

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

---

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ  
ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΨΗΣ ΜΕ  
ΠΟΛΥΦΛΟΙΪΚΟΥΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ  
ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ

---

Διπλωματική Εργασία  
που υποβλήθηκε στη  
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

Από την  
**ΜΑΡΙΑ Π. ΓΕΩΡΓΟΠΟΥΛΟΥ**  
Προπτυχιακή Φοιτήτρια

ΧΑΝΙΑ, 2016

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ  
ΦΟΡΜΑΛΔΕΨΗΣ ΜΕ ΠΟΛΥΦΛΟΙΪΚΟΥΣ  
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ  
ΑΜΜΟ

ΜΑΡΙΑ Π. ΓΕΩΡΓΟΠΟΥΛΟΥ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

---

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

ΧΡΥΣΙΚΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ,

*ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ*

ΜΕΛΗ:

ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ,

*ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ*

ΚΑΡΑΤΖΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ,

*ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΣΧΟΛΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟΥ ΚΡΗΤΗΣ*

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ: 4/10/2016

“Όποιος δεν έχει κάνει ποτέ λάθος, δεν δοκίμασε ποτέ τίποτα καινούργιο”...  
“Δεν μπορούμε να λύσουμε τα προβλήματα αν χρησιμοποιήσουμε την ίδια σκεπτική μ’ αυτή  
που τα δημιούργησε...”

**Albert Einstein**

(1879-1955)

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, με τίτλο “Διερεύνηση αλληλεπίδρασης διαλύματος φορμαλδεΰδης με πολυφλοιϊκούς ναοσωλήνες άνθρακα και χαλαζιακή άμμο”, εκπονήθηκε στο σύνολό της στο Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2016, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Κωνσταντίνου Χρυσικόπουλου.

Η ολοκλήρωση αυτού του έργου επιτεύχθηκε με πολλή προσωπική προσπάθεια και συστηματική ενασχόληση στο αντικείμενο της έρευνας.

Επιθυμώ να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωσή της, και πιο συγκεκριμένα:

- ◆ Τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου κατά την συνεργασία, για την ιδέα της διπλωματικής εργασίας, τη συνεχή επίβλεψη και καθοδήγηση αλλά και την υπομονή και κατανόηση κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της.
- ◆ Τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος (TuceeL) και πιο συγκεκριμένα, την υπεύθυνη του εργαστηρίου, κα. Σαρίκα Ροίκα-Ευαγγελία, την Υποψήφια Διδάκτορα της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, κα. Φουντούλη Θεοδοσία, τον κάτοχο μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης, Σωτηρέλη Νικόλαο, καθώς και τον προπτυχιακό φοιτητή, Παμφίλη Γεώργιο, για την πολύτιμη συνεργασία και αρωγή τους κατά τη διάρκεια της φοίτησής μου στο εργαστήριο.
- ◆ Την κα. Αριάδνη Παντίδου, από το Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, για τις συμβουλές της και την βοήθεια στην ανάπτυξη της φασματοφωτομετρική μεθόδου ανάλυσης των δειγμάτων μου.
- ◆ Τους υπεύθυνους του Εργαστηρίου Υδατικής Χημείας της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την παραχώρηση χρήσης του οργάνου HPLC και ιδιαίτερα την κα. Έλια Ψυλλάκη, καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος.

- ◆ Τον Υποψήφιο Διδάκτορα του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών Πάτρας, Κατζουράκη Βασίλειο, για την πολύτιμη βοήθειά του στη προσομοίωση των δεδομένων μου με το λογισμικό ColloidFit.
- ◆ Τους φίλους προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές του Πολυτεχνείου Κρήτης, Μαρινάκη Μαρία-Ελένη, Αναστασάκη Μαρία, Κατερίνα Μαλισόβα, Αθανάσιο Μαλισόβα, Γιαννόπουλο Μανώλη, για την στήριξη, τη βοήθεια, και πάνω από όλα για την διαρκή και ουσιαστική φιλία τους.
- ◆ Τον Κωνσταντίνο, για την κατανόηση, την υπομονή και την ενθουσιώδη υποστήριξή του.
- ◆ Τους γονείς μου, Αντωνία και Παναγιώτη, καθώς και τον αδερφό μου, Χρήστο, που πιστεύουν σε μένα και με στήριξαν ηθικά και υλικά καθ' όλη την πενταετή φοίτησή μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση των υδάτινων και εδαφικών πόρων σε συνδυασμό με τους ταχείς ρυθμούς κατανάλωσης των αποθεμάτων φρέσκου νερού αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της σύγχρονης εποχής.

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν αναπτυχθεί πολλές νέες τεχνολογίες για την αποκατάσταση επιβαρυμένων περιοχών. Η χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα θα μπορούσε να αποτελέσει μια πολλά υποσχόμενη τεχνική περιβαλλοντικής αποκατάστασης, διότι οι ιδιότητες και η δομή των συγκεκριμένων υλικών δύνανται να συμβάλλουν ουσιαστικά στην απομάκρυνση ανόργανων, και οργανικών ρύπων.

Στα πλαίσια της παρούσα διπλωματικής εργασίας, αρχικά πραγματοποιήθηκε εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση για την κατανόηση του τρόπου δράσης των νανοσωλήνων άνθρακα ως προσροφητικά μέσα, των παραγόντων που δύνανται να επηρεάσουν τις προσροφητικές ιδιότητες των συγκεκριμένων υλικών καθώς και των μηχανισμών προσρόφησης οργανικών και ανόργανων ενώσεων στην εξωτερική και εσωτερική πορώδη επιφάνεια των νανοσωλήνων.

Στη συνέχεια, διερευνήθηκε, μέσω εκτέλεσης στατικών και δυναμικών, ισόθερμων και κινητικών πειραμάτων, διαλείποντος έργου (batch), η αλληλεπίδραση διαλύματος φορμαλδεΰδης με χαλαζιακή άμμο, πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα, τροποποιημένους MWCNTs-COOH (NTX5) και μη (NTX1), καθώς και με μίγματα χαλαζιακής άμμου και νανοσωλήνων NTX1, με σκοπό να εκτιμηθεί η ικανότητα απομάκρυνσης της συγκεκριμένης οργανικής ένωσης από υδατικά διαλύματα παρουσία των προσροφητικών μέσων που αναφέρθηκαν.

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση παραμέτρων όπως η αρχική συγκέντρωση διαλύματος φορμαλδεΰδης, ο χρόνος επαφής, η δόση προσροφητή και το είδος προσροφητή στην διεργασία προσρόφησης.

Πραγματοποιήθηκε έμμεσος, ποσοτικός προσδιορισμός της ελεύθερης συγκέντρωσης φορμαλδεΰδης στα υδατικά διαλύματα με χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης και φασματοφωτομετρία στην περιοχή του ορατού φάσματος.

Βάσει των αποτελεσμάτων, παρατηρήθηκε πως συνδυασμός μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα και χαλαζιακής άμμου μπορεί να οδηγήσει, για μεγάλους χρόνους επαφής, σε σημαντική απομάκρυνση (~78%) της συγκεκριμένης ένωσης από υδατικά δείγματα. Επιπλέον, τα πειραματικά δεδομένα προέκυψε ότι περιγράφονται καλύτερα από το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, καθώς και από το μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης, υποδεικνύοντας πως ο κύριος μηχανισμός προσρόφησης είναι πιθανόν χημειορρόφηση σε συνδυασμό με ενδοπορώδη διάχυση. Μέσω των ισόθερμων πειραμάτων με άμμο, παρατηρήθηκε καλύτερη περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων από το μοντέλο Langmuir, υποδεικνύοντας μονοστρωματική κάλυψη.

Μεταξύ των δύο αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν, η φασματοφωτομετρία ορατού-υπεριώδους αποδείχτηκε αρκετά πιο σύντομη, με μικρό χρόνο ανάλυσης και λιγότερο κοστοβόρα σε σχέση με την μέθοδο HPLC.

## Abstract

Removal of organic compounds, such as formaldehyde, from fresh water samples, wastewaters and industrial wastes has received considerable attention in the recent years due to the toxicity and environmental issues that can be raised. Among the methods developed for treatment processes, the potential use of carbon nanotubes is considered as a promising technique. The carbon nanotubes exhibit significant adsorption capacity for many kinds of inorganic and organic pollutants due to their properties and structure.

In this work, batch experiments, static and dynamic, isotherm and kinetic were conducted to study the adsorption behavior of formaldehyde solution onto quartz sand, MWCNTs, functionalized MWCNTs and quartz sand mixed with carbon nanotubes, under various experimental conditions as initial solution concentration, contact time, dose of adsorbent and the type of adsorbent (presence or absence of surface functional groups on MWCNTs). Indirect, quantification of the free formaldehyde concentration in aqueous solutions was performed using high performance liquid chromatography and spectrophotometry in the visible spectral range.

Comparison of the kinetic data suggests that the sorption rate of formaldehyde is slightly faster for dynamic conditions than that of static conditions for all adsorbents examined in this study, because agitation improves the contact of particle with the liquid.

The linear regression analysis of the kinetic sorption data, both for isothermal and kinetic experiments, are better described by the pseudo-second order kinetic model ( $R^2 > 0.95$ ), and the intra-particle diffusion model ( $R^2 > 0.97$ ), suggesting that the primary mechanism of adsorption is chemisorption where two or three (serial or parallel) reactions are taking place, a fast first one (surface chemisorption) and a slower second one (intraparticle diffusion). Also, through the isothermal experiments with sand, it was observed that model, which fits best the experimental data, is Langmuir model, indicating monolayer coverage.



Between the two analytical methods, spectrometry proved to be considerably shorter, with low resolution time and less costly, compared to the HPLC method.

The results of the present study suggests, that formaldehyde appears low affinity with the sand and that no-functionalized MWCNTs mixed with quartz sand can be utilized for the removal of toxic organic compound, such as formaldehyde, from aqueous solutions and that they can be a promising candidate adsorbent for environmental applications and wastewater treatment.

## Πίνακας Περιεχομένων

<b>1. Εισαγωγή.....</b>	<b>1</b>
<b>2. Νανοτεχνολογία και αλλοτροπικές μορφές άνθρακα.....</b>	<b>5</b>
2.1 Ορισμός νανοτεχνολογίας και ιστορική εξέλιξη.....	5
2.2 Άνθρακας και αλλοτροπικές μορφές.....	7
2.2.1 Γραφίτης.....	11
2.2.2 Διαμάντι.....	12
2.2.3 Άμορφος άνθρακας.....	14
2.2.4 Φουλερένια.....	15
2.2.5 Νανοσωλήνες άνθρακα(CNTs)-βιβλιογραφική αναδρομή.....	17
2.2.6 Μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά των CNTs.....	19
2.2.7 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα.....	23
2.2.8 Τεχνικές σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα.....	25
<b>3. Προσρόφηση ως διαδικασία απορρύπανσης των υδάτων.....</b>	<b>26</b>
3.1 Φυσική Προσρόφηση (Προσρόφηση Van der Waals).....	29
3.2 Χημειορρόφηση.....	30
3.3 Εναλλαγή ιόντων.....	30
3.4 Είδη προσροφητικών μέσων και χαρακτηριστικά.....	32
<b>4. Προσροφητικές ικανότητες νανοσωλήνων άνθρακα.....</b>	<b>33</b>
4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση σε νανοσωλήνες άνθρακα.....	35
4.1.1 Διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης.....	35
4.1.2 Τύπος νανοσωλήνων άνθρακα.....	37
4.1.3 Συσσωμάτωση νανοσωλήνων άνθρακα.....	38
4.1.4 Καθαρότητα νανοσωλήνων άνθρακα.....	39
4.1.5 Παρουσία ενεργών ομάδων στους νανοσωλήνες άνθρακα.....	40
4.2 Προσρόφηση οργανικών ενώσεων σε νανοσωλήνες άνθρακα.....	42
4.2.1 Θέσεις προσρόφησης οργανικών ενώσεων σε νανοσωλήνες άνθρακα, παράγοντες που επηρεάζουν την ρόφηση και προσροφητικοί μηχανισμοί.....	43
4.3 Προσρόφηση ραδιενεργών υλικών σε νανοσωλήνες άνθρακα.....	46
4.4 Προσρόφηση μετάλλων σε νανοσωλήνες άνθρακα.....	46
4.5 Επίδραση προσθήκης οργανικής ύλης σε αιώρημα νανοσωλήνων άνθρακα.....	48
4.6 Σύγκριση μεταξύ προσροφητικής ικανότητας νανοσωλήνων και ενεργού άνθρακα.....	48
4.7 Δυνητικοί κίνδυνοι από τη χρήση των CNTs.....	50
<b>5. Φορμαλδεΰδη.....</b>	<b>51</b>
5.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες.....	52
5.2 Πηγές εκπομπής και εμπορικές χρήσεις φορμαλδεΰδης.....	54

5.3 Ταξινόμηση φορμαλδεΐδης βάσει διεθνούς νομοθεσίας και Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας.....	56
5.3.1 Ανεκτά όρια ημερήσιας πρόσληψης φορμαλδεΐδης.....	58
5.4 Παρουσία και τύχη φορμαλδεΐδης σε αέρα έδαφος και νερό.....	59
5.5 Βιβλιογραφική ανασκόπηση αναφορικά με πειράματα προσρόφησης φορμαλδεΐδης σε διάφορα προσροφητικά μέσα.....	61
<b>6. Πειραματική μεθοδολογία και καθορισμός βέλτιστων συνθηκών.....</b>	<b>64</b>
6.1 Χαρακτηρισμός και ιδιότητες προσροφητικών μέσων.....	64
6.1.1 Χαρακτηρισμός νανοσωλήνων.....	64
6.1.2 Επιφανειακή τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα με χημική οξείδωση.....	66
6.1.3 Νανοσωλήνες άνθρακα, κολλοειδή συστήματα και ζ-δυναμικό.....	67
6.1.4 Μετρήσεις ζ-δυναμικού σε αιωρήματα νανοσωλήνων άνθρακα.....	71
6.1.5 Χαρακτηρισμός χαλαζιακής άμμου.....	73
6.1.5.1 Διαδικασία καθαρισμού της άμμου.....	74
6.2 Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού φορμαλδεΐδης σε υδατικά δείγματα.....	74
6.2.1 Μέθοδος πειραματικού προσδιορισμού φορμαλδεΐδης βάσει HPLC.....	75
6.2.2 Περιγραφή φασματοφωτομετρικής μεθόδου πειραματικού προσδιορισμού φορμαλδεΐδης και βέλτιστων πειραματικών συνθηκών.....	76
<b>7. Οργανολογία.....</b>	<b>79</b>
7.1 Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομετρίας ορατού- υπεριώδους(UV-VIS).....	79
7.1.1 Συσχετισμός απορρόφησης με συγκέντρωση.....	82
7.2 Αρχή λειτουργίας Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης ή Απόδοσης-(High Pressure (or performance) Liquid Chromatography, HPLC).....	83
<b>8. Πειραματικό Μέρος.....</b>	<b>87</b>
8.1 Κινητικά και ισόθερμα πειράματα-Προσδιορισμός φορμαλδεΐδης με HPLC.....	87
8.1.1 Παρασκευή διαλυμάτων και αντιδραστηρίων κινητικών και ισόθερμων πειραμάτων για ανίχνευση φορμαλδεΐδης με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).....	89
8.1.2 Δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης.....	90
8.1.3 Αναλυτική περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	91
8.2 Κινητικά, δυναμικά πειράματα-Προσδιορισμός φορμαλδεΐδης με φασματοφωτόμετρο UV-Vis.....	93
8.2.1 Παρασκευή διαλυμάτων και αντιδραστηρίων φασματοφωτομετρικής μεθόδου προσδιορισμού. .	94
8.2.2 Δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης.....	95
8.3 Αναλυτική περιγραφή πειραμάτων.....	97
<b>9. Μαθηματική ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων.....</b>	<b>100</b>
9.1 Ισορροπία προσρόφησης.....	100
9.1.1 Γραμμική ισόθερμη.....	101
9.1.2 Ισόθερμος Langmuir.....	102
9.1.3 Ισόθερμος Freundlich.....	105

9.2	Εξισώσεις κινητικών μοντέλων περιγραφής ρυθμού ισορροπίας προσρόφησης.....	107
9.2.1	Χωρητικότητα προσρόφησης ( $q_t$ ).....	108
9.2.2	Η εξίσωση κινητικής πρώτης τάξεως.....	109
9.2.3	Η εξίσωση κινητικής δευτέρας τάξεως.....	110
9.2.4	Η εξίσωση κινητικής ψευδο-πρώτης τάξεως (ή εξίσωση Lagergren).....	110
9.2.5	Η εξίσωση κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξεως.....	111
9.2.6	Μοντέλο ενδο-σωματιδιακής ή διασωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion).....	112
<b>10.</b>	<b>Πειραματικά Αποτελέσματα.....</b>	<b>113</b>
10.1	Αποτελέσματα κινητικών, στατικών και δυναμικών πειραμάτων-Μέθοδος προσδιορισμού HPLC .....	113
10.1.1	Αποτελέσματα προσομοίωσης με κινητική ψευδο-δευτέρας τάξης.....	122
10.1.2	Αποτελέσματα προσομοίωσης με μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης.....	129
10.2	Αποτελέσματα ισόθερμων πειραμάτων με χαλαζιακή άμμο.....	135
10.3	Αποτελέσματα δυναμικών πειραμάτων- Φασματοφωτομετρική μέθοδος προσδιορισμού φορμαλδεΰδης.....	140
<b>11.</b>	<b>Συμπεράσματα.....</b>	<b>146</b>
<b>12.</b>	<b>Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....</b>	<b>149</b>
<b>13.</b>	<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>150</b>

## Κατάλογος Εικόνων και Σχημάτων

Εικόνα 2.1.1:Κατάταξη της ύλης.....	5
Εικόνα 2.2.1:Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα βάσει υβριδισμού.....	9
Εικόνα 2.2.2: Μοριακά μοντέλα διαφόρων τύπων $sp^2$ υβριδοποιημένων νανοδομών άνθρακα σε διαφορετικές διαστάσεις, 0D, 1D, 2D και 3D: (a) C <sub>60</sub> : Buckminsterfullerene, (b) γιγάντια ένθετα φουλερένια ή γραφιτικά κρεμμύδια, (c) νανοσωλήνας άνθρακα (d) νανοκώνοι ή nanohorns, (e) nanotoroids, (f) γραφιτική επιφάνεια, (g) 3D γραφιτικός κρύσταλλος, (h) επιφάνεια Haeckelite, (i) γραφιτική νανολωρίδα, (j) σύμπλεγμα γραφενίου, (k) ελικοειδής νανοσωλήνας άνθρακα, (l) βραχίεις ανθρακικές αλυσίδες, (m) 3D κρύσταλλοι Schwarziite, (n) νανοαφρός άνθρακα(διασυνδεδεμένες γραφιτικές επιφάνειες με κανάλια), (o) 3D δίκτυο νανοσωλήνων, και (p) 2D δίκτυα νανολωρίδων.....	10
Εικόνα 2.2.1.1: Γραφιτική δομή.....	11
Εικόνα 2.2.2.1:Κρυσταλλική δομή διαμαντιού.....	13
Εικόνα 2.2.2.2:Δομή λονσδαλεΐτη.....	13
Εικόνα 2.2.3.1:Διαφορά στην διάταξη ατόμων άνθρακα σε άμορφο άνθρακα(αριστερά) και διαμάντι (δεξιά).....	14
Εικόνα 2.2.4.1:Δομή C <sub>60</sub> .....	15
Εικόνα 2.2.4.2:Disney Epcot Center- Γεωδαιτικός θόλος σχεδιασμένος από τον R. Buckminster Fuller.....	15
Εικόνα 2.2.4.3:Αναδιπλούμενη δομή C <sub>60</sub> .....	16
Εικόνα 2.2.4.4: Κοινά είδη φουλερενίων.....	16
Εικόνα 2.2.6.1: Διαστασιολογικές διαφορές μεταξύ μονοφλοιϊκών και πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα.....	20
Εικόνα 2.2.6.2: (α) Σχηματική κυψελωτή δομή σε γραφιτικό φύλλο. Σχηματισμός μοονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα με τύλιξη του γραφιτικού φύλλου κατά μήκος των διανυσμάτων του πλέγματος. Τύλιξη των διανυσμάτων (8,8), (8,0), και (10,-2) οδηγούν σε νανοσωλήνα τύπου armchair (b), zigzag (c), και chiral (d) αντίστοιχα.....	21
Εικόνα 2.2.6.3:Χρήση χειραλικού διανύσματος για την κατασκευή διαφορετικών τύπων νανοσωλήνων άνθρακα και σχέση μεταξύ δεικτών (n,m) και μεταλλικής ή ημιαγώγιμης φύσης των νανοσωλήνων.....	22
Εικόνα 2.2.8.1:Τρόποι σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση φλόγας.....	25
Εικόνα 3.1:Προκαταρκτικό διάγραμμα ροής για ένα σύστημα ανάκτησης διαλύτη (τολουολίου/οξικό αιθύλιο) με προσρόφηση σε σταθεροποιημένη κλίνη άνθρακα.....	27

Εικόνα 3.2:Στάδια μονοστρωματικής προσρόφησης.....	28
Εικόνα 3.3.1: Τρεις κατηγορίες προσρόφησης: (α) φυσική προσρόφηση όπου πολλές στρώσεις σχηματίζονται στην επιφάνεια του προσροφητή, (β) χημική προσρόφηση κατά την οποία σχηματίζεται μια στρώση ρύπων, και (γ) εναλλαγή ιόντων όπου διάφορα ιόντα εναλλάσσονται με άλλα του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου.....	31
Εικόνα 4.1.1.1: Διαφορετικές θέσεις προσρόφησης σε ανοιχτού τύπου SWCNTs: (1) εσωτερική επιφάνεια (internal), (2) διάκενα (interstitial channel), (3) αυλακώσεις (external groove sites), και (4) εξωτερική επιφάνεια (external surface).....	35
Εικόνα 4.1.2.1:Μονοφλοιϊκός νανοσωλήνας ανοιχτού και κλειστού τύπου.....	37
Εικόνα 4.1.3.1: Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας συσσωμάτωσης φουλερενίων(B) και νανοσωλήνων άνθρακα(A). Η συσσωμάτωση των σφαιρικών φουλερενίων οδηγεί στη δημιουργία σε κλειστών διάμεσων χώρων στα μικρά συσσωματώματα και μεταξύ των μικρών συσσωματωμάτων, ενώ οι κυλινδρικοί νανοσωλήνες άνθρακα λόγω μήκους δεν μπορούν να σχηματίσουν κλειστούς διάμεσους χώρους στα συσσωματώματα τους.....	38
Εικόνα 4.1.5.1:Μηχανισμός προσρόφησης μίγματος υδρογονανθράκων BTEX σε οξειδωμένους CNTs.....	40
Εικόνα 4.1.5.2: Επισκόπηση της επιφανειακής τροποποίησης και επίδρασης των λειτουργικών ομάδων στις προσροφητικές ιδιότητες των CNTs.....	41
Εικόνα 5.2.1:Σημεία εκπομπής φορμαλδεϋδης.....	54
Εικόνα 5.2.2: Αντικείμενα καθημερινής και οικιακής χρήσης που εμπεριέχουν φορμαλδεϋδη....	55
Εικόνα 5.3.1:Κατάταξη και ταυτοποίηση φορμαλδεϋδης βάσει ευρωπαϊκού κανονισμού 605/2014 .....	57
Εικόνα 6.1.1.1: Διαγραμματική απεικόνιση μεθόδου καταλυτικής χημικής απόθεσης με ατμόσφαιρα.....	65
Εικόνα 6.1.3.1: Σχηματική παράσταση κολλοειδούς σωματιδίου με το διπλό στρώμα και το δυναμικό ζήτα.....	69
Εικόνα 6.1.3.2:Σχηματική παράσταση ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων εξαιτίας απωστικών και ελκτικών δυνάμεων ( $\Phi_H$ είναι η ενέργεια της ηλεκτροστατικής άπωσης και $\Phi_{vdw}$ είναι η ενέργεια εξαιτίας των ελκτικών δυνάμεων Van der Waals).....	70
Εικόνα 6.1.5.1: Ανάδευση άμμου κατά την διαδικασία καθαρισμού.....	74
Εικόνα 6.2.1.1: Πιθανή αντίδραση καρβονυλικών ενώσεων με 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνη (DNPH).....	76
Εικόνα 6.2.2.1: Χημική δομή τρυπταμίνης.....	76

Εικόνα 6.2.2.2: Πιθανή αντίδραση τελομερισμού φορμαλδεΐδης με τρυπταμίνη.....	77
Εικόνα 6.2.2.3:Επίδραση μεταβολής συγκέντρωσης $\text{NaNO}_2$ στην απορρόφηση στα 558nm (αριστερά), Επίδραση της θερμοκρασίας στην απορρόφηση (δεξιά).....	77
Εικόνα 7.1.1:Φασματοφωτόμετρο ορατού που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των δειγμάτων. ....	79
Εικόνα 7.1.2: Διάταξη φασματοφωτομέτρου ορατού και υπεριώδους φάσματος.....	80
Εικόνα 7.2.1:Τυπική διάταξη HPLC.....	84
Εικόνα 8.1.3.1:Δυναμικά πειράματα προσρόφησης FA-DNPH σε νανοσωλήνες άνθρακα NTX1, άμμο και συνδυασμό άμμου και NTX1.....	92
Εικόνα 8.2.2.1:Πλήρης σχηματισμός χρώματος στο προϊόν της αντίδρασης τελομερισμού τρυπταμίνης-FA, για αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΐδης 5mg/L.....	96
Εικόνα 8.3.1:Κινητικά δυναμικά πειράματα με νανοσωλήνες NTX1 και NTX5 σε θερμοκρασία $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ και αρχική συγκέντρωση FA 2mg/L.....	98
Εικόνα 8.3.2: Λουτρό υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε για την σταθεροποίηση της θερμοκρασίας των δειγμάτων κατά την προετοιμασία για ανάλυση με φασματοφωτόμετρο.....	98
Εικόνα 9.1.1:Γραφική απεικόνιση γραμμικής ισόθερμης, ισόθερμης Freundlich και ισόθερμης Langmuir.....	100
Εικόνα 9.1.1.1:Ισοθερμική γραμμική προσρόφηση με $K_d = 1,6 \text{ L/g}$ .....	101
Εικόνα 9.1.2.1:Ισοθερμικές προσροφήσεις τύπου Langmuir με $Q^\circ = 8 \text{ mg/g}$ και.....	103
Εικόνα 9.1.3.1: Πιθανές μορφές ισόθερμης Freundlich.....	105
Εικόνα 9.1.3.2:Ισοθερμικές προσροφήσεις: τύπου Freundlich με $K_f = 1,6 (\text{L/g})^m$ και $m=0,7$ .....	106
Εικόνα 10.1.2.1:Δυναμικό (πάνω) και στατικό (κάτω) πείραμα προσρόφησης φορμαλδεΐδης σε θερμοκρασία $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ . Προσροφητικό μέσο 20mg NTX1, αρχική συγκέντρωση FA στο διάλυμα 9 mg/L.....	130
Εικόνα 10.1.2.2:Δυναμικό (πάνω) και στατικό (κάτω) πείραμα προσρόφησης φορμαλδεΐδης σε θερμοκρασία $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ . Προσροφητικά μέσα 20mg NTX1 και 14g άμμου, αρχική συγκέντρωση FA στο διάλυμα 9 mg/L.....	131
Εικόνα 10.1.2.3:Δυναμικό (πάνω) και στατικό (κάτω) πείραμα προσρόφησης φορμαλδεΐδης σε θερμοκρασία $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ . Προσροφητικό μέσο 14g άμμου, αρχική συγκέντρωση FA στο διάλυμα 9 mg/L. ....	132

## Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 6.1.1.1: Χαρακτηριστικά και φυσικές ιδιότητες πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα.	64
Πίνακας 6.1.4.1: Μετρήσεις ζ-δυναμικού για MWCNTs-COOH (NTX5) και MWCNTs-οξειδωμένα με H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	72
Πίνακας 6.1.5.1:Χαρακτηριστικά χαλαζιακής μεσόκκοκης άμμου.....	73
Πίνακας 8.1.1:Πειραματικές συνθήκες κινητικών, στατικών και δυναμικών πειραμάτων με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 9 mg/L.....	88
Πίνακας 8.1.2:Πειραματικές συνθήκες ισόθερμων πειραμάτων με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 9 mg/L.....	88
Πίνακας 8.1.3: Χημικά και αντιδραστήρια για ανίχνευση φορμαλδεΰδης με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης(HPLC).....	89
Πίνακας 8.1.1.1:Αναλογίες για παρασκευή διαλύματος FA-DNPH βάσει της επιθυμητής αρχικής συγκέντρωσης φορμαλδεΰδης.....	90
Πίνακας 8.2.1:Πειραματικές συνθήκες κινητικών, δυναμικών πειραμάτων με αρχική συγκέντρωση FA 2mg/L και φασματοφωτομετρική μέθοδο προσδιορισμού δειγμάτων.....	94
Πίνακας 8.2.1.1:Χημικά και αντιδραστήρια για ανίχνευση φορμαλδεΰδης με φασματοφωτομετρία .....	95
Πίνακας 10.1.1:Αποτελέσματα στατικού πειράματος με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 9ppm και ποσότητα προσροφητικού μέσου ανά γυάλινο φιαλίδιο 20mg πολυφλοιϊκών, μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα.....	113
Πίνακας 10.1.2:Αποτελέσματα στατικού πειράματος με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 9ppm και ποσότητα προσροφητικών μέσων ανά γυάλινο φιαλίδιο 14g χαλαζιακής άμμου και 20mg πολυφλοιϊκών, μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα.....	114
Πίνακας 10.1.3:Αποτελέσματα στατικού πειράματος με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 9ppm και ποσότητα προσροφητικού μέσου ανά γυάλινο φιαλίδιο 14g χαλαζιακής άμμου.....	115
Πίνακας 10.1.4: Αποτελέσματα δυναμικού πειράματος με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 9ppm και ποσότητα προσροφητικού μέσου ανά γυάλινο φιαλίδιο 20mg πολυφλοιϊκών, μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα.....	115
Πίνακας 10.1.5: Αποτελέσματα δυναμικού πειράματος με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 9ppm και ποσότητα προσροφητικών μέσων ανά γυάλινο φιαλίδιο 14g χαλαζιακής άμμου και 20mg πολυφλοιϊκών μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα.....	116
Πίνακας 10.1.6:Αποτελέσματα δυναμικού πειράματος με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 9ppm και ποσότητα προσροφητικού μέσου ανά γυάλινο φιαλίδιο 14g χαλαζιακής άμμου.....	116



Πίνακας 10.1.7: % Απομάκρυνση FA μετά από χρόνο επαφής 20 ημέρες σε στατικά και δυναμικά πειράματα.....	119
Πίνακας 10.1.1.1:Αποτελέσματα προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης για όλα τα πειράματα προσρόφησης που εκτελέστηκαν.....	126
Πίνακας 10.1.2.1: Συντελεστές διάχυσης που προσδιορίστηκαν για τα κινητικά πειράματα βάσει μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης και συντελεστές συσχέτισης για κάθε εξεταζόμενη περίπτωση.....	133
Πίνακας 10.2.1:Αποτελέσματα ισόθερμου στατικού πειράματος ρόφησης διάρκειας 7 ημερών, με αρχικές συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 0.25,0.5,2,3,5 και 7mg/L και μάζα προσροφητή 14 g χαλαζιακής άμμου.....	135
Πίνακας 10.2.2:Αποτελέσματα ισόθερμου δυναμικού πειράματος ρόφησης διάρκειας 7 ημερών, με αρχικές συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 0.25,0.5,2,3,5 και 7mg/L και μάζα προσροφητή 14 g χαλαζιακής άμμου.....	135
Πίνακας 10.2.3:Αποτελέσματα παραμέτρων προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με ισόθερμη Langmuir για το ισόθερμο στατικό και ισόθερμο δυναμικό πείραμα προσρόφησης....	139
Πίνακας 10.3.1: Αποτελέσματα δυναμικών πειραμάτων ρόφησης με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 2mg/L και μάζα προσροφητή 20 και 40mg NTX1 αντίστοιχα.....	140
Πίνακας 10.3.2: Χωρητικότητα προσρόφησης δυναμικών πειραμάτων φορμαλδεΰδης νανοσωλήνων, με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 2mg/L και ποσότητες προσροφητικού μέσου 20mg και 40 mg NTX1 αντίστοιχα.....	140
Πίνακας 10.3.3:Αποτελέσματα προσομοίωσης δεδομένων δυναμικών πειραμάτων ρόφησης, με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 2mg/L και διαφορετική δόση NTX1, με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.....	144
Πίνακας 10.3.4:Αποτελέσματα δυναμικών πειραμάτων ρόφησης με αρχική συγκέντρωση διαλύματος φορμαλδεΰδης 2mg/L και δόση προσροφητή 40mg NTX1 και 40mg NTX5, αντίστοιχα.....	144

## Κατάλογος ακρωνυμίων και συμβολισμών

AC	Activated Carbon	Ενεργός άνθρακας
AFM	Atomic Force Microscopy	Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης
CNTs	Carbon Nanotubes	Νανοσωλήνες άνθρακα
CVD	Chemical Vapour Deposition	Καταλυτική χημική απόθεση με ατμό
DAD	Diode Array Detector	Ανιχνευτής Συστοιχίας Διόδων
DFT	Density Functional Theory	Λειτουργική Θεωρία Πυκνότητας
DOM	Dissolved Organic Matter	Διαλυμένη οργανική ύλη
DWCNTs	Double walled carbon nanotubes	Νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος
EPA	Environmental Protection Agency	Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος
GAC	Granular Activated Carbon	Κοκκώδης Ενεργός Άνθρακας
GICs	Graphite Intercalation Compounds	Ενώσεις παρεμβολής γραφίτη
IPCS	International Programme on Chemical Safety	Διεθνές Πρόγραμμα Χημικής Ασφάλειας
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας
MEL	Maximun Exposure Limit	Μέγιστο Όριο Έκθεσης
MWCNTs	Multi-walled carbon nanotubes	Πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα
NOAEL	No observed adverse effect level	Επίπεδο έκθεσης σε ουσία κατά το οποίο δεν παρατηρούνται δυσμενείς επιδράσεις
NOM	Natural Organic Matter	Φυσική οργανική ύλη
OLC	Onion like carbon	Γραφίτικα κρεμμύδια ή ένθετα φουλερένια
PAC	Powdered Activated Carbon	Ενεργός Άνθρακας σε σκόνη
PAH	Polycyclic organic compounds	Πολυκυκλικές Οργανικές Ενώσεις
SEM	Scanning Electron Microscopy	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης
SOCs	Synthetic organic chemicals	Συνθετικά Οργανικά Χημικά
STEL	Short Term Exposure Limit	Βραχυπρόθεσμο Όριο Έκθεσης
SWCNTs	Single-walled carbon nanotubes	Μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα
TDI	Tolerable Daily Intake	Ανεκτή Ημερήσια Δόση
TEM	Transmission Electron Microscopy	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Μετάδοσης
TOC	Total organic carbon	Ολικός οργανικός άνθρακας
XRD	X-Ray Powder Diffraction	Περίθλαση σκόνης με ακτίνες Χ



## 1. Εισαγωγή

Μία από τις μεγαλύτερες περιβαλλοντικές προκλήσεις της εποχής μας είναι η αντιμετώπιση της κρίσης του νερού. Η μεγάλη αύξηση του πληθυσμού σε συνδυασμό με την ταχεία αστικοποίηση έχουν οδηγήσει σε αυξημένους ρυθμούς ζήτησης και κατανάλωσης νερού οι οποίοι είναι δυσανάλογοι συγκριτικά με το παγκόσμιο διαθέσιμο υδατικό δυναμικό.

Εκτιμάται ότι από τα 6.5 δισεκατομμύρια του παγκόσμιου πληθυσμού τα 1.2 δισεκατομμύρια δεν έχουν πρόσβαση σε καθαρό νερό. Βάσει των δεδομένων του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, αναμένεται ότι τα επίπεδα του πληθυσμού θα αυξηθούν κατά περίπου 2.7 δισεκατομμύρια, δηλαδή σχεδόν κατά 40% έως το 2050 (Nature Materials 7, 2008).

Ταυτοχρόνως, πέραν των ποσοτικών προβλημάτων που δυνητικά προκαλούνται λόγω των περιορισμένων υδατικών πόρων, η έλλειψη φρέσκου και καθαρού νερού εντείνεται λόγω της συνεχούς υποβάθμισης και ρύπανσης επιφανειακών και υπογείων υδάτων από ανθρώπινες δραστηριότητες. Με τον όρο ρύπανση υδάτων εννοείται οποιαδήποτε ανεπιθύμητη αλλαγή στα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού των θαλασσών, λιμνών ή ποταμών, η οποία είναι ή μπορεί, υπό προϋποθέσεις, να γίνει ζημιογόνος για τον άνθρωπο, τους υπόλοιπους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς αλλά και τις βιομηχανικές διαδικασίες και τις συνθήκες ζωής.

Διαφόρων ειδών ρύποι εισέρχονται στους υδάτινους πόρους από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως καύσεις για παραγωγή ενέργειας, χημική βιομηχανία, γεωργία (επιβάρυνση μέσω χρήσης φυτοφαρμάκων, απολυμαντικών εδάφους και παρασιτοκτόνων), κτηνοτροφία, βιομηχανία τροφίμων, επεξεργασία αστικών λυμάτων και απορριμμάτων κ.λπ.

Σε αυτούς συγκαταλέγονται από συμβατικούς ρύπους, όπως βαρέα μέταλλα, οργανικές (όπως η φορμαλδεΰδη), ανόργανες ενώσεις και αποστάγματα, έως αναδυόμενοι μικρο ρυπαντές, όπως μικροκύστες και αντιβιοτικά (Shannon et al., 2008)

Συχνά, καθίσταται ελλιπής έως και αδύνατη η αποτελεσματική απομάκρυνση από το νερό μερικών από τους προαναφερόμενους ρύπους μέσω των συμβατικών μεθόδων επεξεργασίας νερού. Επίσης, οι υπάρχουσες τεχνολογίες μπορεί να είναι χημικά, ενεργειακά και λειτουργικά επίπονες και κοστοβόρες, ενώ συχνά ελλοχεύει κίνδυνος εισαγωγής νέων και δυνητικά

επιβλαβών παραπροϊόντων σε αποθέματα νερού μετά το πέρας της επεξεργασίας. Για παράδειγμα, σε επίπεδο τριτοβάθμιας επεξεργασίας, από την στιγμή που ανακαλύφθηκε πως η οζόνωση παράγει χαμηλότερο επίπεδο αλογονωμένων παραπροϊόντων απολύμανσης έχει γίνει ευρέως αποδεκτή ως εναλλακτική τεχνολογία για την χλωρίωση στην επεξεργασία του νερού (Kiss et al., 2013; Rivera-Utrilla and Sa'nchez-Polo, 2002). Ωστόσο, έχει πρακτικά αποδειχτεί πως αντίδραση του όζοντος με την φυσική οργανική ύλη ([NOM](#)) του νερού μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων μεταξύ των οποίων συγκαταλέγονται από χαμηλού μοριακού βάρους αλδεΐδες, όπως η φορμαλδεΐδη που εξετάζεται στην παρούσα περίπτωση, καθώς και άλλες, όπως ακεταλδεΐδη, γλυοξάλη και μεθυλο-γλυοξάλη, καρβοξυλικά οξέα (π.χ. οξαλικό οξύ, μυρμηκικό οξύ, οξικό οξύ) και κετόνες (π.χ., πυροσταφυλικό οξύ, glioxalic οξύ και ktomalonic οξύ) (Faria et al., 2006; Oliviero et al., 2003).

Το γεγονός αυτό εγείρει ανησυχίες, διότι η πιθανότητα σχηματισμού τέτοιων παραπροϊόντων εμφανίζει χωρική και χρονική μεταβλητότητα, λόγω του ότι εξαρτάται από παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, το pH, η αρχική συγκέντρωση της οργανικής ύλης των λυμάτων, καθώς και από τα αρχικά χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων αυτών.

Συνεπώς, στην σύγχρονη εποχή γίνεται, τόσο σε αστικές όσο και αγροτικές περιοχές, όλο ένα και πιο επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης πιο αποτελεσματικών και χαμηλού κόστους τεχνολογιών που να καθιστούν εφικτή την απορρύπανση και την απολύμανση του εδάφους, καθώς και την επαναχρησιμοποίηση ρυπασμένου νερού για ύδρευση και άρδευση.

Οι πρόσφατες εξελίξεις στην επιστήμη των υλικών προσφέρουν ελπίδα για νέες προσεγγίσεις στις προκλήσεις της απολύμανσης του νερού, της αφαλάτωσης αλλά και της επαναχρησιμοποίησης, ούτως ώστε να αντιμετωπιστούν οι αυξανόμενες απαιτήσεις του ανθρώπου για καθαρό νερό. Τις τελευταίες δεκαετίες, η επιστήμη της νανοτεχνολογίας έχει προσελκύσει το ιδιαίτερο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, τόσο σε επίπεδο βασικής έρευνας όσο και αναφορικά με την τεχνολογική αξιοποίηση των νανοϋλικών, λόγω της σημαντικής βελτίωσης που μπορεί να προσφέρει στις υπάρχουσες τεχνολογίες (Bhushan, 2010). Συνεπώς, το επιστημονικό ενδιαφέρον επικεντρώνονται στην ανάπτυξη νανοδομημένων υλικών, καθώς και στη διερεύνηση της συμπεριφορά τους στο υδατικό περιβάλλον, με την ελπίδα της

προώθησης αποτελεσματικών, ισχυρών και βιώσιμων τεχνολογιών καθαρισμού.

Επικεντρώνοντας κυρίως στους νανοσωλήνες άνθρακα ([CNTs](#)), από την πρώτη ανακάλυψη τους το 1991 (Iijima, 1991), έχουν ερευνηθεί αρκετά λόγω των ρυθμιζόμενων φυσικών, χημικών, ηλεκτρικών και δομικών ιδιοτήτων τους. Συνεπώς, οι πολλά υποσχόμενοι νανοσωλήνες άνθρακα θα μπορούσαν να συνεισφέρουν σημαντικά στην δημιουργία καινοτόμων τεχνολογιών για την αντιμετώπιση καίριων περιβαλλοντικών προβλημάτων.

Έως σήμερα, νανοτεχνολογίες βασισμένες σε νανοσωλήνες άνθρακα έχουν βρει, τουλάχιστον σε πειραματική κλίμακα, εφαρμογή στην επεξεργασία νερού σε πολλούς τομείς, όπως απορροφητικές ουσίες, καταλύτες, φίλτρα, ή μεμβράνες. Παρόλο που αυτά τα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για χρόνια σε συσκευές αερό-διήθησης, η εφαρμογή τους στην διήθηση του νερού εξακολουθεί να είναι σε πρώιμο στάδιο, λόγω του ότι το κόστος μαζικής παραγωγής υλικών βασισμένων σε νανοσωλήνες άνθρακα αποτελεί συχνά περιοριστικό παράγοντα για την χρήση τους σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας<sup>1</sup>.

Ωστόσο, οι πρόσφατες εξελίξεις έχουν αποδείξει ότι είναι δυνατή η μαζική παραγωγή υψηλής ποιότητας CNTs σε χαμηλές τιμές, μέσω καταλυτικής χημικής εναπόθεση ατμού σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης με ρυθμό παραγωγής 595 kg/h (Agboola et al., 2007). Η κατασκευή μεγάλης κλίμακας με χαμηλό κόστος μπορεί να ανοίξει ένα δρόμο για τις ευρείες εφαρμογές των CNTs. Μέσω ορθολογικού σχεδιασμού, οι νανοσωλήνες άνθρακα θα μπορούσαν να ενσωματωθούν σε συμβατικά υλικά επεξεργασίας νερού, ανοίγοντας ένα νέο δρόμο για πιο αποτελεσματικό καθαρισμό και απολύμανση.

Ταυτόχρονα, ακόμη πιο επιτακτική είναι η ανάγκη για δημιουργία φθηνών και εύκολων στο χειρισμό συσκευών για τον εντοπισμό μολυσμένων υδάτων και την ποσοτικοποίηση των επιπέδων ρύπανσης αυτών, ώστε να διαπιστωθεί ο βαθμός κινδύνου από την κατανάλωσή τους. Ωστόσο, συσκευές βασισμένες σε νανοϋλικά θα χρειαστούν χρόνια έως ότου να γίνουν προσιτές για χρήση στις αναπτυγμένες χώρες, ενώ η παροχή καθαρού νερού σε ορισμένα μέρη του

---

<sup>1</sup> Οι νανοσωλήνες άνθρακα (*Carbon Nanotubes –CNT s*) είναι σχετικά ακριβά υλικά, με τρέχουσα τιμή περίπου 67-224 €/g για μόνο-φλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα και περίπου 4,80-22,40 €/g για πολύ-φλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα (*Cheap tubes Inc.*, 2012).

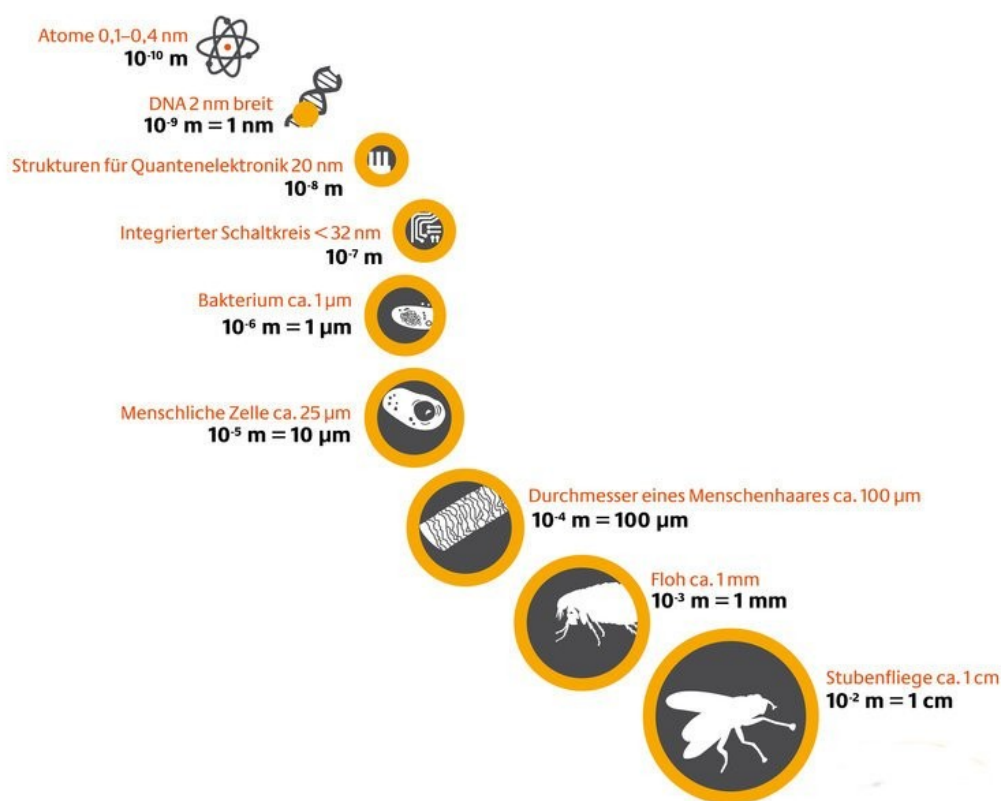
κόσμου αντιμετωπίζεται, ήδη, ως φλέγον ζήτημα.

Πιθανόν, η νανοτεχνολογία να μπορούσε να δώσει λύσεις στις σύγχρονες περιβαλλοντικές προκλήσεις παρόλα αυτά, υπάρχουν πολλά αναπάντητα ερωτήματα αναφορικά με τα πιθανά επίπεδα τοξικότητας, την τύχη και τη μεταφορά καθώς και τους μηχανισμούς δράσης κατά την διοχέτευση τέτοιων νανοϋλικών στο περιβάλλον. Συνεπώς, η νανοτεχνολογία δεν θα πρέπει να θεωρηθεί πανάκεια, αλλά θα πρέπει να αντιμετωπίζεται ως μια υπό εξέταση επιστημονική περιοχή που απαιτεί μεγάλη έρευνα πριν την πλήρη κατανόησή της.

## 2. Νανοτεχνολογία και αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

### 2.1 Ορισμός νανοτεχνολογίας και ιστορική εξέλιξη

Σήμερα, ως Νανοτεχνολογία νοείται η δυνατότητα ελέγχου ή χειρισμού υλικών σε ατομική κλίμακα με στόχο την παραγωγή νέων δομών μεγέθους μεταξύ 1 και 100 νανομέτρων, σε μια τουλάχιστον διάσταση, όπου φυσικά φαινόμενα καθιστούν εφικτές πρωτότυπες ιδιότητες (όπως ηλεκτρικές, οπτικές, φυσικές, χημικές, κ.ά.) και λειτουργίες οφειλόμενες στο μέγεθός, στο σχήμα ή στη σύνθεσή των δομών αυτών (Braun et al., 1997). Αντίστοιχα, με σύσταση που εκδόθηκε τον Οκτώβρη του 2011 από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή ορίστηκαν ως νανοϋλικά, υλικά των οποίων τα κύρια συστατικά έχουν διαστάσεις μεταξύ ενός και 100 δισεκατομμυριοστών του μέτρου.



Εικόνα 2.1.1: Κατάταξη της ύλης.

Πηγή: <http://www.nanotruck.de/en/meeting-place-nanoworlds/macro-micro-nano.html>



Για καλύτερη κατανόηση της τάξης μεγέθους, αξίζει να αναφερθεί πως  $1\text{nm}$  ισούται περίπου με το  $1/80000$  της διαμέτρου μιας ανθρώπινης τρίχας ή με το μήκος 10 ατόμων υδρογόνου σε σειρά<sup>2</sup>.

Πιο συγκεκριμένα, σε επίπεδο νανοκλίμακας τα υλικά αυτά αποκτούν ιδιότητες κβαντικής φύσεως εντελώς διαφορετικές από τις μακροσκοπικές ιδιότητες των ίδιων υλικών σε συμβατική κλίμακα (Filipponi and Sutherland, 2007). Παρά των ιδιαιτεροτήτων που εμφανίζει η ύλη στην νανοκλίμακα, η νανοτεχνολογία δεν πρέπει να λαμβάνεται ως ένα απομονωμένο πεδίο της επιστήμης. Αντιθέτως, εκδηλώνει διεπιστημονικό χαρακτήρα, διότι συνδυάζεται άριστα με τις υπόλοιπες επιστήμες (όπως κβαντική, χημεία, βιολογία, πληροφορική και μικροηλεκτρονική), που απαρτίζονται από δομές οι οποίες μετρώνται στην ίδια κλίμακα.

Συνεπώς, οι νανοεπιστήμες και η νανοτεχνολογία συνιστούν νέες ερευνητικές και αναπτυξιακές προσεγγίσεις που θα μπορούσαν να αποτελούν το θεμέλιο πολλών πρακτικών εφαρμογών, διαθέτοντας συνάμα το δυναμικό για περαιτέρω βελτίωση της ποιότητας της ζωής, την προστασία του περιβάλλοντος και την τόνωση της ανταγωνιστικότητας της ευρωπαϊκής βιομηχανίας (Royal Society and Royal Academy of Engineering, 2004).

Ιστορικά, η πρώτη αναφορά στη θεώρηση ότι η ύλη συνίσταται από πολύ μικρά και αδιαίρετα άτομα έγινε από το φιλόσοφο Δημόκριτο. Ωστόσο, η ατομική θεωρία “επανανακαλύφθηκε” και “αναδιατυπώθηκε” το 1803 από τον Dalton.

Σε μια προσπάθεια να ερμηνεύσει ατομικά τον ρόλο των σταθερών αναλογιών των αερίων σε ποσοτική βάση, ο John Dalton, συγκεντρώνοντας 150 ετών παρατηρήσεις σε μια συνεδρίαση της Φιλοσοφικής Εταιρίας του Μάντσεστερ, ανέπτυξε τη θεωρία που υποστήριζε ότι η ύλη απαρτίζεται από άτομα, τα οποία είναι όμοια σε κάθε στοιχείο, έχουν ξεχωριστές μάζες και ιδιότητες, είναι αδιαίρετα, ακατάλυτα, και συνδυάζονται σε ακέραιους αριθμούς. Η ύπαρξη του ατόμου αποδείχθηκε 100 χρόνια αργότερα, το 1908, από τον Γάλλο φυσικό, Jean Perrin.

Η πρώτη επιστημονική αναφορά στην “νανοτεχνολογία”, χωρίς ωστόσο χρήση του συγκεκριμένου ονόματος, έγινε από τον φυσικό Richard Feynman, σε μια ομιλία του το 1957 στην Αμερικανική Φυσική Εταιρεία, ο οποίος βασίστηκε στη θεώρηση ότι υπήρχε η δυνατότητα οι επιστήμονες να χειρίζονται κάθε υλικό σε ατομικό επίπεδο, έτσι ώστε να αποθηκεύονται τεράστιες ποσότητες πληροφορίας σε πολύ μικρό χώρο ή να κατασκευαστούν πολύ μικρές σε μέγεθος συσκευές, οι οποίες θα παράγουν και θα αποθηκεύουν ενέργεια (Boisseau, 2007).

---

<sup>2</sup> Το μισό της απόστασης μεταξύ των πυρήνων δύο γειτονικών ατόμων (H) δηλαδή, η ατομική ακτίνα του υδρογόνου ισούται με  $53\text{ pm}$  ή  $53 \cdot 10^{-12}\text{ m}$ .

Επιπλέον, όσο πιο μικρές θα ήταν οι συσκευές αυτές, οι ιδιότητες της ύλης, όπως οι ελκτικές δυνάμεις Van Der Waals και οι επιφανειακές τάσεις, δε θα θεωρούνταν πια αμελητέες σε αντίθεση με τη βαρύτητα. Πολύ αργότερα, το 1974 ο όρος “Νανοτεχνολογία” δημιουργήθηκε από τον καθηγητή του Πανεπιστημίου Επιστημών του Τόκιο, Norio Taniguchi σε μία διατριβή του με τίτλο “Σχετικά με τη βασική έννοια της Νανοτεχνολογίας”, για να περιγράψει την ακρίβεια κατασκευής υλικών με ανοχές νανομέτρου.

Ωστόσο, η επανάσταση της μοριακής νανοτεχνολογία εκδηλώθηκε με την ανακάλυψη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης ([SEM](#)) κατά την δεκαετία του '80 ενώ την ίδια εποχή ο όρος ξανα-μελετήθηκε και διευρύνθηκε από τον επιστήμονα και συγγραφέα Eric Drexler, ιδιαίτερα στο βιβλίο του που εκδόθηκε το 1986 με τίτλο “Μηχανές Δημιουργίας: Η επερχόμενη Εποχή της Νανοτεχνολογίας”. Ο Eric Drexler διερεύνησε το θέμα σε μεγαλύτερο τεχνικό βάθος στη διδακτορική του διατριβή, με αποτέλεσμα οι μέθοδοι υπολογισμού που πρότεινε να κατέχουν ακόμα και σήμερα ένα σημαντικό ρόλο στον τομέα της νανοτεχνολογίας, διότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον σχεδιασμό και εξομοίωση μιας ευρείας κατηγορίας μοριακών συστημάτων. Ταυτόχρονα, η ανακάλυψη των φουλερενίων (1985) και η ανακάλυψη του Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης ([AFM](#)) (1986) προώθησαν καταλυτικά την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας.

### 2.2 Άνθρακας και αλλοτροπικές μορφές

Ο άνθρακας πρόκειται για αμέταλλο χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο C και ατομικό αριθμό 6. Είναι το έκτο κατά σειρά στοιχείο του περιοδικού συστήματος, μέλος της δεύτερης περιόδου και της ομάδας 14 (πρώην IV<sub>A</sub>). Διαθέτει το μικρότερο ατομικό αριθμό από κάθε άλλο στοιχείο της στήλης IV του περιοδικού πίνακα. Κάθε άτομο άνθρακα έχει 6 ηλεκτρόνια, τα οποία καταλαμβάνουν τα 1s<sup>2</sup>, 2s<sup>2</sup> και 2p<sup>2</sup> ατομικά τροχιακά ([He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>), δηλαδή το άτομό του έχει τέσσερα 4 μονήρη (non-bonding electrons) ηλεκτρόνια διαθέσιμα για τη δημιουργία, συνήθως, ομοιοπολικών χημικών δεσμών, με αποτέλεσμα ο άνθρακας να δρα σχεδόν πάντα ως αμέταλλο τετρασθενές στοιχείο. Υπάρχουν τρία (3) φυσικά ισότοπα άνθρακα, δηλαδή άτομα άνθρακα με διαφορετικό αριθμό νετρονίων άρα και διαφορετικό μαζικό αριθμό, από τα οποία ο <sup>12</sup>C και ο <sup>13</sup>C είναι σταθερά, ενώ ο <sup>14</sup>C είναι ραδιενεργό, με ημιζωή περίπου 5.730 έτη.

Ο άνθρακας είναι ένα από τα λίγα χημικά στοιχεία που είναι γνωστά από την Αρχαιότητα και είναι το 15ο σε αφθονία χημικό στοιχείο (κατά μάζα) στο φλοιό της Γης και το 4ο (κατά μάζα) πιο άφθονο χημικό στοιχείο στο σύμπαν, μετά από το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο. Στο

ανθρώπινο σώμα είναι το δεύτερο (κατά μάζα) πιο άφθονο χημικό στοιχείο, περίπου 18.5%, μετά το οξυγόνο.

Απαντάται στη φύση είτε ελεύθερος σε διάφορες μορφές είτε με την μορφή πολυάριθμων ενώσεων. Οι φυσικές μορφές άνθρακα διακρίνονται σε κρυσταλλικές, όπως το διαμάντι και ο γραφίτης, όπου στις δομές αυτές τα άτομα έχουν συγκεκριμένη διάταξη στο χώρο, είτε άμορφες, όπως γαιάνθρακες, στους οποίους τα άτομα έχουν τυχαίες θέσεις και περιέχουν και προσμίξεις από άλλες ενώσεις.

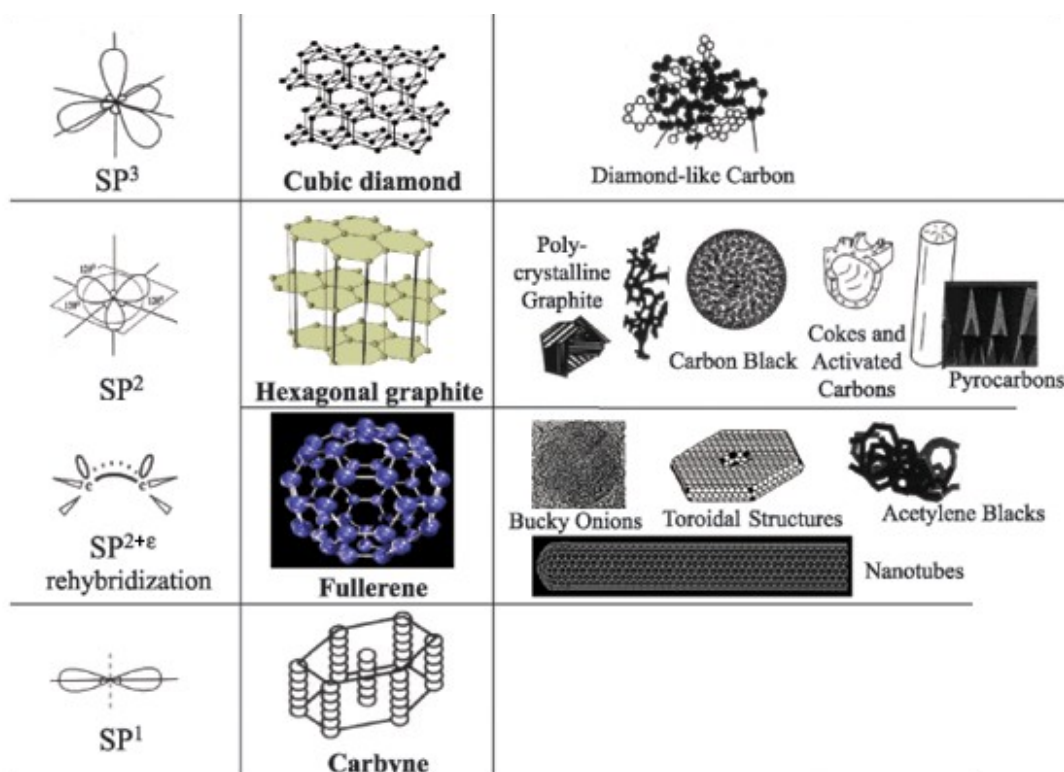
Επίσης, ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του ατόμου του άνθρακα είναι η ικανότητα σύνδεσής του με άλλα άτομα άνθρακα, σχηματίζοντας αλυσίδες και δακτυλίους μιας τεράστιας ποικιλίας, καθώς και με άλλα στοιχεία, δίνοντας μακρομοριακές οργανικές ενώσεις με δυνατότητα πολυμερισμού.

Η ομοιοπολική σύνδεση δύο ή περισσότερων ατόμων του ίδιου στοιχείου μεταξύ τους ονομάζεται καδενισμός. Μολονότι και άλλα στοιχεία εμφανίζουν καδενισμό, κανένα δεν δείχνει καδενισμό στον ίδιο βαθμό με τον άνθρακα. Έχουν ήδη καταγραφεί περισσότερες από δέκα εκατομμύρια ενώσεις του άνθρακα, από τις οποίες οι περισσότερες ταξινομούνται ως καθαρές οργανικές ενώσεις, γεγονός που κατατάσσει τον άνθρακα ως βασικότερο στοιχείο οργανικών ενώσεων στη γη και βάση κάθε γνωστής μορφής ζωής.

Σύμφωνα με την ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου  ${}_6\text{C}$  στη θεμελιώδη κατάσταση, ο άνθρακας διαθέτει δύο ημισυμπληρωμένα ατομικά τροχιακά, οπότε, βάσει της θεωρία δεσμού σθένους, αναμένεται να σχηματίζει δύο ομοιοπολικούς δεσμούς. Είναι όμως γνωστό, ότι ο C σχηματίζει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς. Αυτό συμβαίνει, διότι κατά τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών ένα ηλεκτρόνιο από το  $2s$  τροχιακό προσλαμβάνει ενέργεια προωθήσεως, με αποτέλεσμα, λόγω διέγερσης, να μεταπίπτει στο κενό τροχιακό της υποστιβάδας  $2p_z$ .

Συνεπώς, στην κρυσταλλική φάση, τα ηλεκτρόνια σθένους δημιουργούν τα τροχιακά  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  και  $2p_z$ , τα οποία συμβάλλουν στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα διάφορα υλικά του άνθρακα σύμφωνα με την θεωρία δεσμού σθένους. Η ανάμιξη των  $2s$  και  $2p$  ατομικών τροχιακών ονομάζεται υβριδισμός, και μπορεί να προκύψουν στον άνθρακα τρεις πιθανοί υβριδισμοί<sup>3</sup>, οι  $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ , ενώ άλλα στοιχεία της ομάδας IV, όπως το γερμάνιο (Ge) και το πυρίτιο (Si), εμφανίζουν πρωτίστως  $sp^3$  υβριδισμό.

<sup>3</sup> Με  $sp^3$  υβριδισμό προκύπτουν τετραεδρικές διατάξεις (πχ δομή αιθανίου), με  $sp^2$  επίπεδες τριγωνικές δομές (πχ αιθυλένιο) ενώ  $sp$  υβριδισμός οδηγεί σε γραμμικές δομές τις ονομαζόμενες δομές αλυσίδας (πχ ακετυλένιο ή αιθίνιο).



Εικόνα 2.2.1: Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα βάσει υβριδισμού.

Πηγή: (Isao Mochida,\* Seong-Ho Yoon and Wenming Qiao 2006, "Catalysts in Syntheses of Carbon and Carbon Precursors") (<http://www.scielo.br/pdf/jbchs/v17n6/a02v17n6.pdf>)

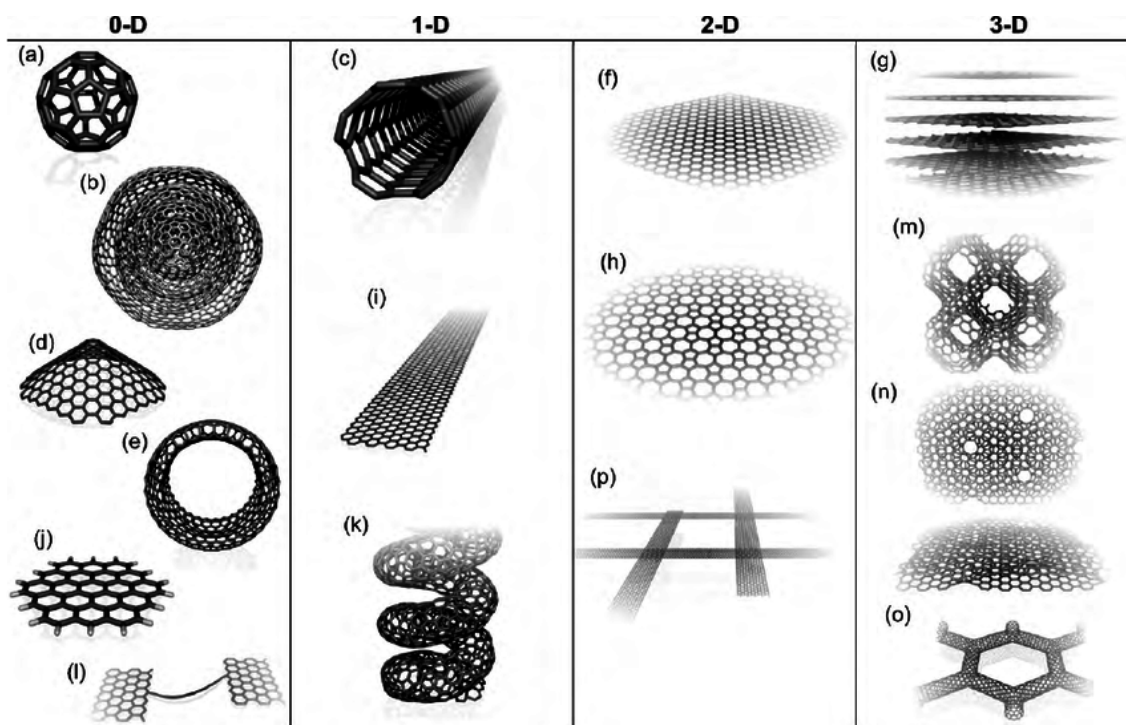
Ο ατομικός άνθρακας είναι ένα πολύ βραχύβιο χημικό είδος, με αποτέλεσμα ο στοιχειακός άνθρακας να σταθεροποιείται σε διάφορες πολυατομικές δομές με διάφορες μοριακές διαμορφώσεις. Το φαινόμενο κατά το οποίο ο στοιχειακός άνθρακας, υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, εμφανίζεται με περισσότερες από μια ταυτόσημες κρυσταλλικές δομές, διαφορετικής φυσικής κατάστασης, ονομάζεται πολυμορφισμός ή αλλοτροπία. Γενικά, οι αλλότροπες μορφές διαφέρουν σε φυσικές ιδιότητες, όπως το χρώμα και τη σκληρότητα, ενώ μπορεί επίσης να διαφέρουν σε μοριακή δομή και χημική δραστηριότητα. Παρόλα αυτά, διατηρούν συνήθως όμοιες τις περισσότερες χημικές ιδιότητές τους.

Οι τρεις ευρύτερα γνωστές από τις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι ο άμορφος άνθρακας, ο γραφίτης και το διαμάντι. Πριν την ανακάλυψη των φουλερενίων, ήταν γνωστές 6 αλλοτροπικές μορφές άνθρακα: ο α- και ο β- γραφίτης, ο αδάμας, ο λονσδαλεΐτης (lonsdaleite) που πρόκειται για μια σπάνια εξαγωνική δομή του αδάμαντα, ο χαοΐτης και ο άνθρακας IV.

Ωστόσο μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων (1985), νέες μοριακές δομές του άνθρακα ανακαλύφθηκαν και χρησιμοποιούνται στην έρευνα, κυριότερες εκ' των οποίων θεωρούνται σε 0-D, τα [OLC](#) (ένθετα φουλερένια), C-dots και νανοδιαμάντια, σε 1-D οι νανοϊνές ή

## 2. Νανοτεχνολογία και αλλοτροπικές μορφές άνθρακα

νανοανθρακονήματα (nanofibers), οι νανοσωλήνες (carbon nanotubes), single-walled nanohorns (SWNHs), ενώ σε 2-D το γραφένιο και το οξείδιο του γραφενιού, καθώς και τα νάνομπαντς άνθρακα (carbon nanobuds). Επίσης, νέες γνωστές αλλοτροπικές μορφές άνθρακα είναι και οι νανοβλαστοί άνθρακα, ο νανοαφρός (carbon nanofoam) και ο υαλώδης άνθρακας (glassy carbon).



Εικόνα 2.2.2: Μοριακά μοντέλα διαφόρων τύπων  $sp^2$  υβριδοποιημένων νανοδομών άνθρακα σε διαφορετικές διαστάσεις, 0D, 1D, 2D and 3D: (a) C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, (b) γιγάντια ένθετα φουλερένια ή γραφιτικά κρεμμύδια, (c) νανοσωλήνες άνθρακα (d) νανοκώνοι ή nanohorns, (e) nanotoroids, (f) γραφιτική επιφάνεια, (g) 3D γραφιτικός κρύσταλλος, (h) επιφάνεια Haeckelite, (i) γραφιτική νανολωρίδα, (j) σύμπλεγμα γραφενίου, (k) ελικοειδής νανοσωλήνας άνθρακα, (l) βραχείες ανθρακικές αλυσίδες, (m) 3D κρύσταλλοι Schwarzite, (n) νανοαφρός άνθρακα(διασυνδεδεμένες γραφιτικές επιφάνειες με κανάλια), (o) 3D δίκτυο νανοσωλήνων, και (p) 2D δίκτυα νανολωρίδων.

Πηγή: [https://www.researchgate.net/publication/257690857\\_Graphene\\_and\\_graphite\\_nanoribbons\\_Morphology\\_properties\\_synthesis\\_defects\\_and\\_applications/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/257690857_Graphene_and_graphite_nanoribbons_Morphology_properties_synthesis_defects_and_applications/figures?lo=1)

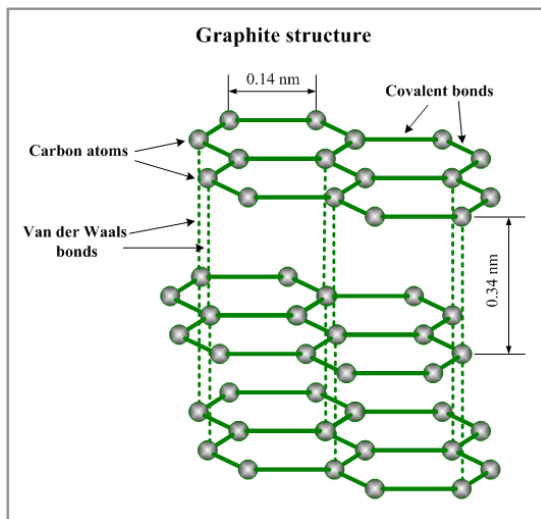
Ωστόσο, αρκετές ακόμη εξωτικές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα έχουν ανακαλυφθεί, όπως ο καρβύνιο (carbyne) ή “γραμμικός ακετυλενικός άνθρακας” (linear acetylenic carbon).

Ο σχηματισμός των παραπάνω μορφών προκύπτει λόγω των πολλών ατόμων άνθρακα με ελεύθερους δεσμούς στα άκρα του γραφιτικού φύλλου. Οι δεσμοί αυτοί αντιστοιχούν σε

υψηλές ενεργειακές καταστάσεις. Ωστόσο, εξαλείφοντας τους ελεύθερους δεσμούς, η συνολική ενέργεια ενός σχετικά μικρού αριθμού ατόμων άνθρακα (30-100) μειώνεται, ευνοώντας έτσι τον σχηματισμό κλειστών δομών άνθρακα, όπως τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα.

### 2.2.1 Γραφίτης

Ο γραφίτης είναι ένα κρυσταλλικό, μαλακό και χαμηλής πυκνότητας, αλλότροπο του άνθρακα. Αποτελεί την σταθερότερη μορφή άνθρακα, υπό κανονικές συνθήκες, και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται στην θερμοχημεία ως σημείο αναφοράς για τον καθορισμό της θερμότητας σχηματισμού των ανθρακούχων ενώσεων.



Εικόνα 2.2.1.1: Γραφιτική δομή

Πηγή: [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite#graphite\\_structure](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite#graphite_structure)

Η κρυσταλλική δομή του γραφίτη, πρόκειται για μια πολυεπίπεδη δομή, αποτελούμενη από παράλληλες στρώσεις ή πλάκες (graphenes) ατόμων άνθρακα<sup>4</sup>, τα οποία είναι διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα με απόσταση διαχωρισμού (μήκος δεσμού) 0.142 nm, ενώ η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (στρωμάτων) είναι 0.335 nm. Η συγκεκριμένη μορφή δομής ονομάζεται “άλφα”. Πιο συγκεκριμένα, τα άτομα του άνθρακα συντάσσονται στην  $sp^2$  κατάσταση, σχηματίζοντας τη χαρακτηριστική δομή εξαγώνων (Εικόνα 1.1.2.3). Κάθε άτομο άνθρακα είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένο με, σ δεσμό, με τρία άλλα άτομα στην πλάκα (η γωνία μεταξύ δύο δεσμών είναι

120°). Το εξωτερικό κέλυφος ηλεκτρονίων από ένα άτομο άνθρακα έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, τρία από τα οποία χρησιμοποιούνται από τους ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα ηλεκτρόνια σθένους, που δεν συμμετέχουν σε ομοιοπολικούς δεσμούς, είναι ελεύθερα να κινηθούν, και μπορούν να μετατοπίζονται εύκολα, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Συνεπώς, η ηλεκτρική ενέργεια κινείται διαμέσου του επιπέδου των στρωμάτων και με τον τρόπο αυτό ο γραφίτης αποκτά ηλεκτρική αγωγιμότητα.

<sup>4</sup>Ένα ενιαίο στρώμα γραφίτη ονομάζεται γραφένιο και πρόκειται για υλικό με εξαιρετικές ηλεκτρικές, θερμικές και φυσικές ιδιότητες. Αποτελεί βασικό δομικό στοιχείο αλλότροπων άνθρακα όπως γραφίτη, κάρβουνου, νανοσωλήνων άνθρακα, και φουλερενίων. Είναι ένα ημι-μέταλλο ή ημιαγωγού μηδενικού διακένου, επιτρέποντάς υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων σε θερμοκρασία δωματίου.



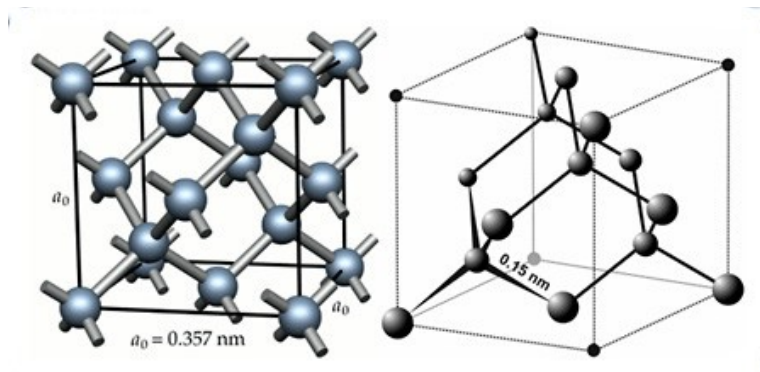
Οι δεσμοί σε κάθε επίπεδο του γραφίτη είναι δυνατοί και αρκετά άκαμπτοι, ώστε αυτός να παραμένει σε στερεή κατάσταση (απουσία οξυγόνου) μέχρι και τους 3300°C. Αντίθετα, οι δεσμοί που συγκρατούν τα άτομα του άνθρακα μεταξύ δυο επιπέδων είναι σχετικά ασταθείς, τύπου Van der Waals, και εμφανίζουν χαμηλή αντίσταση στη διάτμηση. Η πολυστρωματική δομή του γραφίτη, καθιστά εφικτή την κίνηση ολίσθησης των παραλλήλων πλακών γραφενίου, ενώ η ασθενής σύνδεση μεταξύ των πλακών καθορίζει την απαλότητα και τις αυτο-λιπαντικές ιδιότητες του γραφίτη. Επίσης, λόγω των ασθενών δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των στοιβάδων, καθίσταται εφικτή ή εισαγωγή στοιβάδων ξένων ατόμων ή μορίων (πχ Li) διαμέσου των στοιβάδων του γραφίτη, σχηματίζοντας ενώσεις [GICs](#), που διακρίνονται για την αυξημένη αγωγιμότητα τους συγκριτικά με αυτή του απλού γραφίτη.

Από την Εικόνα 2.2.1.1, παρατηρείται ότι η αλληλουχία των στοιβάδων ακολουθεί την διάταξη Bernal (ABAB...), δηλαδή τα γραφένια ανά δύο εμφανίζονται όμοια. Μια δεύτερη πιθανή μορφή δομής του γραφίτη είναι η βήτα ή ρομβοεδρική η οποία διαθέτει παρόμοιες φυσικές ιδιότητες με την άλφα με την διαφορά ότι τα στρώματα γραφίτη είναι ελαφρώς διαφορετικά διατεταγμένα. Συγκεκριμένα, η σειρά αλληλουχίας των στοιβάδων είναι “ABCABC...”. Η μορφή άλφα μπορεί να μετατραπεί στη μορφή βήτα με μηχανική κατεργασία, ενώ η μορφή βήτα επανέρχεται στην μορφή άλφα όταν θερμαίνεται πάνω από 1300°C. Μολονότι ο φυσικός γραφίτης είναι ουσιώδους σημασίας για ορισμένες χρήσεις, όπως είναι η κατασκευή μολυβίων (μίγμα γραφίτη με άργιλο), για την κάλυψη των αναγκών της βιομηχανίας, απαιτείται η παραγωγή συνθετικού γραφίτη. Αυτή επιτυγχάνεται με θέρμανση κοκ (στερεός τεχνητός άμορφος άνθρακας) σε ηλεκτρικούς φούρνους στους 3000°C. Ο περισσότερος γραφίτης χρησιμοποιείται στην κατασκευή ηλεκτροδίων για ηλεκτρολυτικά στοιχεία, ενώ άλλες χρήσεις του απαντώνται σε ψήκτρες κινητήρων και γεννητριών, σε εσωτερικές επενδύσεις φούρνων και σε στερεά λιπαντικά (μίγμα γραφίτη με ορυκτέλαια).

### 2.2.2 Διαμάντι

Στο κρυσταλλικό πλέγμα του διαμαντιού, λόγω  $sp^3$  υβριδισμού, κάθε άτομο C ενώνεται τετραεδρικά με τέσσερα άλλα άτομα C μέσω ομοιοπολικών δεσμών, το μήκος των οποίων έχει υπολογιστεί στα 0.154 nm. Λόγω ομοιοπολικότητας, οι σχηματιζόμενοι δεσμοί είναι άκαμπτοι και με υψηλή αντοχή. Το κρυσταλλικό πλέγμα, με μήκος πλευράς 0.357 nm, δημιουργείται με σύνδεση των σχηματιζόμενων τετραέδρων στις κορυφές, όπως φαίνεται και στην Εικόνα

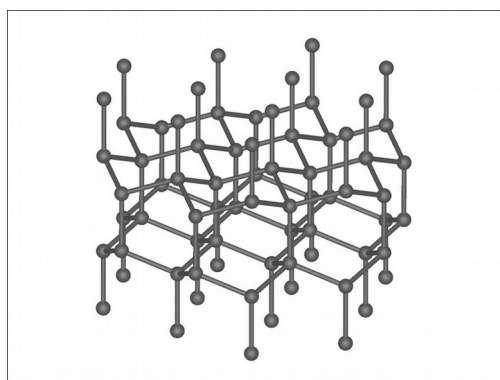
2.2.2.1. Το διαμάντι κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και κάθε τρίτη στοιβάδα του πλέγματος είναι όμοια.



Εικόνα 2.2.2.1:Κρυσταλλική δομή διαμαντιού

Πηγή:<http://www.monopetro.com/el/mineralogical-description-of-diamonds>

Έχει διαπιστωθεί, πως μια εξαεδρική παραλλαγή του πλέγματος του διαμαντιού αποτελεί ο λονσδαλεΐτης, στον οποίο διατηρείται ο  $sp^3$  υβριδισμός. Κύρια σημεία διαφοροποίησης του διαμαντιού από τον γραφίτη είναι το πολύ υψηλό σημείο τήξης και η μεγάλη πυκνότητα ( $\sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ ).



Εικόνα 2.2.2.2:Δομή λονσδαλεΐτη.

Παράλληλα, το διαμάντι παρουσιάζει μεγάλη συνεκτικότητα και σκληρότητα (10 Mohs, αποτελώντας το σκληρότερο της κλίμακας Mohs), γεγονός που αποδίδεται στην φύση των χημικών δεσμών και την κρυσταλλικότητά του. Λόγω της αυξημένης σκληρότητάς του, το διαμάντι χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ως λειαντικό, δηλαδή ως υλικό που τρίβει και γυαλίζει, καθώς και για την κατασκευή κοπτικών εργαλείων και γεωτρυπάνων, ενώ επίσης υπάρχουν και συνθετικά διαμάντια που συναγωνίζονται τα φυσικά σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας.

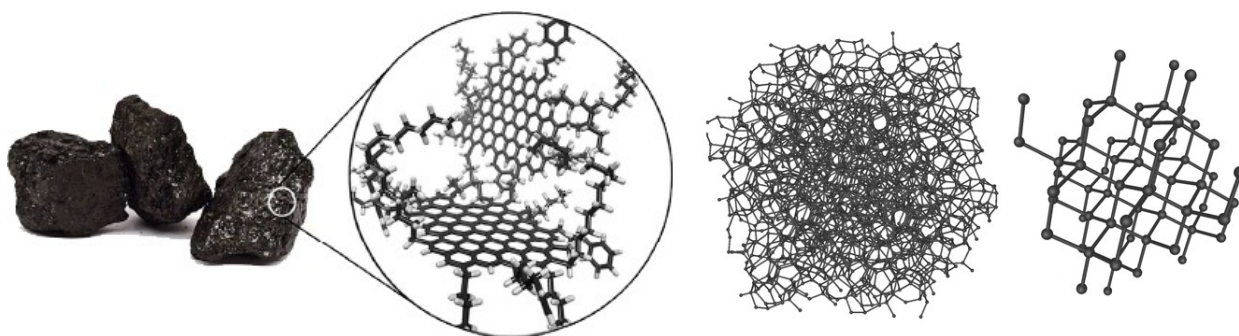


Επίσης, λόγω απουσίας μονήρων ηλεκτρονίων, το διαμάντι δεν εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα, παρουσιάζοντας ωστόσο μεγάλη θερμική αγωγιμότητα, που κυμαίνεται συνήθως από 900 ως 3200 W/(m·K). Διακρίνεται από θερμική σταθερότητα και η θερμοκρασία καύσης του με οξυγόνο, προς σχηματισμό CO<sub>2</sub>, ξεπερνάει τους 8000°C.

Η δομή του δύναται να διατηρείται αμετάβλητη έως θερμοκρασίας 1800°C. Ωστόσο, σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες μετατρέπεται σε γραφίτη, εξαιτίας της μεγάλης ενεργειακής σταθερότητας της sp<sup>2</sup> κατάστασης στις θερμοκρασίες αυτές. Επιπλέον, η πυκνότητά του ισούται με 3.515 g/cm<sup>3</sup>, μεγαλύτερη από αυτή του γραφίτη, η οποία ισούται με 2.260 g/cm<sup>3</sup>.

### 2.2.3 Άμορφος άνθρακας

Ο άμορφος άνθρακας είναι μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα στην οποία τα άτομα στερούνται διάταξης και είναι διευθετημένα σε μια μη κρυσταλλική, ακανόνιστη, υαλώδη κατάσταση, βλέπε Εικόνα 2.2.3.1. Ουσιαστικά, πρόκειται για γραφίτη, αλλά χωρίς κρυσταλλική μακροδομή, που απαντάται ως μια (πιθανώς συγκολλημένη) σκόνη και είναι το κύριο συστατικό ουσιών όπως το ξυλοκάrbουνο, η αιθάλη και ο ενεργός άνθρακας.



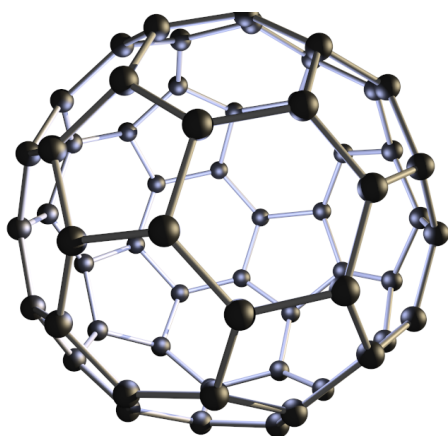
**Εικόνα 2.2.3.1:** Διαφορά στην διάταξη ατόμων άνθρακα σε άμορφο άνθρακα (αριστερά) και διαμάντι (δεξιά).

Πηγή: <http://university.langantiques.com/index.php/Amorphous>

Ωστόσο, στην δομή του ενδέχεται να σημειωθεί μια μικρής τάξης ατομική διάταξη, δηλαδή σε μια περιοχή του 1 nm, και για τον λόγο αυτό ο άμορφος άνθρακας δυνητικά θεωρείται πολυκρυσταλλικό ή νανοκρυσταλλικό υλικό. Σε αυτή τη μορφή του άνθρακα παρατηρούνται αποκλίσεις των διατομικών αποστάσεων και των γωνιών των δεσμών C-C και η συντριπτική πλειοψηφία των δεσμών είναι συνήθων sp<sup>2</sup> και οι υπόλοιποι sp<sup>3</sup>, ενώ απουσιάζουν δεσμοί sp<sup>1</sup>.

### 2.2.4 Φουλερένια

Το 1985, ο Kroto (Μ.Βρετανία) και οι Heath, Brien, Curl, Smalley (ΗΠΑ) ανακάλυψαν πως κατά την εξαέρωση του γραφίτη, υπό την επίδραση μιας δέσμης laser μέσα σε ρεύμα ηλίου, δημιουργούνται μόρια, αρκετά σταθερά, που αποτελούνται από έναν μεγάλο (32-90) αριθμό ατόμων άνθρακα. Το σταθερότερο ήταν το  $C_{60}$ , με μορφή κανονικού εικοσαέδρου, που θύμιζε μπάλα ποδοσφαίρου, το οποίο ονομάστηκε buckball ή buckminsterfullerene από το όνομα του αρχιτέκτονα Richard Buckminster Fuller, ο οποίος είχε κοινοποιήσει παρόμοιες γεωδαιτικές δομές. Η δε συλλογή όλων των  $C_{60}$  ονομάστηκε “φουλερένια” και για το συγκεκριμένο επίτευγμα οι παραπάνω επιστήμονες έλαβαν το βραβείο Nobel Χημείας το 1996. Συνεπώς, μια νέα αλλοτροπική μορφή άνθρακα δημιουργήθηκε.



Εικόνα 2.2.4.1: Δομή  $C_{60}$ .

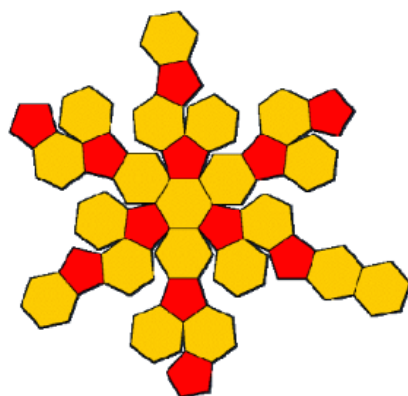


Εικόνα 2.2.4.2: Disney Epcot Center- Γεωδαιτικός θόλος σχεδιασμένος από τον R. Buckminster Fuller.

Αργότερα, αποδείχθηκε πως τα φουλερένια δεν είναι σπάνια καθώς εμφανίζονται στην αιθάλη αερίων και σε άλλες ουσίες που παράγονται από ατελείς καύσεις. Τα συγκεκριμένα μορια έχουν δομή που ομοιάζει με αυτή του γραφίτη. Ωστόσο, πέραν των εξαγωνικών δακτυλίων που εμφανίζουν, απαρτίζονται και από ένα δίκτυο ατόμων άνθρακα στην  $sp^2$  κατάσταση ενωμένων σε πεντάγωνα ή και επτάγωνα. Συνεπώς, αντί να σχηματίζουν απλά επίπεδα φύλλα όπως ο γραφίτης, τα φύλλα τους κάμπτονται σχηματίζοντας σφαιρικές, ελλειπτικές ή κυλινδρικές επιφάνειες, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό δομών όπως μπακυμπάλες, μπακυσωλήνες και νάνομπαντζ.

Όπως προαναφέρθηκε, το πιο γνωστό και απλούστερο μόριο φουλερενίων είναι το μπακμινστερφουλερένιο  $C_{60}$ , με 60 άτομα άνθρακα ανά δομή. Στο μόριο αυτό, οι 60 κορυφές

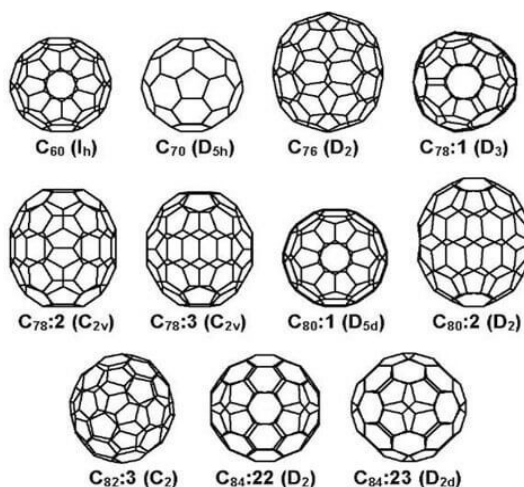
είναι άτομα άνθρακα και οι ακμές είναι οι δεσμοί σθένους τους. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.2.4.3, διαθέτει συνολικά 32 ακμές, εκ των οποίων, οι 12 είναι πενταγωνικές και οι 20 εξαγωνικές. Δεν υπάρχουν ελεύθερα σθένη (όλα τα σθένη ικανοποιημένα με δύο απλούς δεσμούς και έναν διπλό δεσμό) και αυτό εξηγεί τη μεγάλη χημική και φυσική σταθερότητα του.



Εικόνα 2.2.4.3: Αναδιπλούμενη δομή  $C_{60}$

Η ύπαρξη κοιλότητας μέσα στο buckball έχει αποδειχθεί πειραματικά μέσω της μιονικής ανάλυσης. Σε αυτή τη μέθοδο ο ανιχνευτής είναι μιονικό υδρογόνο (ο πυρήνας του αντί πρωτόνιο έχει ένα μόνιο, με φορτίο  $+e$  και μάζα 200m). Οι επιστήμονες κατάφεραν να τοποθετήσουν μιονικό υδρογόνο σε ένα “κλουβί φουλερενίου” και να δείξουν πως οι ιδιότητες του μιονικού υδρογόνου έγκλειστου και ελεύθερου ήταν ουσιαστικά οι ίδιες.

Τα ελεύθερα μόρια του buckball ενώνονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Εξαιτίας της έλξης αυτής, τα μόρια σχηματίζουν κρυστάλλους κυβικού εδροκεντρωμένου πλέγματος, που ονομάστηκαν φουλερίτες.



Εικόνα 2.2.4.4: Κοινά είδη φουλερενίων.

Η απόσταση ανάμεσα στα γειτονικά μόρια buckball του κρυστάλλου είναι 1nm. Ο καθαρός φουλερίτης που αποτελείται μόνο από buckminsterfullerene είναι μονωτής. Στις αρχές της δεκαετίας του 1990, αναπτύχθηκαν απλές μέθοδοι για ευρεία παραγωγή φουλερενίων από τον W. Kratschmer. Την ίδια χρονιά, ομάδα Αμερικανών αστροφυσικών μπόρεσαν να κατασκευάσουν τα buckminsterfullerene μαζικά, με μέθοδο που χρησιμοποιούσαν στην παραγωγή της κοσμικής σκόνης, διαλύοντας την αιθάλη (από εξαέρωση άνθρακα) μέσα σε βενζόλιο, παράγοντας τελικά ένα κιτρινωπό ή κοκκινωπό υγρό που αποτελούνταν από μόρια  $C_{60}$  (75%) και  $C_{70}$  (25%) Σήμερα, τα πιο διαδεδομένα φουλερένια είναι, εκτός του  $C_{60}$ , το  $C_{70}$ , το  $C_{72}$ , το  $C_{76}$ , το  $C_{78}$ , το  $C_{84}$  και το  $C_{100}$ .

Οι μπαकुμπάλες είναι μετρίως μεγάλα μόρια που σχηματίζονται από άτομα άνθρακα που συνδέονται τριγωνικά, σχηματίζοντας σφαιροειδείς δομές. Οι μπαकुσωλήνες είναι δομικά παρόμοιες με τις μπαकुμπάλες, εκτός από το ότι κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται τριγωνικά σε ένα φύλλο που κάμπτεται σχηματίζοντας έναν κοίλο κύλινδρο. Τα νάνομπαντς, που έχουν αναφερθεί για πρώτη φορά το 2007, είναι υβριδικές δομές που περιέχουν συνδυασμούς από μπαकुμπάλες και μπαकुσωλήνες, συνδυάζοντας έτσι τις ιδιότητες και των δυο απλούστερων δομών.

### 2.2.5 Νανοςωλήνες άνθρακα(CNTs)-βιβλιογραφική αναδρομή

Βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων, η πρώτη ίνα άνθρακα παρασκευάστηκε από τον T.A.Edison για την χρησιμοποίησή της σε ηλεκτρικό λαμπτήρα τον 19<sup>ο</sup> αιώνα. Η ιστορία των νανοςωλήνων άνθρακα (CNTs), εν αντιθέσει με την επικρατούσα πεποίθηση της πλειοψηφίας της ακαδημαϊκής κοινότητας και της ευρείας επιστημονικής βιβλιογραφίας, που αποδίδουν την ανακάλυψή τους στον S.Iijima (της εταιρείας NEC) το 1991, ξεκινά το 1952 από τους L.V. Radushkevich και M. Lukyanovic, δηλαδή δεκατρία χρόνια μετά από την εμπορική παραγωγή ηλεκτρονικών μικροσκοπίων διέλευσης ([TEM](#)), τα οποία επέτρεπαν την παρατήρηση της δομής και της μορφολογίας των νανοϊνών.

Την χρονιά αυτή, οι συγκεκριμένοι επιστήμονες έκαναν την πρώτη νύξη αναφορικά με την κυλινδρική φύση των νανοϊνών δημοσιεύοντας στο περιοδικό, Soviet Journal of Physical Chemistry, TEM φωτογραφίες πολυφλοϊικών νανοςωλήνων άνθρακα διαμέτρου 50 nm.

Ένα χρόνο μετά, το 1953 η ομάδα του W.R. Davis δημοσίευσε στο περιοδικό Nature μια εργασία που ανέφερε την παραγωγή δομών άνθρακα που έμοιαζαν με νανοςωλήνες άνθρακα και

προήλθαν από την διάσπαση του μονοξειδίου του άνθρακα, υπό την καταλυτική επίδραση οξειδίου του σιδήρου.

Ακολούθησε η δημοσίευση των Hillert και Lange (1958), η οποία αναφέρεται στην παραγωγή ομόκεντρων κυλίνδρων άνθρακα με διάφορες μορφολογίες, όπως σπειροειδείς και με διακλαδώσεις. Τη δεκαετία του 1970, με την βελτίωση της ανάλυσης των μικροσκοπιών, η ομάδα του Baker δημοσίευσε δύο εργασίες στις οποίες γίνεται λόγος για ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα με διάσπαση του ακετυλενίου, υπό την παρουσία καταλυτών, όπως σιδήρου, κοβαλτίου, νικελίου και χρωμίου. Επίσης, στις εργασίες αυτές προτάθηκαν δύο πιθανοί μηχανισμοί ανάπτυξης των συγκεκριμένων δομών οι οποίοι, έως σήμερα, είναι οι επικρατέστεροι.

Επίσης, πριν το 1991, αρκετοί επιστήμονες είχαν παρουσιάσει νανοσωλήνες άνθρακα που έχουν παραχθεί με διάφορες μεθοδολογίες και σε διαφορετικές συνθήκες. Για παράδειγμα, σε επιστημονική εργασία των Oberlin, Endo και Koyama (1976), περιλαμβάνονταν εικόνες κοίλων ινών άνθρακα, με διαμέτρους νανομέτρων, παρασκευασμένων με χρήση κάποιας τεχνική εναπόθεσης ατμού. Αργότερα, το 1979 ο John Abrahamson παρουσίασε στοιχεία αναφορικά με νανοσωλήνες άνθρακα στην 14<sup>η</sup> Διάσκεψη για τον Άνθρακα στο Πολιτειακό Πανεπιστήμιο της Πενσυλβάνια. Συγκεκριμένα, έκανε λόγο για δημιουργία ινών άνθρακα με άνοδο του άνθρακα κατά την διάρκεια τόξου εκκένωσης και έκανε υποθέσεις για την ανάπτυξή τους σε ατμόσφαιρα αζώτου σε χαμηλές πιέσεις.

Το 1981, σοβιετικοί επιστήμονες με δημοσίευσή τους στο *Izvestiya Akademii Nauk*, παρουσίασαν αποτελέσματα χημικού και δομικού χαρακτηρισμού νανοσωματιδίων άνθρακα, παραγόμενων μέσω θερμοκαταλυτικής οξείδωσης μονοξειδίου άνθρακα. Χρησιμοποιώντας εικόνες [TEM](#) και μοτίβα [XRD](#), μίλησαν για σχηματισμό κρυστάλλων άνθρακα πολλαπλών στρώσεων, σωληνοειδούς μορφής μέσω αναδίπλωσης φύλλων γραφενίου σε κυλινδρική μορφή. Προτάθηκαν δύο πιθανές χωρικές διευθετήσεις του παραπάνω σχηματισμού, κυκλική διάταξη (armchair nanotube) και σπειροειδής, ελικοειδής διάταξη (chiral tube).

Το 1987 ο Howard G. Tennent εξέδωσε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής για την παραγωγή “κυλινδρικών διακριτών ινιδίων άνθρακα σταθερής διαμέτρου” μεταξύ περίπου 3,5-70 nm και μήκους 102 φορές την παρατηρούμενη διάμετρο. Τα εν λόγω ινίδια διέθεταν έναν διακριτό εσωτερικό πυρήνα και γύρω του μια εξωτερική περιοχή πολλαπλών και συνεχόμενων στρώσεων, διατεταγμένων ατόμων άνθρακα.

Εντούτοις, η επανάσταση στο χώρο προήλθε από τη δημοσίευση του Ιάπωνα Sumio Iijima, στο περιοδικό *Nature* (1991), ο οποίος στην προσπάθειά του να παρασκευάσει φουλερένια,

παρατήρησε ότι ο νηματοειδής άνθρακας, που παράγεται κατά την εξάχνωση των ηλεκτροδίων άνθρακα με την μέθοδο εκκένωσης ηλεκτρικού τόξου, έχει σωληνοειδή μορφή διαμέτρου της τάξης του νανομέτρου και αποτελείται από δύο ή περισσότερα κυλινδρικά τοιχώματα (πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα). Η διάμετρος αυτής της νανοδομής κυμαινόταν από 3-4 ως 30 nm και το μήκος της προσέγγιζε το 1  $\mu\text{m}$ .

Την περίοδο αυτή η επιστημονική κοινότητα είχε στραφεί προς την νανοτεχνολογία, αφού είχε προηγηθεί και η πολύ σημαντική ανακάλυψη των φουλερινών το 1985, συνεπώς η δημοσίευση του Iijima σε ένα τόσο διάσημο περιοδικό, έλαβε ιδιαίτερη βαρύτητα, προκαλώντας στροφή του ενδιαφέροντος προς τις νέες δομές του άνθρακα. Έκτοτε, έχουν αποτελέσει το επίκεντρο σημαντικής έρευνας, λόγω των μοναδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν.

Το 1993 ο Sumio Iijima και ο Toshinari Ichihashi, παράλληλα με την ομάδα του Bethune, δημοσίευσαν στο Nature, σχεδόν ταυτόχρονα, την ανάπτυξη μικρότερης διαμέτρου μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα (SWCNTs) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του τόξου εκκένωσης και μέταλλα (σίδηρο και κοβάλτιο) ως καταλύτες. Από τότε έχουν δημοσιευτεί πολλές μελέτες που στοχεύουν κυρίως στην μαζική ανάπτυξη νανοσωλήνων με επιθυμητές φυσικές ιδιότητες.

### 2.2.6 Μορφολογικά και δομικά χαρακτηριστικά των CNTs

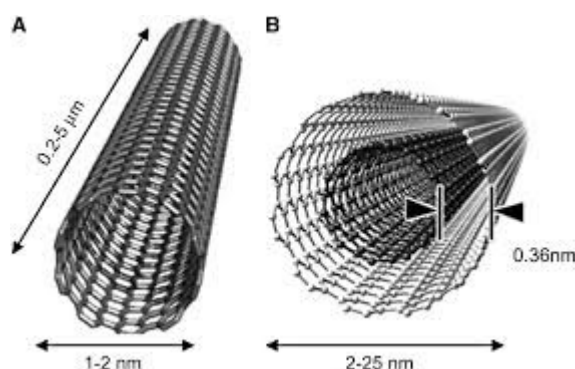
Μορφολογικά, οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται μοριακοί ομόκεντροι σωλήνες γραφίτη με τα φύλλα των ατόμων άνθρακα να διπλώνουν σε μια δομή σαν κλωβός. Ως βασική δομική μονάδα νοείται ένας μεγάλου μήκους κεντρικός κυλινδρικός σωλήνας, αποτελούμενος από μονοατομικά φύλλα άνθρακα, με τα άτομα σε ομοιόμορφη εξαγωνική διάταξη γραφιτικού πλέγματος (graphite sheet), στον οποίο δεν εμφανίζεται γραμμή σύνδεσης (ραφή).

Ανάλογα των αριθμό των μονοατομικών στρωμάτων γραφίτη που αποτελείται το τοίχωμα ενός νανοσωλήνα άνθρακα, δημιουργούνται διαφορετικές δομές. Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs) μπορούν να θεωρηθούν ως ένα τυλιγμένο, σε καθορισμένη διεύθυνση, γραφιτικό φύλλο, δημιουργώντας έτσι ένα ιδανικό μονοδιάστατο ηλεκτρονικό σύστημα. Αντίθετα, οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) αποτελούνται από μια σειρά ομοκεντρικά τυλιγμένων γραφιτικών φύλλων. Εναλλακτικά, ένας πολυφλοιϊκός νανοσωλήνας πρόκειται για ένα σύνολο ομόκεντρων μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα (SWCNTs) με διαφορετικές διαμέτρους, οι οποίοι συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals.



Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες θεωρούνται σημαντικότεροι από τους πολυφλοιϊκούς, λόγω της μεγάλης δυσκολίας κατά την παραγωγή τους αλλά και αναφορικά με την επίτευξη υψηλής καθαρότητας.

Όταν νανοσωλήνες ομαδοποιούνται έχουμε τις λεγόμενες συστοιχίες νανοσωλήνων. Η διάμετρος των μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα κυμαίνεται από 1.2-1.4 nm, και σπάνια ξεπερνά τα 2 nm, ενώ το μήκος τους πολλές φορές ανέρχεται στα 5  $\mu\text{m}$  (Journet and Bernier, 1998).

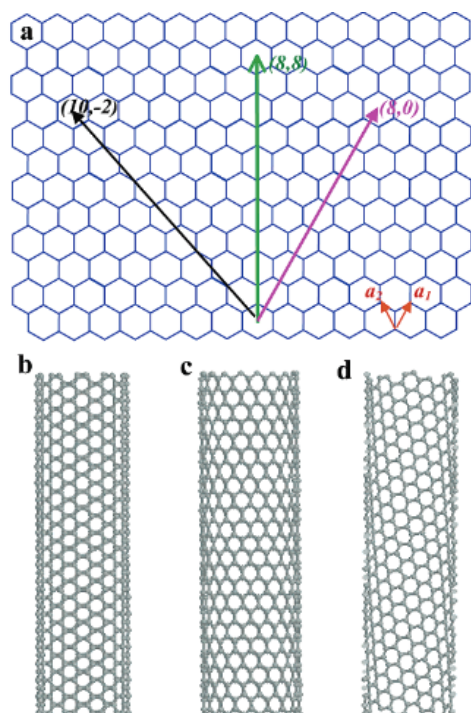


Εικόνα 2.2.6.1: Διαστασιολογικές διαφορές μεταξύ μονοφλοιϊκών και πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα.

Αντίθετα, το μήκος και η διάμετρος των πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων διαφέρουν πολύ από τα αντίστοιχα μεγέθη των μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα και οι ιδιότητές τους εμφανίζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις (Dresselhaus et al., 1996). Η ενδοστρωματική απόσταση των MWCNTs είναι σχεδόν όμοια με την ενδοστρωματική απόσταση του γραφίτη, η οποία είναι ίση με το μισό της μοναδιαίας παραμέτρου  $c$  ( $0.5c = 0.3355 \text{ nm} = 3.4 \text{ \AA}$ ) και η διάμετρος των MWCNTs κυμαίνεται από 10 έως 50 nm (Dai, 2002). Ωστόσο, στην βιβλιογραφία έχουν σημειωθεί και τιμές διαμέτρου από 2.5-250nm.

Μέχρι σήμερα, έχουν χρησιμοποιηθεί δύο μοντέλα περιγραφής της δομής των MWCNTs. Σύμφωνα με την με το μοντέλο “Russian Doll”, τα φύλλα γραφίτη είναι διατεταγμένα σε ομόκεντρους κύκλους, ενώ με βάση το μοντέλο “Parchment” ένα μόνο φύλλο γραφίτη περιτυλίσσεται γύρω από τον εαυτό του (Duclaux, 2002).

Ο υβριδισμός στους νανοσωλήνες άνθρακα είναι  $sp^2$ , όπως και στην περίπτωση του γραφίτη και των φουλερενίων (Wilder et al., 1998; Saito et al, 1992).



**Εικόνα 2.2.6.2:** (α) Σχηματική κυψελωτή δομή σε γραφιτικό φύλλο. Σχηματισμός μωνοφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα με τύλιξη του γραφιτικού φύλλου κατά μήκος των διανυσμάτων του πλέγματος. Τύλιξη των διανυσμάτων (8,8), (8,0), και (10,-2) οδηγούν σε νανοσωλήνα τύπου *armchair* (b), *zigzag* (c), και *chiral* (d) αντίστοιχα.

Πηγή: “Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties”, Dai, 2002

νανοσωλήνα με άλλον διαφορετικής δομής. Κατά αυτό τον τρόπο μπορούν να δημιουργηθούν ετεροεπαφές, όπως μετάλλου ημιαγωγού, εξ' ολοκλήρου από νανοσωλήνες.

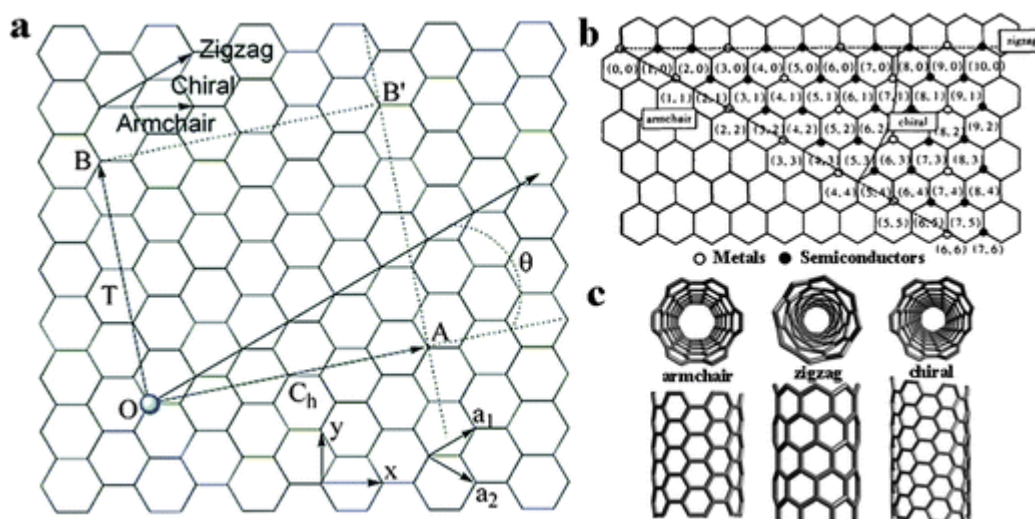
Οι τύποι δομών που είναι δυνατό να αναπτύξουν οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι οι **πολυθρονικοί** (*armchair*), οι **σπειροειδής** (*zig-zag*) και οι **χειρόμορφοι** (*chiral* *chirality*), όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.2.6.2. Η μορφή που θα αποκτήσει ο νανοσωλήνας εξαρτάται από τον τρόπο διάταξης του φύλλου γραφίτη. Συνήθως, για την περιγραφή της δομής ενός νανοσωλήνα χρησιμοποιείται η έννοια του χειραλικού διανύσματος  $C_h$  (*chiral vector*).

Θεωρώντας το νανοσωλήνα σαν αποτέλεσα δίπλωσης ενός γραφιτικού δισδιάστατου φύλλου, το διάνυσμα  $C_h$  υποδεικνύει την διεύθυνση της δίπλωσης αυτής. Κατά αυτόν τον τρόπο, μετά τη δίπλωση, το άτομο στην αρχή και το τέλος του διανύσματος  $C_h$  συμπίπτουν. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται νανοσωλήνας άνθρακα.

Στα άκρα των κυλίνδρων γραφίτη δεν υπάρχουν ελεύθεροι δεσμοί και η ιδανική μορφή ενός νανοσωλήνα άνθρακα δύναται να περιέχει ένα τέλειο δίκτυο από άτομα άνθρακα, με  $sp^2$  υβριδισμό, μαζί με δύο μονάδες ημιφουλερενίου στα άκρα, οι οποίες περιέχουν πενταγωνικούς δακτυλίους, απαραίτητους για το κλείσιμο των νανοσωλήνων. Παρ' όλα αυτά, ανάλογα με τις συνθήκες παραγωγής, προκύπτει μια πληθώρα ατελειών που διαταράσσουν την ιδεατή δομή του νανοσωλήνα. Έτσι, είναι εφικτή η εισαγωγή ατελειών πενταγώνου ή και επταγώνου, που οδηγούν στην περιστροφή κατά  $90^\circ$  ενός δεσμού C-C, δημιουργώντας μια σειρά 5-7-7-5 δακτυλίων (ατέλειες Stone-Wales), καθώς και στην ύπαρξη κενών σημείων στη δομή του νανοσωλήνων. Η παρουσία πενταμελών ή επταμελών δακτυλίων προσδίδουν θετική ή αρνητική καμπυλότητα στο νανοσωλήνα αντίστοιχα. Αν πενταμελείς δακτύλιοι βρίσκονται απέναντι από επταμελείς, τότε ο νανοσωλήνας αποκτά κυρτότητα.

Επίσης, σωστός συνδυασμός πενταμελών και επταμελών δακτυλίων μπορούν να κάνουν εφικτή την ένωση ενός





**Εικόνα 2.2.6.3:** Χρήση χειραλικού διανύσματος για την κατασκευή διαφορετικών τύπων νανοσωλήνων άνθρακα και σχέση μεταξύ δεικτών (n,m) και μεταλλικής ή ημιαγωγικής φύσης των νανοσωλήνων.

Πηγή: “Separation and/or selective enrichment of single-walled carbon nanotubes based on their electronic properties”, *Chem. Soc. Rev.*, 2011,40, 1324-1336

Πιο συγκεκριμένα, επιλέγονται δύο άτομα στο γραφιτικό πλέγμα, Ο και Α, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.2.6.3α. Στην συνέχεια, το φύλλο τυλίγεται, ώστε το Ο να συμπίπτει με το Α και το Β με το Β'. Εφόσον, το χειραλικό διάνυσμα έχει αρχή το Ο, πέρας το Α, τότε το μήκος του ισούται με την περιφέρεια του νανοσωλήνα. Η διεύθυνση του νανοσωλήνα είναι πάντα κάθετη με το διάνυσμα chiral (Ch), το οποίο καθορίζεται από τα μοναδιαία διανύσματα του δισδιάστατου γραφιτικού πλέγματος,  $\vec{a}_1$  και  $\vec{a}_2$ , ως  $\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2$ , όπου n και m είναι οι ακέραιοι δείκτες (δείκτες Miller) που προσδιορίζουν την χειρικότητα και διάμετρο, οι οποίες θεωρούνται παράμετροι κλειδί για έναν νανοσωλήνα άνθρακα. Η γωνία  $\theta$  είναι η γωνία του διανύσματος  $\vec{C}_h$  με το διάνυσμα  $\vec{a}_1$ . Για  $m=0$  ( $\theta = 0^\circ$ ) ο αντίστοιχος νανοσωλήνας ονομάζεται “zigzag”. Αν  $m=n$  ( $\theta=30^\circ$ ), τότε προκύπτει νανοσωλήνας τύπου “armchair”, ενώ για  $m \neq n$  ( $0 < \theta < 30^\circ$ ) προκύπτει νανοσωλήνες “chiral”. Οι ακέραιοι m και n εκτός από την δομή και την διάμετρο του νανοσωλήνα υποδεικνύουν και τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Όταν το πηλίκο  $(n-m)/3$  είναι ακέραιος αριθμός, ο νανοσωλήνας παρουσιάζει μεταλλικές ιδιότητες, ενώ συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση. Όσον αφορά στους μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες, ανάλογα με τη διάμετρο και την ελικοειδή διαρρύθμισή (chirality or helicity) τους, ενδέχεται να συμπεριφέρονται ως μέταλλα ή ως ημιαγωγοί. Είναι εύκαμπτοι,

μπορούν να συστραφούν, να συμπιεστούν, και να μορφοποιηθούν σε βρόχους και αποτελούνται από δύο χωριστές περιοχές με διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Έχει πειραματικά παρατηρηθεί ότι όλοι οι νανοσωλήνες τύπου “armchair” εκδηλώνουν μεταλλικές ιδιότητες.

Αξίζει να τονιστεί πως πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα, αποτελούμενοι από δύο φύλλα γραφίτη, προσελκύουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω του πλεονεκτήματος ευκολότερης χημικής τροποποίησης που προσφέρουν έναντι των μονοφλοιϊκών. Αξίζει να αναφερθεί, ότι για την προσθήκη χημική ομάδας σε μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες, απαιτείται “σπάσιμο” κάποιων διπλών δεσμών με επακόλουθη δημιουργία κενών στην δομή των SWCNTs, που επιφέρει μεταβολή των ηλεκτρικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους. Στην περίπτωση όμως των [DWCNTs](#), τροποποιείται μόνο το εξωτερικό τοίχωμα κατά την ενσωμάτωση χημικών ομάδων.

### 2.2.7 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Λόγω των των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που εμφανίζουν, όπως ηλεκτρικές, θερμικές, και μηχανικές ιδιότητες, ως απόρροια της νανοδομής τους, οι νανοσωλήνες θεωρούνται ως το υλικό του 21ου αιώνα (Tasis et al., 2006). Πρόκειται για πολύ ελαφριά, αλλά ταυτόχρονα μεγάλης ανθεκτικότητας υλικά, με μεγάλη ειδική επιφάνεια που αγγίζει τα  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Η πυκνότητά τους κυμαίνεται στα  $1.3 \text{ g/cm}^3$ . Η εφελκυστική τους αντοχή πηγάζει από τους ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο πλέγμα τους. Βιβλιογραφικά έχει αναφερθεί, πως ένας MWCNT παρουσιάζει αντοχή σε εφελκυσμό ίση με 150 GPa. Αυτό μεταφράζεται στην ικανότητα ενός καλωδίου με διατομή  $1 \text{ mm}^2$  να αντέχει βάρος 15000 Kg. Επίσης, οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας κατά την αξονική διεύθυνση και στο σύνολό τους είναι πολύ ευλύγιστοι, λόγω του μεγάλου τους μήκους.

Όπως προαναφέρθηκε, η εμφάνιση μεταλλικής είτε ημιαγωγικής συμπεριφοράς στους νανοσωλήνες, καθορίζεται από τον τρόπο τύλιξης του γραφιτικού φύλλου, δηλαδή ανάλογα το αντιπροσωπευτικό διάνυσμα *chiral*. Η μοριακή δομή που λαμβάνει ο νανοσωλήνας είναι καίριας σημασίας, λόγω του ότι οδηγεί σε διαφορετικό ενεργειακό χάσμα, επιφέροντας διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες.

Έχει διαπιστωθεί ότι, η χωρικά περιορισμένη δυνατότητα κίνησης των ηλεκτρονίων μόνο οριζόντια στο χώρο του γραφίτη και όχι κατά την κάθετη διεύθυνσή του, αποτελεί τον κυριότερο παράγοντα καθορισμού εμφάνισης ηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων. Πιο συγκεκριμένα, από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους μόνο το ένα έχει την δυνατότητα ελεύθερης διακίνησης.

Ωστόσο, η ελεύθερη διακίνηση περιορίζεται μόνο αξονικά λόγω της γεωμετρίας του σωλήνα, με αποτέλεσμα ο σωλήνας να λειτουργεί ως βαλλιστικός αγωγός με κβαντική συμπεριφορά. Ο μικρός λόγος διαμέτρου προς μήκος (1:1000), που εμφανίζουν οι νανοσωλήνες, καθιστά εφικτές αρκετά λιγότερες ηλεκτρονικές καταστάσεις στην περιφερειακή τους διεύθυνση από ότι στην αξονική, ενώ επίσης ευθύνεται για τον μεγάλο συντελεστή εκπομπής ηλεκτρονίων υπό παρουσία ηλεκτρικού πεδίου. Κάθε ηλεκτρόνιο που εισέρχεται από το ένα άκρο του, εξέρχεται από το άλλο άκρο του σωλήνα χωρίς να παρατηρείται σκέδαση.

Ωστόσο, η ηλεκτρική τους αντίσταση είναι ελάχιστη, ανεξάρτητη του μήκους του σωλήνα και καθορίζεται από καθαρά κβαντομηχανική προσέγγιση. Στους πολυφλοϊικούς, επικρατεί ανομοιόμορφη κατανομή του ρεύματος μεταξύ των ξεχωριστών σωλήνων που τους απαρτίζουν, λόγω αντιδράσεων μεταξύ των τοιχωμάτων τους. Οι SWCNTs μπορούν να μεταφέρουν πυκνότητα ρεύματος  $>10^7$  A/cm<sup>2</sup> και η ειδική τους αντίσταση είναι της τάξης των  $10^{-4}$  Ω·cm στους 300 K. Θεωρητικά υποστηρίζεται ότι οι μεταλλικοί νανοσωλήνες μπορούν να μεταφέρουν πυκνότητα ρεύματος της τάξης των  $4 \cdot 10^9$  A/cm<sup>2</sup>, τιμή 1000 φορές μεγαλύτερη από αυτή που μεταφέρουν μέταλλα όπως ο χαλκός.

Όπως προαναφέρθηκε, οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την ύπαρξη ατελειών, με κύρια επίπτωση τη μειωμένη αγωγιμότητα διαμέσου της ελαττωματικής περιοχής του νανοσωλήνα. Παραδείγματος χάρη, αταξία στη δομή νανοσωλήνα τύπου armchair, που χαρακτηρίζεται ως μεταλλικός, σε συγκεκριμένη περιοχή, μέσω εισαγωγής πενταγώνων ή επταγώνων, μπορεί να μετατρέψει την περιοχή αυτή σε ημιαγώγιμη. Συνεπώς, εξαιτίας των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων, η προσθήκη των νανοσωλήνων άνθρακα στα υλικά τα καθιστά αγώγιμα.

Επίσης όλοι οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται πολύ καλοί θερμικοί αγωγοί, κατά μήκος τους και καλοί μονωτές, πλευρικά του άξονά τους. Οι υψηλής συχνότητας δονήσεις του δεσμού C-C παρέχουν θερμική αγωγιμότητα μεγαλύτερη και από αυτήν του διαμαντιού. Αξίζει να αναφερθεί πως ο χαλκός μεταδίδει προσεγγιστικά 385 W/(K·m), ενώ σε επίπεδο νανοσωλήνων έχουν υπολογιστεί περιπτώσεις όπου η θερμική αγωγιμότητα ανήλθε σε 2980 W/(K·m) για νανοσωλήνα (10,10) και 6600 W/(K·m) σε θερμοκρασία δωματίου για μονοφλοϊικό νανοσωλήνα (Berber, 1999). Επίσης, έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα μειώνεται εκθετικά, με την συγκέντρωση των ατομικών κενών στο πλέγμα τους, καθώς και ότι η θερμική τους σταθερότητα μειώνεται, με την ύπαρξη ατελειών στη

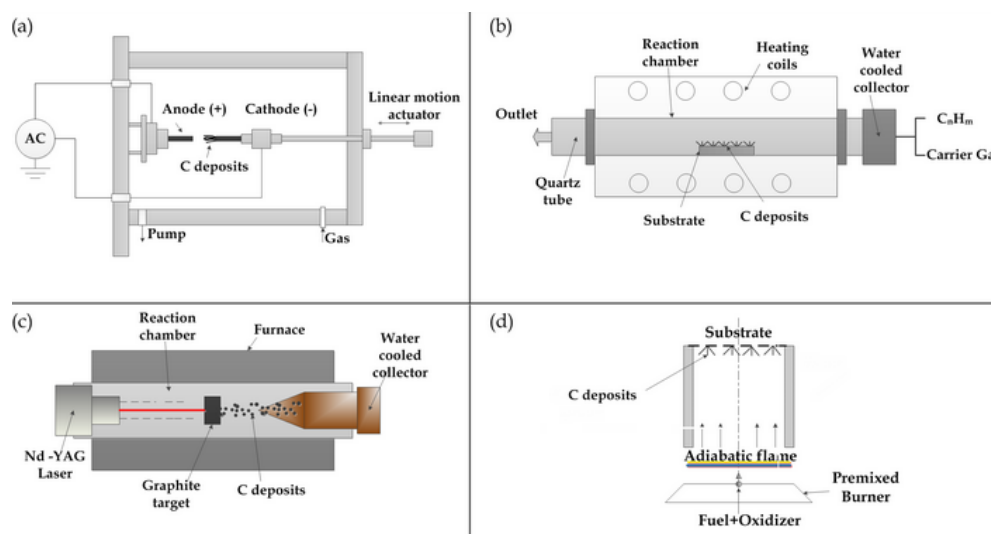
δομή τους, αλλά και με την μείωση της διαμέτρου τους. Η μέγιστη θερμική τους ευστάθεια σε κενό και στον αέρα εκτιμάται περίπου σε 2800°C και 750°C αντίστοιχα.

Η χημική ενεργότητα ενός νανοσωλήνα είναι ,συνήθως, μεγαλύτερη από το γραφιτικό πλέγμα και ευνοείται από την καμπυλότητα. Συνεπώς, γίνεται εύκολα κατανοητό πως νανοσωλήνες μικρότερης διαμέτρου εμφανίζουν καλύτερη χημική ενεργότητα. Ομοιοπολική χημική τροποποίηση καθίσταται εφικτή είτε στα καπάκια είτε στα πλευρικά τοιχώματα και με τον τρόπο αυτό ελέγχεται και διευκολύνεται η διαλυτότητα των νανοσωλήνων σε διάφορους διαλύτες.

### 2.2.8 Τεχνικές σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα

Κύριοι τρόποι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα είναι οι ακόλουθοι:

1. **εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης** (arc discharge),
2. **εξάχνωση άνθρακα με τη χρήση λέιζερ** (laser ablation),



Εικόνα 2.2.8.1: Τρόποι σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση φλόγας.

Πηγή: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/flame-synthesis-of-carbon-nanotubes>

3. **καταλυτική διάσπαση αερίων ενώσεων του άνθρακα με τη χρήση μεταλλικών καταλυτών**, υποστηριγμένων σε υποστρώματα οξειδίων μετάλλων ή αιωρούμενων στην αέρια φάση (**CVD**), και
4. **διάσπαση αερίων ή υγρών ενώσεων του άνθρακα με χρήση τόξου εκκένωσης.**

Κατά την φωτοδιάσπαση γραφίτη με τη χρήση λέιζερ (μέθοδος 2), ένα κομμάτι άνθρακα εξατμίζεται με ακτινοβολία από λέιζερ σε υψηλή θερμοκρασία και αδρανή ατμόσφαιρα. Οι παραγόμενοι σωλήνες έχουν μικρή διασπορά ως προς τη διάμετρο.

Κατά την χημική απόθεση από ατμό με υποστηριγμένο καταλύτη (μέθοδος 3), οι νανοσωλήνες παράγονται διοχετεύοντας μείγματα ενώσεων του άνθρακα (συνήθως CO ή υδρογονάνθρακες) πάνω από πούδρες οξειδίων μετάλλων (π.χ.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  και  $\text{MgO}$ ) στις οποίες έχει γίνει διασπορά καταλυτών (συνήθως Fe, Co ή Ni και συνδυασμοί τους), με ή χωρίς παρουσία άλλων μετάλλων.

Νανοδομημένος άνθρακας, σε μορφή νανοσωλήνων ή μη, δημιουργείται από τη διάσπαση ανθρακούχων ενώσεων σε θερμοκρασίες μεταξύ  $500^\circ\text{C}$  και  $1000^\circ\text{C}$ . Διάφοροι αέριοι και υγροί υδρογονάνθρακες χρησιμοποιούνται ως τροφοδοσία για την παραγωγή νανοσωλήνων μέσω θερμικής καταλυτικής διάσπασης.

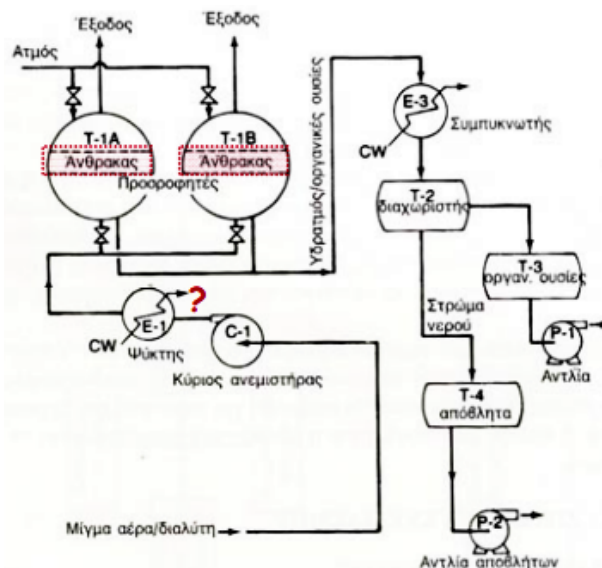
Μεταξύ των συνήθως χρησιμοποιούμενων πηγών άνθρακα συγκαταλέγονται αέρια, όπως αιθυλένιο και ακετυλένιο, και αρωματικά υγρά, όπως ξυλένιο και βενζόλιο.

Συνεπώς, γίνεται κατανοητό ότι τα προϊόντα που προκύπτουν από την εφαρμογή των παραπάνω τεχνικών μπορεί να είναι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες ή μονοφλοιϊκοί ανάλογα με τις παραμέτρους της μεθόδου. Μεταλλικοί καταλύτες χρησιμοποιούνται όχι μόνο στη μέθοδο χημικής απόθεσης με ατμό, αλλά και στις άλλες μεθόδους. Γενικά, ενώ οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες μπορούν να συντεθούν και χωρίς τη χρήση καταλύτη, οι μονοφλοιϊκοί απαιτούν την παρουσία του. Το μέγεθος μάλιστα των καταλυτικών σωματιδίων καθορίζει και τη διάμετρο του νανοσωλήνα.

### 3. Προσρόφηση ως διαδικασία απορρύπανσης των υδάτων

Διάφορες προηγμένες φυσικοχημικές τεχνικές έχουν εφαρμοστεί για την απομάκρυνση βιοδιασπώμενων οργανικών ενώσεων κατά την επεξεργασία λυμάτων, κυριότερες μεταξύ των οποίων θεωρούνται η οξείδωση (καταλυτική και φωτο-καταλυτική), η ανταλλαγή ιόντων, η αντίστροφη όσμωση, η προσρόφηση (φυσική ή χημειορρόφηση) καθώς και η αφαίρεση μέσω απογύμνωσης.

Ωστόσο, μέχρι και σήμερα θεωρείται πως η τεχνική της προσρόφησης, η οποία χρησιμοποιείται από τη δεκαετία του 1950, είναι επικρατούσα μέθοδος για την αφαίρεση των μολυσματικών ουσιών από το υδάτινο περιβάλλον. Πρόκειται για μια από τις σημαντικότερες χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα νερά, στα εδάφη και στα ιζήματα καθώς ελέγχει την ποσότητα των θρεπτικών συστατικών, των μετάλλων, των μικροβιοκτόνων και άλλων οργανικών ουσιών που συγκρατούνται σε αυτά. Συνεπώς, επηρεάζει σημαντικά τη ρύπανση και την απορρύπανση των υδάτινων και εδαφικών πόρων. Επίσης, επηρεάζει τις ηλεκτροστατικές ιδιότητες, όπως τη θρόμβωση και την κατακρήμνιση των αιρούμενων σωματιδίων και των κολλοειδών.



Εικόνα 3.1: Προκαταρκτικό διάγραμμα ροής για ένα σύστημα ανάκτησης διαλύτη (τολουολίου/οξικό αιθύλιο) με προσρόφηση σε σταθεροποιημένη κλίνη άνθρακα.

Πηγή: [http://www.mie.uth.gr/ekp\\_yliko/12-Adsorption-mod.pdf](http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/12-Adsorption-mod.pdf)

Εκτεταμένη βιβλιογραφική ανασκόπηση έχει δείξει ότι η προσρόφηση θεωρείται ο κυριότερος μηχανισμός που ελέγχει και καθορίζει τη συμπεριφορά των ρυπαντών στη βιόσφαιρα (Cornell,

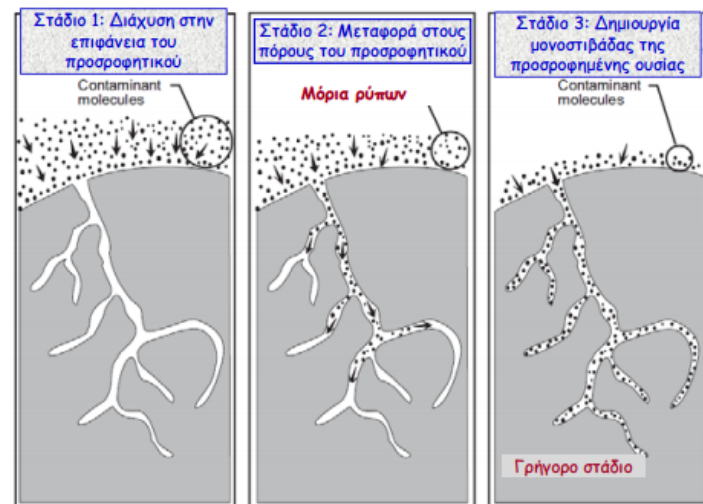
### 3. Προσρόφηση ως διαδικασία απορρύπανσης των υδάτων

1993; Delvaux et al., 2001) και αποτελεί μια μέθοδο απομάκρυνσης οργανικών και ανόργανων ενώσεων, αποτελεσματική και απλή σε μηχανισμό και εφαρμογή.

Πιο συγκεκριμένα, η ρόφηση πρόκειται για το φαινόμενο κατά το οποίο ρύποι ,σε μορφή ιόντων ή μορίων μιας διαλυμένης στο νερό ουσίας ή αιωρούμενων στο νερό σωματιδίων (π.χ. ιοί, βακτήρια), συγκεντρώνονται στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό στερεών που αποτελούν το πληρωτικό υλικό φίλτρων διήθησης (π.χ. άμμο, κοκκώδη ενεργό άνθρακα) ή το στερεό σκελετό εδαφικών στρωμάτων.

Απαντώνται δύο διαφορετικοί τύποι ρόφησης, η προσρόφηση και η απορρόφηση. Προσρόφηση (adsorption) είναι η διαδικασία όπου μια διαλυμένη στο νερό ουσία ή ένα αιωρούμενο σωματίδιο προσκολλάται στην επιφάνεια ενός στερεού πορώδους υποστρώματος. Το στερεό πορώδες υπόστρωμα πάνω στο οποίο επιτελείται η προσρόφηση καλείται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent, sorbent) και η διεργασία προσρόφησης επιτελείται στις εσωτερικές επιφάνειες των πόρων του. Τα προσροφούμενα είδη είναι το προσροφήσιμο υλικό (adsorptive). Το προσροφημένο υλικό είναι το προσρόφημα (adsorbate, sorbate). Απορρόφηση (absorption) είναι η διαδικασία όπου μια διαλυμένη στο νερό ουσία ή ένα αιωρούμενο σωματίδιο διαπερνά την επιφάνεια και εισέρχεται στο εσωτερικό του προσροφητή.

Η προσρόφηση είναι μία διεργασία 3 βασικών βημάτων κατά τα οποία ενεργούν διαφορετικοί μηχανισμοί μεταφοράς μάζας:



Εικόνα 3.2:Στάδια μονοστρωματικής προσρόφησης.

Αρχικά, λαμβάνει χώρα διάχυση της ουσίας από τη μάζα του ρευστού στη διεπιφάνεια ρευστού-στερεού. Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας καθορίζεται τόσο από τις ιδιότητες της ουσίας, όσο και

από τη ρευστοδυναμική κατάσταση του ρευστού (π.χ ανάδευση του ρευστού θα επιταχύνει το ρυθμό μεταφοράς μάζας).<sup>υδάτων</sup>

Στην συνέχεια, ακολουθεί προσρόφηση της ουσίας στην επιφάνεια του στερεού. Οι μηχανισμοί κατακράτησης μπορεί να είναι φυσικοί ή χημικοί και ανάλογα με το είδος του μηχανισμού κατακράτησης, η προσρόφηση μπορεί να χαρακτηριστεί ως φυσική προσρόφηση ή χημική προσρόφηση (χημειορρόφηση). Εάν είναι άγνωστοι οι μηχανισμοί, τότε πολλές φορές αναφερόμαστε γενικά ως ρόφηση (sorption).

Στο τελικό στάδιο, η ουσία διαχέεται από την επιφάνεια του στερεού στους πόρους του στερεού. Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας στην εσωτερική πορώδη δομή είναι ανεξάρτητος της ρευστοδυναμικής κατάστασης του ρευστού και εξαρτάται κυρίως από τα χαρακτηριστικά του προσροφητή, δηλαδή το πορώδες, το ενεργό πορώδες, την ειδική επιφάνεια κ.λπ.

Αναλόγως το είδος προσρόφησης, μονοστρωματική ή πολυστρωματική, δημιουργούνται στην επιφάνεια του στερεού μια ή περισσότερες στοιβάδες. Επίσης, αναλόγως των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα, οι διάφορες μορφές προσρόφησης κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: φυσική προσρόφηση (physical adsorption), χημική προσρόφηση (chemical adsorption) και εναλλαγή ιόντων (ion exchange).

#### 3.1 Φυσική Προσρόφηση (Προσρόφηση Van der Waals)

Η φυσική προσρόφηση οφείλεται στην επίδραση ασθενών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals που ασκούνται μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών ή τον προσροφητή (sorbent). Οι προσροφημένοι ρύποι δεν παραμένουν σε ένα συγκεκριμένο σημείο αλλά μετακινούνται σχετικά ελεύθερα επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Επίσης, είναι δυνατόν να σχηματιστούν πολλαπλές στρώσεις ρύπων επάνω στην επιφάνεια των στερεών. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή δεν υπερβαίνει το 0,1 eV ανά μόριο. Η φυσική προσρόφηση είναι πολυστρωματική, όπου στρώσεις επικαθονται η μια πάνω στην άλλη. Αποτελεί μη εξειδικευμένη και πλήρως ανατρέψιμη διεργασία, διότι με θέρμανση ή μείωση της πίεσης οι δημιουργηθείσες ηλεκτροστατικές δυνάμεις παύουν να ασκούνται, και ταυτόχρονα εξώθερμη διεργασία, κατά την οποία απελευθερώνεται θερμότητα (~0,1 kcal/mole). Το φαινόμενο κατά το οποίο οι προσροφημένοι ρύποι επιστρέφουν από τη στερεά φάση ξανά στην υδατική φάση λόγω μείωσης της συγκέντρωσής τους στο νερό ονομάζεται εκρόφηση (desorption).



Όταν ο ρυθμός εκρόφησης είναι ίσος με το ρυθμό προσρόφησης επικρατούν συνθήκες ισορροπίας και ο προσροφητής (adsorbent, π.χ. πληρωτικό υλικό, έδαφος) θεωρείται εξαντλημένος, δηλαδή δεν έχει πλέον ικανότητα προσρόφησης άλλων ρύπων.

### 3.2 Χημειορρόφηση

Η χημική προσρόφηση οφείλεται σε αρκετά ισχυρές ελκτικές δυνάμεις (δημιουργία δεσμών) μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών προσροφητών, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων. Επομένως, η χημική προσρόφηση πρόκειται για χημική αντίδραση, συνοδευόμενη από έκλυση θερμότητας  $\sim 10$  kcal/mole (ισχυρά εξώθερμη). Ταυτόχρονα, είναι χημικά εξειδικευμένη διεργασία, όπου οι προσροφημένοι ρύποι δεν μετακινούνται επάνω στην επιφάνεια των στερεών. Οι ρύποι μπορούν να σχηματίσουν μόνο μια στρώση επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή συνεπώς, η χημική προσρόφηση είναι μονοστρωματική. Όταν η επιφάνεια του προσροφητή καλυφθεί πλήρως, τότε το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά. Αυτό είναι και το κύριο σημείο διαχωρισμού της χημειορρόφησης από τις χημικές αντιδράσεις. Η χημική προσρόφηση συνήθως δεν είναι ανατρέψιμη, παρά μόνο όταν αυξηθεί η θερμοκρασία της επιφάνειας του προσροφητή.

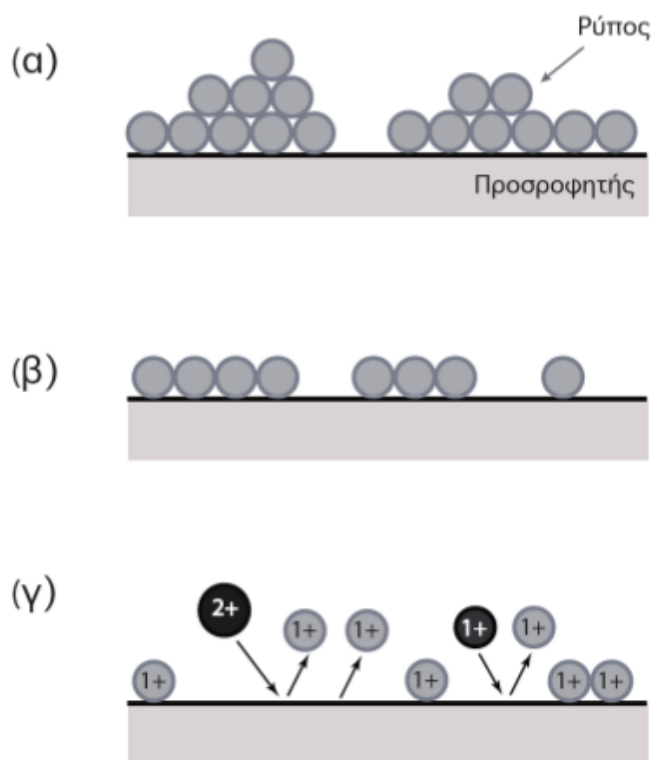
### 3.3 Εναλλαγή ιόντων

Η εναλλαγή ιόντων είναι ένας μηχανισμός προσρόφησης όπου ένα ιόν εναλλάσσεται με ένα ή περισσότερα ιόντα από την επιφάνεια του προσροφητή με ίδιο συνολικό ηλεκτρικό φορτίο ή σθένος. Η εναλλαγή ιόντων βασίζεται σε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που προκύπτουν λόγω του αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ των ρύπων και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή. Τα πολυσθενή ιόντα έλκονται περισσότερο από ότι τα μονοσθενή ιόντα από τη στερεά επιφάνεια και οι ελκτικές δυνάμεις είναι μεγαλύτερες για τα μικρότερου μεγέθους ιόντα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι αναμενόμενο για ιόντα τα οποία είναι προσροφημένα σε επιφάνειες στερεών μέσω ασθενών ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων να αντικαθίστανται με ιόντα τα οποία σχηματίζουν μεγαλύτερες ελκτικές δυνάμεις.

Ο μηχανισμός εναλλαγής ιόντων διαφέρει από το μηχανισμό φυσικής προσρόφησης μόνο στο ότι κατά την φυσική προσρόφηση μειώνεται η τιμή των ολικών διαλυμένων στερεών, ενώ με την εναλλαγή ιόντων δεν παρατηρείται ουσιαστική μετατροπή στην τιμή των ολικών διαλυμένων

### 3. Προσρόφηση ως διαδικασία απορρύπανσης των υδάτων

στερεών, λόγω του ότι επιτελείται εναλλαγή ιόντων του ρύπου με άλλα ιόντα τα οποία ήδη παρευρίσκονταν στην επιφάνεια των στερεών προσροφητών.



Εικόνα 3.3.1: Τρεις κατηγορίες προσρόφησης: (α) φυσική προσρόφηση όπου πολλές στρώσεις σχηματίζονται στην επιφάνεια του προσροφητή, (β) χημική προσρόφηση κατά την οποία σχηματίζεται μια στρώση ρύπων, και (γ) εναλλαγή ιόντων όπου διάφορα ιόντα εναλλάσσονται με άλλα του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου.

Πηγή: (Χρυσικόπουλος, 2013)

### 3.4 Είδη προσροφητικών μέσων και χαρακτηριστικά

Τα συνήθη προσροφητικά μέσα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

#### **ΑΜΟΡΦΑ**

- Ενεργοποιημένος (ή ενεργός) άνθρακας
- Ενεργοποιημένη αλουμίνα (ή και βωξίτης)
- Silica Gel

#### **ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ**

- Μοριακά κόσκινα (Molecular Sieves, zeolite)
- Συνθετικά πολυμερή

Κύριοι παράγοντες που επιδρούν στην χωρητικότητα ενός προσροφητή είναι η ειδική επιφάνεια (surface area), το μέγεθος, η κατανομή των πόρων και η πολικότητα (polarity).

Μεταξύ των διαφόρων προσροφητικών, όπως ενεργοποιημένο άνθρακα (ACS), ζεόλιθοι, και ρητίνες, ο ενεργός άνθρακας είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα είδη προσροφητικών υλικών λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων του: ευρέος φάσματος ικανότητα απομάκρυνσης προς ρύπων, χημική αδράνεια, και θερμική σταθερότητα.

Η συγκέντρωση των προσροφημένων στη στερεά φάση ρύπων,  $q_{eq}$ , η οποία υπολογίζεται σε μονάδες [M/M, μάζα ουσίας προς μάζα προσροφητή], εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση του ρύπου στην υδατική φάση σε θέση ισορροπίας,  $c_{eq}$ , η οποία υπολογίζεται σε μονάδες [M/L<sup>3</sup>]. Στη βιβλιογραφία έχουν δημοσιευθεί αρκετές συσχετίσεις μεταξύ  $c_{eq}$  και  $q_{eq}$  (Goldberg et al., 2007). Αυτά τα μαθηματικά μοντέλα ονομάζονται ισοθερμικές συσχετίσεις, γιατί αναφέρονται σε υδατικά διαλύματα, τα οποία ευρίσκονται σε σταθερή θερμοκρασία και σε χημική ισορροπία. Τα μοντέλα προσρόφησης που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης παρουσιάζονται αναλυτικά στην παράγραφο [9.1](#) του ένατου κεφαλαίου.

#### **4. Προσροφητικές ικανότητες νανοσωλήνων άνθρακα**

Πέραν της χρήσης των νανοσωλήνων άνθρακα για δημιουργία σύνθετων υλικών (ινών, πολυμερών), της ενσωμάτωσής τους σε ηλεκτρικά κυκλώματα και της χρησιμότητάς τους για

#### 4. Προσροφητικές ικανότητες νανοσωλήνων άνθρακα

αποθήκευση ενέργειας (στα ηλεκτρόδια των κελιών καυσίμου, μπαταριών και πυκνωτών, αποθήκευση αερίων πχ υδρογόνου) καθώς σε βιολογικές-ιατρικές εφαρμογές, τα τελευταία χρόνια πιθανολογείται όλο και περισσότερο η χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως απορρύπανση υδατικών και εδαφικών πόρων, ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνική. Προσροφητικά υλικά, όπως άργιλοι<sup>5</sup>, ζεόλιθοι<sup>6</sup>, και ενεργός άνθρακας (AC), έχουν εξεταστεί για την ικανότητα απομάκρυνσης αντιβιοτικών, οργανικών ενώσεων καθώς και βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Η υδατική χημεία έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει σημαντικά την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης αυτών των προσροφητικών μέσων με ιδιαίτερη σημασία να αποδίδεται στο pH, στην ιοντική ισχύ, και στη παρουσία των ανταγωνιστικών ενώσεων.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα εισήχθησαν πρόσφατα στην κατηγορία των προσροφητικών μέσων και κερδίζουν αυξανόμενη προσοχή αναφορικά με την εφαρμογή τους στην αποκατάσταση των επιβαρυνμένων περιοχών λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων και της δομής τους. Μελέτες έχουν δείξει ότι η ικανότητα των νανοσωλήνων άνθρακα να προσροφούν βαρέα μέταλλα, ραδιονουκλίδια και οργανικές χημικές ουσίες είναι πολύ υψηλή (Ren et al., 2011; Yuan Tian, 2012).

Τα βιβλιογραφικά δεδομένα που αναφέρονται στην επίδραση των CNTs στην προσρόφηση ανόργανων ή οργανικών ρύπων στα εδάφη είναι ελάχιστα. Οι Nuraimi και Taha (2009), υποστηρίζουν ότι η προσθήκη MWCNTs στα εδάφη αυξάνει την ικανότητα προσρόφησης των βαρέων μετάλλων και μεταβάλλει τις βασικές εδαφικές ιδιότητες. Οι Asensio-Ramos et al. (2009), μελέτησαν την προσροφητική ικανότητα των MWCNTs κατά την εκχύλιση οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων από γεωργικά και δασικά εδάφη, καθώς και δείγματα εδαφών από περιοχές με καλλωπιστικές καλλιέργειες, και παρατήρησαν ότι οι MWCNTs στις συγκεκριμένες περιπτώσεις μπορούν να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για απορρύπανση, επιτυχώς.

Οι κοίλες και πολυεπίπεδες δομές με χαρακτηριστικά μεγάλη ειδική επιφάνεια και το υψηλό πορώδες προσφέρουν μεγάλες δυνατότητες για υψηλή ικανότητα απορρόφησης<sup>7</sup>. Η χημικά

<sup>5</sup> Avisar, D., Primor, O., Gozlan, I., and Mamane, H., Sorption of sulfonamides and tetracyclines to montmorillonite clay. *Water Air And Soil Pollution*, 2010. 209(1-4): pp. 439-450.

<sup>6</sup> Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite y by its structural modifications. *Journal Of Hazardous Materials*, 2010. 178(1-3): p. 218-225.

<sup>7</sup> Zhang, D., Pan, B., Zhang, H., Ning, P., and Xing, B.S., Contribution of different sulfamethoxazole species to their overall adsorption on functionalized carbon nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 2010. 44(10) : p. 3806-3811.

#### *4. Προσροφητικές ικανότητες νανοσωλήνων άνθρακα*

---

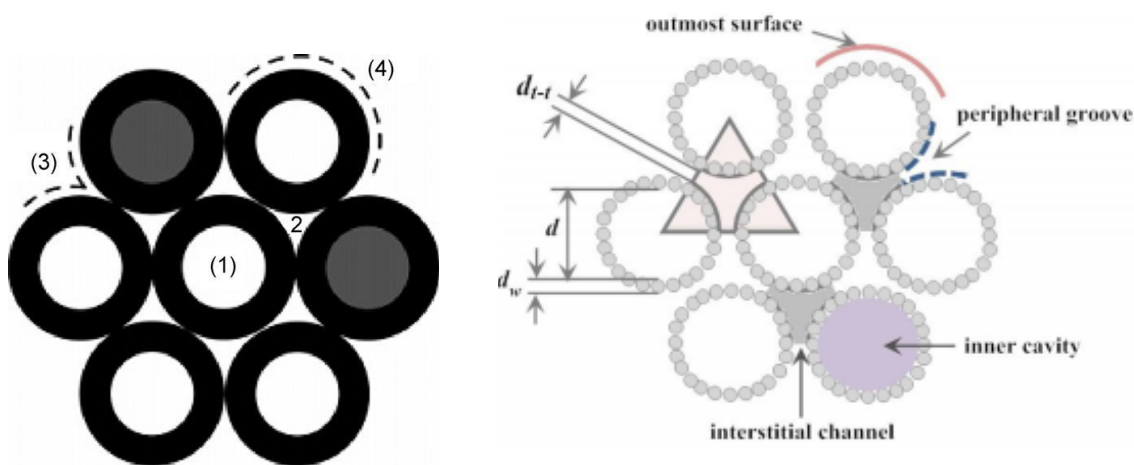
αδρανής επιφάνεια τους επιτρέπει τη φυσική προσρόφηση, ενώ η μεγάλη ειδική επιφάνεια που εμφανίζουν, καθώς και η καθορισμένη και σταθερή δομή τους σε επίπεδο ατόμου, διαφοροποιούν τους νανοσωλήνες από τις υπόλοιπες ενώσεις του ενεργού άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν ισχυρή ικανότητα προσρόφησης υδρόφοβων μορίων στην εσωτερική τους κοιλότητα και στην επιφάνειά τους, αναπτύσσοντας ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Κατά συνέπεια, η προσροφούμενη ουσία συγκρατείται στην επιφάνεια των CNTs από δυνάμεις τύπου Van der Waals (Asensio-Ramos et al., 2009).

Παράλληλα, η ενδοστρωματική απόσταση, η καθαρότητα του υλικού και η ισχυρή αλληλεπίδραση των CNTs με θετικά και αρνητικά φορτία επιτρέπουν τη χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα για την απομάκρυνση ρυπογόνων ενώσεων από υδατικά διαλύματα, εδάφη και λύματα. Ωστόσο, με δεδομένο ότι οι έρευνες που έχουν γίνει είναι ελάχιστες, απαιτείται διεξοδική μελέτη αναφορικά με τη χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα στο έδαφος.

#### *4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση σε νανοσωλήνες άνθρακα*

##### *4.1.1 Διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης*

Τα πρώτα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν μεταξύ νανοσωλήνων άνθρακα και απλών οργανικών ενώσεων όπως είναι οι κορεσμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, κοινώς αλκάνια (Gatica et al., 2001; Agnihotri et al., 2005). Διαπιστώθηκε η ύπαρξη διαφορετικών θέσεων προσρόφησης στους CNTs, οι οποίες εμφάνιζαν διαφορετική εκλεκτικότητα ανάλογα την εξεταζόμενη προσροφητική ουσία. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.1.1.1, οι προσροφητικές θέσεις συνοψίζονται στις ακόλουθες περιοχές:



Εικόνα 4.1.1.1: Διαφορετικές θέσεις προσρόφησης σε ανοιχτού τύπου SWCNTs: (1) εσωτερική επιφάνεια (internal), (2) διάκενα (interstitial channel), (3) αυλακώσεις (external groove sites), και (4) εξωτερική επιφάνεια (external surface)

Πηγή: X.Ren et al /Chemical

Engineering Journal 170 (2011) 395-410

1. Στην εσωτερική τους επιφάνεια (internal), δηλαδή στις κοίλες εσωτερικές επιφάνειες του κάθε νανοσωλήνα άνθρακα, οι οποίες είναι προσβάσιμες μόνο στην περίπτωση που οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ανοιχτού τύπου, δηλαδή δεν διαθέτουν κλειστά άκρα.
2. Στα διάκενα (interstitial channel) που σχηματίζονται μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα και των δεσμών.
3. Στις αυλακώσεις (external groove sites) που σχηματίζονται στην περιφέρεια των δεσμών των νανοσωλήνων άνθρακα και στην εξωτερική επιφάνεια σύνδεσης δύο παράλληλων γειτονικών σωλήνων.

4. Στην εξωτερική επιφάνεια (external surface), δηλαδή στην καμπύλη της επιφάνειας που σχηματίζεται εξωτερικά του κάθε νανοσωλήνα άνθρακα και των δεσμών (X.Ren et al., 2010).

Έως σήμερα, από αξιοσημείωτο αριθμό μελετών έχει εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση σε κλειστού τύπου CNTs λαμβάνει χώρα στις αυλακώσεις, στην εξωτερική επιφάνεια, καθώς και στα μεγάλου διαμέτρου διάκενα που σχηματίζονται μεταξύ των δεσμών. Με δεδομένο ότι οι παραγόμενοι νανοσωλήνες άνθρακα είναι κλειστού τύπου, δηλαδή κλειστοί στα δύο άκρα, αρχικά η προσρόφηση λαμβάνει χώρα στις αυλακώσεις που σχηματίζονται μεταξύ γειτονικών σωλήνων στην περιφέρεια των δεσμών. Πειραματικά έχει παρατηρηθεί ότι η προσρόφηση του Kr και του CH<sub>4</sub> πραγματοποιήθηκε στα διάκενα των νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ στην περίπτωση των μεγαλύτερων μορίων, όπως του Xe και του SF<sub>6</sub> μόνο στις αυλακώσεις των CNTs (Muris et al., 2001). Στη συνέχεια η προσρόφηση συνεχίζει στην εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα (Babba et al., 2004).

Αντίθετα, στην περίπτωση νανοσωλήνων άνθρακα ανοιχτού τύπου, η διαδικασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα αρχικά στην εσωτερική τους επιφάνεια, καθώς και στις αυλακώσεις μεταξύ των δεσμών. Έπειτα, ακολουθεί πλήρωση των θέσεων που βρίσκονται στις ημι-εξαγωνικές κοιλότητες που σχηματίζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα στην εξωτερική τους επιφάνεια (Rols et al., 2005).

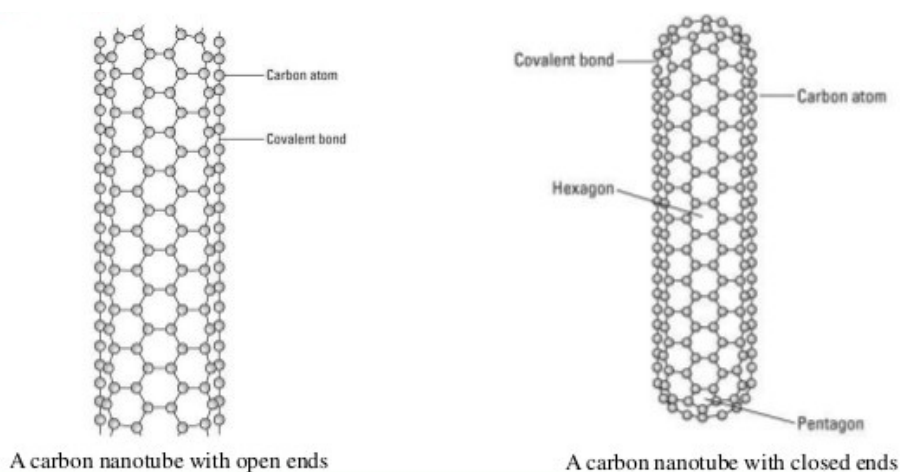
Η ισορροπία της προσρόφησης των νανοσωλήνων άνθρακα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τον επικρατών μηχανισμό μεταφοράς μάζας. Σε όμοιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, έχει παρατηρηθεί ότι η ισορροπία επιτυγχάνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα όταν αυτή πραγματοποιείται στις εξωτερικές θέσεις (εξωτερική επιφάνεια και αυλακώσεις), από ότι στις εσωτερικές θέσεις (εσωτερική επιφάνεια και διάκενα). Το γεγονός αυτό, αποδίδεται στο ότι η κύριος μηχανισμός μεταφοράς μάζας στις εσωτερικές θέσεις είναι η διάχυση η οποία είναι αρκετά αργή διεργασία. Πιο συγκεκριμένα, η διαδικασία της προσρόφησης ξεκινάει από τα άκρα των πόρων και στη συνέχεια, γίνεται η διάχυση της προσροφούμενης ουσίας στο εσωτερικό, ενώ στις εξωτερικές θέσεις η πρόσβαση των μορίων/ατόμων είναι άμεση. Συνεπώς, είναι αναμενόμενη αργότερη επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας στις εσωτερικές θέσεις προσρόφησης από ότι στις εξωτερικές.

#### 4.1.2 Τύπος νανοσωλήνων άνθρακα

#### 4. Προσροφητικές ικανότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Όπως προαναφέρθηκε, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να έχουν ανοιχτούς ή κλειστούς δεσμούς στα άκρα τους. Ωστόσο, το ποσοστό των νανοσωλήνων άνθρακα με διανοιγμένα άκρα δύναται να επηρεάσει καθοριστικά την ολική ικανότητα προσρόφησής τους, αφού παρέχουν περισσότερες θέσεις προσρόφησης συγκριτικά με νανοσωλήνες με κλειστά άκρα.

Οι Ulbricht et al. (2002) παρουσίασαν μια μελέτη σχετική με την κινητική εκρόφησης του Xe από δέσμες SWCNT χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία θερμικής εκρόφησης. Παρατήρησαν ότι σπάσιμο των δεσμών και διάνοιξη των άκρων των CNTs, μέσω χημικής τροποποίησης, επέφερε αύξηση του ρυθμού προσρόφησης καθώς και της ικανότητας κορεσμού των CNTs για ευγενή αέρια.



Εικόνα 4.1.2.1: Μονοφλοιϊκός νανοσωλήνας ανοικτού και κλειστού τύπου

Πηγή: <http://www.slideshare.net/anowarhossain30/graphene-nanoribbons>

Επίσης, σε άλλη μελέτη (Babaa et al., 2004) διερευνήθηκαν τις ιδιότητες προσρόφησης των ευγενών αερίων Kr και Xe σε ανοιχτούς SWCNTs μέσω ογκομετρικών μετρήσεων και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με εκείνα που ελήφθησαν, υπό τις ίδιες συνθήκες, σε κλειστούς CNTs. Παρατηρήθηκε, ότι η χημική επεξεργασία που εφαρμόστηκε στους κλειστούς νανοσωλήνες, για την απόκτηση ανοικτών άκρων, κατέστησε προσιτή την εισαγωγή των εξεταζόμενων αερίων σε εσωτερικά κανάλια των νανοσωλήνων αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό το ποσοστό προσρόφησης.

#### 4.1.3 Συσσωμάτωση νανοσωλήνων άνθρακα

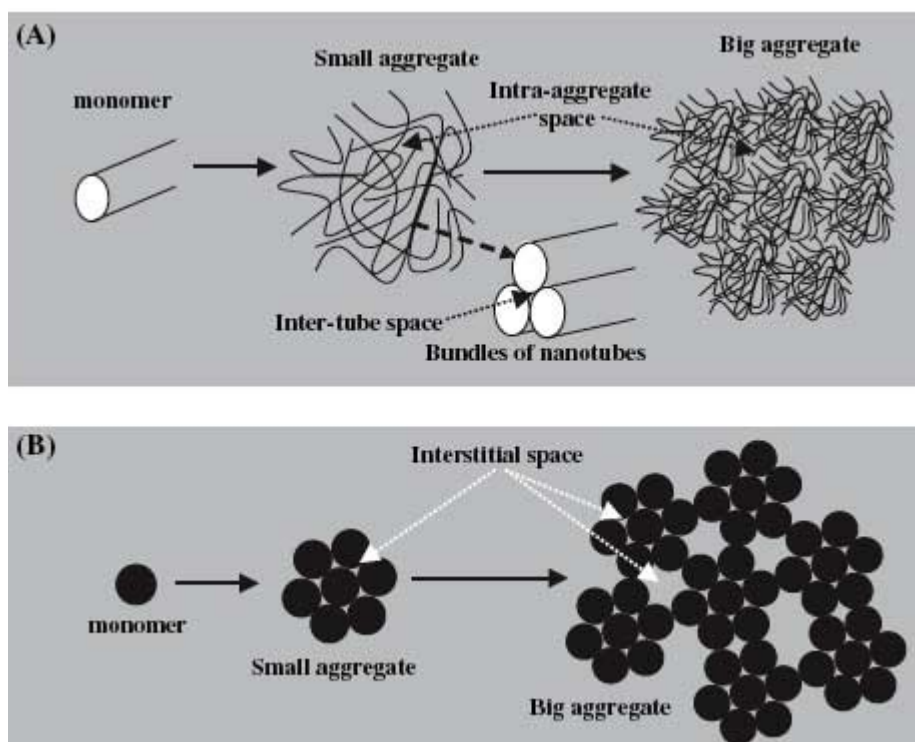


Η μορφολογική διαφορά των CNTs μπορεί επίσης να οδηγήσει σε διαφορετική τάση συσσωμάτωσης, η οποία δύναται να επηρεάσει περαιτέρω την ικανότητα προσρόφησης τους.

Οι CNTs είναι επιρρεπείς σε συσσωμάτωση, λόγω των ισχυρών δυνάμεων Van der Waals κατά μήκος του άξονα μήκος. Η τάση συσσωμάτωσης μειώνεται με αύξηση του αριθμού των τοιχωμάτων, ή με άλλα λόγια, μειωμένη νανοκαμπυλότητα (κύρτωση). Σε γενικές γραμμές, η συσσωμάτωση των CNTs ακολουθεί την ακόλουθη σειρά:

$$(SWCNTs) > (DWCNTs) > (MWCNTs)$$

Ως συνέπεια της συσσωμάτωσης, η διαθέσιμη εξωτερική επιφάνεια μειώνεται, ενώ οι νέες θέσεις προσρόφησης εμφανίζονται στα ενδιάμεσα κανάλια και αυλάκια μεταξύ του συσσωματώματος των σωλήνων. Ωστόσο, η ενδιάμεση απόσταση μεταξύ των ομοαξονικών στρωμάτων των MWCNTs δεν είναι διαθέσιμη για προσρόφηση.



Εικόνα 4.1.3.1: Σχηματική απεικόνιση διαδικασίας συσσωμάτωσης φουλερενίων(B) και νανοσωλήνων άνθρακα(A). Η συσσωμάτωση των σφαιρικών φουλερενίων οδηγεί στη δημιουργία σε κλειστών διάμεσων χώρων στα μικρά συσσωματώματα και μεταξύ των μικρών συσσωματωμάτων, ενώ οι κυλινδρικοί νανοσωλήνες άνθρακα λόγω μήκους δεν μπορούν να σχηματίσουν κλειστούς διάμεσους χώρους στα συσσωματώματά τους.

Πηγή: <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=780.php>

Οι Zhang et al. (Zhang et al., 2009) προσπάθησαν να αναπτύξουν εξισώσεις για τον υπολογισμό των μεταβολών του όγκου των πόρων και του ειδικού εμβαδού επιφανείας που προκαλείται από τη συσσωμάτωση. Διαπιστώθηκε ότι η συσσωμάτωση των CNTs ήταν δυσμενής για την προσρόφηση των διαφόρων συνθετικών οργανικών ενώσεων (SOCs) επί των CNTs, δεδομένου ότι το εμβαδόν επιφανείας ήταν πιο σημαντικό από τον όγκο των πόρων στην προσρόφηση των SOCs. Ωστόσο, με χρήση υπερήχων ενισχύεται σημαντικά η κινητική της προσρόφησης των SOCs επί των CNTs, υποδεικνύοντας ότι η κατάσταση διασποράς των CNTs επηρεάζεται η κινητική προσρόφησης (Zhang et al., 2012).

##### *4.1.4 Καθαρότητα νανοσωλήνων άνθρακα*

Η καθαρότητα ενός νανοσωλήνα άνθρακα, ή με άλλα λόγια το ποσοστό κατά το οποίο ένας νανοσωλήνας είναι απαλλαγμένος από προσμίξεις, αποτελεί καθοριστική παράμετρο αναφορικά με την προσροφητική ικανότητα που θα εκδηλώσει. Συνήθως, η παρουσία προσμίξεων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων οφείλεται σε κατάλοιπα του καταλύτη που χρησιμοποιείται κατά την σύνθεσή τους, είτε ταυτόχρονη παρουσία άλλων μορφών άνθρακα (πχ. άμορφος άνθρακας) στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Οι προσμίξεις αυτές, επηρεάζουν αρνητικά την ικανότητα προσρόφησης των νανοσωλήνων άνθρακα (Agnihotri et al., 2006).

Είναι γενικά αποδεκτό, ότι η ειδική επιφάνεια και η διάμετρος των πόρων των CNTs μπορούν να επιφέρουν μεταβολές όχι μόνο στην δομή του υλικού, αλλά και στην καθαρότητά του, η οποία γενικά για την περίπτωση των MWCNTs κυμαίνεται από 90-98%.

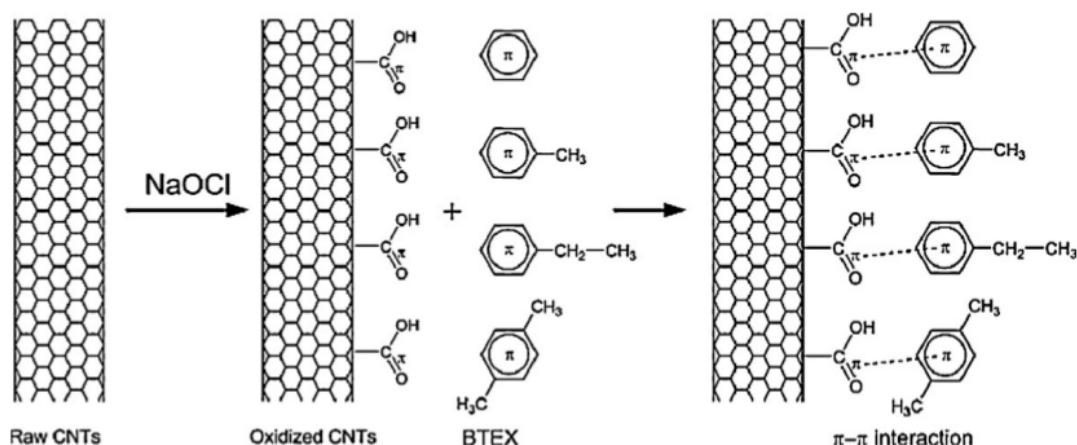
Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε το 2004 (Li et al., 2004) εξετάστηκε η προσρόφηση του  $N_2$  σε διαφορετικής καθαρότητας νανοσωλήνες άνθρακα, σε θερμοκρασία 77 K και παρατηρήθηκε ότι η παρουσία άμορφων οξειδίων του άνθρακα μείωσε σημαντικά την προσροφητική τους ικανότητα. Ωστόσο, στην περίπτωση προσμίξεων άμορφου άνθρακα, με θέρμανση των νανοσωλήνων σε θερμοκρασία περίπου 100°C, πριν από την χρήση τους ή προτού καταστούν λειτουργικοί, με χημική επιφανειακή τροποποίηση, έχει αποδειχτεί ότι προκαλείται οξείδωση των εν λόγω προσμίξεων με επακόλουθη αύξηση του βαθμού καθαρότητας (X.Ren et al., 2010).

##### *4.1.5 Παρουσία ενεργών ομάδων στους νανοσωλήνες άνθρακα*

Η χημεία της επιφάνειας είναι ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη συμπεριφορά προσρόφησης CNTs. Έχει διαπιστωθεί ότι η περιεκτικότητα του οξυγόνου στους CNTs επηρεάζει την μέγιστη προσροφητική τους ικανότητα. Ο πιθανότερος τρόπος εμφάνισης οξυγόνου στην επιφάνεια των CNTs είναι με την μορφή λειτουργικών ομάδων, -OH, -OO, και -COOH (X. Ren et al., 2010). Το είδος των σχηματιζόμενων χημικών ομάδων στην επιφάνειά τους εξαρτάται από την διαδικασία σύνθεσης και καθαρισμού των νανοσωλήνων άνθρακα. Ωστόσο, προσθήκη τέτοιων ομάδων στους νανοσωλήνες άνθρακα είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί και μέσω χημικής τροποποίησης (χημικής οξείδωσης) επιφανείας.

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την δημιουργία των ενεργοποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα, είναι η ομοιοπολική ενεργοποίηση τους (Choudhary and Gupta, 2011).

Συγκριτικά με ένα επίπεδο φύλλο γραφενίου, οι νανοσωλήνες είναι πιο δραστικοί, λόγω του φαινομένου πυραμιδίωσης (pyramidalization) ή της κακής ευθυγράμμισης των π-τροχιακών, των  $sp^2$  υβριδικών ατόμων άνθρακα, ανοίγοντας έτσι το δρόμο για ομοιοπολική σύνδεση χημικών μορίων στην επιφάνειά τους. Η ομοιοπολική ενεργοποίηση των CNTs μπορεί να επιτευχθεί με την εισαγωγή ορισμένων λειτουργικών ομάδων σε “ελαττωματικές” θέσεις των νανοσωλήνων, χρησιμοποιώντας οξειδωτικούς παράγοντες, όπως ισχυρά οξέα, όζον και πλάσμα ή ακόμα και μέσω θερμικής επεξεργασίας, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται καρβοξυλομάδες (-COOH) ή υδροξυλομάδες (-OH) στην επιφάνεια του νανοσωλήνα.



Εικόνα 4.1.5.1: Μηχανισμός προσρόφησης μίγματος υδρογονανθράκων BTEX σε οξειδωμένους CNTs

Πηγή: X. Ren et al /Chemical Engineering Journal 170 (2011) 395-410

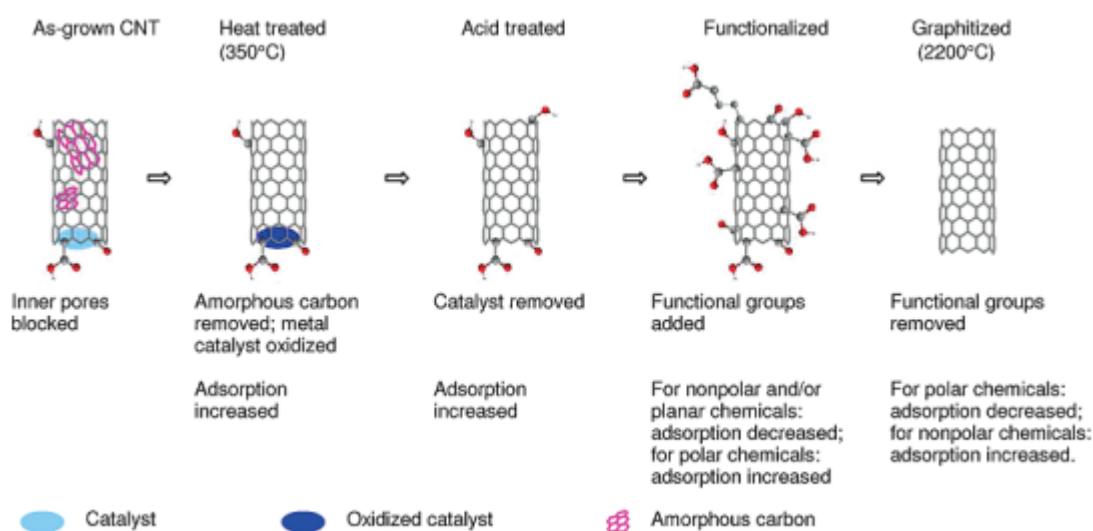
Αυτού του είδους η ενεργοποίηση είναι γνωστή και ως ενεργοποίηση ελαττωματικής ομάδας. Μια τέτοιου είδους ενεργοποίηση βελτιώνει τη διασπορά των νανοσωλήνων σε διαλύτες και

#### 4. Προσροφητικές ικανότητες νανοσωλήνων άνθρακα

πολυμερή και προσδίδει υψηλή σταθερότητα σε πολικούς διαλύτες. Έχει παρατηρηθεί ότι κατά την δημιουργία χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα, με συγκεκριμένες φυσικοχημικές ιδιότητες, αυξάνεται αισθητά η ικανότητα προσρόφησης.

Σε περίπτωση μελέτης όπου χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα που είχαν υποστεί οξείδωση με διάφορα είδη χημικών παραγόντων (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> και NaOCl), με σκοπό την εξέταση των προσροφητικών του ιδιοτήτων, διαπιστώθηκαν αλλαγές στην επιφάνεια των τροποποιημένων νανοσωλήνων, οι οποίες οδήγησαν σε μεγαλύτερη προσρόφηση οργανικών ενώσεων όπως βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, π-ξυλόλιο (BTEX).

Οι νανοσωλήνες που είχαν υποστεί οξείδωση με NaOCl εμφάνισαν την μεγαλύτερη βελτίωση αναφορικά με την προσρόφηση του μίγματος BTEX, ακολουθούμενοι από του HNO<sub>3</sub>-οξειδωμένους CNTs, ενώ αυτοί που είχαν οξειδωθεί με θειικό οξύ εμφάνισαν την λιγότερη βελτίωση. Οι Wang et al. (2007) μελετώντας την προσρόφηση ιόντων Pb<sup>2+</sup> σε υδατικά διαλύματα, χρησιμοποιώντας οξειδωμένους MWCNTs, παρατήρησαν ότι η κατεργασία των MWCNT με πυκνό HNO<sub>3</sub>, αύξησε σημαντικά την προσρόφηση του δισθενούς μολύβδου, δημιουργώντας ισχυρά χημικά σύμπλοκα.



Εικόνα 4.1.5.2: Επισκόπηση της επιφανειακής τροποποίησης και επίδρασης των λειτουργικών ομάδων στις προσροφητικές ιδιότητες των CNTs.

Πηγή: Pan & Xing, 2008

Συνεπώς, γίνεται κατανοητό πως οι προσροφητικές ικανότητες των CNTs επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την ύπαρξη ενεργών ομάδων, λόγω της ικανότητας των ομάδων αυτών να μεταβάλλουν παραμέτρους όπως τη διαβρεκτικότητα της επιφάνειας των νανοσωλήνων,

αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την υδροφιλικότητα τους και καθιστώντας τους κατάλληλους για προσρόφηση ατόμων μικρού μοριακού βάρους και πολικών ενώσεων, όπως φαινόλη (Lin and Xing, 2008a) και 1,2-διχλωροβενζόλιο (Peng et al., 2003).

Ωστόσο, εκτός των ευεργετικών αποτελεσμάτων, η παρουσία ενεργών ομάδων θα μπορούσε δυνητικά να επιφέρει και αρνητικές επιδράσεις, όπως για παράδειγμα την παρεμπόδιση πρόσβασης μορίων στην εσωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων, κυρίως κλειστού τύπου, λόγω της εκλεκτικής προσρόφησης μερικών οργανικών ενώσεων στην επιφάνειά τους.

Επίσης, η παρουσία ενεργών ομάδων μπορεί να έχει δυσμενή επίδραση στην προσρόφηση των έντονα μη-πολικών χημικών ουσιών, όπως ναφθαλίνη (Cho et al., 2008). Οι Wu et al. (2012) διερεύνησαν την επίδραση της επιφανειακής οξείδωσης των MWCNT στην ικανότητα προσρόφησης και συγγένεια των οργανικών ενώσεων στο νερό, και βρήκαν ότι η επιφανειακή οξείδωση MWCNTs μείωσε σημαντικά την επιφανειακά κανονικοποιημένη ικανότητα προσρόφησης οργανικών ενώσεων λόγω του ανταγωνισμού με τα μόρια του νερού.

Όμως, η συγγένεια προσρόφησης των οργανικών χημικών ουσιών δεν μεταβλήθηκε λόγω του ότι οι αλληλεπιδράσεις προσρόφησης (υδρόφοβο αποτέλεσμα, π-π αλληλεπίδραση και δεσμός υδρογόνου) παρέμειναν σταθερές. Οι Chen et al. (2008) εξέτασαν την επίδραση τροποποιημένων MWCNTs στην προσρόφηση της ατραζίνης, χρησιμοποιώντας τρία δείγματα διαφορετικής περιεκτικότητας σε ενεργές ομάδες που περιείχαν οξυγόνο (MWCNT-O (0,85%), MWCNT-O (2,16%), MWCNT-O (7,07%)). Εντοπίστηκε αρνητική συσχέτιση μεταξύ μέγιστης ικανότητας προσρόφησης και παρουσίας ενεργών ομάδων (όπως καρβοξυλικές και όξινες) αλλά και συνολικής περιεκτικότητας σε οξυγόνο στην επιφάνεια των MWCNTs.

#### 4.2 Προσρόφηση οργανικών ενώσεων σε νανοσωλήνες άνθρακα

Εξαιτίας της υδρόφοβης φύσης των εξωτερικών επιφανειών τους, οι CNTs εκδηλώνουν ισχυρή συγγένεια προς οργανικά χημικά, ειδικά σε μη πολικές οργανικές ενώσεις, όπως η ναφθαλίνη (Gotovac et al., 2007b), φαινανθρένιο, και πυρένιο (Yang et al., 2006) και εμφανίζουν υψηλή ικανότητα προσρόφησης για διάφορες οργανικές ενώσεις, όπως διοξίνες, βενζόλιο, 1,2-διχλωροβενζόλιο, τριαλομεθάνια και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH), με τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες να εμφανίζουν σχετικά υψηλότερη προσροφητική τάση από τους μη αρωματικούς (Long et al., 2001; Tournus et al., 2005; Peng et al., 2003; Lu et al., 2005).

Το 2008, εξετάστηκε η προσρόφηση ρύπων που εμφανίζονται συχνά στην επεξεργασία νερού όπως της όρθο-χλωροφαινόλης (o-CP), μέτα-χλωροφαινόλης (m-CP) και πάρα-χλωροφαινόλης

(p-CP), σε πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα, τροποποιημένους με  $\text{HNO}_3$  και  $\text{NH}_3$  και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με την προσρόφηση της χλωροφαινόλης σε ενεργό άνθρακα (Liao et al., 2008). Τα αποτελέσματα έδειξαν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης των συγκεκριμένων ρύπων σε  $\text{NH}_3$ -MWCNTs, ενώ η τροποποίηση με  $\text{HNO}_3$  επηρέασε αρνητικά την ικανότητα προσρόφησης. Η υψηλότερη απορροφητική ικανότητα των  $\text{NH}_3$ -MWCNTs αποδόθηκε στο μεγαλύτερο όγκο μεσοπόρων, τις ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς p-p και σε ενισχυμένες υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις.

Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα, το γεγονός ότι απαιτείται μικρότερο χρονικό διάστημα για την επίτευξη ισορροπίας, καθιστά τους νανοσωλήνες ως νέα πολλά υποσχόμενα προσροφητικά μέσα αφαίρεσης χλωροφαινολών από το νερό και άλλα υδατικά διαλύματα.

Την ίδια χρονιά, οι Salam και Burk χρησιμοποίησαν οξειδωμένους πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα, για την αφαίρεση πενταχλωροφαινόλης (PCP) από υδατικά διαλύματα και βρήκαν ότι θα μπορούσαν να λειτουργήσουν ως καλοί προσροφητές.

##### *4.2.1 Θέσεις προσρόφησης οργανικών ενώσεων σε νανοσωλήνες άνθρακα, παράγοντες που επηρεάζουν την ρόφηση και προσροφητικοί μηχανισμοί.*

Οι πιθανές θέσεις προσρόφησης οργανικών ρυπαντών σε CNTs είναι η εξωτερική επιφάνεια, η εσωτερική επιφάνεια και διαστήματα μεταξύ των τοιχωμάτων των νανοσωλήνων άνθρακα, δηλαδή τα διάκενα που σχηματίζονται μεταξύ των ομοαξονικών σωλήνων των MWCNTs.

Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος και το ποσοστό προσμίξεων, οι διαθέσιμες θέσεις για προσρόφηση είναι περιορισμένες στις εξωτερικές τους επιφάνειες. Όσο για τα συσσωματώματα CNTs, οι σχηματιζόμενοι ενδιάμεσοι χώροι και οι αυλακώσεις από τις εξωτερικές επιφάνειες των μεμονωμένων νανοσωλήνων του συσσωματώματος, πιθανολογείται πως αποτελούν διαθέσιμες περιοχές για προσρόφηση οργανικών ρύπων.

Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση των οργανικών ρύπων σε CNTs είναι κατά κύριο λόγο οι ιδιότητες των CNTs (μέγεθος, σχήμα, ειδική επιφάνεια, μέγεθος-διάμετρος-όγκος των πόρων, μορφολογία, παρουσία ενεργών ομάδων, καθαρότητα υλικού), αλλά και το είδος και οι ιδιότητες των οργανικών ενώσεων (υδρόφοβη ή μη, πολικότητα, μέγεθος, ενεργές ομάδες) καθώς επίσης και οι πειραματικές συνθήκες (pH, ιοντική ισχύ κτλ).

Οι Yang και Xing (2010), μελετώντας την ικανότητα προσρόφησης οργανικών ρύπων σε υδατικά διαλύματα, χρησιμοποίησαν διαφορετικά νανοϋλικά και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι

η μέγιστη προσρόφηση ενός δεδομένου οργανικού ρύπου εξαρτάται από την επιφάνεια των CNTs, την παρουσία των ενεργών ομάδων στην επιφάνεια στους, τους πόρους που σχηματίζουν τα συσσωματώματα των CNTs και την καμπυλότητα της επιφάνειας τους. Παρόλα αυτά, σημαντικό ρόλο κατέχει επίσης η δομή και το είδος της εκάστοτε εξεταζόμενης οργανικής ένωσης, διότι οι διαφορετικές μοριακές δομές των οργανικών ρύπων επιφέρουν και διαφορετικές αλληλεπιδράσεις με τις ετερογενείς επιφάνειες των νανοσωλήνων.

Οι Chen et al. (2007) ερεύνησαν την προσροφητική αλληλεπίδραση μεταξύ πολλών πολικών και μη πολικών ρύπων, με σημαντικά διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, και CNTs και πρότειναν ότι η υδρόφοβη επίδραση δεν ήταν ο επικρατέστερος μηχανισμός.

Για παράδειγμα, το κυκλοεξάνιο έχει πολύ υψηλότερη τιμή  $K_{ow}$  (συντελεστής κατανομής η-οκτανόλης-νερού, μια παράμετρο που υποδεικνύει την υδροφοβικότητα ενός χημικού) από το νιτροβενζόλιο, αλλά η συγγένεια προσρόφησης κυκλοεξανίου ήταν πάνω από 2 τάξεις μεγέθους ασθενέστερη από την προσρόφηση του νιτροβενζολίου. Η προσρόφηση του νιτροβενζολίου ήταν πολύ ισχυρότερη από εκείνη του βενζολίου, τολουόλιου, και χλωροβενζολίου, αν και είναι λιγότερο υδρόφοβο.

Σε αυτές τις περιπτώσεις, π-π αλληλεπίδραση μεταξύ των νιτροαρωματικών ομάδων (π αποδέκτες) και των φύλλων γραφίτη (δότες π) των CNTs έγινε ο κυρίαρχος μηχανισμός. Μεταξύ των νιτροαρωματικών ομάδων, η συγγένεια προσρόφησης αυξάνεται με αύξηση του αριθμού των νιτρο- ομάδων, ενώ γενικότερα η συγγένεια με τους νανοσωλήνες αυξάνεται ακολουθώντας την σειρά:

***μη πολικές αλειφατικές ενώσεις <μη πολικές αρωματικές<νιτροαρωματικές***

Η επίδραση των λειτουργικών ομάδων των οργανικών ρύπων στην διαδικασία προσρόφησης τους από νανοσωλήνες εξαρτάται από τον τύπο, τον αριθμό και τη θέση λειτουργικών ομάδων στα οργανικά μόρια. Η υποκατεστημένη ομάδα σε μια δεδομένη θέση μεταβάλλει την συγγένεια προσρόφησης της ανιλίνης και φαινόλης σε CNTs με την ακόλουθη σειρά:

***νίτρο ομάδα> ομάδα χλωριούχου> μεθυλική ομάδα***

Επιπλέον, βασικά χαρακτηριστικά της προσρόφησης οργανικών ενώσεων σε νανοσωλήνες είναι η ετερογένεια προσρόφησης και το φαινόμενο της υστέρησης. Ο πρώτος λόγος εμφάνισης ετερογένειας είναι η ύπαρξη προσροφητικών θέσεων με υψηλή ενέργεια σε περιοχές με επιφανειακές ατέλειες, λειτουργικές ομάδες καθώς και σε ενδιάμεσες περιοχές και αυλακώσεις στην περίπτωση δέσμης νανοσωλήνων. Ο δεύτερος λόγος εμφάνισης ετερογένειας είναι η

επιφανειακή και τριχοειδής συμπύκνωση προσροφήματος (άεριο ή υγρό) στην προσροφητική επιφάνεια. Η υστέρηση χαρακτηρίζεται ως η απόκλιση μεταξύ των καμπυλών εκρόφησης και ρόφησης και προκύπτει κυρίως λόγω της τριχοειδούς συμπύκνωσης, της αλλαγής ή αναδιοργάνωσης της δομής του προσροφητή μετά την προσρόφηση. Σε περιπτώσεις που εξετάστηκε η προσρόφηση χημικών ουσιών με βενζολικό δακτύλιο σε νανοσωλήνες άνθρακα, εμφανίστηκε το φαινόμενο υστέρησης, λόγω ισχυρής σύζευξης μεταξύ του βενζολικού δακτυλίου και της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα.

Συνεπώς, γίνεται κατανοητό ότι κατά τη διάρκεια της προσρόφησης διαφορετικοί μηχανισμοί δρουν ταυτόχρονα μεταξύ των οργανικών ενώσεων και των CNTs, όπως υδρόφοβες αντιδράσεις, π-π δεσμοί, ηλεκτροστατικές δυνάμεις και δεσμοί υδρογόνου. Όπως συνεπάγεται και από την παραπάνω ανάλυση, ο επικρατέστερος μηχανισμός προσρόφησης μεταβάλλεται ανάλογα τον τύπο της οργανικής ένωσης (όπως πολικές ή μη), με αποτέλεσμα οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα να μην είναι όμοιες για κάθε περίπτωση.

Πειραματικές μελέτες έχουν διεξαχθεί με σκοπό την αποσαφήνιση και κατανόηση του μηχανισμού απορρόφησης των πολικών αρωματικών ενώσεων σε CNTs καθώς και τον τρόπο επιρροής και το ποσοστό συνεισφοράς της αρωματικής δομής και της υποκατάστασης με υδροξύλιο στην διεργασία της προσρόφησης. Γενικά, η παρουσία p ηλεκτρονίων στην επιφάνεια των CNTs οδηγούν σε ισχυρή π-π σύζευξη μεταξύ αρωματικών ρύπων και της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα. Μέσω πολυάριθμων μελετών εξομοίωσης, διαπιστώθηκε ότι οι π-π δεσμοί μεταξύ νανοσωλήνων και αρωματικών ενώσεων αυξήθηκαν με αύξηση του αριθμού υποκατάστασης, δηλαδή με την αύξηση των αρωματικών δακτυλίων των συγκεκριμένων ενώσεων. Επίσης, με -OH υποκατάσταση ενισχύθηκε η προσροφητική συγγένεια των ενώσεων αυτών σε νανοσωλήνες. Οι Yan et al. (2008) μελετώντας την προσρόφηση και την εκρόφηση της ατραζίνης σε νανοσωλήνες άνθρακα σε υδατικά διαλύματα παρατήρησαν ότι η προσρόφηση περιγράφεται ικανοποιητικά από το μοντέλο προσρόφησης του Freundlich, του Langmuir και των Polanyi-Manes και ότι η αντίδραση ήταν αυθόρμητη και εξώθερμη.

#### *4.3 Προσρόφηση ραδιενεργών υλικών σε νανοσωλήνες άνθρακα*

Η μείωση της διαθεσιμότητας των ραδιενεργών υλικών από απόβλητα με χρήση CNTs ως προσροφητικά μέσα βρίσκεται ακόμα σε πρώιμα στάδια. Πειραματικά, κατά την μελέτη της ικανότητας προσρόφησης των ραδιονουκλιδίων  $^{152+154}\text{Eu}$  (Ευρώπιο) και  $^{243}\text{Am}$  (Αμερίκιο) από



MWCNTs σε υδατικά διαλύματα, διαπιστώθηκε ότι ο κύριος μηχανισμός που ελέγχει την προσρόφηση είναι η χημική ρόφηση και η ανάπτυξη ισχυρών επιφανειακών συμπλόκων.

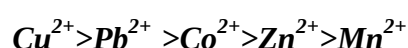
Αρχικά η προσρόφηση πραγματοποιείται στις εξωτερικές επιφάνειες των MWCNTs και στη συνέχεια στις εσωτερικές επιφάνειες της δομής του. Ο χρόνος προσρόφησης θεωρείται ως κύρια παράμετρος που επηρεάζει την διαδικασία προσρόφησης.

Η εκρόφηση των προσροφημένων ραδιονουκλιδίων από τις εσωτερικές επιφάνειες δεν είναι εύκολο να πραγματοποιηθεί, με αποτέλεσμα οι MWCNTs να θεωρούνται ως ένα σταθερό προσροφητικό μέσο που μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στη διαχείριση των ραδιενεργών αποβλήτων.

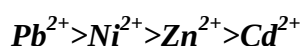
Κατά την διερεύνηση της ικανότητας προσρόφησης του Sr και του Eu από τροποποιημένους MWCNTs, παρατηρήθηκε αύξηση προσρόφησης με αύξηση του pH του διαλύματος, και μείωση αυτής κατά την αύξηση της ιοντικής ισχύος (Chen et al., (2008)). Επίσης, παρατήρησαν ότι οι πιο σημαντικές θέσεις προσρόφησης των τροποποιημένων MWCNTs βρίσκονται στις καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες.

#### 4.4 Προσρόφηση μετάλλων σε νανοσωλήνες άνθρακα

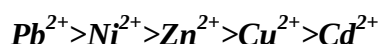
Τα περισσότερα ερευνητικά δεδομένα συγκλίνουν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν υψηλή ικανότητα προσρόφησης βαρέων μετάλλων, μετά από πειράματα που έγιναν σε υδατικά διαλύματα. Βάση των Stafiej και Pyrzynska (2007), η ικανότητα προσρόφησης των CNTs σε pH 9 ακολουθεί την εξής σειρά:



Αντίστοιχα, οι Ruparelia et al. (2008) διαπίστωσαν ότι η προσρόφηση των CNTs αυξάνεται σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά:



Οι Rao et al. (2007), χρησιμοποίησαν τροποποιημένους CNTs και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η προσροφητική ικανότητα είναι:



Με δεδομένο ότι η ιοντική ακτίνα των μετάλλων είναι:

$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) (1.19\text{\AA}) > \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) (0.97\text{\AA}) > \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) (0.74\text{\AA}) > \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) (0.72\text{\AA}) > \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) (0.69\text{\AA})$ , διαπιστώνεται ότι η προσρόφηση δεν εξαρτάται από την ιοντική ακτίνα των μεταλλικών ιόντων, αλλά από τις ιδιότητες των CNTs (Ren et al., 2011).

Για την ακρίβεια, έχει παρατηρηθεί πως η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων σε CNTs εξαρτάται κυρίως από τη συμπλοκοποίηση μεταξύ των ιόντων μετάλλου και των υδρόφιλων λειτουργικών ομάδων των CNTs (Rao et al., 2007). Συνεπώς, η επιφανειακή υποκατάσταση σε CNTs είναι ευνοϊκή για την απορρόφηση των μεταλλικών ιόντων. Σε μελέτη του 2010 αναφέρεται ότι η επιφανειακή οξείδωση των CNTs ενίσχυσε την προσρόφηση των ιόντων ψευδαργύρου και καδμίου από υδατικά διαλύματα. Χρησιμοποιώντας δύο θέσεων μοντελοποίηση ισόθερμης προσρόφησης Langmuir, διαπιστώθηκε ότι οι καρβοξυλικές περιοχές των ατόμων άνθρακα των CNTs ήταν πάνω από 20 φορές πιο ενεργητικές για πρόσληψη Zn (II) από τις μη οξειδωμένες περιοχές άνθρακα (Cho et al., 2010).

Μια άλλη άμεση συνέπεια της τροποποίησης επιφανείας των CNTs με υδρόφιλες ομάδες είναι η βελτίωση της διασποράς CNT σε υδατικά μέσα. Σε δημοσιευμένη μελέτη, αναφέρεται ότι ομάδες υδροξυλίου (OH-) και καρβοξυλομάδες (-COOH) σε CNTs μπορούν να καθορίσουν την κατάσταση συσσωμάτωσης και να δημιουργήσουν προσιτές περιοχές για την απορρόφηση του χαλκού. Οι επιφανειακά ενεργοποιημένοι CNTs είχαν μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης για το χαλκό από ότι οι μη τροποποιημένοι CNTs (Rosenzweig et al., 2013).

Ωστόσο, πέραν του φαινομένου της συμπλοκοποίησης, η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων από CNTs εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως: την αρχική συγκέντρωση του ιόντος στο διάλυμα ισορροπίας, την ιοντική ισχύ του ηλεκτρολύτη, τη θερμοκρασία, το χρόνο εξισορρόπησης του ιόντος, το pH του διαλύματος, την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, τις ιδιότητες της επιφάνειας προσρόφησης των CNTs, καθώς και την παρουσία ή μη ενεργών ομάδων. Οι Xu et al. (2008) υποστηρίζουν ότι η προσρόφηση του Pb από τροποποιημένους MWCNTs εξαρτάται από τις τιμές του pH και δεν επηρεάζεται από την ιοντική ισχύ και την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων.

Παρόλο που ο μηχανισμός προσρόφησης των βαρέων μετάλλων από CNTs ή από τροποποιημένους CNTs δεν έχει απόλυτα κατανοηθεί, οι έρευνες συγκλίνουν στη θέση ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο προσροφητικό μέσο που θα μπορούσε να έχει πολλές εφαρμογές στην απορρύπανση υδάτων και εδαφών στο εγγύς μέλλον.

#### 4.5 Επίδραση προσθήκης οργανικής ύλης σε αιώρημα νανοσωλήνων άνθρακα

Η αστάθεια των αιωρημάτων νανοσωλήνων άνθρακα, λόγω της υδροφοβικότητάς τους, θα μπορούσε να περιοριστεί στην υδατική φάση, μέσω προσθήκης φυσικής οργανικής ύλης (NOM) ή διαλυμένης οργανικής ύλης (DOM).

Η NOM παράγεται κυρίως από την αποσύνθεση των φυτικών και ζωικών καταλοίπων και θα μπορούσε να παράσχει στερικά και ηλεκτροστατικά σταθερές επιφάνειες, μετά από προσρόφηση σε MWCNTs. Αντίστοιχα, μορφές διαλυμένης οργανικής ύλης όπως χουμικό οξύ (HA) και ταννικό οξύ (TA) μπορούν να προσροφούνται επί μεμονωμένων CNTs, προκαλώντας μεταβολή των επιφανειακών φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων και ενισχύοντας με τον τρόπο αυτό την σταθερότητα των αιωρημάτων τους. Η σταθερότητα αυξάνεται λόγω αύξησης της στερεοχημικής απώθησης και μείωσης των δυνάμεων Van der Waals, οι οποίες ενισχύουν τη συσσωμάτωση μεταξύ των σωματιδίων. Οι Lin και Xing, χρησιμοποιώντας TA ως υποκατάστατο του DOM, πρότειναν ένα μοντέλο προσρόφηση σε δύο στάδια για να απεικονίσουν την αλληλεπίδραση μεταξύ CNTs και ταννικού οξέος.

Το ταννικό οξύ αρχικά συνδέθηκε με άνθρακες των αρωματικών δακτυλίων της επιφάνειας των νανοσωλήνων, μέσω π-π αλληλεπιδράσεων, μέχρις ότου να σχηματισθεί μονοστοιβάδα TA. Στη συνέχεια, το διαλυμένο TA προσροφήθηκε περαιτέρω, με δεσμούς υδρογόνου και άλλες πολικές αλληλεπιδράσεις. Παρατηρήθηκε, ότι η ποσότητα ταννικού οξέος που είχε προσροφηθεί αύξησε την απώθηση μεταξύ των επιμέρους CNTs, με αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση των CNTs μεγάλης διαμέτρου σε διαλύματα ταννικού οξέος.

Ωστόσο, υποστηρίζεται πως η επίδραση της φυσικής οργανικής ύλης (NOM) στην προσρόφηση σύνθετων οργανικών ενώσεων από CNTs πρόκειται για μια εναλλαγή μεταξύ δύο αντίθετων αποτελεσμάτων. Ενώ παρατηρείται αύξηση των θέσεων απορρόφησης, οφειλόμενη στην καλύτερη διασπορά των CNTs, με την παρουσία του NOM (Hyung et al., 2007; Lin and Xing, 2008β.) μπορεί να προκληθεί ταυτόχρονη μείωση των θέσεων προσρόφησης, λόγω ανταγωνισμού ή / και απόφραξης από NOM (Wang et al., 2008; Wang et al., 2009) .

#### 4.6 Σύγκριση μεταξύ προσροφητικής ικανότητας νανοσωλήνων και ενεργού άνθρακα

Από την άποψη της κινητικής προσρόφησης, η διατεταγμένη πορώδης δομή των CNTs διευκολύνει τη διάχυση των ρύπων στις περιοχές προσρόφησης (Lu et al., 2005). Αυτό μπορεί γίνει κατανοητό μέσω σύγκρισης με ενεργό άνθρακα [AC](#). Ο ενεργός άνθρακας είναι συνήθως πλούσιος σε μικροπόρους, οι οποίοι μερικές φορές δεν είναι διαθέσιμοι για την πρόσβαση των σχετικά μεγάλων οργανικών μορίων.

Οι Ji et al. (2009) ερεύνησαν την προσρόφηση τετρακυκλίνης σε CNTs, γραφίτη και AC και διαπίστωσαν ότι, μετά από κανονικοποίηση ως προς την επιφάνεια του προσροφητή, η προσρόφηση αυξήθηκε με την σειρά:

$$\text{SWNT} > \text{MWNT} >> \text{AC}$$

Η ασθενέστερη απορρόφηση της τετρακυκλίνης σε AC έδειξε ότι συγγένεια προσρόφησης επηρεάστηκε σε μεγάλο βαθμό από τη δυνατότητα πρόσβασης στις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Η εξαιρετικά ισχυρή προσρόφηση τετρακυκλίνης σε CNTs μπορεί να αποδοθεί στις ισχυρές προσροφητικές αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις Van der Waals, π-π EDA αλληλεπιδράσεων, δεσμών κατιόντος-π) με την γραφική επιφάνεια των CNTs. Από κινητική σκοπιά, Lu et al. (2005) μελέτησαν την προσρόφηση τριαλογονομεθάνιων σε CNTs και ενεργοποιημένο άνθρακα σε σκόνη ([PAC](#)). Στους CNTs επιτεύχθηκε ισορροπία προσρόφησης πολύ πιο γρήγορα από ότι στο PAC και αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τις διαφορετικές πορώδεις δομές των CNTs και PAC. Πιο συγκεκριμένα, ο ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης διαθέτει περισσότερους μικροπόρους στην εξωτερική επιφάνεια από τους οποίους τα τριαλογονομεθάνια πρέπει να περάσουν ώστε να εισέλθουν προς τους εσωτερικούς πόρους, ούτως ώστε να επιτευχθεί ισορροπία. Αντίθετα, η πιο ομοιόμορφη δομή των πόρων των CNTs ήταν επωφελής για την διάχυση των ρύπων προς το εσωτερικό των πόρων. Οι Zhang et al. (2012), εξέτασαν την κινητική προσρόφησης φαινανθρενίου και διφαινυλίων σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα ([GAC](#)) και CNTs. Τοποθέτηση των κινητικών δεδομένων σε μοντέλο διάχυσης ενδο-σωματιδίου έδειξε ότι η εξωτερική μεταφορά μάζας έλεγχε την προσρόφηση της οργανικής ένωσης στους CNTs, ενώ η ενδοσωματιδιακή διάχυση κυριάρχησε στην προσρόφηση των οργανικών ενώσεων σε AC (Zhang et al. 2012). Ως εκ τούτου, σε καλά συστήματα πλήρους μίξης, τα πλεονεκτήματα των CNTs υπερτερούν έναντι αυτών του AC από την άποψη της κινητικής προσρόφησης.

Με τον αριθμό των προαναφερθέντων πλεονεκτημάτων (ισχυρότερη αλληλεπίδραση χημικών ενώσεων-νανοσωλήνων, προσαρμοσμένη χημεία της επιφάνειας, ταχείς ρυθμούς ισορροπίας, και υψηλή ικανότητα ρόφησης), οι CNTs θεωρήθηκαν ως ανώτερη ροφητές για ένα ευρύ φάσμα οργανικών χημικών ουσιών και ανόργανων μουντών από το συμβατικό AC.

Ωστόσο, για την πρακτική εφαρμογή στην επεξεργασία του νερού, το μικρό μέγεθος των σωματιδίων των CNTs αναμένεται να προκαλέσει υπερβολική πτώση πίεσης, με αποτέλεσμα η ανάκτηση των χρησιμοποιημένων CNTs είναι μια πραγματική πρόκληση. Η μακροσκοπική χειραγώγηση των CNTs μέσω κατάλληλων μεθόδων παρέχει σημαντική πρωτοποριακή ανακάλυψη για αυτό το εμπόδιο. Οι Maggini et al. (2013) συνέθεσαν ένα προσροφητικό, με

επικάλυψη μαγνητικών CNT με πολυ-βινυλοπυριδίνη, το οποίο επέδειξε εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης διασθενών μετάλλων από το νερό και το εξαντλημένο υλικό μπόρεσε να διαχωριστεί με τη χρήση μαγνητικού πεδίου και αναγεννήθηκε με κατεργασία οξέος.

#### *4.7 Δυνητικοί κίνδυνοι από τη χρήση των CNTs*

Η μηχανική ευελιξία και ευρωστία, η θερμική σταθερότητα και αντοχή σε σκληρό περιβάλλον αναδεικνύουν τις εξαιρετικές δυνατότητες εφαρμογής των CNTs στην επεξεργασία του νερού ως ανώτερης μορφής προσροφητικά, αποτελώντας την δεύτερη γενιά των ανθρακούχων προσροφητικών υλικών μετά τον ενεργό άνθρακα.

Ωστόσο, υπάρχουν πολλές πτυχές που πρέπει να αξιολογηθούν με σύνεση πριν από την πραγματική εφαρμογή σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού, συμπεριλαμβανομένου του κόστους επαναχρησιμοποίησης και τη δυνατότητα της διαρροής στο περιβάλλον.

Η χρήση των CNTs και άλλων νανοϋλικών σε βιοτικά και αβιοτικά περιβάλλοντα είναι πιθανό να εμπεριέχει δυνητικούς κινδύνους για το περιβάλλον και τους εδαφικούς και υδάτινους πόρους. Από διάφορες μελέτες έχει παρατηρηθεί ότι σε υδάτινα περιβάλλοντα, οι παρθένοι και οι ενεργοποιημένοι CNTs έχουν διαφορετική συμπεριφορά διασποράς, που οδηγούν δυνητικά σε διαφορετικούς κινδύνους για τους υδρόβιους οργανισμούς. Οι Cheng et al. (2007) υποστηρίζουν ότι οι CNTs δύνανται να επηρεάσουν αρνητικά τους υδρόβιους οργανισμούς. Αντίθετα, οι Li et al. (2013), μελετώντας τη βιοσυσσώρευση των MWNCTs σε γαιοσκώληκες, παρατήρησαν χαμηλό συντελεστή βιοσυσσώρευσης, της τάξεως των  $0.015 \pm 0.004$ , διαπιστώνοντας ότι η παρουσία των MWNCTs δεν επηρεάζει αρνητικά την ανάπτυξη του πληθυσμού. Τα παραπάνω συγκλίνουν με αποτελέσματα και άλλων οικοτοξικολογικών δοκιμών που υποδεικνύουν ότι οι υδρόβιοι οργανισμοί γενικά είναι πιο ευαίσθητοι από χερσαίους οργανισμούς. Επίσης, τα ασπόνδυλα αποδείχτηκαν πιο ευαίσθητα από τα σπονδυλωτά. Ωστόσο, η τοξικότητα των CNT εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως τις συνθήκες έκθεσης, το μοντέλο οργανισμού, το είδος του νανοσωλήνα καθώς και την κατάσταση διασποράς και συγκέντρωσης των νανοσωλήνων. Υποστηρίζεται ότι οι μονού τοιχώματος CNT είναι πιο τοξικοί από νανοσωλήνες διπλών ή πολλαπλών τοιχώματα. Συνεπώς, απαιτείται ακόμα αρκετή έρευνα για την κατανόηση του τρόπου που τα συγκεκριμένα υλικά επηρεάζουν τους οργανισμούς και τις βιολογικές διεργασίες τους.

## *5. Φορμαλδεΰδη*

### *5.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες*

Στην παρούσα μελέτη, εξετάστηκε η αλληλεπίδραση διαλύματος φορμαλδεΰδης με νανοσωλήνες άνθρακα και χαλαζιακή άμμο. Η μεθανάλη ([IUPAC](#) name) ή φορμαλδεΰδη (CAS NO 50-00-00) είναι οργανική χημική ένωση, που περιέχει άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο, με μοριακό τύπο  $\text{CH}_2\text{O}$ , ενώ παριστάνεται συχνά και με τον τύπο  $\text{HCHO}$ . Το εμπειρικό της όνομα, “φορμαλδεΰδη”, προέρχεται από τη σχέση της με το μεθανικό οξύ, του οποίου η εμπειρική ονομασία είναι “φορμικό οξύ”. Πρόκειται για την απλούστερη μεταξύ της κατηγορίας των αλειφατικών αλδεϋδων<sup>8</sup> με μοριακό βάρος 30.03 g/mol.

Η χημικά καθαρή μεθανάλη, σε πρότυπες συνθήκες, δηλαδή θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, είναι άχρωμο, πολύ δραστικό και εξαιρετικά εύφλεκτο αέριο, με χαρακτηριστική έντονη, ερεθιστική οσμή. Σε περίπτωση που η ποσοστιαία κατ’όγκο (% v/v) συγκέντρωση της φορμαλδεΰδης στον αέρα ανέλθει στο 7,75%, η θερμοκρασία περιβάλλοντος σε 60°C και απουσία υγρασίας, η ένωση σχηματίζει εκρηκτικά μείγματα στον αέρα ή ακόμα και πυρκαγιά όταν εκτίθεται σε φλόγα. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 150°C, η αέρια φορμαλδεΰδη αποσυντίθεται σε μεθανόλη και μονοξείδιο του άνθρακα ([IPCS](#), 1989). Επίσης, υποβάλλεται άμεσα σε πολυμερισμό. Τα προϊόντα του πολυμερισμού της φορμαλδεΰδης, καθώς επίσης και άλλα προϊόντα που περιέχουν πολυμερή φορμαλδεΰδης, κατά την υπερθέρμανση αποσυντίθενται, απελευθερώνοντας σημαντικές ποσότητες αέριας φορμαλδεΰδης.

Για παράδειγμα, η παραφορμαλδεΰδη είναι ένα στερεό πολυμερές της φορμαλδεΰδης, το οποίο παράγει αέριο φορμαλδεΰδης, όταν αποπολυμερίζεται με θέρμανση στους 232 έως 246°C και αντιδρά με την υγρασία του αέρα.

Η φορμαλδεΰδη είναι αέριο εύκολα διαλυτό στο νερό, το αλκοόλ, και άλλους πολικούς διαλύτες με αποτέλεσμα κατά την διάλυσή της στο νερό, το ποσοστό που παραμένει μη ενυδατωμένο να είναι μικρότερο από 0.1% . Οι κύριες μορφές εμφάνισής της στην υδατική φάση είναι μεθυλενογλυκόλη ( $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ ) ή πολυοξυμεθυλένιο (Priha et al., 1996). Επίσης, η φορμαλδεΰδη είναι μια αντιδραστική αλδεΰδη που υφίσταται μια σειρά από αντιδράσεις αυτο-σύνδεσης. Για παράδειγμα, σε συγκεντρώσεις πάνω από 30% το πολυμερές καθιζάνει. Τα χημικά είδη που παράγονται κατά την ένωση της φορμαλδεΰδης με το νερό μπορεί να έχουν διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες της καθαρής μονομοριακής ουσίας. Αυτές οι ενώσεις τείνουν να είναι πιο διαδεδομένες σε υψηλότερες συγκεντρώσεις της φορμαλδεΰδης. Ως εκ τούτου, οι ιδιότητες που εμφανίζονται σε διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων φορμαλδεΰδης μπορεί να μην είναι αντιπροσωπευτικές για διαλύματα περισσότερο αραιών συγκεντρώσεων.

<sup>8</sup> Οι αλειφατικές αλδεΰδες δεν περιέχουν δακτύλιο στην ανθρακική τους αλυσίδα

Αναφορικά με την χημική αλληλεπίδραση της συγκεκριμένης ουσίας, έχει παρατηρηθεί ότι, υπό ορισμένες συνθήκες, η φορμαλδεΰδη μπορεί να αντιδράσει με υποχλωριώδη ρίζα ( $\text{ClO}^-$ ), και άλλες χημικές ουσίες που περιέχουν χλώριο, σχηματίζοντας δι-(χλωρομεθυλ)αιθέρα, μια γνωστή καρκινογόνο ουσία συνδεδεμένη με καρκίνο του πνεύμονα. Ως εκ τούτου, κατά την χρήση της φορμαλδεΰδης ως υποκαπνιστικό/απολυμαντικό θα πρέπει να απομακρύνονται από τις αίθουσες και τα γραφεία ενώσεις που περιέχουν χλώριο.

Αξίζει να αναφερθεί ότι φορμαλδεΰδη σε καθαρή μορφή δεν είναι διαθέσιμη στο εμπόριο. Αντίθετα, διατίθεται κυρίως ως υδατικό διάλυμα καθαρότητας 37% έως 54% (κατά βάρος), που είναι γνωστό ως φορμαλίνη. Επίσης, για να μειωθεί ο εγγενής πολυμερισμός της φορμαλδεΰδης στα εμπορικά υδατικά διαλύματα, σταθεροποιητές, όπως είναι η μεθανόλη και διάφορα παράγωγα αμίνης, προστίθενται στα διαλύματα αυτά ([IPCS](#), 2002,; [IARC](#), 1995).

Οι συγκεντρώσεις μεθανόλης μπορεί να φθάσουν το 15% w/w, ενώ οι συγκεντρώσεις των άλλων σταθεροποιητών μπορεί να είναι της τάξης των μερικών εκατοντάδων mg/mL ([IPCS](#), 1989). Ωστόσο, η φορμαλδεΰδη διατίθεται στην αγορά και σε στερεά μορφή, όπως τριοξάνιο ( $\text{CH}_2\text{O}$ )<sub>3</sub> και πολυμερές παραφορμαλδεΰδη, με 8 έως 100 μονάδες φορμαλδεΰδης ([IPCS](#), 2002; [IARC](#), 1995).

### 5.2 Πηγές εκπομπής και εμπορικές χρήσεις φορμαλδεΰδης



Η φορμαλδεΐδη παράγεται τόσο από ανθρωπογενείς όσο και φυσικές πηγές. Οι διεργασίες καύσης ευθύνονται, άμεσα ή έμμεσα, για το μεγαλύτερο μέρος της φορμαλδεΐδης που εισέρχεται στο περιβάλλον. Άμεσες πηγές καύσης περιλαμβάνουν σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, αποτεφρωτήρες, διυλιστήρια, σόμπες ξύλου, θερμάστρες κηροζίνης, και τα τσιγάρα. Παράλληλα, η φορμαλδεΐδη παράγεται έμμεσα από φωτοχημική οξείδωση των υδρογονανθράκων ή άλλων πρόδρομων ουσιών φορμαλδεΐδης που εκλύονται από διεργασίες καύσης (NRC, 1981).



**Εικόνα 5.2.1: Σημεία εκπομπής φορμαλδεΐδης**

Πηγή: <https://coconutcreamcare.com/2014/09/28/1860/>

Κατά τη διάρκεια των επεισοδίων αιθαλομίχλης, η έμμεση παραγωγή φορμαλδεΐδης μπορεί να είναι μεγαλύτερη από την παραγόμενη ποσότητα την εν λόγω ουσίας από άμεσες εκπομπές (Fishbein, 1992). Η οξείδωση του μεθανίου είναι η κυρίαρχη πηγή της φορμαλδεΐδης σε περιοχές απομακρυσμένες από τις εκπομπές υδρογονανθράκων (Staffelbach et al., 1991). Επιπλέον, φυσικές πηγές φορμαλδεΐδης περιλαμβάνουν δασικές πυρκαγιές, τα ζωικά απόβλητα και μικροβιακά προϊόντα των βιολογικών συστημάτων.

*Εικόνα 5.2.2: Αντικείμενα καθημερινής και οικιακής χρήσης που εμπεριέχουν φορμαλδεΐδη*

*Πηγή :<http://carpet.vidalondon.net/formaldehyde-uses-in-carpet/>*

Άλλες ανθρωπογενείς σημειακές πηγές απελευθέρωσης φορμαλδεΐδης στο περιβάλλον, θεωρούνται ο εξαερισμός αερίου από την παραγωγή φορμαλδεΐδης, καυσαέρια από κινητήρες ντίζελ, εκπομπές από τη χρήση της φορμαλδεΐδης σαν υποκαπνιστικό, απολυμαντικό του εδάφους, ταριχευτικό υγρό και παράγοντα βυρσοδεψίας, εκπομπές από ρητίνες σε μοριοσανίδες, κόντρα πλακέ, εκπομπές από βιομηχανία ρητινοκατεργασμένων υφάσματος και χαρτιού, απόβλητα φαρμακοβιομηχανίας, λύματα από την παραγωγή και τη χρήση της φορμαλδεΐδης στην κατασκευή των διαφόρων ρητινών και ως χημικό ενδιάμεσο καθώς και υγρών αποβλήτων από τη χρήση των ρητινών φορμαλδεΐδης (EPA 1976a; NRC 1981; Kleindienst et al., 1986; Vidal et al., 1999; Campos et al., 2003; Oliveira et al., 2004).

Κύρια βιομηχανική χρήση φορμαλδεΐδης, είναι στην παραγωγή ουρίας-φορμαλδεΐδης, φαινολικών ενώσεων, μελαμίνης, πενταερυθριτόλης, και ρητινών πολυακετάλης. Δεύτερη μεγαλύτερη χρήση του είναι στη βιομηχανική σύνθεση ενός αριθμού οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται επίσης σε καλλυντικά, τα μυκητοκτόνα, τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, και ταρίχευση υγρά (IPCS, 1989). Ως υγρό (συγκέντρωση 5%), η φορμαλδεΐδη είναι ένα αποτελεσματικό υγρό απολυμαντικό.

Βασικό μειονεκτήματα της φορμαλδεΐδης ως υποκαπνιστικό και απολυμαντικό είναι η μείωση της αποτελεσματικότητας καθαρισμού σε χαμηλές θερμοκρασίες καθώς και οι πολλές ανησυχίες αναφορικά με την τοξικότητα της συγκεκριμένης ένωσης.

### 5.3 Ταξινόμηση φορμαλδεΐδης βάσει διεθνούς νομοθεσίας και Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας

Η φορμαλδεΐδη πρόκειται για περιβαλλοντικά τοξική ουσία που προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία των ζωντανών οργανισμών, χωρίς ωστόσο σαφώς θεσπισμένα όρια, και είναι ένας από τους σημαντικότερους ρύπους που εκπέμπονται από τόσο βιομηχανικές και μη βιομηχανικές εγκαταστάσεις.




Το 1990 σε τροποποιήσεις του Clean Air Act<sup>9</sup>, το Κογκρέσο όρισε τη φορμαλδεΐδη ως τοξικό ατμοσφαιρικό ρύπο που υπόκεινται σε κανονιστική δράση και, ως εκ τούτου, ρυθμίζεται από τον Οργανισμό Προστασίας του Περιβάλλοντος ([EPA](#)). Η EPA εκτιμά επίσης, ότι η φορμαλδεΐδη είναι ένα από τα σημαντικότερα τοξικά συστατικά της αιθαλομίχλης. Άλλες πηγές αναφέρουν πως η φορμαλδεΐδη κατατάσσεται στην κορυφή της λίστας των 45 χημικών προϊόντων άμεσης προτεραιότητας που διαπιστωμένα επιφέρουν σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Oliveira et al., 2004).

Το 2006 βάσει έρευνας του Διεθνούς Κέντρου Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) και του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, η φορμαλδεΐδη ταξινομήθηκε, από επιτροπή εμπειρογνομόνων, ως πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο, λόγω ύπαρξης ισχυρών στοιχείων υποδείκνυαν αιτιώδη σύνδεση μεταξύ λευχαιμίας και έκθεσης σε φορμαλδεΐδη σε εργασιακά περιβάλλοντα.

Επίσης, πολλά στοιχεία φανέρωναν άμεση σύνδεση μεταξύ έκθεσης σε φορμαλδεΐδη και ρινοφαρυγγικού καρκίνου. Πιο συγκεκριμένα, κατά την διεξαγωγή πειραμάτων παρατηρήθηκε εμφάνιση κακοηθών νεοπλασμάτων (όγκων) στην αναπνευστική οδό εργαζομένων εκτιθέμενων σε φορμαλδεΐδη και ρινικών καρκινώματα πλακωδών κυττάρων σε αρουραίους και ποντίκια που εκτέθηκαν σε φορμαλδεΐδη μέσω εισπνοής σε δόσεις που προκαλούσαν ερεθισμό του ρινικού επιθηλίου (Swenberg et al., 1980 , Kerns et al., 1983). Επίσης η έκθεση σε φορμαλδεΐδη έχει συσχετιστεί με φλεγμονή και τοξικότητα της γαστρεντερικής οδού σε ενήλικες. Εν τέλει, το 2009, το [IARC](#) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η φορμαλδεΐδη προκαλεί λευχαιμία στους ανθρώπους.

---

<sup>9</sup> Ομοσπονδιακή νομοθεσία των Ηνωμένων Πολιτειών σχεδιασμένη για τον έλεγχο της ρύπανσης του αέρα σε εθνικό επίπεδο

Formaldehyde		
Index N°	605-001-00-5	
International Chemical Identification	Formaldehyde ...%	
EC No	200-001-8	
CAS No	50-00-0	
Classification CLP	Hazard Class and Category Code(s)	Hazard statement Code(s)
	Carc. 1B Muta. 2 Acute Tox. 3* Acute Tox. 3* Acute Tox. 3* Skin Corr. 1B Skin Sens. 1	H350 - May cause cancer by inhalation H341 - Suspected of causing genetic defects H301 - Toxic if swallowed H311 - Toxic in contact with skin H331 - Toxic if inhaled H314 - Causes severe skin burns and eye damage H317 - May cause an allergic skin reaction
Labelling CLP	Pictogram Code(s)	GHS 08  GHS 06  GSH 05 
	Signal Word	Dgr (Danger)
	Hazard statement Code(s)	H350 - May cause cancer by inhalation H341 - Suspected of causing genetic defects H301 - Toxic if swallowed H311 - Toxic in contact with skin H331 - Toxic if inhaled H314 - Causes severe skin burns and eye damage H317 - May cause an allergic skin reaction

Εικόνα 5.3.1: Κατάταξη και ταυτοποίηση φορμαλδεΐδης βάσει ευρωπαϊκού κανονισμού 605/2014

Πηγή: [http://www.eucia.eu/userfiles/files/20150107\\_New%20labelling%20for%20formaldehyde%20and%20styrene.pdf](http://www.eucia.eu/userfiles/files/20150107_New%20labelling%20for%20formaldehyde%20and%20styrene.pdf)

Αργότερα, βάσει ευρωπαϊκών δεδομένων και σύμφωνα με την 6η τροποποίηση του ευρωπαϊκού κανονισμού 605/2014, που αφορά στην ταξινόμηση, επισήμανση και συσκευασία χημικών ουσιών και μειγμάτων, η εναρμονισμένη ταξινόμηση για την φορμαλδεΐδη επανεξετάστηκε, με αποτέλεσμα να αναταξινομηθεί σε καρκινογόνο ουσία της κατηγορίας 1B καθώς και μεταλλαξιογόνο της κατηγορίας 2. Η ταξινόμηση βασίστηκε σε μεγάλο βαθμό σε στοιχεία που λήφθηκαν από πειραματόζωα (τροκτικά) και ο παραπάνω χαρακτηρισμός επιβεβαιώνει τα προηγούμενα αποτελέσματα, που υποδείκνυαν πως η συγκεκριμένη ουσία επιφέρει καρκίνο σε ζώα και ενδέχεται να επιφέρει τοξικές, αλλεργιογόνες και καρκινογόνες επιπτώσεις στον άνθρωπο σε περίπτωση κατάποσης, επαφής με το δέρμα και τα μάτια και εισπνοής αντίστοιχα (Moustafa et al., 2002; Weng et al., 2009).

Ο γενικός πληθυσμός εκτίθεται σε φορμαλδεΐδη κυρίως μέσω εισπνοής και οι καπνιστές λαμβάνουν περίπου 0.38 mg/ημέρα από αυτή την οδό (US NRC, 1980; IPCS, 1989). Οι άνθρωποι εκτίθενται σε φορμαλδεΐδη μέσω τροφίμων, όπου η ουσία αυτή χρησιμεύει ως συντηρητικό και από τη χρήση των καλλυντικών που περιέχουν φορμαλδεΐδη.

### 5.3.1 Ανεκτά όρια ημερήσιας πρόσληψης φορμαλδεΐδης

Βάσει των Καναδικών Οδηγιών του 1997 για το πόσιμο νερό, η ανεκτή ημερήσια πρόσληψη ([TDI](#)) φορμαλδεΰδης μπορεί να εξαχθεί διαιρώντας την τιμή επιπέδου φορμαλδεΰδης όπου δεν παρατηρούνται δυσμενείς επιδράσεις ([NOAEL](#)) σε ένα ζώο με έναν κατάλληλο συντελεστή αβεβαιότητας. Αναφορικά με την φορμαλδεΰδη, η τιμή TDI προκύπτει ως εξής:

$$TDI = \frac{15 \text{ mg}/(\text{kg σωματικού βάρους} \cdot d)}{100} = 0.15 \text{ mg}/(\text{Kg σωματικού βάρους} \cdot d)$$

όπου :

- 15 mg / kg σωματικού βάρους ανά ημέρα είναι το προτεινόμενο NOAEL όπως προέκυψε από μελέτη στην οποία ποντίκια κατανάλωναν πόσιμο νερό με φορμαλδεΰδη για δύο χρόνια. Η τιμή προέκυψε μελετώντας διάφορες επιδράσεις σε αρσενικούς αρουραίους, συμπεριλαμβανομένων παθολογικών αλλαγών στο στομάχι και μια αυξημένη συχνότητα εμφάνισης νεφρικής θηλώδους νέκρωσης,
- 100 είναι ο παράγοντας αβεβαιότητας ( $\times 10$  για διακύμανση εντός του ίδιου είδους  $\times 10$  για διαφοροποίηση μεταξύ των ειδών).

Δεδομένου ότι η φορμαλδεΰδη μεταβολίζεται γρήγορα στο σώμα, προκαλεί όγκους μόνο σε ζώα που εκτίθενται από εισπνοή σε υψηλές κυτταροτοξικές δόσεις, και καθώς δεν υπάρχουν σαφείς ενδείξεις καρκινογένεσης δια της στόματος πόσης, δεν χρησιμοποιήθηκε επιπλέον παράγοντας αβεβαιότητας.

Μια ενδεικτική τιμή για την ανεκτή παρουσία φορμαλδεΰδης σε πόσιμο νερό, αποκλειστικά για λόγους υγείας, μπορεί να προκύψει μέσω του προσδιορισμένου δείκτη [TDI](#) (ανεκτή ημερήσια πρόσληψη) ως εξής:

$$\frac{0.15 \text{ mg}/(\text{kg σωματικού βάρους} \cdot d) \times 70 \text{ kg} \times 0.05}{1.5 \text{ L}/d} = 0.35 \text{ mg}/\text{L}$$

όπου :

- 0.15 mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα είναι το TDI, όπως προέκυψε από τα προηγούμενα,
- 70 Kg είναι το μέσο βάρος ενός ενήλικα
- 5%, το ποσοστό της συνολικής ημερήσιας λαμβανόμενης δόσης φορμαλδεΰδης που βάσει έρευνας προέρχεται από το πόσιμο νερό (το 89% της καθημερινής λαμβανόμενης δόσης φορμαλδεΰδης θεωρείται ότι προέρχεται από το φαγητό και σε ποσοστό λιγότερο

από 2% προέρχεται από το νερό. Συνεπώς, η τιμή 0.05 για το πόσιμο νερό θεωρείται αντιπροσωπευτική.)

- 1.5 L/d είναι η μέση ημερήσια κατανάλωση πόσιμου νερό από έναν ενήλικα.

Άρα, μια ενδεικτική τιμή ανεκτής, για την διασφάλιση της δημόσιας υγείας, ημερήσιας πρόσληψης φορμαλδεΐδης από το πόσιμο νερό θα μπορούσε να είναι 0.35 mg / L (350 µg / L) . Ωστόσο, επειδή η συγκέντρωση αυτή είναι περίπου 25 φορές υψηλότερη από τις συγκεντρώσεις που εντοπίστηκαν από μετρήσεις σε παροχές πόσιμου νερού (1.2 έως 13 µg / L), δεν θεωρείται ως σήμερα απαραίτητη η θέσπιση ανώτατου αποδεκτού ορίου συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης σε πόσιμο νερό.

Επίσης λόγω της αποδεδειγμένης τοξικότητας της φορμαλδεΐδης, κατά την χρήση της ως υποκαπνιστικό έχει θεσπιστεί μέγιστο όριο έκθεσης ([MEL](#)) 2 ppm. Το ανώτατο αυτό όριο αναφέρεται σε βραχυπρόσθεσμη έκθεση ([STEL](#)). Επιπλέον, το όριο οσμής της ένωσης είναι 1 ppm, πολύ κοντά στο MEL. Συνεπώς, είναι υποχρεωτικό να εξασφαλιστεί μη υπέρβαση του μέγιστου ορίου έκθεσης και για τον λόγο αυτό, στο τέλος της διαδικασίας υποκαπνισμού, ο ατμός φορμαλδεΐδης πρέπει να εξαερίζεται προς την ατμόσφαιρα, για να μειωθεί η συγκέντρωση σε επίπεδα πρακτικώς κάτω από τη τιμή του ορίζει το MEL. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι ορισμένα άτομα δεν είναι σε θέση να ανιχνεύσει την παρουσία παρουσία φορμαλδεΐδης ακόμα και σε επίπεδα γύρω ή πάνω από το MEL, ως εκ τούτου δεν μπορούν να γνωρίζουν ότι είναι εκτεθειμένοι, εκτός εάν χρησιμοποιείται μία κατάλληλη διάταξη ελέγχου. Ο Οργανισμός Υγιεινής και Ασφάλειας σε Χώρους Εργασίας συνιστά όριο έκθεσης ανά ώρα εργασίας και συνολική διάρκεια έκθεσης οκτώ ώρες 0.75 ppm.

#### 5.4 Παρουσία και τύχη φορμαλδεΐδης σε αέρα έδαφος και νερό

Όπως γίνεται κατανοητό από τα παραπάνω, η φορμαλδεΐδη απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα σε μεγάλες ποσότητες και σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα από την οξείδωση των υδρογονανθράκων. Ωστόσο, η είσοδος αντισταθμίζεται από διάφορες διαδρομές απομάκρυνσης (Howard, 1989) κύριες μεταξύ των οποίων θεωρούνται η άμεση φωτόλυση και οξείδωση από ρίζες υδροξυλίου με με απώτερο σχηματισμό μυρμηκικού οξέος.

Συγκεκριμένα, η φορμαλδεΐδη απορροφά την υπεριώδη (UV) ακτινοβολία σε μήκη κύματος μεγαλύτερα ή ίσα από 360 nm με αποτέλεσμα να φωτολύεται από την ηλιακή ακτινοβολία, με χρόνο ημιζωής 6 ωρών (Su et al., 1979). Επίσης, λόγω υψηλής διαλυτότητας, μεταφέρεται στη

βροχή και μέσω αυτής στα επιφανειακά ύδατα. Συγκεκριμένα, έχει προβλεφθεί ότι η ημίσεια ζωή ξηρής εναπόθεση και υγρής απομάκρυνσης της φορμαλδεΰδης αναμένεται να είναι 19 και 50 ώρες αντίστοιχα (Lowe et al., 1980).

Στο νερό, η φορμαλδεΰδη απελευθερώνεται από τις απορρίψεις τόσο επεξεργασμένων και μη επεξεργασμένων βιομηχανικών αποβλήτων (από την παραγωγή χημικών, πετρελαίου και άνθρακα) και από την παραγωγή και τη χρήση ρητινών που περιέχουν φορμαλδεΰδη.

Σχηματισμός φορμαλδεΰδης στο θαλασσινό νερό, προκύπτει μέσω φωτοχημικών διεργασιών ωστόσο, η διαδικασία αυτή θεωρείται, βάσει υπολογισμών, μικρή πηγή φορμαλδεΰδης στη θάλασσα. Επιπλέον, σε αγροτικές και κτηνοτροφικές περιοχές, μεγάλα ποσά φορμαλδεΰδης χρησιμοποιούνται για την απολύμανση του εδάφους με αποτέλεσμα ένα μέρος της περίσσειας να περνά στα υπόγεια ύδατα. Συνεπώς, ως κύρια πηγή διοχέτευσης φορμαλδεΰδης σε υδάτινους αποδέκτες θεωρούνται επιφανειακές απορροές γεωργικών, κτηνοτροφικών και βιομηχανικών αποβλήτων και δημοσίων έργων επεξεργασίας.

Η παρουσία της στο πόσιμο νερό, προέρχεται κυρίως από την οξείδωση φυσικών οργανικών (χουμικά) ουσιών κατά τη διάρκεια του οζονισμού (Glaze et al., 1989) και της χλωρίωσης (Becher et al., 1992). Από πειράματα φυτοσυσσώρευσης, που διεξήχθησαν σε τρεις πλήρους κλίμακας εγκαταστάσεις επεξεργασίας πόσιμου νερού και ένα πιλοτικό εργοστάσιο, βρέθηκε ότι η θεραπεία με όζον είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή μετρήσιμων επιπέδων φορμαλδεΰδης, τα οποία ανιχνεύτηκαν σε όλα τα φυτά που μελετήθηκαν (Glaze et al., 1989). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις φορμαλδεΰδης που έχουν εντοπιστεί σε πόσιμο νερό που έχει υποστεί οζόνωση ανέρχονται σε 30  $\mu\text{g/L}$ , ενώ δεν έχουν βρεθεί συγκεντρώσεις  $>50\mu\text{g/L}$  σε τριτοβάθμια επεξεργασμένο νερό με όζον (Krasner et al., 1989; Tomkins et al., 1989). Επίσης, υπάρχει δυνατότητα για απελευθέρωση της φορμαλδεΰδης σε επιφανειακό και υπόγειο νερό από τις περιοχές των επικίνδυνων αποβλήτων καθώς και από στραγγίσματα πλαστικών εξαρτημάτων που περιέχουν πολυακετάλη (IPCS, 2002)

Έως σήμερα, δεν παρέχονται βιβλιογραφικά δεδομένα σχετικά με την τύχη και την μεταφορά της φορμαλδεΰδης σε υπόγεια ύδατα. Με βάση την σταθερά του νόμου του Henry για τη φορμαλδεΰδη ( $3.27 \times 10^{-7} \text{ (atm} \cdot \text{m}^3)/\text{mol}$ ), λόγω της μεγάλης διαλυτότητας της, δεν αναμένεται η πτητικότητα από το νερό να είναι σημαντική (Lyman, 1982). Επίσης, μικρή απορρόφηση της ένωσης αυτής σε ιζημάτα θα αναμενόταν να συμβεί. Ωστόσο, ο χαμηλός συντελεστής κατανομής

οκτανόλης / νερού ( $\log K_{ow} = 0.35$ ) (SRC, 1995b) υποδεικνύει χαμηλή προσρόφηση στο έδαφος. Ωστόσο, δεν υπάρχουν πληροφορίες σχετικά με την απορρόφηση της φορμαλδεΰδης στο έδαφος (Howard, 1989). Παρόλα αυτά, χρησιμοποιώντας το  $\log K_{ow}=0.35$ , ένα  $\log K_{oc}$  των 1.57 μπορεί να υπολογιστεί (Lyman, 1982). Αυτή η τιμή του  $\log K_{oc}$  προτείνει αυξημένη κινητικότητα και δυναμικό έκπλυσης της φορμαλδεΰδης στο έδαφος (Swann et al., 1983). Επίσης, έχει παρατηρηθεί σε μεγάλες συγκεντρώσεις σημαντική προσρόφηση αέριας φορμαλδεΰδης σε ορυκτή άργιλο, γεγονός σημαντικό για την χρήση της ως απολυμαντικό εδάφους (De and Chandra, 1979).

Έχει αποδειχτεί ότι κατά την απελευθέρωσή της στο νερό, η φορμαλδεΰδη βιοδιασπάται σε χαμηλά επίπεδα σε λίγες ημέρες (Howard, 1989). Ωστόσο, σε θαλασσινό νερό εμπλουτισμένο με θρεπτικά συστατικά, υπάρχει μια μακρά περίοδο υστέρησης (40 ώρες) πριν να σημειωθεί μετρήσιμη απώλεια φορμαλδεΰδης από πιθανώς βιολογικές διαδικασίες (Morper and Stahovec 1986). Αναφορικά με την βιοσυσσώρευση, πειράματα που διεξήχθησαν σε μια ποικιλία από ψάρια και γαρίδες δεν έδειξαν στοιχεία βιοσυσσώρευσης φορμαλδεΰδης (Hose and Lightner 1980; Sills and Allen, 1979) και πιθανόν λόγω του ότι μεταβολίζεται ταχέως (Casanova et al., 1988) η βιοσυσσώρευση δεν αναμένεται να είναι σημαντική. Έχει επίσης προσδιοριστεί ότι η φορμαλδεΰδη σε υδατικά απόβλητα αποικοδομείται από την ενεργό ιλύ εντός 48-72 ωρών (EPA, 1976a; Hatfield, 1957; Heukelekian and Rand, 1955; Verschueren, 1983). Σε μια δοκιμή μακράς διάρκειας, όπου χρησιμοποιήθηκε νερό από μια στάσιμη λίμνη, παρατηρήθηκε πλήρης αποικοδόμηση εντός 30 ωρών υπό αερόβιες συνθήκες και εντός 48 ωρών υπό αναερόβιες συνθήκες (EPA, 1976a).

### 5.5 Βιβλιογραφική ανασκόπηση αναφορικά με πειράματα προσρόφησης φορμαλδεΰδης σε διάφορα προσροφητικά μέσα

Μέχρι και σήμερα η φορμαλδεΰδη θεωρείται κύριος αέριος ρύπος εσωτερικών χώρων, ενώ επίσης συνεχίζεται η χρήση της συγκεκριμένης ένωσης ως απολυμαντικό εδάφους, καθώς και ως υποκαπνιστικό. Για τον λόγο αυτό, μεγάλος αριθμός μεθόδων έχουν υιοθετηθεί για την προσρόφηση της φορμαλδεΰδης.

Μεταξύ των προσροφητικών μέσων που έχουν μελετηθεί για την απομάκρυνση της αέριας φορμαλδεΰδης περιλαμβάνονται ο ενεργός άνθρακας, το οξείδιο του αλουμινίου, κεραμικά υλικά εμποτισμένα με υπερμαγγανικό κάλιο κ.λπ. (Sekine and Nishimura, 2001). Ωστόσο, λιγότερη



προσοχή έχει δοθεί στην αφαίρεση αυτού του οργανικού ρύπου από βιομηχανικά απόβλητα ή λύματα. Ενεργός άνθρακας, παραγόμενος από μικροοργανισμούς έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση της φορμαλδεΰδης από βιομηχανικά λύματα (Hidalgo et al., 2002). Επίσης σε τριτοβάθμια επεξεργασμένο νερό με όζον παρατηρήθηκε μείωση φορμαλδεΰδης κάτω από 0.03 ppm με χρήση κοκκώδους ενεργού άνθρακα.

Βιολογική διήθηση, χρησιμοποιώντας διστρωματική κλίνη άμμου / GAC ή άμμου / ανθρακίτη έχει αξιολογηθεί για την απομάκρυνση των αλδευδών, συμπεριλαμβανομένης της φορμαλδεΰδης. Τα πιλοτική φίλτρα λειτούργησαν σε παροχή 14 m/h ακατέργαστου νερού που προηγούμενως είχε υποστεί προ-οζονισμό, συσσωμάτωση και καθίζηση. Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι παρθένου GAC, ένας με βάση τον άνθρακα και ένας με βάση το ξύλο. Παρατηρήθηκε 50% μείωση της εισερχόμενης συγκέντρωσης φορμαλδεΰδης, η οποία κυμαινόταν μεταξύ 7-12 mg/L, σε <32 ημέρες στο φίλτρο με τον ανθρακίτη, σε <15 σε αυτό που περιείχε GAC με βάση τον άνθρακα και σε 8 ημέρες σε αυτό που περιείχε GAC με βάση το ξύλο. Για τα ίδια προσροφητικά μέσα επιτεύχθηκε αφαίρεση του 80% της φορμαλδεΰδης μετά από 36, 18, και 15 ημέρες αντίστοιχα. Επίσης, σημαντική παρατήρηση ήταν ότι η βιολογική δραστηριότητα στον κοκκώδη ενεργό άνθρακα αναπτύχθηκε γρηγορότερα από ότι στον ανθρακίτη (Krasner et al., 1993).

Ωστόσο, η χρήση ενεργού άνθρακα ως προσροφητικό είναι περιορισμένη, ειδικά σε αναπτυσσόμενες χώρες, λόγω του σχετικά υψηλού κόστους και της δυσκολίας αναγέννησής του (Pollard et al., 1992).

Επίσης, έχουν δημοσιευτεί εργασίες στις οποίες εξετάστηκε η ικανότητα απομάκρυνσης φορμαλδεΰδης από καολίνη (ανόργανη άργιλος που περιέχει 10% - 95% του ανόργανου καολινίτη) και μπεντονίτη (ανόργανη άργιλος αποτελούμενη από μοντμοριλλονίτη) (Salman et al., 2011), καθώς και από φυσικό ζεόλιθο (Kulikauskaitė, 2015) Βάσει των αποτελεσμάτων, προέκυψε ότι ο μπεντονίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική τάση σε σύγκριση με το καολίνη. Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης του καολίνη και του μπεντονίτη δείχνει ότι από 1g καολίνη μπορούν να απορροφηθούν 3,41 mg φορμαλδεΰδης ενώ στην περίπτωση του μπεντονίτη απορροφήθηκαν 5,03 mg φορμαλδεΰδης/ g προσροφητή.

Αντίστοιχα, από τα πειράματα προσρόφησης με φυσικό ζεόλιθο για διαφορετικούς χρόνους επαφής, παρατηρήθηκε ότι η μέση ρόφηση ήταν υψηλότερη σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις φορμαλδεΰδης (45,94% απομάκρυνση σε συγκέντρωση 2ppm μετά από οκτώ ώρες επαφή με το προσροφητικό μέσο). Επίσης, η αποτελεσματικότητα της ρόφησης αυξανόταν με αύξηση του χρόνου επαφής, αλλά μετά τις 12 ώρες επαφής, λόγω κορεσμού του ζεόλιθου, η αποτελεσματικότητα απορρόφησης παρέμενε αμετάβλητη.

Ωστόσο, μέχρι σήμερα μελέτες σχετικά με απομάκρυνση φορμαλδεϋδης από υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης σε μίγμα νανοσωλήνων άνθρακα με χαλαζιακή άμμο δεν έχουν δημοσιευθεί. Παρόλα αυτά, σε δημοσιευμένη μελέτη<sup>10</sup> των Javad Beheshtian, Ali Ahmadi Peyghan και Zargham Bagheri το 2012, χρησιμοποιήθηκε λειτουργική θεωρία πυκνότητας (DFT) για την διερεύνηση της απορρόφησης της φορμαλδεϋδης στα εσωτερικά και εξωτερικά τοιχώματα ενός νανοσωλήνα νιτρίδιου του άνθρακα (CNNT). Διαπιστώθηκε μεγαλύτερη τάση προσρόφησης στην εξωτερική επιφάνεια του σωλήνα με μέγιστη ενέργεια προσρόφησης  $-7.4 \text{ kcal/mol}$ . Βρέθηκε επίσης, ότι η ενέργεια προσρόφησης ανά μόριο αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των προσροφημένων μορίων.

## 6. Πειραματική μεθοδολογία και καθορισμός βέλτιστων συνθηκών

---

<sup>10</sup> Λειτουργική Θεωρία Πυκνότητας (DFT) είναι μια υπολογιστική κβαντική μηχανική μέθοδος μοντελοποίησης που χρησιμοποιείται στη φυσική, τη χημεία και την επιστήμη των υλικών για τη διερεύνηση της ηλεκτρονικής δομής (κυρίως της κατάστασης του εδάφους) των συστημάτων πολλών σωμάτων, κυρίως ατόμων, μορίων και συμπυκνωμάτων.

Πριν την διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν προμελέτη, για τον <sup>συνθηκών</sup> χαρακτηρισμό των προσροφητικών μέσων και των ιδιοτήτων τους, την κατανόηση της συμπεριφοράς των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και δοκιμές για την επιλογή της βέλτιστης μεθόδου προσδιορισμού της εξεταζόμενης οργανικής ένωσης, λαμβάνοντας υπόψη κυρίως την ευαισθησία, τον απαιτούμενο χρόνο ανάλυσης καθώς και την ποσότητα και το κόστος των αναλώσιμων υλικών που απαιτούνται. Ταυτόχρονα, μελετήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων.

## 6.1 Χαρακτηρισμός και ιδιότητες προσροφητικών μέσων

### 6.1.1 Χαρακτηρισμός νανοσωλήνων

Για τους σκοπούς της συγκεκριμένης μελέτης, χρησιμοποιήθηκαν πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα της εταιρείας Nanothinx.

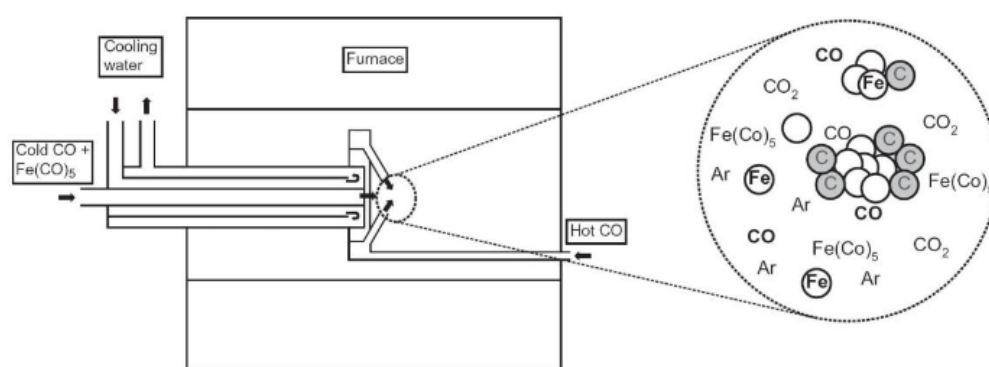
	Χαρακτηριστικά	
Προϊόν	NTX1	NTX5
Μέθοδος Παρασκευής	CVD	CVD
Διαθέσιμη Μορφή	Μαύρη σκόνη	Μαύρη σκόνη
Διάμετρος	15-35 nm	15-35 nm
Μήκος	$\geq 1 \mu\text{m}$	$\geq 1 \mu\text{m}$
Αριθμός τοιχωμάτων	16-37	16-37
Καθαρότητα άνθρακα	97%	97%
Μεταλλικά σωματίδια	3%	3%
Άμορφος άνθρακας	<1%	<1%
Φαινομενική πυκνότητα	0.167 g/cm <sup>3</sup>	0.210 g/cm <sup>3</sup>
Λειτουργικές ομάδες καρβοξυλίου, (-COOH)	-	7%
Οσμή	Άοσμο	Άοσμο
Αποθήκευση	Ξηρό μέρος, θερμοκρασία δωματίου (25°C $\pm$ 3°C)	Ξηρό μέρος, θερμοκρασία δωματίου (25°C $\pm$ 3°C)

Πίνακας 6.1.1.1: Χαρακτηριστικά και φυσικές ιδιότητες πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα

Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη. Οι νανοσωλήνες του πρώτου είδους, με εμπορική ονομασία NTX1, ήταν παρθένοι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες MWCNTs, υπό την μορφή μαύρης σκόνης, καθαρότητας άνθρακα 97%, με εύρος εξωτερικής διαμέτρου 16-37 nm και μήκος  $\geq 10 \mu\text{m}$ . Το δεύτερο είδος νανοσωλήνων, με εμπορική ονομασία NTX5, ήταν χημικά

τροποποιημένοι πολυφλοιϊκοί νανοςωλήνες MWCNTs, που έφεραν λειτουργικές <sup>συνθηκών</sup> ομάδες καρβοξυλίου (-COOH) σε μορφή σκόνης, καθαρότητας 97%, με εύρος εξωτερικής διαμέτρου 16-37 nm και μήκος  $\geq 10\mu\text{m}$ . Στον Πίνακα 6.1, εμφανίζονται περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες των παραπάνω υλικών.

Οι συγκεκριμένοι πολυφλοιϊκοί νανοςωλήνες, έχουν παραχθεί με τη μέθοδο καταλυτικής χημικής απόθεσης από ατμό (catalytical chemical vapor deposition, CCVD) με χρήση μεταλλικών καταλυτών (βλέπε παράγραφο Εισαγωγής 2.2.6.2). Στην συγκεκριμένη περίπτωση, ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ένα παραπροϊόν-απόβλητο της βιομηχανίας νικελίου και κραμάτων νικελίου.



Εικόνα 6.1.1.1: Διαγραμματική απεικόνιση μεθόδου καταλυτικής χημικής απόθεσης με ατμόσφαιρα

Πηγή: [https://www.google.gr/search](https://www.google.gr/search?q=CCVD&biw=1357&bih=614&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjhpaiOi0ozPAhWJDCwKHbYhBMQQ_AUIBigB#tbn=isch&q=CCVD+method+of+carbon+nanotubes+synthesis&imgsrc=darC-btqkJidoM%3A)

[q=CCVD&biw=1357&bih=614&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjhpaiOi0ozPAhWJDCwKHbYhBMQQ\\_AUIBigB#tbn=isch&q=CCVD+method+of+carbon+nanotubes+synthesis&imgsrc=darC-btqkJidoM%3A](https://www.google.gr/search?q=CCVD&biw=1357&bih=614&source=lnms&tbn=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjhpaiOi0ozPAhWJDCwKHbYhBMQQ_AUIBigB#tbn=isch&q=CCVD+method+of+carbon+nanotubes+synthesis&imgsrc=darC-btqkJidoM%3A)

### 6.1.2 Επιφανειακή τροποποίηση νανοςωλήνων άνθρακα με χημική οξείδωση

Για την επιφανειακή τροποποίηση των νανοςωλήνων, η κύρια μέθοδος που υιοθετείται είναι η οξείδωση του πρωτογενούς υλικού με ισχυρά οξέα όπως HCL, HNO<sub>3</sub>, μείγμα piranha H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και μείγμα υδροξειδίου αμμωνίου/υπεροξειδίου υδρογόνου NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Στη συνέχεια, αναφέρονται τα βήματα που ακολουθούνται σε κάθε οξειδωτική μέθοδο.

**Οξείδωση με HCL:** Αρχικά πραγματοποιείται επεξεργασία με υδροχλωρικό οξύ, με σκοπό την αφαίρεση σωματιδίων του καταλύτη (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ή Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) που πιθανόν να υπάρχουν στο δείγμα.

Στη συνέχεια, 1 g από τους πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα τοποθετείται σε <sup>συγκολλητών</sup> φιάλη των 500 mL και στην συνέχεια προστίθενται 200 mL HCL. Το μείγμα αναμειγνύεται με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα για 2 ώρες. Έπειτα, το μείγμα διαλύεται σε νερό, διηθείται, ξεπλένεται με απιονισμένο νερό, έως ουδετεροποίησης του pH, και τελικά υποβάλλεται σε ξήρανση υπό κενό σε θερμοκρασία 40°C για 12 ώρες.

**Οξείδωση με  $HNO_3$**  : ποσότητα περίπου 0.3 g νανοσωλήνων διασπείρονται σε 25 mL νιτρικού οξέος (65% wt.) σε φιάλη των 100 mL εφοδιασμένη με συμπυκνωτή ατμών και το αιώρημα παραμένει σε επαναρροή υπό μαγνητική ανάδευση για 48 ώρες. Κατόπιν, το προκύπτον αιώρημα αραιώνεται με νερό και διηθείται. Το στερεό προϊόν ξεπλένεται, μέχρι ουδετεροποίησης του pH, και το δείγμα υποβάλλεται σε ξήρανση υπό κενό στους 40°C για 12 ώρες.

**Οξείδωση με *piranha***: ποσότητα περίπου 0.3 g νανοσωλήνων διασπείρονται σε 25 mL διαλύματος *Piranha*, αποτελούμενο από θειικό οξύ  $H_2SO_4$  (64% wt.) και υπεροξείδιο του υδρογόνου  $H_2O_2$  (30% wt.), σε αναλογία 70:30, δηλαδή σε φιάλη των 100 mL ,εφοδιασμένη με συμπυκνωτή ατμών, προστίθενται 17.5 mL  $H_2SO_4$  και 7.5 mL  $H_2O_2$  και το αιώρημα παραμένει σε επαναρροή υπό μαγνητική ανάδευση για 5 ώρες. Κατόπιν, το προκύπτον αιώρημα αραιώνεται με νερό και διηθείται. Το στερεό προϊόν ξεπλένεται, μέχρι ουδετεροποίησης του pH, και το δείγμα υποβάλλεται σε ξήρανση υπό κενό στους 40°C για 12 ώρες.

**Οξείδωση με  $NH_4OH/H_2O_2$** : ποσότητα περίπου 0.3 g νανοσωλήνων διασπείρονται σε 25 mL μείγματος υδροξειδίου του αμμωνίου  $NH_4OH$  (25% wt.) και υπεροξειδίου του υδρογόνου  $H_2O_2$  (30% wt.), σε αναλογία 1:1 , σε φιάλη των 100 mL, εφοδιασμένη με συμπυκνωτή ατμών και το αιώρημα παραμένει στους 80°C υπό μαγνητική ανάδευση για 5 ώρες. Κατόπιν, το προκύπτον αιώρημα αραιώνεται με νερό και διηθείται. Το στερεό προϊόν ξεπλένεται, μέχρι ουδετεροποίησης του pH, και το δείγμα υποβάλλεται σε ξήρανση υπό κενό στους 40°C για 12 ώρες.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, ακολουθώντας την τρίτη κατά σειρά προτεινόμενη μέθοδο επιφανειακής τροποποίησης, μη τροποποιημένοι MWCNTs οξειδώθηκαν με διάλυμα *piranha*, στις αναλογίες που προαναφέρθηκαν, και παρέμειναν υπό μαγνητική ανάδευση για 5 ώρες. Στη

συνέχεια, το μίγμα διηθήθηκε από φίλτρα 0.45  $\mu\text{m}$  με χρήση αντλίας κενού και τα <sup>συνθηκών</sup> φίλτρα ξηράνθηκαν για 12 ώρες σε θερμοκρασία 40°C.

### 6.1.3 Νανοσωλήνες άνθρακα, κολλοειδή συστήματα και ζ-δυναμικό

Λόγω της τάξης μεγέθους τους τα νανοσωματίδια, υπό μια ευρύτερη έννοια, εμπίπτουν στην κατηγορία των κολλοειδών σωματιδίων. Οι ιδιότητες κολλοειδούς χαρακτήρα εμφανίζονται όταν οι διαστάσεις της διασπαρμένης φάσης είναι μεταξύ 1 και 1000 nm. Συνεπώς, ένα αιώρημα νανοσωλήνων άνθρακα θα μπορούσε, δυνητικά, να αντιμετωπιστεί ως ένα κολλοειδές σύστημα. Πιο συγκεκριμένα, κολλοειδή συστήματα είναι η κατηγορία των υλικών μεταξύ των καθαρών συστατικών και των μοριακά διασπαρμένων συστημάτων στα οποία, παρότι ένα συστατικό είναι μικροδιασπαρμένο σε ένα άλλο, δεν εμφανίζονται τα ίδια χαρακτηριστικά με τα αντίστοιχα των μοριακών μειγμάτων.

Τα κολλοειδή συστήματα αποτελούνται από μια διασπαρμένη ή ασυνεχή φάση σε μια κατάσταση λεπτού διαμερισμού, η οποία είναι κατανεμημένη ομοιόμορφα σε ένα μέσο διασποράς ή συνεχή φάση. Τόσο η συνεχής, όσο και η ασυνεχής φάση μπορεί να είναι στερεή, υγρή ή αέρια (Παναγιώτου, 1998). Όταν οι διαστάσεις της διασπαρμένης φάσης είναι μικρότερες του 1 nm, τότε η κολλοειδής συμπεριφορά, ουσιαστικά, ταυτίζεται με εκείνη των μοριακών διαλυμάτων. Επίσης, τα κολλοειδή συστήματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη τάση τους να διαλύονται σε ένα διαλύτη και τη σταθερότητα τους. Στα λυόφοβα και στα λυόφιλα κολλοειδή. Τα λυόφοβα σχηματίζουν μικροετερογενή συστήματα, ενώ τα λυόφιλα σχηματίζουν πραγματικά διαλύματα και είναι σταθερά (Παναγιώτου, 1998).

Οι δυνάμεις που επιδρούν μεταξύ των κολλοειδών είναι δυνάμεις ηλεκτροστατικού τύπου, Van der Waals και θερμικής κίνησης Brown. Οι δυνάμεις βαρύτητας είναι πολύ μικρές, γιατί η μάζα των κολλοειδών σωματιδίων είναι πολύ μικρή, και ως εκ τούτου θεωρούνται αμελητέες (Χρυσικόπουλος, 2013). Μια από τις σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες των κολλοειδών είναι η τάση για συσσωμάτωση των εν διασπορά σωματιδίων. Λόγω της θερμικής κίνησης σε ένα ρευστό μέσο διασποράς, τα σωματίδια συγκρούονται συχνά μεταξύ τους. Η σταθερότητα του κολλοειδούς εξαρτάται από τη φύση της διασωματιδιακής αλληλεπίδρασης κατ' αυτές τις συγκρούσεις (Παναγιώτου, 1998). Η κύρια αιτία συσσωμάτωσης στα κολλοειδή είναι οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των σωματιδίων. Η αντίθετη τάση, δηλαδή η σταθερότητα των κολλοειδών διασπορών, είναι συνέπεια των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των ομώνυμα φορτισμένων ηλεκτροκινητικών μονάδων ή έλξης από τα μόρια του διαλύτη. Η έλξη υποβοηθάει

τη σταθερότητα δεδομένου ότι η αποδιαλύτωση των σωματιδίων κατά τη συσσωμάτωσή τους <sup>συνθηκών</sup> συνεπάγεται αύξηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος (Παναγιώτου, 1998).

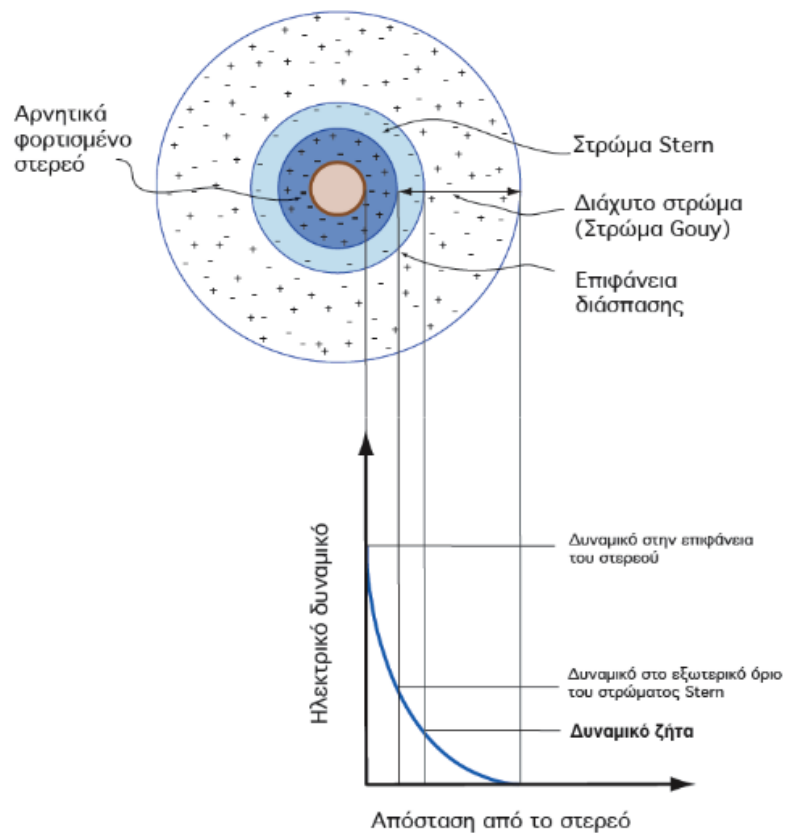
Στην παράγραφο [4.1.3](#) αναλύθηκε η τάση των νανοσωλήνων άνθρακα να συσσωματώνονται λόγω των ισχυρών δυνάμεων Van der Waals κατά μήκος του άξονα τους. Η παραπάνω παρατήρηση σε συνδυασμό με την υδροφοβικότητα που εμφανίζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα κατά την επαφή τους με πολικούς διαλύτες, όπως το νερό, οδηγούν στο συμπέρασμα πως οι νανοσωλήνες άνθρακα, απουσία επιφανειοδραστικής ουσίας που ευνοεί την διασπορά τους στην υδατική φάση, σχηματίζουν λυόφοβα κολλοειδή συστήματα.

Ένα κολλοειδές σωματίδιο στο νερό χαρακτηρίζεται από τα εξής:

- (α) Τα σταθερά φορτία (συνήθως αρνητικά) στην επιφάνεια του στερεού,
- (β) Μία σταθερή στοιβάδα από κυρίως αντιθέτως φορτισμένα ιόντα (counter ions) κοντά στην επιφάνεια του στερεού,
- (γ) Μία διάχυτη στοιβάδα από κυρίως αντιθέτως φορτισμένα ιόντα, που εκτείνεται ως “σύννεφο” γύρω από το σωματίδιο.

Η σταθερή στοιβάδα (β) και η διάχυτη στοιβάδα (γ) αποτελούν τη λεγόμενη διπλή στιβάδα.

Αν το σωματίδιο κινηθεί στο διάλυμα, τότε μαζί του κινείται τόσο η σταθερή στοιβάδα των αντιθέτως φορτισμένων ιόντων όσο και ένα μέρος της διάχυτης στοιβάδας. Η διπλή στοιβάδα ιόντων που δημιουργείται δεξιά και αριστερά της λυόσφαιρας λέγεται: “διάχυτη διπλοστοιβάδα Helmholtz”. Το ηλεκτρικό δυναμικό στο επίπεδο διάτμησης της διάχυτης στοιβάδας κατά την κίνηση του κολλοειδούς ονομάζεται ζ-δυναμικό (ζ-potential) και είναι ένα μέγεθος που χαρακτηρίζει τον βαθμό σταθερότητας των κολλοειδών.



Εικόνα 6.1.3.1: Σχηματική παράσταση κολλοειδούς σωματιδίου με το διπλό στρώμα και το δυναμικό ζήτα.

Πηγή: (Χρυσικόπουλος, 2013)

Αν θεωρηθεί ότι η διάχυτη διπλοστοιβάδα Helmholtz ισοδυναμεί προς ένα πυκνωτή, το δυναμικό ζ θα είναι η τάση μεταξύ των πλακών του πυκνωτή. Τότε η τιμή του ζ-δυναμικού υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\zeta = \frac{4 \cdot \pi \cdot e \cdot d}{\epsilon}$$

όπου :

- ζ : ζ-δυναμικό [volts]
- e : φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας (στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο)
- d : πάχος στοιβάδας που περιβάλλει τη διατμητική επιφάνεια
- ε : διηλεκτρική σταθερά του υγρού

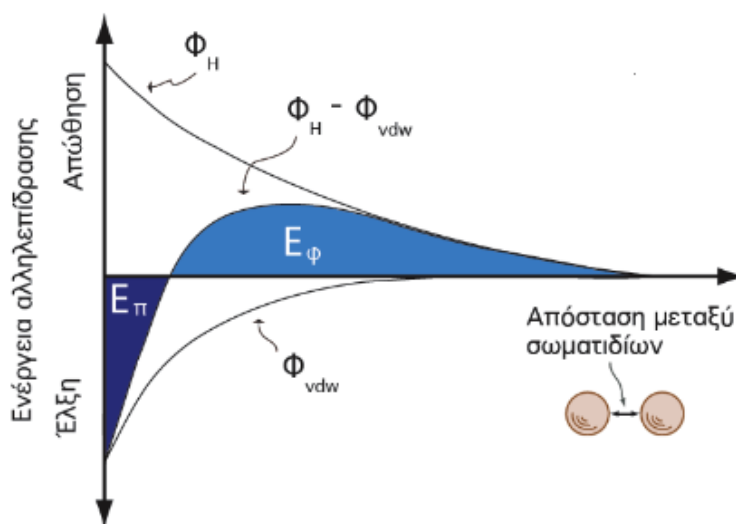


Το ζ-δυναμικό μπορεί να πάρει τόσο θετικές, όσο και αρνητικές τιμές (εξαρτάται από τα ηλεκτρικά φορτία). Όσο μεγαλύτερο ,κατ' απόλυτη τιμή, είναι το ζ-δυναμικό, τόσο πιο σταθερό είναι το κolloειδές. Αντίθετα, όσο πιο κοντά στο μηδέν πλησιάζει το ζ-δυναμικό, τόσο πιο εύκολη είναι η αποσταθεροποίηση του κolloειδούς.

Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις το δυναμικό ζήτα,  $\zeta$  [volts] μπορεί να υπολογιστεί εργαστηριακά χωρίς χρήση υπολογισμών με zetameter, ένα όργανο το οποίο μετατρέπει την ηλεκτροφορητική κινητικότητα (electrophoretic mobility),  $U_E$  [ $m^2/(V \cdot s)$ ] σε δυναμικό ζήτα, χρησιμοποιώντας την εξίσωση Smoluchowski (Giese and Van Oss, 2002).

Το ζ-δυναμικό επηρεάζεται από τα εξής:

(α) Το pH, καθώς μεταβολή στο pH θα επηρεάσει μέσω των αντιδράσεων υδατικής ισορροπίας τα σταθερά φορτία στην επιφάνεια του κolloειδούς.



Εικόνα 6.1.3.2: Σχηματική παράσταση ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων εξαιτίας απωστικών και ελκτικών δυνάμεων ( $\Phi_H$  είναι η ενέργεια της ηλεκτροστατικής άπωσης και  $\Phi_{vdw}$  είναι η ενέργεια εξαιτίας των ελκτικών δυνάμεων van der Waals) (Χρυσικόπουλος, 2013).

(β) Τη συνολική συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα, δηλαδή την ιοντική ισχύ. Όταν η ιοντική ισχύς του διαλύματος είναι μεγάλη, δηλαδή υπάρχουν πολλά ιόντα αντιθέτως φορτισμένα, τότε δεν χρειάζεται η διάχυτη στοιβάδα να επεκτείνεται πολύ. Με άλλα λόγια, θα εμφανίζεται πυκνότερο ηλεκτρονιακό νέφος, διασκορπισμένο σε μικρότερη απόσταση, με αποτέλεσμα να ευνοείται η συσσωμάτωση.

Η ενέργεια αλληλεπίδρασης σε ένα κολλοειδές με υψηλό ζ-δυναμικό (υψηλή σταθερότητα) χαρακτηρίζεται από την εμφάνιση ενός ενεργειακού εμποδίου (barrier), το οποίο είναι δύσκολο να υπερπηδηθεί, και τα 2 σωματίδια να προσεγγίσουν αρκετά, ώστε να υπερσχύσουν οι ελκτικές δυνάμεις Van der Waals. Αντίθετα, η ύπαρξη υψηλής ιοντικής ισχύος μειώνει την ηλεκτρο-απωθητική δράση των διπλών στοιβάδων, με αποτέλεσμα την υπερίσχυση των ελκτικών δυνάμεων Van der Waals.

#### 6.1.4 Μετρήσεις ζ-δυναμικού σε αιωρήματα νανοσωλήνων άνθρακα

Όπως διεξοδικά αναλύθηκε και στην παράγραφο [4.1.3](#), η συσσωμάτωση νανοσωλήνων αναμένεται να επηρεάσει αρνητικά την προσροφητική τους ικανότητα λόγω αποκλεισμού προσροφητικών θέσεων. Πιο συγκεκριμένα, μεταξύ των συσσωματωμάτων σχηματίζονται μη προσβάσιμες περιοχές. Επισημάνθηκε επίσης, ότι η τάση συσσωμάτωσης μειώνεται με αύξηση του αριθμού των τοιχωμάτων, ή με άλλα λόγια, μειωμένη νανοκαμπυλότητα (κύρτωση).

Ένα έμμεσος δείκτης της σταθερότητας ενός κολλοειδούς θεωρείται το ζ-δυναμικό, μέσω του οποίου μπορούν να εξαχθούν ποιοτικά συμπεράσματα αναφορικά με το αν ευνοείται ή όχι η συσσωμάτωση. Για τον λόγο αυτό δημιουργήθηκαν δύο αιωρήματα νανοσωλήνων με σκοπό την μέτρηση του ζ-δυναμικού των σωματιδίων.

Πιο συγκεκριμένα, μετά την χημική κατεργασία, σε ποτήρι ζέσεως με 100 mL απιονισμένου νερού τοποθετήθηκαν 16 mg από την εναπομείνουσα ξηρή μάζα των οξειδωμένων NTX1 και το ποτήρι τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 30 min. Το pH του αιωρήματος μετρήθηκε στην τιμή 6.1. Για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα, ένα δεύτερο αιώρημα δημιουργήθηκε με τον ίδιο τρόπο, αλλά τοποθετώντας 16 mg από τους ήδη τροποποιημένους νανοσωλήνες (NTX5) που διαθέταμε. Το pH του δεύτερου αιωρήματος μετρήθηκε στην τιμή 5.4.

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε, διότι ο ιοντισμός των λειτουργικών ομάδων εισάγει ισχυρά αρνητικά φορτία και ηλεκτροστατικές απωθήσεις μεταξύ των λειτουργικών πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων, με αποτέλεσμα να ενισχύεται η σταθερότητα των αιωρημάτων νανοσωλήνων. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ζ-δυναμικού βάσει της εξίσωσης Smoluchowski με χρήση οργάνου Nano ZS (ZEN 3600) της εταιρείας Malvern και προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

6. Πειραματική μεθοδολογία και καθορισμός βέλτιστων συνθηκών

Μετρήσεις ζ-δυναμικού		
	NanothinX MWCNTs-COOH	MWCNTs Functionalized with H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1 <sup>η</sup> Μέτρηση	-17.30 mV Std.Deviation 5.91 mV	-19 .00mV Std.Deviation 4.92 mV
2 <sup>η</sup> Μέτρηση	-14.70 mV Std.Deviation 4.16 mV	-19.20 mV Std.Deviation 5.88 mV
3 <sup>η</sup> Μέτρηση	-15.10mV Std.Deviation 5.31 mV	-17.20 mV Std.Deviation 6.69 mV

Πίνακας 6.1.4.1: Μετρήσεις ζ-δυναμικού για MWCNTs-COOH (NTX5) και MWCNTs- οξειδωμένα με H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Από τον Πίνακα 6.2, παρατηρείται ότι σε καμία από τις παραπάνω περιπτώσεις δεν μετρήθηκε τιμή ζ-δυναμικού < -30 mV γεγονός το οποίο, βάσει της θεωρίας DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) περί σταθερότητας των κolloειδών, υποδηλώνει κακή σταθερότητα αιωρήματος.

Αξίζει να αναφερθεί ότι η θεωρία DLVO έχει αναπτυχθεί ώστε να περιγράφει αλληλεπιδράσεις μεταξύ σφαιρικών σωματιδίων και ομογενών επιφανειών. Ωστόσο, έως σήμερα, δεν έχει αναπτυχθεί θεωρία που να περιγράφει καλύτερα τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των εξεταζόμενων σωματιδίων. Συνεπώς, οι παραπάνω τιμές γίνονται αποδεκτές για καθαρά ερευνητικούς σκοπούς και στην πραγματικότητα αναμένονται αποκλίσεις, διότι τα εξεταζόμενα σωματίδια δεν είναι σφαιρικά.

Άρα, από τα εκτιμώμενα προφίλ ενέργειας μεταξύ των σωματιδίων των νανοσωλήνων στα αιωρήματα, προκύπτει ότι οι πειραματικές συνθήκες πιθανόν να είναι ευνοϊκές για συσσωμάτωση. Αυτό πρακτικά υποδεικνύει ότι χρήση των νανοσωλήνων υπό μορφή αιωρήματος για μελέτη προσρόφησης διαλύματος φορμαλδεΐδης δεν συνίσταται, διότι σε αυτή την περίπτωση τα σχηματιζόμενα συσσωματώματα νανοσωλήνων θα οδηγούσαν σε παρεμπόδιση της προσρόφησης της εξεταζόμενης ουσίας , λόγω μείωσης των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης.

Για τον λόγο αυτό, επιλέχθηκε τα πειράματα προσρόφησης να διεξαχθούν με χρήση των νανοσωλήνων υπό μορφή σκόνης και όχι αιωρήματος. Επίσης, στην περίπτωση αιωρήματος, καθίσταται αρκετά δύσκολος ο διαχωρισμός μεταξύ νανοσωλήνων άνθρακα και διαλύματος φορμαλδεΐδης, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ο σωστός προσδιορισμός της συγκέντρωσης της μη προσροφημένης φορμαλδεΐδης (ελεύθερης φορμαλδεΐδης) στα δείγματα.

### 6.1.5 Χαρακτηρισμός χαλαζιακής άμμου

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος ως προσροφητικό υλικό, επειδή το συγκεκριμένο είδος άμμου αποτελεί το πιο κοινό ορυκτό στην επιφάνεια της Γης (Chrysikopoulos and Aravantinou, 2014). Η άμμος που χρησιμοποιήθηκε αγοράστηκε από τον κατασκευαστή (Filcom Filterzand & Grind) και κοσκινίστηκε στο επιθυμητό μέγεθος.

Ο συντελεστής ομοιομορφίας,  $C_u = d_{60}/d_{10}$  (όπου,  $d_{10}$  και  $d_{60}$  συμβολίζεται η διάμετρος ενός κόκκου άμμου που δεν δύναται, οριακά, να διέλθει από κόσκινο που επιτρέπει την διέλευση στο 10% και 60% αντίστοιχα, του κοσκινιζόμενου υλικού), υπολογίστηκε στην τιμή  $C_u = 1.21$ . Η χημική σύσταση της άμμου όπως αναφερόταν από τον κατασκευαστή φαίνεται αναλυτικά στον Πίνακα 6.3 . Η περιεκτικότητα σε ολικό οργανικό άνθρακα (% [TOC](#)) της μεσόκοκκης άμμου, που μετριέται με τη μέθοδο Walkley-Black (δηλ., χημική οξείδωση του οργανικού μέρους) (Black, 1965) βρέθηκε ίση με  $0.1 \pm 0.1\%$ . Επίσης, αναφορικά με τα φυσικά συστατικά της, η ειδική βαρύτητα της άμμου ήταν  $2.6 \text{ g/cm}^3$ , η σκληρότητα 7 Mohs και η φαινομενική της πυκνότητα  $1.6 \text{ t/m}^3$ .

Είδος Άμμου	Μεσόκοκκη Χαλαζιακή άμμος φίτρων (EN 12904)
Κοκκομετρία	0.425-0.600 mm ή κόσκινο No 30/40
<b>Χημική σύνθεση χαλαζιακής άμμου (Filcom Filterzand &amp; Grind)</b>	
$\text{NaO}_2$	0.15%
$\text{MgO}$	0.02%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.75%
$\text{SiO}_2$	96.2%
$\text{K}_2\text{O}$	0.78%
$\text{CaO}$	0.11%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.46%
$\text{TiO}_2$	0.05%
Loss of ignition	0.28%

Πίνακας 6.1.5.1: Χαρακτηριστικά χαλαζιακής μεσόκοκκης άμμου

Πηγή: Filcom Filterzand & Grind

#### 6.1.5.1 Διαδικασία καθαρισμού της άμμου

Πριν από κάθε πείραμα, η άμμος καθαριζόταν με 0.1 M  $\text{HNO}_3$  (70%) για 3 ώρες, για την αφαίρεση των επιφανειακών προσμίξεων (π.χ., υδροξείδια σιδήρου), ξεπλενόταν με απιονισμένο νερό και εμβαπτιζόταν σε 0.1 M  $\text{NaOH}$  για 3 ώρες, για την απομάκρυνση φυσικών αργλικών σωματιδίων, και ξεπλενόταν πάλι με απιονισμένο νερό (Syngouna and Chrysikopoulos, 2010). Η αναλογία άμμου-υγρού ήταν για κάθε 300 g άμμου /800 ml υγρού (Loveland et al., 1996). Μετά τον καθαρισμό, η άμμος ξηραινόταν σε φούρνο σε θερμοκρασία  $\sim 80^\circ\text{C}$  και έπειτα αποθηκευόταν σε ένα αεροστεγώς κλεισμένο δοχείο, μέχρι τη επαναχρησιμοποίησή της χρήση της, ώστε να επηρεάζεται όσο το δυνατόν λιγότερο από την υγρασία του περιβάλλοντος χώρου.



Εικόνα 6.1.5.1: Ανάδευση άμμου κατά την διαδικασία καθαρισμού.

## 6.2 Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού φορμαλδεΰδης σε υδατικά δείγματα

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι προσδιορισμού φορμαλδεΰδης σε περιβαλλοντικά δείγματα στις οποίες συμπεριλαμβάνονται φασματοφωτομετρία, υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), χρωματομετρία, φθορομετρία, πολαρογραφία, αέρια χρωματογραφία (GC) με ανίχνευση ιονισμού φλόγας (FID), καθώς και υπέρυθη ανίχνευση.

Οι φασματοφωτομετρικές μέθοδοι είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες, με ευαισθησία που κυμαίνεται στην περιοχή 8-20 ppb ( $10\text{-}30\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Επίσης, η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, αν και αποτελεί κυρίως μέθοδο διαχωρισμού, εφαρμόζεται συχνά για την ανίχνευση των επιπέδων φορμαλδεΰδης σε υδατικά δείγματα ή σε δείγματα πόσιμου νερού. Το όριο ανίχνευσης είναι  $6.2\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$  (US EPA, 1991), ενώ σε άλλες βιβλιογραφικές πηγές αναφέρεται πως

το όριο ανίχνευσης είναι 1.7 ppb ( $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Ωστόσο, η πιο ευαίσθητη μέθοδος ανίχνευσης είναι ένεση ροής, με όριο ανίχνευσης τα 9 ppt ( $0.011 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με μεθόδους ανίχνευσης και ανάλυσης φορμαλδεΐδης σε διάφορα μέσα είναι άφθονη και έχει συνοψισθεί σε μια σειρά από αξιολογήσεις (IPCS, 2002; ATSDR, 1999; IARC, 1995; IPCS, 1989).

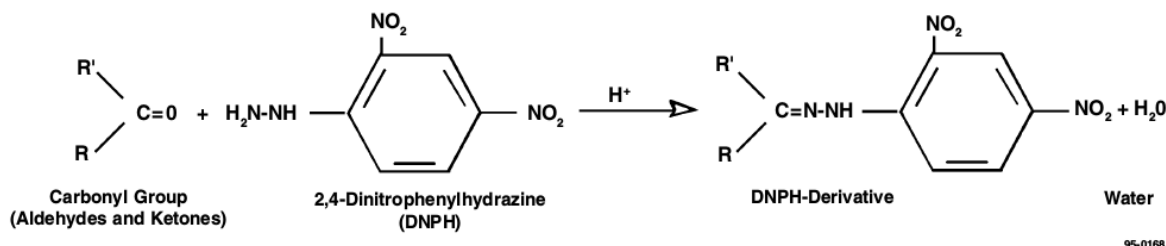
Στις περισσότερες από τις μεθόδους προσδιορισμού φορμαλδεΐδης απαιτείται χημική αντίδραση της φορμαλδεΐδης με διάφορα αντιδραστήρια με σκοπό το σχηματισμό έγχρωμων παραγώγων, τα οποία μπορούν να παρατηρηθούν φασματοφωτομετρικά. Για όλες τις μεθόδους, οργανικές και ανόργανες χημικές ουσίες, όπως το διοξείδιο του θείου, άλλες αλδεΐδες και αμίνες, μπορούν να προκαλέσουν παρέμβαση. Έχει αποδειχθεί ότι η μέθοδος HPLC δύναται να απομονώσει τα παράγωγα από πιθανές παρεμβάσεις. Συνεπώς, η μέθοδος της δειγματοληψίας και η κατεργασία του δείγματος, πριν από την ανάλυση, είναι σημαντικοί παράγοντες στην ακρίβεια του προσδιορισμού της επιλεγόμενης μεθόδου.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δύο τρόποι ανίχνευσης φορμαλδεΐδης. Ο πρώτος τρόπος προσδιορισμού στηρίχθηκε σε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης και ο δεύτερος σε φασματοφωτομετρία.

#### 6.2.1 Μέθοδος πειραματικού προσδιορισμού φορμαλδεΐδης βάσει HPLC

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η φορμαλδεΐδη στα εξεταζόμενα υδατικά δείγματα προσδιορίζεται μέσω παραγοντοποίησης με 2,4-δινιτροφαινυλδραζίνη (DNPH), παρουσία ισχυρού φωσφορικού οξέος ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (Soman, 1999; Peng, 2014; Tsai, 2003; US EPA, 1996, 1998). Η παρουσία ισχυρού οξέος σε μικρή ποσότητα οδηγεί σε όξινο περιβάλλον, το οποίο προωθεί την αντίδραση, βελτιστοποιώντας τις συνθήκες παραγοντοποίησης (Peng, 2014). Το αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός μιας σταθερής υδραζόνης, η οποία εκχυλίζεται με ακετονιτρίλιο, αναλύεται με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) και ανιχνεύεται με φασματοσκοπία UV στα 360 nm.

### Reaction of Carbonyl Compounds with DNPH

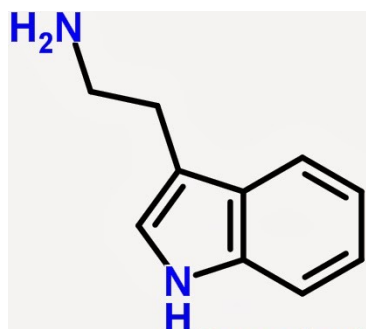


Εικόνα 6.2.1.1: Πιθανή αντίδραση καρβονυλικών ενώσεων με 2,4-δνιτροφαινυλδραζίνη (DNPH)

Πηγή: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-8315a.pdf>

### 6.2.2 Περιγραφή φασματοφωτομετρικής μεθόδου πειραματικού προσδιορισμού φορμαλδεΰδης και βέλτιστων πειραματικών συνθηκών

Βάσει της δεύτερης μεθόδου, πραγματοποιήθηκε φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός φορμαλδεΰδης βασιζόμενος στην αντίδραση τελομερισμού μεταξύ τρυπταμίνης και της εξεταζόμενης οργανικής ένωσης (N.G. Yasri et al., 2011).



Εικόνα 6.2.2.1: Χημική δομή τρυπταμίνης

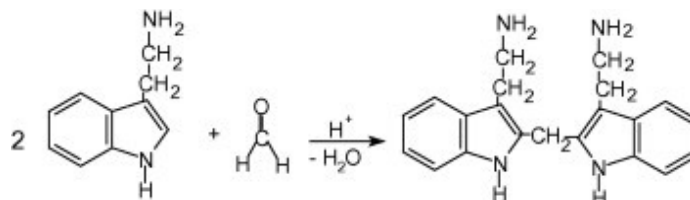
Η τρυπταμίνη, 2-(1H-ινδολο-3-yl)αιθαναμίνη ( $C_{10}H_{12}N_2$ ) είναι ένα αλκαλοειδές της μονοαμίνης με μοριακό βάρος 160.22 g/mol που βρίσκεται σε φυτά, μύκητες και ζώα. Περιέχει μια δομή δακτυλίου ινδολίου και η χημική δομή της είναι παρόμοια με το αμινοξύ τρυπτοφάνη, από το οποίο προέρχεται το όνομά της.

Η χημική δομή της τρυπταμίνης, ειδικότερα ο δακτύλιος ινδολίου του, αποτελεί βάση για μια ομάδα ενώσεων που ονομάζονται συλλογικά τρυπταμίνες. Αυτή η ομάδα, περιλαμβάνει πολλές βιολογικά δραστικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των

νευροδιαβιβαστών και των ψυχοτρόπων ουσιών.

Η συγκεκριμένη μέθοδος πρόκειται για μια απλή, αλλά μεγάλης ευαισθησίας και ακρίβειας, μέθοδο προσδιορισμού φορμαλδεΰδης σε υδατικά δείγματα. Η μέθοδος στηρίζεται στο σχηματισμό ενός έγχρωμου τελομερούς, κατά την αντίδραση της φορμαλδεΰδης με τρυπταμίνη σε όξινο περιβάλλον παρουσία θειικού οξέος. Πιο συγκεκριμένα, κατά την προσθήκη τρυπταμίνης και φορμαλδεΰδης σε θειικό οξύ αναπτύσσεται ένα κόκκινο-βιολετί (red-violet) προϊόν, το οποίο απορροφά σε μήκος κύματος 553nm, καθιστώντας εμμέσως εφικτό τον

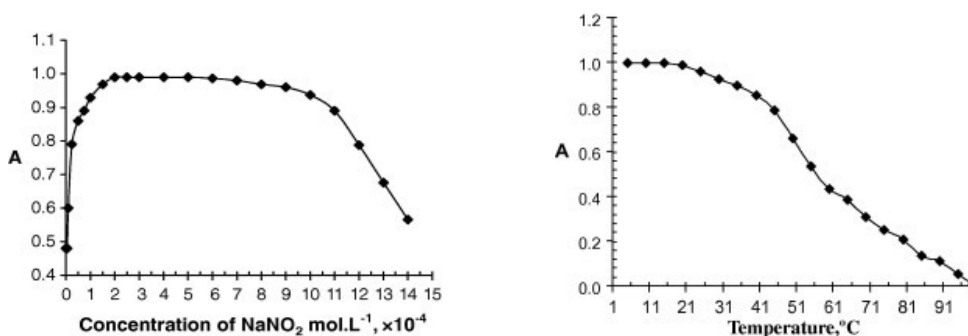
προσδιορισμό της φορμαλδεΐδης, η οποία δεν δύναται να απορροφήσει ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού (400-800nm).



Εικόνα 6.2.2.2: Πιθανή αντίδραση τελομερισμού φορμαλδεΐδης με τρυπταμίνη.

Πηγή: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535211000463>

Για την συγκεκριμένη μέθοδο προτείνεται ότι ο νόμος του Beer ισχύει δίνοντας αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα ( $R = 0.999$ ) για συγκεντρώσεις φορμαλδεΐδης μεταξύ 0.80-23.00 mg/L. Η μέθοδος εμφανίστηκε στην βιβλιογραφία το 2011 και έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για τον προσδιορισμό της φορμαλδεΐδης σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα, όπως το νερό της βροχής, προϊόντα ξύλου, και η συνολική καπνό των τσιγάρων (N.G Yarsi et al., 2011)



Εικόνα 6.2.2.3:(αριστερά) Επίδραση μεταβολής συγκέντρωσης NaNO<sub>2</sub> στην απορρόφηση στα 558nm . Πειραματικές συνθήκες: HCHO  $2.7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , TA  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 4mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%), σε 25°C και αναμονή 30min. (δεξιά) Επίδραση της θερμοκρασίας στην απορρόφηση. Πειραματικές συνθήκες: HCHO  $2.7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , TA  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 4mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%),  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  NaNO<sub>2</sub>, σε 25°C και μέτρηση στα 558 nm.

Πηγή: [https://www.researchgate.net/publication/271880154\\_Spectrophotometric\\_determination\\_of\\_formaldehyde\\_based\\_on\\_the\\_telomerization\\_reaction\\_of\\_tryptamine/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/271880154_Spectrophotometric_determination_of_formaldehyde_based_on_the_telomerization_reaction_of_tryptamine/figures?lo=1)



Βάσει της δημοσιευμένης μελέτης, προσθήκη ιχνοποσοτήτων νιτρώδους νατρίου προκάλεσε αύξηση τόσο της απορρόφησης όσο και της ταχύτητας της αντίδρασης. Μέσω μελέτης της επίδρασης διαφόρων συγκεντρώσεων  $\text{NaNO}_2$  στην αντίδραση τελομερισμού, προσδιορίστηκε πως προσθήκη νιτρώδους νατρίου σε συγκέντρωση  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  μεγιστοποιεί την απορρόφηση, ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η απορρόφηση φθίνει.

Επίσης, λαμβάνοντας υπόψη την περίοδο σχηματισμού του έγχρωμου παραγώγου, καταγράφηκε η απορρόφηση του παρουσία και απουσία νιτρώδους νατρίου για 8 ώρες. Στην περίπτωση απουσίας  $\text{NaNO}_2$ , ο σχηματισμός του προϊόντος αυξήθηκε σταδιακά τις τρεις πρώτες ώρες της αντίδρασης και ο πλήρης σχηματισμός του επιτεύχθηκε μετά από παρέλευση συνολικά 6 ωρών. Αντίθετα, η παρουσία  $\text{NaNO}_2$  ενίσχυσε το ρυθμό της αντίδρασης, με αποτέλεσμα το σχηματισμό προϊόντος σταθερού χρώματος μετά από διάρκεια 35min αντίδρασης, το οποίο παρέμεινε σταθερό για 6h. Στην συγκεκριμένη μελέτη, για την κατανόηση της επίδρασης πιθανών θερμοκρασιακών μεταβολών στον σχηματισμό του προϊόντος τελομερισμού, μελετήθηκαν πειραματικά αλλαγές θερμοκρασίας εντός της περιοχής 5-95°C, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 6.2.2.3. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το έγχρωμο προϊόν που σχηματίστηκε σε θερμοκρασίες από 5-25°C εμφάνισε σχεδόν σταθερή απορρόφηση, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας εντός της περιοχής από 26-35°C έδειξε μία μείωση στην απορρόφηση (περίπου 2%). Η αύξηση της θερμοκρασίας εντός του εύρους των 40-90°C, προκάλεσε δραματική μείωση στην απορρόφηση λόγω αποσύνθεσης του χρωματισμένου προϊόντος.

Συνεπώς, η συγκεκριμένη μέθοδος προτείνεται να διεξάγεται σε θερμοκρασία μικρότερη ή ίση με 25°C. Στα πειράματα ρόφησης που πραγματοποιήθηκαν, επιλέχθηκε η θερμοκρασία να διατηρηθεί στους 25 °C.

## 7. Οργανολογία

### 7.1 Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομετρίας ορατού- υπεριώδους(UV-VIS)

Η φασματοφωτομετρία χρησιμοποιείται ευρέως και για ουσίες που απορροφούν στο υπεριώδες και ορατό, αλλά και για ουσίες που δεν έχουν χρωμοφόρες ομάδες στο μόριο τους (αόρατες), αλλά γίνονται ορατές μετά από σχετικές αντιδράσεις, όπως στην περίπτωση της φορμαλδεΰδης σε συνδυασμό με την τρυπταμίνη. Η μέθοδος στηρίζεται στην ικανότητα κάποιων μορίων να απορροφούν μέρος της ακτινοβολίας και μάλιστα σε συγκεκριμένα μήκη κύματος.

Κύρια πλεονεκτήματα των φασματοφωτομετρικών μεθόδων ανάλυσης είναι:

- Η απαίτηση μικρής ποσότητας δείγματος προς ανάλυση,
- το δείγμα δεν καταστρέφεται στο τέλος της ανάλυσης,
- μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία,
- μικρός χρόνος μέτρησης.

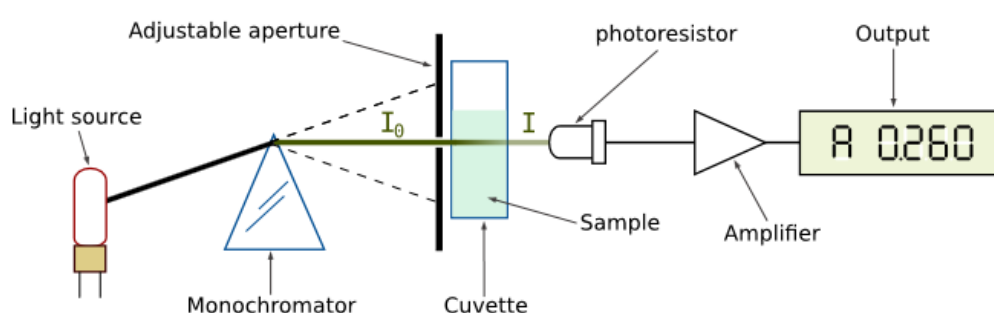
Υπάρχουν διάφορα είδη φασματοφωτομέτρων, όπως το φασματοφωτόμετρο ορατού φάσματος (Visual: 400-800nm), το φασματοφωτόμετρο υπεριώδους (UV: 190-400nm), το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου (IR) και το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS).

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, ο προσδιορισμός της φορμαλδεΰδης πραγματοποιήθηκε έμμεσα με χρήση του φασματοφωτομέτρου υπεριώδους-ορατού (UV-Visible 190-800nm), UV-mini-1240 της εταιρείας Shimadzu.



Εικόνα 7.1.1: Φασματοφωτόμετρο ορατού που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των δειγμάτων.

Φως από μια πηγή (λάμπα βολφραμίου για το ορατό και δευτερίου ή ξένου για το υπεριώδες) συνεχούς ακτινοβολίας διέρχεται από έναν μονοχρωμάτορα (πρίσμα ή περιθλαστική εσχάρα), όπου το φως της ακτινοβολίας πηγής αναλύεται σε διάφορα μήκη κύματος και επιλέγεται το επιθυμητό μήκος κύματος με ακρίβεια της τάξεως των 1nm. Αυτό το “μονοχρωματικό” φως περνά από σχισμή (slit) μεταβλητού εύρους, που κανονίζει την ένταση του προσπίπτοντος φωτός, και προσπίπτει σε δείγμα πάχους  $b$ .



Εικόνα 7.1.2: Διάταξη φασματοφωτομέτρου ορατού και υπεριώδους φάσματος.

Πηγή: <https://el.wikipedia.org/wiki/Φασματοφωτόμετρο>

Ως υποδοχέας του δείγματος, που τοποθετείται στο όργανο, χρησιμοποιείται κυψελίδα, η οποία έχει επίπεδες επιφάνειες από χαλαζία. Το απλό γυαλί είναι κατάλληλο για φασματοφωτομετρία ορατού, αλλά όχι για υπεριώδους, δεδομένου ότι απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία. Οι συνηθισμένες κυψελίδες έχουν πάχος 1 cm και πωλούνται σε ζεύγη, μια για το δείγμα και μια για το λευκό (δείγμα αναφοράς). Η κυψελίδα αναφοράς διορθώνει αποκλίσεις λόγω ανάκλασης, σκέδασης και απορρόφησης από την κυψελίδα ή τον διαλύτη.

Η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, δεν μετρίεται άμεσα. Αντιθέτως, η ισχύς της ακτινοβολίας που διαπερνά την κυψελίδα αναφοράς, η οποία περιέχει καθαρό διαλύτη (ή ένα λευκό δείγμα), ορίζεται ως  $I_0$ . Η ισχύς της ακτινοβολίας που φθάνει στον ανιχνευτή μέσω του δείγματος είναι η ποσότητα  $I$ . Ο ανιχνευτής αποτελείται από ένα φωτοκύτταρο ή φωτοπολλαπλασιαστή (photocell ή photomultiplier), που μετατρέπει την ακτινοβολία που εξέρχεται από το δείγμα σε ηλεκτρική ενέργεια, η οποία μετρίεται με όργανο ένδειξης που μπορεί να εκφράσει τις μετρήσεις σε τιμές απορρόφησης και διαπερατότητας.

Κατά την καταγραφή ενός φάσματος απορρόφησης, πρώτα καταγράφεται το φάσμα υποβάθρου με ένα τυφλό διάλυμα αναφοράς (καθαρός διαλύτης ή λευκό δείγμα). Το τυφλό είναι διάλυμα που περιέχει όλες τις ουσίες του μετρούμενου διαλύματος (διαλύτη, αντιδραστήρια) εκτός από

την μετρούμενη ουσία (δείγμα). Ο ρόλος του είναι να μηδενίσει το φασματοφωτόμετρο, ώστε να μπορούμε να μετρήσουμε την απορρόφηση του δείγματος μας.

Εάν το όργανο ήταν τέλειο, η απορρόφηση του διαλύματος αναφοράς θα ήταν 0 σε όλα τα μήκη κύματος. Ωστόσο, σε πραγματικές συνθήκες, το φάσμα υποβάθρου παρουσιάζει μικρή θετική ή και αρνητική απορρόφηση. Το φάσμα υποβάθρου αφαιρείται από το φάσμα απορρόφησης του δείγματος, οπότε λαμβάνεται το πραγματικό φάσμα απορρόφησης.

Τα όργανα πρέπει να είναι οπτικά στεγανά, ώστε να αποφεύγεται η παράσιτη ακτινοβολία, η οποία οδηγεί σε εσφαλμένες μετρήσεις. Όσο λιγότερος ο θόρυβος, τόσο μικρότερη συγκέντρωση του αναλυτή μπορεί να ανιχνευθεί. Ο χώρος τοποθέτησης του δείγματος πρέπει να μένει καλυμμένος, για να αποφευχθεί η σκόνη, η οποία σκεδάζει το φως και αυξάνει τη φαινομενική απορρόφηση του δείγματος. Οι κυψελίδες πρέπει να πιάνονται με ειδικό ύφασμα, για την αποφυγή εναπόθεσης αποτυπωμάτων στα παράθυρα (τα αποτυπώματα σκεδάζουν και απορροφούν το φως). Γενικά, οι κυψελίδες πρέπει να διατηρούνται σχολαστικά καθαρές.

Μικρή διαφοροποίηση μεταξύ της κυψελίδας του δείγματος και της κυψελίδας του λευκού οδηγεί σε συστηματικά σφάλματα στη φασματοφωτομετρία. Για μέγιστη ακρίβεια, η κυψελίδα πρέπει να τοποθετείται στο όργανο με τον ίδιο πάντα τρόπο. Τυχαία σφάλματα στην απορρόφηση παρουσιάζονται από μικρές διαφοροποιήσεις κατά την τοποθέτηση της κυψελίδας στην υποδοχή της, ή λόγω περιστροφής της κυψελίδας (Harris, 2007).

Για φασματοφωτομετρικές αναλύσεις επιλέγεται το **μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης** για τους ακόλουθους λόγους:

1. Η ευαισθησία της ανάλυσης είναι μέγιστη στη μέγιστη απορρόφηση (δηλαδή, εκεί λαμβάνεται η μέγιστη απόκριση για συγκεκριμένη συγκέντρωση αναλυτή).
2. Η καμπύλη είναι σχετικά επίπεδη στο μέγιστο και έτσι η διαφοροποίηση στην απορρόφηση είναι μικρή, σε περίπτωση που ο μονοχρωμάτορας διολισθήσει λίγο, ή εάν το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που διαπερνά το δείγμα αλλάξει λίγο.
3. Περιορίζονται οι επιδράσεις από άλλες ουσίες που υπάρχουν στο ίδιο διάλυμα και οι οποίες πιθανόν απορροφούν σε άλλα μήκη κύματος.

### 7.1.1 Συσχετισμός απορρόφησης με συγκέντρωση

Το όργανο βαθμονομείται μετρώντας την απορροφητικότητα πρότυπων διαλυμάτων, που περιέχουν γνωστές συγκεντρώσεις της προς προσδιορισμό ουσίας, και από τις μετρήσεις αυτές προκύπτει η καμπύλη βαθμονόμησης. Συγκεκριμένα, για κάθε πρότυπο λαμβάνεται ως αποτέλεσμα έναν αριθμό, ο οποίος αντιπροσωπεύει το ποσοστό του φωτός που πέρασε (διαπερατότητα  $T\%$ ) ή το λογάριθμο της ποσότητας του φωτός που απορροφήθηκε (ABS από το absorbance), οπότε με απλούς μαθηματικούς υπολογισμούς μπορεί να εξαχθεί ακριβές αποτέλεσμα.

Κατά την διέλευση μονοχρωματικής ακτινοβολίας, η έντασή της μειώνεται σταδιακά λόγω της απορρόφησης της από την ουσία. Η μείωση της έντασης της εισερχόμενης ακτινοβολίας, εξαρτάται από την συγκέντρωση της απορροφούσας ουσίας και από την απόσταση που διανύει εντός του δείγματος η προσπίπτουσα ακτινοβολία. Όσο περισσότερα μόρια υπάρχουν στην δέσμη του φωτός, τόσο περισσότερο φως απορροφάται. Σκούρο διάλυμα υποδηλώνει την ύπαρξη πυκνού διαλύματος, ενώ ανοιχτόχρωμο την ύπαρξη αραιού.

Στην περιοχή όπου ισχύει ο νόμος Beer, η βαθμονόμηση δίνει μια ευθεία γραμμή. Όμως, με την αύξηση της συγκέντρωσης και της απορροφητικότητας επέρχεται ένα σημείο, όπου από εκεί και έπειτα η σχέση γίνεται μη γραμμική. Αφού οριστεί η σχέση βαθμονόμησης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μετατροπή της απορροφητικότητας που μετρά το όργανο σε συγκέντρωση, και με αυτό τον τρόπο να καθοριστεί η άγνωστη συγκέντρωση του προς προσδιορισμό στοιχείου στο δείγμα.

Όλα τα παραπάνω περιγράφονται από τον Νόμο Beer-Lambert μέσω της ακόλουθης μαθηματικής έκφρασης, που ορίζει μια γραμμική σχέση μεταξύ απορροφητικότητας και συγκέντρωσης:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

Όπου:

- με  $A$  συμβολίζεται η απορρόφηση η οποία αποτελεί καθαρό αριθμό με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ του 0 (μηδενική απορρόφηση) και 2 (μέγιστη απορρόφηση),
- $T$  η διαπερατότητα,
- $I$  και  $I_0$ , η ένταση της εξερχόμενης και προσπίπτουσας ακτινοβολίας αντίστοιχα,

- $b$  , το μήκος της διαδρομής της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,
- $C$  , η συγκέντρωση του διαλύματος μετρημένη σε  $\frac{mol}{L}$
- $\epsilon$  , ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης.

Από την παραπάνω σχέση εξάγουμε τα εξής συμπεράσματα:

- Η συγκέντρωση μιας απορροφούσας ουσίας είναι ανάλογη με την απορρόφηση της διερχόμενης από αυτήν ακτινοβολίας.
- Μεγαλύτερος συντελεστής απορρόφησης για μια ουσία συνεπάγεται και μεγαλύτερη συγκέντρωση της εν λόγω ουσίας στο διάλυμα.

## 7.2 Αρχή λειτουργίας Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης ή Απόδοσης-(High Pressure (or performance) Liquid Chromatography, HPLC

Η HPLC είναι χρωματογραφική μέθοδος και αποτελεί εξέλιξη της κλασικής χρωματογραφίας. Αναπτύχθηκε μέσα από τις συνεχείς προσπάθειες βελτίωσης της απλής χρωματογραφίας στήλης και χρησιμοποιεί μεγάλες πιέσεις (μέχρι και 100 MPa=1000 bar), οι οποίες είναι απαραίτητες, καθώς γίνεται χρήση μικρόκοκκων υλικών πλήρωσης (σύννηθες μέγεθος σωματιδίων 3-5μm), με αποτέλεσμα την επίτευξη καλύτερων και ταχύτερων διαχωρισμών μειγμάτων.

Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό πολύπλοκων ανόργανων και οργανικών μειγμάτων μεγάλου μοριακού βάρους και πολικότητας, προσδιορίζοντας σε ιόντα ποσότητες της τάξης του ppb, καθώς και στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για το διαχωρισμό και την ανάλυση μειγμάτων μοριακών, ή ιοντικών ενώσεων με χαμηλές τάσεις ατμών καθώς και θερμικά ασταθών ενώσεων, που δεν μπορούν να εξαερωθούν χωρίς να διασπαστούν.

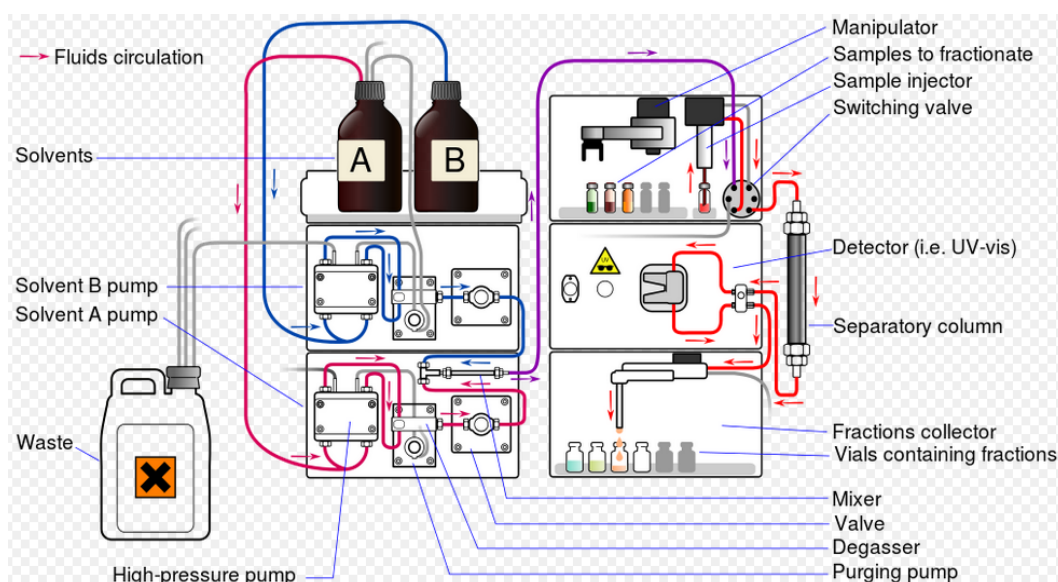
Αναφορικά με την οργανολογία όπως φαίνεται και στην Εικόνα 7.2.1, ένα σύστημα HPLC αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα:

1. Φιάλη(ες) αποθήκευσης διαλυτών
2. Αντλία (υψηλής πίεσης)
3. Μονάδα εισαγωγής δείγματος (ειδική βαλβίδα)
4. Χρωματογραφική στήλη
5. Ανιχνευτή

## 6. Σύστημα καταγραφής και αποθήκευσης των αποτελεσμάτων

## 7. Δοχείο συλλογής αποβλήτων

Το σύστημα αντλίας περιλαμβάνει το δοχείο του διαλύτη, τα διάφορα φίλτρα και τις διατάξεις πίεσης και ροής. Το δοχείο του διαλύτη είναι συνήθως γυάλινη φιάλη για την ισοκρατική έκλυση (isocratic), ή φιάλες μέχρι τέσσερις στη βαθμωτή έκλυση (gradient), όπου τοποθετούνται οι διαλύτες και απαερώνονται. Η απαέρωση είναι απαραίτητη προκειμένου να φύγουν όλα τα διαλυμένα αέρια και κυρίως το οξυγόνο, που δημιουργούν φυσαλίδες στην κυψελίδα και μη σταθερή πίεση στο κύκλωμα ροής. Η απαέρωση γίνεται, ή με διαβίβαση ηλίου στο χώρο των διαλυτών, ή περνώντας τους μέσα από συσκευή με ειδικές μεμβράνες, που κατακρατούν όλα τα διαλυμένα αέρια, ή και με υπερήχους.



Εικόνα 7.2.1: Τυπική διάταξη HPLC.

Πηγή: [https://en.wikipedia.org/wiki/Chromatography#/media/File:Preparative\\_HPLC.svg](https://en.wikipedia.org/wiki/Chromatography#/media/File:Preparative_HPLC.svg)

Με την αντλία υψηλής πίεσης αφήνουμε να περάσει το σύστημα των διαλυτών μέσα από τη στήλη, που παρασύρει το δείγμα και διαχωρίζει τα διάφορα συστατικά του, ανάλογα με την πολικότητά τους και σε σχέση με το εκλυστικό σύστημα. Υπάρχουν τρεις τύποι αντλιών (παλινδρομικές, πνευματικές και αντλίες εκτόπισης), ιδανική είναι εκείνη που μπορεί να δώσει πίεση μέχρι 6000 psi (~ 400 Atm) μέσα από μια στήλη. Ανάλογα με τη σταθερότητα της πίεσης που εξασφαλίζουν αυξάνει και η τιμή τους.

Η σταθερή ροή επηρεάζεται από τον κινητήρα της αντλίας, τις φλάντζες στεγανοποίησης και τη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος. Οι δυο εφαρμοζόμενες τεχνικές ανάλυσης είναι η ισοκρατική έκλυση (isocratic elution), στην οποία η κινητή φάση έχει σταθερή σύσταση

καθ' όλη την ανάλυση και η βαθμιδωτή έκλουση (gradient elution), στην οποία η κινητή φάση μεταβάλλεται βαθμιαία, ή κατά τακτά χρονικά διαστήματα με βάση προγραμματισμό.

Αρχικά εκλούνται τα συστατικά που συγκρατούνται ασθενέστερα από ένα διαλύτη Α με μικρή ισχύ έκλουσης. Στη συνέχεια, παρεμβάλλεται ένας δεύτερος διαλύτης Β με μεγαλύτερη ισχύ έκλουσης και αναμειγνύεται με τον Α, είτε σε ξεχωριστά στάδια είτε συνεχώς, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η εκλουστική ικανότητα αυτού του μεικτού διαλύτη και να επιτυγχάνεται έτσι σταδιακή έκλουση όλων των συστατικών. Η μεγάλη πίεση απαιτείται προκειμένου το δείγμα να περάσει με μια λογική ταχύτητα ροής μέσα από τη στήλη που είναι γεμάτη με μικρά σωματίδια.

**Σύστημα εισαγωγής του δείγματος στη στήλη:** Η εισαγωγή του υγρού δείγματος γίνεται είτε με μικροσύριγγα κατευθείαν στη στήλη ή διαμέσου βαλβίδας εισαγωγής υψηλής πίεσης με βρόγχο. Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτών των βαλβίδων είναι ότι δε διακόπτουμε τη ροή του εκλουστικού και εργαζόμαστε σε υψηλές πιέσεις. Σήμερα, υπάρχουν βαλβίδες εισαγωγής που επιτρέπουν την εισαγωγή διαφορετικών όγκων στην αναλυτική στήλη.

**Στήλες:** Οι κυρίως στήλες ή απλά στήλες HPLC είναι κυλινδρικές από ανοξείδωτο μέταλλο ή κατάλληλο πλαστικό, ώστε να αντέχουν στις μεγάλες πιέσεις που εξασκούν επάνω τους οι αντλίες. Οι διαστάσεις τους είναι 10-50 cm και η διάμετρός τους 1-5mm. Το εσωτερικό τους πληρώνεται με λεπτόκοκκο αδρανές υλικό του οποίου οι πόροι καλύπτονται με την υγρή στατική φάση. Μια καλά πληρωμένη στήλη μπορεί να έχει απόδοση περίπου 400 θεωρητικών πλακών ανά εκατοστό με σωματίδια 5-10 μm. Η διαχωριστική ικανότητα μιας στήλης μπορεί να βελτιωθεί μεταβάλλοντας τον αριθμό των θεωρητικών πλακών “N”, δηλαδή το μήκος της στήλης, ή μεταβάλλοντας τη διάμετρο των κόκκων του υλικού πλήρωσης, ή αυξομειώνοντας την ταχύτητα της κινητής φάσης. Υπάρχουν δύο τύποι στηλών, οι αναλυτικές στήλες και οι προστατευτικές στήλες. Οι στήλες πληρούνται γενικά με τρεις τύπους σωματιδίων (πληρωτικών υλικών) :

1. Τα μικροπορώδη σωματίδια με διάμετρο πόρου 5-10 μm, τα οποία επιτρέπουν τη δίοδο μόνο μικρού μεγέθους συστατικών.
2. Τα μακροπορώδη σωματίδια, που εκτός από μικρούς μοριακούς πόρους διαθέτουν και μεγάλους πόρους διαμέτρου >60 μm, και επιτρέπουν τη δίοδο τόσο των μικρών όσο και των μεγάλων συστατικών.



3. Τα υμενοειδή σωματίδια διαμέτρου 35-45  $\mu\text{m}$ , τα οποία διαθέτουν ένα αδρανή πυρήνα καλυμμένο από ένα υμένα υγρής στατικής φάσης, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται υψηλή διαχωριστικότητα για μικρούς όγκους δείγματος.

### Ανιχνευτές

Οι ανιχνευτές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην HPLC είναι οι παρακάτω:

- Ανιχνευτές ορατού
- υπεριώδους
- Ηλεκτροχημικοί
- Παράταξης φωτο-διόδων
- Φθορισμομετρικοί
- Αγωγιμομετρικοί
- Ραδιενέργειας
- Δείκτη διάθλασης
- Σκεδασμού φωτός
- Φασματογράφοι μάζας
- Φλόγας

Στην συγκεκριμένη εργασία όλοι οι αναλυτικοί προσδιορισμοί συγκέντρωσης εκτελέστηκαν σε σύστημα HPLC, κατασκευασμένο από την Shimadzu (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan), και εξοπλισμένο με ανιχνευτή συστοιχίας διόδων ([DAD](#)), και δύο αντλίες εισαγωγής διαλύτη. Χρησιμοποιήθηκε επίσης για τις αναλύσεις μια στήλη Ultrasphere 5  $\mu\text{m}$  ODS (250 x 4.6 mm, Hichrom) σε θερμοκρασία λειτουργίας οργάνου 30°C.

Η κινητή φάση ήταν ακετονιτρίλιο και νερό σε αναλογία (80:20) με ταχύτητα ροής 1.0 mL/min. Ο όγκος έγχυσης ήταν 20  $\mu\text{L}$  και το μήκος κύματος ανίχνευσης τα 360 nm. Ο συνολικός χρόνος ανάλυσης για κάθε δείγμα ήταν 4 λεπτά.

## 8. Πειραματικό Μέρος

Εξετάστηκε ο τρόπος επίδρασης παραμέτρων όπως η συγκέντρωση, ο χρόνος επαφής και η μάζα του προσροφητή, καθώς και το είδος του προσροφητή στη διεργασία προσρόφησης της φορμαλδεΐδης. Ως προσροφητικά μέσα χρησιμοποιήθηκαν μη τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα (NTX1), χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες που έφεραν καρβοξυλομάδες (NTX5) καθώς και χαλαζιακή άμμος. Οι ιδιότητες των παραπάνω προσροφητικών μέσων αναλύθηκαν λεπτομερώς στις παραγράφους [6.1.1](#) και [6.1.5](#) αντίστοιχα. Επιλέχθηκε να εξεταστούν δύο αναλυτικές τεχνικές ανίχνευσης προκειμένου να εξεταστεί ο τρόπος με τον οποίο η μέθοδος προσδιορισμού επηρεάζει τα αποτελέσματα, καθώς και για να εκτιμηθεί η βέλτιστη τεχνική προσδιορισμού φορμαλδεΐδης από άποψη κατανάλωσης αναλώσιμων υλικών και χρόνου ανάλυσης. Το πειραματικό μέρος χωρίζεται σε δύο επιμέρους μέρη. Στο πρώτο μέρος πραγματοποιήθηκαν συνολικά 8 πειράματα προσρόφησης στο εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, τα αποτελέσματα των οποίων προέκυψαν με ανάλυση HPLC. Στο δεύτερο μέρος πραγματοποιήθηκαν συνολικά 3 πειράματα ρόφησης και τα αποτελέσματα τους προέκυψαν μέσω φασματοφωτομετρικού προσδιορισμού.

### 8.1 Κινητικά και ισόθερμα πειράματα-Προσδιορισμός φορμαλδεΐδης με HPLC

Πραγματοποιήθηκαν 6 κινητικά πειράματα διάρκειας 20 ημερών το καθένα, εκ των οποίων τα τρία στατικά και τα υπόλοιπα δυναμικά και 2 ισόθερμα , ένα στατικό και ένα δυναμικό, διάρκειας 7 ημερών το καθένα. Στα κινητικά πειράματα χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητές χαλαζιακή άμμος και μη τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα (NTX1), ενώ στα ισόθερμα μόνο χαλαζιακή άμμος.

Σκοπός ήταν η μελέτη της δυναμικής ικανότητας απομάκρυνσης της συγκεκριμένης οργανικής ουσίας σε σχέση με το χρόνο επαφής από κάθε εξεταζόμενο προσροφητικό μέσο αλλά και από συνδυασμούς αυτών. Για τα πειράματα αυτά, ο προσδιορισμός της φορμαλδεΐδης στην υπερκείμενη φάση έγινε με χρήση της μεθόδου HPLC ,βάσει όσον αναφέρθηκαν στην παράγραφο [6.2.1](#), και ανίχνευση στα 360 nm.

Στον Πίνακα 7.1 συνοψίζονται οι συνθήκες υπό τις οποίες διεξήχθησαν τα συγκεκριμένα πειράματα.

Πίνακας 8.1.1: Πειραματικές συνθήκες κινητικών, στατικών και δυναμικών πειραμάτων με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 9 mg/L.

	Διαλείποντος έργου (batch), κινητικά πειράματα ρόφησης σε θερμοκρασία (25°C ± 3°C)					
	Συγκέντρωση φορμαλδεΰδης (FA) , 9 mg/L					
	Στατικά			Δυναμικά		
Είδος προσροφητικού μέσου	NTX1	NTX1-Quartz Sand	Quartz-Sand	NTX1	NTX1-Quartz Sand	Quartz-Sand
Αριθμός Πειράματος	1 <sup>ο</sup>	2 <sup>ο</sup>	3 <sup>ο</sup>	4 <sup>ο</sup>	5 <sup>ο</sup>	6 <sup>ο</sup>
Ποσότητα Προσροφητικού/ών μέσου/ων	20 mg	20 mg NTX1 14 g άμμου	14 g	20 mg	20 mg NTX1 14 g άμμου	14 g
Ποσότητα διαλύματος FA-DNPH	21 mL	14 mL	14 mL	21 mL	14 mL	14 mL

Πίνακας 8.1.2: Πειραματικές συνθήκες ισόθερμων πειραμάτων με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 9 mg/L.

	Διαλείποντος έργου (batch), ισόθερμα πειράματα ρόφησης σε θερμοκρασία (25°C ± 3°C)	
	Συγκέντρωση φορμαλδεΰδης (FA) , 0.25, 0.5, 2, 3, 5, 7 mg/L	
	Στατικό	Δυναμικό
Είδος προσροφητικού μέσου	Quartz-Sand	Quartz-Sand
Αριθμός Πειράματος	7 <sup>ο</sup>	8 <sup>ο</sup>
Ποσότητα Προσροφητικού μέσου	14 g	14 g
Ποσότητα διαλύματος FA-DNPH	14 mL	14 mL

Όλα τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν, αγοράστηκαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Τα χαρακτηριστικά τους φαίνονται στον Πίνακα 8.3:

Χαρακτηριστικά Αντιδραστηρίων και Χημικών βάσει κατασκευαστή (Sigma-Aldrich)			
Ανίχνευση με HPLC	Ονομασία Χημικού	Wt%	Μοριακό Βάρος g/mol
	Φορμαλδεΰδη (FA) HCHO	37	30.03
	2,4 Dinitrophenyl-hydrazine (DNPH) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>		198.14
	Ακετονιτρίλιο (ACN) CH <sub>3</sub> CN	97	41.05
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85	98

Πίνακας 8.1.3: Χημικά και αντιδραστήρια για ανίχνευση φορμαλδεΰδης με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

#### 8.1.1 Παρασκευή διαλυμάτων και αντιδραστηρίων κινητικών και ισόθερμων πειραμάτων για ανίχνευση φορμαλδεΰδης με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

Πυκνό διάλυμα φορμαλδεΰδης συγκέντρωσης 1000 mg/L παρασκευάστηκε αραιώνοντας με υπερκάθαρο νερό, σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη των 1000 mL, 2.5 mL διαλύματος φορμαλδεΰδης (FA) 37%.

Το πυκνό αυτό διάλυμα αποθηκεύτηκε σε θερμοκρασία 4°C και όλα τα υπόλοιπα διαλύματα χαμηλότερων συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν παρασκευάστηκαν από αυτό, μέσω αραιώσης με υπερκάθαρο νερό.

Για την παρασκευή διαλύματος DNPH συγκέντρωσης 0.1 mg/L, 5.15 mg από την συγκεκριμένη ουσία ζυγίστηκαν και διαλύθηκαν με 10 mL έτοιμου διαλύματος ακετονιτρίλιου σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL. Το διάλυμα τοποθετήθηκε και παρέμεινε σε λουτρό υπερήχων για 3 min, ώστε να επιτευχθεί σωστά η διάλυση του αντιδραστηρίου. Στη συνέχεια, το διάλυμα αραιώθηκε με τον ίδιο διαλύτη σε τελικό όγκο 50 mL. Για παρασκευή μεγαλύτερου όγκου διαλύματος DNPH υπολογίζεται με απλή μέθοδο των τριών η απαιτούμενη μάζα ουσίας που θα πρέπει να διαλυθεί στον επιθυμητό όγκο ακετονιτρίλιου.

Επίσης, διάλυμα φωσφορικού οξέος (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) συγκέντρωσης 5N παρασκευάστηκε αραιώνοντας με υπερκάθαρο νερό 195 μL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL.

Το παράγωγο 2,4 (δινιτροφαινυλ) υδραζόνη-φορμαλδεΐδης, που μετράται στην HPLC, παρασκευάστηκε βάσει δημοσιευμένης μεθόδου (Soman et al., 2008) σύμφωνα με την οποία, σε κατάλληλο φιαλίδιο προστίθενται 1mL διαλύματος 0.1 mg/L φορμαλδεΐδης, 20  $\mu$ L διαλύματος  $H_3PO_4$  5N και 200  $\mu$ L από το διάλυμα DNPH. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύεται σε τράπεζα ανάδευσης για 30 λεπτά. Το συγκεκριμένο αραιωμένο μείγμα, στο οποίο έχει πραγματοποιηθεί η αντίδραση, αναλύεται με HPLC στα 360 nm.

Η παραπάνω αναλογία αντιδραστηρίων αναφέρεται στη δημιουργία διαλύματος FA-DNPH τελικού όγκου 1.22 mL με συγκέντρωση φορμαλδεΐδης 0.1mg/L. Για την δημιουργία διαλύματος FA-DNPH διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης FA, η αναλογία μεταβάλλεται. Στον Πίνακα 8.4 φαίνονται οι αναλογίες αντιδραστηρίων για τις επιλεγμένες συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης.

Αναλογία αντιδραστηρίων	Συγκέντρωση διαλύματος φορμαλδεΐδης					
	0.1 mg/L	0.5 mg/L	1 mg/L	2 mg/L	5 mg/L	10 mg/L
FA	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL	1 mL
$H_3PO_4$	20 $\mu$ L	20 $\mu$ L	20 $\mu$ L	20 $\mu$ L	20 $\mu$ L	20 $\mu$ L
DNPH	200 $\mu$ L	1 mL	2 mL	4 mL	10 mL	20 mL

Πίνακας 8.1.1.1: Αναλογίες για παρασκευή διαλύματος FA-DNPH βάσει της επιθυμητής αρχικής συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης.

Είναι προφανές ότι ανάλογα τον συνολικό όγκο διαλύματος FA-DNPH που απαιτείται για κάθε πείραμα η επιθυμητή αναλογία πολλαπλασιάζεται με παράγοντα τέτοιο, ώστε ο συνολικός όγκος του τελικού διαλύματος να επαρκεί για την κάλυψη των αναγκών του πειράματος.

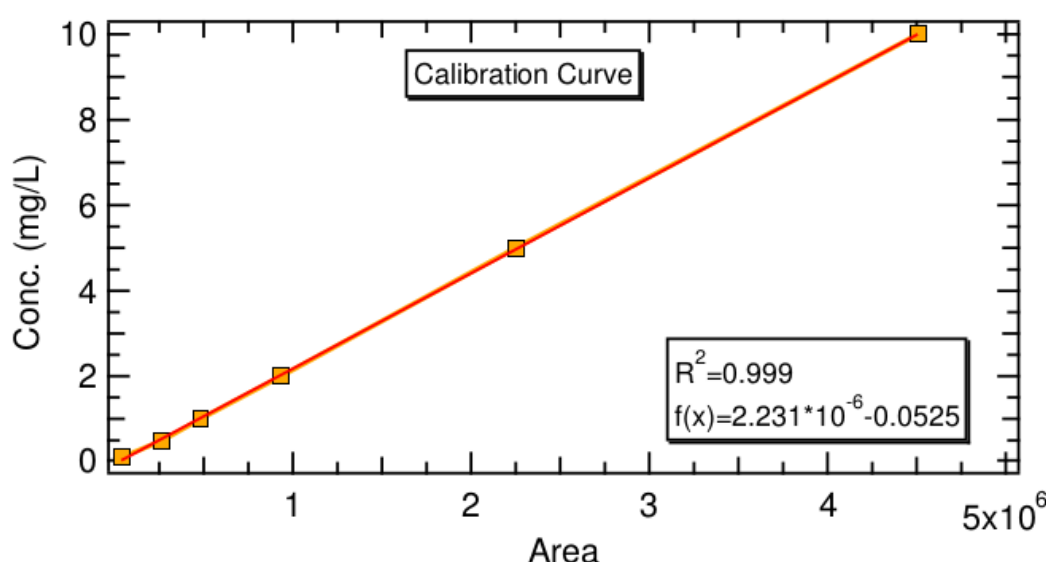
### 8.1.2 Δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης

Σε κατάλληλο φιαλίδιο προστίθενται 1mL διαλύματος 10 mg/L φορμαλδεΐδης, 20  $\mu$ L διαλύματος  $H_3PO_4$  5N και 20 mL από το διάλυμα DNPH. Το προκύπτον διάλυμα αναδεύεται σε τράπεζα ανάδευσης για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, διαλύματα αναφοράς φορμαλδεΐδης-DNPH συγκέντρωσης 0.1, 0.5, 1, 2, 5 mg/L παρασκευάστηκαν με κατάλληλη αραιώση του αρχικού.

Τα προκύπτοντα διαλύματα είσχθησαν με ένεση στην HPLC και η καμπύλη βαθμονόμησης επιτεύχθηκε με γραμμική παλινδρόμηση των τιμών area που λαμβάνονταν για το παράγωγο

HCHO-DNPH από το όργανο σε σχέση με την συγκέντρωση φορμαλδεΐδης του εκάστοτε εισαγόμενου διαλύματος.

Από την ανάλυση προέκυψε η καμπύλη βαθμονόμησης που φαίνεται στο Διάγραμμα 8.1.



Διάγραμμα 8.1.1: Καμπύλη βαθμονόμησης μεθόδου προσδιορισμού FA-DNPH με χρήση HPLC.

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 8.1, η εξίσωση παλινδρόμησης που προέκυψε ήταν:

$$y = 2.231 \times 10^{-6} \cdot x - 0.0525 \quad (8.1.2.1)$$

Όπου,  $x$  είναι το μέγιστο εμβαδό του παραγοντοποιημένου προϊόντος και  $y$  η ελεύθερη συγκέντρωση φορμαλδεΐδης στην υδατική φάση, μετρημένη σε mg/L.

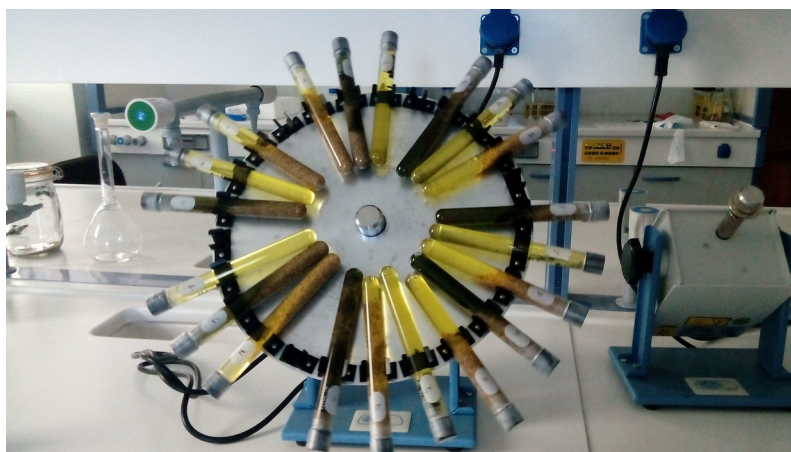
Ο συντελεστής συσχέτισης ήταν 0.999, υποδεικνύοντας καλή γραμμικότητα μεταξύ προϊόντος παραγοντοποίησης και συγκέντρωσης φορμαλδεΐδης.

### 8.1.3 Αναλυτική περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Τα κινητικά στατικά και δυναμικά πειράματα παρτίδας διεξήχθησαν κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, σε θερμοκρασία δωματίου, με συγκέντρωση 9 mg/L, προκειμένου να εξεταστεί η αλληλεπίδραση της φορμαλδεΐδης με χαλαζιακή άμμο και με μη τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα. Όλα τα πειράματα παρτίδας διεξήχθησαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες από γυαλί,

χωρητικότητας 21 mL, με βιδωτό πλαστικό πώμα (Fisher Scientific). Οι δοκιμαστικοί σωλήνες από γυαλί καθώς και τα καπάκια πλένονταν με απορρυπαντικό, ξεπλένονταν καλά με απιονισμένο νερό και ξηραίνονταν σε κλίβανο στους 80 °C, καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας.

Για κάθε πείραμα, χρησιμοποιούνταν 15 γυάλινοι σωλήνες. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες περιείχαν 14 ml του διαλύματος φορμαλδεΰδης (HCHO-DNPH), όταν ο προσροφητής ήταν 14 g άμμου ή μείγμα 20 mg NTX1 και 14 g χαλαζιακής άμμου και 21 mL διαλύματος φορμαλδεΰδης (HCHO-DNPH), όταν ο προσροφητής ήταν 20 mg NTX1. Όλοι οι δοκιμαστικοί σωλήνες γεμίζονταν ως στην κορυφή. Ωστόσο, μια μικρή φουσαλίδα αέρα συχνά παγιδευόταν μέσα στους σωλήνες, όταν βιδώνονταν τα πλαστικά καπάκια.



Εικόνα 8.1.3.1: Δυναμικά πειράματα προσρόφησης FA-DNPH σε νανοσωλήνες άνθρακα NTX1, άμμο και συνδυασμό άμμου και NTX1.

Στα δυναμικά πειράματα παρτίδας χρησιμοποιήθηκε περιστροφέας (Selecta, Agitador orbit) όπως φαίνεται και στην Εικόνα 8.1.3.1, που λειτουργούσε σε 12 rpm, και επέτρεπε στην άμμο και τους νανοσωλήνες να αναμειγνύονται με το διάλυμα φορμαλδεΰδης. Σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα (1 ώρα, 2 ώρες, 3 ώρες, 6 ώρες, 12 ώρες, 24 ώρες, 2 ημέρες, 3 ημέρες, 5 ημέρες, 7 ημέρες, 10 ημέρες, 12 ημέρες, 14 ημέρες, 16 ημέρες, 18 ημέρες, 20 ημέρες,) κατά τη διάρκεια του πειράματος επιλεγόταν τυχαία ένας δοκιμαστικός σωλήνας από τον οποίο αφαιρούνταν 2 mL από την υδατική φάση. Τα δείγματα που συλλέγονταν φυγοκεντρούνταν στα 4000 rpm για 15 λεπτά σε φυγόκεντρο (Rotofix, 32A, Hettich), για να απομακρυνθούν τα σωματίδια άμμου, νανοσωλήνων αλλά και του μείγματος άμμου-νανοσωλήνων. Στη συνέχεια, 1 mL από το υπερκείμενο υγρό κάθε δείγματος εγχυόταν στην HPLC για ανάλυση.

Για τα ισόθερμα πειράματα με την άμμο, εξετάστηκαν διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις φορμαλδεΰδη-DNPH. Τα συγκεκριμένα πειράματα είχαν διάρκεια 7 ημέρες και ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε στα κινητικά, με την διαφορά ότι όλα τα δείγματα λαμβανόταν την έβδομη ημέρα, και αφού είχε προηγηθεί φυγοκέντριση στα 4000 rpm για 15 λεπτά 1mL από την υπερκείμενη φάση αναλυόνταν σε HPLC.

## 8.2 Κινητικά, δυναμικά πειράματα-Προσδιορισμός φορμαλδεΰδης με φασματοφωτόμετρο UV-Vis

Στο δεύτερο πειραματικό μέρος, αναπτύχθηκε νέα μέθοδος ανάλυσης προσδιορισμού των δειγμάτων που βασιζόταν στην φασματοφωτομετρία ορατού προκειμένου να μειωθεί ο πειραματικός χρόνος των πειραμάτων προσρόφησης καθώς και ο χρόνος ανάλυσης και προκειμένου να εξεταστεί ο τρόπος που η αναλυτική μέθοδος επηρεάζει τα αποτελέσματα. Βάσει της νέας μεθόδου προσδιορισμού φορμαλδεΰδης, που περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο [6.2.2](#), πραγματοποιήθηκαν 3 κινητικά, δυναμικά πειράματα ρόφησης. Στα πειράματα αυτά επιλέχθηκε το προσροφητικό μέσο να είναι οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες λόγω του ότι στην πρώτη σειρά πειραμάτων εμφάνισαν καλύτερη προσροφητική ικανότητα από την χαλαζιακή άμμο. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητές τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα (NTX5) σε ποσότητα 40 mg και μη τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα (NTX1) σε ποσότητα 20 mg και 40 mg. Στον Πίνακα 7.4 συνοψίζονται οι συνθήκες υπό τις οποίες διεξήχθησαν τα συγκεκριμένα πειράματα. Σκοπός ήταν η κατανόηση του τρόπου επίδρασης της δόσης προσρόφητη καθώς και του είδους προσροφητή στη διαδικασία προσρόφησης. Εξετάστηκε αρχική συγκέντρωση διαλύματος φορμαλδεΰδης 2 mg/L και η συνολική διάρκεια κάθε πειράματος ήταν 10 ώρες, αρκετά μικρότερη από την διάρκεια των πρώτων 8 πειραμάτων ρόφησης.

*Πίνακας 8.2.1: Πειραματικές συνθήκες κινητικών, δυναμικών πειραμάτων με αρχική συγκέντρωση FA 2mg/L και φασματοφωτομετρική μέθοδο προσδιορισμού δειγμάτων.*



	<b>Διαλείποντος έργου (batch), κινητικά πειράματα ρόφησης σε θερμοκρασία (25°C ± 3°C)</b>		
	<b>Συγκέντρωση φορμαλδεϋδης (FA) , 2 mg/L</b>		
	<b>Δυναμικά</b>		
<b>Είδος προσροφητικού μέσου</b>	NTX1	NTX1	NTX5
<b>Αριθμός Πειράματος</b>	9°	10°	11°
<b>Ποσότητα Προσροφητικού μέσου</b>	20 mg	40 mg	40 mg
<b>Ποσότητα διαλύματος FA- DNRH</b>	21 mL	21 mL	21 mL

### 8.2.1 Παρασκευή διαλυμάτων και αντιδραστηρίων φασματοφωτομετρικής μεθόδου προσδιορισμού

Πυκνό διάλυμα φορμαλδεϋδης συγκέντρωσης 1000 mg/L παρασκευάστηκε αραιώνοντας 2.5 mL διαλύματος φορμαλδεϋδης FA (37%) σε 1000 mL υπερκάθαρου νερού. Από το πυκνό διάλυμα παρασκευάστηκε μέσω αραιώσης διάλυμα φορμαλδεϋδης 100 mg/L και το διάλυμα των 2 mg/L που χρησιμοποιήθηκε παρασκευάστηκε μέσω κατάλληλης αραιώσης από το διάλυμα των 100 mg/L.

Για τις ανάγκες των πειραμάτων, παρασκευάστηκε αρχικό διάλυμα τρυπταμίνης (TA) συγκέντρωσης  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  διαλύοντας 0.817 g TA (98%) σε διάλυμα 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  τελικού όγκου 100 mL. Η συγκεκριμένη συγκέντρωση αντιστοιχεί σε αντίδραση με 100 mg/L φορμαλδεϋδης. Συνεπώς, για χαμηλότερες συγκεντρώσεις φορμαλδεϋδης το αρχικό διάλυμα της τρυπταμίνης αραιωνόταν κατάλληλα με διάλυμα 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ούτως ώστε να μην εμφανίζεται μεγάλη περίσσεια αντιδραστηρίου και έτσι να διατηρείται η επιθυμητή αναλογία των 2 moles TA/1 mole FA κατά την αντίδραση σχηματισμού του προϊόντος.

Το διάλυμα νιτρώδους νατρίου συγκέντρωσης  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  παρασκευάστηκε μέσω αραιώσης από αρχικό πυκνότερο διάλυμα  $\text{NaNO}_2$ , το οποίο παρασκευάστηκε διαλύοντας 0.139 g στερεού  $\text{NaNO}_2$  (99%) σε 1000 mL υπερκάθαρου νερού.

Πίνακας 8.2.1.1: Χημικά και αντιδραστήρια για ανίχνευση φορμαλδεΐδης με φασματοφωτομετρία

Χαρακτηριστικά Αντιδραστηρίων και Χημικών βάσει κατασκευαστή (Sigma-Aldrich)				
	Ονομασία Χημικού	Wt%	Μοριακό Βάρος g/mol	Παρατηρήσεις
Ανίχνευση UV-Vis	Φορμαλδεΐδη $\text{HCHO}$	37	30.03	Αποθήκευση σε θερμοκρασία $2-8^\circ\text{C}$
	Θειικό Οξύ $\text{H}_2\text{SO}_4$	95	98.079	
	Νιτρώδες Νάτριο $\text{NaNO}_2$	99	69	
	Τρυπταμίνη $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$	98	160.22	

### 8.2.2 Δημιουργία καμπύλης βαθμονόμησης

Για την μετατροπή της απορρόφησης που μετρήθηκε από το όργανο σε συγκέντρωση φορμαλδεΐδης δημιουργήθηκε καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου. Με τον τρόπο αυτό από την γραμμική συσχέτιση μεταξύ συγκέντρωσης και απορρόφησης καθίσταται εφικτός ο έμμεσος προσδιορισμός της συγκέντρωσης της ελεύθερης φορμαλδεΐδης στα δείγματα αγνώστου συγκέντρωσης, χρησιμοποιώντας μόνο την τιμή απορρόφησης που καταγράφεται για κάθε ένα από αυτά.

Για τις ανάγκες των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν αραιώσεις από αρχικό πυκνό διάλυμα φορμαλδεΐδης 100 mg/L, με σκοπό να δημιουργηθούν διαλύματα συγκέντρωσης 0.8, 2, 5, 10 και 15 mg/L φορμαλδεΐδης. Τα διαλύματα αυτά θεωρήθηκαν πρότυπα και 4 mL από κάθε πρότυπο διάλυμα μεταφέρθηκαν σε γυάλινα φιαλίδια των 21 mL. Ακολούθησε τοποθέτηση αυτών σε υδατόλουτρο με σκοπό την διατήρηση σταθερής θερμοκρασίας.

Έπειτα, προστέθηκαν σε κάθε γυάλινο φιαλίδιο 4 mL πυκνού θειικού οξέος και τα δείγματα αφέθηκαν, ώστε να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία τους. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε προσθήκη 1 mL του διαλύματος τρυπταμίνης συγκέντρωσης  $4.08 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  στο δείγμα των 0.8

mg/L φορμαλδεΰδης , 1mL διαλύματος TA  $1.02 \cdot 10^{-3}$  mol/L στο δείγμα των 2 mg/L φορμαλδεΰδης, 1mL διαλύματος TA  $2.55 \cdot 10^{-3}$  mol/L στο δείγμα των 5 mg/L φορμαλδεΰδης , 1mL διαλύματος TA  $5.10 \cdot 10^{-3}$  mol/L στο δείγμα των 10 mg/L φορμαλδεΰδης και 1mL διαλύματος TA  $7.65 \cdot 10^{-3}$  mol/L στο δείγμα των 15 mg/L φορμαλδεΰδης. Σε όλα τα δείγματα στο τέλος προστέθηκε 1mL νιτρώδους νατρίου συγκέντρωσης  $2 \cdot 10^{-4}$  mol/L.

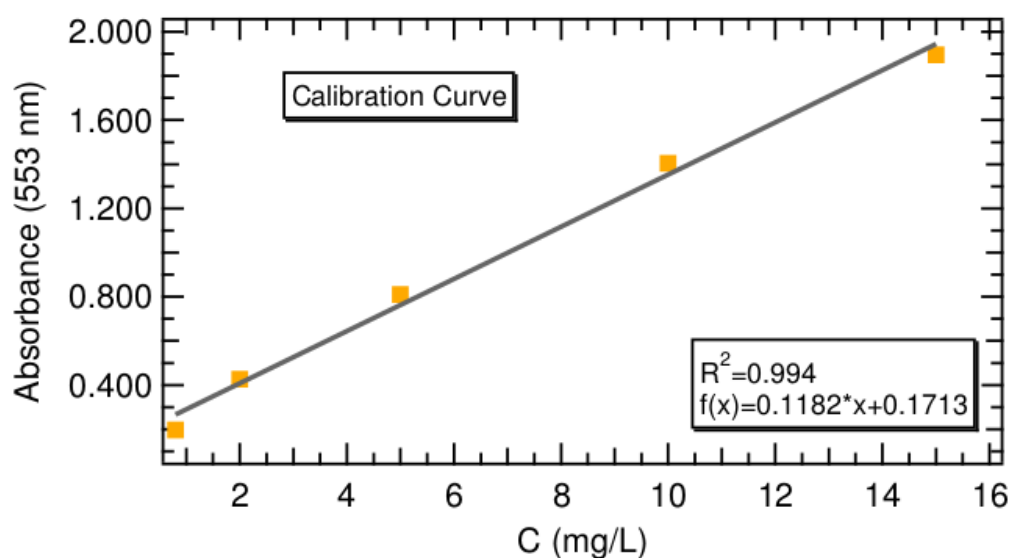
Επίσης, σε όλους τους δοκιμαστικούς σωλήνες τοποθετήθηκαν καπάκια και τα δείγματα αφέθηκαν να αντιδράσουν επιπλέον 35 λεπτά στο υδατόλουτρο με σκοπό τον πλήρη σχηματισμό του έγχρωμου προϊόντος (πλήρης σχηματισμός χρώματος).



Εικόνα 8.2.2.1: Πλήρης σχηματισμός χρώματος στο προϊόν της αντίδρασης τελομερισμού τρυπαμίνης-FA, για αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 5mg/L.

Το διάγραμμα βαθμονόμησης προέκυψε από τις καταγραφόμενες τιμές απορρόφησης στα 553nm που λήφθηκαν από το φασματοφωτόμετρο για κάθε διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης φορμαλδεΰδης που παρασκευάστηκε. Για κάθε δείγμα λήφθηκαν 3 τιμές απορρόφησης με σκοπό τον προσδιορισμό τυπικών αποκλίσεων για κάθε μέτρηση και τελικά χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος των τριών αυτών τιμών.

Από την ανάλυση προέκυψε η καμπύλη βαθμονόμησης που φαίνεται στο Διάγραμμα 7.2.



Διάγραμμα 8.2.1: Καμπύλη βαθμονόμησης μεθόδου προσδιορισμού FA-DNPH με χρήση HPLC.

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα 8.2, η εξίσωση παλινδρόμησης που προέκυψε ήταν:

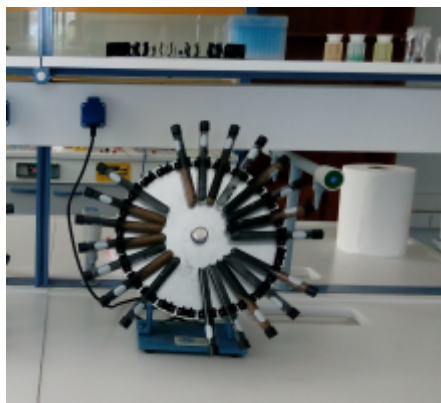
$$y = 0.1182 \cdot x - 0.1713 \quad (8.2.2.1)$$

Όπου,  $y$  είναι η απορρόφηση του προϊόντος από την αντίδραση τελομερισμού και  $x$  η ελεύθερη συγκέντρωση φορμαλδεΰδης στην υδατική φάση μετρημένη σε mg/L.

Ο συντελεστής συσχέτισης ήταν 0.994, υποδεικνύοντας καλή γραμμικότητα μεταξύ προϊόντος τελομερισμού και συγκέντρωσης φορμαλδεΰδης.

### 8.3 Αναλυτική περιγραφή πειραμάτων

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ , για χρόνους επαφής 60, 120, 180, 300 και 600 λεπτά. Πιο συγκεκριμένα, σε 18 γυάλινα φιαλίδια των 21 mL προστέθηκαν 21 mL διάλυμα φορμαλδεΰδης συγκέντρωσης 2 mg/L. Στα 6 από προστέθηκε μάζα προσροφητή NTX1 40 mg, σε άλλα 6 μάζα προσροφητή NTX1 20 mg και στα υπόλοιπα 6 προστέθηκαν 40 mg NTX5. Όλα δείγματα τοποθετήθηκαν σε περιστροφέα σταθερών στροφών (12 rpm).



Εικόνα 8.3.1:Κινητικά δυναμικά πειράματα με νανοσωλήνες NTX1 και NTX5 σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  και αρχική συγκέντρωση FA 2mg/L.

Στους επιλεγμένους χρόνους που προαναφέρθηκαν, απομακρύνονταν από κάθε δείγμα περίπου 10 mL διαλύματος αναμεμιγμένο με νανοσωλήνες και ακολουθούσε φυγοκέντριση της συγκεκριμένης ποσότητας για 15 λεπτά στα 4000 rpm, ώστε να διαχωριστεί το διάλυμα από τα αιωρούμενα νανোসωματίδια. Στην συνέχεια, αφαιρούνταν 4 mL από το υπερκείμενο διάλυμα. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της φορμαλδεΰδης, τα 4mL μεταφέρονταν σε γυάλινο φιαλίδιο και σε αυτό προστίθονταν 4 mL πυκνού θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Λόγω της μεγάλης θερμοκρασίας που αναπτύσσεται κατά την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων, το γυάλινο φιαλίδιο τοποθετείτο σε υδατόλουτρο με σκοπό την αποκατάσταση σταθερής θερμοκρασίας περιβάλλοντος.



Εικόνα 8.3.2: Λουτρό υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε για την σταθεροποίηση της θερμοκρασίας των δειγμάτων κατά την προετοιμασία για ανάλυση με φασματοφωτόμετρο.

Έπειτα από περίπου 2 λεπτά, στο μίγμα προστίθετο 1mL διαλύματος τρυπταμίνης (TA) συγκέντρωσης  $1.02 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ , ακολουθούμενο από 1mL διαλύματος νιτρώδους νατρίου  $\text{NaNO}_2$ , συγκέντρωσης  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Το τελικό μίγμα των 10 mL αφηνόταν να αντιδράσει για περίπου 45 λεπτά, έως σχηματισμού πλήρους χρώματος. Στην συνέχεια, μεταφέρονταν σε κυψελίδα και ο προσδιορισμός της άγνωστης συγκέντρωσης φορμαλδεΰδης στο εξεταζόμενο δείγμα γινόταν μέσω έμμεσης μέτρησης με χρήση φασματοφωτομέτρου της απορρόφησης του παραγόμενου προϊόντος στα 553 nm.

Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε για κάθε δείγμα που λαμβανόταν και η μέτρηση της απορρόφησης γινόταν με τρεις επαναλήψεις και λαμβανόταν ο μέσος όρος των τιμών.

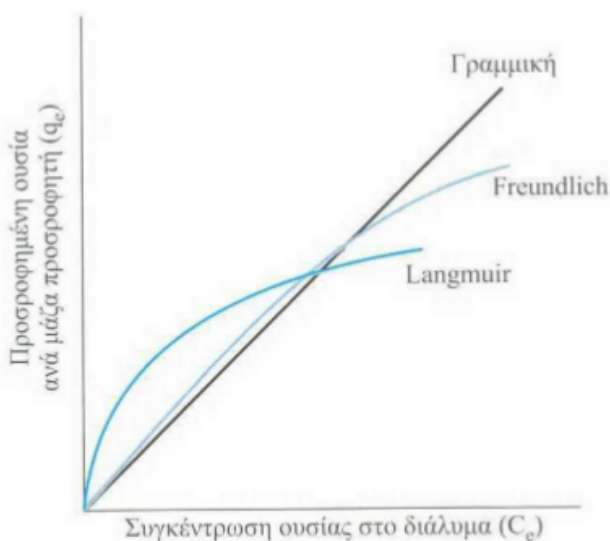
## 9. Μαθηματική ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων

### 9.1 Ισορροπία προσρόφησης

Μετά την επίτευξη της ισορροπίας, η προσροφούμενη ουσία κατανέμεται ανάμεσα στην υδατική φάση και την επιφάνεια της στερεής φάσης. Η μαθηματική σχέση κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας ανάμεσα στην υδατική και στη στερεά φάση σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης (isotherm).

Η προσροφημένη ποσότητα, σχεδόν πάντα, κανονικοποιείται από τη μάζα του προσροφητικού υλικού επιτρέποντας τη σύγκριση των διαφορετικών υλικών. Συνεπώς, μέσω των ισοθέρμων παρέχονται πληροφορίες σχετικά με την προσροφητική ικανότητα του υλικού ή την απαιτούμενη ποσότητα αυτού, για την απομάκρυνση μιας μονάδας της ουσίας στις συνθήκες του εκάστοτε συστήματος. Τα πειραματικά δεδομένα συγκρίνονται με κάποιες εξισώσεις ώστε να κατανοηθεί και να ερμηνευθεί η διαδικασία. Έχουν προταθεί διάφορες εξισώσεις είτε εμπειρικές είτε βασιζόμενες σε φυσικοχημικά ή θερμοδυναμικά μοντέλα. Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν οι εξής:

- γραμμική ισόθερμη
- ισόθερμος Langmuir
- ισόθερμος Freundlich



Εικόνα 9.1.1:Γραφική απεικόνιση γραμμικής ισόθερμης, ισόθερμης Freundlich και ισόθερμης Langmuir

Πηγή:(Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005).

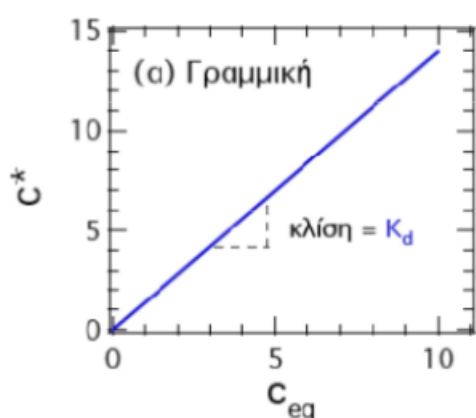
## 9.1.1 Γραμμική ισόθερμη

Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισόθερμης είναι η εξής :

$$q_{eq} = K_d \cdot C_{eq} \quad (9.1.1.1)$$

όπου :

- $q_{eq}$  ή  $C^*_{eq}$  : η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]
- $K_d$  : ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [ $L^3 / M$ ]
- $C_{eq}$  : η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [ $M/L^3$ ]



Εικόνα 9.1.1.1: Ισοθερμική γραμμική προσρόφηση με  $K_d = 1,6 \text{ L/g}$

Πηγή: (Χρυσικόπουλος, 2013)

Επεξεργασία - Διάθεση» 2006).

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης  $K_d$  αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας, που αποτελεί τη γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης. Έτσι, μια γραμμική ισόθερμη με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή  $K_d$ . Αντίθετα, μικρή κλίση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή  $K_d$ , υποδηλώνοντας ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει την τάση να παραμείνει στο διάλυμα (Γιδαράκος, «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση -

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης  $K_d$  μπορεί να προσδιοριστεί είτε πειραματικά, είτε από βιβλιογραφικές πηγές ή να εκτιμηθεί μέσω του συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα.



## 9.1.2 Ισόθερμος Langmuir

Η ισόθερμος Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για την περιγραφή προσρόφησης αερίων σε στερεά αλλά συχνά χρησιμοποιείται για να περιγράψει την προσρόφηση ιόντων σε εδαφικά συστατικά αλλά και εδάφη (Goldberg, 1997). Η εξίσωση περιγράφεται από τη σχέση:

$$q_{eq} = \frac{Q^o \cdot \alpha_1 \cdot C_{eq}}{1 + \alpha_1 \cdot C_{eq}} \quad (9.1.2.1)$$

Όπου:

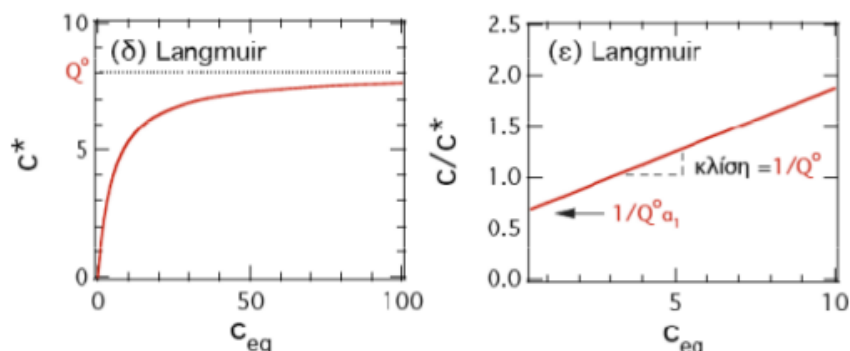
- $q_{eq}$  ή  $C_{eq}^*$ : Η συγκέντρωση του προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας, [M/M]
- $C_e$ : Η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας, [M/L<sup>3</sup>]
- $Q$  (ή  $Q^o$ ): Παράμετρος της ισόθερμου, [M/M], εκφράζει τη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση δηλαδή, τη μέγιστη δυνατή ποσότητα προσροφημένης ουσίας σε μονοστρωματική διάταξη στα στερεά.
- $b$  ή  $\alpha_1$  ή  $K_L$ : Παράμετρος της ισόθερμου, πρόκειται για μια εμπειρική σταθερά η οποία σχετίζεται με την ενέργεια δέσμευσης (ενθαλπία προσρόφησης) και μετράται σε μονάδες [L<sup>3</sup>/M].

Η εξίσωση της ισόθερμης Langmuir μπορεί να μετασχηματισθεί αποκτώντας γραμμικοποιημένη μορφή ως εξής:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{\alpha_1 \cdot Q^o} + \frac{C_{eq}}{Q^o} \quad (9.1.2.2)$$

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής είναι ευθεία γραμμή,  $y = \alpha x + \beta$ , όπου:

$$y = \frac{C_{eq}}{q_{eq}}, x = C_{eq}, \alpha = \text{κλίση} = \frac{1}{Q^o}, \beta = \text{αποτέμνουσα} = \frac{1}{\alpha_1 \cdot Q^o}$$



Εικόνα 9.1.2.1: Ισοθερμικές προσροφήσεις τύπου Langmuir με  $Q^* = 8$  mg/g και  $\alpha_1 = 0,2$  L/mg

Πηγή: (Χρυσικόπουλος 2013).

Οι τιμές των παραμέτρων  $\alpha_1$  και  $1/Q^*$  προσδιορίζονται μέσω γραμμικής παλινδρόμησης.

Η εξίσωση Langmuir προέκυψε μέσω μιας σειράς υποθέσεων:

1. Ο προσροφητής διαθέτει έναν σταθερό αριθμό θέσεων προσρόφησης.
2. Η επιφάνεια προσρόφησης είναι ομοιόμορφη, δηλαδή οι θέσεις προσρόφησης είναι ισοδύναμες.
3. Στην κατάσταση ισορροπίας, σχηματίζεται μόνο μια στοιβάδα προσροφήματος (μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας) .
4. Η θερμότητα προσρόφησης ( $\Delta H$ ) είναι σταθερή για όλα τα σημεία προσρόφησης (ομοιογενής επιφάνεια).
5. Δεν υφίσταται αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια.

Βάσει των παραπάνω προϋποθέσεων, η παράμετρος  $b$  είναι σταθερή, ανεξάρτητη του βαθμού κάλυψης της επιφάνειας και το μέγιστο της προσρόφησης επιτυγχάνεται, όταν όλες οι θέσεις προσρόφησης καταληφθούν από ένα μόριο προσροφούμενης ουσίας η καθεμία. Ωστόσο, δεδομένης της ύπαρξης αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προσροφημένων μορίων η ιδανική περίπτωση είναι ιδανική.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί με τη θεώρηση ότι η παράμετρος  $b$  μπορεί να περιγραφεί με βάση την εξίσωση Van't Hoff της θερμοδυναμικής:

$$\ln \frac{b_1}{b_2} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (9.1.2.3)$$

Όπου:

- $T_i$  = θερμοκρασία, [K]
- $\Delta H^0$  = Η μεταβολή ενθαλπίας κατά την προσρόφηση σε ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, [cal/mol]
- $R$  = Παγκόσμια σταθερά αερίων, που ισούται με  $8.3145 \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$

Στις περισσότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές  $\Delta H^0 < 0$ , οπότε ελάττωση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης προσρόφησης,  $q_e$ .

Η εξίσωση Langmuir, όπως περιγράφηκε παραπάνω, ισχύει για την περίπτωση ενός μόνον προσροφήματος. Σε περίπτωση που υπάρχουν περισσότερα του ενός προσροφήματος, τα μόρια του κάθε ενός εξ αυτών ανταγωνίζονται για την κάλυψη των θέσεων προσρόφησης. Η εξίσωση Langmuir στην περίπτωση της ανταγωνιστικής προσρόφησης έχει τη μορφή:

$$q_{e,i} = \frac{Q_i b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j C_j} \quad (9.1.2.4)$$

Όπου:

- $q_{eq,i}$  = Η συγκέντρωση του προσροφήματος  $i$  στην επιφάνεια του προσροφητή σε περίπτωση ανταγωνιστικής προσρόφησης, [M/M]
- $C_{i,j}$  = Η συγκέντρωση του συστατικού  $i$  (ή  $j$  αντίστοιχα) στην υγρή φάση σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης, [M/L<sup>3</sup>]
- $Q$  = Παράμετρος της ισοθέρμου για το συστατικό  $i$  σε μονάδες [M/M], εκφράζει τη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση δηλαδή, τη μέγιστη δυνατή ποσότητα προσροφημένης ουσίας σε μονοστρωματική διάταξη στα στερεά.
- $B_{i,j}$  = Παράμετρος της ισοθέρμου διαφορετική για το κάθε συστατικό  $i$  και  $j$  αντίστοιχα, [L<sup>3</sup>/M]
- $n$  = Ο αριθμός των συστατικών (προσροφημάτων)

## 9.1.3 Ισόθερμος Freundlich

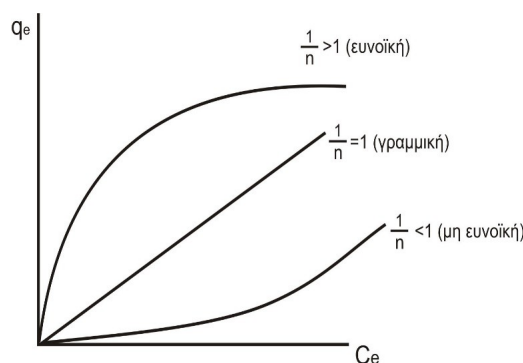
Η εμπειρική εξίσωση Freundlich, πρόκειται για μη-γραμμικό μοντέλο προσρόφησης που χρησιμοποιείται σε περίπτωση ετερογένειας των προσροφητικών θέσεων (πολυστρωματική κάλυψη), δηλαδή εμφανίζουν διαφορετικές ενέργειες δεσμού (Sparks, 1985). Η μαθηματική έκφραση της εξίσωσης Freundlich είναι η ακόλουθη:

$$q_{eq} = K_f \cdot C_{eq}^m \quad (9.1.3.1)$$

Όπου:

- $q_{eq}, C_{eq}$  : Οι συγκεντρώσεις του προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή και την υδατική φάση αντίστοιχα, μετά την επίτευξη της ισορροπίας, [M/M]
- $K_f$  : Παράμετρος της ισοθέρμου, [ $L^{3+m}/(M \cdot M^{m-1})$ ], σχετίζεται με τη μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί,
- $m=1/n$  : εκθέτης της σχέσης ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich (αδιάστατη παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης)

Είναι μια εκθετική εξίσωση και ως εκ τούτου βασίζεται στην υπόθεση ότι η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή, αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα. Θεωρητικά, χρησιμοποιώντας αυτή την έκφραση, μπορεί να λάβει χώρα “άπειρη” προσρόφηση. Η εξίσωση εφαρμόζεται ευρέως σε εφαρμογές Περιβαλλοντικής Μηχανικής για ετερογενή συστήματα, καθώς επίσης και σε χαμηλές ή μεσαίες τιμές συγκεντρώσεων (Λέκκας 1996). Η γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich φαίνεται στην Εικόνα 9.1.3.1 :

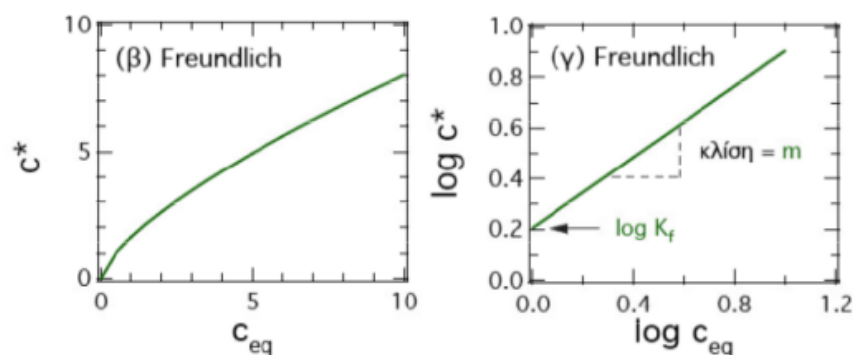


Εικόνα 9.1.3.1: Πιθανές μορφές ισόθερμης Freundlich

Οι όροι  $K$  και  $1/n$  μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων, που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης (9.1.3.1) δηλαδή την εξίσωση (9.1.3.2).

$$\log_{10} q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log_{10} C_{eq} \quad (9.1.3.2)$$

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: για  $m=1$ , η ισόθερμη ονομάζεται γραμμική.



Εικόνα 9.1.3.2: Ισοθερμικές προσροφήσεις: τύπου Freundlich με  $K_f = 1,6 \text{ (L/g)}^m$  και  $m=0,7$ .

Πηγή: (Χρυσικόπουλος, 2013)

Κύριο μειονέκτημα της εξίσωσης Freundlich είναι η αδυναμία του μοντέλου να προβλέψει τη μέγιστη προσρόφηση. Ωστόσο, υποστηρίζεται (Sposito, 1984) ότι από τις τιμές της σταθεράς  $m$  καθίσταται εφικτή η αξιολόγηση της ομοιογένειας της επιφάνειας προσρόφησης. Όσο μεγαλύτερη είναι η απόκλιση του παράγοντα  $m$  από την μονάδα, τόσο μεγαλύτερη η ετερογένεια της προσρόφησης. Επίσης, όσο μεγαλύτερες οι τιμές του  $K_f$ , τόσο υψηλότερη είναι η προσροφητική ικανότητα ενός ιόντος στην επιφάνεια (Donat et al., 2005). Έχει όμως επίσης υποστηριχθεί, ότι η εξίσωση αδυνατεί να δώσει πληροφορίες σχετικά με τον μηχανισμό προσρόφησης, αλλά δύναται να δώσει καλές προσεγγίσεις, ακόμα και σε περίπτωση πολύπλοκων συστημάτων, ανεξαρτήτως του μηχανισμού προσρόφησης που επικρατεί.

## 9.2 Εξισώσεις κινητικών μοντέλων περιγραφής ρυθμού ισορροπίας προσρόφησης

Η ισορροπία που περιγράφουν οι ισόθερμες δεν επιτυγχάνεται πάντα και η προσρόφηση κάποιες φορές είναι αντιστρέψιμη. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του εκάστοτε προσροφητή. Η επίτευξη όμως της ισορροπίας απαιτεί ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Συνεπώς, για την κατανόηση του φαινομένου της προσρόφησης, εκτός από τη μελέτη της ισορροπίας, είναι απαραίτητη και η μελέτη του ρυθμού προσέγγισης στην ισορροπία, ο οποίος ρυθμίζεται από την ταχύτητα με την οποία τα μόρια της διαλυμένης ουσίας μεταφέρονται από την υγρή φάση στην επιφάνεια του στερεού.

Η μεταφορά των μορίων επηρεάζεται από παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού και της προσροφούμενης ουσίας, τις διαστάσεις των πόρων και τις ρευστοδυναμικές συνθήκες.

Πολλά μαθηματικά μοντέλα έχουν προταθεί για να περιγράψουν δεδομένα προσρόφησης, τα οποία μπορούν να χαρακτηριστούν ως μοντέλα προσρόφησης λόγω αντίδρασης και μοντέλα προσρόφησης λόγω διάχυσης. Και τα δύο είδη μοντέλων εφαρμόζονται για να περιγράψουν τη κινητική της προσρόφησης ωστόσο, έχουν διαφορετικό χαρακτήρα. Τα μοντέλα προσρόφησης λόγω διάχυσης είναι πάντα κατασκευασμένα με βάσει τρία διαδοχικά βήματα (Lazaridis and Asouhidou, 2003):

- διάχυση σε όλη την υγρή μεμβράνη που περιβάλλει τα σωματίδια του προσροφητή (διάχυση μέσω φιλμ)
- διάχυση στο υγρό που περιέχεται στους πόρους και / ή κατά μήκος των τοιχωμάτων των πόρων, η οποία είναι η λεγόμενη εσωτερική διάχυση ή ενδο-σωματιδίων διάχυση
- προσρόφηση και εκρόφηση μεταξύ προσροφούμενου υλικού και δραστικών θέσεων.

Ωστόσο, τα μοντέλα αντίδρασης λόγω προσρόφησης προέρχονται από τη κινητική χημικής αντίδρασης και βασίζονται στην όλη διαδικασία της προσρόφησης χωρίς να ληφθούν υπόψη αυτά τα βήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Για την εξέταση του βήματος που δυνητικά ελέγχει τον ρυθμό της προσρόφησης σε αυτή την εργασία, μελετήθηκαν 5 κινητικά μοντέλα τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως, τα δύο (το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης και το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης) είναι μοντέλα λόγω αντίδρασης και το πέμπτο μοντέλο (δια-σωματιδιακής διάχυσης) είναι μοντέλο λόγω διάχυσης (Lagergren, 1898; Weber and Morris 1963; QIU et al., 2009).

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για την περιγραφή των κινητικών μοντέλων είναι τα εξής:

- Η εξίσωση του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξεως,
- Η εξίσωση του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξεως,
- Η εξίσωση κινητικής ψευδο-πρώτης τάξεως (ή εξίσωση Lagergren),
- Η εξίσωση κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξεως,
- Το μοντέλο δια-σωματιδιακής ή ενδο-σωματιδιακής διάχυσης (Weber-Morris)

Η συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των προβλεπόμενων από τα μοντέλα τιμών έγινε υπολογίζοντας τους αντίστοιχους συντελεστές συσχέτισης (εγγύτητα τιμών  $R^2$  στη μονάδα). Μια σχετικά υψηλή τιμή του  $R^2$  υποδεικνύει ότι το μοντέλο περιγράφει επιτυχώς το μηχανισμό της προσρόφησης.

### 9.2.1 Χωρητικότητα προσρόφησης ( $q_t$ )

Η ποσότητα του ρύπου που έχει απορροφηθεί από το εκάστοτε εξεταζόμενο προσροφητικό μέσο υπολογίστηκε, σύμφωνα με τη σχέση:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m_s} \quad (9.2.1.1)$$

όπου:

- $q_t$  : χωρητικότητα της προσρόφησης [M/M]
- $C_t$  και  $C_0$  : είναι οι συγκεντρώσεις φορμαλδεΐδης στο διάλυμα σε χρόνο  $t$  και χρόνο μηδέν (έναρξη πειράματος) αντίστοιχα, σε [M/L<sup>3</sup>]
- $V$  : είναι ο συνολικός όγκος, εκφρασμένος σε [L<sup>3</sup>]
- $m_s$  : είναι η μάζα του εξεταζόμενου προσροφητικού μέσου, εκφρασμένη σε [M]

Ο συνολικός όγκος προσδιορίζεται από την σχέση (9.2.1.2) και εξαρτάται από την ποσότητα διαλύματος φορμαλδεΐδης που χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση, καθώς και από την ποσότητα των προστιθέμενων προσροφητικών μέσων και της πυκνότητας αυτών.

$$V = V_{FA} + \sum_{i=1}^n (m_i / d_i) \quad (9.2.1.2)$$

όπου:

- $V_{FA}$  : ο όγκος διαλύματος φορμαλδεϋδης που περιέχεται σε κάθε γυάλινο φιαλίδιο, σε  $[L^3]$
- $d_i$  : η πυκνότητα του κάθε προσροφητικού μέσου που περιέχεται στο γυάλινο φιαλίδιο, εκφρασμένο σε  $[M/L^3]$
- $m_i$  : είναι η μάζα του κάθε προσροφητικού μέσου που περιέχεται στο γυάλινο φιαλίδιο, εκφρασμένη σε  $[M]$

### 9.2.2 Η εξίσωση κινητικής πρώτης τάξεως

Το μοντέλο αυτό προϋποθέτει ότι ο ρυθμός της προσρόφησης επηρεάζεται από τη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο υδατικό διάλυμα και τον αριθμό των ελεύθερων θέσεων για προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή. Τότε, η κινητική της προσρόφησης μπορεί να περιγραφεί από μια πρώτης τάξεως εξίσωση:

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 \cdot C \quad (9.2.2.1)$$

ολοκληρώνοντας την εξίσωση (9.2.2.1) προκύπτει η εξίσωση:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (9.2.2.2)$$

Η εξίσωση (9.2.2.2) μπορεί να αναδιαμορφωθεί για να αποκτήσει τη γραμμική μορφή της εξίσωσης:

$$\ln C_t = \ln C_0 + (-k_1 \cdot t) \quad (9.2.2.3)$$

Όπου,

- $C_t$  και  $C_0$  είναι οι συγκεντρώσεις του ρύπου στο διάλυμα σε χρόνο δειγματοληψίας  $t$  και χρόνο μηδέν (έναρξη πειράματος), εκφρασμένες σε  $[M/L^3]$
- $k_1$ : η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, σε μονάδες  $[1/T]$  για αντίδραση πρώτης τάξης.



### 9.2.3 Η εξίσωση κινητικής δευτέρας τάξεως

Η κινητική της προσρόφησης μπορεί επίσης να περιγραφεί από μια δευτέρας τάξεως εξίσωση:

$$\frac{dC}{dt} = -k_2 \cdot C^2 \quad (9.2.3.1)$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (9.2.3.1) προκύπτει η εξίσωση:

$$C_t = \frac{C_0}{1 + k_2 \cdot t} \quad (9.2.3.2)$$

Η εξίσωση (9.2.3.2) μπορεί να αναδιαμορφωθεί για να αποκτήσει τη γραμμική μορφή της εξίσωσης:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 \cdot t \quad (9.2.3.3)$$

Όπου,  $C_t$  και  $C_0$  είναι οι συγκεντρώσεις του ρύπου στο διάλυμα σε χρόνο δειγματοληψίας  $t$  και χρόνο μηδέν (έναρξη πειράματος), εκφρασμένες σε  $[M/L^3]$  και  $k_2$  η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, σε μονάδες  $[L/(M \cdot T^{-1})]$  για αντίδραση δεύτερης τάξης.

### 9.2.4 Η εξίσωση κινητικής ψευδο-πρώτης τάξεως (ή εξίσωση Lagergren)

Η εξίσωση κινητικής ψευδο-πρώτης τάξεως ή εξίσωση Lagergren περιγράφεται γενικά από την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1} \cdot (q_e - q_t) \quad (9.2.4.1)$$

όπου,  $q_e$  ή  $C_{eq}^*$  και  $q_t$  ή  $C_t^*$  είναι οι χωρητικότητες προσρόφησης (εκφρασμένες σε  $M/M$ ) στην κατάσταση ισορροπίας και τη χρονική στιγμή  $t$  (εκφρασμένη σε  $T$ ) και  $k_{p1}$  είναι η σταθερά της ταχύτητας ψευδο-πρώτης τάξεως, εκφρασμένη σε  $T^{-1}$ .

Μετά την ολοκλήρωση με εφαρμογή των οριακών συνθηκών:  $q = 0$ , σε  $t = 0$  και  $q = q_t$ , σε  $t \neq 0$ , προκύπτει το ακόλουθο αποτέλεσμα:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_{p1} \cdot t}) \quad (9.2.4.2)$$

Μετά από λογαρίθμηση της εξίσωσης (9.2.4.2) προκύπτει:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_{p1} \cdot t \quad (9.2.4.3)$$

### 9.2.5 Η εξίσωση κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξεως

Η διαφορική μορφή που περιγράφει την εξίσωση ψευδο-δευτέρας τάξεως είναι η ακόλουθη:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2} \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (9.2.5.1)$$

όπου,  $q_e$  ή  $C_{eq}^*$  και  $q_t$  ή  $C_t^*$  είναι οι χωρητικότητες προσρόφησης (εκφρασμένες σε M/M) στην κατάσταση ισορροπίας και τη χρονική στιγμή  $t$  (εκφρασμένη σε T) αντίστοιχα. Μετά την ολοκλήρωση της εξίσωσης (9.2.5.1) και την εφαρμογή των οριακών συνθηκών:  $q = 0$  σε  $t = 0$  και  $q = q_t$ , σε  $t \neq 0$ , προκύπτει το ακόλουθο αποτέλεσμα:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2} \cdot (q_e)^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (9.2.5.2)$$

Όπου,  $k_{p2}$  συμβολίζεται η σταθερά της ταχύτητας προσρόφησης, εκφρασμένη σε  $[M \cdot M^{-1} \cdot T^{-1}]$ . Εάν η εξίσωση κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξεως είναι ισχύουσα, τότε το διάγραμμα του  $t/q_t$  σε σχέση με το  $t$  θα πρέπει να δίνει ευθεία γραμμή, από την οποία οι τιμές του  $k$  και  $q_e$  μπορούν να προσδιοριστούν από το σημείο τομής και την κλίση του διαγράμματος, δηλαδή,  $q_e = 1/\text{κλίση}$  και  $k_{p2} = (\text{κλίση})^2/\text{αποτέμνουσα}$ . Συνήθως, η εφαρμοσιμότητα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύει ότι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης είναι η χημική ρόφηση (χημειορρόφηση) μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ή επιμερισμός ηλεκτρονίων μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή (QIU et al., 2009).

### 9.2.6 Μοντέλο ενδο-σωματιδιακής ή διασωματιδιακής διάχυσης (Intraparticle diffusion)

Ο μηχανισμός προσρόφησης μιας ουσίας, σε ένα προσροφητικό υλικό, αποτελείται από 3 κυρίως στάδια: διάχυση μέσω της διεπιφάνειας, διάχυση μέσω των πόρων και διασωματιδιακή διάχυση, με το πιο αργό στάδιο να ελέγχει την διεργασία. Γενικά, σε διεργασίες διαλείποντος έργου, τα ρυθμιστικά στάδια είναι συνήθως η διάχυση μέσω των πόρων και η διασωματιδιακή διάχυση, ενώ σε διεργασίες συνεχούς ροής το ρυθμιστικό στάδιο είναι πιθανότερο να είναι η διάχυση στην διεπιφάνεια. Η πιθανότητα επηρεασμού της προσρόφησης από την αντίσταση της διασωματιδιακής διάχυσης, εξετάζεται με τη χρήση του μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης (Alkan, Demirbaş and Doğan 2007) :

$$q_t = k_{inter} \cdot t^{1/2} \quad (9.2.6.1)$$

Όπου  $k_{int}$  , είναι η σταθερά του ρυθμού διασωματιδιακής διάχυσης. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η σχέση μεταξύ  $q_t$  και  $t^{1/2}$ , φανερώνει την ύπαρξη ενός ή περισσότερων ρυθμιστικών σταδίων στην προσρόφηση. Η απόκλιση των ευθειών από τα πειραματικά σημεία ή ο σχηματισμός περισσότερων ευθειών υποδηλώνει την ύπαρξη διαφορών στον ρυθμό της προσρόφησης στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας, καθώς επίσης και ότι η διασωματιδιακή διάχυση δεν είναι το μόνο ρυθμιστικό στάδιο (QIU et al., 2009).

## 10. Πειραματικά Αποτελέσματα

## 10.1 Αποτελέσματα κινητικών, στατικών και δυναμικών πειραμάτων-Μέθοδος προσδιορισμού HPLC

Στατικό Πείραμα FA 9 mg/L - NTX1 20 mg 25°C ± 3°C					
Διάρκεια (days)	Area	Συγκέντρωση στην υπερκείμενη φάση C <sub>t</sub> (mg/L)	Χωρητικότητα Προσρόφησης C* (mg/g)	C/C <sub>0</sub>	% Απομάκρυνση
0	3950505	8.761	0	1	0.00
0.042	3750446	8.315	0.467	0.949	5.10
0.083	3744842	8.302	0.050	0.948	5.24
0.125	3697466	8.197	0.596	0.936	6.44
0.250	3658271	8.109	0.688	0.926	7.44
0.500	3642861	8.075	0.725	0.922	7.83
1	3585748	7.947	0.859	0.907	9.30
2	3451883	7.649	1.175	0.873	12.70
3	3383372	7.496	1.336	0.856	14.44
5	3101340	6.867	2.001	0.784	21.62
7	2927174	6.478	2.411	0.739	26.10
10	2882802	6.379	2.515	0.728	27.20
12	2576585	5.696	3.237	0.650	35.00
14	2512309	5.552	3.388	0.634	36.62
16	2450186	5.414	3.535	0.618	38.21
18	2416891	5.340	3.560	0.609	39.10
20	2394526	5.290	3.666	0.604	39.62

Πίνακας 10.1.1: Αποτελέσματα στατικού πειράματος με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 9ppm και ποσότητα προσροφητικού μέσου ανά γυάλινο φιαλίδιο 20mg πολυφλοϊκών, μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα.

Στατικό Πείραμα FA 9 mg/L - NTX1 20 mg - SAND 14g 25°C ± 3°C					
Διάρκεια (days)	Area	Συγκέντρωση στην υπερκείμενη φάση C <sub>t</sub> (mg/L)	Χωρητικότητα Προσρόφησης C* (mg/g)	C/C <sub>0</sub>	% Απομάκρυνση
0	3950505	8.761	0	1.000	0.00
0.042	3413525	7.563	1.95 10 <sup>-3</sup>	0.863	13.67
0.083	3670985	8.137	1.02 10 <sup>-3</sup>	0.929	7.12
0.125	3615291	8.013	1.22 10 <sup>-3</sup>	0.915	8.54

## 10. Πειραματικά Αποτελέσματα

0.250	3674884	8.146	$1.00 \cdot 10^{-3}$	0.930	7.02
0.500	3542490	7.851	$1.48 \cdot 10^{-3}$	0.896	10.39
1	3407752	7.550	$1.98 \cdot 10^{-3}$	0.862	13.82
2	3245355	7.188	$2.57 \cdot 10^{-3}$	0.820	17.96
3	2961768	6.555	$3.60 \cdot 10^{-3}$	0.748	25.18
5	2555643	5.649	$5.08 \cdot 10^{-3}$	0.645	35.52
7	2076130	4.579	$6.82 \cdot 10^{-3}$	0.523	47.73
10	1594561	3.505	$8.57 \cdot 10^{-3}$	0.400	60.00
12	1221763	2.673	$9.93 \cdot 10^{-3}$	0.305	69.50
14	978187	2.130	$1.08 \cdot 10^{-2}$	0.243	75.69
16	977458	2.128	$1.08 \cdot 10^{-2}$	0.243	75.71
18	927713	2.017	$1.10 \cdot 10^{-2}$	0.230	76.96
20	952202	2.072	$1.09 \cdot 10^{-2}$	0.236	76.35

Πίνακας 10.1.2:Αποτελέσματα στατικού πειράματος με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΐδης 9ppm και ποσότητα προσροφητικών μέσων ανά γυάλινο φιαλίδιο 14g χαλαζιακής άμμου και 20mg πολυφλοϊκών, μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα.

Στατικό Πείραμα FA 9 mg/L - SAND 14g 25°C ± 3°C					
Διάρκεια (days)	Area	Συγκέντρωση στην υπερκείμενη φάση $C_t$ (mg/L)	Χωρητικότητα Προσρόφησης $C^*$ (mg/g)	$C/C_o$	% Απομάκρυνση
0	3950505	8.761	0.000	1.000	0.00
0.042	3926951	8.706	$8.54 \cdot 10^{-5}$	0.994	0.60
0.083	3912287	8.676	$1.39 \cdot 10^{-4}$	0.990	0.97
0.125	3913261	8.678	$1.35 \cdot 10^{-4}$	0.991	0.95
0.250	3900975	8.651	$1.80 \cdot 10^{-4}$	0.987	1.26
0.500	3888631	8.623	$2.24 \cdot 10^{-4}$	0.984	1.58
1	3867496	8.576	$3.01 \cdot 10^{-4}$	0.979	2.11
2	3504357	7.766	$1.62 \cdot 10^{-3}$	0.886	11.36
3	3500000	7.756	$1.63 \cdot 10^{-3}$	0.885	11.47
5	3493986	7.743	$1.65 \cdot 10^{-3}$	0.884	11.63
7	3404135	7.542	$1.98 \cdot 10^{-3}$	0.861	13.91
10	3411106	7.558	$1.96 \cdot 10^{-3}$	0.863	13.74
12	3238983	7.174	$2.58 \cdot 10^{-3}$	0.819	18.12
14	3189130	7.062	$2.76 \cdot 10^{-3}$	0.806	19.40
16	3139277	6.951	$2.94 \cdot 10^{-3}$	0.793	20.66
18	3089724	6.841	$3.12 \cdot 10^{-3}$	0.781	21.92
20	3048503	6.749	$3.27 \cdot 10^{-3}$	0.770	22.97

## 10. Πειραματικά Αποτελέσματα

Πίνακας 10.1.3: Αποτελέσματα στατικού πειράματος με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΐδης 9ppm και ποσότητα προσροφητικού μέσου ανά γυάλινο φιαλίδιο 14g χαλαζιακής άμμου.

<b>Δυναμικό Πείραμα FA 9 mg/L -NTX1 20 mg</b> <b>25°C ± 3°C</b>					
Διάρκεια (days)	Area	Συγκέντρωση στην υπερκείμενη φάση C <sub>i</sub> (mg/L)	Χωρητικότητα Προσρόφησης C* (mg/g)	C/C <sub>0</sub>	% Απομάκρυνση
0	3950505	8.761	0	1.000	0.00
0.042	3488871	7.731	1.088	0.882	11.76
0.083	3600150	7.979	0.825	0.911	8.92
0.125	3506987	7.772	1.045	0.887	11.29
0.250	3517149	7.794	1.021	0.890	11.04
0.500	3451916	7.649	1.175	0.873	12.70
1	3474672	7.700	1.121	0.879	12.12
2	3309555	7.331	1.510	0.837	16.32
3	3109422	6.885	1.982	0.786	21.42
5	2791469	6.175	2.731	0.705	29.51
7	2687532	5.943	2.975	0.678	32.16
10	2499836	5.525	3.418	0.631	36.94
12	2245789	4.958	4.016	0.566	43.41
14	2198541	4.852	4.127	0.554	44.36
16	2157365	4.761	4.224	0.543	45.66
18	1998752	4.407	4.568	0.503	49.70
20	1962345	4.326	4.684	0.494	50.63

Πίνακας 10.1.4: Αποτελέσματα δυναμικού πειράματος με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΐδης 9ppm και ποσότητα προσροφητικού μέσου ανά γυάλινο φιαλίδιο 20mg πολυφλοιικών, μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα.

<b>Δυναμικό Πείραμα FA 9 mg/L -NTX1 20 mg – SAND 14g</b> <b>25°C ± 3°C</b>					
Διάρκεια (days)	Area	Συγκέντρωση στην υπερκείμενη φάση C <sub>i</sub> (mg/L)	Χωρητικότητα Προσρόφησης C* (mg/g)	C/C <sub>0</sub>	% Απομάκρυνση
0	3950505	8.761	0	1.000	0.000
0.042	3861635	8.563	3.23 10 <sup>-4</sup>	0.977	2.26
0.083	3899974	8.648	1.84 10 <sup>-4</sup>	0.987	1.29
0.125	3796476	8.417	5.61 10 <sup>-4</sup>	0.961	3.92
0.250	3682041	8.162	9.77 10 <sup>-4</sup>	0.932	6.84
0.500	3451318	7.647	1.82 10 <sup>-3</sup>	0.873	12.71

## 10. Πειραματικά Αποτελέσματα

1	3248959	7.169	$2.55 \cdot 10^{-3}$	0.821	17.86
2	3078541	6.816	$3.17 \cdot 10^{-3}$	0.778	22.20
3	2846824	6.299	$4.02 \cdot 10^{-3}$	0.719	28.11
5	2412058	5.329	$5.60 \cdot 10^{-3}$	0.608	39.18
7	1909234	4.207	$7.43 \cdot 10^{-3}$	0.480	51.98
10	1598260	3.513	$8.56 \cdot 10^{-3}$	0.401	59.90
12	1288623	2.822	$9.69 \cdot 10^{-3}$	0.322	67.78
14	998259	2.175	$1.07 \cdot 10^{-2}$	0.248	75.18
16	898761	1.953	$1.11 \cdot 10^{-2}$	0.223	77.71
18	885754	1.924	$1.12 \cdot 10^{-2}$	0.220	78.04
20	883264	1.918	$1.12 \cdot 10^{-2}$	0.219	78.11

Πίνακας 10.1.5: Αποτελέσματα δυναμικού πειράματος με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΐδης 9ppm και ποσότητα προσροφητικών μέσων ανά γυάλινο φιαλίδιο 14g χαλαζιακής άμμου και 20mg πολυφλοϊκών μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα.

Δυναμικό Πείραμα FA 9 mg/L -SAND 14g 25°C ± 3°C					
Διάρκεια (days)	Area	Συγκέντρωση στην υπερκεείμενη φάση $C_t$ (mg/L)	Χωρητικότητα Προσρόφησης $C^*$ (mg/g)	$C/C_o$	% Απομάκρυνση
0	3950505	8.736	0	1.000	0
0.042	3488871	8.647	$1.45 \cdot 10^{-4}$	0.990	1.02
0.083	3600150	8.604	$2.15 \cdot 10^{-4}$	0.985	1.51
0.125	3506987	8.577	$2.59 \cdot 10^{-4}$	0.982	1.82
0.250	3517149	8.424	$5.08 \cdot 10^{-4}$	0.964	3.58
0.500	3451916	8.425	$5.05 \cdot 10^{-4}$	0.964	3.56
1	3474672	8.193	$8.82 \cdot 10^{-4}$	0.938	6.21
2	3309555	8.157	$9.41 \cdot 10^{-4}$	0.934	6.63
3	3109422	7.436	$2.11 \cdot 10^{-3}$	0.851	14.88
5	2791469	7.086	$2.68 \cdot 10^{-3}$	0.811	18.89
7	2687532	6.349	$3.88 \cdot 10^{-3}$	0.727	27.32
10	2499836	6.194	$4.13 \cdot 10^{-3}$	0.709	29.10
12	2245789	5.711	$4.92 \cdot 10^{-3}$	0.654	34.63
14	2198541	5.689	$4.95 \cdot 10^{-3}$	0.651	34.88
16	2157365	5.724	$4.89 \cdot 10^{-3}$	0.655	34.47
18	1998752	5.695	$4.94 \cdot 10^{-3}$	0.652	34.81
20	1962345	5.626	$5.05 \cdot 10^{-3}$	0.644	35.60

Πίνακας 10.1.6: Αποτελέσματα δυναμικού πειράματος με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΐδης 9ppm και ποσότητα προσροφητικού μέσου ανά γυάλινο φιαλίδιο 14g χαλαζιακής άμμου.

Στη δεύτερη στήλη των πινάκων καταχωρήθηκε η τιμή εμβαδού που λήφθηκε για το παράγωγο HCHO-DNPH σε κάθε εξεταζόμενο δείγμα μέσω του οργάνου (HPLC) στα 360nm. Με βάση τις τιμές αυτές και με χρήση της εξίσωσης της καμπύλης βαθμονόμησης που κατασκευάστηκε, με πρότυπα διαλύματα φορμαλδεΰδης-DNPH (βλέπε παράγραφο 8.1.2) προέκυψαν οι τιμές της τρίτης στήλης, δηλαδή το εμβαδό μετατράπηκε σε συγκέντρωση φορμαλδεΰδης στην υπερκείμενη φάση.

Στην συνέχεια, με γνωστές τις τιμές συγκέντρωσης της υπερκείμενης φάσης κατέστη εφικτός με χρήση των εξισώσεων (9.2.1.1) και (9.2.1.2) ο προσδιορισμός της χωρητικότητας προσρόφησης ( $C^*$ ) σε κάθε εξεταζόμενη χρονική στιγμή, δηλαδή η μάζα της ουσίας που είχε προσροφηθεί ανά g προσροφητή (ή προσροφητών), ως και την χρονική στιγμή της δειγματοληψίας (τέταρτη στήλη των πινάκων).

Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε συνδυασμός δύο προσροφητικών μέσων, προσδιορίστηκε η ολική χωρητικότητα ανά εξεταζόμενη χρονική στιγμή. Αυτό συνέβη λόγω μη γνώσης του κύριου μηχανισμού που καθορίζει την προσρόφηση, με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολος ο εντοπισμός της ποσότητας της φορμαλδεΰδης που είχε προσροφηθεί σε κάθε μέσο ξεχωριστά.

Επιπλέον, θεωρήθηκε σκόπιμο να προσδιοριστεί για κάθε χρονική στιγμή δειγματοληψίας το ποσοστό απομάκρυνσης της εξεταζόμενης ένωσης με βάση την συγκέντρωση του δείγματος αναφοράς ( $t=0$ ). Αυτό συνέβη προκειμένου να εξεταστεί καλύτερα η απόδοση της διεργασίας, να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα κάθε προσροφητή ξεχωριστά, αλλά και η αποτελεσματικότητα στην περίπτωση συνδυασμού αυτών. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

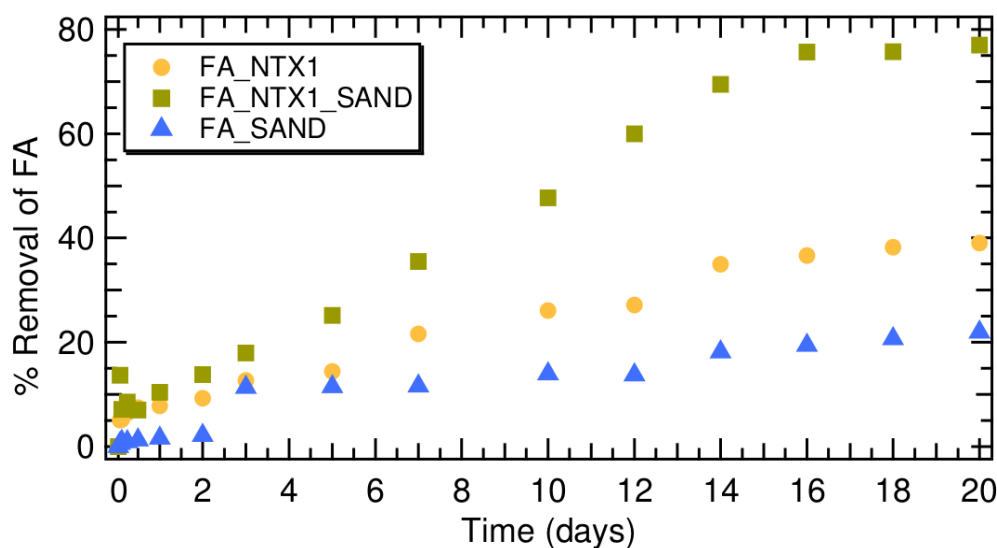
$$\% \text{Απομάκρυνση} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (10.1.1)$$

Όπου:

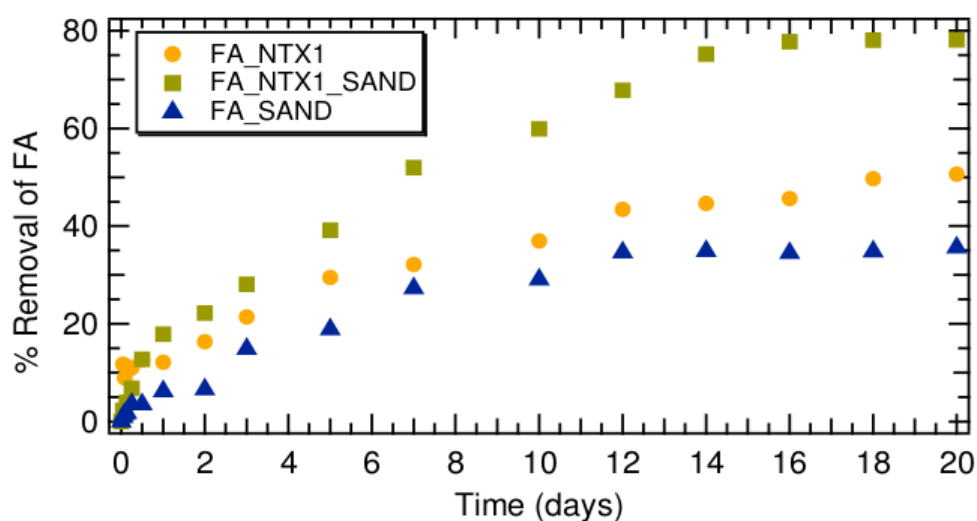
- $C_t$  και  $C_0$  : είναι οι συγκεντρώσεις φορμαλδεΰδης στο διάλυμα σε χρόνο  $t$  και χρόνο μηδέν (έναρξη πειράματος) αντίστοιχα, σε μονάδες  $[M/L^3]$

Η ανάλυση των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με χρήση λογισμικού Excel και στη συνέχεια κατασκευάστηκαν τα ακόλουθα διαγράμματα με χρήση λογισμικού IGOR Pro 6.1.2 .





Διάγραμμα 10.1.1: % Απομάκρυνση φορμαλδεϋδης που παρατηρήθηκε στα τρία στατικά πειράματα σε σχέση με το χρόνο επαφής.



Διάγραμμα 10.1.2: %Απομάκρυνση φορμαλδεϋδης που παρατηρήθηκε στα δύο δυναμικά πειράματα σε σχέση με το χρόνο επαφής.

Από τα Διάγραμμα 10.1.1 και 10.1.2 είναι εμφανές πως ο συνδυασμός άμμου και νανοσωλήνων NTX1 επιφέρει το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης φορμαλδεϋδης συγκριτικά με την απομάκρυνση που επιτυγχάνεται κατά την χρήση των δύο ίδιων προσροφητικών μέσων ξεχωριστά. Μεταξύ των δύο άλλων προσροφητικών μέσων, μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης εμφανίζουν οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα, ενώ η χαλαζιακή άμμος εμφανίζει μικρότερη ικανότητα απομάκρυνσης. Αξίζει να τονιστεί πως η μάζα των νανοσωλήνων (20 mg) που

χρησιμοποιήθηκε είναι αισθητά μικρότερη συγκριτικά με την προστιθέμενη μάζα της άμμου (14 g). Παρόλα αυτά, οι νανοσωλήνες, ακόμα και σε τόσο μικρές ποσότητες, δύνανται να επιφέρουν μεγαλύτερη απομάκρυνση, γεγονός που υποδεικνύει καλύτερη προσροφητική συμπεριφορά από την άμμο και μεγαλύτερη συγγένεια με την εξεταζόμενη ουσία.

Τα αποτελέσματα ακολουθούν την ίδια αυξητική τάση σε σχέση με το χρόνο επαφής του διαλύματος με τα προσροφητικά μέσα τόσο στα στατικά όσο και στα δυναμικά πειράματα, με την διαφορά ότι στην περίπτωση των δυναμικών πειραμάτων επιτυγχάνονται στους ίδιους χρόνους μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης.

Στον Πίνακα 10.1.7 παρουσιάζονται οι διαφορές που εμφανίστηκαν στα ποσοστά απομάκρυνσης κατά την μετάβαση από στατικές σε δυναμικές συνθήκες για κάθε εξεταζόμενη περίπτωση.

<b>% Απομάκρυνση FA μετά από χρόνο επαφής 20 ημέρες</b>			
<b>Προσροφητικό Μέσο</b>	<b>Στατικό Πείραμα</b>	<b>Δυναμικό Πείραμα</b>	<b>% αύξηση απομάκρυνσης σε σχέση με το στατικό</b>
NTX1 20mg	39.62	50.63	28
NTX1 20mg- SAND 14 g	76.70	78.10	1.8
SAND 14 g	22.96	35.60	55

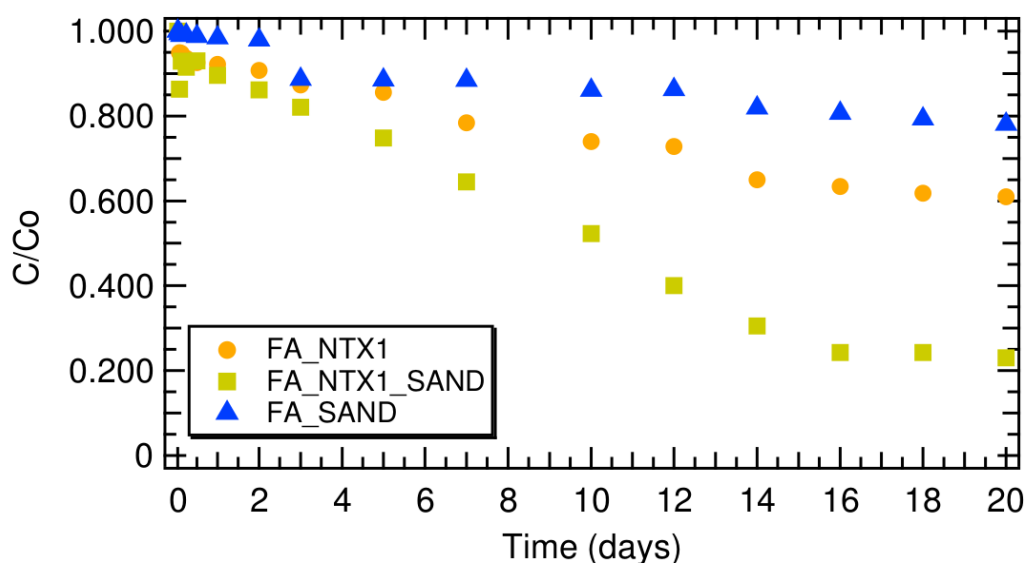
Πίνακας 10.1.7: % Απομάκρυνση FA μετά από χρόνο επαφής 20 ημέρες σε στατικά και δυναμικά πειράματα.

Παρατηρείται και στις τρεις περιπτώσεις αύξηση των ποσοστών απομάκρυνσης στα δυναμικά πειράματα, γεγονός που υποδεικνύει πως η ανάδευση κατά την περιστροφή υποβοηθάει την διεργασία προσρόφησης πιθανόν λόγω αύξησης του ρυθμού μεταφοράς μάζας και καλύτερης επαφής των μορίων με την επιφάνεια του προσροφητή κατά την ανάμιξη.

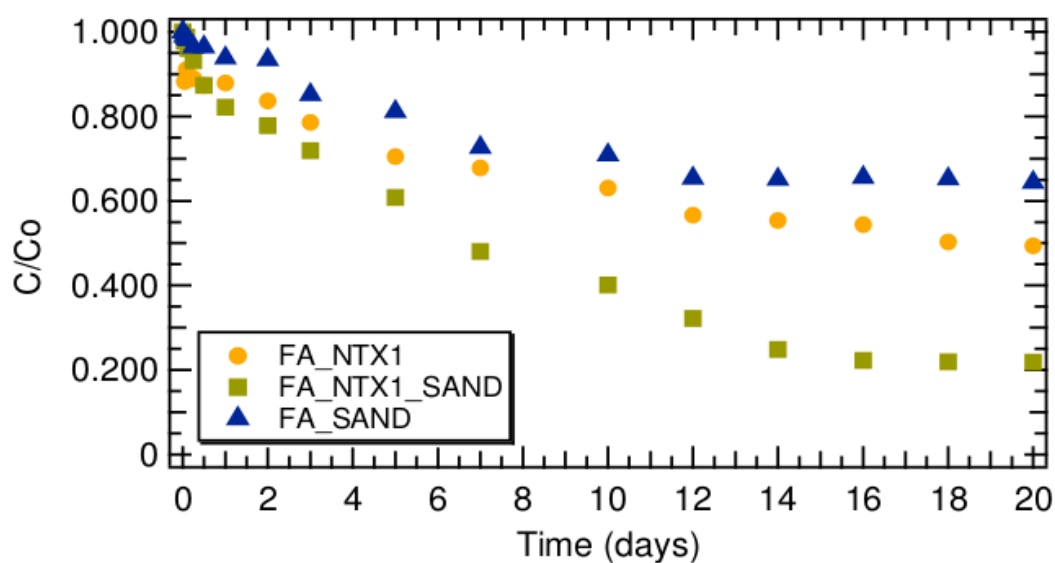
Επίσης, στην περίπτωση των δυναμικών πειραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν μόνο νανοσωλήνες και μόνο άμμος παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης κατά 55% και 28% αντίστοιχα, σε σχέση με το ποσοστό απομάκρυνσης που σημειώθηκε στα αντίστοιχα στατικά πειράματα, διατηρώντας τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Αντίθετα, στην περίπτωση που συνδυάστηκε άμμος με νανοσωλήνες δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερη διαφοροποίηση στο ποσοστό απομάκρυνσης, γεγονός που υποδεικνύει ότι κατά την ανάμιξη των δύο μέσων, η ανάδευση δεν επιφέρει μεγάλη βελτίωση στην διεργασία προσρόφησης, όπως θα αναμενόταν. Ωστόσο, η παραπάνω θέση δεν μπορεί να υποστηριχθεί με

βεβαιότητα λόγω έλλειψης στοιχείων για τον τρόπο που οι νανοσωλήνες αλληλεπιδρούν με την άμμο. Συνεπώς, το ότι δεν παρατηρήθηκε μεγαλύτερη απομάκρυνση πιθανόν οφείλεται και σε άλλα αίτια όπως για παράδειγμα στην μείωση των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια και στους πόρους της άμμου αλλά και των νανοσωλήνων λόγω επικάλυψης ή ακόμα και προσκόλλησης νανοσωλήνων στα σωματίδια της άμμου.



Διάγραμμα 10.1.3: Λόγος συγκέντρωσης φορμαλδεΰδης στην υπερκείμενη φάση προς την αρχική συγκέντρωση στο δείγμα αναφοράς ( $t=0$ ) σε σχέση με το χρόνο για στατικά πειράματα.



Διάγραμμα 10.1.4: Λόγος συγκέντρωσης φορμαλδεΰδης στην υπερκείμενη φάση προς την αρχική συγκέντρωση στο δείγμα αναφοράς ( $t=0$ ) σε σχέση με το χρόνο για δυναμικά πειράματα.

Από τα Διαγράμματα 10.1.3 και 10.1.4 παρατηρείται ότι η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης στην υπερκείμενη φάση σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις (στατικά και δυναμικά πειράματα) εμφανίζει συνεχή πτωτική τάση η οποία εμφανίζει μεγαλύτερο ρυθμό στην περίπτωση συνδυασμού χαλαζιακής άμμου και νανοσωλήνων.

Ωστόσο, εμφανίζονται διαφοροποιήσεις αναφορικά με τον χρόνο επίτευξης της ισορροπίας της διεργασίας προσρόφησης. Αξίζει να τονιστεί πως από τα διαγράμματα δεν παρατηρείται πλήρης αποκατάσταση της ισορροπίας, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι η διεργασία ρόφησης συνεχίζεται και μετά το εξεταζόμενο χρονικό διάστημα.

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση επαφής φορμαλδεΐδης-άμμου παρατηρείται ότι η ισορροπία αρχίζει να αποκαθίσταται μετά τις επτά ημέρες, ενώ στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκαν ως μέσα προσρόφησης νανοσωλήνες άνθρακα και συνδυασμός νανοσωλήνων και χαλαζιακής άμμου το σύστημα αρχίζει να ισορροπεί μετά τις δεκατέσσερις μέρες επαφής. Συνεπώς, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι στην περίπτωση ανάμιξης της άμμου με νανοσωλήνες, οι νανοσωλήνες επιβραδύνουν την επίτευξη ισορροπίας.

Βάσει των διαθέσιμων βιβλιογραφικών δεδομένων (βλέπε παράγραφο [4.1.1](#) και [4.1.2](#)), μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι η παρατηρούμενη επιβράδυνση στην επίτευξη ισορροπίας οφείλεται στο γεγονός ότι οι χρησιμοποιούμενοι νανοσωλήνες άνθρακα είναι κλειστού τύπου, δηλαδή κλειστοί στα δύο άκρα, με αποτέλεσμα η προσρόφηση αρχικά να λαμβάνει χώρα στην αυλακώσεις που σχηματίζονται μεταξύ γειτονικών σωλήνων στην περιφέρεια των δεσμών, στην εξωτερική επιφάνεια, καθώς και στα μεγάλης διαμέτρου διάκενα που σχηματίζονται μεταξύ των δεσμών.

Στη συνέχεια, πιθανόν πραγματοποιείται η πλήρωση των εσωτερικών θέσεων προσρόφησης (εσωτερική επιφάνεια και διάκενα). Πιο συγκεκριμένα, η διαδικασία της προσρόφησης αναμένεται να ξεκινάει από τα άκρα των μεσοπόρων και στη συνέχεια γίνεται η διάχυση της προσροφούμενης ουσίας στο εσωτερικό. Η διεργασία πλήρωσης των εσωτερικών θέσεων είναι αρκετά αργή διότι, όπως έχει παρατηρηθεί από πλήθος μελετών, ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς μάζας στις εσωτερικές θέσεις αναμένεται να είναι η διάχυση, ενώ στις εξωτερικές θέσεις η πρόσβαση των μορίων/ατόμων είναι άμεση. Συνεπώς, αν υποθέσουμε ότι υπάρχει διάχυση της ουσίας στο εσωτερικό του νανοπορώδους υλικού, είναι αναμενόμενη αργότερη επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας στις εσωτερικές θέσεις προσρόφησης από ότι στις εξωτερικές, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται ο συνολικός χρόνος επίτευξης θερμοδυναμικής ισορροπίας.

## 10.1.1 Αποτελέσματα προσομοίωσης με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης

Από τα παραπάνω, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η ισορροπία της προσρόφησης των νανοσωλήνων άνθρακα, της άμμου αλλά και του συνδυασμού των δύο προσροφητικών μέσων, επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τον επικρατών μηχανισμό μεταφοράς μάζας.

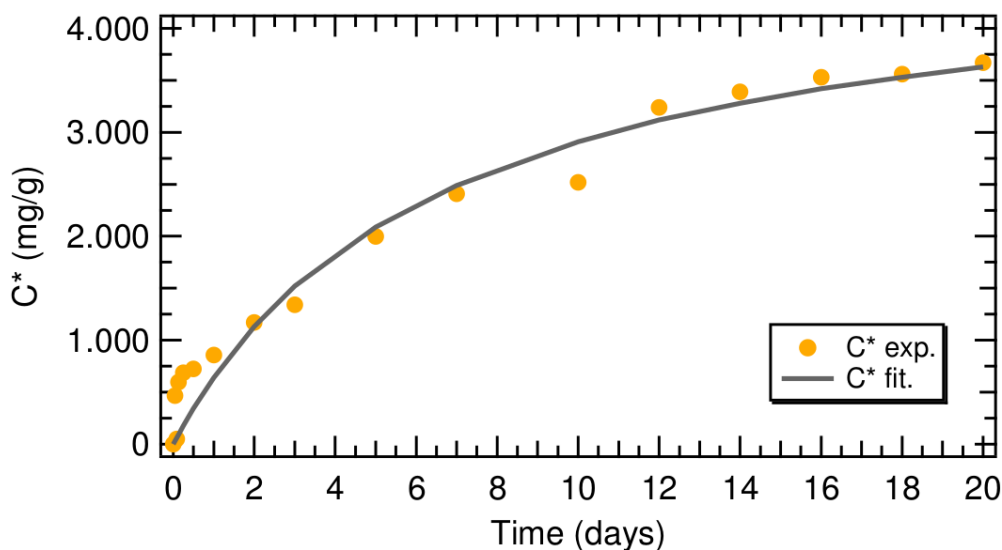
Επομένως, για την καλύτερη κατανόηση της διεργασίας προσρόφησης, μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης μέσω ελέγχου πέντε κινητικών μοντέλων, προκειμένου να βρεθεί αυτό που περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα κάθε περίπτωσης. Πιο συγκεκριμένα, ελέγχθηκε το μοντέλο κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης, ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης καθώς και το μοντέλο της διασωματιδιακής διάχυσης.

Μέσω της ανάλυσης προέκυψε ότι τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται καλύτερα από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης ( $R^2 > 0.95$  για κάθε περίπτωση) καθώς και από το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης ( $R^2 > 0.96$  για κάθε περίπτωση). Αξίζει να επισημανθεί ότι τα πειραματικά αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων περιγράφονταν αρκετά ικανοποιητικά και από τις εξισώσεις πρώτης και δεύτερης τάξης.

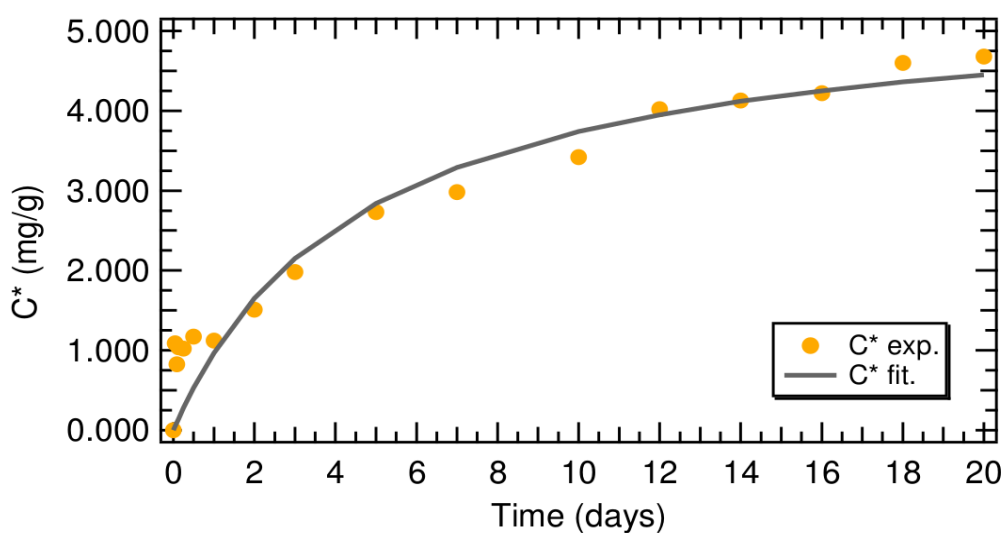
Τα κινητικά μοντέλα αυτά υποθέτουν ότι ο ρυθμός της προσρόφησης επηρεάζεται από τη συγκέντρωση της ουσίας στο υδατικό διάλυμα και τον αριθμό των ελεύθερων θέσεων του προσροφητή. Συνεπώς, παρέχουν ποσοτική και ποιοτική πληροφορία αναφορικά με την μείωση της συγκέντρωσης της φορμαλδεΰδης στην υδατική φάση με το χρόνο, χωρίς να δίνουν στοιχεία αναφορικά με την ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Ωστόσο, η εξεταζόμενη ουσία είναι αρκετά πτητική, συνεπώς η μείωση της συγκέντρωσης της με το χρόνο επαφής θα μπορούσε να επηρεαστεί και από άλλες διεργασίες απομάκρυνσης (όπως εξάτμιση) και να μην οφείλεται εξολοκλήρου σε διεργασία ρόφησης. Για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε η ανάλυση να γίνει βάσει μοντέλων που να περιγράφουν την προσροφημένη συγκέντρωση της ουσίας συναρτήσει του χρόνου. Οι μαθηματικές εκφράσεις των μοντέλων ψευδο-δεύτερης τάξης και διασωματιδιακής διάχυσης περιγράφονται αναλυτικά στις παραγράφους [9.2.5](#) και [9.2.6](#).

Με χρήση του λογισμικού ColloidFit (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2016; Sim and Chrysikopoulos, 1995) προσομοιώθηκαν τα πειραματικά δεδομένα, με βάση την κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα, καθώς και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, κατασκευαστήκαν με χρήση του λογισμικού IGOR Pro τα διαγράμματα που παρατίθενται στη συνέχεια. Οι τιμές των παραμέτρων προσομοίωσης, δηλαδή η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας ( $k_{p2}$ ) και η χωρητικότητα προσρόφησης στην κατάσταση ισορροπίας ( $C_{eq}^*$ ), που

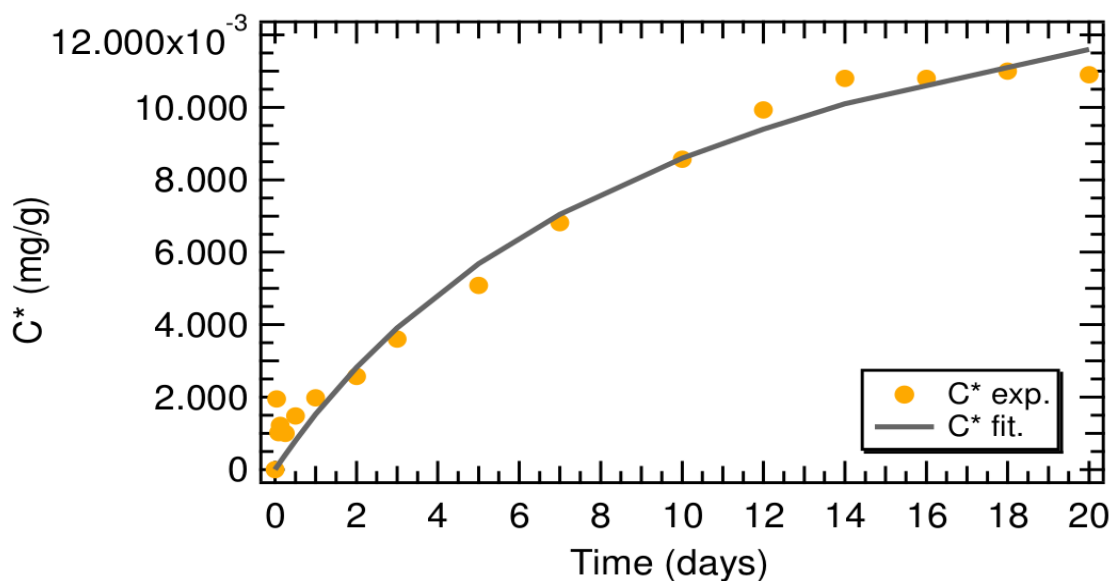
προέκυψαν βάσει του ColloidFit, καθώς και τα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης των παραμέτρων αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.1.8.



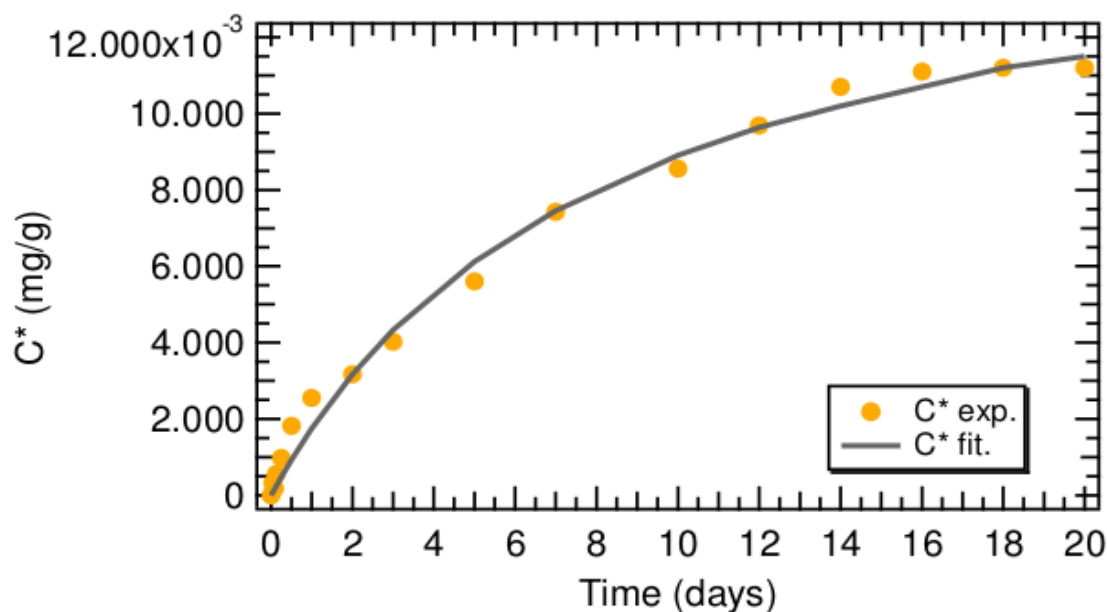
Διάγραμμα 10.1.5: Στατικό πείραμα προσρόφησης φορμαλδεΰδης σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . Προσοροφητικό μέσο 20mg NTX1. Η αρχική συγκέντρωση FA στο διάλυμα ήταν 9 mg/L. Από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προέκυψε, συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφητή  $C_{eq}^* = 4.818 \text{ (mg/g)}$  και η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας  $k_{p2} = 0.0317 \text{ (g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$ .



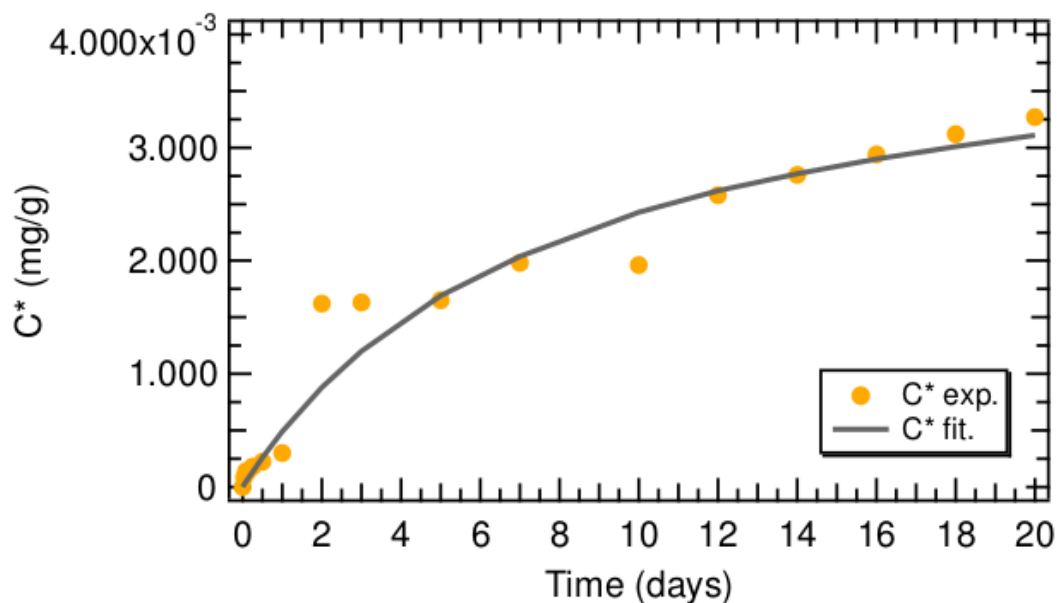
Διάγραμμα 10.1.6: Δυναμικό πείραμα προσρόφησης φορμαλδεΰδης σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . Προσοροφητικό μέσο 20mg NTX1. Η αρχική συγκέντρωση FA στο διάλυμα ήταν 9 mg/L. Από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προέκυψε, συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφητή  $C_{eq}^* = 5.497 \text{ (mg/g)}$  και η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας  $k_{p2} = 0.0389 \text{ (g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$ .



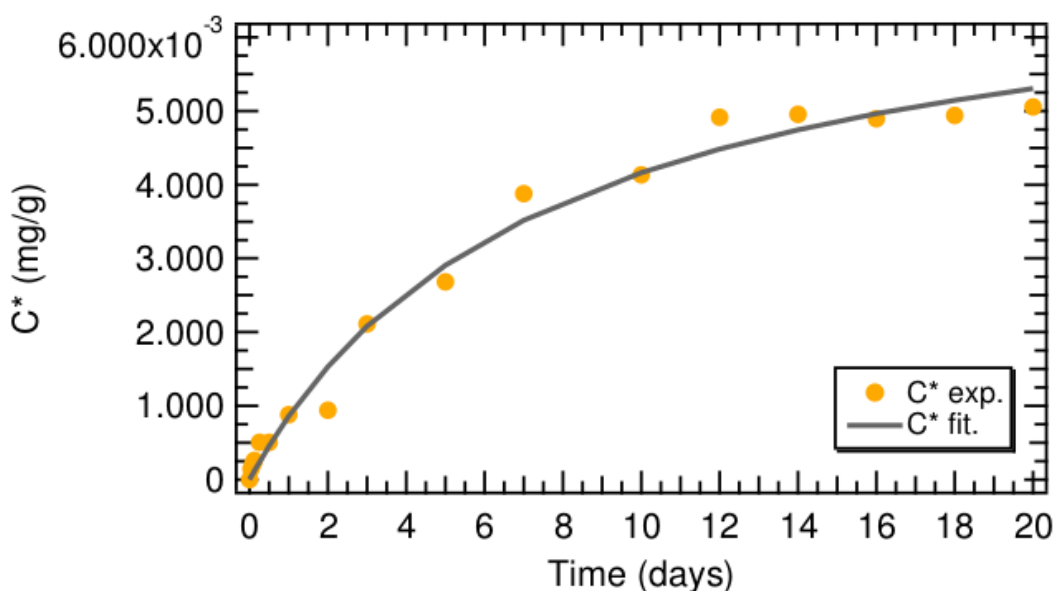
Διάγραμμα 10.1.7: Στατικό πείραμα προσρόφησης φορμαλδεΐδης σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . Προσροφητικό μέσο 20mg NTX1 και 14g άμμου. Η αρχική συγκέντρωση FA στο διάλυμα ήταν 9 mg/L. Από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προέκυψε, συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφητή  $C_{eq}^*=0.0177$  (mg/g) και η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας  $k_{p2}=5.376$  ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ).



Διάγραμμα 10.1.8: Δυναμικό πείραμα προσρόφησης φορμαλδεΐδης σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . Προσροφητικό μέσο 20mg NTX1 και 14g άμμου. Η αρχική συγκέντρωση FA στο διάλυμα ήταν 9 mg/L. Από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προέκυψε, συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφητή  $C_{eq}^*=0.0163$  (mg/g) και η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας  $k_{p2}=7.376$  ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ).



Διάγραμμα 10.1.9: Στατικό πείραμα προσρόφησης φορμαλδεΰδης σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . Προσροφητικό μέσο 14g άμμου. Η αρχική συγκέντρωση FA στο διάλυμα ήταν 9 mg/L. Από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προέκυψε, συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφητή  $C^*_{eq}=0.00432$  (mg/g) και η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας  $k_{p2}=29.666$  ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ).



Διάγραμμα 10.1.10: Δυναμικό πείραμα προσρόφησης φορμαλδεΰδης σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . Προσροφητικό μέσο 14g άμμου. Η αρχική συγκέντρωση FA στο διάλυμα ήταν 9 mg/L. Από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προέκυψε, συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφητή  $C^*_{eq}=0.00732$  (mg/g) και η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας  $k_{p2}=17.876$  ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ).



Είδος Πειράματος	Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Τιμή προσομοίωσης κινητικής Ψευδο-δεύτερης τάξης	Κάτω όριο	Άνω όριο
<b>Στατικό FA 9 mg/L NTX1 20mg</b>	$k_{p2}$	$(g \cdot mg^{-1} \cdot d^{-1})$	3.17E-02	9.01E-03	5.44E-02
	$C_{eq}^*$	(mg/g)	4.82E+00	3.87E+00	5.77E+00
	$C_{eq}$	(mg/L)	4.198		
	$(C_o - C_{eq}^*) / C_o$	(%)	52.10		
<b>Δυναμικό FA 9mg/L NTX1 20mg</b>	$k_{p2}$	$(g \cdot mg^{-1} \cdot d^{-1})$	3.89E-02	2.30E-03	7.54E-02
	$C_{eq}^*$	(mg/g)	5.50E+00	4.22E+00	6.78E+00
	$C_{eq}$	(mg/L)	3.555		
	$(C_o - C_{eq}^*) / C_o$	(%)	59.42		
<b>Στατικό FA 9 mg/L NTX1 20mg Sand 14g</b>	$k_{p2}$	$(g \cdot mg^{-1} \cdot d^{-1})$	5.38E+00	1.34E+00	9.41E+00
	$C_{eq}^*$	(mg/g)	1.77E-02	1.34E-02	2.19E-02
	$C_{eq}$	(mg/L)	2.063		
	$(C_o - C_{eq}^*) / C_o$	(%)	76.45		
<b>Δυναμικό FA 9mg/L NTX1 20mg Sand 14g</b>	$k_{p2}$	$(g \cdot mg^{-1} \cdot d^{-1})$	7.38E+00	4.48E+00	1.03E+01
	$C_{eq}^*$	(mg/g)	1.63E-02	1.44E-02	1.82E-02
	$C_{eq}$	(mg/L)	1.242		
	$(C_o - C_{eq}^*) / C_o$	(%)	85.82		
<b>Στατικό FA 9 mg/L Sand 14g</b>	$k_{p2}$	$(g \cdot mg^{-1} \cdot d^{-1})$	2.97E+01	8.57E+00	5.08E+01
	$C_{eq}^*$	(mg/g)	4.32E-03	3.44E-03	5.20E-03
	$C_{eq}$	(mg/L)	6.10		
	$(C_o - C_{eq}^*) / C_o$	(%)	30.34		
<b>Δυναμικό FA 9mg/L Sand 14g</b>	$k_{p2}$	$(g \cdot mg^{-1} \cdot d^{-1})$	1.79E+01	9.11E+00	2.66E+01
	$C_{eq}^*$	(mg/g)	7.32E-03	6.28E-03	8.35E-03
	$C_{eq}$	(mg/L)	4.25		
	$(C_o - C_{eq}^*) / C_o$	(%)	51.38		

Πίνακας 10.1.1.1: Αποτελέσματα προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης για όλα τα πειράματα προσρόφησης που εκτελέστηκαν.

Σε όλα τα διαγράμματα τόσο των στατικών όσο και των δυναμικών πειραμάτων παρατηρείται μια συνεχόμενη, σχετικά ομαλή, αύξηση του ρυθμού προσρόφησης έως και της πρώτης 10 ημέρες των πειραμάτων η οποία ωστόσο δεν φαίνεται να έχει προλάβει να σταθεροποιηθεί

πλήρως μετά από παρέλευση 20 ημερών για όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις. Αξίζει να τονιστεί ότι την πρώτη ημέρα των πειραμάτων που ως προσροφητής χρησιμοποιήθηκε NTX1 η τιμές χωρητικότητας εμφάνισαν απότομη αύξησή αλλά από την δεύτερη ημέρα και έπειτα η αύξηση της χωρητικότητας του προσροφητή συνεχίστηκε με πιο ομαλό ρυθμό. Επίσης, στην περίπτωση του στατικού πειράματος ρόφησης με την άμμο δεν παρατηρήθηκε αισθητή μεταβολή της προσροφημένης ποσότητας μεταξύ δεύτερης και έκτης μέρας ενώ στη συνέχεια η χωρητικότητα του προσροφητή συνέχισε να αυξάνεται. Λόγω του ότι δεν παρατηρήθηκε η ίδια συμπεριφορά και στην περίπτωση του αντίστοιχου δυναμικού πειράματος η συγκεκριμένη απόκλιση αποδόθηκε σε πειραματικό σφάλμα.

Το γεγονός ότι τα αποτελέσματα περιγράφονται ικανοποιητικά από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης υποδεικνύει ότι πιθανόν στις εξεταζόμενες περιπτώσεις το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης είναι η χημική ρόφηση (χημειορρόφηση) μεταξύ της φορμαλδεΐδης και του προσροφητή. Βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων, πιθανόν να λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ή επιμερισμός ηλεκτρονίων μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή.

Παρατηρώντας από τον Πίνακα 10.1.8 τις τιμές  $C^*_{eq}$  που προέκυψαν για κάθε περίπτωση από την προσομοίωση γίνεται κατανοητό πως η εξεταζόμενη ένωση προσροφάται με αργό ρυθμό στην εξωτερική και εσωτερική δομή των νανοσωλήνων και στην άμμο. Γι' αυτό και οι χρόνοι που απαιτούνται για την ισορροπία είναι σχετικά μεγάλοι. Υπό μια έννοια οι μεγάλοι χρόνοι ισορροπίας θα μπορούσαν να υποδεικνύουν μέτριο βαθμού συγγένεια μεταξύ FA-DNPH και προσροφητικών μέσων όπως στην περίπτωση της άμμου.

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση της άμμου παρατηρήθηκε ότι η ισορροπία αρχίζει να αποκαθίσταται μετά την 7η ημέρα αλλά με πολύ μικρά ποσοστά απομάκρυνσης τα οποία δεν διαφοροποιούνται αισθητά υπό καθεστώς ανάδευσης (δυναμικά πειράματα). Αυτό πρακτικά υποδεικνύει ότι κατά την επαφή της με άμμο σε πραγματικές συνθήκες εδάφους, η φορμαλδεΐδη θα εμφανίσει χαμηλή προσρόφηση με αποτέλεσμα αυξημένη κινητικότητα και δυναμικό έκπλυσης από το έδαφος.

Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη βάσει του χαμηλού συντελεστή κατανομής οκτανόλης / νερού ( $\log K_{ow} = 0.35$ ) της συγκεκριμένης ένωσης, ο οποίος υποδεικνύει χαμηλή προσρόφηση στο έδαφος, καθώς και βάσει του κανονικοποιημένου, ως προς την περιεκτικότητα σε ολικό οργανικό άνθρακα του εδάφους, συντελεστή κατανομής ( $K_{oc}$ ) της συγκεκριμένης ένωσης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας το  $\log K_{ow}=0.35$  μπορεί να υπολογιστεί ένα  $\log K_{oc}$  στην τιμή 1.57. Αυτή η τιμή του  $\log K_{oc}$  προτείνει αυξημένη κινητικότητα και δυναμικό

έκπλυσης της φορμαλδεΐδης στο έδαφος. Συνεπώς, η άμμος δεν μπορεί να θεωρηθεί ιδιαίτερα αποδοτικό μέσο προσρόφησης της εξεταζόμενης ένωσης, διότι βάσει των αποτελεσμάτων επιβεβαιώνεται η θέση ότι το εν λόγω μέσο εμφανίζει μικρή χωρητικότητα και άρα μικρή ικανότητα παρακράτησης.

Επίσης, από τον Πίνακα 10.1.8 παρατηρείται ότι οι τιμές της σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε κατάσταση ισορροπίας ( $k_{p2}$ ) εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές για την περίπτωση που συνδυάστηκε άμμος με NTX1, ενώ οι τιμές της χωρητικότητα προσρόφησης στην κατάσταση ισορροπίας εμφανίστηκαν μεγαλύτερες στην περίπτωση των πειραμάτων με NTX1. Ωστόσο η μικρότερη τιμή ελεύθερης συγκέντρωσης στην υδατική φάση σε κατάσταση ισορροπίας, δηλαδή μεγαλύτερη απομάκρυνση, παρατηρήθηκε κατά τον συνδυασμό άμμου και νανοσωλήνων.

Συνεπώς, στην περίπτωση αυτή πιθανόν η απομάκρυνση να μην οφείλεται μόνο σε προσρόφηση λόγω αντίδρασης αλλά πιθανόν λαμβάνουν χώρα και άλλες διεργασίες.

Πιο συγκεκριμένα, η ικανοποιητική εφαρμοσιμότητα του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για την περιγραφή των αποτελεσμάτων ρόφησης σε νανοσωλήνες και συνδυασμό νανοσωλήνων με άμμου μπορεί να υποδεικνύει ότι δύο χημικές αντιδράσεις (διαδοχικές ή παράλληλες) λαμβάνουν χώρα, εκ των οποίων η πρώτη είναι γρήγορη και η δεύτερη αργή.

Με βάση τα βιβλιογραφικά διαθέσιμα δεδομένα ρόφησης οργανικών ενώσεων σε νανοσωλήνες η πρώτη αντίδραση πιθανόν πρόκειται για γρήγορη χημειορρόφηση της φορμαλδεΐδης σε εξωτερικές διαθέσιμες θέσεις είτε λόγω ισχυρών ηλεκτροστατικών δυνάμεων είτε λόγω ομοιοπολικής σύνδεσης. Η δεύτερη αντίδραση, που είναι και πιο αργή και προφανώς ευθύνεται για την καθυστέρηση επίτευξης ισορροπίας, πιθανόν πρόκειται για διάχυση της εξεταζόμενης ουσίας στους πόρους της άμμου καθώς και στην εσωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων διαμέσου των μεσοπόρων επιφανείας.

Από τα διαγράμματα 10.1.5, 10.1.6, 10.1.7 και 10.1.8 παρατηρείται όντως ότι την πρώτη ημέρα ο ρυθμός προσρόφησης της ουσίας είναι γρήγορος, υποδεικνύοντας ότι πιθανόν στο στάδιο αυτό πληρώνονται οι άμεσα προσβάσιμες από τα μόρια προσροφητικές θέσεις.

Βάσει θεωρίας, οι συγκεκριμένες προσροφητικές θέσεις αναμένεται να βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια κάθε μεμονωμένου σωλήνα, καθώς και στις αυλακώσεις και τα ενδιάμεσα κανάλια που σχηματίζονται στις συστοιχίες των νανοσωλήνων.

Στην εξεταζόμενη μελέτη, καθ' όλη την χρονική διάρκεια των πειραμάτων δεν παρατηρήθηκε εκρόφηση της προσροφημένης φορμαλδεΐδης και η συγκέντρωση φορμαλδεΐδης στην υπερκείμενη φάση όλων των εξεταζόμενων δειγμάτων εμφάνιζε μείωση με το χρόνο. Συνεπώς,

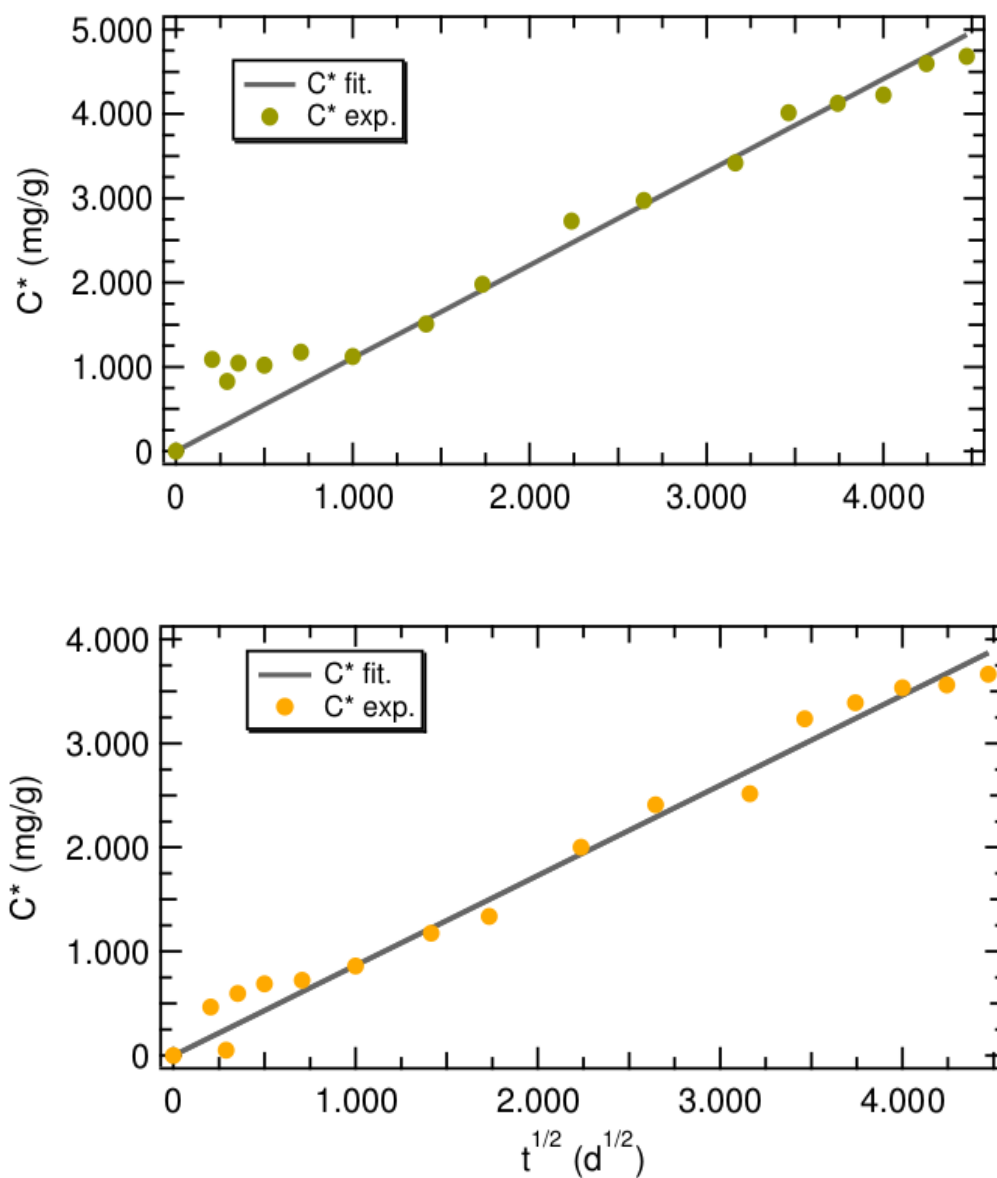
βάσει της παραπάνω ανάλυσης καθώς και της μη παρατήρησης εκρόφησης, θα μπορούσε να υποστηριχθεί πως οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες, μη χημικά τροποποιημένοι και σε στερεά μορφή, καθώς και η μίξη τους με χαλαζιακή άμμο θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για μεγάλους χρόνους επαφής ως αποδοτικά μέσα απομάκρυνσης της εξεταζόμενης ουσίας από υδατικά δείγματα.

### 10.1.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης με μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης

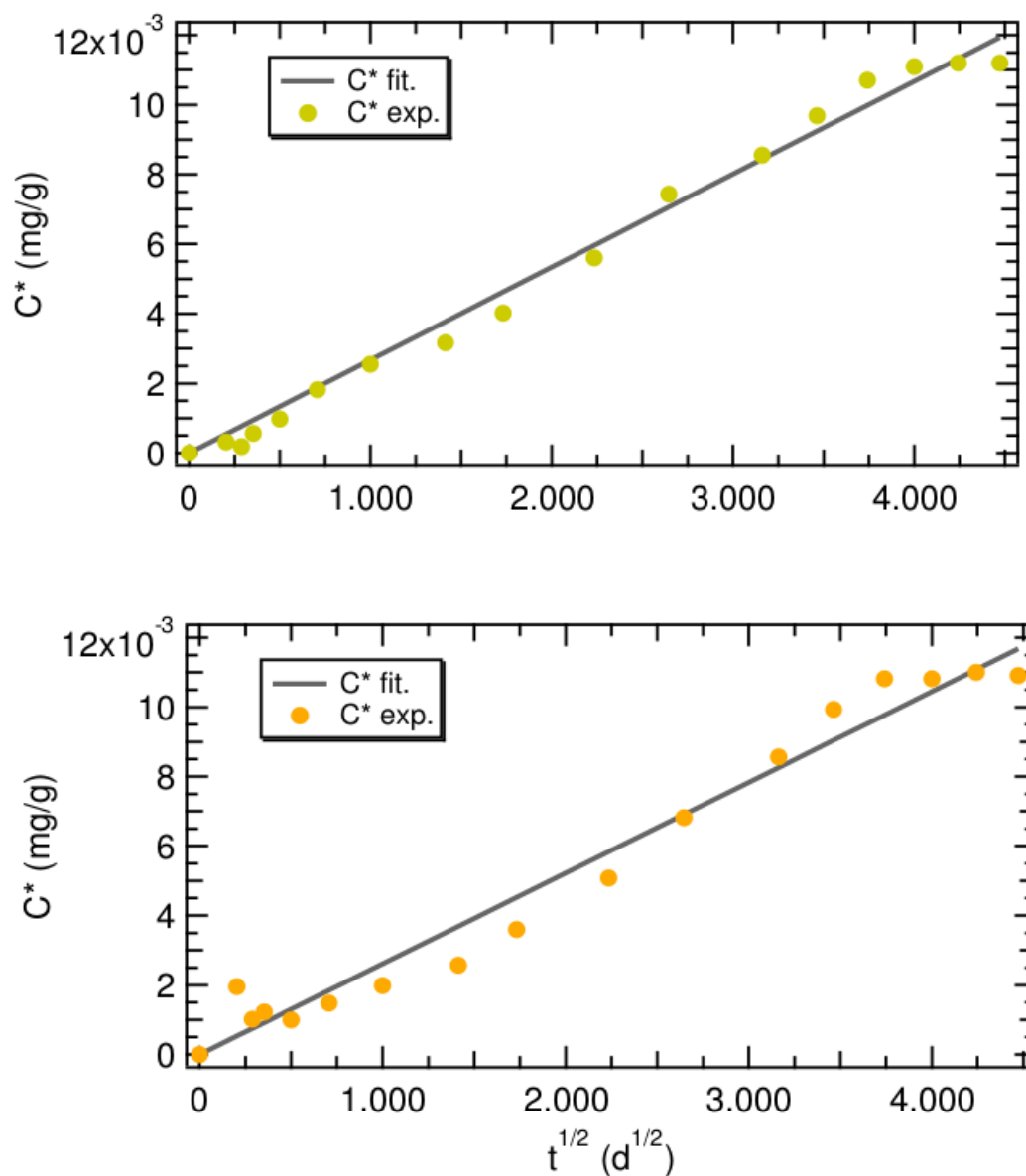
Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο [9.2](#) τα κινητικά μοντέλα περιγραφής του ρυθμού ισορροπίας της προσρόφησης διακρίνονται σε μοντέλα λόγω αντίδρασης και μοντέλα λόγω διάχυσης.

Στην προηγούμενη παράγραφο τα πειραματικά αποτελέσματα εξετάστηκαν βάσει του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης και προέκυψε η υπόθεση ότι στην περίπτωση των νανοσωλήνων, καθώς και κατά μην ανάμιξη νανοσωλήνων και άμμου πιθανόν λαμβάνουν χώρα δύο αντιδράσεις μια γρήγορη επιφανειακή χημειορρόφηση και μια πιο αργή επιφανειακή και ενδοπορώδης διάχυση. Ωστόσο το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης πρόκειται για μοντέλο χημικής αντίδρασης. Συνεπώς, εξετάζει την συνολική διαδικασία προσρόφησης μη λαμβάνοντας υπόψη τα βήματα που εξετάζουν τα μοντέλα διάχυσης, με αποτέλεσμα να μην παρέχεται ασφαλής πληροφορία για ενδιάμεσα στάδια που πιθανόν λαμβάνουν χώρα κατά την διεργασία (πχ διάχυση μέσω φίλμ και ενδοσωματιδιακή διάχυση).

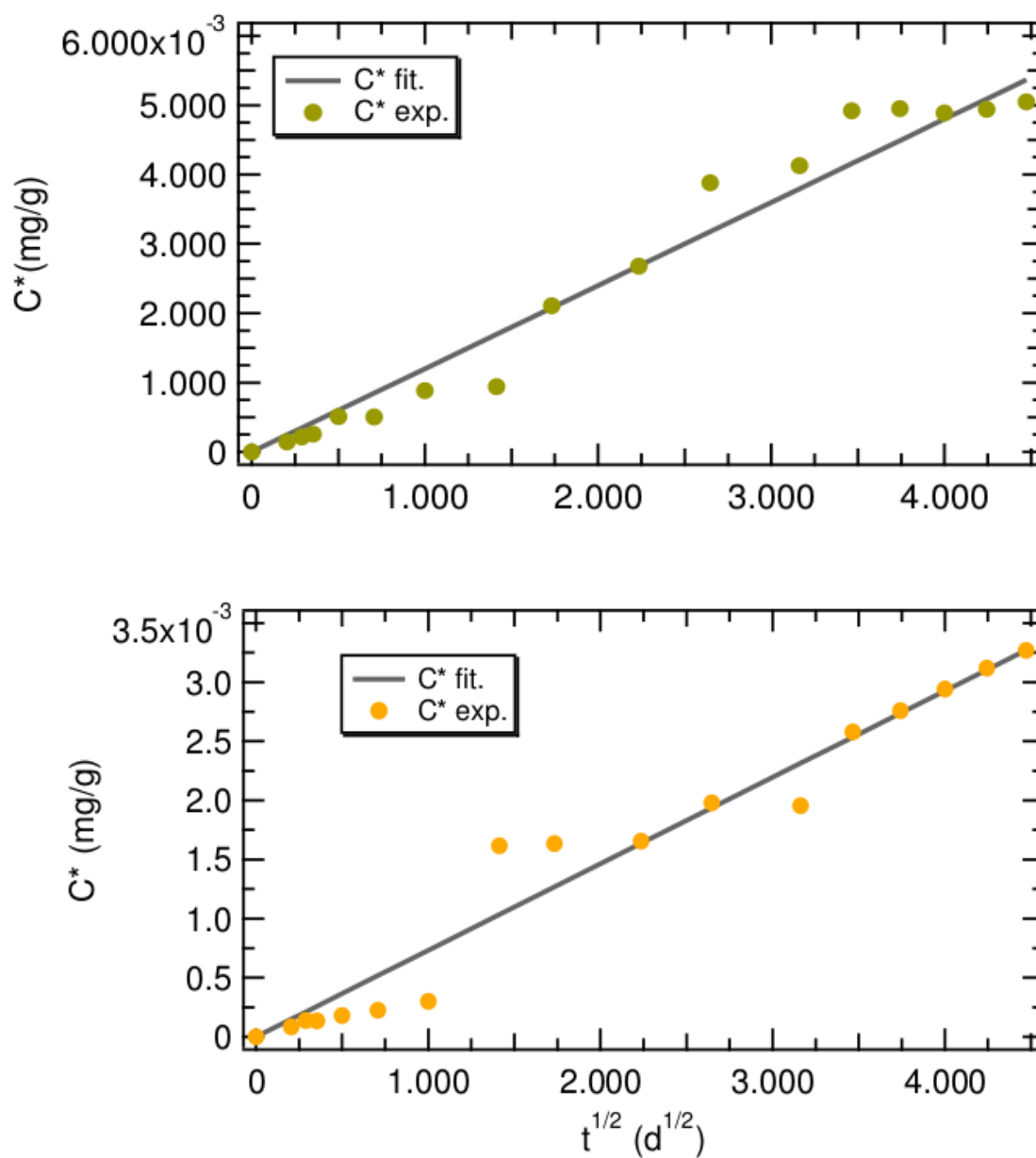
Συνεπώς, για την καλύτερη κατανόηση των ενδιάμεσων σταδίων προσρόφησης επιλέχθηκε να εξεταστεί και το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης, λόγω των καλών συντελεστών συσχέτισης που εμφάνισε για τα πειραματικά δεδομένα. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με το συγκεκριμένο μοντέλο διάχυσης καθώς και τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν.



Εικόνα 10.1.2.1: Δυναμικό (πάνω) και στατικό (κάτω) πείραμα προσρόφησης φορμαλδεϋδης σε θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . Προσροφητικό μέσο 20mg NTX1, αρχική συγκέντρωση FA στο διάλυμα 9 mg/L. Από το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης προέκυψε, σταθερά του ρυθμού διασωματιδιακής διάχυσης  $k_{int}=1.1042$  ( $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1/2}\cdot\text{g}^{-1}$ ) για το δυναμικό και  $k_{int}=0.8655$  ( $\text{mg}\cdot\text{d}^{-1/2}\cdot\text{g}^{-1}$ ) για το στατικό πείραμα.



Εικόνα 10.1.2.2: Δυναμικό (πάνω) και στατικό (κάτω) πείραμα προσρόφησης φορμαλδεΐδης σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ . Προσροφητικά μέσα 20mg NTX1 και 14g άμμου, αρχική συγκέντρωση FA στο διάλυμα 9 mg/L. Από το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης προέκυψε, σταθερά του ρυθμού διασωματιδιακής διάχυσης  $k_{int}=0.0026$  ( $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1/2} \cdot \text{g}^{-1}$ ) για το δυναμικό και  $k_{int}=0.0027$  ( $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1/2} \cdot \text{g}^{-1}$ ) για το στατικό πείραμα.



Εικόνα 10.1.2.3: Δυναμικό (πάνω) και στατικό (κάτω) πείραμα προσρόφησης φορμαλδεΐδης σε θερμοκρασία  $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ . Προσροφητικό μέσο 14g άμμου, αρχική συγκέντρωση FA στο διάλυμα 9 mg/L. Από το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης προέκυψε, σταθερά του ρυθμού διασωματιδιακής διάχυσης  $k_{int}=0.0012 \text{ (mg} \cdot \text{d}^{1/2} \cdot \text{g}^{-1})$  για το δυναμικό και  $k_{int}=0.000732 \text{ (mg} \cdot \text{d}^{1/2} \cdot \text{g}^{-1})$  για το στατικό πείραμα.

Όταν η κινητική της ρόφησης ελέγχεται από την ενδοσωματιδιακή διάχυση, η γραφική παράσταση  $C^*=f(t^{0.5})$  δίνει ευθεία από την κλίση της οποίας προσδιορίζεται ο συντελεστής ενδοσωματιδιακής διάχυσης  $k_{int}$ .

Στον πίνακα 10.1.9 συνοψίζονται οι τιμές συντελεστή ενδοσωματιδιακής διάχυσης (κλίσεις των ευθειών των διαγραμμάτων) καθώς και οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης για κάθε εξεταζόμενη πειραματική περίπτωση.

Είδος Πειράματος	Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Τιμή προσομοίωσης
<b>Στατικό FA 9 mg/L NTX1 20mg</b>	$k_{int}$	$(\text{mg} \cdot \text{d}^{1/2} \cdot \text{g}^{-1})$	0.8655
	$R^2$	[-]	0.994
<b>Δυναμικό FA 9mg/L NTX1 20mg</b>	$k_{int}$	$(\text{mg} \cdot \text{d}^{1/2} \cdot \text{g}^{-1})$	1.1042
	$R^2$	[-]	0.985
<b>Στατικό FA 9 mg/L NTX1 20mg Sand 14g</b>	$k_{int}$	$(\text{mg} \cdot \text{d}^{1/2} \cdot \text{g}^{-1})$	0.0026
	$R^2$	[-]	0.989
<b>Δυναμικό FA 9mg/L NTX1 20mg Sand 14g</b>	$k_{int}$	$(\text{mg} \cdot \text{d}^{1/2} \cdot \text{g}^{-1})$	0.0027
	$R^2$	[-]	0.996
<b>Στατικό FA 9 mg/L Sand 14g</b>	$k_{int}$	$(\text{mg} \cdot \text{d}^{1/2} \cdot \text{g}^{-1})$	0.000732
	$R^2$	[-]	0.984
<b>Δυναμικό FA 9mg/L Sand 14g</b>	$k_{int}$	$(\text{mg} \cdot \text{d}^{1/2} \cdot \text{g}^{-1})$	0.0012
	$R^2$	[-]	0.987

Πίνακας 10.1.2.1: Συντελεστές διάχυσης που προσδιορίστηκαν για τα κινητικά πειράματα βάσει μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης και συντελεστές συσχέτισης για κάθε εξεταζόμενη περίπτωση.

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις παρατηρείται μερική απόκλιση των πειραματικών δεδομένων από την ευθεία που περιγράφει το μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης και ταυτόχρονα παρατηρείται σε όλα τα γραφήματα σχηματισμός άλλοτε δύο (περίπτωση NTX1) και άλλοτε τριών περιοχών διαφορετικών κλίσεων (περίπτωση στατικού και δυναμικού πειράματος με



συνδυασμό άμμου-NTX1 και περίπτωση δυναμικού πειράματος με άμμο). Η απόκλιση των ευθειών από τα πειραματικά σημεία ή ο σχηματισμός περισσότερων ευθειών υποδηλώνει την ύπαρξη διαφορών στον ρυθμό της προσρόφησης στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας, καθώς επίσης και ότι η διασωματιδιακή διάχυση δεν είναι το μόνο ρυθμιστικό στάδιο. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας δεν υπολογίστηκαν οι κλίσεις των επιμέρους περιοχών που σχηματίζονται σε κάθε εξεταζόμενη περίπτωση, αλλά αξιολογήθηκε η γενικότερη ποιοτική πληροφορία που λήφθηκε από αυτά.

Στην περίπτωση του στατικού και δυναμικού πειράματος που χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητής NTX1 παρατηρήθηκε μικρή απόκλιση από την ευθεία υποδεικνύοντας ότι για την περίπτωση των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων η ενδοσωματιδιακή διάχυση, δηλαδή η διάχυση κατά μήκος των πόρων και προς την εσωτερική επιφάνεια των πόρων, πιθανόν αποτελεί βασικό στάδιο στην συνολική διεργασία. Ταυτόχρονα παρατηρείται, όπως και στην αρχή της ανάλυσης, ότι δεν έχει επέλθει ισορροπία στο σύστημα.

Στην περίπτωση του στατικού και δυναμικού πειράματος με συνδυασμό άμμου και νανοσωλήνων εμφανίζονται τρεις επιμέρους περιοχές σε χρόνους  $t < 1 \text{ day}$ ,  $1 \text{ day} < t < 14 \text{ days}$  και  $t > 14 \text{ days}$ . Από τις τρεις αυτές περιοχές πιθανολογείται ότι ενδοσωματιδιακή διάχυση εκτελείται στο δεύτερο στάδιο, διότι σε  $t < 1 \text{ day}$  αναμένεται να επικρατεί κυρίως η προσρόφηση των μορίων στην διαθέσιμες θέσεις της εξωτερικής επιφάνειας των δύο μέσων. Όταν ολοκληρωθεί η κάλυψη των θέσεων αυτών πιθανόν να ακολουθεί αργή εισαγωγή των μορίων στο εσωτερικό των νανοσωλήνων, διαμέσου των μεσοπόρων, ακολουθούμενη από προσρόφηση αυτών σε δραστικές θέσεις της εσωτερικής επιφάνειας του προσροφητικού μέσου.

Στη συνέχεια, λόγω μεγάλου μεγέθους τα μόρια της φορμαλδεΰδης δεν θα μπορέσουν να διέλθουν στους μικροπόρους, με αποτέλεσμα η αντίσταση στην διάχυση να αυξάνεται και να μειώνεται ο ρυθμός διάχυσης. Η περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης της φορμαλδεΰδης στην υδατική φάση μετά την 14η ημέρα πιθανόν προκάλεσε σταθερή μείωση του ρυθμού διάχυσης με αποτέλεσμα να αρχίζει να αποκαθίσταται ισορροπία στο σύστημα (σχεδόν μηδενική κλίση ευθείας μετά την 14η ημέρα).

Στην περίπτωση του στατικού πειράματος που ως προσροφητής χρησιμοποιήθηκε άμμος δεν μπορεί να εξαχθεί συμπέρασμα με μεγάλη ακρίβεια. Παρατηρούνται τρία επιμέρους στάδια σε χρόνους  $0 < t < 1 \text{ days}$ ,  $1 \text{ day} < t < 12 \text{ days}$ ,  $t > 12 \text{ days}$ . Από το διάγραμμα 10.1.13 παρατηρείται ότι στο τελευταίο στάδιο τα πειραματικά δεδομένα ταυτίζονται με τα δεδομένα της προσομοίωσης, υποδεικνύοντας ότι πιθανόν σε αυτή την περιοχή το ρυθμιστικό στάδιο είναι η διάχυση και ότι στο σύστημα δεν έχει αποκατασταθεί πλήρως ισορροπία προσρόφησης.

## 10.2 Αποτελέσματα ισόθερμων πειραμάτων με χαλαζιακή άμμο

Εξετάζοντας την ισορροπία της προσρόφησης προέκυψε ότι τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται καλύτερα από το μοντέλο Langmuir. Τα πειράματα είχαν διάρκεια 7 ημέρες διότι κατά την διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων παρατηρήθηκε ότι στα πειράματα που χρησιμοποιήθηκε άμμος ως προσροφητής η ισορροπία άρχισε να αποκαθίσταται την έβδομη ημέρα. Στους Πίνακες 10.2.1 και 10.2.2 συνοψίζονται τα αποτελέσματα που λήφθηκαν βάσει υγρής στρωματογραφίας υψηλής απόδοσης για κάθε εξεταζόμενη περίπτωση.

Ισόθερμο στατικό Πείραμα FA -SAND 14 g							
25°C ± 3°C							
Διάρκεια (days)	Αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης C <sub>0</sub> (mg/L)	Area που μετρήθηκε για το C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub> (mg/L)	Area που μετρήθηκε σε t=7 days	C <sub>eq</sub> (mg/L)	C* <sub>eq</sub> (mg/g)	C <sub>eq</sub> /C* <sub>eq</sub>
7	0.25	147371	0.276	115000	0.204	1.17 10 <sup>-4</sup>	1739.010
	0.5	293742	0.603	126351	0.229	6.04 10 <sup>-4</sup>	378.029
	2	922896	2.007	695568	1.499	8.24 10 <sup>-4</sup>	1819.248
	3	1469597	3.226	1053499	2.298	1.51 10 <sup>-3</sup>	1523.274
	5	1969127	4.341	1589314	3.493	1.38 10 <sup>-3</sup>	2536.942
	7	2879457	6.372	2481589	5.484	1.44 10 <sup>-3</sup>	3801.904

Πίνακας 10.2.1: Αποτελέσματα ισόθερμου στατικού πειράματος ρόφησης διάρκειας 7 ημερών, με αρχικές συγκέντρωσης φορμαλδεΰδης 0.25, 0.5, 2, 3, 5 και 7 mg/L και μάζα προσροφητή 14 g χαλαζιακής άμμου.

Ισόθερμο δυναμικό Πείραμα FA -SAND 14 g							
25°C ± 3°C							
Διάρκεια (days)	Αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης C <sub>0</sub> (mg/L)	Area που μετρήθηκε για το C <sub>0</sub>	C <sub>0</sub> (mg/L)	Area που μετρήθηκε σε t=7 days	C <sub>eq</sub> (mg/L)	C* <sub>eq</sub> (mg/g)	C <sub>eq</sub> /C* <sub>eq</sub>
7	0.25	147371	0.276	28963	0.012	4.29 10 <sup>-4</sup>	28.272
	0.5	293742	0.603	120687	0.217	6.27 10 <sup>-4</sup>	345.465
	2	922896	2.007	381047	0.798	1.96 10 <sup>-3</sup>	406.044
	3	1469597	3.226	831401	1.802	2.31 10 <sup>-3</sup>	779.001
	5	1969127	4.341	1414317	3.103	2.01 10 <sup>-3</sup>	1542.642
	7	2879457	6.372	2247315	4.961	2.29 10 <sup>-3</sup>	2164.842

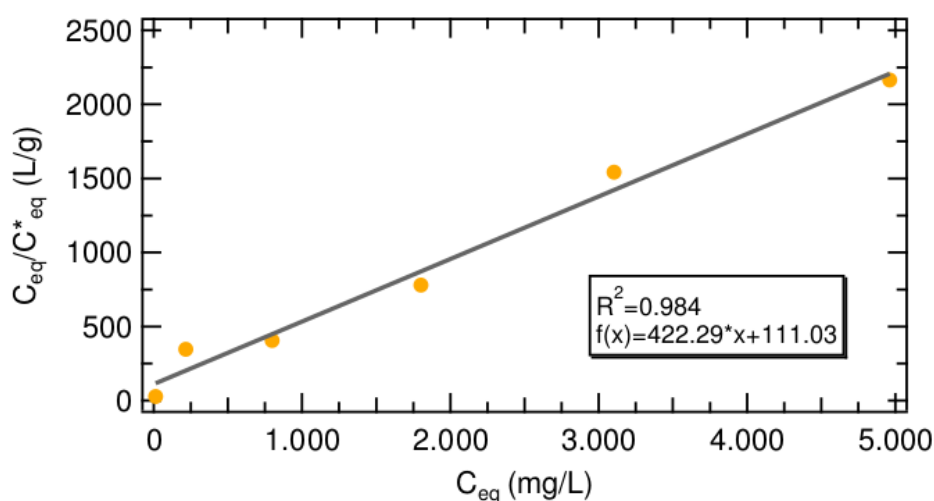
Πίνακας 10.2.2: Αποτελέσματα ισόθερμου δυναμικού πειράματος ρόφησης διάρκειας 7 ημερών, με αρχικές συγκέντρωσης φορμαλδεΰδης 0.25, 0.5, 2, 3, 5 και 7 mg/L και μάζα προσροφητή 14 g χαλαζιακής άμμου.

Στη τρίτη και πέμπτη στήλη των πινάκων 10.2.1 και 10.2.2 καταχωρήθηκε η τιμή εμβαδού που λήφθηκε για το παράγωγο HCHO-DNPH σε κάθε εξεταζόμενο δείγμα αναφοράς στην αρχή του πειράματος και σε κάθε δείγμα μετά από παρέλευση επτά ημερών, μέσω του οργάνου (HPLC) στα 360nm. Με βάση τις τιμές αυτές και με χρήση της εξίσωσης της καμπύλης βαθμονόμησης που κατασκευάστηκε (βλέπε εξίσωση (8.1.2.1)), προέκυψαν οι τιμές της τέταρτης και έκτης στήλης, δηλαδή το εμβαδό μετατράπηκε σε συγκέντρωση φορμαλδεΐδης στην υπερκείμενη φάση.

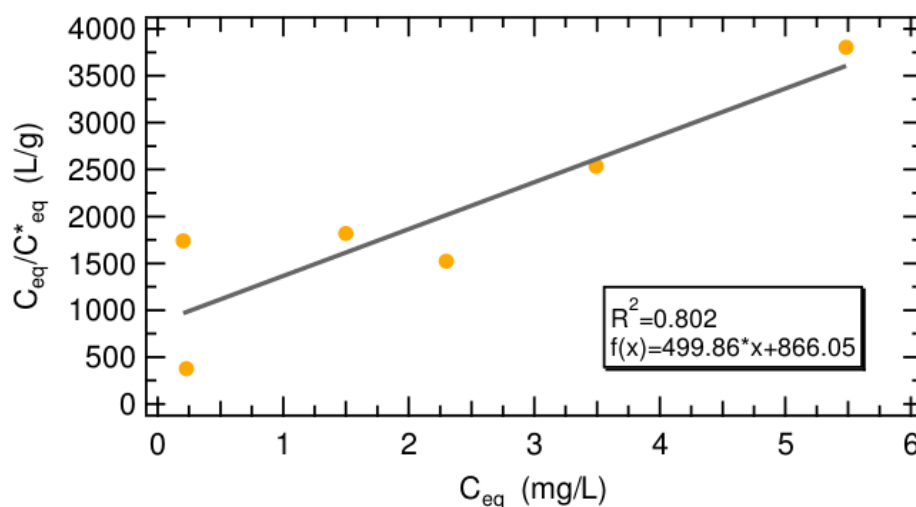
Στην συνέχεια, με γνωστές τις τιμές συγκέντρωσης της υπερκείμενης φάσης σε χρόνο  $t=0$  και  $t=7$  days κατέστη εφικτός με χρήση των εξισώσεων (9.2.1.1) και (9.2.1.2) ο προσδιορισμός της χωρητικότητας προσρόφησης ( $C^*$ ) σε κατάσταση ισορροπίας. Δηλαδή, προσδιορίστηκε η μάζα της ουσίας που είχε προσροφηθεί ανά g άμμου ως και την χρονική στιγμή της δειγματοληψίας, που θεωρείται πως στο σύστημα αρχίζει αποκαθίσταται ισορροπία.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι στα δυναμικά πειράματα υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες σημειώνεται μεγαλύτερη μείωση στην συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης. Συνεπώς, και στα ισόθερμα πειράματα επιβεβαιώνεται ότι η ανάδευση λόγω περιστροφής βελτιώνει την προσροφητική ικανότητα της άμμου αυξάνοντας τον ρυθμό μεταφοράς μάζας από το υγρό στους προσροφητές.

Στη συνέχεια, με χρήση των τιμών συγκέντρωσης ισορροπίας και των τιμών της προσροφημένης ουσίας σε ισορροπία κατασκευάστηκαν τα κάτωθι διαγράμματα, με χρήση λογισμικού IGOR Pro 3.1.2, στα οποία τα δεδομένα ισορροπίας προσρόφησης περιγράφονται από την γραμμικοποιημένη μορφή του μοντέλου Langmuir που περιγράφεται από την εξίσωση (9.1.2.2).

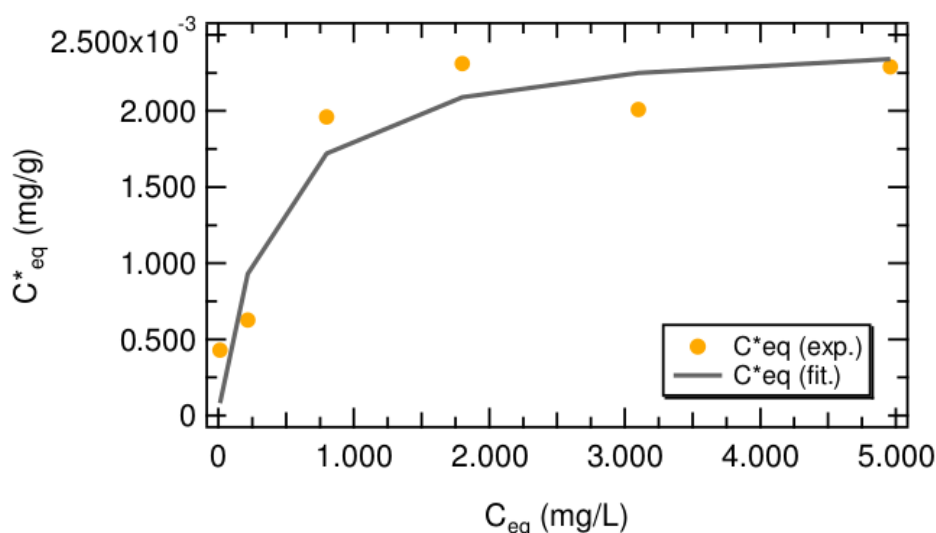


Διάγραμμα 10.2.1: Περιγραφή δεδομένων ισορροπίας προσρόφησης ισόθερμου δυναμικού πειράματος από γραμμικοποιημένη μορφή ισόθερμης Langmuir

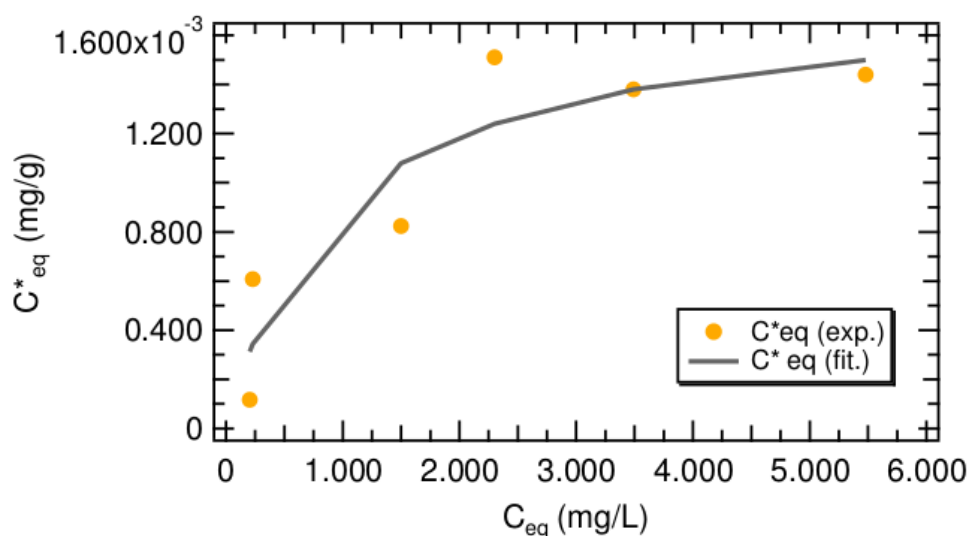


Διάγραμμα 10.2.2: Περιγραφή δεδομένων ισορροπίας προσρόφησης ισόθερμου στατικού πειράματος από γραμμικοποιημένη μορφή ισόθερμης Langmuir

Από τα διαγράμματα 10.2.1 και 10.2.2 παρατηρείται ότι μεταξύ των δύο πειραμάτων το μοντέλο Langmuir περιγράφει καλύτερα τα δεδομένα του δυναμικού πειράματος. Στη συνέχεια, με χρήση λογισμικού ColloidFit και IGOR Pro τα δεδομένα των ισόθερμων πειραμάτων προσομοιώθηκαν βάσει της μη γραμμικοποιημένης μορφής του μοντέλου Langmuir που μαθηματικά περιγράφεται από την σχέση (9.1.2.1).



Διάγραμμα 10.2.3: Προσομοίωση δεδομένων ισόθερμου δυναμικού πειράματος σε κατάσταση ισορροπίας με μοντέλο Langmuir.



Διάγραμμα 10.2.4: Προσομοίωση δεδομένων ισόθερμου στατικού πειράματος σε κατάσταση ισορροπίας με μοντέλο Langmuir.

Το γεγονός ότι τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται καλύτερα από ισόθερμη Langmuir υποδεικνύει ότι η κάλυψη είναι πιθανόν μονοστρωματική δηλαδή, σε κατάσταση ισορροπίας σχηματίζεται μόνο μια στοιβάδα προσροφήματος στην επιφάνεια της άμμου. Μέσω της συγκεκριμένης πληροφορίας ενισχύεται η αρχική υπόθεση, που προέκυψε από τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων, ότι δηλαδή στα εξεταζόμενα πειράματα ο επικρατών μηχανισμός ρόφησης της φορμαλδεΐδης είναι η χημειορρόφηση.

Πιο συγκεκριμένα, η χημειορρόφηση πρόκειται για διεργασία όπου οι προσροφημένοι ρύποι δεν μετακινούνται επάνω στην επιφάνεια των στερεών, λόγω δημιουργίας ισχυρών δεσμών μεταξύ αυτών και της επιφάνειας των στερεών προσροφητών. Επομένως, οι ρύποι μπορούν να σχηματίσουν μόνο μία στρώση επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή με αποτέλεσμα η χημική προσρόφηση να είναι μονοστρωματική.

Αξίζει να τονιστεί ότι το μοντέλο Langmuir έχει προκύψει βάσει υποθέσεων και σε ιδανικές περιπτώσεις η τέλεια περιγραφή πειραματικών δεδομένων από το μοντέλο αυτό υποδηλώνει ανυπαρξία αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προσροφημένων μορίων και ότι ο προσροφητής είναι ομοιόμορφος και πεπερασμένος διαθέτοντας έναν σταθερό αριθμό ισοδύναμων θέσεων προσρόφησης. Ωστόσο, στην συγκεκριμένη περίπτωση δεν μπορούν να εξαχθούν τέτοια συμπεράσματα με ασφάλεια. Παρόλα αυτά αναμένεται ότι η διαθέσιμη προσροφητική επιφάνεια της άμμου να είναι πεπερασμένη άρα, όταν η επιφάνεια του προσροφητή (άμμου) καλυφθεί πλήρως, τότε το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά. Επίσης, στην περίπτωση των νανοσωλήνων λόγω της δομής τους αναμένεται η προσροφητική επιφάνεια να είναι ομοιόμορφη

ωστόσο δεν μπορεί να γίνει υπόθεση σχετικά με το αν οι θέσεις προσρόφησης θα είναι ισοδύναμες ή όχι, λόγω μη πληροφoρίας σχετικά με την ύπαρξη πιθανών ατελειών στην επιφάνεια των νανοσωλήνων.

Οι τιμές των παραμέτρων προσομοίωσης, δηλαδή της παράμετρος της ισόθερμου Langmuir  $Q_0$ , που εκφράζει τη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση δηλαδή, τη μέγιστη δυνατή ποσότητα προσροφημένης ουσίας σε μονοστρωματική διάταξη στα στερεά, και η εμπειρική σταθερά  $\alpha_1$ , η οποία σχετίζεται με την ενέργεια δέσμευσης (ενθαλπία προσρόφησης), που προέκυψαν βάσει του λογισμικού ColloidFit, καθώς και τα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης των παραμέτρων αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.2.3.

Παρατηρείται ότι η παράμετρος  $Q^0$  δεν διαφοροποιείται αισθητά μεταξύ δυναμικού και στατικού πειράματος καθώς και ότι η προσροφημένη ποσότητα της φορμαλδεΰδης ανά g προσροφητή είναι αρκετά μικρή. Συνεπώς, ενισχύεται η θέση ότι δεν εμφανίζεται μεγάλη συγγένεια μεταξύ άμμου και φορμαλδεΰδης και άρα το εν λόγω μέσο δεν είναι το βέλτιστο για την απομάκρυνση της συγκεκριμένης ένωσης από υδατικά δείγματα.

Είδος Πείραματος	Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Τιμή προσομοίωσης με ισόθερμη Langmuir	Κάτω όριο	Άνω όριο
Δυναμικό ισόθερμο	$Q^0$	mg/g	2.51E-03	1.71E-03	3.32E-03
	$\alpha_1$	L/mg	2.706	-1.367	6.780
	$R^2$	[-]	0.984		
Στατικό ισόθερμο	$Q^0$	mg/g	1.75E-03	7.51E-04	2.75E-03
	$\alpha_1$	L/mg	1.064	-1.051	3.178
	$R^2$	[-]	0.802		

Πίνακας 10.2.3: Αποτελέσματα παραμέτρων προσομοίωσης πειραματικών δεδομένων με ισόθερμη Langmuir για το ισόθερμο στατικό και ισόθερμο δυναμικό πείραμα προσρόφησης.

### 10.3 Αποτελέσματα δυναμικών πειραμάτων- Φασματοφωτομετρική μέθοδος προσδιορισμού φορμαλδεΰδης

Δυναμικό Πείραμα FA 2mg/L -NTX1 25°C ± 3°C								
	Απορρόφηση (Abs.)		Συγκέντρωση C <sub>t</sub> (mg/L)		C/C <sub>0</sub>		% Removal	
Χρόνος (ώρες)	NTX1 20mg	NTX1 40mg	NTX1 20mg	NTX1 40mg	NTX1 20mg	NTX1 40mg	NTX1 20mg	NTX1 40mg
0	0.422	0.422	2.121	2.121	1.000	1.000	0.00	0.00
1	0.347	0.296	1.486	1.051	0.701	0.495	29.92	50.46
2	0.336	0.237	1.393	0.556	0.657	0.262	34.30	73.79
3	0.204	0.216	0.272	0.378	0.128	0.178	87.16	82.17
5	0.201	0.198	0.253	0.229	0.119	0.108	88.05	89.21
10	0.201	0.200	0.250	0.239	0.119	0.113	88.22	88.74

Πίνακας 10.3.1: Αποτελέσματα δυναμικών πειραμάτων ρόφησης με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 2mg/L και μάζα προσροφητή 20 και 40mg NTX1 αντίστοιχα.

Δυναμικό Πείραμα FA 2mg/L -NTX1 25°C ± 3°C		
Χωρητικότητα Προσρόφησης C* (mg/g)		
Χρόνος (ώρες)	NTX1 20 mg	NTX1 40 mg
0	0	0
1	1.130	0.670
2	1.653	0.768
3	1.840	1.952
5	1.998	1.972
10	1.988	1.976

Πίνακας 10.3.2: Χωρητικότητα προσρόφησης δυναμικών πειραμάτων φορμαλδεΰδης ναοσωλήνων, με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 2mg/L και ποσότητες προσροφητικού μέσου 20mg και 40 mg NTX1 αντίστοιχα.

Στη δεύτερη και τρίτη στήλη του Πίνακα 10.3.1 καταχωρήθηκε η τιμή απορρόφησης που λήφθηκε για το παράγωγο από την αντίδραση τελομερισμού μεταξύ τρυπταμίνης και HCHO σε κάθε εξεταζόμενο δείγμα μέσω του φασματοφωτομέτρου στα 553 nm. Με βάση τις τιμές απορρόφησης και με χρήση της εξίσωσης της καμπύλης βαθμονόμησης που περιγράφεται από

την σχέση (8.2.2.1) προέκυψαν οι τιμές της τέταρτης και πέμπτης στήλης, δηλαδή η απορρόφηση μετατράπηκε σε συγκέντρωση φορμαλδεΰδης στην υπερκείμενη φάση.

Στην συνέχεια, με γνωστές τις τιμές συγκέντρωσης της υπερκείμενης φάσης κατέστη εφικτός με χρήση των εξισώσεων (9.2.1.1) και (9.2.1.2) ο προσδιορισμός της χωρητικότητας προσρόφησης ( $C^*$ ) σε κάθε εξεταζόμενη χρονική στιγμή, δηλαδή η μάζα της ουσίας που είχε προσροφηθεί ανά g κάθε προσροφητή ως και την χρονική στιγμή της δειγματοληψίας (δεύτερη και τρίτη στήλη Πίνακα 10.3.2).

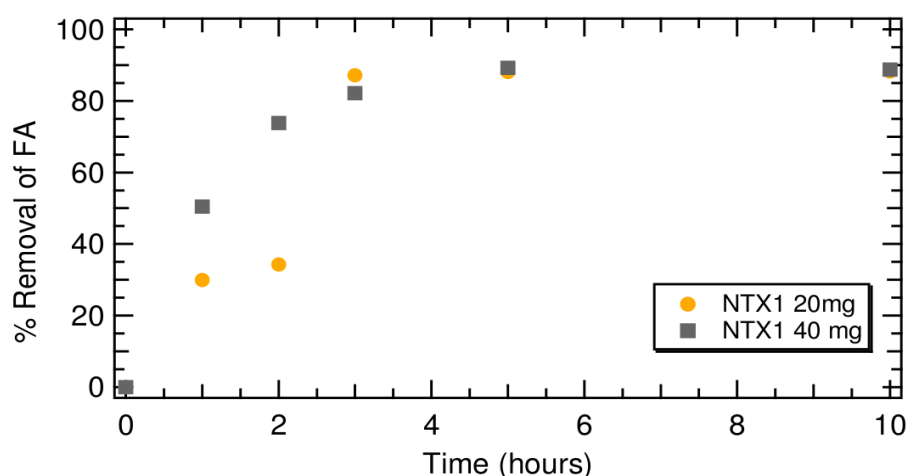
Επιπλέον, θεωρήθηκε σκόπιμο να προσδιοριστεί για κάθε χρονική στιγμή δειγματοληψίας το ποσοστό απομάκρυνσης της εξεταζόμενης ένωσης με βάση την συγκέντρωση του δείγματος αναφοράς ( $t=0$ ). Αυτό έγινε προκειμένου να εξεταστεί καλύτερα η απόδοση της διεργασίας καθώς και για να εκτιμηθεί ο τρόπος που επηρεάζει την διεργασία προσρόφησης η αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητή. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η σχέση:

$$\% \text{Απομάκρυνση} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100 \quad (10.3.1)$$

Όπου:

- $C_t$  και  $C_0$  : είναι οι συγκεντρώσεις φορμαλδεΰδης στο διάλυμα σε χρόνο  $t$  και χρόνο μηδέν (έναρξη πειράματος) αντίστοιχα, σε  $[M/L^3]$ .

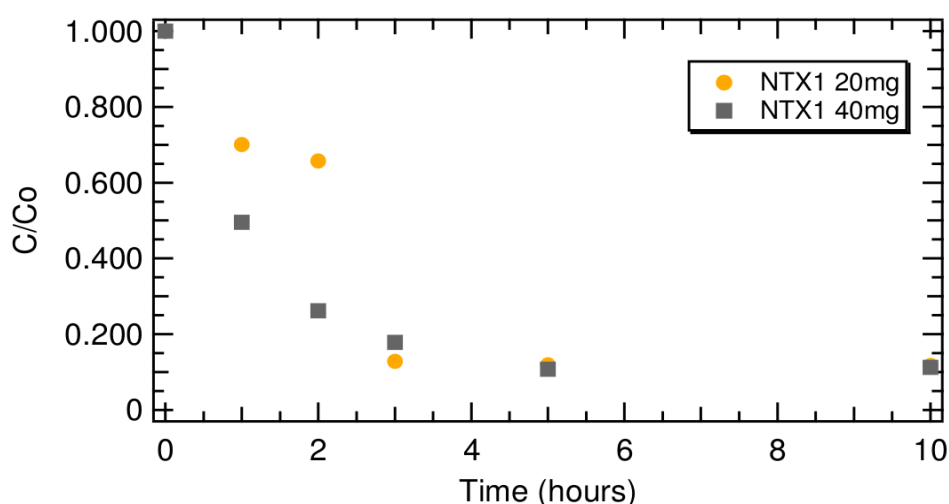
Η ανάλυση των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με χρήση λογισμικού Excel και στη συνέχεια κατασκευάστηκαν τα ακόλουθα διαγράμματα με χρήση λογισμικού IGOR Pro 6.1.2 .



Διάγραμμα 10.3.1: Ποσοστιαία απομάκρυνση φορμαλδεΰδης σε σχέση με το χρόνο, για δυναμικά πειράματα ρόφησης με αρχική συγκέντρωση διαλύματος φορμαλδεΰδης 2mg/L και δύο διαφορετικές δόσεις του προσροφητή NTX1.

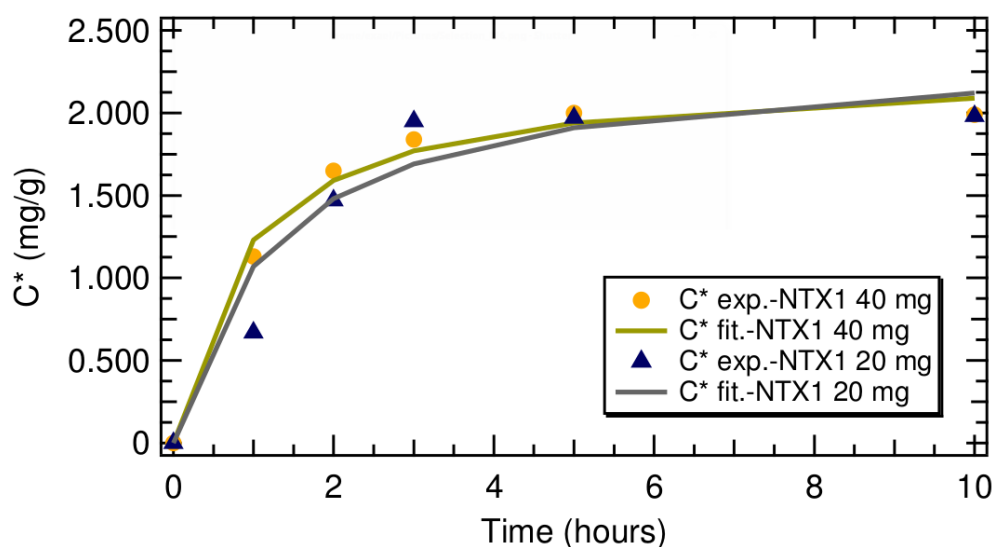


Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι η αύξηση της δόσης των πολυφλοϊκών νανοσωλήνων δεν εμφανίζεται μεγάλη διαφοροποίηση στο τελικό ποσοστό απομάκρυνση της φορμαλδεΰδης από την υδατική φάση. Πιο συγκεκριμένα, τις πρώτες πέντε ώρες του πειράματος, παρατηρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης στα δείγματα με την μεγαλύτερη δόση NTX1, το οποίο εμφάνιζε ομαλή αυξητική τάση. Αντίθετα, στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκε η μικρότερη δόση νανοσωλήνων παρατηρήθηκε μη ομαλή αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης με τις δύο πρώτες ώρες το ποσοστό να κινείται περίπου στο 25% και την τρίτη ώρα παρατηρήθηκε απότομη αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης. Ωστόσο, και στις δύο περιπτώσεις το ποσοστό απομάκρυνσης σταθεροποιήθηκε στο 89%, υποδεικνύοντας ότι το υλικό διαθέτει καλή προσροφητική ικανότητα και σε χαμηλές ποσότητες. Η συγκεκριμένη παρατήρηση είναι σημαντική διότι πρακτικά υποδεικνύει ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις φορμαλδεΰδης μικρές ποσότητες από τον συγκεκριμένο προσροφητή θα επαρκούσαν ώστε να επιτευχθεί μείωση της συγκέντρωσης της φορμαλδεΰδης εντός των ανεκτών ορίων.



Διάγραμμα 10.3.2: Διάγραμμα συσχέτισης λόγου συγκέντρωσης υδατικής φάσης προς αρχική συγκέντρωση με το χρόνο για δυναμικά πειράματα με διαφορετική δόση προσροφητή.

Από το Διάγραμμα 10.3.2 παρατηρείται ότι μετά την πέμπτη ώρα επέρχεται σταθεροποίηση της συγκέντρωσης στα δυναμικά πειράματα. Η τιμή συγκέντρωσης φορμαλδεΰδης που μετρήθηκε στα δείγματα την πέμπτη ώρα φαίνεται να διατηρείται έως και την δέκατη ώρα. Ωστόσο, λόγω έλλειψης δεδομένων για το διάστημα μεταξύ πέμπτης και δέκατης ώρας, η υπόθεση διατήρησης της συγκέντρωσης στα ίδια επίπεδα και για τις δύο δόσεις νανοσωλήνων δεν μπορεί να υποστηριχθεί με ασφάλεια.



Διάγραμμα 10.3.3: Διάγραμμα χωρητικότητας προσρόφησης ως προς το χρόνο για δυναμικά πειράματα ρόφησης με χρήση διαφορετικής δόσης προσροφητή.

Εξετάζοντας την κινητική της προσρόφησης με σκοπό την κατανόηση του ρυθμού που επιτυγχάνεται η ισορροπία, παρατηρήθηκε καλύτερη περιγραφή των πειραματικών δεδομένων από κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης υποδηλώνοντας ο κύριος μηχανισμός ρόφησης είναι η χημειορρόφηση. Το συμπέρασμα αυτό συγκλίνει με τα συμπεράσματα των αρχικών πειραμάτων.

Τα πειραματικά δεδομένα προσομοιώθηκαν με χρήση λογισμικού ColloidFit και το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στο διάγραμμα 10.3.3.

Παρατηρούμε ότι η μέγιστη χωρητικότητα της προσρόφησης δεν διαφοροποιείται αισθητά κατά την αύξηση του προσροφητικού μέσου. Αυτό πιθανόν σημαίνει ότι η αύξηση του προσροφητή δεν επιφέρει απαραίτητα μεγαλύτερη απομάκρυνση υποδεικνύοντας ότι η ρόφηση μεγιστοποιείται σε μια κρίσιμη δόση προσροφητή και σε μεγαλύτερες δόσεις δεν παρατηρούνται διαφοροποιήσεις.

Είδος Πείραματος	Παράμετρος	Μονάδα Μέτρησης	Τιμή προσομοίωσης κινητικής Ψευδο-δεύτερης τάξης	Κάτω όριο	Άνω όριο
Δυναμικό FA 2 mg/L NTX1 20 mg	$k_{p2}$	(g·mg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	5.23E-01	1.74E-01	8.72E-01
	$C^*_{eq}$	(mg/g)	2.27E+00	1.98E+00	2.55E+00

## 10. Πειραματικά Αποτελέσματα

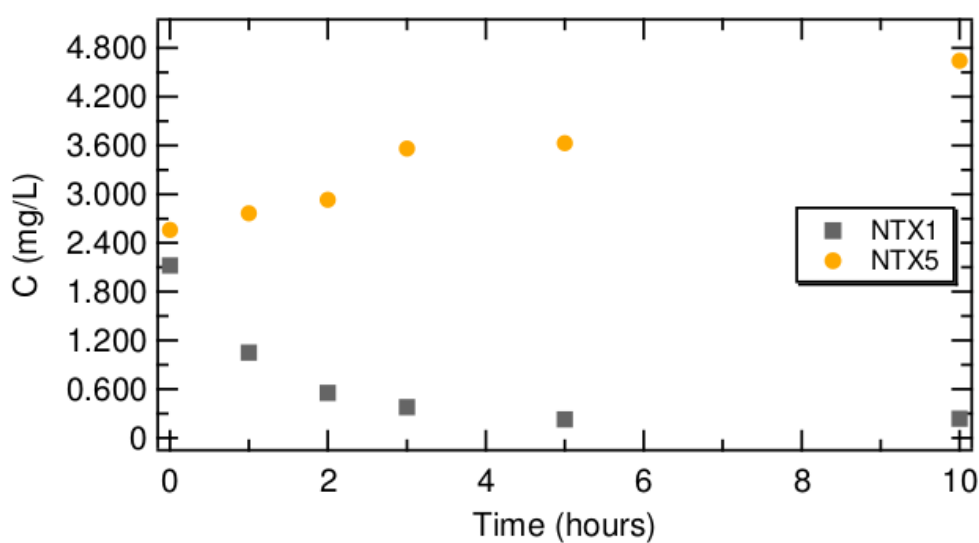
<b>Δυναμικό FA 2mg/L NTX1 40 mg</b>	$k_{p2}$	(g·mg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	3.47E-01	-3.17E-01	1.01E+00
	$C_{eq}^*$	(mg/g)	2.37E+00	1.49E+00	3.25E+00

Πίνακας 10.3.3:Αποτελέσματα προσομοίωσης δεδομένων δυναμικών πειραμάτων ρόφησης, με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης 2mg/L και διαφορετική δόση NTX1, με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης.

Τα αποτελέσματα από το πείραμα που μελετήθηκε η επίδραση του διαφορετικού είδους προσροφητή στην διεργασία ρόφησης φαίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 10.3.4.

<b>Δυναμικό Πείραμα FA 2mg/L 25°C ± 3°C</b>				
	<b>Απορρόφηση (Abs.)</b>		<b>Συγκέντρωση <math>C_t</math> (mg/L)</b>	
<b>Χρόνος (ώρες)</b>	NTX1 40mg	NTX5 40mg	NTX1 40mg	NTX5 40mg
<b>0</b>	0.422	0.474	2.121	2.561
<b>1</b>	0.296	0.498	1.051	2.764
<b>2</b>	0.237	0.518	0.556	2.933
<b>3</b>	0.216	0.592	0.378	3.559
<b>5</b>	0.198	0.600	0.229	3.627
<b>10</b>	0.200	0.720	0.239	4.642

Πίνακας 10.3.4:Αποτελέσματα δυναμικών πειραμάτων ρόφησης με αρχική συγκέντρωση διαλύματος φορμαλδεΰδης 2mg/L και δόση προσροφητή 40mg NTX1 και 40mg NTX5 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 10.3.4:Σύγκριση μεταβολής συγκέντρωσης ελεύθερης φορμαλδεΰδης υπό την παρουσία προσροφητή NTX1 και NTX5.

Κατά τον συνδυασμό τροποποιημένων νανοσωλήνων (NTX5) με το διάλυμα φορμαλδεΰδης παρατηρήθηκε αλλαγή του χρώματος της υδατικής φάσης, η οποία γινόταν εντονότερη με το χρόνο, και κατά την δειγματοληψία παρατηρήθηκε συνεχής αύξηση της απορρόφησης στα 553 nm για όλα τα δείγματα όπως φαίνεται στον Πίνακα 10.3.4. και στο Διάγραμμα 10.3.4.

Η χρωματική αλλαγή πιθανόν υποδεικνύει χημική αντίδραση μεταξύ των νανοσωλήνων και των αντιδραστηρίων που προστέθηκαν στα δείγματα για την δημιουργία του έγχρωμου τελομερούς τρυπταμίνης-φορμαλδεΰδης στα 553 nm. Συνεπώς, παρότι λόγω των λειτουργικών ομάδων που διαθέτουν θα αναμέναμε τα NTX5 να παρουσιάζουν μεγαλύτερη ρόφηση φορμαλδεΰδης, παρατηρήθηκε ότι η χρήση του συγκεκριμένου προϊόντος ως προσροφητικό για απομάκρυνση της εξεταζόμενης οργανικής ένωσης σε συνδυασμό με την φασματοφωτομετρική μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων δεν οδήγησε σε ασφαλή συμπεράσματα.

Συνεπώς, απαιτείται διαφορετική προσέγγιση για την κατανόηση της προσροφητικής δράσης του συγκεκριμένου προϊόντος.

## 11. Συμπεράσματα

Βάσει της διεξοδικής ανάλυσης του κεφαλαίου 10 προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ◆ Από τα προκαταρκτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, για την κατανόηση της συμπεριφοράς των μη τροποποιημένων καθώς και των τροποποιημένων νανοσωλήνων, προέκυψε, μέσω μετρήσεων του ζ-δυναμικού, ότι τα αιωρήματα των συγκεκριμένων υλικών, απουσία επιφανειοδραστικής ουσίας, εμφανίζουν μικρή σταθερότητα με τάση προς συσσωμάτωση. Για τον λόγο αυτό, καθώς και λόγω αδυναμίας διαχωρισμού των σωματιδίων του αιωρήματος από το διάλυμα φορμαλδεΰδης, χρησιμοποιήθηκαν υπό μορφή σκόνης στα πειράματα και όχι υπό μορφή αιωρήματος.
- ◆ Από τα προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ρόφησης, η άμμος είχε την μικρότερη ικανότητα απομάκρυνσης φορμαλδεΰδης υποδεικνύοντας χαμηλή συγγένεια με την εξεταζόμενη ένωση. Συνεπώς, σε περίπτωση επαφής διαλύματος φορμαλδεΰδης με άμμο στο έδαφος αναμένεται πολλή μικρή προσρόφηση και αυξημένη κινητικότητα. Αντίθετα, στην περίπτωση των νανοσωλήνων, καθώς και κατά τον συνδυασμό νανοσωλήνων και άμμου, η παρατηρούμενη ρόφηση ήταν αρκετά μεγαλύτερη οδηγώντας σε μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης, υποδεικνύοντας πως για μεγάλους χρόνους επαφής συνδυασμός άμμου και μη τροποποιημένων νανοσωλήνων οδηγεί σε ικανοποιητική απομάκρυνση της ουσίας από υδατικά διαλύματα.
- ◆ Κατά την διεξαγωγή των δυναμικών πειραμάτων επιτεύχθηκαν καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης σε όλα τα προσροφητικά μέσα, γεγονός που δείχνει ότι η ανάδευση υποβοηθά την προσροφητική διαδικασία πιθανόν, λόγω καλύτερης επαφής των μορίων της διαλυμένης ουσίας με τους προσροφητές και αύξησης του ρυθμού μεταφοράς των μορίων στις επιφάνειες και την πορώδη δομή των εξεταζόμενων προσροφητικών μέσων.
- ◆ Βάσει της κινητική της διεργασίας προσρόφησης, παρατηρήθηκε ικανοποιητική περιγραφή των δεδομένων από το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης καθώς και από το μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης, υποδεικνύοντας πως ο κύριος μηχανισμός που ελέγχει την προσρόφηση είναι η χημιορρόφηση και πιθανόν λαμβάνουν χώρα αρχικά γρήγορη επιφανειακή προσρόφηση, μέσω δημιουργίας ομοιοπολικής σύνδεσης

μεταξύ μορίων της ουσίας και των διαθέσιμων εξωτερικών προσροφητικών θέσεων, και στη συνέχεια αργή επιφανειακή και ενδοπορώδης διάχυση των μορίων της φορμαλδεΐδης, διαμέσου των μεσοπόρων, στην εσωτερική επιφάνεια των εξεταζόμενων μέσων πιθανόν ακολουθούμενη από προσρόφηση των μορίων σε εσωτερικές δραστικές θέσεις.

- ◆ Η αργή επίτευξη ισορροπίας στην περίπτωση της άμμου πιθανόν αποδίδεται σε μέτρια συγγένεια μεταξύ της εξεταζόμενης ένωσης και του συγκεκριμένου μέσου λόγω των μικρών τιμών χωρητικότητας και των αυξημένων τιμών ελεύθερης συγκέντρωσης που προέκυψαν από την ανάλυση.
- ◆ Αντίθετα, η αργή επίτευξη ισορροπίας κατά την μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των NTX1 και του συνδυασμού NTX1 αποδόθηκε στο το πιθανό ρυθμιστικό βήμα είναι η ενδοπορώδης διάχυση που έπεται της γρήγορης επιφανειακής χημικής προσρόφησης.
- ◆ Επίσης, μέσω των ισόθερμων πειραμάτων της φορμαλδεΐδης με την χαλαζιακή άμμο, παρατηρήθηκε ότι τα αποτελέσματα περιγράφονται καλύτερα από το μοντέλο Langmuir, υποδεικνύοντας πως η κάλυψη στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι μονοστρωματική και πιθανόν διακόπτεται όταν επιτευχθεί πλήρης κάλυψη της πεπερασμένης προσροφητικής επιφάνειας.
- ◆ Στην περίπτωση του μέσου NTX1, διπλασιασμός της δόσης του προσροφητή δεν οδήγησε σε μεγάλη διαφοροποίηση του ποσοστού απομάκρυνσης. Συνεπώς, το ίδιο μέσο σε μικρές δόσεις μπορεί να επιφέρει καλά αποτελέσματα.
- ◆ Κατά τον συνδυασμό τροποποιημένων νανοσωλήνων NTX5 με το διάλυμα φορμαλδεΐδης παρατηρήθηκε χρωματική αλλαγή της υδατικής φάσης πιθανόν λόγω χημικής αντίδρασης μεταξύ των ενεργών χημικών ομάδων των νανοσωλήνων και των αντιδραστηρίων των δειγμάτων. Συνεπώς, δεν μπόρεσε να αξιολογηθεί η χρήση του συγκεκριμένου προϊόντος ως προσροφητικό για απομάκρυνση της εξεταζόμενης οργανικής ένωσης.

- ◆ Μεταξύ των δύο αναλυτικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση των δειγμάτων, η φασματοφωτομετρία αποδείχτηκε πως ήταν αρκετά πιο σύντομη, με μικρό χρόνο ανάλυσης και λιγότερο κοστοβόρα σε σχέση με την μέθοδο HPLC. Ωστόσο, η φασματοφωτομετρική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε δεν ενδείκνυται για τον προσδιορισμό της ελεύθερης συγκέντρωσης φορμαλδεϋδης στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα ως προσροφητικό μέσο.

Εν κατακλείδι, προκύπτει πως συνδυασμός μη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα και χαλαζιακής άμμου, η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πολλές τεχνικές διήθησης, μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική απομάκρυνση της συγκεκριμένης ένωσης από υδατικά δείγματα. Ωστόσο, απαιτείται περισσότερη διερεύνηση με σκοπό την πλήρη κατανόηση του μηχανισμού προσρόφησης καθώς και την βελτιστοποίηση του απαιτούμενου χρόνου επαφής.

## 12. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Από την παρούσα μελέτη φάνηκε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα ακόμα και σε περίπτωση μη χημικής τροποποίησης μπορούν να λειτουργήσουν ως πολλά υποσχόμενα μέσα απομάκρυνσης οργανικών ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους (όπως φορμαλδεΰδη) από υδατικά δείγματα είτε μόνοι τους είτε σε συνδυασμό με άλλα πορώδη μέσα (π.χ. άμμο).

Ωστόσο, οι περιπτώσεις που εξετάστηκαν ήταν πολύ συγκεκριμένες αποσκοπώντας κυρίως στην μελέτη της συμπεριφοράς και της δυναμικής ικανότητας προσρόφησης που εμφανίζουν τα εξεταζόμενα μέσα. Δεν εξετάστηκε ο τρόπος που επηρεάζουν την προσροφητική διαδικασία παράμετροι όπως το pH, η θερμοκρασία και η ιοντική ισχύς. Συνεπώς, για την καλύτερη κατανόηση θερμοδυναμική της διεργασίας ρόφησης, προτείνεται η πραγματοποίηση περαιτέρω κινητικών και ισόθερμων πειραμάτων στα οποία να εξετάζονται οι παράμετροι που προαναφέρθηκαν.

Επιπλέον, θα ήταν χρήσιμο να εξεταστούν και άλλες αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού της ελεύθερης συγκέντρωσης φορμαλδεΰδης ούτως ώστε να μειωθεί το κόστος και ο χρόνος της συνολικής πειραματικής διαδικασίας.

Παράλληλα, θα ήταν σημαντικό να εξεταστεί η συνδυαστική δράση νανοσωλήνων και με άλλα μέσα όπως καολινίτη, μπεντονίτη, μοντμοριλλονίτη ή ζεόλιθο, τα οποία έχουν, ερευνητικά, αποδειχθεί ότι εμφανίζουν καλή ικανότητα προσρόφησης οργανικών ενώσεων και μετάλλων.

Επίσης, έχει πειραματικά αποδειχθεί ότι συνδυασμός νανοσωλήνων οξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) παρουσιάζει απολυμαντική δράση. Συνεπώς, προς την κατεύθυνση αυτή, θα ήταν σημαντικό να μελετηθεί η χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα παρουσία  $\text{TiO}_2$  για απολύμανση λυμάτων.

Ταυτόχρονα, κρίνεται σημαντική η πραγματοποίηση πειραμάτων μεταφοράς κορεσμένης και ακόρεστης στήλης, στα οποία να εξετάζεται η ικανότητα παρακράτησης οργανικών και άλλων ενώσεων παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα και άλλων προσροφητικών υλικών, με σκοπό να μελετηθεί η ικανότητα και αποδοτικότητα χρήσης των συγκεκριμένων νανοϋλικών σε φίλτρα και σε υπάρχουσες τεχνικές διήθησης για απομόνωση συγκεκριμένων ρύπων.

Τέλος, θα ήταν χρήσιμο να μελετηθεί η πιθανή τύχη και η μεταφορά των νανοσωλήνων κατά την απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον. Συνεπώς, θα μπορούσε να μελετηθεί η αλληλεπίδραση των συγκεκριμένων νανοσωματιδίων σε σχέση και με άλλα κολλοειδή (αργιλικά κολλοειδή, βιοκολλοειδή) που υπάρχουν στο υπέδαφος.



## 13.Βιβλιογραφία

- Afkhami, A, Bagheri, H, Madrakian, T 2011, '*Alumina nanoparticles with functional groups as a new adsorbent in efficient removal of formaldehyde from water samples*', *Desalination*, vol. 281, pp. 151-158.
- Agarwal, M, Dave, M, and Upadhayaya, S 2011, '*Adsorption of Formaldehyde on Treated Activated Carbon and Activated Alumina*', *Current World Environment*, Vol. 6(1), pp. 53-59.
- Anagnostopoulos, VA, Manariotis, ID, Karapanagioti, HK, Chrysikopoulos, CV 2012, '*Removal of mercury from aqueous solutions by malt spent rootlets*', *Chemical Engineering Journal*, Vol. 213, pp. 135–141.
- B. Berkowitz, B, Dror, I, Yaron, B 2008, *Contaminant Geochemistry: Interactions and Transport in the Subsurface Environment*, Springer, ISBN: 978-3-540-74381-1.
- Babaa, MR, Dupont-Pavlovsk, N, McRae, E, Masenelli-Varlot, K 2004, '*Physical adsorption of carbon tetrachloride on as-produced and on mechanically opened single walled carbon nanotubes*', *Carbon*, vol. 42, pp. 1549–1554.
- Britz, DA, Khlobystov, AN 2006, '*Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes*', *Chemical Society Reviews*, vol. 35, pp. 637–659.
- Burde, JT, Calbi, MM 2007, '*Physisorption kinetics in carbon nanotube bundles*', *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 5057–5063.
- Byl, O, Kondratyuk, P, Forth, ST, FitzGerald, SA, Chen, L, Johnson, JK, Yates, JT Jr 2003, '*Adsorption of CF<sub>4</sub> on the internal and external surfaces of opened single-walled carbon nanotubes: a vibrational spectroscopy study*', *Journal of American Chemical Society*, vol. 125, pp. 5889–5896.
- Calbi, MM, Riccardo, JL 2005, '*Energy barriers at the ends of carbon nanotube bundles: effects on interstitial adsorption kinetics*', *Physics Review Letters*, vol. 94.
- Chen, CL, Wang, XK 2006, '*Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes*', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, pp. 9144–9149.
- Chen, GC, Shan, XQ, Zhou, YQ, Shen, XE, Huang, HL, Khan, SU 2009, '*Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine on surface oxidized multiwalled carbon nanotubes*', *Journal of Hazardous Materials*, vol. 169, pp. 912–918.
- Chen, V, L. Duan, L, Zhu, DQ 2007, '*Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes*', *Environmental Science and Technology*, Vol. 41, pp. 8295–8300.
- Clifford, Frondel, Marvin, UB. 1967, '*Lonsdaleite, a new hexagonal polymorph of diamond*', *Nature*, Vol. 214, No. 5088, pp. 587–589. Bibcode:1967Natur.214..587F, doi:10.1038/214587a0.

- Colomer, J-F, Stephan, C, Lefrant, S, Tendeloo, G, Willems, I et al. 2000, '*Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method*', Chemical Physics Letters, vol. 317, pp. 83-89.
- Dai, H 2002, Carbon Nanotubes: *Synthesis, Integration, and Properties*, Accounts of Chemical Research, vol. 35, pp.1035-1044.
- Dresselhaus, MS, Dresselhaus, G, Avouris, Ph (ed) 2001, *Carbon nanotubes: synthesis, structures, properties and applications*, Topics in Applied Physics, Springer, Berlin, [ISBN 3-540-41086-4](#)
- Eric, R, Christensen, An Li 2014, *Physical and Chemical Processes in the Aquatic Environment*, Wiley Publishing, ISBN: 978-1-11811-176-5.
- Formaldehyde, Priority Existing Chemical Assessment Report No. 28, Department of Health and Ageing NICNAS, 2006, ISBN:0 9758470 9 0
- Formaldehyde, Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Supporting Documentation, 1997.
- Goldberg, S, Criscenti, LJ, Turner, DR, Davis, JA and Cantrell, KJ 2007, 'Adsorption–Desorption Processes in Subsurface Reactive Transport Modeling'.
- Gotovac, S, Hattori, Y, Noguchi, D, Miyamoto, J, Kanamaru, M, Utsumi, S, Kanoh, H, Kaneko, K 2006, '*Phenanthrene adsorption from solution on single wall carbon nanotubes*', Journal of Physical Chemistry B, Vol. 110, pp.16219–16224.
- Gotovac, S, Honda, H, Hattori, Y, Takahashi, K, Kanoh, H, Kaneko, K 2007, '*Effect of nanoscale curvature of single-walled carbon nanotubes on adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons*', Nano Letters, Vol. 7, pp. 583–587.
- Hill, A, Robert, JL, Fritz, S, Porter, MD 2009, '*A rapid, simple method for determining formaldehyde in drinking water using colorimetric-solid phase extraction*', Elsevier, Talanta, Vol. 77, pp. 1405–1408.
- Hyung, H, Fortner, JD, Hughes, JB, Kim, JH 2007, '*Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase*', Environmental Science and Technology, Vol. 41, pp. 179-184.
- Iijima, S 1991, '*Helical microtubules of graphitic carbon*', Nature, vol. 354, pp. 56–58.
- Jaisi, DP, Saleh, NB, Blake, RE, Elimelech, M 2008, '*Transport of Single-Walled Carbon Nanotubes in Porous Media: Filtration Mechanisms and Reversibility*', Environmental Science and Technology, vol. 42, pp. 8317-8323.
- Juyoung, K 2012, *Advances in Nanotechnology and the Environment*, Pan Stanford Publishing, ISBN: 978-9-81426-760-1.
- Kerns, WD, Pavkov, KL, Donofrio, DJ, Gralla EJ and Swenberg, JA 1983, '*Carcinogenicity of formaldehyde in rats and mice after long-term inhalation exposure*', Cancer Research, Vol. 43, pp. 4382-4392.

- Kondratyuk, P, Wang, Y, Johnson, JK, Yates, JT. Jr 2005, '*Observation of a one-dimensional adsorption site on carbon nanotubes: adsorption of alkanes of different molecular lengths*', Journal of Physical Chemistry B, vol. 109, pp. 20999–21005.
- Kondratyuk, P, Yates, JT, Jr 2007, '*Molecular views of physical adsorption inside and outside of single-wall carbon nanotubes*', Accounts of Chemical Research, vol. 40, pp. 995–1004.
- Li, YH, Di, ZC, Ding, J, Wu, DH, Luan, ZK, Zhu, YQ 2005, '*Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb<sup>2+</sup> on carbon nanotubes*', Water Research, vol. 39, pp. 605–609.
- Li, YH, Di, ZC, Luan, ZK, Ding, J, Zuo, H, Wu, XQ, Xu, CL, Wu, DH 2004, '*Removal of heavy metals from aqueous solution by carbon nanotubes: adsorption equilibrium and kinetics*', Journal of Environmental Science of China, vol. 16, pp. 208–211.
- Liao, Q, Sun, J, Gao, L 2008, '*Adsorption of chlorophenols by multi-walled carbon nanotubes treated with HNO<sup>3</sup> and NH<sup>3</sup>*', Carbon, Vol. 46, pp. 553–555.
- Lin, DH, Xing, BS 2008, '*Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups*', Environmental Science and Technology, Vol. 42, pp. 7254–7259.
- Lin, DH, Xing, BS 2008, '*Tannic acid adsorption and its role for stabilizing carbon nanotube suspensions*', Environmental Science and Technology, Vol. 42, pp. 5917–5923.
- Liu, X, Zhang, S, and Pan, B 2012, '*Potential of Carbon Nanotubes in Water Treatment*', INTECH, <http://dx.doi.org/10.5772/51332>.
- Lu, C, Su, F, Hu, S 2008, '*Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions*', Applied Surface Science, vol. 254, pp. 7035–7041.
- Lu, CY, Liu, C, Rao, GP 2008, '*Comparisons of sorbent cost for the removal of Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution by carbon nanotubes and granular activated carbon*', Journal of Hazardous Materials, vol. 151, pp. 239–246.
- Lu, C, Chiu, H 2008, '*Chemical modification of multiwalled carbon nanotubes for sorption of Zn<sup>2+</sup> from aqueous solution*', Chemical Engineering Journal, vol. 139, pp. 462–468.
- Lu, CS, Chung, YL, Chang, KF 2005, '*Adsorption of trihalomethanes from water with carbon nanotubes*', Water Research, Vol. 39, pp. 1183–1189.
- Lu, CS, Chung, YL, Chang, KF 2006, '*Adsorption thermodynamic and kinetic studies of trihalomethanes on multiwalled carbon nanotubes*', Journal of Hazardous Materials, vol. 138, pp. 304–310.
- Lu, CY, Su, FS 2007, '*Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes*', Separation and Purification Technology, vol. 58, pp. 113–121.
- Mansoori, GA, Rohani, Bastami, T, Ahmadpour, AZ, and Eshaghi 2008, '*Environmental Application of Nanotechnology*', Annual Review of Nano Research, vol. 2, chap.2.

- Masenelli-Varlot, K, McRae, E, Dupont-Pavlovsky, N 2002, '*Comparative adsorption of simple molecules on carbon nanotubes dependence of the adsorption properties on the nanotube morphology*', Applied Surface Science, vol. 196, pp. 209–215.
- Mauter, MS, Elimelech, M 2008, '*Environmental Applications of Carbon-Based Nanomaterials*', Environmental Science and Technology, vol. 42, pp. 5843-5859.
- Paliulis, D 2016, '*Removal of Formaldehyde from Synthetic Wastewater Using Natural and Modified Zeolites: Original Research*', Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 25, No. 1, pp. 251-257, DOI: 10.15244/pjoes/60727.
- Pan, B, Xing, BS 2008, '*Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes*', Environmental Science and Technology, vol. 42, pp. 9005-9013.
- Peng, XJ, Li, YH, Luan, Z.K, Di, Z.C, Wang, H.Y, Tian, B.H. Z.P, Jia 2003, '*Adsorption of 1,2-dichlorobenzene from water to carbon nanotubes*', Chemical Physics Letter, vol. 376, pp. 154–158.
- Popov, VN 2004, '*Carbon nanotubes: properties and application*', Material Science and Engineering, vol. 43, pp. 61-102.
- Rao, GP, Lu, C, Su, F 2007, '*Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review*', Separation and Purification Technology, vol. 58, pp. 224–231.
- Rawat, DS, Calbi, MM, Migone, AD 2007, '*Equilibration time: kinetics of gas adsorption on closed- and open-ended single-walled carbon nanotubes*', Journal of Physical Chemistry C, vol. 111, pp. 12980–12986.
- Ren, X, Chen, C, Nagatsu, M, Wang, X 2011, '*Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review*', Chemical Engineering Journal, vol. 170, pp. 395-4110.
- Rode, AV, Hyde, ST, Gamaly, EG, Elliman, RG, McKenzie, DR, Bulcock, S 1999, '*Structural analysis of a carbon foam formed by high pulse-rate laser ablation*', Applied Physics A, Materials Science & Processing, Vol. 69, No. 7: pp. 755–758, doi:10.1007/s003390051522.
- Salman, M, Athar, M, Shafique, U, Rehman, R, Ameer, S, Ali, SZ, Azeem, M 2012, '*Removal of formaldehyde from aqueous solution by adsorption on kaolin and bentonite: a comparative study*', Turkish Journal of Environmental Engineering Science, Vol. 36, pp. 263 – 270, doi:10.3906/muh-1109-8.
- Shen, XE, Shan, XQ, Dong, DM, Hua, XY, Owens, G 2009, '*Kinetics and thermodynamics of sorption of nitroaromatic compounds to as-grown and oxidized multiwalled carbon nanotubes*', Journal of Colloid Interface Science, vol. 330, pp. 1–8.
- Sheng, GD, Shao, DD, Ren, XM, Wang, XQ, Li, JX, Chen, YX, Wang, XK 2010, '*Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by as-prepared and oxidized multiwalled carbon nanotubes*', Journal of Hazardous Materials, vol. 178, pp. 505–516.

- Soman, A, Qiu, Y and Chan Li, Q 2008, '*HPLC–UV Method Development and Validation for the Determination of Low Level Formaldehyde in a Drug Substance*', Journal of Chromatographic Science, Vol. 46.
- Tan, XL, Xu, D, Chen, CL, Wang, XK, Hu, WP 2008, '*Adsorption and kinetic desorption study of  $^{152+154}\text{Eu}$  (III) on multiwall carbon nanotubes from aqueous solution by using chelating resin and XPS methods*', Radiochimica. Acta , vol. 96, pp. 23–29.
- Tian, Y 2012, *Transport and Environmental Applications of Carbon Nanotubes in Porous Media*, Ph.D. thesis, University of Florida.
- Tian, Y 2012, *Transport and Environmental Applications of Carbon Nanotubes in Porous Media*, Ph.D. thesis, University of Florida.
- Tournus, F, Latil, S, Heggie, MI, Charlier, JC 2005, ' *$\pi$ -Stacking interaction between carbon nanotubes and organic molecules*, Physical Review B, Vol. 72.
- Velikonja, S, I. Jarc, I, Zupancic-Kralj, L, Marsel, J 1995, '*Comparison of gas chromatographic and spectrophotometric techniques for the determination of formaldehyde in water*', Elsevier, Journal of Chromatography A, Vol. 704, pp. 449-454 .
- Vieira, R, Ledoux, M-J, Cuong, P-H 2004, '*Synthesis and characterisation of carbon nanofibers with macroscopic shaping formed by catalytic decomposition of  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$  over nickel catalyst*', Applied Catalysis A, Vol, 274, pp. 1–8, doi:10.1016/j.apcata.2004.04.008.
- Wang, HJ, Zhou, AL, Peng, F, Yu, H, Yang, J 2007, '*Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to  $\text{Pb(II)}$* ', Journal of Colloid Interface Science, vol. 316, pp. 277–283.
- Wang, XL, Tao, T, Xing, BS 2009, '*Sorption and competition of aromatic compounds and humic acid on multiwalled carbon nanotubes*', Environmental Science and Technology, vol. 43, pp. 6214–6219.
- Wepasnick, KA, Smith, BA, Schrote, KE, Wilson, HK, Diegelmann, ST, Fairbrother, DH 2011, '*Surface and Structural Characterization of Multi-walled Carbon Nanotubes Following Different Oxidative Treatments*', Carbon, vol. 49, pp. 24-36.
- World Health Organization, 2005, *Formaldehyde in drinking water*, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.
- Wu, CH 2007, '*Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  onto as-produced and modified carbon nanotubes*', Journal of Colloid Interface Science, vol. 311, pp. 338–346.
- Yang, K, Wu, WH, Jing, QF, Zhu, LZ 2008, '*Aqueous adsorption of aniline, phenol, and their substitutes by multi-walled carbon nanotubes*', Environmental Science and Technology, vol. 42, pp. 7931–7936.
- Yang, K., Xing, B 2010, '*Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application*', Chemical Reviews, doi:10.1021/cr100059s.
- Yasri , NG, Seddik, H, Mosallb, MA 2015, '*Spectrophotometric determination of formaldehyde based on the telomerization reaction of tryptamine*', Arabian Journal of Chemistry, Vol. 8, pp. 487–494.

- Zehra, S and Gurol, M 2003, '*Formaldehyde Formation During Ozonation Of Drinking Water*', Ozone, Science & Engineering, Vol. 25(1), pp. 41-51, DOI:10.1080/713610649.
- Zhang, S.J, Shao, T, Bekaroglu, S.S.K, Karanfil, T 2009, '*The impacts of aggregation and surface chemistry of carbon nanotubes on the adsorption of synthetic organic compounds*', Environmental Science and Technology, vol. 43, pp. 5719–5725.
- Zhao, JJ, Buldum, A, Han, J, Lu, JP 2002, '*Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles*', Nanotechnology, Vol. 13, pp.195–200.
- Γιαννακοπούλου, Φ. 2014, *Μελέτη της Χρήσης Νανοσωλήνων Άνθρακα στην Προσρόφηση Βαρέων Μετάλλων*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής.
- Γιδαράκος, Ε. & Αϊβαλιώτη, Μ. 2005, *Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους*, Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις ΖΥΓΟΣ, ISBN: 960806552
- Διαμαντόπουλος, Ε. 2004, *Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία νερού και Υγρών Αποβλήτων*, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις (Προπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος), Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Λέκκας, Δ.Θ. 1996, *Διαχείριση Υδατικών Πόρων*, Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Τμήμα Περιβάλλοντος Μυτιλήνης, Πανεπιστήμιο Αιγαίου.
- Παναγιώτου, Κ. 1998, *Διεπιφανειακά Φαινόμενα και Κolloειδή Συστήματα*, 1998, Εκδόσεις Ζήτη, ISBN: 9789604314553.
- Συγγούνα, Β. 2012, *Αδρανοποίηση και Μεταφορά Βιοκολλοειδών*, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος.
- Σωτηρέλης, Ν. 2014, *Μελέτη της Αλληλεπίδρασης Οξειδίου του Γραφενίου με την Άμμο*, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος.
- Χρυσικοπουλος, Κ.Β 2013, *Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερού και λυμάτων*, Εκδόσεις Τζιόλα, ISBN 978-960-418-396-8.
- Χρυσικόπουλος, Κ.Β 2013, *Φαινόμενα Μεταφοράς Ρύπων στο Υπέδαφος*, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις (Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος), Πολυτεχνείο Κρήτης.

### 13.1 Διαδικτυακές Πηγές

- <http://www.delphichse.com/formaldehyde-category-2-mutagenic-and-category-1b-carcinogen-classification/>
- [http://www.eucia.eu/userfiles/files/20150107\\_New%20labelling%20for%20formaldehyde%20and%20styrene.pdf](http://www.eucia.eu/userfiles/files/20150107_New%20labelling%20for%20formaldehyde%20and%20styrene.pdf)
- <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/formaldehyde#section=Agrochemical-Category>
- <http://healthycanadians.gc.ca/publications/healthy-living-vie-saine/water-formaldehyde-eau/alt/water-formaldehyde-eau-eng.pdf>
- [https://royalsociety.org/~media/Royal\\_Society\\_Content/policy/publications/2004/9693.pdf](https://royalsociety.org/~media/Royal_Society_Content/policy/publications/2004/9693.pdf)
- [http://www.nano.gr/nanotechnology\\_history.asp](http://www.nano.gr/nanotechnology_history.asp)
- [http://elocus.lib.uoc.gr/dlib/a/5/a/metadata-dlib2b03f8084a92d374bf34e32da089880a\\_1248937592.tkl](http://elocus.lib.uoc.gr/dlib/a/5/a/metadata-dlib2b03f8084a92d374bf34e32da089880a_1248937592.tkl)
- [https://www.researchgate.net/publication/271880154\\_Spectrophotometric\\_determination\\_of\\_formaldehyde\\_based\\_on\\_the\\_telomerization\\_reaction\\_of\\_tryptamine/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/271880154_Spectrophotometric_determination_of_formaldehyde_based_on_the_telomerization_reaction_of_tryptamine/figures?lo=1)
- <https://www.nottingham.ac.uk/safety/documents/bio-gm6-formaldehyde.pdf>
- <https://www.osha.gov/>
- <https://ehs.colorado.edu/resources/disinfectants-and-sterilization-methods/>
- <https://psychedelic-wiki.blogspot.gr/2014/02/tryptamine-orismos-limma.html>
- <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.000.002>
- <https://www.nottingham.ac.uk/safety/documents/bio-gm6-formaldehyde.pdf>
- [https://cordis.europa.eu/pub/nanotechnology/docs/nano\\_brochure\\_el.pdf](https://cordis.europa.eu/pub/nanotechnology/docs/nano_brochure_el.pdf)
- [http://old.chemeng.ntua.gr/content/ebooks/fysikoxhmeia/8-kolloeidh\\_systhmata.pdf](http://old.chemeng.ntua.gr/content/ebooks/fysikoxhmeia/8-kolloeidh_systhmata.pdf)
- <https://repository.abertay.ac.uk/jspui/handle/10373/1287>

