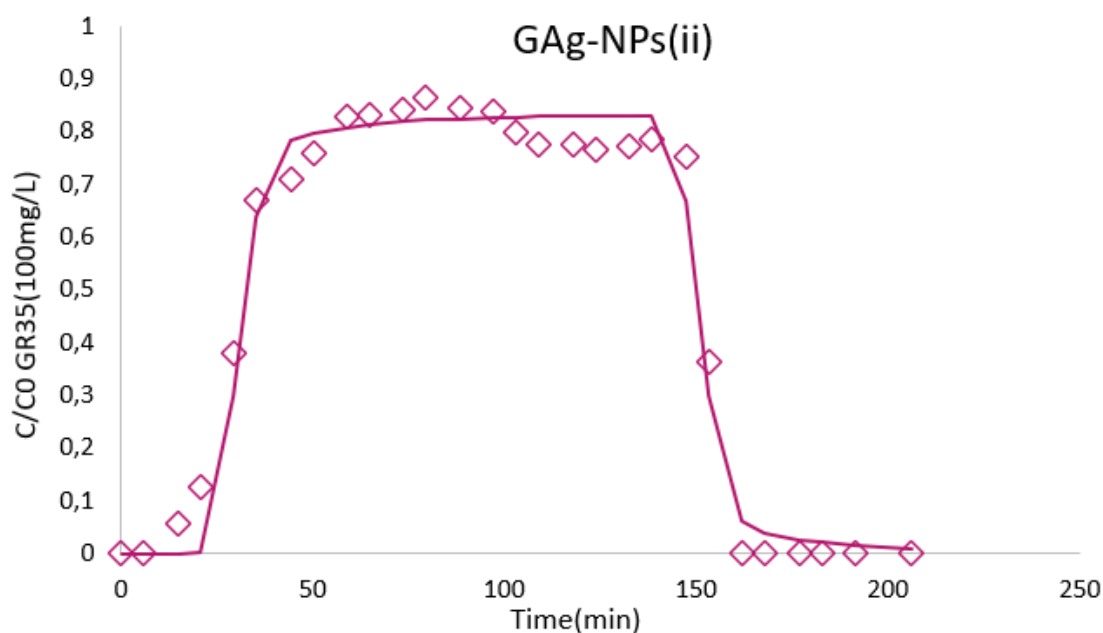


Σχήμα 27.Πειραματικά δεδομένα μεταφοράς των συγκεντρώσεων GAg-NPS (100 mg/L) σε $\text{pH}=4$, μοντελοποιημένα από το λογισμικό ColloidFit.

Το GAg -NPS (ii) περιέχει 100mg/L σε $\text{pH}=6$.

Sample time	C/C0(GAg-NPS)	Sample time	C/C0(GAg-NPS)
0	0	103,05	0,800
5,89	0	108,94	0,775
14,72	0,056	117,77	0,775
20,61	0,127	123,66	0,765
29,44	0,379	132,50	0,773
35,33	0,670	138,38	0,785
44,17	0,708	147,22	0,752
50,05	0,758	153,11	0,363
58,89	0,828	161,94	0
64,78	0,832	167,83	0
73,61	0,842	176,66	0
79,50	0,863	182,55	0
88,33	0,843	191,38	0
97,16	0,838	206,10	0

Πίνακας 33.Αποτελέσματα Πειράματος GAg-NPS (ii).

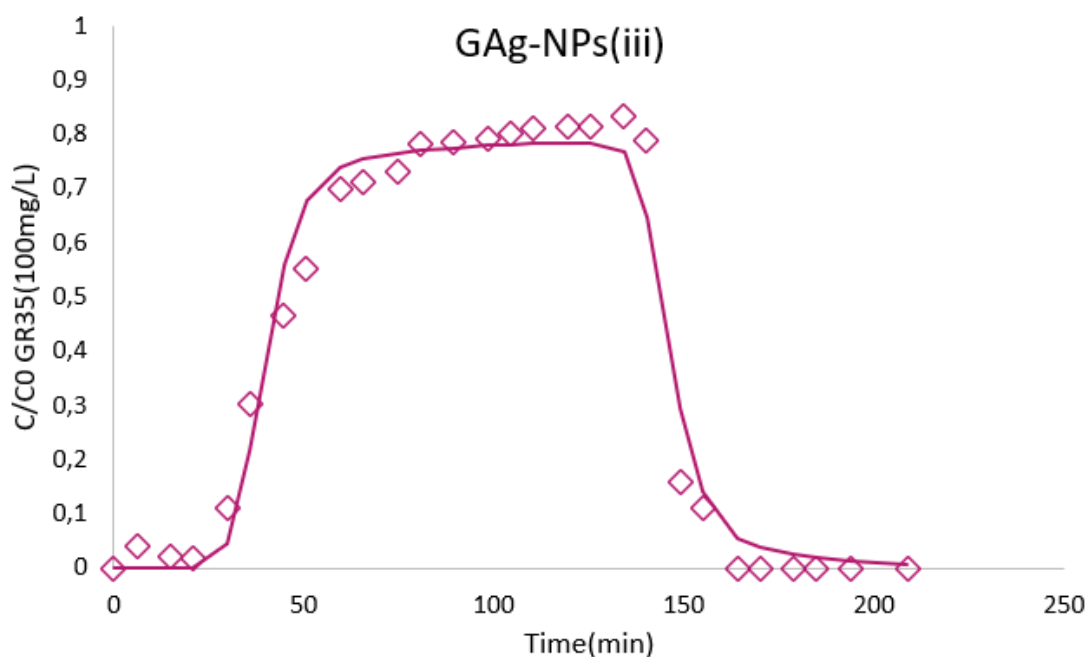


Σχήμα 28.Πειραματικά δεδομένα μεταφοράς των συγκεντρώσεων GAg-NPS (100 mg/L) σε pH=6, μοντελοποιημένα από το λογισμικό ColloidFit.

Το GAG -NPS (iii) περιέχει 100mg/L σε pH=8.

Sample time	C/C0(GAg-NPS)	Sample time	C/C0(GAg-NPS)
0	0	98,35	0,792
5,96	0,041	104,31	0,802
14,90	0,023	110,27	0,811
20,86	0,017	119,21	0,814
29,80	0,110	125,17	0,814
35,76	0,304	134,12	0,833
44,71	0,466	140,08	0,788
50,67	0,551	149,02	0,159
59,61	0,699	154,98	0,110
65,57	0,712	163,92	0
74,51	0,731	169,88	0
80,47	0,783	178,82	0
89,41	0,785	184,78	0
98,35	0,792	193,72	0
104,31	0,802	208,62	0

Πίνακας 34.Αποτελέσματα Πειράματος GAg-NPS (iii).



Σχήμα 29. Πειραματικά δεδομένα μεταφοράς των συγκεντρώσεων GAg-NPS (100 mg/L) σε pH=8, μοντελοποιημένα από το λογισμικό ColloidFit.

9.9.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ pH ΣΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ GAg-NPS

Η πειραματική διερεύνηση της επίδρασης του pH στη μεταφορά των νανοσωματιδίων GAg-NPs (100 mg/L) ανέδειξε σημαντικές διαφοροποιήσεις στη συμπεριφορά τους, ανάλογα με την οξύτητα ή αλκαλικότητα του διαλύματος. Από τα αποτελέσματα των τριών δοκιμών σε τιμές pH 4, 6 και 8, προκύπτει σαφής συσχέτιση μεταξύ της τιμής του pH και του βαθμού προσρόφησης των σωματιδίων.

Σε όξινο περιβάλλον (pH = 4), παρατηρείται έντονη προσρόφηση των GAg-NPs, γεγονός που αποτυπώνεται στη σημαντική μείωση του λόγου C/C_0 κατά την έξοδο από τη στήλη. Το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων συγκρατείται, πιθανώς λόγω ενισχυμένων ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με το μέσο προσρόφησης, το οποίο φέρει αντίθετο φορτίο σε αυτές τις συνθήκες.

Σε ουδέτερο pH (pH = 6), η προσρόφηση είναι εμφανώς μειωμένη σε σχέση με το pH = 4, γεγονός που υποδηλώνει περιορισμό των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων και της επιφάνειας του μέσου. Ο λόγος C/C_0

διατηρείται σε υψηλότερες τιμές για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, γεγονός που υποδεικνύει πιο αποδοτική μεταφορά των νανοσωματιδίων.

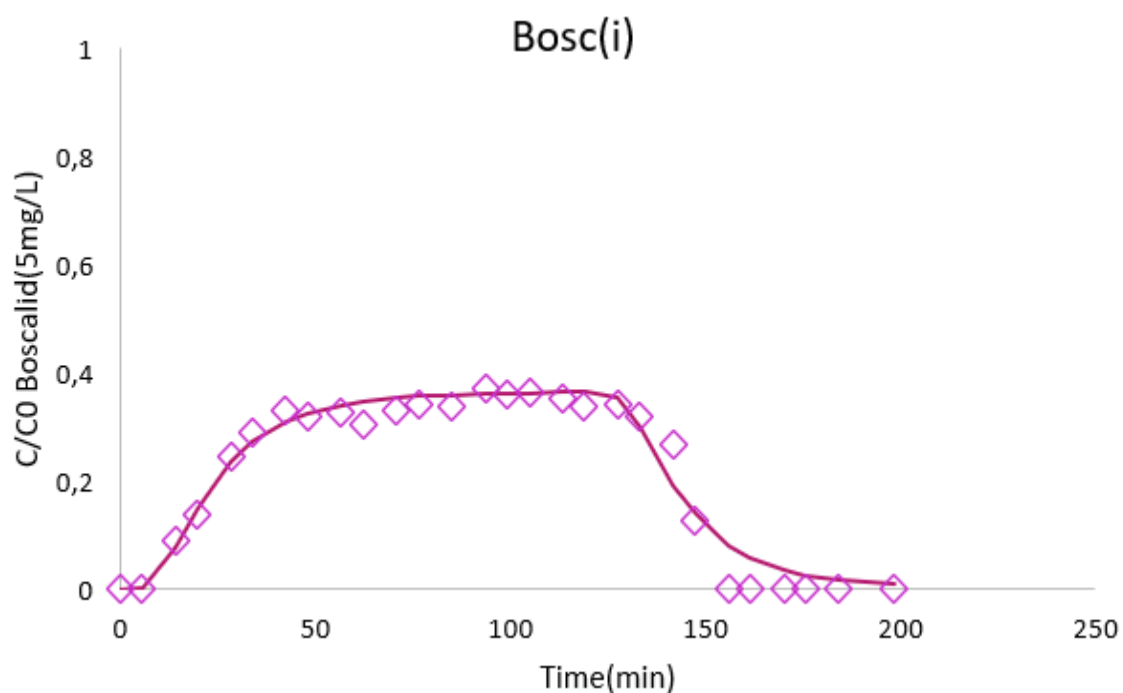
Σε αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} = 8$), παρατηρείται σχεδόν πλήρης μεταφορά των GAg-NPs, με τον λόγο C/C_0 να προσεγγίζει το 1. Αυτό υποδηλώνει εξαιρετικά περιορισμένη προσρόφηση, γεγονός που αποδίδεται στην αυξημένη ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων νανοσωματιδίων και της επίσης αρνητικά φορτισμένης επιφάνειας του μέσου.

Συνολικά, τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι η αύξηση του pH οδηγεί σε μείωση της προσρόφησης και ενίσχυση της κινητικότητας των GAg-NPs στο σύστημα. Η κατανόηση της επίδρασης αυτής είναι κρίσιμη για την αποτελεσματική αξιοποίηση των νανοσωματιδίων σε εφαρμογές περιβαλλοντικής απορρύπανσης και τεχνολογιών μεταφοράς ρύπων.

Το Bosc(i) πείραμα περιέχει 5 mg/L Boscalid σε $\text{pH}=4$.

Sample time	C/C0(Boscalid)	Sample time	C/C0(Boscalid)
0	0	93,57	0,370
5,67	0	99,24	0,361
14,18	0,089	104,91	0,364
19,85	0,136	113,41	0,351
28,35	0,245	119,08	0,338
34,02	0,291	127,59	0,340
42,53	0,331	133,26	0,321
48,20	0,318	141,77	0,267
56,71	0,326	147,44	0,125
62,38	0,305	155,94	0
70,88	0,332	161,61	0
76,55	0,343	170,12	0
85,06	0,339	175,79	0

Πίνακας 35.Αποτελέσματα Πειράματος Bosc(i).

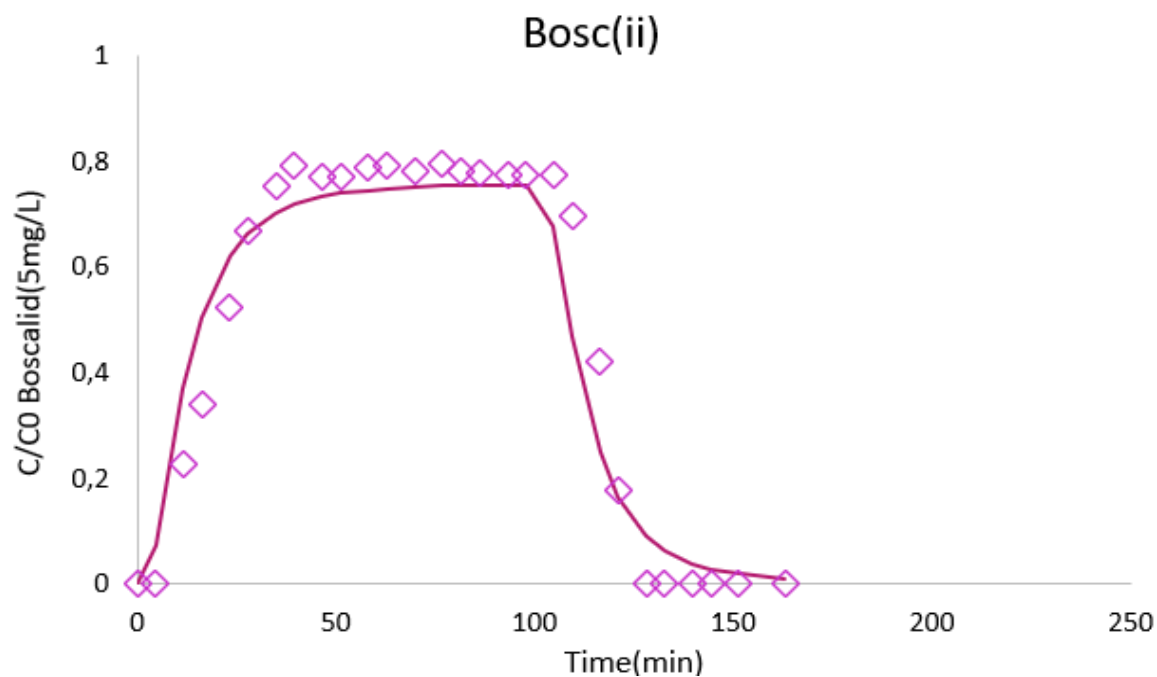


Σχήμα 30.Πειραματικά δεδομένα μεταφοράς των συγκεντρώσεων Boscalid (5mg/L) σε $pH=4$, μοντελοποιημένα από το λογισμικό ColloidFit.

Το Bosc(ii) πείραμα περιέχει 5 mg/L Boscalid σε $pH=6$.

Sample time	C/C0(Boscalid)	Sample time	C/C0(Boscalid)
0	0	76,88	0,797
4,66	0	81,54	0,780
11,65	0,228	86,19	0,779
16,31	0,339	93,18	0,773
23,30	0,523	97,84	0,773
27,95	0,668	104,83	0,775
34,94	0,753	109,49	0,695
39,60	0,793	116,48	0,422
46,59	0,771	121,14	0,176
51,25	0,771	128,13	0
58,24	0,789	132,79	0
62,90	0,791	139,78	0
69,89	0,783	144,43	0

Πίνακας 36.Αποτελέσματα Πειράματος Bosc(ii).

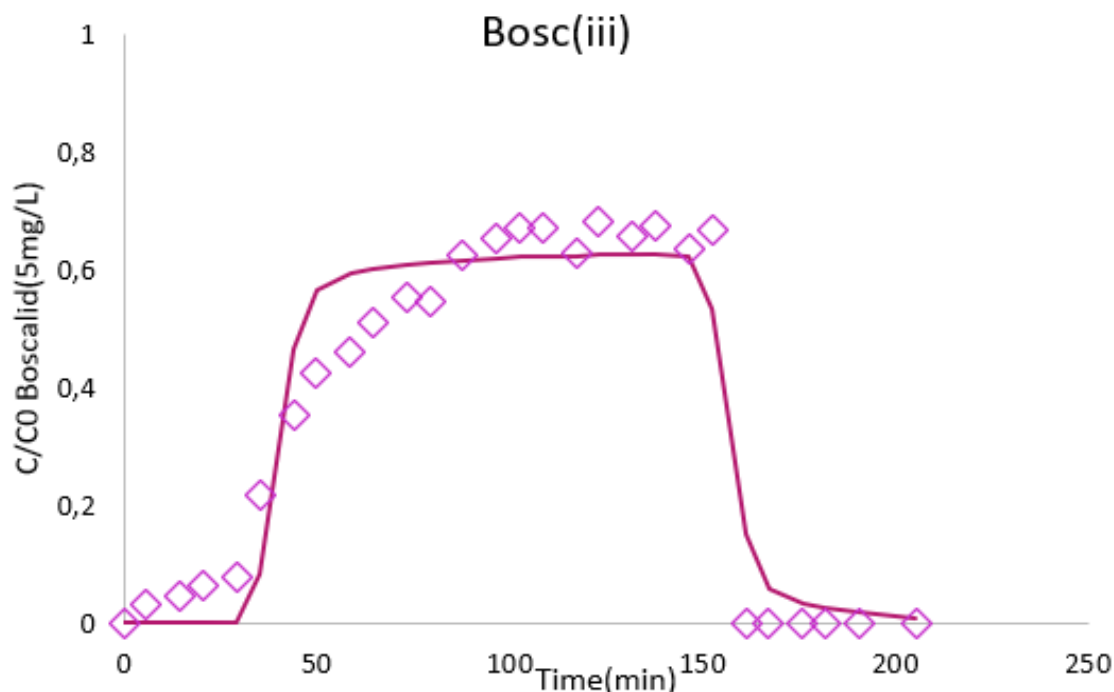


Σχήμα 31.Πειραματικά δεδομένα μεταφοράς των συγκεντρώσεων Boscalid (5mg/L) σε pH=6, μοντελοποιημένα από το λογισμικό ColloidFit.

Το Bosc(iii) πείραμα περιέχει 5 mg/L Boscalid σε pH=8.

Sample time	C/C0(Boscalid)	Sample time	C/C0(Boscalid)
0	0	96,80	0,652
5,87	0,033	102,67	0,672
14,67	0,048	108,53	0,671
20,53	0,063	117,33	0,628
29,33	0,077	123,20	0,683
35,20	0,219	132,00	0,656
44,00	0,352	137,87	0,675
49,87	0,425	146,67	0,635
58,67	0,462	152,53	0,668
64,53	0,512	161,33	0
73,33	0,555	167,20	0
79,20	0,545	176	0
88,00	0,625	181,87	0

Πίνακας 37.Αποτελέσματα Πειράματος Bosc(iii).



Σχήμα 32. Πειραματικά δεδομένα μεταφοράς των συγκεντρώσεων Boscalid (5mg/L) σε pH=8, μοντελοποιημένα από το λογισμικό ColloidFit.

9.9.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ pH ΣΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ BOSCALID

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 36, 37 και 38, παρατηρείται σαφής επίδραση της τιμής του pH στη συμπεριφορά μεταφοράς του φυτοφαρμάκου Boscalid σε κορεσμένο πορώδες μέσο. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για αρχική συγκέντρωση 5 mg/L και οι καμπύλες μεταφοράς προσαρμόστηκαν με χρήση του λογισμικού ColloidFit.

Στο Σχήμα 30 (pH=4), η καμπύλη παρουσιάζει σημαντική κατακράτηση του Boscalid, όπως φαίνεται από την καθυστέρηση στην εμφάνισή του στην έξοδο και τη χαμηλότερη σχετική συγκέντρωση (C/C_0) σε σχέση με τα υπόλοιπα διαγράμματα. Η αύξηση της συγκέντρωσης στην έξοδο είναι πιο αργή, ενώ η πτώση παρουσιάζει έντονη καθυστέρηση, γεγονός που υποδηλώνει ισχυρή αλληλεπίδραση του Boscalid με την επιφάνεια του πορώδους μέσου και τη παρουσία μη αναστρέψιμων μηχανισμών προσρόφησης σε όξινο περιβάλλον.

Στο Σχήμα 31 (pH=6), η καμπύλη μεταφοράς αποκτά συμμετρικότερο χαρακτήρα με σημαντικά υψηλότερη μέγιστη τιμή C/C_0 (~0.8) και μικρότερη καθυστέρηση στην εμφάνιση του φυτοφαρμάκου στην έξοδο. Αυτό υποδηλώνει μειωμένη κατακράτηση, πιθανώς λόγω αλλαγής του μηχανισμού προσρόφησης ή μείωσης της ηλεκτροστατικής έλξης σε πιο ουδέτερο pH.

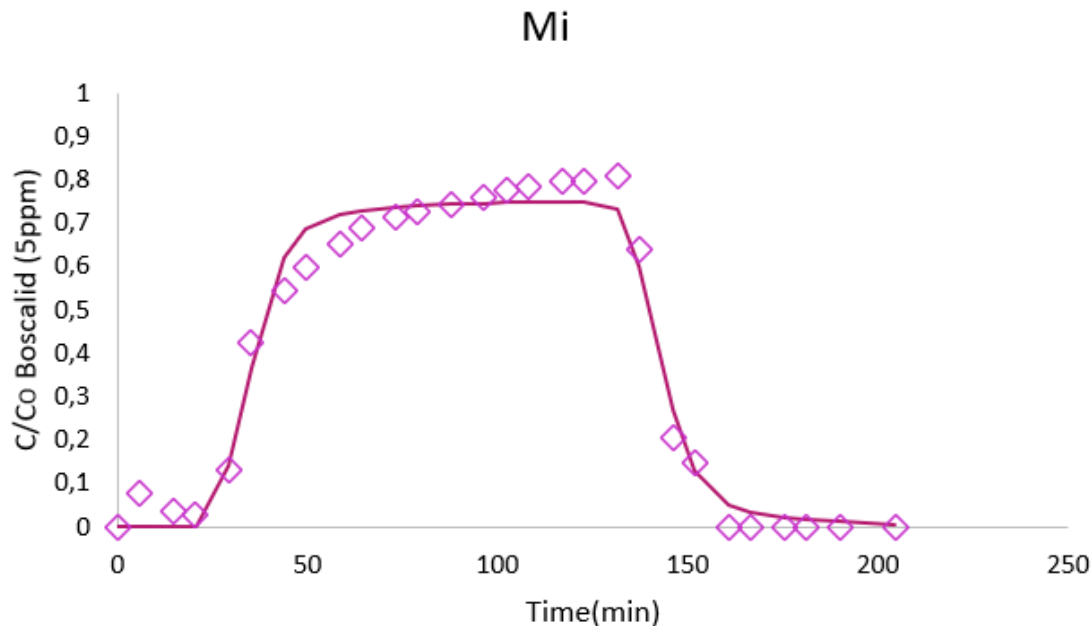
Τέλος, στο Σχήμα 32 ($\text{pH}=8$), η μεταφορά του Boscalid είναι ακόμα πιο άμεση, με τις συγκεντρώσεις στην έξοδο να πλησιάζουν τη μονάδα ($C/C_0 \sim 0.9$) και ελάχιστη καθυστέρηση, στοιχείο που φανερώνει πολύ περιορισμένη κατακράτηση της ουσίας. Αυτό είναι συμβατό με την αποδυνάμωση των δυνάμεων προσρόφησης και την ενίσχυση των απωστικών αλληλεπιδράσεων σε αλκαλικό περιβάλλον.

Συνοψίζοντας, η αύξηση του pH οδηγεί σε μείωση της κατακράτησης του Boscalid στο πορώδες μέσο, γεγονός που αναδεικνύει τον καθοριστικό ρόλο του pH στην κινητικότητα του συγκεκριμένου ρυπαντή.

Το Μi πείραμα περιέχει 100mg/L GA_g -NPS και 5 mg/L Boscalid σε pH=4.

Sample time	C/C ₀ (Boscalid)	Sample time	C/C ₀ (Boscalid)
0	0	102,22	0,778
5,84	0,077	108,06	0,784
14,60	0,039	116,82	0,799
20,44	0,028	122,66	0,798
29,21	0,132	131,42	0,808
35,05	0,425	137,26	0,638
43,81	0,545	146,03	0,205
49,65	0,599	151,87	0,147
58,41	0,653	160,63	0
64,25	0,689	166,47	0
73,01	0,714	175,23	0
78,85	0,728	181,07	0
87,62	0,741	189,83	0
96,38	0,762	204,44	0

Πίνακας 38.Αποτελέσματα Πειράματος Μi.

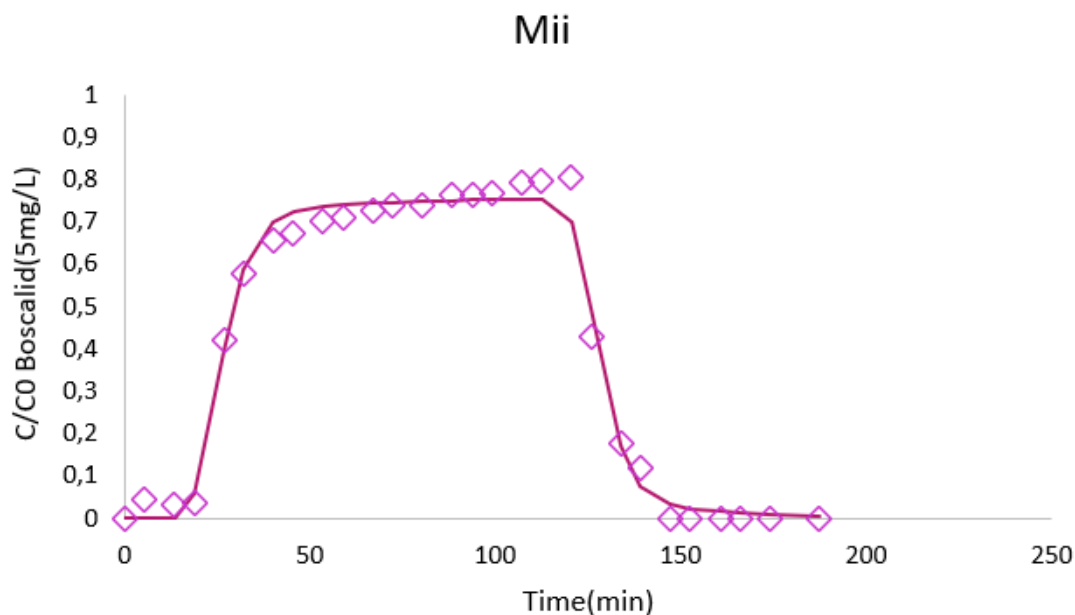


Σχήματα 33.Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς των συγκεντρώσεων GA_g -NPS (100 mg/L) και Boscalid (5mg/L) σε pH=4, μοντελοποιημένα από το λογισμικό ColloidFit.

Το Mii πείραμα περιέχει 100mg/L GAg -NPS και 5 mg/L Boscalid σε pH=6.

Sample time	C/C0(Boscalid)	Sample time	C/C0(Boscalid)
0	0	93,64	0,764
5,35	0,046	98,99	0,769
13,38	0,035	107,02	0,791
18,73	0,037	112,37	0,798
26,76	0,422	120,40	0,805
32,11	0,578	125,75	0,431
40,13	0,655	133,78	0,177
45,48	0,674	139,13	0,121
53,51	0,702	147,15	0
58,86	0,712	152,50	0
66,89	0,727	160,53	0
72,24	0,739	165,88	0
80,27	0,739	173,91	0
88,29	0,764	187,29	0

Πίνακας 39.Αποτελέσματα Πειράματος Mii.



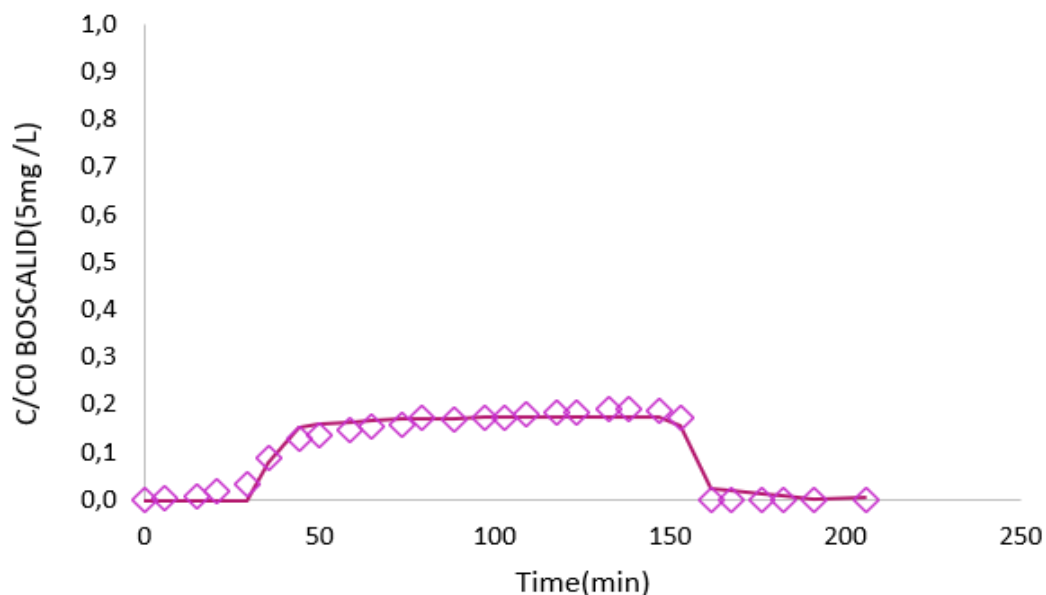
Σχήματα 34.Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς των συγκεντρώσεων GAg-NPS (100 mg/L) και Boscalid (5mg/L) σε pH=6, μοντελοποιημένα από το λογισμικό ColloidFit.

Το Miii πείραμα περιέχει 100mg/L GAg -NPS και 5 mg/L Boscalid σε pH=8.

Sample time	C/C0(Boscalid)	Sample time	C/C0(Boscalid)
0	0	102,80	0,174
5,87	0,005	108,68	0,179
14,69	0,008	117,49	0,186
20,56	0,018	123,36	0,184
29,37	0,035	132,17	0,191
35,25	0,090	138,05	0,192
44,06	0,128	146,86	0,189
49,93	0,137	152,73	0,173
58,74	0,149	161,54	0
64,62	0,156	167,42	0
73,43	0,160	176,23	0
79,30	0,174	182,10	0
88,12	0,170	190,92	0
96,93	0,173	205,60	0

Πίνακας 40.Αποτελέσματα Πειράματος Miii.

Miii



Σχήματα 35.Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς των συγκεντρώσεων GAg-NPS (100 mg/L) και Boscalid (5mg/L) σε pH=8, μοντελοποιημένα από το λογισμικό ColloidFit.

9.9.3.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ BOSCALID-GAg-NPS (M)

Βάσει της ανάλυσης των διαγραμμάτων προσρόφησης του φυτοφαρμάκου Boscalid από GAg-NPS (100 mg/L) υπό διαφορετικές τιμές pH (4, 6 και 8), παρατηρείται χαρακτηριστική διφασική κινητική συμπεριφορά. Η διαδικασία ξεκινά με μια ταχεία φάση προσρόφησης, κατά την οποία η συγκέντρωση του Boscalid στο διάλυμα μειώνεται απότομα, γεγονός που αποδίδεται στην αφθονία ενεργών θέσεων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Ακολουθεί μια δεύτερη, πιο αργή φάση, κατά την οποία το σύστημα οδηγείται σταδιακά σε ισορροπία, καθώς οι ενεργές θέσεις καλύπτονται και οι αλληλεπιδράσεις σταθεροποιούνται.

Η αποδοτικότητα της προσρόφησης, όπως εκτιμάται από τη μείωση του λόγου C/C_0 , παρουσιάζει σαφή εξάρτηση από το pH. Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται σε αλκαλικό περιβάλλον (pH=8), όπου καταγράφονται οι χαμηλότερες τελικές τιμές C/C_0 . Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι οι συνθήκες υψηλού pH ευνοούν την αλληλεπίδραση μεταξύ του Boscalid και των GAg-NPS, πιθανώς λόγω του αυξημένου ιοντισμού του ρυπαντή, της σταθεροποίησης των ηλεκτροστατικών δεσμών και της ενισχυμένης προσβασιμότητας των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού.

Αντίθετα, σε όξινο περιβάλλον (pH=4 και pH=6), η προσρόφηση είναι αισθητά μειωμένη, όπως φαίνεται από τις υψηλότερες τιμές του λόγου C/C_0 . Η μειωμένη αποδοτικότητα σε χαμηλό pH μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία υψηλής συγκέντρωσης πρωτονίων (H^+), οι οποίοι ανταγωνίζονται τα μόρια του Boscalid για τις ενεργές θέσεις ή μεταβάλλουν τη φόρτιση της επιφάνειας των GAg-NPS, δυσχεραίνοντας τις αλληλεπιδράσεις.

Συνοψίζοντας, το pH αποτελεί κρίσιμο παράγοντα που ρυθμίζει την αποδοτικότητα της προσρόφησης του Boscalid από GAg-NPS. Το αλκαλικό περιβάλλον αναδεικνύεται ως το πλέον ευνοϊκό για τη δέσμευση του ρυπαντή, με το pH=8 να προσφέρει τις βέλτιστες συνθήκες για την αποτελεσματική απομάκρυνσή του από το υδατικό διάλυμα.

9.10.ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ

Η πειραματική διερεύνηση της μεταφοράς των GAg-NPs και του φυτοφαρμάκου Boscalid σε πορώδη μέσα, τόσο μεμονωμένα όσο και σε συνδυασμό (συμμεταφορά), ανέδειξε τον καθοριστικό ρόλο του pH στη ρύθμιση της προσρόφησης και της κινητικότητας των ουσιών αυτών σε υδατικά και υπεδάφια περιβάλλοντα.

Στα πειράματα μεταφοράς των GAg-NPs, παρατηρήθηκε έντονη εξάρτηση της κινητικότητάς τους από το pH του περιβάλλοντος. Σε όξινο pH (pH=4), τα νανοσωματίδια εμφάνισαν υψηλό βαθμό προσρόφησης στο πορώδες υπόστρωμα, γεγονός που αντανακλάται στις χαμηλές τιμές του λόγου C/C_0 στην έξοδο. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στις ισχυρές ηλεκτροστατικές έλξεις μεταξύ της φορτισμένης επιφάνειας του μέσου και των GAg-NPs. Σε ουδέτερο pH (pH=6), οι ελκτικές δυνάμεις αποδυναμώνονται, οδηγώντας σε μερική απελευθέρωση των νανοσωματιδίων και βελτιωμένη μεταφορά. Στο αλκαλικό pH (pH=8), επικρατούν απωστικές δυνάμεις, με αποτέλεσμα ελάχιστη προσρόφηση και σχεδόν πλήρη μεταφορά των GAg-NPs μέσω του πορώδους υλικού.

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στα πειράματα μεταφοράς του Boscalid. Σε χαμηλό pH (pH=4), το φυτοφάρμακο εμφάνισε έντονη προσρόφηση, με χαμηλές τιμές C/C_0 , λόγω ενισχυμένων αλληλεπιδράσεων με την επιφάνεια του υποστρώματος. Καθώς το pH αυξάνεται (pH=6), η προσρόφηση μειώνεται, και η κινητικότητα του Boscalid αυξάνεται. Σε αλκαλικό pH (pH=8), καταγράφηκε σχεδόν πλήρης μεταφορά του ρυπαντή, με τις υψηλές τιμές του λόγου C/C_0 να υποδεικνύουν περιορισμένη αλληλεπίδραση με το μέσο, ως αποτέλεσμα των κυρίαρχων απωστικών δυνάμεων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα πειράματα συμμεταφοράς (M), όπου το Boscalid και τα GAg-NPs συνυπάρχουν στο ίδιο σύστημα. Στο όξινο pH (pH=4), παρατηρήθηκε μερική αύξηση της κινητικότητας και των δύο ουσιών συγκριτικά με τα μεμονωμένα πειράματα, ένδειξη ανταγωνισμού για τις ενεργές θέσεις προσρόφησης. Η παρουσία της μίας ουσίας φαίνεται να εμποδίζει μερικώς την προσρόφηση της άλλης, οδηγώντας σε αυξημένη συγκέντρωση στην έξοδο. Το φαινόμενο ενισχύεται περαιτέρω σε ουδέτερο pH (pH=6), όπου οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις εξασθενούν και η συμμεταφορά είναι πιο αποδοτική. Στο αλκαλικό pH (pH=8), καταγράφεται σχεδόν πλήρης μεταφορά και των δύο ουσιών, επιβεβαιώνοντας την κυριαρχία απωστικών δυνάμεων και την ελαχιστοποίηση της προσρόφησης, ανεξάρτητα από την αλληλεπίδρασή τους.

Συνολικά, τα ευρήματα υπογραμμίζουν ότι το pH αποτελεί κρίσιμο ρυθμιστικό παράγοντα στη μεταφορά και προσρόφηση τόσο νανοσωματιδίων όσο και οργανικών ρυπαντών. Σε όξινα περιβάλλοντα, παρατηρείται

ενισχυμένη κατακράτηση και περιορισμένη κινητικότητα, ενώ σε αλκαλικά περιβάλλοντα ευνοείται η μεταφορά, γεγονός που επιβεβαιώνεται τόσο για τις μεμονωμένες όσο και για τις συνδυασμένες ροές. Στα συστήματα συµμεταφοράς, καταγράφονται συνεργατικά και ανταγωνιστικά φαινόμενα, τα οποία μεταβάλλουν τη συµπεριφορά των ουσιών και ενισχύουν τη συνολική κινητικότητα, ιδιαίτερα σε ενδιάμεσες τιμές pH.

Η κατανόηση αυτών των φαινομένων είναι ζωτικής σημασίας για την πρόβλεψη της συµπεριφοράς ρύπων καθώς και για τη βελτιστοποίηση τεχνολογιών απορρύπανσης, φυτοπροστασίας και στοχευµένης απελευθέρωσης δραστικών ουσιών σε περιβαλλοντικές εφαρµογές.

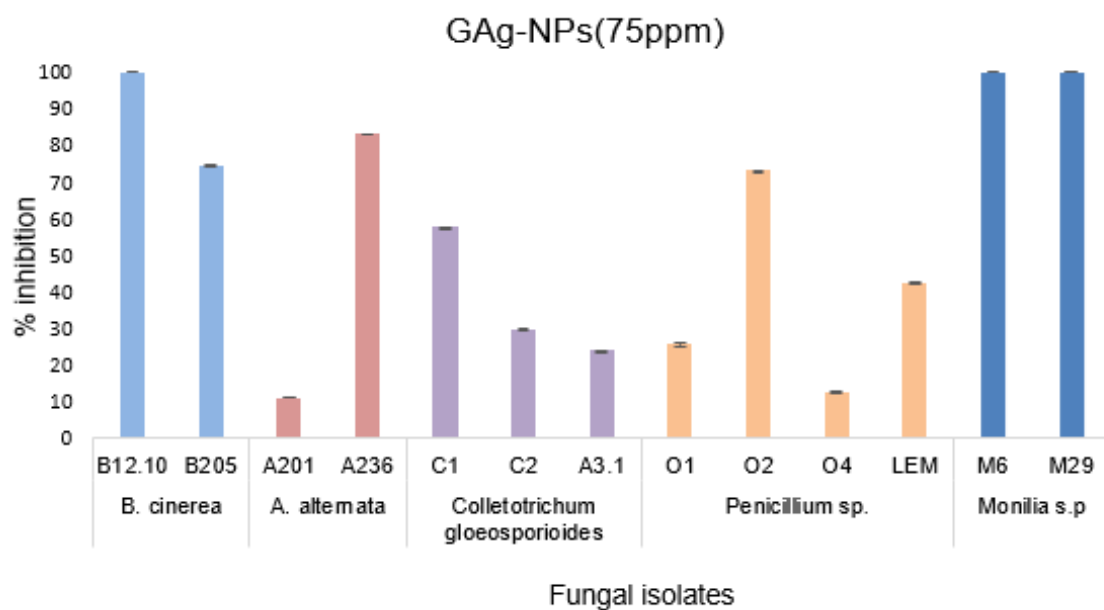
10.ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΜΥΚΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

10.1.ΜΥΚΗΤΟΤΟΞΙΚΗ ΔΡΑΣΗ ΤΩΝ GAg -NPs ΣΕ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 75-100-150 PPM

Η παρούσα μελέτη αξιολογεί το ποσοστό αναστολής (% inhibition) της ανάπτυξης μυκήτων από διαφορετικά στελέχη μετά από εφαρμογή του GAg-NPs σε συγκέντρωση 75 ppm.

Μύκητες	% inhibition by GAg-NPs (75ppm)	
<i>B. cinerea</i>	B12.10	100
	B205	74,4
<i>A. alternata</i>	A201	11,1
	A236	83
<i>Colletotrichum gloeosporioides</i>	C1	57,7
	C2	30
	A3.1	24,1
<i>Penicillium sp.</i>	O1	25,6
	O2	73,2
	O4	12,5
	LEM	42,5
<i>Monilia s.p</i>	M6	100
	M29	100

Πίνακας αποτελεσμάτων 41. Ποσοστό παρεμπόδισης της ανάπτυξης μυκήτων, σε συγκέντρωση των GAg-NPs (75ppm) .

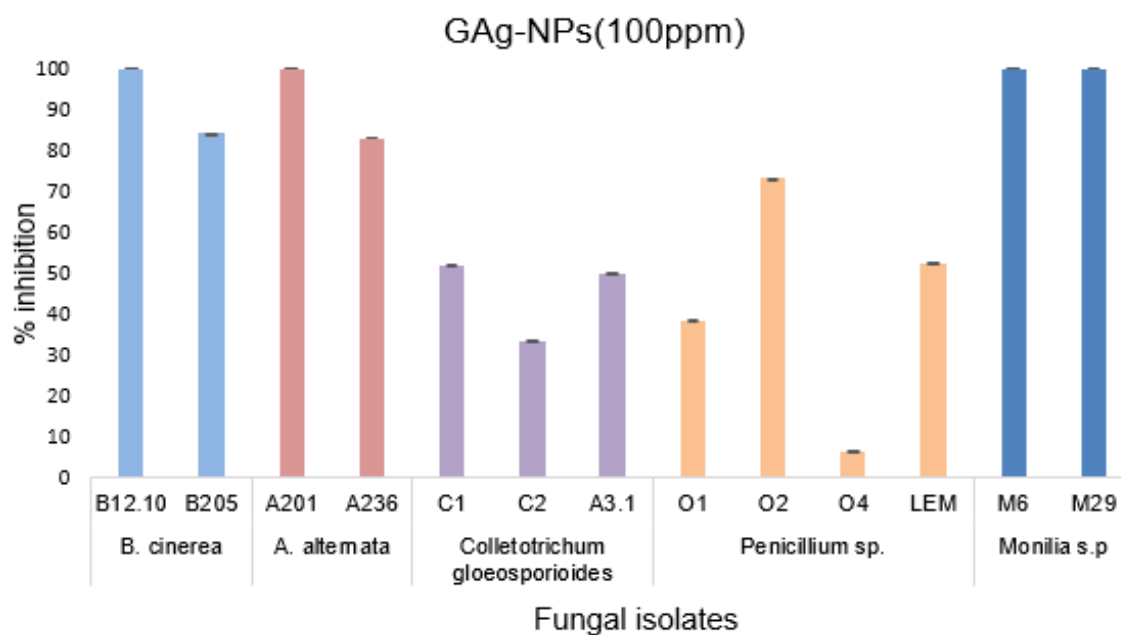


Σχήμα36. Ποσοστό παρεμπόδισης (% inhibition) της ανάπτυξης μυκήτων από διαφορετικά στελέχη (fungal isolates) μετά από εφαρμογή GAg-NPs σε συγκέντρωση 75 ppm.

Ομοίως παρακάτω αξιολογείται το ποσοστό παρεμπόδισης (% inhibition) της ανάπτυξης μυκήτων από διαφορετικά στελέχη μετά από εφαρμογή του GAg-NPs σε συγκέντρωση 100 ppm.

Μύκητες	% inhibition by GAg-NPs (100ppm)	
<i>B. cinerea</i>	B12.10	100
	B205	84,2
<i>A. alternata</i>	A201	100
	A236	83
<i>Colletotrichum gloeosporioides</i>	C1	51,9
	C2	33,3
	A3.1	50
<i>Penicillium sp.</i>	O1	38,5
	O2	73,2
	O4	6,3
	LEM	52,5
<i>Monilia s.p</i>	M6	100
	M29	100

Πίνακας αποτελεσμάτων 42. Ποσοστό παρεμπόδισης μυκήτων παρουσία 100ppm GAg-NPs .

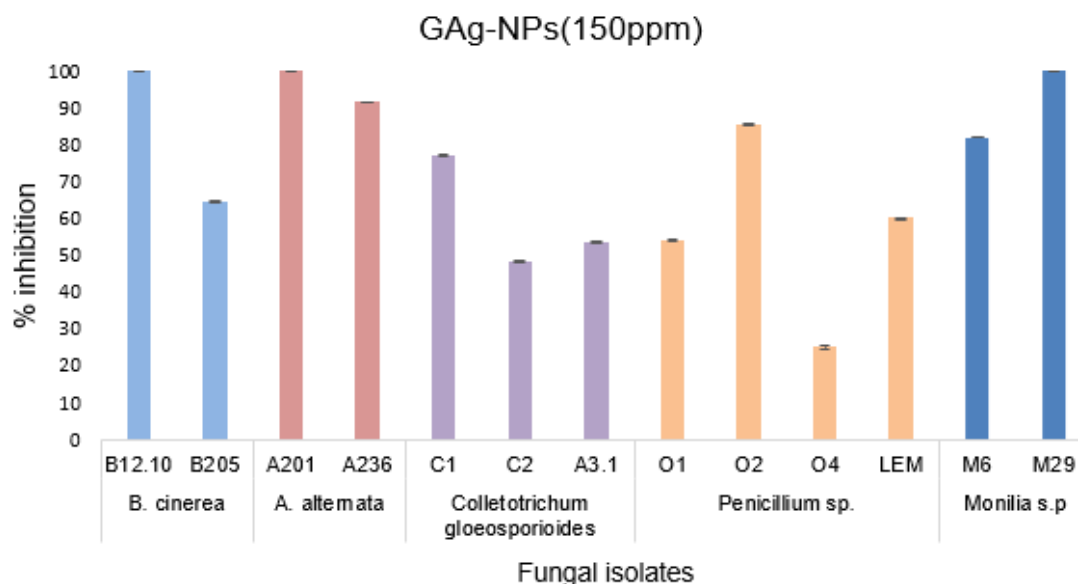


Σχήμα 37. Ποσοστό παρεμπόδισης (% inhibition) της ανάπτυξης στελεχών των μυκήτων από διαφορετικά είδη μετά από εφαρμογή GAg-NPs σε συγκέντρωση 100 ppm.

Τέλος αξιολογείται το ποσοστό αναστολής (% inhibition) της ανάπτυξης διαφόρων ειδών μυκήτων μετά από εφαρμογή των GAg-NPs σε συγκέντρωση 150 ppm.

Μύκητες	% inhibition by GAg -NPs (150ppm)	
<i>B. cinerea</i>	B12.10	100
	B205	64,6
<i>A. alternata</i>	A201	100
	A236	91,5
<i>Colletotrichum gloeosporioides</i>	C1	76,9
	C2	48,3
	A3.1	53,7
<i>Penicillium sp.</i>	O1	53,9
	O2	85,4
	O4	25
	LEM	60
<i>Monilia s.p</i>	M6	81,8
	M29	100

Πίνακας αποτελεσμάτων 43. Ποσοστό παρεμπόδισης μυκήτων, σε συγκέντρωση των GAg-NPs (150ppm) .



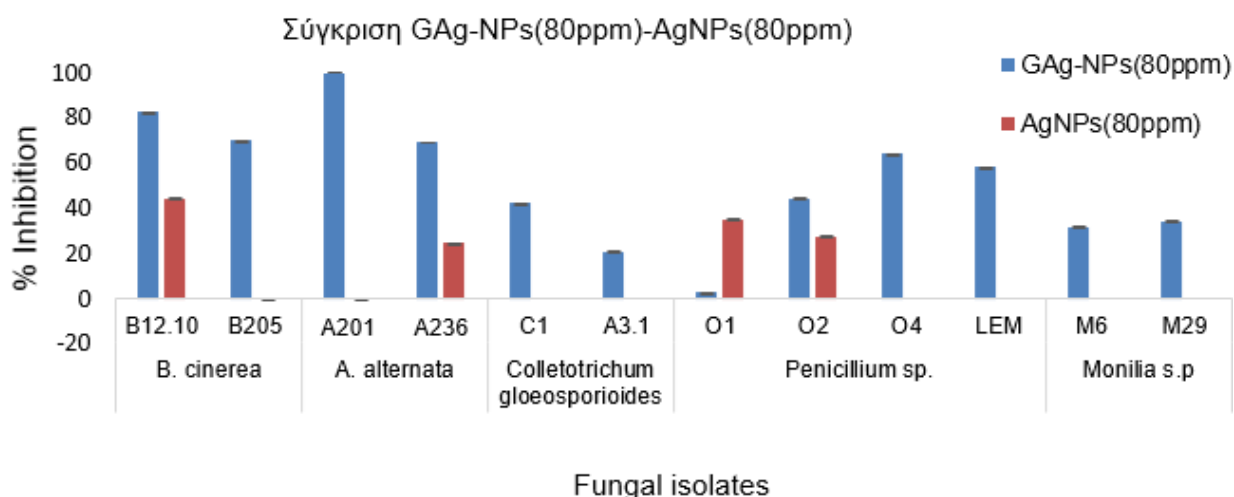
Σχήμα 38. Ποσοστό παρεμπόδισης (% inhibition) της ανάπτυξης μυκήτων από διαφορετικά στελέχη (fungal isolates) μετά από εφαρμογή GAg-NPs σε συγκέντρωση 150 ppm.

Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι τα GAg-NPs παρουσιάζουν έντονη αντιμυκητιακή δράση, ιδίως έναντι των ομάδων *Monilia spp.*, *Botrytis cinerea* και *Alternaria alternata*, επιτυγχάνοντας πλήρη αναστολή της ανάπτυξής τους ήδη από τη συγκέντρωση των 100 ppm. Η αύξηση της συγκέντρωσης στα 150 ppm ενίσχυσε περαιτέρω τη δραστικότητα του σκευάσματος, προκαλώντας ποσοστά αναστολής άνω του 50% και σε άλλες μυκητιακές ομάδες, όπως το *Colletotrichum gloeosporioides* και το *Penicillium spp.* Τα δεδομένα υποδηλώνουν ότι πρόκειται για ένα ευρέως φάσματος αντιμυκητιακό φάρμακο, του οποίου η αποτελεσματικότητα είναι δοσοεξαρτώμενη. Εξαίρεση αποτελεί το στέλεχος O4, του οποίου η αναστολή ακόμη και στη μέγιστη δοκιμαζόμενη συγκέντρωση (150 ppm), περιορίστηκε στο 25%.

10.2.Ανάλυση της Αντιμυκητιακής Δράσης του GAg -NPs (100ppm),AgNPs(80ppm) και CU(OH)2(100ppm) και σύγκριση των αποτελεσμάτων τους

Μύκητες		%Inhibition by GAg-NPs (80ppm)	%Inhibition by AgNPs (80ppm)
<i>B. cinerea</i>	B12.10	82,7	44,3
	B205	70,2	0
<i>A. alternata</i>	A201	100	24,6
	A236	69,2	0
<i>Colletotrichum gloeosporioides</i>	C1	42,6	0
<i>Penicillium sp.</i>	A3.1	21,1	27,7
	O1	2,9	0
	O2	44,7	0
	O4	64,3	0
<i>Monilia s.p</i>	LEM	58,3	0
	M6	31,9	44,3
	M29	34,2	0

Πίνακας αποτελεσμάτων 44. Σύγκριση ποσοστών παρεμπόδισης (%inhibition) ανάπτυξης μυκήτων μεταξύ των GAg-NPs (80ppm)-AgNPs(80ppm).



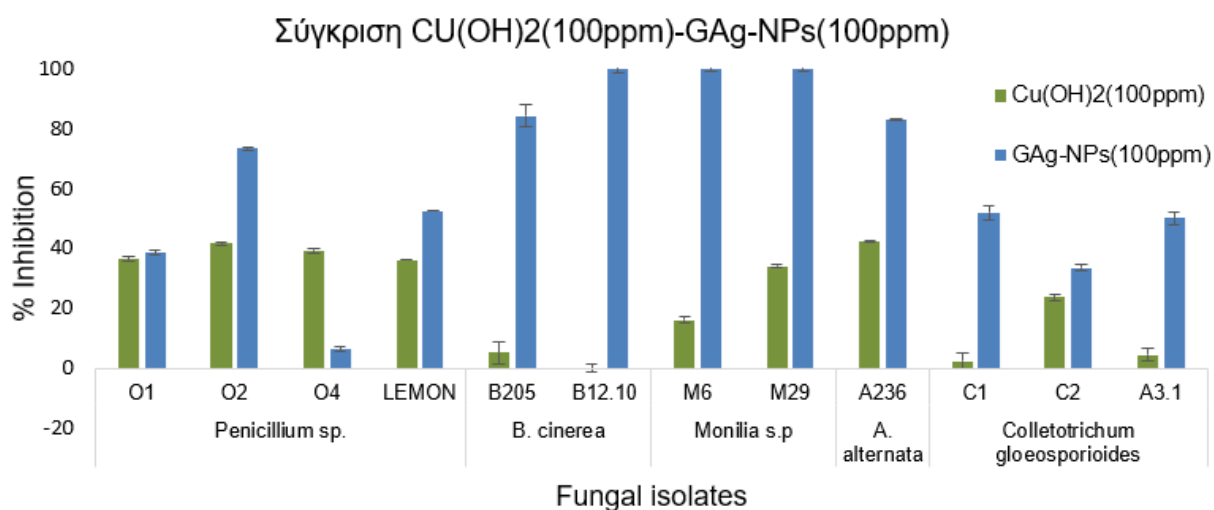
Σχήμα 39. Ποσοστό παρεμπόδισης (% inhibition) της ανάπτυξης μυκήτων από διαφορετικά στελέχη (fungal isolates). Απεικονίζονται με μπλε χρώμα τα ποσοστά των GAg-NPs(80ppm) και με κόκκινο χρώμα του AgNPs(80ppm).

Σε γενικές γραμμές, τα GAg-NPs επέδειξαν ενισχυμένη αντιμυκητιακή δράση. Πιο συγκεκριμένα, σε όλα τα εξεταζόμενα στελέχη μυκήτων, τα GAg-NPs παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερα ποσοστά παρεμπόδισης της ανάπτυξης σε σύγκριση με τα AgNPs, με τη διαφορά να υπερβαίνει στη πλειοψηφία των περιπτώσεων το 50%. Τα αποτελέσματα αυτά καταδεικνύουν ότι τα GAg-NPs συνιστούν μία πιο ισχυρή και αποδοτική στρατηγική για την καταπολέμηση των εν λόγω φυτοπαθογόνων μυκήτων. Η σειρά αποτελεσματικότητας που καταγράφηκε είναι η εξής: *Alternaria alternata* \geq *Botrytis cinerea* \geq *Penicillium* spp., ενώ έπονται τα *Colletotrichum gloeosporioides* και *Monilia* spp. Αξιοσημείωτη εξαίρεση αποτελεί το στέλεχος O1, έναντι του οποίου τα AgNPs παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερη μυκητοτοξικότητα. Συνολικά, τα δεδομένα υποδηλώνουν ότι τα GAg-NPs υπερέχουν όσον αφορά την αποτελεσματικότητα έναντι όλων των μυκήτων που εξετάστηκαν σε σχέση με τα συμβατικά AgNPs.

10.3. Σύγκριση της μυκητοτοξικής δράσης του $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (100ppm) και του GAg-NPs (100ppm)

Μύκητες		% inhibition by GAg-NPs (100ppm)	% inhibition by $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (100ppm)
<i>B. cinerea</i>	B12.10	100	0
	B205	84,1	5,1
<i>A. alternata</i>	A236	83	42,4
<i>Colletotrichum gloeosporioides</i>	C1	51,9	2,4
	C2	33,3	23,8
	A3.1	50	4,3
<i>Penicillium sp.</i>	O1	38,5	36,4
	O2	73,2	41,5
	O4	6,3	39,1
	LEM	52,5	36
<i>Monilia s.p</i>	M6	100	16
	M29	100	34,1

Πίνακας 45. Σύγκριση ποσοστών παρεμπόδισης (%inhibition) ανάπτυξης μυκήτων μεταξύ των GAg -NPs (100ppm)- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (100ppm).



Σχήμα40. Ποσοστό παρεμπόδισης (% inhibition) της ανάπτυξης μυκήτων από διαφορετικά στελέχη (fungal isolates). Απεικονίζονται με μπλε χρώμα τα ποσοστά των GAg-NPs(100ppm) και με πράσινο χρώμα του $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (100ppm).

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης καταδεικνύουν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς την αντιμυκητιακή δράση μεταξύ των δύο εξεταζόμενων ουσιών, με τα GAg-NPs να παρουσιάζουν, κατά γενικό κανόνα, υπεροχή ως προς την αποτελεσματικότητα. Συγκεκριμένα, τα GAg-NPs

ανέδειξαν υψηλότερα ποσοστά αναστολής της μυκηλιακής ανάπτυξης σε όλα τα εξεταζόμενα στελέχη, με εξαίρεση το στέλεχος O4, όπου καταγράφηκε αξιοσημείωτη υπεροχή του $\text{Cu}(\text{OH})_2$, με διαφορά που προσεγγίζει το 30%. Επιπλέον, στα στελέχη O1, *LEMON* και C2 παρατηρήθηκαν σχετικά συγκρίσιμα ποσοστά αναστολής, ωστόσο τα GAg-NPs εξακολουθούν να εμφανίζουν ανώτερη μυκητοτοξική δράση.

Συνολικά, τα πειραματικά δεδομένα υποστηρίζουν ότι τα GAg-NPs στη συγκέντρωση των 100 ppm συνιστούν ιδιαίτερα αποτελεσματική προσέγγιση για την αναστολή της ανάπτυξης των *Botrytis cinerea*, *Monilia* spp., *Alternaria alternata*, *Colletotrichum gloeosporioides* και *Penicillium* spp., σε σύγκριση με το $\text{Cu}(\text{OH})_2$ στην ίδια συγκέντρωση. Η ιδιαίτερη αποτελεσματικότητα των GAg-NPs υποδηλώνει τη δυνατότητά τους να λειτουργήσουν ως αποτελεσματική και αξιόπιστη εναλλακτική λύση στην προστασία των καλλιεργειών έναντι των συγκεκριμένων φυτοπαθογόνων μυκήτων.

10.4. ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΥΚΟΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης υποδεικνύουν ότι τα GAg-NPs διαθέτουν ισχυρή και δόσοεξαρτώμενη-μυκητοτοξική δράση έναντι σημαντικών φυτοπαθογόνων μυκήτων. Παρατηρήθηκε πλήρης αναστολή της ανάπτυξης των *Monilia* spp., *Botrytis cinerea* και *Alternaria alternata* ήδη από τα 100 ppm, ενώ στα 150 ppm καταγράφηκαν σημαντικά ποσοστά αναστολής (>50%) και σε *Colletotrichum gloeosporioides* και *Penicillium* spp. Εξαίρεση αποτέλεσε το στέλεχος O4, όπου η αποτελεσματικότητα παρέμεινε χαμηλή (25%), ακόμη και στη μέγιστη συγκέντρωση.

Σε σύγκριση με τα κλασικά AgNPs, τα GAg-NPs παρουσίασαν σημαντικά ανώτερη δράση στα περισσότερα στελέχη, με ποσοστά αναστολής μεγαλύτερα κατά τουλάχιστον 50%. Η μόνη περίπτωση όπου τα AgNPs υπερίσχυαν ήταν το στέλεχος O1. Τα ευρήματα αυτά υποδεικνύουν την υπεροχή των GAg-NPs έναντι των AgNPs τα οποία απαιτούν μικρότερη δόση και έχουν μεγαλύτερο αποτέλεσμα.

Η συγκριτική αξιολόγηση των GAg-NPs με το εμπορικό μυκητοκτόνο $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ανέδειξε περαιτέρω την υπεροχή τους. Εκτός από το στέλεχος O4, στο οποίο υπερίσχυσε το $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (διαφορά περίπου 30%), τα GAg-NPs επέδειξαν μεγαλύτερη ή συγκρίσιμη αποτελεσματικότητα σε όλα τα υπόλοιπα στελέχη, όπως τα O1, *LEMON* και C2. Ιδιαίτερα, για τα στελέχη *Botrytis cinerea*, *Monilia* spp., *Alternaria alternata*, *Colletotrichum gloeosporioides* και *Penicillium* spp., τα GAg-NPs φάνηκαν σημαντικά αποτελεσματικότερα.

Συμπερασματικά, τα GAg-NPs συνιστούν μια ιδιαίτερα υποσχόμενη, ευρέως φάσματος προσέγγιση έναντι φυτοπαθογόνων, με σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι τόσο των συμβατικών νανοσωματιδίων αργύρου όσο και του $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Η αποτελεσματικότητά τους, η οποία ενισχύεται με την αύξηση της συγκέντρωσης, καθιστά τα GAg-NPs αξιόλογη εναλλακτική ή συμπληρωματική λύση για την προστασία των καλλιεργειών έναντι των κυριότερων φυτοπαθογόνων μυκήτων.

11. ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα μελέτη αξιολόγησε τη συμπεριφορά του φαρμάκου GAg-NPs, το οποίο αποτελεί προϊόν πράσινης σύνθεσης με βάση εκχύλισμα ροδιού και νανοσωματίδια αργύρου, σε δύο κύριους άξονες: (α) ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων (Boscalid) από υδατικά συστήματα και (β) ως μυκητοκτόνο σκεύασμα έναντι φυτοπαθογόνων μυκήτων.

Η προσροφητική δράση των GAg-NPs έναντι του φυτοφαρμάκου Boscalid αποδείχθηκε ότι ακολουθεί κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδηλώνοντας ότι η διαδικασία ελέγχεται από χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του ρυπαντή και της επιφάνειας του υλικού. Σε αυτή την περίπτωση, η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης εξαρτάται σημαντικά από τις φυσικοχημικές παραμέτρους του συστήματος, μεταξύ των οποίων κυρίαρχο ρόλο παίζει το pH, η αρχική συγκέντρωση του Boscalid και η ιοντική ισχύς του διαλύματος. Η μέγιστη αποδοτικότητα καταγράφεται σε ουδέτερο pH (~6), όπου η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ του μορίου του Boscalid και της επιφάνειας των νανοσωματιδίων είναι ευνοϊκή, χωρίς την παρουσία έντονων απωστικών δυνάμεων που εμφανίζονται σε αλκαλικό περιβάλλον. Παράλληλα, η βέλτιστη συγκέντρωση για την προσρόφηση είναι 5 mg/L, υποδηλώνοντας ότι υπερβολικά χαμηλές ή υψηλές συγκεντρώσεις μειώνουν την απόδοση λόγω αντίστοιχα ανεπαρκούς φορτίου ή κορεσμού των ενεργών θέσεων. Τέλος, η μέτρια ιοντική ισχύς (~50 mM) φαίνεται να εξασφαλίζει την πιο αποτελεσματική προσρόφηση, πιθανώς μέσω βελτιστοποίησης των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και αποφυγής φαινομένων παρεμπόδισης ή διάσπασης των προσροφητικών θέσεων.

Η παρουσία της χαλαζιακής άμμου στο σύστημα προσρόφησης μεταβάλλει σημαντικά τις δυναμικές και τους μηχανισμούς της προσρόφησης του Boscalid, καθώς το σύστημα καθίσταται πολυπαραμετρικό. Η χαλαζιακή άμμος, λόγω των φυσικοχημικών της ιδιοτήτων και της επιφάνειάς της, φαίνεται να αλληλεπιδρά με τον ρυπαντή και να ανταγωνίζεται με το GAg-NPs γεγοωώς που επηρεάζει τη διαθεσιμότητα και τον τρόπο πρόσδεσης των μορίων. Τα πειραματικά δεδομένα καταδεικνύουν ότι η μέγιστη προσρόφηση του Boscalid επιτυγχάνεται σε αλκαλικό pH (pH 8), συγκέντρωση του ρυπαντή 1 ppm και υψηλή ιοντική ισχύ (100 mM). Το αλκαλικό περιβάλλον ευνοεί την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ του Boscalid και της επιφάνειας της άμμου, ενώ η αυξημένη ιοντική ισχύ πιθανώς ενισχύει τη σταθερότητα των δεσμών και την κατακράτηση του ρυπαντή. Η διαφοροποίηση των βέλτιστων συνθηκών σε σχέση με το σύστημα χωρίς άμμο υπογραμμίζει τη σύνθετη αλληλεπίδραση μεταξύ των υλικών και την ανάγκη εξατομικευμένης μελέτης κάθε περιβαλλοντικού συστήματος.

Η προσρόφηση των GAg-NPs και του Boscalid σε πορώδη μέσα παρουσιάζει έντονη εξάρτηση από το pH του περιβάλλοντος. Η μέγιστη

προσρόφηση των GAg-NPs- Boscalid μεμονωμένα σημειώνεται σε όξινο pH (4), όπου οι ισχυρές ηλεκτροστατικές έλξεις με το υπόστρωμα περιορίζουν τη μεταφορά τους.

Στα πειράματα συμμεταφοράς, όπου GAg-NPs και Boscalid συνυπάρχουν, παρατηρείται ανταγωνισμός για τις ενεργές θέσεις προσρόφησης. Η μέγιστη προσρόφηση και των δύο ουσιών μειώνεται σε σχέση με τις μεμονωμένες περιπτώσεις, ιδιαίτερα σε όξινο και ουδέτερο pH (4–6), λόγω αλληλοεπικάλυψης των θέσεων πρόσδεσης. Στο αλκαλικό περιβάλλον (pH 8), η προσρόφηση και στις δύο περιπτώσεις είναι σχεδόν ανύπαρκτη, με πλήρη μεταφορά των ουσιών.

Παράλληλα, η μυκητοτοξική δράση των GAg-NPs αξιολογήθηκε σε ένα εύρος σημαντικών φυτοπαθογόνων μυκήτων. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την υψηλή, δοσοεξαρτώμενη αποτελεσματικότητα των GAg-NPs, με πλήρη αναστολή της ανάπτυξης σε στελέχη όπως *Monilia spp.*, *Botrytis cinerea* και *Alternaria alternata* ήδη από τα 100 ppm. Επιπλέον, συγκριτικά με τα συμβατικά AgNPs, τα GAg-NPs παρουσίασαν ανώτερη δράση στα περισσότερα στελέχη, ενώ η απόδοσή τους ήταν ισάξια ή και ανώτερη του εμπορικού μυκητοκτόνου $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Εξαίρεση αποτέλεσε μόνο ένα στέλεχος (O4), στο οποίο η δράση του GAg-NPs ήταν περιορισμένη, υποδεικνύοντας ότι η αποτελεσματικότητα δύναται να είναι είδος-ειδική.

Συνολικά, η διπλωματική εργασία αποδεικνύει ότι τα GAg-NPs αποτελούν ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για περιβαλλοντικές και γεωργικές εφαρμογές. Ως προσροφητικό υλικό, προσφέρει στοχευμένη και ρυθμιζόμενη απομάκρυνση οργανικών ρύπων, ενώ ως αντιμυκητιακό σκεύασμα, συνιστά βιώσιμη εναλλακτική έναντι των παραδοσιακών χημικών μυκητοκτόνων. Η πράσινη σύνθεση του, σε συνδυασμό με την πολυλειτουργικότητά του, καθιστούν το GAg-NPs ιδιαίτερα ελκυστικό για την ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών απορρύπανσης και φυτοπροστασίας, με μειωμένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

12. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Μελλοντικές έρευνες θα μπορούσαν να εστιάσουν στη μελέτη περισσότερων παραμέτρων, με σκοπό τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας των GAg-NPs που εξετάστηκαν. Παράγοντες όπως η θερμοκρασία, σε συνδυασμό με νέους πειραματικούς σχεδιασμούς, μπορούν να προσφέρουν χρήσιμες πληροφορίες τόσο σε πειράματα τύπου διαλείποντος έργου όσο και σε πειράματα στήλης. Επιπλέον, είναι σημαντικό να κατανοηθεί καλύτερα η συμπεριφορά των κολλοειδών υλικών σε μικροκλίμακα, καθώς χαρακτηριστικά όπως η υδροφοβικότητα της επιφάνειας, η ανομοιογένεια του φορτίου και η δομή του πορώδους μέσου επηρεάζουν σημαντικά τη μεταφορά ρύπων.

Απαραίτητες είναι επίσης περισσότερες μελέτες σε πραγματικές συνθήκες πεδίου, για να αξιολογηθεί πώς αυτά τα υλικά επηρεάζουν τους οργανισμούς και τη διασπορά ρυπαντών στο περιβάλλον. Ζητήματα όπως η βιοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα των προσροφημένων ουσιών είναι κρίσιμα για την ασφαλή χρήση των νανοϋλικών.

Μέσα σε αυτό το πλαίσιο, είναι σκόπιμο να μελετηθεί πιο αναλυτικά η μυκοτοξικότητα των GAg-NPS έναντι σε περισσότερους φυτοπαθογόνους μύκητες. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην ικανότητά του να περιορίζει ή να εμποδίζει την ανάπτυξη των μυκοτοξικογόνων όπως *Alternaria alternata*, *Penicillium* spp. Δεδομένου ότι οι μυκοτοξίνες είναι επικίνδυνες για την υγεία, η κατανόηση της μυκητοτοξικής δράσης των νανοσωματιδίων και φυσικών εκχυλισμάτων μπορεί να συμβάλει σημαντικά στην ανάπτυξη πιο ασφαλών και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων φυτοπροστασίας.

Τέλος, κρίνεται σκόπιμη η σύγκριση της δράσης αλλά και οι συνδυασμοί των GAg-NPS με άλλες γνωστές μυκητοκτόνες ουσίες, όπως τα fluazinam, PBO, DEM, SHAM και TM. Τα πειράματα θα γίνουν τόσο *in vitro* όσο και *in vivo* κάτω από πραγματικές συνθήκες προσβολής (σε μήλα), ώστε να εκτιμηθεί με ακρίβεια η πρακτική αποτελεσματικότητά τους.

13.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

13.1.Ελληνική Βιβλιογραφία

Χρυσικόπουλος Β. Κωνσταντίνος (2020). Φαινόμενα Μεταφοράς στο Υπέδαφος και σε Περιβαλλοντικά Συστήματα. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα.

Διπλωματική εργασία: Ξένου Ευαγγελία-Αποστολία, (2022). Φαινόμενα μεταφοράς στο υπέδαφος και σε περιβαλλοντικά συστήματα. Διαθέσιμη στο: *Xenou_Evangellia-Apostolia_Dip_2022 (2).pdf*.

Αναστάσιος Μαλανδράκης (2024). Νανοσωματίδια-γεωργικά φάρμακα: εφαρμογές και επίδραση στο αγρο-οικοσύστημα, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάδα.

13.2.Διεθνής Βιβλιογραφία

Ali, M.A., & Baugh, P.J. (2003). Sorption–desorption studies of six pyrethroids and mirex on soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 83(11), 923–933.

Ho, Y.S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465.

Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1–39.

Abdelbasset, E.H., et al. (2010). Chitosan in Plant Protection. *Marine Drugs*, 8, 968–987.

Aider, M. (2010). Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. *Food Science and Technology*, 43, 837–842.

Al-Hajri, S., et al. (2020). Experimental investigation and development of correlation for static and dynamic polymer adsorption in porous media. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 189, 106864.

Ali, M.A., & Baugh, P.J. (2003). Sorption–desorption studies of six pyrethroids and mirex on soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 83, 923–933.

Batley, G.E., Chapman, J.C., & Fox, D.R. (2013). Optimizing ecotoxicological test methods for water quality criteria derivation: A review. *Aquatic Toxicology*, 138-139, 24–34.

Hammer, M.J. (1986). *Water and Wastewater Technology*. 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.

Kahlown, M.A., & Majeed, A. (2003). Water-resources situation in Pakistan: Challenges and future strategies. *Water Resources Research*, 2(2), 1–9.

Li, X., & Zhang, W. (1999). Sequestration of metal cations by polymeric hydrogels. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(2), 181–187.

Malandrakis, A.A., Kavroulakis, N., Chrysikopoulos, C.V. (2020). Use of silver nanoparticles to counter fungicide-resistance in *Monilinia fructicola*. *Science of the Total Environment*, 747, 141287.

Malandrakis, A.A., Kavroulakis, N., Chrysikopoulos, C.V. (2022). Metal nanoparticles against fungicide resistance: alternatives or partners? *Pest Management Science*, 78(10), 3953–3956. <https://doi.org/10.1002/ps.7014>

Mueller, N.C., Braun, J., Bruns, J., Černík, M., Rissing, P., Rickerby, D., Nowack, B. (2008). Application of nanoscale zero valent iron (nZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environmental Science and Pollution Research*, 15(5), 406–417.

Stefanarou, A.S., Katzourakis, V.E., Fu, F., Malandrakis, A.A., Chrysikopoulos, C.V. (2023). Transport of Thiophanate Methyl in Porous Media in the Presence of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Water (Switzerland)*, 15(7), 1415.

Ullah, R., Malik, R., & Qadir, A. (2009). Assessment of groundwater contamination in an industrial city, Sialkot, Pakistan. *African Journal of Environmental Science & Technology*, 3, 429–446.

UNESCO (2003). *Water for People, Water for Life: United Nations World Water Development Report*. UNESCO, Paris.

Vakondios, N., Koukouraki, E., Diamadopoulos, E. (2014). Effluent organic matter characterization. *Water Research*, 63, 62–70.

Xie, J., Lin, Y., Li, C., Wu, D., & Kong, H. (2015). Removal and recovery of phosphate from water by activated aluminum oxide and lanthanum oxide. *Powder Technology*, 269, 351–357.

13.3. Διαδικτυακές Πηγές

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9112420/>

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1011134420300671>

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Boscalid>

<https://link.springer.com/article/10.1007/s43939-025-00230-w>

https://www.efthymiadis.gr/inst/redestos/gallery//EfthymiadisNew/products/LEAFLETS/CHAMP%20MACC%20SUPER%20leaflet_2015%2006.pdf