



Πολυτεχνείο Κρήτης  
Σχολή Χημικών Μηχανικών και  
Μηχανικών Περιβάλλοντος

## Τύχη και συμπεριφορά φαρμάκων και νανοσωματιδίων στο υπέδαφος

Διδακτορική διατριβή

που υποβλήθηκε στην

Σχολή Χημικών Μηχανικών & Μηχανικών Περιβάλλοντος

Από την ΦΟΥΝΤΟΥΛΗ Β. ΘΕΟΔΟΣΙΑ

Μηχανικό Περιβάλλοντος

ΧΑΝΙΑ, 2022

Η παρούσα διδακτορική διατριβή, με τίτλο «Τύχη και συμπεριφορά φαρμάκων και νανοσωματιδίων στο υπέδαφος», που πραγματοποιήθηκε από την Φουντούλη Θεοδοσία, εξετάστηκε και εγκρίθηκε για την απόκτηση Διδακτορικού Διπλώματος στην επιστήμη του Χημικού Μηχανικού και Μηχανικού Περιβάλλοντος από την παρακάτω επιτροπή:

Χρυσικόπουλος Κωνσταντίνος

(Επιβλέπων Καθηγητής)

Καρατζάς Γεώργιος

(Καθηγητής)

Τσάνης Ιωάννης

(Καθηγητής)

Γεντεκάκης Ιωάννης

(Καθηγητής)

Γκίκας Πέτρος

(Καθηγητής)

Κομνίτσας Κωνσταντίνος

(Καθηγητής)

Στεφανάκης Αλέξανδρος

(Επίκουρος Καθηγητής)

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή, με τίτλο «Τύχη και συμπεριφορά φαρμάκων και νανοσωματιδίων στο υπέδαφος» πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, κατά τα ακαδημαϊκά έτη 2015-2021, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, κ. Κωνσταντίνου Χρυσικόπουλου.

Ευχαριστώ όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής και συγκεκριμένα:

- Τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο, για την ιδέα της διδακτορικής διατριβής και την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια εκπόνησής της.
- Τους καθηγητές κ. Ιωάννη Τσάνη και κ. Γεώργιο Καρατζά, για την συμμετοχή τους στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή.
- Την κ. Ροίκα Σαρίκα, υπεύθυνη του εργαστηρίου Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος, ΕΔΙΠ της Σχολής ΧΗΜΗΠΕΡ, για την πολύτιμη συνεργασία, υποστήριξη και βοήθεια της. Ήταν πάντα δίπλα μου καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησής της.
- Τους διδάκτορες του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Βασιλική Συγγούνα και κ. Βασίλειο Κατζουράκη, για την πολύτιμη βοήθεια τους σε δυσκολίες που αντιμετώπιζα στην έρευνα.
- Τον κ. Αναστάσιο Μαλανδράκη, ΕΔΙΠ της Σχολής ΧΗΜΗΠΕΡ, για τις πολύτιμες και καίριες συμβουλές του.
- Τους φίλους και συντρόφους, που στάθηκαν δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια.
- Τον Στάθη, για τη συντροφιά, τη συμπαράσταση και την ολόπλευρη υποστήριξη.
- Τους γονείς μου και τον αδερφό μου για την απεριόριστη έμπρακτη συμπαράσταση και υποστήριξη όλα αυτά τα χρόνια.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το έδαφος μαζί με τα υδάτινα οικοσυστήματα αποτελεί τον κυριότερο αποδέκτη ανθρωπογενούς ρύπανσης. Η ποικιλία και η ποσότητα των ρύπων που εναποτίθεται στο έδαφος είναι μεγάλη, γι' αυτό και είναι δύσκολο να εκτιμηθούν οι επιπτώσεις τους, οι οποίες συχνά δεν περιορίζονται μόνο στη θέση απόθεσης, αλλά είναι πιθανό να επεκταθούν και στην ευρύτερη περιοχή. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τις χημικές, φυσικές και βιολογικές διεργασίες που είναι υπεύθυνες για την «τύχη», τη μεταφορά και την αποικοδόμηση των ρύπων αυτών. Η γνώση της τύχης των ρύπων αυτών σε εδάφη ή ιζήματα είναι σημαντική για την εκτίμηση της περιβαλλοντικής έκθεσης και την αξιολόγηση κινδύνου. Τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποσκοπούν στο να συμβάλλουν στην εκτίμηση της ανθεκτικότητας των εξεταζόμενων ουσιών στο περιβάλλον και της πιθανότητας να συσσωρευτούν στους φυσικούς πόρους και στους περιβαλλοντικούς αποδέκτες (υπόγεια και επιφανειακά νερά, έδαφος). Στόχος της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η μελέτη της συμπεριφοράς διαφόρων ειδών ρύπων, φαρμάκων (φαρμακευτικές ουσίες και φυτοφάρμακα) και νανοσωματιδίων (ή κολλοειδών) στο υπέδαφος. Πιο συγκεκριμένα μελετήθηκαν ουσίες που ανήκουν στις τρεις κατηγορίες ρύπων: τα φαρμακευτικά προϊόντα acyclovir και fluconazole, το απολυμαντικό φορμαλδεΰδη (FA) και το νανοσωματίδιο διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ). Οι συγκεκριμένοι ρύποι επιλέχθηκαν λόγω της ευρείας κατανάλωσής τους και της συχνότητας με την οποία συναντώνται στο υδάτινο περιβάλλον και το υπέδαφος.

Αρχικά, μελετήθηκε η αλληλεπίδραση των φαρμάκων (acyclovir και fluconazole) με χαλαζιακή άμμο. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε η συμπεριφορά της προσρόφησης του acyclovir και του fluconazole σε χαλαζιακή άμμο σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες ( $4^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}$  και  $22^\circ\text{C}$ ) υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες. Επιπλέον, τα δεδομένα της κινητικής προσρόφησης περιγράφηκαν με ένα μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης και τα δεδομένα προσρόφησης ισορροπίας ποσοτικοποιήθηκαν με γραμμική ισοθερμική προσρόφηση. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το acyclovir και το fluconazole προσροφώνται ασθενώς στην χαλαζιακή άμμο, και ως εκ τούτου θα είναι σημαντικά κινητικά σε αμώδεις σχηματισμούς στο υπέδαφος, και δυνητικά μπορούν να μεταφερθούν στο υδάτινο περιβάλλον με πιθανές αρνητικές επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς και την ανθρώπινη υγεία.

Μελετήθηκε η αλληλεπίδραση της φορμαλδεΰδης με χαλαζιακή άμμο και κολλοειδή σωματίδια καολινίτη υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φορμαλδεΰδη προσροφήθηκε ασθενώς στην χαλαζιακή άμμο, ενώ προσροφήθηκε σημαντικά στα σωματίδια καολινίτη. Εξετάστηκε επίσης η μεταφορά της φορμαλδεΰδης μέσω στηλών πληρωμένων με χαλαζιακή άμμο, υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις αλατότητας. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η αλατότητα είχε ελάχιστη επίδραση στη ρόφηση της φορμαλδεΰδης επί της χαλαζιακής άμμου, αλλά κάπως πιο σημαντική επίδραση στη ρόφηση της φορμαλδεΰδης επί του καολινίτη (KGa-1b). Συνεπώς, η φορμαλδεΰδη θα μπορούσε να είναι σχετικά κινητική σε φυσικό έδαφος και ιζήματα και θα μπορούσε δυνητικά να μολύνει το

υδάτινο περιβάλλον με πιθανές ανεπιθύμητες επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς και την ανθρώπινη υγεία.

Εξετάστηκε η επίδραση δύο αντιπροσωπευτικών σωματιδίων αργίλου κολλοειδούς μεγέθους (καολινίτης, KGa-1b και μοντμοριλλονίτης, STx-1b) στη μεταφορά της φορμαλδεΐδης σε ακόρεστα πορώδη μέσα. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε η μεταφορά της φορμαλδεΐδης με και χωρίς την παρουσία σωματιδίων αργίλου υπό διάφορους ρυθμούς ροής και διάφορα επίπεδα κορεσμού σε στήλες πληρωμένες με χαλαζιακή άμμο, υπό ακόρεστες συνθήκες. Χρησιμοποιήθηκε η κλασική θεωρία Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek (DLVO) για τον υπολογισμό της συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης, στη διεπιφάνεια αέρα-υγρού (air-water interface, AWI) και στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού (solid-water interface, SWI). Τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι η παρουσία κολλοειδών καολινίτη και μοντμοριλλονίτη παρεμπόδιζε σημαντικά τη μεταφορά της φορμαλδεΐδης υπό ακόρεστες συνθήκες.

Επιπρόσθετα, διερευνήθηκε η συμμεταφορά νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), και της φορμαλδεΐδης (FA) σε στήλες γεμάτες με χαλαζιακή άμμο υπό συνθήκες κορεσμένης και ακόρεστης ροής νερού. Εξετάστηκαν οι επιδράσεις της ταχύτητας και της ιοντικής ισχύος του διαλύματος στη συμμεταφορά του  $\text{TiO}_2$  και της φορμαλδεΐδης. Ακόμα, υπολογίστηκαν οι ενέργειες αλληλεπίδρασης DLVO μεταξύ των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  και της χαλαζιακής άμμου, της διεπιφάνειας στερεού - υγρού (SWI), καθώς και της διεπιφάνειας αέρα - υγρού (AWI). Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ουσιαστική κατακράτηση νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  συμβαίνει τόσο σε κορεσμένα όσο και σε ακόρεστα πορώδη μέσα. Η ιοντική ισχύς του διαλύματος βρέθηκε να έχει αξιοσημείωτη επίδραση στη συγκράτηση νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  στις πληρωμένες στήλες. Επιπλέον, τα αποτελέσματα από τα πειράματα μεταφοράς νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  σε κορεσμένες στήλες υποδηλώνουν ότι η ανάκτηση μάζας νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού ροής. Τα αποτελέσματα από τα πειράματα συμμεταφοράς νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  και της φορμαλδεΐδης σε κορεσμένες και ακόρεστες στήλες δεν αποκάλυψαν μια διακριτή σχέση μεταξύ της ανάκτησης μάζας και του ρυθμού ροής. Η μεταφορά της φορμαλδεΐδης τόσο σε κορεσμένες όσο και σε ακόρεστες συσκευασμένες στήλες παρεμποδίστηκε παρουσία των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , ιδιαίτερα σε υψηλή ιοντική ισχύ.

## ABSTRACT

Soil, along with aquatic ecosystems, is the main recipient of anthropogenic environmental pollution. The variety and amount of pollutants deposited in the soil is large, so it is difficult to assess their effects, which are often not limited to the disposal site, but are likely to extend to the wider area. For this reason it is necessary to know the chemical, physical and biological processes that are responsible for the fate, transport and degradation of these pollutants. Specifically, knowledge the fate of these pollutants in soils or sediments is important for environmental exposure assessment and risk assessment. The results of the present study are expected to contribute to the assessment of the resilience of the examined substances to the environment and the possibility of their accumulation in natural resources and environmental recipients (groundwater and surface water, soil). The aim of this dissertation was to evaluate the behavior of various types of pollutants, pharmaceuticals (pharmaceuticals and pesticides) and nanoparticles (or colloids) in the subsurface. More specifically, substances belonging to 3 pollutant categories were studied: the pharmaceuticals acyclovir and fluconazole, the disinfectant formaldehyde and the nanoparticle titanium dioxide, ( $\text{TiO}_2$ ). These pollutants were selected due to their widespread consumption and the frequency with which they are found in the aquatic environment and the subsurface.

Initially, the interaction of two pharmaceuticals (acyclovir and fluconazole) with quartz sand was investigated. More specifically, the adsorption behavior of acyclovir and fluconazole onto quartz sand at three different temperatures ( $4^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}$  and  $22^\circ\text{C}$ ) under static and dynamic conditions was examined. Kinetic adsorption data were described successfully by a pseudo-second order model. Furthermore, adsorption equilibrium data were quantified with a linear adsorption isotherm. Based on the experimental results of this study, it can be presumed that acyclovir and fluconazole are weakly adsorbed onto quartz sand. Consequently, it is anticipated that these pharmaceuticals will be considerably mobile in sandy subsurface formations and can be potentially transported to the aquatic environment with potentially negative effects on living organisms and human health.

The interaction of formaldehyde with quartz sand and colloidal kaolinite particles under static and dynamic conditions was studied and the results indicated that formaldehyde has a weak affinity for quartz sand but a relatively strong affinity for kaolinite colloid particles. The transport of formaldehyde through columns packed with quartz sand under different salinity concentrations was also investigated. Experimental results showed that salinity had minimum effect on formaldehyde sorption onto quartz sand, but somewhat more significant effect on formaldehyde sorption onto kaolinite (KGa-1b). Therefore, formaldehyde could be relatively mobile in natural soil and sediments and could potentially pollute the aquatic environment with possible undesirable effects on living organisms and human health.

The effect of two representative colloid-sized clay particles (kaolinite, KGa-1b and montmorillonite, STx-1b) on the transport of formaldehyde in unsaturated porous media was examined. More specifically, the transport of formaldehyde in the absence or the presence of clay particles under various flow rates and various levels of saturation in columns packed with quartz sand, under unsaturated conditions was examined. The classical Derjaguin-Landau-

Verwey-Overbeek (DLVO) theory was used to calculate the total interaction energy, at air-water interfaces (AWI) and the solid-water interfaces (SWI). The experimental results of this study showed that the presence of kaolinite and montmorillonite colloids significantly inhibited the transport of formaldehyde under unsaturated conditions.

Furthermore, laboratory-scale experiments were conducted to investigate the simultaneous transport of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) nanoparticles and formaldehyde (FA) in columns packed with quartz sand under water saturated and unsaturated flow conditions. The effects of interstitial velocity and solution ionic strength on the  $\text{TiO}_2$  and FA cotransport were examined. Also, the DLVO interaction energies between  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and quartz sand, the solid-water interface (SWI), and the air-water interface (AWI) were calculated. The experimental results indicated that substantial retention of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles occurs in both saturated and unsaturated porous media. The solution ionic strength was found to have a noticeable effect on the retention of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in the packed columns. Moreover, the results from the  $\text{TiO}_2$  nanoparticle transport experiments in water-saturated packed columns showed that the  $\text{TiO}_2$  nanoparticle mass recoveries increased with increasing flow rate. The results from the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and FA cotransport experiments in both water saturated and unsaturated packed columns did not reveal a distinct relationship between mass recoveries and flow rate. The transport of FA in both saturated and unsaturated packed columns was hindered in the presence of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, especially at high ionic strength.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	ii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iv
ABSTRACT.....	vi
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ .....	xii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	xvii

### 1. ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ: ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ .....

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	2
1.1 ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΑΠΟ ΦΑΡΜΑΚΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....	2
1.1.1 ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ .....	2
1.1.2 ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ .....	6
1.1.3 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ/ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ .....	8
1.2 ΠΗΓΕΣ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	15
1.2.1 ΠΗΓΕΣ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ .....	15
1.2.2 ΠΗΓΕΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ .....	17
1.2.3 ΠΗΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....	19
1.3 ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ .....	23
1.3.1 Μεταγωγή, διασπορά και διάχυση .....	26
1.3.2 Προσρόφηση .....	29
1.3.3 Διήθηση (filtration).....	32
1.3.4 Αποκλεισμός και ωρίμανση (blocking and ripening).....	35
1.3.5 Συσσωμάτωση (aggregation).....	36
1.4 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΥ ΔΙΕΠΟΥΝ ΤΗΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ .....	37



1.4.1 Δυνάμεις μεταξύ κολλοειδών και νανοσωματιδίων .....	38
1.4.2 Θεωρία DLVO.....	40
1.4.3 Θεωρία Διήθησης Κολλοειδών (Colloid Filtration Theory, CFT).....	49
1.4.4. Αλληλεπιδράσεις μη - DLVO .....	51
1.5 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ.....	52
1.5.1 Επίδραση των ιδιοτήτων νανοσωματιδίων/ κολλοειδών .....	55
1.5.1.1 Ιδιότητες επιφάνειας σωματιδίων .....	55
1.5.1.2 Μέγεθος σωματιδίων .....	56
1.5.1.3 Σχήμα σωματιδίων.....	58
1.5.1.4 Συγκέντρωση σωματιδίων .....	59
1.5.1.5 Πυκνότητα σωματιδίων .....	60
1.5.2 Επίδραση των ιδιοτήτων του πορώδους μέσου .....	60
1.5.2.1 Τύπος μέσου .....	62
1.5.2.2 Επιφανειακές ιδιότητες μέσου .....	63
1.5.2.3 Μέγεθος κόκκων.....	64
1.5.2.4 Περιεκτικότητα σε υγρασία.....	65
1.5.2.5 Σωματίδια αργίλου .....	67
1.5.3 Επίδραση των ιδιοτήτων του υγρού.....	68
1.5.3.1 Ταχύτητα και κατεύθυνση ροής .....	69
1.5.3.2 pH διαλύματος.....	70
1.5.3.3 Ιοντική ισχύς .....	71
1.5.3.4 Θερμοκρασία .....	73
1.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΕ ΣΥΝΥΠΑΡΧΟΝΤΕΣ ΡΥΠΟΥΣ .....	74
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>79</b>
 <b>2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΩΝ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ACYCLOVIR ΚΑΙ FLUCONAZOLE ΣΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ....</b>	<b>126</b>
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	126
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	126
2.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ .....	128

2.2.1 Φαρμακευτικές ουσίες .....	128
2.2.2 Χαλαζιακή άμμος.....	129
2.2.3 Πειράματα διαλείποντος έργου .....	130
2.3 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ .....	131
2.3.1 Μελέτη προσρόφησης.....	131
2.3.2 Θερμοδυναμική .....	133
2.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	133
2.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	143
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	144
 <b>3. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΦΟΡΜΑΛΔΕΨΔΗΣ, ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ ΣΕ ΣΤΑΤΙΚΑ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΛΑΤΟΤΗΤΑΣ. ....</b>	<b>151</b>
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	151
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	151
3.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ .....	153
3.2.1 Φορμαλδεΐδη.....	153
3.2.2 Χαλαζιακή άμμος.....	154
3.2.3 Καολινίτης.....	155
3.2.4 Πειράματα διαλείποντος έργου .....	155
3.2.5 Πειράματα στήλης.....	156
3.3 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ .....	156
3.3.1 Ρόφηση .....	156
3.3.2 Μοντέλο μεταφοράς .....	157
3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	159
3.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	170
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	171

#### **4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΗΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΨΔΗΣ ΣΕ ΑΚΟΡΕΣΤΑ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ ..... 180**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	180
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	180
4.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ .....	182
4.2.1 Φορμαλδεΐδη.....	182
4.2.2 Χαλαζιακή άμμος και κολλοειδή .....	182
4.2.3 Πειράματα ακόρεστης στήλης.....	183
4.3 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ.....	186
4.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	188
4.4.1 Πειράματα μεταφοράς .....	188
4.4.2 Πειράματα συμμεταφοράς.....	190
4.4.3 Απόδοση συγκρούσεων.....	194
4.4.4 DLVO και τριχοειδή ενεργειακά προφίλ.....	195
4.4.5 Επίδραση του βαθμού κορεσμού.....	198
4.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	198
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	199
Παράρτημα. Ονοματολογία .....	206

#### **5. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $\text{TiO}_2$ ΚΑΙ ΦΟΡΜΑΛΔΕΨΔΗΣ ΣΕ ΚΟΡΕΣΜΕΝΕΣ ΚΑΙ ΑΚΟΡΕΣΤΕΣ ΣΤΗΛΕΣ ΠΛΗΡΩΜΕΝΕΣ ΜΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ ..... 209**

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	209
5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	209
5.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ .....	211
5.2.1 Φορμαλδεΐδη (FA) .....	211
5.2.2 Εναιωρήματα νανოსωματιδίων $\text{TiO}_2$ .....	211
5.2.3 Πληρωμένες στήλες και πειράματα μεταφοράς.....	211
5.3 ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΠΤΥΧΕΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΘΕΩΡΙΑ DLVO - ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ .....	213

5.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	214
5.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	221
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	222
<b>6. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....</b>	<b>229</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<i>Σχήμα 1.1: Παγκόσμια ανίχνευση φαρμακευτικών ουσιών σε πόσιμο νερό/βρύσης, υπόγεια και επιφανειακά ύδατα .....</i>	<i>6</i>
<i>Σχήμα 1.2: Διαφορετικές κατηγορίες φυσικών και ανθρωπογενών νανοϋλικών. Δείχνει πώς σχηματίζονται αυτά τα διάφορα νανοϋλικά, πού είναι κυρίως παρόντα, και πού χρησιμοποιούνται κυρίως τα τεχνητά φυσικά και τυχαία νανοϋλικά .....</i>	<i>10</i>
<i>Σχήμα 1.3: Κατηγορίες προϊόντων με δυνατότητα νάνο, το 2019. (Α) Κύρια πεδία εφαρμογής προϊόντων με δυνατότητα νανοτεχνολογίας. Β) αριθμός προϊόντων με δυνατότητα νάνο με διαφορετικά υλικά. Στοιχεία από το "The Nanodatabase" (2019). .....</i>	<i>12</i>
<i>Σχήμα 1.4: Διάγραμμα που δείχνει πιθανές πηγές, μονοπάτια και υποδοχείς φαρμακευτικής ρύπανσης στο περιβάλλον με βάση την προσέγγιση πηγή-διαδρομή-υποδοχέας (οι δευτερεύουσες πηγές φαίνονται με μπλε χρώμα) .....</i>	<i>17</i>
<i>Σχήμα 1.5: Πηγές νανοσωματιδίων (φυσικών, τυχαίων και τεχνητών) στο περιβάλλον.....</i>	<i>20</i>
<i>Σχήμα 1.6: Διαδρομές μεταφοράς φυσικών και συνθετικών (τυχαίων και τεχνητών) νανοϋλικών σε πηγές εδάφους και νερού.....</i>	<i>22</i>
<i>Σχήμα 1.7: Χώροι πόρων μέσα στη μήτρα εδάφους και διακριτοποίηση σε σώματα πόρων (σφαίρες) και τριχοειδείς σωλήνες (δηλαδή, λαιμούς πόρων), που αντιπροσωπεύουν το χώρο στον οποίο κινείται το υπόγειο νερό σε μικρή κλίμακα.....</i>	<i>23</i>
<i>Σχήμα 1.8: Βασικοί μηχανισμοί μεταφοράς νανοσωματιδίων και κολλοειδών σε πορώδη μέσα: 1) μεταγωγή και διασπορά, 2) παρεμποδιζόμενη συγκράτηση, 3) προσρόφηση, 4) αποκλεισμός, 5) ωρίμανση, 6) συσσωμάτωση.....</i>	<i>25</i>
<i>Σχήμα 1.9: Κλίμακα μεγεθών νανοσωματιδίων, κολλοειδών σωματιδίων και κόκκων άμμου..</i>	<i>25</i>

Σχήμα 1.10: Μηχανισμοί μεταφοράς αιωρούμενων στερεών στην επιφάνεια σφαιρικού συλλέκτη.....	26
Σχήμα 1.11: Σχηματική παράσταση της διεργασίας της μηχανικής διασποράς σε ένα δισδιάστατο πορώδες μέσο. Η συγκέντρωση του ιχνηθέτη παρουσιάζεται σε τρεις διαφορετικές χρονικές στιγμές και είναι ανάλογος του χρώματος της επιφάνειας της ζώνης κάλυψης. Όσο πιο σκούρο είναι το χρώμα τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του ιχνηθέτη ( $t_1 < t_2 < t_3$ ).....	27
Σχήμα 1.12: Απεικόνιση των τριών μηχανισμών-διεργασιών που προκαλούν υδροδυναμική διασπορά σε πορώδη μέσα.....	28
Σχήμα 1.13: Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών (α) προσρόφησης και (β) απορρόφησης .....	30
Σχήμα 1.14: Τρεις κατηγορίες προσρόφησης: (α) φυσική προσρόφηση όπου σχηματίζονται πολλαπλές στρώσεις πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή, (β) χημική προσρόφηση όπου σχηματίζεται μόνο μια στρώση ρύπων, και (γ) εναλλαγή ιόντων όπου διάφορα ιόντα εναλλάσσονται με άλλα του ιδίου ηλεκτρικού φορτίου .....	31
Σχήμα 1.15: Μηχανισμοί διήθησης .....	32
Σχήμα 1.16: Σχηματική απεικόνιση της φυσικοχημικής διήθησης ( <i>physicochemical filtration</i> ), της παρεμποδιζόμενης συγκράτησης ( <i>straining</i> ), της ωρίμανσης ( <i>ripening</i> ) και του αποκλεισμού ( <i>blocking</i> ).....	33
Σχήμα 1.17: Θερμική κίνηση Brown ενός αιωρούμενου στο νερό κολλοειδούς σωματιδίου. Απεικονίζονται τα διαδοχικά βήματα του σωματιδίου μετά από κάθε ένα χρονικό διάστημα $\Delta t$ , καθώς επίσης και η συνολική μετατόπιση του σωματιδίου, $\Delta x$ , μετά από πολλαπλούς βηματισμούς. Κάθε βήμα χρονικού διαστήματος $\Delta t$ , για παράδειγμα το βήμα από το σημείο Α στο σημείο Β, αποτελείται από μια σειρά άτακτων μικρότερων βημάτων τα οποία πραγματοποιούνται σε μικρότερα χρονικά διαστήματα $\Delta t'$ (δηλαδή $\Delta t \gg \Delta t'$ ). Επομένως όσο πιο μικρή είναι η χρονική κλίμακα τόσο λεπτομερέστερα απεικονίζεται η τυχαία θερμική κίνηση του σωματιδίου .....	38
Σχήμα 1.18: Συνισταμένη δύναμη από τις συγκρούσεις των μορίων στην επιφάνεια (α) σφαιρικού σωματιδίου οδηγεί σε γραμμική μεταφορά του σωματιδίου και (β) επιμήκους σωματιδίου οδηγεί σε μεταφορά με περιστροφή του σωματιδίου.....	39
Σχήμα 1.19: 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 <i>van der Waals</i> ).....	40
Σχήμα 1.20: Σχηματική παράσταση κολλοειδούς σωματιδίου με το διπλό στρώμα και το δυναμικό ζήτα.....	42
Σχήμα 1.21: Σχεδιάγραμμα της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο σωματιδίων συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων. Επίσης, απεικονίζεται το πρωτοταγές ελάχιστο,	

$\Phi_{min1}<0$ , το ενεργειακό φράγμα,  $\Phi_{max1}>0$ , το δευτεροταγές ελάχιστο,  $\Phi_{min2}<0$ , και το σημείο ελάχιστης απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων,  $h=h_0$  (σημείο “επαφής”)..... 43

Σχήμα 1.22: Σχηματική παράσταση αλληλεπίδρασης μεταξύ (α) δύο επίπεδων επιφανειών με απόσταση διαχωρισμού  $h$ , (β) ενός σφαιρικού σωματιδίου και μιας επίπεδης επιφάνειας και (γ) δύο σφαιρικών σωματιδίων. Οι αριθμοί “1” και “3” υποδηλώνουν τα δύο μικροσκοπικά σωματίδια/επιφάνειες και “2” το μέσο διασποράς..... 45

Σχήμα 1.23: Γραφική παράσταση αλληλεπίδρασης σφαίρας-επιφάνειας και σφαίρας-σφαίρας συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού  $h$ . Οι υπολογισμοί έγιναν με  $r_p=r_{p1}=13$  nm,  $r_{p2}=593,5$  nm,  $I_s=0,0001$  mol/L,  $N_A=6,0221367\times10^{23}$ /mol,  $e_c=-1,60219\times10^{-19}$  C,  $k_B=1,38066\times10^{-23}$  J/K,  $\epsilon_r=\epsilon/\epsilon_0=78,4$ ,  $\epsilon_0\approx8,85\times10^{-12}$  C<sup>2</sup>/J·m,  $T=298$ K,  $A_{123}=7,5\times10^{-21}$  J,  $\lambda_w=10^{-7}$  m,  $\sigma_{Born}=0,5$  nm,  $\zeta_p=\zeta_{p1}=-31,78$  mV και  $\zeta_s=\zeta_{p2}=-20,5$  mV..... 47

Σχήμα 1.24: Τα συνολικά ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης για κολλοειδή σωματίδια και πορώδεις μεσαίους κόκκους με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων σε δεδομένη ιοντική ισχύ. 57

Σχήμα 1.25: Διαφορετικές συνθήκες για την εναπόθεση φορτισμένων νανοσωματιδίων σε φορτισμένες επιφάνειες: α) ευνοϊκή συνθήκη για θετικά φορτισμένα νανοσωματίδια και μη ευνοϊκή συνθήκη για την απόθεση αρνητικά φορτισμένων νανοσωματιδίων σε αρνητική επιφάνεια, β) ευνοϊκή συνθήκη για αρνητικά φορτισμένα νανοσωματίδια και μη ευνοϊκή συνθήκη εναπόθεσης για θετικά φορτισμένα νανοσωματίδια σε θετική επιφάνεια..... 61

Σχήμα 1.26: Σχηματικό διάγραμμα του πιθανού μηχανισμού που μπορεί να προκύψει όταν τα νανοσωματίδια είναι κοντά στην πορώδη επιφάνεια του μέσου με υψηλή χημική ετερογένεια ή τραχύτητα επιφάνειας..... 64

Σχήμα 1.27: Μεταφορά νανοσωματιδίων σε ακόρεστα πορώδη μέσα..... 66

Σχήμα 1.28: Το pH του διαλύματος επηρεάζει το επιφανειακό φορτίο των νανοσωματιδίων . 70

Σχήμα 1.29: Η ιοντική ισχύς του διαλύματος επηρεάζει το ηλεκτρικό διπλό στρώμα και το δυναμικό επιφάνειας των νανοσωματιδίων. Η τετμημένη (x) και η τεταγμένη (φ) αντιπροσωπεύουν το δυναμικό απόστασης και επιφάνειας αντίστοιχα.  $\phi_0$  υποδηλώνει το δυναμικό μεταξύ πυρήνα νανοσωματιδίου και διαλύματος,  $\zeta$  και  $\zeta'$  υποδηλώνουν τα επιφανειακά δυναμικά πριν και μετά την αύξηση της ιοντικής ισχύος και  $\zeta'<\zeta$ ..... 72

Σχήμα 1.30: Γελοιογραφική απεικόνιση της «διευκολυνόμενης μεταφοράς ρύπων με κολλοειδή» («colloid facilitated transport of contaminants»). ..... 74

Σχήμα 1.31: Κολλοειδή φαινόμενα που επηρεάζουν την κινητικότητα των ρύπων σε πορώδη μέσα. α) Μεταφορά με κολλοειδή. Οι ρύποι (●) είτε διαλύονται στην υδατική φάση, είτε προσροφώνται στην επιφάνεια της στερεάς φάσης. Γενικά, η στερεά φάση θεωρείται ότι είναι ακίνητη, αλλά τα κολλοειδή μπορούν να απελευθερωθούν από τη μήτρα και να λειτουργήσουν ως κινητοί φορείς ρύπανσης. β) Κατασκευαστική βλάβη. Η διάσπαση των συσσωματωμάτων, η εναπόθεση κινητών κολλοειδών ή η διήθηση αιωρούμενων συσσωματωμάτων προκαλούν την απόφραξη των πόρων. γ) Μείωση της χημικής αντιδραστικότητας της στατικής φάσης λόγω της απελευθέρωσης κολλοειδών με υψηλή ειδική επιφάνεια ..... 75

Σχήμα 1.32: Μηχανισμοί μεταφοράς μεταξύ νανοσωματιδίων και οργανικών ρύπων σε πορώδη μέσα.....	78
Σχήμα 2.1: Μοριακή δομή του (α) acyclovir και του (β) fluconazole.....	129
Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας.....	131
Σχήμα 2.3: Κινητικά δεδομένα προσρόφησης του fluconazole σε χαλαζιακή άμμο υπό: (α-ε) στατικές συνθήκες (κύκλοι) και (δ-ζ) δυναμικές συνθήκες (τετράγωνα), για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις στους 22°C. Οι συμπαγείς καμπύλες αντιστοιχούν στις προσαρμοσμένες προβλέψεις του μοντέλου.....	134
Σχήμα 2.4: Κινητικά δεδομένα προσρόφησης του acyclovir σε χαλαζιακή άμμο υπό: (α-ε) στατικές συνθήκες (κύκλοι) και (δ-ζ) δυναμικές συνθήκες (τετράγωνα), για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις στους 22°C. Οι συμπαγείς καμπύλες αντιστοιχούν στις προσαρμοσμένες προβλέψεις του μοντέλου.....	135
Σχήμα 2.5: Κινητικά δεδομένα προσρόφησης του fluconazole σε χαλαζιακή άμμο υπό: (α-ε) στατικές συνθήκες (κύκλοι) και (δ-ζ) δυναμικές συνθήκες (τετράγωνα), σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες για $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ . Οι συμπαγείς καμπύλες αντιστοιχούν στις προσαρμοσμένες προβλέψεις του μοντέλου.....	136
Σχήμα 2.6: Κινητικά δεδομένα προσρόφησης του acyclovir σε χαλαζιακή άμμο υπό: (α-ε) στατικές συνθήκες (κύκλοι) και (δ-ζ) δυναμικές συνθήκες (τετράγωνα) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες για $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ . Οι συμπαγείς καμπύλες αντιστοιχούν στις προσαρμοσμένες προβλέψεις του μοντέλου.....	137
Σχήμα 2.7: Δεδομένα προσρόφησης ισορροπίας (ισόθερμες) του fluconazole σε χαλαζιακή άμμο υπό: (α-ε) στατικές συνθήκες (κύκλοι) και (δ-ζ) δυναμικές συνθήκες (τετράγωνα) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι συμπαγείς γραμμές αντιστοιχούν στη γραμμική ισόθερμη με κλίση ίση με $K_d$ . Εδώ το $R^2$ κυμαίνεται από 0,811 έως 0,976.....	139
Σχήμα 2.8: Δεδομένα προσρόφησης ισορροπίας (ισόθερμες) του acyclovir σε χαλαζιακή άμμο υπό: (α-ε) στατικές συνθήκες (κύκλοι) και (δ-ζ) δυναμικές συνθήκες (τετράγωνα) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι συμπαγείς γραμμές στη γραμμική ισόθερμη με κλίση ίση με $K_d$ . Εδώ το $R^2$ κυμαίνεται από 0,821 έως 0,926.....	140
Σχήμα 2.9: Διάγραμμα μεταβολής ενέργειας Gibbs έναντι της θερμοκρασίας για: (α) το fluconazole και (β) το acyclovir.....	143
Σχήμα 3.1: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της FA στην κινητική προσρόφησης σε χαλαζιακή άμμο υπό: (α, β, γ) στατικές συνθήκες και (δ, ε, ζ) δυναμικές συνθήκες. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις της FA: (α, β) $C_{FA(0)} = 3 \text{ mg/L}$ , (γ, δ) $C_{FA(0)} = 5 \text{ mg/L}$ , και (ε, ζ) $C_{FA(0)} = 8 \text{ mg/L}$ , στους 23 °C.....	161
Σχήμα 3.2: Επίδραση της αλατότητας στην κινητική προσρόφησης της FA ( $C_{FA(0)} = 2 \text{ mg/L}$ ) σε χαλαζιακή άμμο υπό: (α, β, γ) στατικές συνθήκες και (δ, ε, ζ) δυναμικές συνθήκες. Τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl εξετάστηκαν: (α, β) 1 g/L, (γ, δ) 2 g/L, και (ε, ζ) 3 g/L, στους 23 °C.....	162

Σχήμα 3.3: Γραμμικές ισόθερμες προσρόφησης ισορροπίας υπό: (a, b) στατικές και (c, d) δυναμικές συνθήκες. Οι συγκεντρώσεις του NaCl που εξετάστηκαν ήταν: : (a, c)  $C_{NaCl} = 0 \text{ g/L}$ , (b, d)  $C_{NaCl} = 3 \text{ g/L}$ . Η κλίση κάθε στερεής γραμμής είναι ίση με  $K_d$ ..... 163

Σχήμα 3.4: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της FA στην κινητική προσρόφησης στα σωματίδια καολινίτη υπό: (a, b, c) στατικές συνθήκες και (d, e, f) δυναμικές συνθήκες. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις FA: (a, b)  $C_{FA(0)} = 3 \text{ mg/L}$ , (c, d)  $C_{FA(0)} = 5 \text{ mg/L}$ , και (e, f)  $C_{FA(0)} = 8 \text{ mg/L}$ , στους  $23^\circ\text{C}$ ..... 165

Σχήμα 3.5: Επίδραση της αλατότητας στην κινητική προσρόφησης της FA στα σωματίδια καολινίτη υπό: (a, b, c, d) στατικές συνθήκες και (e, f, g, h) δυναμικές συνθήκες. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl: (a, e)  $C_{NaCl} = 0 \text{ g/L}$ , (b, f)  $C_{NaCl} = 1 \text{ g/L}$ , (c, g)  $C_{NaCl} = 2 \text{ g/L}$  και (d, h)  $C_{NaCl} = 3 \text{ g/L}$ , στους  $23^\circ\text{C}$ . .... 166

Σχήμα 3.6: Δεδομένα ισορροπίας προσρόφησης (ισόθερμες) υπό στατικές (a, b) και δυναμικές (c, d) συνθήκες με  $C_{NaCl} = 0 \text{ g/L}$  NaCl (a, b), και  $C_{NaCl} = 3 \text{ g/L}$  NaCl (c, d). Οι στερεές γραμμές είναι προσαρμοσμένες γραμμές με κλίση ίση με  $K_d$  ( $R^2$  στο εύρος 0,90 έως 0,99). .... 167

Σχήμα 3.7: Πειραματικά δεδομένα (σύμβολα) συγκέντρωσης και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς της FA σε στήλη πληρωμένη με χαλαζιακή άμμο με την προσθήκη διαφόρων συγκεντρώσεων NaCl: (a)  $C_{NaCl} = 0 \text{ g/L}$ , (b)  $C_{NaCl} = 1 \text{ g/L}$ , και (c)  $C_{NaCl} = 3 \text{ g/L}$ . .... 169

Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης. .... 184

Σχήμα 4.2: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης από τα πειράματα μεταφοράς με FA και ιχνηθέτη σε ακόρεστες στήλες πληρωμένες με άμμο υπό διάφορους ρυθμούς ροής: (a) 1, (b) 1,5, (c) 2, και (d) 3 mL/min..... 190

Σχήμα 4.3: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης από τα πειράματα συµμεταφοράς με FA και σωματίδια καολινίτη σε ακόρεστες στήλες πληρωμένες με άμμο υπό διάφορους ρυθμούς ροής: (a) 1, (b) 1,5, (c) 2, και (d) 3 mL/min. .... 191

Σχήμα 4.4: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης από τα πειράματα συµμεταφοράς με FA και σωματίδια μοντιμοριλλονίτη σε ακόρεστες στήλες πληρωμένες με άμμο υπό διάφορους ρυθμούς ροής: (a) 1, (b) 1,5, (c) 2, και (d) 3 mL/min..... 193

Σχήμα 4.5: Προβλεπόμενες DLVO ενεργειακές αλληλεπιδράσεις ως συνάρτηση της απόστασης διαχωρισμού, με βάση το μοντέλο σφαίρας-πλάκας για: (a) (KGa-1b) -AWI, (b) (STx-1b) -AWI, (c) (KGa-1b) -SWI, και (d) (STx-1b) -SWI. .... 196

Σχήμα 4.6: Επίδραση της απόστασης  $df$ , που ένα διατηρημένο κολλοειδές προεξέχει από μια λεπτή μεμβράνη νερού, στην τριχοειδή δυναμική ενέργεια,  $\Phi_c$ , για τα κολλοειδή αργίλου KGa-1b και STx-1b. .... 197

Σχήμα 5.1: Κανονικοποιημένες καμπύλες συγκέντρωσης του  $TiO_2$  από πειράματα μεταφοράς σε στήλες πληρωμένες με άμμο, χωρίς (γεμάτα σύμβολα) και με (ανοιχτά σύμβολα) την παρουσία NaCl, υπό συνθήκες κορεσμένες (a-c, κύκλοι) και ακόρεστες (d-f, τετράγωνα), σε διάφορους ρυθμούς ροής: (a, d)  $Q = 1$ , (b, e)  $Q = 2$ , και (c, f)  $Q = 3 \text{ mL/min}$ . .... 215



Σχήμα 5.2: Κανονικοποιημένες καμπύλες συγκέντρωσης του $TiO_2$ και της FA από τα πειράματα συµμεταφοράς σε στήλες πληρωµένες µε άµµο, χωρίς (γεµάτα σύµβολα) και µε (ανοιχτά σύµβολα) την παρουσία $NaCl$ , υπό συνθήκες κορεσµένες (a-c) και ακόρεστες (d-f), σε διάφορους ρυθµούς ροής: (a, d) $Q = 1$ , (b, e) $Q = 2$ , και (c, f) $Q = 3$ mL/min. ....	217
Σχήμα 5.3: Υδροδυναµική διάµετρος (HDD) και ζήτα δυναµικό συναρτήσκει: (a, b) της συγκέντρωσης του $NaCl$ , (c, d) του pH, και (e, f) του χρόνου, για διάλυµα $TiO_2$ , 50 mg/L. ....	219
Σχήμα 5.4: Προβλεπόμενα ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης DLVO συναρτήσκει της απόστασης διαχωρισµού για: (a) $TiO_2$ -SWI, και (b) $TiO_2$ -AWI, µε βάση το µοντέλο της σφαίρας-πλάκας, χωρίς (συµπαγείς καµπύλες) και µε (διακεκοµµένες καµπύλες) την παρουσία του $NaCl$ . ....	220

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Σύνοψη των παραγόντων που επηρεάζουν τη µεταφορά των νανοσωµατιδίων/κολλοειδών σε πορώδη µέσα και το βασικό συµπέρασµα που προκύπτει...	53
Πίνακας 2.1: Προσαρµοσµένες τιµές $K_d$ και διαστήµατα εµπιστοσύνης 95% για γραµµικές ισόθερµες προσρόφησης του <i>fluconazole</i> και του <i>acyclovir</i> . ....	141
Πίνακας 2.2: Τιµές θερµοδυναµικών παραµέτρων για την προσρόφηση του <i>fluconazole</i> και του <i>acyclovir</i> στη χαλαζιακή άµµο. ....	142
Πίνακας 3.1: Προσαρµοσµένες παράµετροι για την προσρόφηση της FA σε χαλαζιακή άµµο (κινητικό µοντέλο προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης) ....	159
Πίνακας 3.2: Υπολογισµένες παράµετροι της ισορροπίας προσρόφησης της FA στη χαλαζιακή άµµο και τον καολινίτη (ισόθερµο γραµµικό µοντέλο). ....	168
Πίνακας 3.3: Παράµετροι για πειράµατα µεταφοράς FA ( $Q = 1$ mL/min). ....	169
Πίνακας 4.1: Πειραµατικές συνθήκες και αποτελέσµατα <sup>†</sup> ....	185
Πίνακας 4.2: Zeta δυναµικό των κολλοειδών αργίλου παρουσία και απουσία της FA. ....	194
Πίνακας 4.3: Προβλεπόμενα DLVO προφίλ ενέργειας αλληλεπίδρασης. ....	196
Πίνακας 5.1: Πειραµατικές συνθήκες και υπολογισµένες τιµές παραµέτρων ....	212
Πίνακας 5.2: Υπολογισµένες τιµές, $\Phi_{max1}$ , $\Phi_{min1}$ και $\Phi_{min2}$ ....	220



*Αφιερώνεται στους γονείς μου και  
στον αδελφό μου*

Η παρούσα διδακτορική διατριβή βασίζεται στις παρακάτω δημοσιεύσεις:

I. T.V. Fountouli and C.V.Chrysikopoulos, Adsorption and Thermodynamics of Pharmaceuticals, Acyclovir and Fluconazole, onto Quartz Sand Under Static and Dynamic Conditions, *Environmental Engineering Science*, 35(9), 909-917, <https://doi.org/10.1089/ees.2017.0499>, 2018.

II. T.V. Fountouli, C.V. Chrysikopoulos and I. K. Tsanis, Effect of salinity on formaldehyde interaction with quartz sand and kaolinite colloid particles: batch and column experiments, *Environmental Earth Sciences*, 78, 152, <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8147-x>, 2019.

III. T.V. Fountouli and C.V.Chrysikopoulos, Effect of clay colloid particles on formaldehyde transport in unsaturated porous media, *Water*, 12, 3541, <https://doi.org/10.3390/w12123541>, 2020.

IV. C.V. Chrysikopoulos and T.V. Fountouli, Cotransport of titanium dioxide nanoparticles and formaldehyde in saturated and unsaturated columns packed with quartz sand. *Vadose Zone J.*, e20175. <https://doi.org/10.1002/vzi2.20175>, 2021.



# ***1***

**ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΟ  
ΥΠΕΔΑΦΟΣ: ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ**

# 1. ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ: ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το έδαφος μαζί με τα υδάτινα οικοσυστήματα αποτελεί τον κυριότερο αποδέκτη ανθρωπογενούς ρύπανσης. Η ποικιλία και η ποσότητα των ρύπων που εναποτίθεται στο έδαφος είναι μεγάλη, γι' αυτό και είναι δύσκολο να εκτιμηθούν οι επιπτώσεις τους, οι οποίες συχνά δεν περιορίζονται μόνο στη θέση απόθεσης, αλλά είναι πιθανό να επεκταθούν και στην ευρύτερη περιοχή. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τις χημικές, φυσικές και βιολογικές διεργασίες που είναι υπεύθυνες για την «τύχη», τη μεταφορά και την αποικοδόμηση των ρύπων αυτών. Το αντικείμενο των φαινομένων μεταφοράς και πιο συγκεκριμένα της μεταφοράς ρύπων στο υπέδαφος έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις περιβαλλοντικές επιστήμες. Αποτελεί θεμελιώδη γνώση, που απαιτείται για να απαντηθούν ερωτήματα που αφορούν πραγματικά προβλήματα προστασίας και αποκατάστασης του υπεδάφους και κατ' επέκταση των επιφανειακών και υπογείων υδάτων. Στόχος της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της συμπεριφοράς διαφόρων ειδών ρύπων, φαρμάκων (φαρμακευτικές ουσίες και φυτοφάρμακα) και νανοσωματιδίων (ή κολλοειδών) στο υπέδαφος. Οι συγκεκριμένοι ρύποι επιλέχθηκαν λόγω της ευρείας κατανάλωσής τους και της συχνότητας με την οποία συναντώνται στο υδάτινο περιβάλλον και το υπέδαφος. Τα τελευταία χρόνια, η τύχη και η μεταφορά φαρμάκων και νανοσωματιδίων, ως δυο βασικές κατηγορίες αναδυόμενων ρύπων (emerging contaminants) (*Sauvé and Desrosiers, 2014*) προκαλούν αυξανόμενη ανησυχία για τους πιθανούς κινδύνους τους για την ανθρώπινη υγεία και οικοσύστημα. Η γνώση της τύχης των ρύπων αυτών σε εδάφη ή ιζήματα είναι σημαντική για την εκτίμηση της περιβαλλοντικής έκθεσης και την αξιολόγηση κινδύνου. Τα αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποσκοπούν στο να συμβάλλουν στην εκτίμηση της ανθεκτικότητας των εξεταζόμενων ουσιών στο περιβάλλον και της πιθανότητας να συσσωρευτούν στους φυσικούς πόρους και στους περιβαλλοντικούς αποδέκτες (υπόγεια και επιφανειακά νερά, έδαφος).

## 1.1 ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΑΠΟ ΦΑΡΜΑΚΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

### 1.1.1 ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

Οι φαρμακευτικές ουσίες αποτελούν ορόσημο στην ανθρώπινη επιστημονική ανάπτυξη, έχουν επιμηκύνει τη διάρκεια ζωής του ανθρώπου, αλλά και των ζώων, έχουν θεραπεύσει εκατομμύρια άτομα από θανατηφόρες ασθένειες και έχουν βελτιώσει την ποιότητα ζωής. Αυτή ακριβώς η επιτυχία έχει οδηγήσει ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, σε σημαντική αύξηση της κατανάλωσης φαρμακευτικών προϊόντων, αλλά ταυτόχρονα έχει οδηγήσει και στην εμφάνισή τους ως ταχέως αναπτυσσόμενους περιβαλλοντικούς ρύπους (*Patel et al., 2019; Van*

*et al., 2014; Wilkinson et al., 2017; Rivera-Utrilla et al., 2013; Kümmerer, 2009b; 2010; Schwarzenbach et al., 2006; Li et al., 2014; Lapworth et al., 2012; Verlicchi et al., 2012; Carpenter et al., 2018; Bottoni et al., 2018; Daughton, 2004; Fent et al., 2006; Beek et al. 2016).*

Τις τελευταίες τρεις δεκαετίες, έχουν βρεθεί υπολείμματα φαρμακευτικών ουσιών σε όλους σχεδόν τους περιβαλλοντικούς αποδέκτες σε κάθε ήπειρο. Αυτό περιλαμβάνει επιφανειακά ύδατα (λίμνες, ποτάμια, ρυάκια, εκβολές ποταμών και θαλασσινό νερό), (Katsikaros and Chrysikopoulos, 2021; Mirzaei et al., 2018; Costanzo et al., 2005; Kim et al., 2006; Cha et al., 2006; Xu et al., 2007; Feitosa-Felizzola et al., 2009; Minh et al., 2009; Watkinson et al., 2009; Brown et al., 2006), υπόγεια ύδατα (Barnes et al., 2008; Batt et al., 2006; Fick et al., 2009; Sacher et al., 2001), λύματα και εισροές εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων (WWTP) και λάσπη (Lapworth et al., 2012; Homem et al., 2011; Zuccato et al., 2000; Halling-Sørensen 1998, Gibs et al., 2008.; Yan et al., 2014; Mohapatra et al., 2014; McArdell et al., 2003; Batt et al., 2007).

Τα φαρμακευτικά προϊόντα περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα ενώσεων. Οι κυριότερες ομάδες φαρμακευτικών ουσιών είναι τα 1) αντιφλεγμονώδη και αναλγητικά (ibuprofen, paracetamol, diclofenac), 2) αντιβιοτικά (sulfonamides, tetracyclines, penicillins, β-lactams, macrolides, fluoroquinolones, imidazoles), 3) αντιεπιληπτικά (carbamazepine), 4) αντικαταθλιπτικά (benzodiazepines), 5) ρυθμιστές λιπιδίων (fibrates) 6) αντιισταμινικά (famotidine, ranitidine), 7) β-αναστολείς (metoprolol, atenolol, propranolol), και 8) άλλες ουσίες (βαρβιτουρικά, ναρκωτικά, αντισηπτικά κλπ.) (Rivera-Utrilla et al., 2013; Bush, 1997). Τα αντιβιοτικά είναι οι πιο συχνά ανιχνευόμενες ενώσεις και ακολουθούν τα αναλγητικά. Ωστόσο, τα αποτελέσματα ποικίλλουν ανάλογα με τη χώρα, την περιοχή, το πρότυπο κατανάλωσης της περιοχής και τις τοποθεσίες του βιομηχανικού κλάδου (Beek et al., 2016; Hughes et al., 2013).

Μόνο στην αγορά της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι εγγεγραμμένα περισσότερα από 3000 συχνά χρησιμοποιούμενα φαρμακευτικά προϊόντα (Taylor and Senac, 2014) και περίπου 4000 ενεργά φαρμακευτικά προϊόντα είναι διαθέσιμα στην παγκόσμια αγορά με ετήσια παγκόσμια κατανάλωση περίπου 100.000 τόνων/έτος (Umwelt Bundesamt, 2014; Lindim et al., 2017). Ο αριθμός τους αυξάνεται καθημερινά σε όλο τον κόσμο. Για το λόγο αυτό, ο καθορισμός κανονισμών, η διατήρηση κατευθυντήριων γραμμών για όλες αυτές οι ενώσεις και η παρακολούθηση της διασποράς τους σε όλο το περιβάλλον είναι ένα τρομακτικά απαιτητικό έργο, και ακόμη περισσότερο αν λάβουμε υπόψη τις χιλιάδες πρόσθετες ενώσεις που είναι καταχωρημένες, αλλά όχι σε συχνή χρήση. Υπάρχουν αναφορές ότι περισσότερα από 600 διαφορετικά φαρμακευτικά προϊόντα σε όλο τον κόσμο είναι πλέον γνωστοί ρυπαντές (Beek et al., 2016).

Η φαρμακευτική κατανάλωση διαφέρει σημαντικά από χώρα σε χώρα. Ωστόσο, τα σημερινά διαθέσιμα δεδομένα για τη φαρμακευτική κατανάλωση ανά χώρα εξακολουθούν να είναι ανεπαρκή, με αποτέλεσμα την έλλειψη δεδομένων συνολικής παγκόσμιας κατανάλωσης (Boeckel et al., 2014). Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι το 2002, η παγκόσμια κατανάλωση αντιβιοτικών ήταν 100.000 – 200.000 τόνοι ετησίως και αυτή η ποσότητα είναι σημαντικά υψηλότερη σήμερα (Wise, 2002).



Η κατανάλωση φαρμακευτικών προϊόντων μπορεί να επηρεαστεί από κοινωνικοοικονομικές συνθήκες. Η οικονομική κρίση στην Ελλάδα (μεταξύ 2010 και 2014) προκάλεσε εντυπωσιακές αλλαγές στην κατανάλωση φαρμακευτικών προϊόντων, ιδιαίτερα στη χρήση ψυχοτρόπων φαρμάκων. Μια υψηλή αύξηση στη χρήση ψυχοδραστικών φαρμάκων ανιχνεύτηκε στα λύματα της Αθήνας, ειδικά για τα αντιψυχωσικά (35 φορές πάνω), τις βενζοδιαζεπίνες (benzodiazepines) (19 φορές) και τα αντικαταθλιπτικά (11 φορές). Η χρήση των παράνομων ναρκωτικών όπως μεθαδόνη, έκσταση και μεθαμφεταμίνη παρουσίασε επίσης εντυπωσιακές αυξήσεις κατά 7, 5 και 2 φορές, αντίστοιχα (Thomaidis et al., 2016).

Οι πανδημίες αυξάνουν, επίσης, την ειδική χρήση φαρμακευτικών ουσιών σε μια δεδομένη περιοχή για συγκεκριμένες περιόδους, με αποτέλεσμα απότομες αυξήσεις στο φορτίο αυτού του φαρμάκου στα λύματα (Singer et al., 2011; 2013; 2014). Κάποια από αυτά τα συμβάντα έχουν αναφερθεί, αλλά η συνεχής παρακολούθηση αυτών είναι εξαιρετικά μεταβλητή, λόγω της μη προβλεψιμότητας των πανδημιών. Αξίζει ακόμα να αναφέρουμε ότι κατά τη διάρκεια της πανδημίας του A/[H1N1] pdm09, σύμφωνα με μελέτη που διεξήχθη από τους Singer et al. (2013) έδειξε αύξηση, τόσο στη συγκέντρωση, όσο και στη συχνότητα ανίχνευσης αντιβιοτικών συμπεριλαμβανομένων των sulfamethoxazole, azithromycin και ciprofloxacin στα επιφανειακά ύδατα κατά τη διάρκεια της πανδημίας σε σύγκριση με εποχές, εκτός πανδημίας. Σήμερα, η αυξημένη χρήση φαρμακευτικών προϊόντων, τονίζεται επίσης από τον ΟΟΣΑ (OECD, 2021). Μέχρι στιγμής, δεν έχει δημοσιευθεί καμία μελέτη που να διερευνά την επίδραση της πανδημίας του Σοβαρού Οξέος Αναπνευστικού Συνδρόμου Coronavirus 2 (SARS-CoV-2) για την ύπαρξη φαρμακευτικών προϊόντων σε περιβαλλοντικά δείγματα. Ωστόσο, αναμένεται ότι θα ακολουθήσει παρόμοιες τάσεις με προηγούμενα επείγοντα περιστατικά υγείας με αύξηση των ποσοστών ανθεκτικών αντιβιοτικών (Clancy et al., 2020; O'Flynn et al., 2021).

Οι πρώτες ενδείξεις φαρμακευτικών προϊόντων σε υδάτινα συστήματα αναφέρθηκαν ήδη από τις δεκαετίες 1970-1990 (Sheldon and Hites, 1978; Gould and Richards, 1984; Tabak and Bunch, 1970; Rurainski et al., 1977). Η εναπόθεσή τους στους περιβαλλοντικούς αποδέκτες είναι ακόμα ανεξέλεγκτη (Tijani et al., 2016; Larsson 2014). Τα υπολείμματά τους στο περιβάλλον θεωρούνται «ενώσεις αναδυόμενης ανησυχίας», επειδή έχουν τη δυνατότητα να προκαλέσουν σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στα οικοσυστήματα (Daughton, 2004). Οι επιπτώσεις και η πιθανή επικινδυνότητα των φαρμακευτικών ενώσεων στα οικοσυστήματα στοιχειοθετήθηκαν σχετικά πρόσφατα (Fent et al., 2006; Rivera-Utrilla et al., 2013; Grenni et al., 2018; Ribeiro et al., 2018).

Οι επιπτώσεις της άμεσης έκθεσης της πανίδας και χλωρίδας σε διάφορες συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών, αλλά και των οργανισμών, που αποτελούν τμήμα της τροφικής αλυσίδας δεν είναι γνωστές. Λίγα επίσης είναι γνωστά για τις πιθανές μακροπρόθεσμες επιπτώσεις τους σε περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις στον άνθρωπο (Lapworth et al., 2012; Sehonova et al., 2018; Bartrons et al., 2017). Υπάρχει έλλειψη συγκεκριμένων οδηγιών και κανονισμών σε όλο τον κόσμο για το θέμα αυτό (Daughton, 2004; Webb et al., 2003). Ωστόσο, αξίζει να σημειώσουμε ότι μέχρι τώρα η Αυστραλία είναι η μόνη χώρα που έχει θεσπίσει κανονισμούς για τα φαρμακευτικά προϊόντα στο πόσιμο νερό (Pomati, 2007).

Προηγμένες αναλυτικές τεχνικές (όπως GC-MS/MS, LC-MS/MS, UPLC/MS) επέτρεψαν τον ποσοτικό προσδιορισμό των φαρμακευτικών σκευασμάτων και καθορίστηκαν σε περιοχές

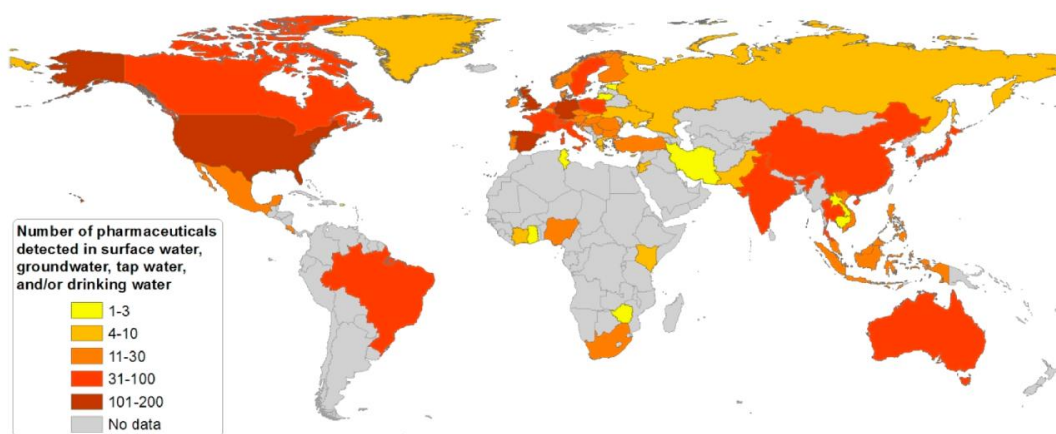
συγκεντρώσεων  $\mu\text{g/L}$  και  $\text{ng/L}$  (Larsson, 2014; Richardson and Ternes, 2011; Joss et al., 2006; Kolpin et al., 2002). Οι τεχνικές αυτές επέτρεψαν την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό σχεδόν 3000 ενεργών δραστικών ενώσεων στο περιβάλλον (Richardson, 2006; Richardson and Ternes, 2014). Οι δραστικές ενώσεις είναι ανθεκτικές στα διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα λόγω της συνεχούς εισροής τους παρά τη συνεχή αποικοδόμηση και απομάκρυνσή τους με διάφορες διεργασίες (Daughton, 2004). Τα φαρμακευτικά υπολείμματα, όταν εισέλθουν στο νερό και το έδαφος, ενσωματώνονται επίσης σε φυτά που αναπτύσσονται σε αυτά τα εδάφη ή τα νερά. Ωστόσο, ο κίνδυνος που υπάρχει με τη μεταφορά φαρμακευτικών προϊόντων μέσω της τροφικής αλυσίδας δεν είναι πλήρως κατανοητός (Richmond et al., 2018). Έχουν αναφερθεί παραδείγματα πρόσληψης φαρμακευτικών υπολειμμάτων για παράδειγμα σε διάφορα λαχανικά (Boxall et al., 2006; Shenker et al., 2011; Dolliver et al., 2007).

Είναι χαρακτηριστικό ότι το 2018, στη δεύτερη έκθεση του σχεδίου διαχείρισης λεκάνης απορροής ποταμού, μόνο το 38% των επιφανειακών υδάτων της ΕΕ θεωρούνταν «καλής χημικής κατάστασης», ενώ το 46% δεν πληρούσε τις απαιτήσεις και το 16% ήταν άγνωστο (Miljøagentur, 2018). Η μεγάλη ποικιλία των φαρμακευτικών προϊόντων θέτει σημαντικές προκλήσεις τόσο για την περιβαλλοντική παρακολούθηση όσο και για τις δοκιμές τοξικότητας. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το κενό γνώσης και να ελαχιστοποιηθεί ο περιβαλλοντικός κίνδυνος, πρέπει να εντοπιστούν και να δοθεί προτεραιότητα στα υφιστάμενα φαρμακευτικά προϊόντα που σχετίζονται με το περιβάλλον (Kuster and Adler, 2014). Από το 2019, συνολικά 381 διαφορετικές φαρμακευτικές ενώσεις και 66 μεταβολίτες και προϊόντα μετασχηματισμού έχουν βρεθεί στα ευρωπαϊκά επιφανειακά ύδατα (Zhou et al., 2019). Αν και έχουν διεξαχθεί πολλές μελέτες για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών προϊόντων στα επιφανειακά ύδατα, ο υψηλότερος αριθμός βρίσκεται σε χώρες όπου η παρακολούθηση διεξάγεται συχνότερα, π.χ. Ηνωμένο Βασίλειο, Γερμανία, Ισπανία (Σχήμα 1.1) (Beek et al., 2016). Αυτό μπορεί να υποδηλώνει ότι οι χώρες με χαμηλότερες ανιχνεύσεις ενδέχεται να έχουν παρόμοια επίπεδα, αλλά δεν έχουν διερευνηθεί επαρκώς.

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (WWTP) δεν έχουν σχεδιαστεί για να αφαιρούν τα φαρμακευτικά προϊόντα ή να τα αφαιρούν πλήρως. Έχει βρεθεί ότι στην περίπτωση φαρμακευτικών προϊόντων, όπως τα carbamazepine, atenolol, diclofenac, atenolol and lincomycin και άλλα, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μπορεί να είναι μικρότερη από 10% (Stackelberg et al., 2004; Jones et al., 2005; Ternes et al., 2002; Petrović et al., 2005).

Οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων δεν μπορούν να απομακρύνουν πλήρως τα φαρμακευτικά προϊόντα επειδή είναι γενικά σχεδιασμένα να χειρίζονται εύκολα και μέτρια αποικοδομήσιμα οργανικά στην περιοχή των  $\text{mg/L}$ . Ωστόσο, οι φαρμακευτικές ουσίες μπορούν να είναι ενεργές σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ( $\text{ng/L}$ – $\mu\text{g/L}$ ) και ποικίλουν σε διαλυτότητα, απορροφησιμότητα, πτητικότητα, βιοαποδομησιμότητα, πολικότητα και σταθερότητα (Verlicchi et al., 2012; Le-Minh et al., 2010). Έτσι, λόγω του ότι τα φαρμακευτικά προϊόντα έχουν σχεδιαστεί για να έχουν υψηλό βαθμό σταθερότητας και να «έχουν δράση» σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ως εκ τούτου αποτελούν σημαντικό κίνδυνο για μια περιβαλλοντικά ανθεκτική και δυνητικά επιβλαβή ρύπανση (Ebele et al., 2017).

Επίσης, τα φαρμακευτικά προϊόντα διαφέρουν από τους περισσότερους άλλους ρύπους, λόγω των χαρακτηριστικών τους, δηλαδή περιέχουν πολύπλοκα χημικά μόρια με μεγάλη ποικιλία δομών, σχημάτων και μοριακής μάζας και αποτελούνται συχνά από πολικές ενώσεις που μπορεί να έχουν περισσότερες από μία ιονιζόμενες ομάδες (Fatta-Kassinos *et al.*, 2011; Rivera-Utrilla *et al.*, 2013). Τα φαρμακευτικά προϊόντα μπορούν ακόμα να παρουσιάζουν ιδιότητες και βαθμό ιοντισμού που εξαρτάται από το pH του μέσου και να έχουν λιπόφιλες ιδιότητες, ενώ ορισμένα μπορεί επίσης να έχουν μέτρια υδατοδιαλυτότητα. Έχουν επιπλέον την ικανότητα να παραμένουν στη φύση, να συσσωρεύονται και να παραμένουν ενεργά. Για παράδειγμα, τα naproxen, sulfamethoxazole και erythromycin μπορούν να παραμείνουν για σχεδόν ένα χρόνο, ενώ το clofibric οξύ μπορεί να παραμείνει αμετάβλητο για πολλά χρόνια (Kümmerer, 2009a).



Σχήμα 1.1: Παγκόσμια ανίχνευση φαρμακευτικών ουσιών σε πόσιμο νερό/βρύσης, υπόγεια και επιφανειακά ύδατα (Beek *et al.*, 2016).

### 1.1.2 ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Τα φυτοφάρμακα είναι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση ανεπιθύμητων οργανισμών σε γεωργικές περιοχές, κήπους, και άλλους δημόσιους χώρους (Hassaan and El Nemr, 2020; Akhtar *et al.*, 2021). Η λέξη "φυτοφάρμακο" περιλαμβάνει όλες τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη θανάτωση ή τον έλεγχο ανεπιθύμητων οργανισμών και πιο συγκεκριμένα περιλαμβάνει ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα (έντομα), τρωκτικοκτόνα (δηλητήρια σπονδυλωτών) και μυκητοκτόνα (μύκητες). Η χημική καταπολέμηση ανεπιθύμητων οργανισμών έχει γίνει βασικό στοιχείο της ανάπτυξης της γεωργικής γης και είναι επίσης ευρέως διαδεδομένη στην αστική και βιομηχανική ανάπτυξη. Τα φυτοφάρμακα είναι ζωτικής σημασίας για την ανάπτυξη των τροφίμων και προστατεύουν ή αυξάνουν τις αποδόσεις των καλλιεργειών και επιτρέπουν σε ένα φυτό να καλλιεργείται

στην ίδια γη πολλές φορές το χρόνο (Kim *et al.*, 2017). Η βάση δεδομένων φυτοφαρμάκων της ΕΕ (EU Pesticides Database, 2016) απαριθμεί περισσότερα από 1378 δραστικά συστατικά, 466 από τα οποία έχουν εγκριθεί και 858 δεν έχουν εγκριθεί για χρήση στην ΕΕ.

Η αναγνώριση των φυτοφαρμάκων ως περιβαλλοντικών ρύπων άρχισε στις αρχές της δεκαετίας του 1960. Τα παγκόσμια δεδομένα παρακολούθησης (ξεκινώντας από το 1989) δείχνουν συνεχή αύξηση στην κατανάλωση φυτοφαρμάκων, με μέγιστο 3 εκατομμύρια τόνους να καταναλώνονται το 2007 (Burri *et al.*, 2019). Ωστόσο, παρόλο που η χρήση φυτοφαρμάκων έχει ρυθμιστεί περισσότερο τις τελευταίες δεκαετίες, ιδιαίτερα στην Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική, και είναι αισθητή μια μείωση στην παγκόσμια κατανάλωση φυτοφαρμάκων, η παγκόσμια χρήση φυτοφαρμάκων εξακολουθεί να είναι ακόμα σημαντική (European Commission, 2009). Έτσι, παρά τους κανονισμούς, τα φυτοφάρμακα παραμένουν ένα επίμονο περιβαλλοντικό ζήτημα για τους υπόγειους υδάτινους πόρους παγκοσμίως. Καθώς οι τρόποι δράσης των φυτοφαρμάκων δεν είναι πάντα συγκεκριμένοι, τα φυτοφάρμακα μπορεί να είναι τοξικά και επικίνδυνα για τα μη στοχευόμενα είδη, συμπεριλαμβανομένων των ανθρώπων (Kim *et al.*, 2017; Mahajan *et al.*, 2018) ή των άγριων ζώων από τυχαία έκθεση (Ruiz-Suarez *et al.*, 2015; Wagner *et al.*, 2013; Plaza *et al.*, 2019). Κύρια παρενέργεια των φυτοφαρμάκων, εκτός από την με την τοξικότητά τους, αποτελεί και η ανθεκτικότητα τους στο περιβάλλον (Zhang *et al.*, 2015; Fosu *et al.*, 2017; Jürgens *et al.*, 2016). Ως εκ τούτου, η χρήση των φυτοφαρμάκων έχει μακροπρόθεσμες επιπτώσεις (Allema *et al.*, 2018; Quijano *et al.*, 2016; Woodrow *et al.*, 2019). Τα φυτοφάρμακα τρέχουσας χρήσης δείχνουν δυνατότητα μεταφοράς μεγάλης εμβέλειας και βρίσκονται στον αέρα, το νερό και τα ιζήματα ακόμα και σε απομακρυσμένες περιοχές. Ακόμη και τα σύγχρονα φυτοφάρμακα με υποτιθέμενο μικρό χρόνο ημιζωής υπό ορισμένες συνθήκες μπορούν να παραμείνουν στο έδαφος έως και αρκετά χρόνια, καθιστώντας πηγή δυνητικού κινδύνου για τα ασπόνδυλα του εδάφους (Bonmatin *et al.*, 2015) και ολόκληρο το οικοσύστημα (Kalyabina *et al.*, 2021).

Πιο συγκεκριμένα, τα φυτοφάρμακα μπορούν να επηρεάσουν τον άνθρωπο τόσο άμεσα όσο και έμμεσα, μέσω διαφόρων οδών. Τα τρόφιμα, ωστόσο, είναι η κύρια πηγή άμεσης κατανάλωσης τοξικών ουσιών από τον άνθρωπο. Τα λαχανικά και τα φρούτα που καλλιεργούνται σε μολυσμένα γεωργικά εδάφη συσσωρεύουν φυτοφάρμακα στα βρώσιμα και μη βρώσιμα μέρη τους σε συγκεντρώσεις που είναι αρκετά υψηλές ώστε να προκαλούν κλινικά προβλήματα σε ζώα και ανθρώπους (Mostafalou and Abdollahi, 2013; WHO 2008; 2019; Yousaf *et al.*, 2016). Έτσι, η συχνή κατανάλωση τροφίμων που βασίζονται σε γεωργικές καλλιέργειες που καλλιεργούνται στο έδαφος με φυτοφάρμακα έχει ως αποτέλεσμα ασθένειες και διαταραχές μικρής διάρκειας (οξείες) και μακράς διάρκειας (χρόνιες) (Macharia 2015; Chiu *et al.*, 2015).

Τα φυτοφάρμακα διεισδύουν στο ανθρώπινο σώμα μέσω του δέρματος, του στόματος, των ματιών και του αναπνευστικού συστήματος (Kim *et al.*, 2017) και, ως εκ τούτου, επιστημονικά επιβεβαιωμένες οξείες ασθένειες που σχετίζονται με τα φυτοφάρμακα περιλαμβάνουν πονοκεφάλους, στομαχόπονους, έμετο, δερματικό εξάνθημα, αναπνευστικές διαταραχές, ερεθισμό των ματιών, φτέρνισμα, σπασμούς, και κώμα (Raschke and Burger, 1997). Η άμεση έκθεση σε φυτοφάρμακα μπορεί να προκαλέσει ακόμη και θάνατο (Page *et al.*, 2017; Dasgupta *et al.*, 2005).

Έχει υπολογιστεί σε μια έκθεση της Παγκόσμιας Τράπεζας ότι κάθε χρόνο σημειώνονται 355.000 θάνατοι λόγω δηλητηρίασης από φυτοφάρμακα (*World Bank, 2007*). Προφανώς, διαφορετικά φυτοφάρμακα έχουν διαφορετικά επίπεδα τοξικότητας στους ανθρώπους και σε άλλους ζώντες οργανισμούς ανάλογα με τον μηχανισμό δράσης τους και το επίπεδο έκθεσής τους. Ως αποτέλεσμα, προκαλούν ποικίλες επιδράσεις στους ζωντανούς οργανισμούς.

Αν και οι σύγχρονες αγροχημικές εταιρείες έχουν δεσμευτεί να αναπτύξουν ασφαλή σκευάσματα για την αποφυγή ανθεκτικών και βιοσυσσωρευτικών ιδιοτήτων ουσιών, δεν μπορεί να αμφισβητηθεί ότι είναι αδύνατο να προβλεφθούν και να προληφθούν όλες οι πιθανές αρνητικές επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων στην ανθρώπινη υγεία και σε ολόκληρα οικοσυστήματα (*Kalyabina et al., 2021*).

### 1.1.3 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ/ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ

Τα νανοσωματίδια (nanoparticles) ή νανοϋλικά (nanomaterials) ορίζονται με βάση το μέγεθός τους. Το μέγεθος τους μπορεί να ποικίλλει έως και τα 1000 nm (κολλοειδή), ενώ ο όρος «νανοσωματίδιο» αναφέρεται συνήθως στα πολύ μικρά κολλοειδή, κάτω από 100 nm (*Jeevanandam et al., 2018; Wilkins and Lead, 2007*).

Η λέξη «κολλοειδές» επινοήθηκε από τον Graham (1805–69) (*Graham, 1861*) και προέρχεται από το ελληνικό «κόλλα». Συνήθως, ο όρος «κολλοειδές» χρησιμοποιείται για να αναφερθεί στο σύστημα της διεσπαρμένης φάσης στο μέσο διασποράς. Μια κολλοειδής διασπορά ορίζεται στη συνέχεια ως ένα σύστημα, στο οποίο σωματίδια κολλοειδών διαστάσεων διασπείρονται σε μια συνεχή φάση διαφορετικής σύνθεσης. Τα διεσπαρμένα σωματίδια μπορεί να είναι μικρά στερεά σωματίδια, οργανικά μακρομόρια, μικρές φυσαλίδες αερίου ή μικρά σταγονίδια υγρού. Η φάση στην οποία διασπείρονται αυτά τα σωματίδια μπορεί να είναι ένα στερεό, ένα υγρό ή ένα αέριο. Ωστόσο, στις περιβαλλοντικές επιστήμες κάθε υλικό που μπορεί να μεταφερθεί σε ένα κολλοειδές διάλυμα αναφέρεται συχνά ως «κολλοειδές» (*Wilkins and Lead, 2007*).

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή για τον ορισμό του νανοϋλικού (*European Commission, 2011*), τα νανοϋλικά ορίζονται ως:

«Φυσικό, τυχαίο ή τεχνητό υλικό που περιέχει σωματίδια, σε μη δεσμευμένη κατάσταση ή ως συσσωμάτωμα και που, για το 50% ή περισσότερα από τα σωματίδια στην κατανομή μεγεθών αριθμού, μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις βρίσκονται στο εύρος μεγεθών του 1 - 100 nm».

Οι ραγδαίες εξελίξεις στη νανοτεχνολογία τα τελευταία χρόνια και η αυξημένη χρήση νανοσωματιδίων/κολλοειδών στη γεωργία, τη βιομηχανία και τα καταναλωτικά προϊόντα έχουν εγείρει ανησυχίες για την εμφάνιση, την κατανομή, την τύχη και τη μεταφορά τους στο περιβάλλον (*Kretzschmar et al., 1999; Troester et al., 2016; Wang et al., 2016c*).

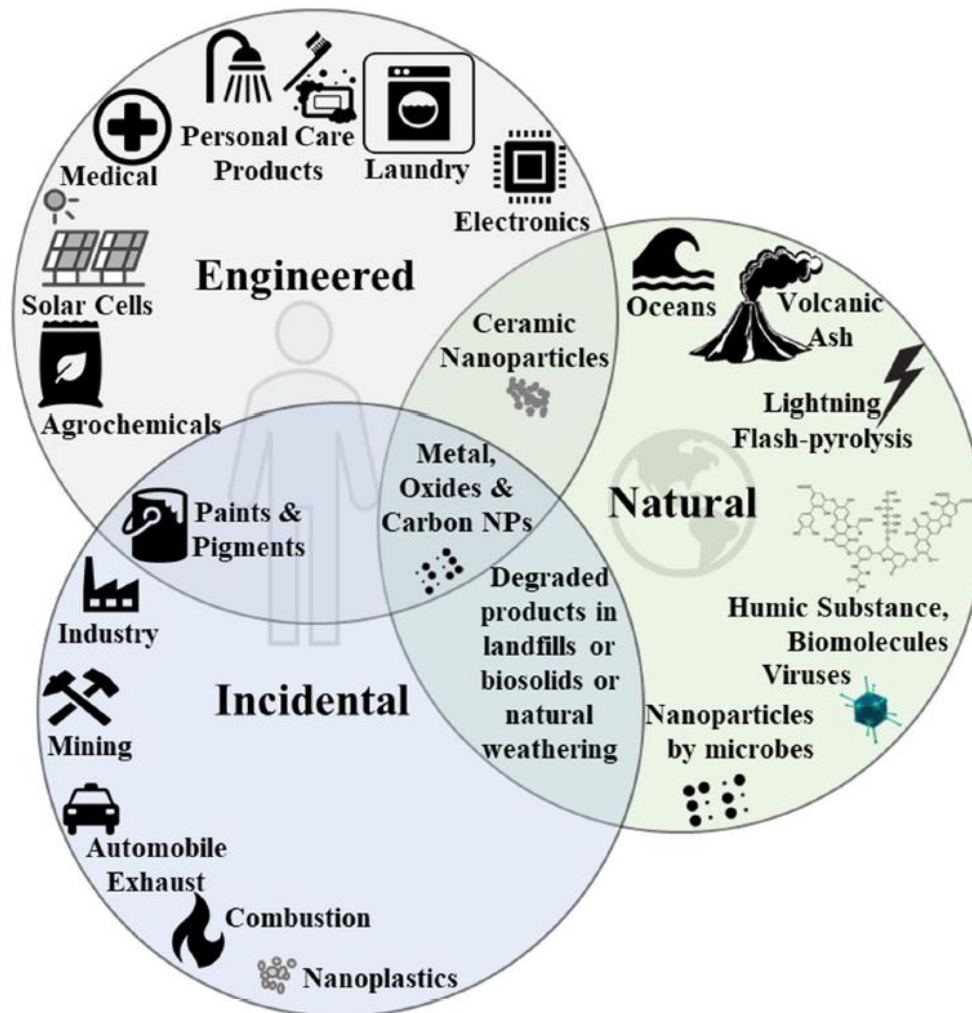
Αυτά τα μικροσκοπικά σωματίδια μπορούν να κατασκευαστούν από οτιδήποτε, από μέταλλα μέχρι πηλό και αποτελούν θεμελιώδη στοιχεία της βιομηχανίας νανοϋλικών. Συμβάλλουν στην επίλυση ορισμένων από τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά μας προβλήματα. Οι τεχνολογίες που ενσωματώνουν τα νανοσωματίδια υπόσχονται να συμβάλουν στη μείωση των απορριμμάτων, στην αύξηση της ενεργειακής απόδοσης και στον καθαρισμό βιομηχανικών ρύπων και διαρροών. Τα μοναδικά χαρακτηριστικά τους που συνοδεύουν το μικρό τους μέγεθος έχουν ξεκλειδώσει έναν πιθανό θησαυρό ευκαιριών που τροφοδοτεί μια βιομηχανία πολλών δισεκατομμυρίων δολαρίων. Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται όχι μόνο ως μέρος της επανάστασης της πράσινης τεχνολογίας, αλλά και για πολλούς σκοπούς, από την παραγωγή φαρμάκων για τον καρκίνο μέχρι αδιάβροχα γυαλιά (Wilson, 2018).

Τα νανοσωματίδια μπορούν να χωριστούν σε φυσικά (natural), τυχαία (incidental) ή τεχνητά (engineered) νανοσωματίδια (Koelmans et al., 2009; Hochella et al., 2019) (βλ. Σχήμα 1.2). Τα φυσικά νανοσωματίδια ήταν πάντα άφθονα κατά τη διάρκεια του σχηματισμού της Γης και σε όλη την εξέλιξη της τα τελευταία 4,54 δισεκατομμύρια χρόνια. Σημαντική κατηγορία των φυσικών νανοσωματιδίων αποτελούν οι ιοί και τα βακτήρια, που συνήθως τα μεγέθη τους εμπίπτουν σε αυτά των νανοσωματιδίων και των κολλοειδών (Shen et al., 2020). Η γνώση των παραγόντων που διέπουν τη μεταφορά ιών και βακτηρίων στο υπέδαφος είναι κρίσιμη για την ακριβή εκτίμηση της ευπάθειας αυτού και των υπόγειων υδάτων (Masciopinto et al., 2008; Syngouna and Chrysikopoulos, 2015). Στα φυσικά νανοσωματίδια συγκαταλέγονται επίσης και τα ορυκτά, που υπάρχουν μόνο στο εύρος μεγεθών νανοκλίμακας και είναι γνωστά ως νανοορυκτά, όπως ο φερριϋδρίτης ή τα σωματίδια αργίλου (Malakar and Snow, 2020).

Τα τυχαία νανοσωματίδια, τα οποία προκύπτουν ως παραπροϊόν της ανθρώπινης δραστηριότητας, έχουν γίνει ακούσια άφθονα από την αρχή της Βιομηχανικής Επανάστασης. Σε αυτά ανήκουν, για παράδειγμα, η ατμοσφαιρική εξαιρετικά λεπτή σκόνη (PM<sub>0,1</sub>, δηλαδή αιθάλη, μαύρος άνθρακας), που προέρχονται από ατελή καύση βιομάζας και ορυκτών καυσίμων (Koelmans et al., 2006). Η βιόσφαιρα είναι πλούσια σε ανθρωπογενή νανοσωματίδια και άλλα φυσικά νανοσωματίδια, αν και μόλις πρόσφατα συνειδητοποιήσαμε την εμφάνιση και τη σημασία τους (Hochella et al., 2019).

Τα νανοσωματίδια μπορούν επίσης να κατασκευαστούν σκόπιμα, ώστε να έχουν ασυνήθιστες συγκεκριμένες ιδιότητες, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη βελτίωση των προϊόντων σε εφαρμογές από την ανθρώπινη υγεία έως τα ηλεκτρονικά και στην παραγωγή ενέργειας, νερού και τροφίμων. Τα σκόπιμα παραγόμενα ή τεχνητά νανοσωματίδια προέρχονται από βιομηχανικές δραστηριότητες (όπως π.χ. παραγωγή ρητινών, χρωστικών και καλλυντικών) (Klaine et al., 2008) και περιλαμβάνουν νανοσωματίδια με βάση τον άνθρακα, όπως φουλλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα μονού και πολλαπλών τοιχωμάτων, νανο-πολυστυρένιο και άλλα, και ανόργανα νανοσωματίδια όπως διοξείδιο του τιτανίου, οξείδια του δημητρίου, άργυρος, οξείδιο του ζirkονίου κλπ (Nowack and Bucheli, 2007). Τα τεχνητά νανοϋλικά είναι ένα πολύ πρόσφατο φαινόμενο, όχι ακόμα ενός αιώνα, και είναι απλώς ένα μικρό κλάσμα μάζας των φυσικών και τυχαίων ποικιλιών. Όπως συμβαίνει με τα φυσικά και τα τυχαία νανοϋλικά, τα τεχνητά νανοϋλικά μπορούν να έχουν θετικές και αρνητικές συνέπειες στο περιβάλλον μας (Hochella et al., 2019).

Ωστόσο, η διάκριση μεταξύ των φυσικών, των τυχαίων και των τεχνητών νανοσωματιδίων είναι συχνά ασαφής. Σε ορισμένες περιπτώσεις, για παράδειγμα, τα τυχαία νανοσωματίδια μπορούν να θεωρηθούν ως υποκατηγορία των φυσικών (Jeevanandam et al., 2018).



Σχήμα 1.2: Διαφορετικές κατηγορίες φυσικών και ανθρωπογενών νανοϋλικών. Δείχνει πώς σχηματίζονται αυτά τα διάφορα νανοϋλικά, πού είναι κυρίως παρόντα, και πού χρησιμοποιούνται κυρίως τα τεχνητά, φυσικά και τυχαία νανοϋλικά (Malakar et al., 2021).

Η ετήσια ροή των φυσικών νανοσωματιδίων στο περιβάλλον είναι περίπου το 97% του συνόλου και είναι σημαντικά υψηλότερη από τα τεχνητά νανοσωματίδια. Ωστόσο, τα τεχνητά νανοσωματίδια θεωρείται ότι έχουν επιζήμια επίδραση στο περιβάλλον. Η εκτεταμένη χρήση τους σε διαφορετικούς τομείς, βιομηχανικές και καταναλωτικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων της χημείας, της φαρμακευτικής, της ιατρικής, της μηχανικής, των ηλεκτρονικών και της γεωργίας, αυξάνει την πιθανότητα μεταφοράς τους στους περιβαλλοντικούς αποδέκτες (Malakar et al., 2021; Wang et al., 2016c). Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα προϊόντων, όπως σε καλλυντικά (π.χ. αντηλιακά), ηλεκτρονικά, φαρμακευτικά προϊόντα, υφάσματα (π.χ. κάλτσες), τρόφιμα (π.χ. κρέμα καφέ),

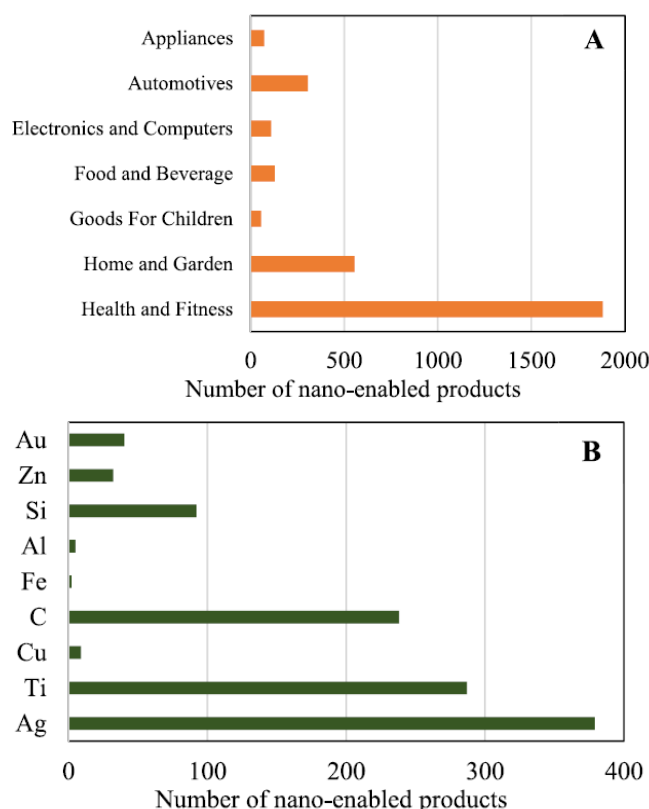
σε αθλητικά υλικά (π.χ. ρακέτες) ή ελαστικά για την αύξηση της αντοχής του υλικού, στην επίστρωση (π.χ. χρώματα) και στην ενέργεια (π.χ. ηλιακά κύτταρα) ή ακόμα και σε καταλυτικές, περιβαλλοντικές (π.χ. αποκατάσταση) και άλλες εφαρμογές (EPA, 2007). Ο αριθμός των προϊόντων που περιέχουν νανοσωματίδια εξακολουθεί να αυξάνεται και αναμένεται να συνεχίσει να αυξάνεται τις επόμενες δεκαετίες (Gottschalk and Nowack, 2011). Η τεράστια αυτή πρόοδος της νανο - τεχνολογίας των τελευταίων δεκαετιών αποτυπώνεται από μια 25πλάσια αύξηση μεταξύ του 2005 και του 2010 στον αριθμό των προϊόντων που, είτε περιέχουν, είτε απαιτούν νανοσωματίδια για την παραγωγή τους (Bundschuh et al., 2018). Η παγκόσμια αγορά νανοσωματιδίων αναμένεται να είναι 252,4 δισεκατομμύρια δολάρια ΗΠΑ έως το 2024 (Ling et al., 2021), ενώ το μεγαλύτερο μέρος αυτών των αυξήσεων αναμένεται να είναι στους τομείς της ηλεκτρονικής, της ενέργειας και της βιοϊατρικής (Inshakova and Inshakov, 2017).

Για το λόγο αυτό, οι Hansen et al. (2016) δημιούργησαν μια μοναδική διαδικτυακή βάση δεδομένων για ευρωπαϊκά καταναλωτικά προϊόντα που ισχυρίζονται ότι περιλαμβάνουν νανοϋλικά ή νανοτεχνολογία («The Nanodatabase», [www.nanod.b.dk](http://www.nanod.b.dk)). Η βάση δεδομένων περιλαμβάνει βασικές πληροφορίες για τα προϊόντα, όπως το έτος παραγωγής, τον τύπο του προϊόντος, τον τύπο του νανοϋλικού, τη χώρα προέλευσης, τη χώρα παραγωγής, τον κατασκευαστή και την αξιολόγηση της ασφάλειάς τους σύμφωνα με μια αξιολόγηση προφίλ που ονομάζεται Nano-RiskCat. Η τελευταία είναι μια έννοια κατηγοριοποίησης κινδύνου νανοϋλικών που ακολουθεί τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους συγγραφείς (Hansen et al., 2014) και περιλαμβάνει έναν σύντομο τίτλο που περιγράφει την προβλεπόμενη χρήση του προϊόντος και την αξιολόγηση των πιθανών κινδύνων κατά την έκθεση στα νανοπροϊόντα που ερευνήθηκαν. Η βάση δεδομένων ενημερώνεται εβδομαδιαία παρέχοντας μια μοναδική επισκόπηση του είδους των προϊόντων και των νανοϋλικών που χρησιμοποιούνται αυτήν τη στιγμή.

Με βάση τα δεδομένα αυτά το 2019, υπάρχουν 3111 προϊόντα με δυνατότητα νανο, τα οποία θα μπορούσαν να χωριστούν σε επτά κατηγορίες, συμπεριλαμβανομένων των «Υγεία και φυσική κατάσταση», «Σπίτι και κήπος», «Αυτοκίνητα», «Τρόφιμα και Ποτά», «Ηλεκτρονικά και Υπολογιστές», «Συσκευές» και «Αγαθά για Παιδιά» (Σχήμα 1.3Α) (The Nanodatabase, 2019). Η «Βάση δεδομένων προϊόντων νανοτεχνολογίας» περιλαμβάνει 8902 προϊόντα με δυνατότητα νανοτεχνολογίας το 2019 και οι οκτώ κορυφαίες κατηγορίες ήταν «Καλλυντικά», «Κλωστοϋφαντουργία», «Κατασκευές», «Ιατρική», «Αυτοκίνητα», «Περιβάλλον», «Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας» και «Petroleum» (StatNano, 2019). Μεταξύ αυτών των κατηγοριών, τα νανοϋλικά με βάση το Ag, το Ti και το C είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα νανοϋλικά για αυτά τα προϊόντα (Σχήμα 1.3Β). Ως αποτέλεσμα, τα νανοσωματίδια απελευθερώνονται στον αέρα, το νερό και το έδαφος κατά την παραγωγή, κατανάλωση και απόρριψη προϊόντων με δυνατότητα νανο (Giese et al., 2018; Sun et al., 2016).

Αυτό το είδος προσέγγισης, αν και πολύ χρήσιμο για την παρακολούθηση της προέλευσης των νανοσωματιδίων και την επισκόπηση των σχετικών κινδύνων, εξακολουθεί να μην αποκαλύπτει την τύχη των νανοσωματιδίων στους περιβαλλοντικούς αποδέκτες. Είναι σημαντικό να αξιολογηθεί η τύχη και η μεταφορά των νανοσωματιδίων, ο περιβαλλοντικός κίνδυνος και οι πιθανές απειλές για την υγεία των οικοσυστημάτων (Donia and Carbone, 2019).





Σχήμα 1.3: Κατηγορίες προϊόντων με δυνατότητα νάνο, το 2019. (Α) Κύρια πεδία εφαρμογής προϊόντων με δυνατότητα νανοτεχνολογίας. Β) αριθμός προϊόντων με δυνατότητα νάνο με διαφορετικά υλικά. Στοιχεία από το "The Nanodatabase" (2019).

Τα νανοσωματίδια χαρακτηρίζονται από ορισμένες ειδικές ιδιότητες, όπως το μικρό μέγεθος, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, το επιφανειακό φορτίο, ο βαθμός συσσωμάτωσης, η μορφολογία των σωματιδίων και η επικάλυψη της επιφάνειας, για αυτό και τα καθιστούν εξαιρετικά αποδοτικά στην αγωγιμότητα, τον μαγνητισμό και την κατάλυση (Turan *et al.*, 2019, Ling *et al.*, 2021). Μαζί με τις μοναδικές γενικές ιδιότητές τους, η υψηλή ποικιλομορφία της στοιχειώδους και δομικής σύνθεσης των νανοσωματιδίων έχει, ωστόσο, προκαλέσει τους περιβαλλοντικούς επιστήμονες με πολλούς τρόπους, που κυμαίνονται από τον χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων και την «τύχη» σε πολύπλοκες περιβαλλοντικές μήτρες (von der Kammer *et al.*, 2012) σε μεμονωμένα και συνδυασμένα αποτελέσματα νανοσωματιδίων σε υδρόβια και χερσαία οικοσυστήματα (Klaine *et al.*, 2008).

Η νανοτεχνολογία μπορεί να συμβάλει θετικά στην ανθρώπινη υγεία και στην άνοδο του βιοτικού επιπέδου (Kurwadkar *et al.*, 2015). Η μαγική χρήση της νανοτεχνολογίας έχει μεταμορφώσει και θα συνεχίσει να μεταμορφώνει τον κόσμο (Hochella *et al.*, 2015). Τα νανοσωματίδια μπορούν να έχουν ευεργετικό αντίκτυπο με ορισμένες από τις εφαρμογές τους. Ανάμεσα στο ευρύ φάσμα πιθανών δραστηριοτήτων που μπορούν να έχουν είναι η μείωση της ρύπανσης και η ενίσχυση της περιβαλλοντικής υγείας, όπως η προώθηση

συστημάτων παραγωγής με λιγότερη ενεργειακή δαπάνη ή η βοήθεια στη διαδικασία αποκατάστασης του νερού και του εδάφους (Martínez et al., 2021).

Η εφαρμογή της νανοτεχνολογίας σε λιπάσματα, ζιζανιοκτόνα και φυτοφάρμακα μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά οφέλη μειώνοντας την απαιτούμενη ποσότητα αυτών των ενώσεων και ενισχύοντας τη δραστηριότητά τους (Meier et al., 2020). Επίσης, η αποκατάσταση του εδάφους έχει γίνει μια από τις πιο σημαντικές εφαρμογές τους για την αναχαίτιση της περιβαλλοντικής ζημίας. Μερικά νανοϋλικά είναι χρήσιμα σε αυτή τη διαδικασία αποκατάστασης (όπως το Zn), που έχει την ικανότητα να αποικοδομεί βαφές και φάρμακα με αποτελεσματικό τρόπο (Pandey, 2018).

Από την άλλη μεριά, έχουν εκφραστεί ανησυχίες για την τοξικότητα των νανοσωματιδίων (Martínez et al., 2021; Garner et al., 2014; 2015). Η κατανόηση των περιβαλλοντικών κινδύνων των νανοσωματιδίων εξακολουθεί να υστερεί σε σχέση με την κυκλοφορία νέων προϊόντων με δυνατότητα νανοτεχνολογίας και τις εξελίξεις νέων εφαρμογών (Giese et al., 2018). Δεν υπάρχει ακόμη συναίνεση σχετικά με την οικοτοξικότητα των νανοσωματιδίων και ορισμένα κενά δεδομένων και γνώσεων παραμένουν εμφανή (Zhao et al., 2021). Είναι σημαντικό να αξιολογηθεί ο περιβαλλοντικός κίνδυνος των νανοσωματιδίων και οι πιθανές απειλές για την υγεία των ανθρώπων και των οικοσυστημάτων (Zhao et al., 2021). Η επίδραση των νανοσωματιδίων σχετίζεται άμεσα με την ικανότητά τους να συσσωρεύονται στους οργανισμούς, βλάπτοντάς τους (Ma et al., 2010). Οι οργανισμοί εκτίθενται σε νανοϋλικά, αλλά αυτό δεν σημαίνει ότι είναι αβλαβείς. Πράγματι, μπορούν να έχουν πολύ επιβλαβή επίδραση ανάλογα με τις περιστάσεις. Για παράδειγμα, οι τοξικές επιδράσεις συνήθως σχετίζονται με το μέγεθος, τη δραστηριότητα και την επίστρωση των νανοσωματιδίων (Garner et al., 2014; 2015). Επιπλέον, ενώ τα φυσικά νανοσωματίδια συνήθως ενώνονται με την πάροδο του χρόνου και σχηματίζουν υλικά υψηλότερου μεγέθους, τα βιομηχανοποιημένα τείνουν να επιμένουν λόγω της χρήσης επιφανειοδραστικών και σταθεροποιητών (Warheit et al., 2004; Smith et al., 2007). Εξαιτίας αυτού, απαιτείται αξιολόγηση του τρόπου με τον οποίο η χρήση αυτών των υλικών θα μπορούσε να επηρεάσει το περιβάλλον (Handy et al., 2008).

Η περιβαλλοντική συμπεριφορά των νανοσωματιδίων δεν είναι καλά κατανοητή (Kurwadkar et al., 2015). Πολύ λίγες πληροφορίες είναι διαθέσιμες για την τύχη, τη μεταφορά και την τοξικότητα των νανοσωματιδίων. Η έλλειψη πληροφοριών, η έλλειψη καθορισμένων κατευθυντήριων γραμμών για την αποθήκευση, τη μεταφορά και την απόρριψη και μια εξελισσόμενη ρυθμιστική προοπτική έχουν καταστήσει δύσκολη την κατανόηση, τη διαχείριση και τον μετριασμό των πιθανών κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία και οικολογικούς κινδύνους λόγω της εμφάνισης νανοσωματιδίων στο περιβάλλον. Το πρόβλημα επιδεινώνεται από το γεγονός ότι τα νανοσωματίδια, διαθέτουν ενισχυμένη δραστηριότητα, σχετικά υψηλότερη κινητικότητα και μεγαλύτερη σταθερότητα υπό συνθήκες περιβάλλοντος. Επίσης, τα νανοσωματίδια, λόγω του μικρού τους μεγέθους, έχουν πολύ χαμηλή ταχύτητα καθίζησης και δεν καθιζάνουν υπό τη βαρυτική δύναμη. Έτσι μπορούν να διασκορπιστούν σε μεγάλες αποστάσεις και να εκθέσουν έναν μεγαλύτερο πληθυσμό που βρίσκεται πιο μακριά από την αρχική πηγή. Η εισπνοή, η κατάποση και η δερματική έκθεση είναι οι κύριες οδοί για τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (Kurwadkar et al., 2015). Τα νανοσωματίδια μπορούν εύκολα να διεισδύσουν στις κυτταρικές μεμβράνες και ακόμη και στα τριχοειδή αγγεία, παράγοντας άμεσα αρνητικές επιπτώσεις σε συγκεκριμένα κύτταρα, ιστούς και όργανα (Ling

*et al.*, 2021). Υπάρχουν αναφορές ότι τα τεχνητά νανοσωματίδια είναι τοξικά για διάφορους οργανισμούς όπως τα μικρόβια (*Suresh et al.*, 2013), τους γαιοσκώληκες (*Schlich et al.*, 2013), τα ψάρια (*Ginzburg et al.*, 2018), και θηλαστικά (*Jung et al.*, 2015).

Σε σύγκριση με την τοξικολογική εξέταση των νανοσωματιδίων, λίγα δεδομένα είναι διαθέσιμα σχετικά με την πραγματική απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον (*Giese et al.*, 2018; *Gottschalk et al.*, 2013; *Lazareva and Keller*, 2014). Παλιότερα, οι διαθέσιμες τεχνολογίες δεν μπορούσαν να ανιχνεύσουν τα νανοσωματίδια στους διάφορους περιβαλλοντικούς αποδέκτες, επομένως η πιθανή απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον υπολογίζονταν με τη χρήση μοντέλων (*Giese et al.*, 2018; *Gottschalk et al.*, 2009, 2013; *Gottschalk and Nowack*, 2011; *Keller et al.*, 2013; *Sun et al.*, 2014). Τελευταία, τα νανοσωματίδια είναι ανιχνεύσιμα σε λύματα, πηγές πόσιμου νερού και ακόμη και στο νερό της βρύσης σε συγκεντρώσεις στην περιοχή ng/L και µg/L, καθιστώντας ιδιαίτερα το πόσιμο νερό μια πιθανή διαδρομή για τον άνθρωπο (*Sousa and Ribau Teixeira*, 2020; *Donovan et al.*, 2016; *Peters et al.*, 2018; *Yang and Westerhoff*, 2014). Η διαθεσιμότητα ακριβών δεδομένων παραγωγής, κυκλοφορίας απελευθέρωσης των νανοσωματιδίων θα βελτιώσει περαιτέρω την ακρίβεια των μοντέλων από τις τρέχουσες προβλέψεις. Ωστόσο, η πειραματική επικύρωση μπορεί να βοηθήσει στην ελαχιστοποίηση των αβεβαιοτήτων που σχετίζονται με τα προτεινόμενα μοντέλα (*Ahamed et al.*, 2021). Παρόλα αυτά, τα δεδομένα σχετικά με τις μετρημένες περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις των νανοσωματιδίων εξακολουθούν να είναι ελλιπή. Υπάρχουν μελέτες από διαφορετικές πηγές επιφανειακών υδάτων, εγκαταστάσεις επεξεργασίας και τοποθεσίες σημείων χρήσης, που χρησιμοποιώντας δεδομένα πεδίου και μοντέλο για την πρόβλεψη της παρουσίας νανοσωματιδίων στο πόσιμο νερό και οι πιθανότητες βρέθηκαν να είναι χαμηλές (*Westerhoff et al.*, 2018). Ακόμα, νανοσωματίδια, όπως είναι το  $\text{TiO}_2$  που χρησιμοποιείται σε χρωστικές, στη βιομηχανία χαρτιού, στη βιομηχανία χρωμάτων, έχουν βρεθεί σε υδατικές πηγές με το ξέβαμμα των χρωμάτων και τη μεταφορά που ακολούθησε (*Sani-Kast et al.*, 2015). Υπάρχουν μελέτες που παρακολούθησαν περαιτέρω ότι η συσσώρευση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  παρατηρείται κυρίως σε εδάφη που έχουν υποστεί επεξεργασία με λάσπη, παρά σε ιζήματα και χώρους υγειονομικής ταφής. Το  $\text{TiO}_2$  απελευθερώνεται κυρίως στο περιβάλλον από τα λύματα, αντιπροσωπεύοντας το 85% της συνολικής απόρριψης (*Arvidsson et al.*, 2018). Επίσης, αρκετοί ερευνητές έχουν υπολογίσει τιμές μεταξύ 21 και 10.000 ng/L μόνο για τα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$  στα επιφανειακά ύδατα (*Gottschalk et al.*, 2013; *Gottschalk and Nowack*, 2011). Οι *Zhao et al.* (2021) ακόμα μελέτησαν τις συγκεντρώσεις τεσσάρων τυπικών νανοσωματιδίων, των  $\text{TiO}_2$  (με υψηλή παραγωγή και περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις), Ag (με υψηλή παραγωγή και τοξικότητα),  $\text{CuO}$  (με υψηλή τοξικότητα) και γραφένιο (με ταχέως αυξανόμενη παραγωγή). Τα αποτελέσματα έδειξαν πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στα επιφανειακά ύδατα και το έδαφος, ενώ περισσότερα νανοσωματίδια εναποτίθενται στα ιζήματα. Τα απόβλητα λυμάτων και η ιλύς περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων και οι περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις για τα επιφανειακά ύδατα κοντά στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και τα επεξεργασμένα με λυματολάσπη εδάφη είναι επομένως σε υψηλά επίπεδα.

Επιπλέον, τα νανοσωματίδια και τα κολλοειδή μπορούν να δημιουργήσουν κινδύνους για τους οργανισμούς προσροφώντας άλλους συνυπάρχοντες ρύπους, ενεργώντας έτσι ως φορείς (*Zhou et al.*, 2020; *Ling et al.*, 2021)(βλ. Κεφ. 1.6).

Εκτός από την εμφάνιση και την τοξικότητα των νανοσωματιδίων, η μεταφορά τους σε περιβαλλοντικά μέσα, όπως πορώδη μέσα, είναι επίσης ζωτικής σημασίας για την πρόβλεψη των μετέπειτα περιβαλλοντικών διαδικασιών τους. Τα νανοσωματίδια αιωρούνται κολλοειδώς ή συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα σωματίδια, τα οποία μπορούν να μεταφερθούν με τη ροή σε πορώδη μέσα (*Ling et al., 2021*).

Υπάρχει ένα κενό γνώσης όσον αφορά τις σαφώς καθορισμένες κατευθυντήριες γραμμές για την ανίχνευση, τον ποσοτικό προσδιορισμό και τον χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων. Η κατανόηση των πηγών, των διαδρομών και των οδών έκθεσης και της εγγενούς τοξικότητας των νανοσωματιδίων μπορεί να συμβάλει στην προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος σε σχέση με την απελευθέρωση τους στο περιβάλλον (*Kurwadkar et al., 2015*).

## 1.2 ΠΗΓΕΣ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

### 1.2.1 ΠΗΓΕΣ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Τα φαρμακευτικά προϊόντα και οι μεταβολίτες τους απελευθερώνονται συνεχώς στο περιβάλλον και μπορούν να εισέρχονται σε αυτό από μια σειρά μονοπάτια (*Σχήμα 1.4*). Οι κύριες πηγές και διαδρομές των φαρμακευτικών ουσιών προκύπτουν από τις εκλύσεις στα επιφανειακά ύδατα από συστήματα επεξεργασίας λυμάτων, εγκαταστάσεις υδατοκαλλιέργειας και απορροές από χωράφια, καθώς και εκλύσεις στα εδάφη κατά την εφαρμογή βιοστερεών και κοπριάς.

Τα φαρμακευτικά προϊόντα στα υδάτινα συστήματα προέρχονται από την ανθρώπινη χρήση μέσω της απέκκρισης τόσο των μεταβολισμένων όσο και των μη μεταβολισμένων φαρμάκων, της απόρριψης των αχρησιμοποίητων φαρμάκων και της εφαρμογής μητρών που περιέχουν φαρμακευτικά προϊόντα απευθείας σε γεωργικά χωράφια ή υδατοκαλλιέργεια, με επακόλουθη απορροή (*Fent et al., 2006; Nikolaou et al., 2007*).

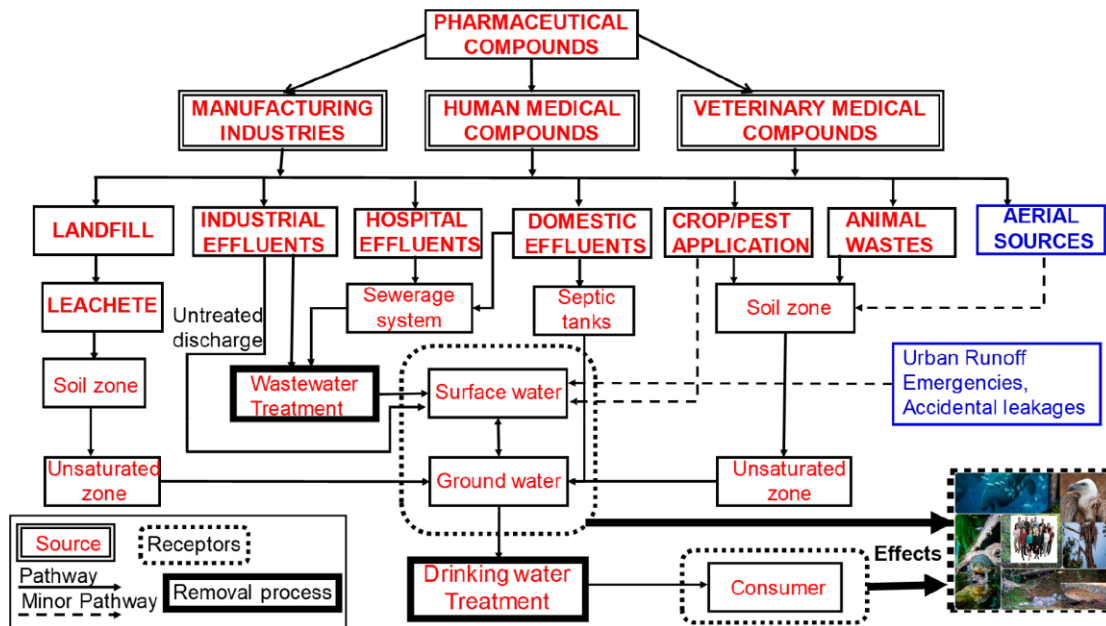
Τα αστικά οικιακά λύματα αποτελούν τη μεγαλύτερη πηγή περιβαλλοντικής φαρμακευτικής ρύπανσης (*Beek et al., 2016*). Τα νοσοκομειακά λύματα, που περιέχουν μείγματα πολλών φαρμακευτικών προϊόντων υψηλής συγκέντρωσης, είναι η δεύτερη μεγαλύτερη πηγή εκπομπών. Η απέκκριση των φαρμακευτικών προϊόντων και των μεταβολιτών τους από τα ζώα καθιστά την κτηνοτροφία την τρίτη μεγαλύτερη πηγή εκπομπών (*Beek et al., 2016*). Η φαρμακευτική παραγωγή, η υδατοκαλλιέργεια και η άρδευση λυμάτων της γεωργίας συνεισφέρουν επίσης σε μεγάλο βαθμό.

Η φαρμακοβιομηχανία αποτελεί ακόμα σημειακή πηγή ρύπανσης, που εντοπίζεται ειδικά όπου λαμβάνει χώρα η παραγωγή, αλλά οι μονάδες παραγωγής προκαλούν ιδιαίτερη ανησυχία λόγω των εξαιρετικά υψηλών συγκεντρώσεων εκροής. Αυτό είναι πιο σοβαρό σε αναπτυσσόμενες χώρες που στερούνται κατάλληλης επεξεργασίας βιομηχανικών λυμάτων (*Rehman et al., 2015*). Για παράδειγμα, στην Ινδία αναφέρθηκε μέγιστη συγκέντρωση του ciprofloxacin 31 mg/L στα λύματα (*Larsson et al., 2007*), και μέγιστη συγκέντρωση του trimethoprim 28 mg/L στην Κροατία (*Rehman et al., 2015*). Έχει αναφερθεί συγκέντρωση

ιμπουπροφαίνης (ibuprofen) 1,67 mg/L στο Πακιστάν (Ashfaq *et al.*, 2017). Υψηλές συγκεντρώσεις ciprofloxacin (3,0–5,25 mg/L), doxycycline (1,58–6,75 mg/L), levofloxacin (0–6,20 mg/L), ofloxacin (2,45–4,12 mg/L) και oxytetracycline (0–9,40 mg/L) καταγράφηκαν στα λύματα φαρμακευτικών μονάδων παραγωγής κοντά στη Λαχόρη του Πακιστάν (Hussain *et al.*, 2016). Έχουν επίσης αναφερθεί υψηλές φαρμακευτικές συγκεντρώσεις στον Καναδά και τις ΗΠΑ (Kleywegt *et al.*, 2019; Phillips *et al.*, 2010). Γενικά, τα βιομηχανικά λύματα περιέχουν 10–1000 φορές υψηλότερες συγκεντρώσεις φαρμακευτικών προϊόντων από άλλα λύματα (Kessler, 2010). Αυτό δείχνει ξεκάθαρα ότι οι εγκαταστάσεις παραγωγής είναι οι μεγαλύτερες φαρμακευτικές σημειακές πηγές.

Τα αχρησιμοποίητα και ληγμένα φαρμακευτικά προϊόντα εισέρχονται στο περιβάλλον μέσω έκπλυσης σε λεκάνες, αποχετεύσεις, τουαλέτες ή απόρριψη με οικιακά απορρίμματα (Daughton and Ternes, 1999). Πρόσφατα, στη Νοτιοανατολική Αγγλία μια έρευνα διαπίστωσε ότι το 66% του πληθυσμού τοποθετεί επιπλέον φαρμακευτικά προϊόντα στα οικιακά απορρίμματα, το 12% τα ξεπλένει σε νεροχύτες και αποχετεύσεις, ενώ μόνο το 22% τα επιστρέφει στους πωλητές για σωστή απόρριψη (Bound and Voulvoulis, 2005). Τα φαρμακευτικά προϊόντα που πετιούνται στα οικιακά απορρίμματα καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής. Από εκεί, γίνονται στραγγίσματα υπόγειων υδάτων, όταν οι χώροι υγειονομικής ταφής δεν σφραγίζονται σωστά (Schwarzbauer *et al.*, 2002). Μεγάλες ποσότητες φαρμακευτικών ουσιών προσροφώνται σε ιζήματα και στερεά εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, και απομακρύνονται με τη λάσπη. Η λάσπη που εφαρμόζεται σε γεωργικά χωράφια ως λιπάσματα μπορεί να απελευθερώσει ρύπους σε συστήματα επιφανειακών και υπόγειων υδάτων (Jones *et al.*, 2005). Οι χώροι υγειονομικής ταφής και τα στραγγίσματά τους περιέχουν μια μεγάλη ποικιλία ρύπων εκτός από φαρμακευτικά προϊόντα. Η παρουσία τους στα υπόγεια ύδατα κάτω ή κατάντη από χωματερές επιβεβαιώνει αυτή τη μεταφορά (Holm *et al.*, 1995; Barnes *et al.*, 2004). Επίσης, όταν τα επεξεργασμένα λύματα ή τα βιοστερεά χρησιμοποιούνται σε γεωργικά εδάφη, τα φαρμακευτικά προϊόντα μεταφέρονται στις καλλιέργειες (Wu *et al.*, 2015).

Οι πρακτικές διαχείρισης και χρήσης στις διαφορετικές περιοχές του κόσμου μπορεί επίσης να ποικίλλουν, επομένως ένα σημαντικό μονοπάτι μεταφοράς των φαρμακευτικών προϊόντων σε μια γεωγραφική περιοχή, μπορεί να είναι λιγότερο σημαντικό μονοπάτι σε μια άλλη περιοχή. Για παράδειγμα, σε πολλές περιοχές του κόσμου, η συνδεσιμότητα του πληθυσμού με τις τεχνολογίες επεξεργασίας λυμάτων είναι περιορισμένη, επομένως η μοντελοποίηση της έκθεσης που βασίζεται σε ευρωπαϊκά και βορειοαμερικανικά συστήματα δεν θα είναι πάντα αξιόπιστη. Χρειάζεται επομένως η κατανόηση των μηχανισμών απελευθέρωσης και των κυρίαρχων διαδρομών έκθεσης των φαρμακευτικών προϊόντων σε διαφορετικές περιοχές (Boxall *et al.*, 2012).



Σχήμα 1.4: Διάγραμμα που δείχνει πιθανές πηγές, μονοπάτια και υποδοχείς φαρμακευτικής ρύπανσης στο περιβάλλον με βάση την προσέγγιση πηγή-διαδρομή-υποδοχέας (οι δευτερεύουσες πηγές φαίνονται με μπλε χρώμα) (Patel et al., 2019).

### 1.2.2 ΠΗΓΕΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Τα φυτοφάρμακα όχι μόνο συσσωρεύονται στις καλλιέργειες, αλλά μπορούν να μεταφερθούν μέσω του αέρα, του εδάφους και του νερού σε μεγάλες αποστάσεις, αποτελώντας μια σημαντική πηγή ρύπανσης στα οικοσυστήματα (Qu et al., 2019; Toumi et al., 2016). Αξίζει να σημειώσουμε ότι από όλα τα φυτοφάρμακα που εφαρμόζονται στις καλλιέργειες, έχει υποστηριχθεί ότι ένα πολύ μικρό μέρος (λιγότερο από 0,1%) φτάνει στον οργανισμό-στόχο (Pimentel, 1995), ενώ το υπόλοιπο ρυπαίνει τη γύρω περιοχή (έδαφος, νερό και ατμόσφαιρα) μέσω μεταφοράς, εξάτμισης, εναπόθεσης κυρίως λόγω διάβρωσης που προκαλείται από τον άνεμο, επιφανειακής απορροής, έκπλυσης και διασποράς ψεκασμένων φυτοφαρμάκων (Caceres et al., 2010; Payá Pérez et al., 2018; Villanneau et al., 2011; Sabzevari and Hofman, 2022).

Οι κύριες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης από αγροχημικά είναι οι διαδικασίες επίγειου ή αεροψεκασμού. Τα ημιπτητικά φυτοφάρμακα, τα οποία προσροφώνται κυρίως σε σωματίδια ατμοσφαιρικού αερολύματος, έχουν χρόνο ημιζωής σε σωματιδιακή φάση από αρκετές ημέρες έως ένα μήνα και είναι σε θέση να παραμείνουν σταθερά σε αντιδράσεις αέριας φάσης στην ατμόσφαιρα (Socorro et al., 2016). Τα αερομεταφερόμενα φυτοφάρμακα μπορούν να μεταναστεύσουν σε σημαντικές αποστάσεις (Woodrow et al., 2016). Η μετακίνηση των φυτοφαρμάκων σε απομακρυσμένες περιοχές πιθανώς διευκολύνεται από έναν συνδυασμό ιδιοτήτων: τόσο των ιδιοτήτων των φυτοφαρμάκων (χαμηλή διαλυτότητα στο

νερό) όσο και των κλιματικών παραγόντων (ξηρός καιρός και σχετικά υψηλές θερμοκρασίες την άνοιξη και το καλοκαίρι) (Muir *et al.*, 2004).

Μια σημαντική πηγή τρέχουσας χρήσης φυτοφαρμάκων στον αέρα είναι η εξάτμιση από τα επιφανειακά νερά (Liu *et al.*, 2018). Οι υψηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος μπορεί να επιταχύνουν την εξάτμιση των φυτοφαρμάκων στις θερμές εποχές. Η ατμοσφαιρική βροχόπτωση με τη σειρά της μπορεί να μεταφέρει φυτοφάρμακα σε υδάτινα σώματα. Επιπλέον, η ροή του νερού απομακρύνει σταδιακά αγροχημικά από το έδαφος του αγρού σε διάφορα υδάτινα περιβάλλοντα, όπου μπορούν να επηρεάσουν τους υδρόβιους οργανισμούς (Jürgens *et al.*, 2016). Οι χημικές διεργασίες και οι μικροοργανισμοί μετατρέπουν τα φυτοφάρμακα σε προϊόντα που μπορούν να μεταφερθούν μέσω υδάτινων οδών στα επιφανειακά ύδατα (Iwafune, 2018).

Η ρύπανση του εδάφους συμβαίνει κυρίως όταν τα φυτοφάρμακα εφαρμόζονται απευθείας στο έδαφος για την προστασία των καλλιεργειών. Για παράδειγμα, οι αγρότες στη Νοτιοανατολική Ασία που στερούνται ειδικών γνώσεων συχνά ακολουθούν τις συμβουλές ενός πωλητή σε ένα κατάστημα φυτοφαρμάκων και, ως εκ τούτου, χρησιμοποιούν πολύ μεγάλες ποσότητες φυτοφαρμάκων για τον έλεγχο των παρασίτων στα χωράφια τους (Schreinemachers *et al.*, 2017). Όταν εφαρμόζονται σε καλλιέργειες, τα φυτοφάρμακα μπορούν να μεταφερθούν προς τα κάτω με τη ροή του νερού και να προσροφηθούν, να εκροφηθούν και να διασπαστούν κατά τη διέλευση τους από το έδαφος. Η ταχύτητα διέλευσης από το έδαφος καθορίζεται από τις ιδιότητες του φυτοφαρμάκου, τις ιδιότητες του εδάφους και τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες (Katagi, 2015). Τα εδάφη, με τη σειρά τους, μπορούν να αποτελέσουν δευτερεύουσα πηγή ρύπων λόγω της ανταλλαγής αέρα-εδάφους (Pokhrel *et al.*, 2018). Επιπλέον, τα φυτοφάρμακα συνδεδεμένα με σωματίδια του εδάφους μπορούν να μεταφερθούν στα ποτάμια, συσσωρευόμενα στα ιζήματα (Katagi, 2015).

Τα φυτοφάρμακα είναι διάχυτα και παντού στις γεωργικές περιοχές και οι περισσότερες σημαντικές μελέτες μόλυνσης των υπόγειων υδάτων για φυτοφάρμακα πραγματοποιούνται σε αυτές τις περιοχές (Baran *et al.*, 2008; Gonçalves *et al.*, 2007; Hakoun *et al.*, 2017). Επιπλέον, τα φυτοφάρμακα είναι οι πιο συχνά ανιχνευόμενοι οργανικοί ρύποι στα αστικά υπόγεια ύδατα (Stuart *et al.*, 2011). Στις πόλεις, τα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται σε μέρη, όπως αστικά πάρκα και κήποι, αστικά αγροτεμάχια, σε δρόμους, σιδηροδρομικές γραμμές και πεζοδρόμια, σε οικοδομικά υλικά (συμπεριλαμβανομένης της μόνωσης και της βαφής) και σε προϊόντα οικιακής προστασίας (Mutzner *et al.*, 2016). Είναι γνωστό ότι η απορροή των ομβρίων υδάτων είναι μια κύρια οδός των φυτοφαρμάκων από τη γεωργία, και το ίδιο ισχύει και για τις πόλεις (Hensen *et al.*, 2018).

Επίσης, οι διαφορές στους ρυθμούς αποικοδόμησης και προσρόφησης φυτοφαρμάκων (που είναι οι δύο πιο ουσιαστικοί μηχανισμοί για τον έλεγχο της ανθεκτικότητας των φυτοφαρμάκων) και ο χαρακτηρισμός των ιζημάτων και των υπόγειων υδάτων περιπλέκουν τις μετακινήσεις των φυτοφαρμάκων στο υπέδαφος. Οι πορώδεις υπόγειοι υδροφόροι ορίζοντες γενικά αυξάνουν τη διήθηση των φυτοφαρμάκων, αλλά οι καρστικοί είναι πιο ευαίσθητοι σε μακροχρόνια προβλήματα μόλυνσης από φυτοφάρμακα λόγω της γρήγορης ροής και της χαμηλής αντιδραστικότητας των ιζημάτων. Έτσι, τα φυτοφάρμακα μπορούν εύκολα να μετακινηθούν σε μια ευρεία γεωγραφική περιοχή για να μολύνουν τα επιφανειακά

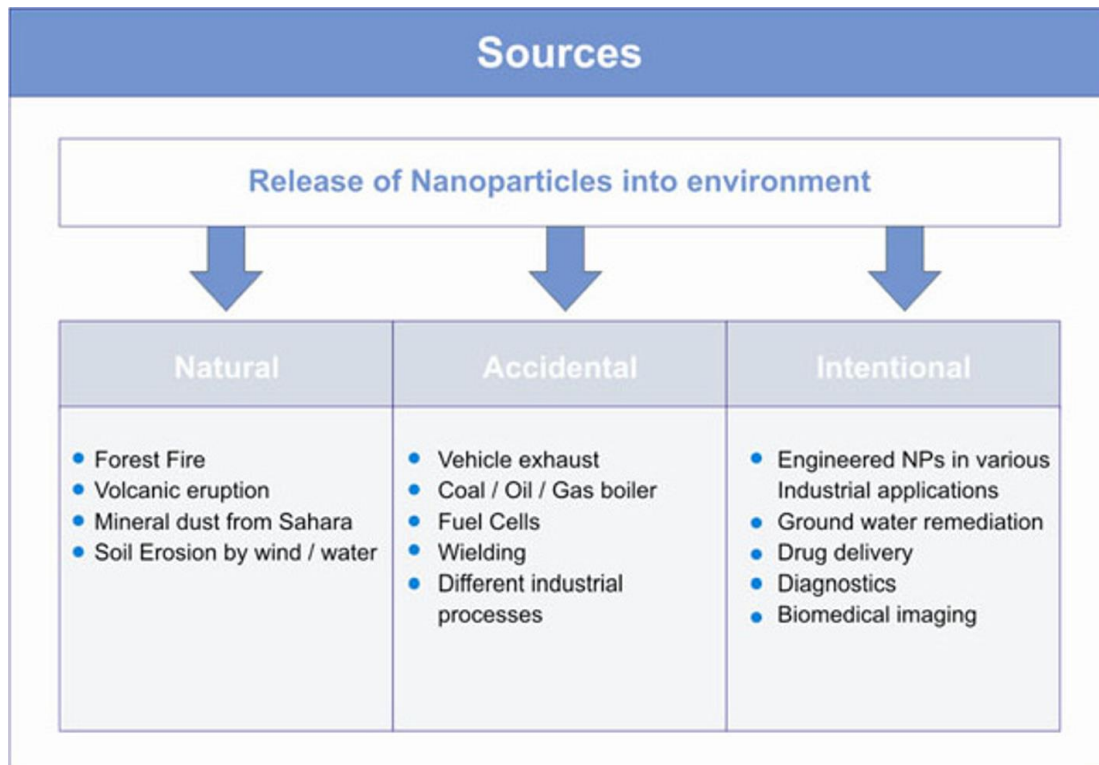
και τα υπόγεια ύδατα (*Agrawal et al., 2010; Andreo et al., 2006*). Πολλά φυτοφάρμακα είναι διαλυτά στο νερό, ή και εφαρμόζονται με νερό. Επίσης, όσο πιο διαλυτό είναι ένα φυτοφάρμακο τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα έκπλυσης, ενώ τα υπολείμματα ζιζανιοκτόνων είναι συνήθως λιγότερο διαλυτά για να είναι πιο εύκολο να δεσμευτούν από το έδαφος (*Šperl and Trčková, 2008*). Μια περαιτέρω πτυχή που επηρεάζει την ρύπανση του νερού από φυτοφάρμακα είναι η βροχόπτωση, με τα υψηλά ποσοστά βροχοπτώσεων να αυξάνουν τον κίνδυνο από τα φυτοφάρμακα να ρυπάνουν το νερό. Η αργή κίνηση των υπόγειων υδάτων σημαίνει ότι μπορεί να χρειαστούν δεκαετίες για να βγει το μολυσμένο νερό από τα ρυπασμένα πηγάδια.

Τα φυτοφάρμακα που έχουν χρησιμοποιηθεί ιστορικά και που πλέον απαγορεύονται, εντούτοις ανιχνεύονται ακόμα στα υπόγεια ύδατα. Αν και η ρύπανση των υπογείων υδάτων από φυτοφάρμακα είναι ευρέως γνωστή, επί του παρόντος, υπάρχουν περιορισμένοι τρόποι ή τεχνικές λειτουργίας για τον εντοπισμό της ζημίας στο περιβάλλον ή για την πραγματοποίηση σχετικών προβλέψεων για τη βιωσιμότητά τους στους υδάτινους πόρους.

### 1.2.3 ΠΗΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Οι πηγές των νανοσωματιδίων είναι ποικίλες (Σχ. 1.5) και τα νανοσωματίδια, φυσικά και συνθετικά, έχουν πολλαπλές διαδρομές μέσω των οποίων μπορούν να αλληλεπιδράσουν με διαφορετικά περιβαλλοντικά διαμερίσματα. Η είσοδος των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον μπορεί να γίνει στη φάση παραγωγής, στη φάση χρήσης ή εναπόθεσης μετά την απόρριψη (*Bundschuh et al., 2018*). Τα νανοσωματίδια εμφανίζονται συνήθως στον αέρα, αλλά μπορούν επίσης να συσσωρευτούν και να φτάσουν σε διαφορετικές πηγές νερού ή σε εδάφη γύρω από χωματερές, βιομηχανικές απορρίψεις, δημοτικά λύματα ή μπορούν να δημιουργηθούν από φυσικές διεργασίες σε αυτά τα περιβαλλοντικά διαμερίσματα (*Baalousha et al., 2016; Malakar and Snow, 2020; Westmeier et al., 2018*).





Σχήμα 1.5: Πηγές νανοσωματιδίων (φυσικών, τυχαίων και τεχνητών) στο περιβάλλον (Smita et al., 2010)

Στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζεται η διαδρομή που μπορούν να ακολουθήσουν τα νανοσωματίδια για να φτάσουν στους περιβαλλοντικούς αποδέκτες. Τα φυσικά νανοσωματίδια, μπορούν να εμφανιστούν στη βροχή και να βρουν το δρόμο τους, να εναποτεθούν σε πηγές του εδάφους και των επιφανειακών υδάτων ή στα υπόγεια ύδατα. Επίσης, τα φυσικά νανοσωματίδια από ηφαιστειακή τέφρα μπορούν γρήγορα να εξαπλωθούν σε διαφορετικές πηγές επιφανειακών υδάτων (λίμνες, ποτάμια, θάλασσα και ωκεανοί) από ανέμους και νεροποντές (Σχήμα 1.6), γεγονός που μπορεί να αυξήσει τον κίνδυνο τοξικότητας (Ermolin et al., 2018; Hochella et al., 2019). Είναι πιθανό ακόμα να βρεθούν στο μικροβιακό οικοσύστημα του εδάφους και μπορούν να παραμείνουν αιωρούμενα ως σκόνη στον αέρα για παρατεταμένες περιόδους (Ermolin et al., 2018). Ομοίως, τα απόβλητα των εργοστασίων στον αέρα ή τα αέρια αυτοκινήτων ή τα λύματα από χωματερές ή εγκαταστάσεις λυμάτων μπορούν να περάσουν στα φυσικά υδάτινα σώματα και το έδαφος, είτε με κατακρήμνιση από σωματίδια που συνδέονται με τον αέρα, είτε από πηγές απόρριψης (Baalousha et al., 2016). Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι τα φυσικά νανοσωματίδια μπορεί να μην αποτελούν άμεσο κίνδυνο ως ρύπος, αλλά μπορούν να συμβάλλουν στη ρύθμιση άλλων ρύπων, όπως για παράδειγμα τα επίπεδα μόλυνσης από αρσενικό σε διαφορετικές πηγές νερού (Vindedahl et al., 2016).

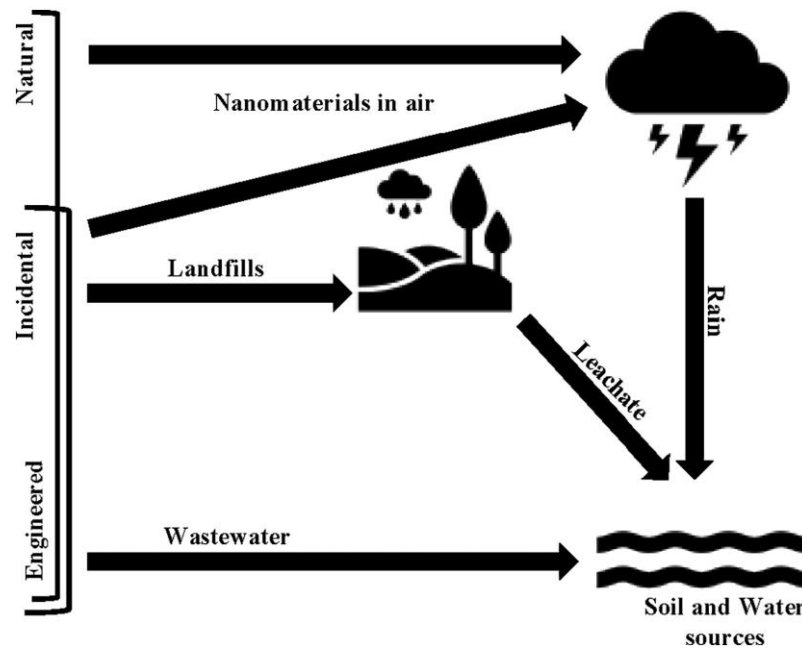
Παρόμοια με τα φυσικά νανοσωματίδια, η ανίχνευση των συνθετικών νανοσωματιδίων στο φυσικό περιβάλλον είναι περίπλοκη και αποτελεί πρόκληση. Τα συνθετικά νανοσωματίδια, τόσο τα τυχαία, όσο και τα τεχνητά, μπορούν δυνητικά να απελευθερωθούν στην ατμόσφαιρα, ή να απορριφθούν στο υδατικό περιβάλλον κατά το στάδιο παραγωγής τους ή

κατά το τελικό στάδιο του κύκλου ζωής τους ως απόβλητα. Πιο συγκεκριμένα, ο κύριος παράγοντας που απελευθερώνει συνθετικά νανοσωματίδια στον αέρα θεωρείται ότι είναι τα οχήματα, ειδικά σε αστικές περιοχές, με πολυσύχναστη κυκλοφορία (*Baalousha et al., 2016*). Η απελευθέρωση στην ατμόσφαιρα συνθετικών νανοσωματιδίων, τυχαίων ή τεχνητών, θεωρείται ότι είναι η πιο σημαντική διαδρομή για την ανθρώπινη έκθεση (*Baalousha et al., 2016*). Τα συνθετικά νανοσωματίδια που αιωρούνται στον αέρα μπορούν να ακολουθήσουν μια παρόμοια διαδρομή, όπως ακολουθούν τα φυσικά νανοσωματίδια και να καταλήξουν σε διάφορες πηγές εδάφους και νερού, που φαίνονται στο Σχ. 1.6 (*Malakar and Snow, 2020*). Η απορροή στις αστικές περιοχές μπορεί να έχει υψηλούς όγκους συνθετικών νανοσωματιδίων, τα οποία μπορούν να εντοπιστούν στα όμβρια ύδατα και να καταλήξουν σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, οι οποίες μπορούν να διεισδύσουν περαιτέρω στα υπόγεια ύδατα και η επιφανειακή απορροή μπορεί να μολύνει τις πηγές επιφανειακών υδάτων (*Wang et al., 2020*). Ακόμα, η απόρριψη λυμάτων μετά την επεξεργασία έχει σημαντική ποσότητα νανοσωματιδίων και μπορεί να τα απελευθερώσει σε πηγές νερού (Σχ. 1.6) (*Kunhikrishnan et al., 2015*). Τα απόβλητα και τα βιοστερεά μπορούν επίσης να περιέχουν νανοσωματίδια που μπορούν εύκολα να εκπλυθούν από τους χώρους υγειονομικής ταφής και να φτάσουν στα επιφανειακά ύδατα ή να διεισδύσουν στα υπόγεια ύδατα (Σχ. 1.6).

Η διαδρομή απελευθέρωσης των συνθετικών νανοσωματιδίων στο περιβάλλον, όπως περιγράψαμε, μπορεί να είναι άμεση από τη χρήση τους ή έμμεση μέσω χωματερών και εκροών λυμάτων. Κατά τη διάρκεια οποιασδήποτε από αυτές τις φάσεις απελευθέρωσης, τα νανοσωματίδια μπορούν να μετασχηματιστούν επηρεάζοντας τις ιδιότητές τους (*Gogos et al., 2019; Kaegi et al., 2015*). Αυτές οι αλλαγές παρατηρούνται κυρίως στην έμμεση απελευθέρωση (*Bundschuh et al., 2018*). Αυτά τα απελευθερωμένα νανοσωματίδια μπορούν να διατηρηθούν σε διαφορετικά υδατινά σώματα (*Koelmans et al., 2015*).

Οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων χρησιμεύουν ως κύρια διαδρομή απελευθέρωσης για τα τεχνητά νανοσωματίδια και διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην ανακατανομή των νανοσωματιδίων στα διαφορετικά υδατικά συστήματα. Ωστόσο, υπάρχει ένα σημαντικό κενό γνώσης σχετικά με την τύχη, το μετασχηματισμό, την κινητικότητα και τη συμπεριφορά των νανοσωματιδίων στη σύνθετη μήτρα των λυμάτων (*Malakar et al., 2021; Part et al., 2018*).

Τελευταία, χρησιμοποιούνται διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως η νανοεξυγίανση των υπόγειων υδάτων (*Bardos et al., 2018*), τα νανοπαρσιτοκτόνα και η εφαρμογή νανολιπασμάτων (*Kah et al., 2018*). Ως εκ τούτου, οι εφαρμογές αυτές απελευθερώνουν τεχνητά νανοσωματίδια απευθείας στο περιβάλλον.



Σχήμα 1.6: Διαδρομές μεταφοράς φυσικών και συνθετικών (τυχαίων και τεχνητών) νανοϋλικών σε πηγές εδάφους και νερού (Malakar et al., 2021).

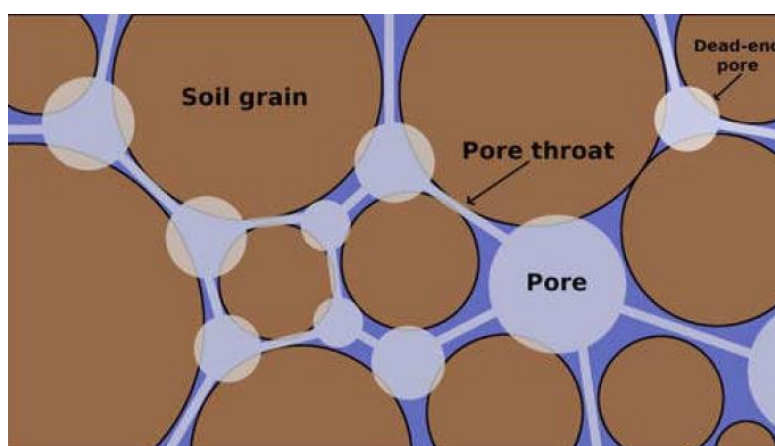
Τα συνθετικά νανοσωματίδια που υπάρχουν στο έδαφος μπορεί να αποτελούν μέρος διαφορετικών γεωργικών προϊόντων. Η πρόσληψη τους από διαφορετικές καλλιέργειες και η επίδρασή τους στην ποιότητα του νερού άρδευσης έχει επεξεργαστεί σε πρόσφατες μελέτες (Gupta and Xie, 2018; Malakar et al., 2019). Οι μελέτες αυτές επισημαίνουν ότι τα νανοσωματίδια στα φυτά μπορούν να μεταδοθούν στον άνθρωπο μέσω της κατανάλωσης τροφής και η επίδρασή τους στην υγεία είναι άγνωστη (Malakar et al., 2019). Ακόμη και τα υπολείμματα νανοπαρασιτοκτόνων και λιπασμάτων μπορούν να καταλήξουν στις καλλιέργειες και να φτάσουν στην τροφική αλυσίδα και να λειτουργήσουν ως βασικό μονοπάτι έκθεσης (Malakar et al., 2019). Η εκτίμηση της τύχης νανοσωματιδίων στο υπέδαφος και στην ακόρεστη ζώνη εξαρτάται από την λειτουργικότητα της επιφάνειας των νανοσωματιδίων (Rahmatpour et al., 2018). Αυτό υπογραμμίζει τη σημασία της κατανόησης των συνθηκών στο εδαφικό περιβάλλον για την πρόβλεψη της τύχης και της μεταφοράς των νανοσωματιδίων.

### 1.3 ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ

Η τύχη και η συμπεριφορά και νανοςωματιδίων και κολλοειδών σε πορώδη μέσα, κορεσμένα και ακόρεστα, έχει λάβει μεγάλη προσοχή την τελευταία δεκαετία (Alimi *et al.*, 2018; Lowry, *et al.*, 2012; Petosa *et al.*, 2010). Τα πορώδη μέσα, όπως το έδαφος, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη σύνδεση των επιφανειακών με τα υπόγεια ύδατα και δρουν ως φυσικό φράγμα προστασίας των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση (Ling *et al.*, 2021). Ο όρος «πορώδη μέσα» αναφέρεται σε μια σταθερή κλίση κοκκώδους υλικού που περιέχει πόρους μέσω των οποίων μπορεί να ρέει ένα ρευστό (McDowell-Boyer *et al.*, 1986).

Στην κλίμακα των πόρων, η στερεά φάση του πορώδους μέσου αναπαρίσταται ως ένα σύνολο κόκκων (δηλαδή συλλέκτες), των οποίων η δομή, η γεωμετρία και η κατανομή μεγέθους πρέπει να είναι γνωστά λεπτομερώς. Η γεωμετρία των συλλεκτών μπορεί να απλουστευθεί (π.χ. ως σφαίρες) ή ρεαλιστικά, να ληφθεί άμεσα από την απεικόνιση ενός πραγματικού δείγματος (για παράδειγμα, ενός συσκευασμένου δείγματος άμμου).

Σε ένα πορώδες σύστημα, οι πόροι μπορεί να είναι διασυνδεδεμένοι ή μη διασυνδεδεμένοι, όπου είναι δυνατή η ροή του ενδιαμέσου ρευστού του χώρου των πόρων, που αντιπροσωπεύει τον χώρο των πόρων του πορώδους μέσου (βλ. Σχήμα 1.7) (Bouchenak Khelladi *et al.*, 2020). Δύο κύριες παράμετροι χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό πορώδων δομών, οι οποίες είναι το πορώδες, η αναλογία του κενού χώρου προς τον συνολικό όγκο του μέσου και η διαπερατότητα, που είναι η αγωγιμότητα της ροής κατά μήκος των πορώδων μέσων, η οποία εξαρτάται τόσο από το μέγεθος των σωματιδίων, όσο και από τη δομή του πορώδους μέσου, καθώς και από τον βαθμό κορεσμού του στο νερό (Khaled and Vafai, 2003; Bouchenak Khelladi *et al.*, 2020).



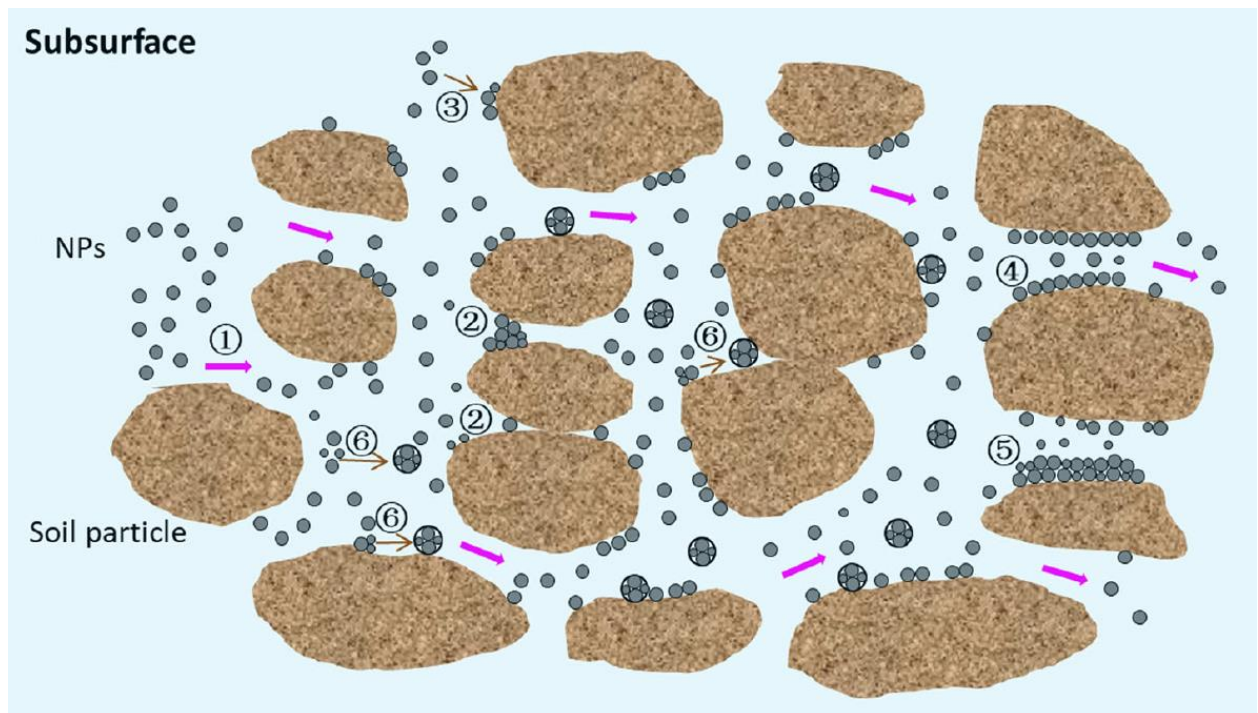
Σχήμα 1.7: Χώροι πόρων μέσα στη μήτρα εδάφους και διακριτοποίηση σε σώματα πόρων (σφαίρες) και τριχοειδείς σωλήνες (δηλαδή, λαιμούς πόρων), που αντιπροσωπεύουν το χώρο στον οποίο κινείται το υπόγειο νερό σε μικρή κλίμακα (Boccardo *et al.*, 2020).

Η μεταφορά και η εναπόθεση κολλοειδών σωματιδίων/νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα έχει μεγάλη σημασία σε πολλούς τομείς της επιστήμης και της μηχανικής. Από τη μία πλευρά, τα κινητά κολλοειδή που βρίσκονται στο υπέδαφος έχουν λάβει μεγάλη προσοχή λόγω του πιθανού κινδύνου τους για την ανθρώπινη υγεία, καθώς τα κολλοειδή/νανοσωματίδια μπορούν να δράσουν ως φορείς για ένα ευρύ φάσμα επιβλαβών ρύπων με ισχυρή ρόφηση, διευκολύνοντας έτσι εξαιρετικά τη μεταφορά τους στο υπέδαφος. Από την άλλη πλευρά, η μελέτη των κολλοειδών/νανοσωματιδίων σχετίζεται με την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών αποκατάστασης. Η πρόβλεψη της μεταφοράς και της τύχης κολλοειδών/νανοσωματιδίων στο υπόγειο περιβάλλον απαιτεί μια ενδελεχή κατανόηση των διαδικασιών και μηχανισμών των σωματιδίων. Οι μηχανισμοί που ελέγχουν την κινητικότητα των αντιδρώντων νανο- (και μικρο-) σωματιδίων καθορίζουν το σχεδιασμό, την υλοποίηση και την αξιολόγηση της απόδοσης των εφαρμογών στον τομέα της αποκατάστασης (*Boccardo et al., 2020*).

Για εφαρμογές της μηχανικής, η μεταφορά και η εναπόθεση σωματιδίων είναι η βάση της κοκκώδους διήθησης βαθιάς κλίνης, που υιοθετείται συνήθως στην επεξεργασία νερού και λυμάτων και στις διαδικασίες βιομηχανικού διαχωρισμού (*Tufenkji and Elimelech, 2004a*). Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης σωματιδίων κατά μήκος της πακτωμένης κλίνης εξαρτώνται από έναν αριθμό παραμέτρων, συμπεριλαμβανομένων των ιδιοτήτων αιωρήματος (π.χ. κατανομή μεγέθους σωματιδίων και συγκέντρωση, χημεία επιφάνειας σωματιδίων και χημεία διαλύματος), παραμέτρους σχεδιασμού φίλτρου (π.χ. μέγεθος μέσου, τύπος και βάθος) και συνθήκες λειτουργίας (π.χ. ρυθμός φιλτραρίσματος και χρόνος λειτουργίας φίλτρου) (*Cushing and Lawler, 1998*). Παρόλο που είναι διαθέσιμες εμπειρικές προσεγγίσεις για το σχεδιασμό φίλτρων σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, αρκετές πτυχές που σχετίζονται με τους μηχανισμούς κατακράτησης κολλοειδών εξακολουθούν να μην είναι πλήρως κατανοητές.

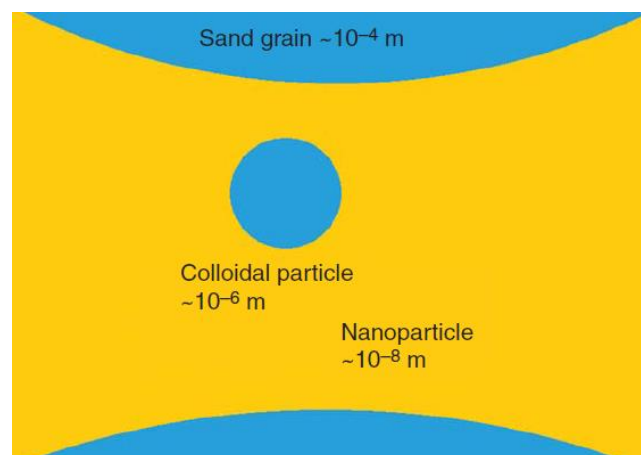
Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί επίσης τα τελευταία χρόνια στη συμμεταφορά νανοσωματιδίων και κολλοειδών με άλλους ρύπους (*Ling et al., 2021; de Jonge et al., 2004; Chrysikopoulos et al., 2017; Syngouna et al., 2017; Gao et al., 2011; Rod et al., 2018*). Η κατανόηση της μεταφοράς τους στο περιβάλλον είναι κρίσιμη για τον έλεγχο της περιβαλλοντικής ρύπανσης που προκαλείται από νανοσωματίδια και κολλοειδή και τη συνύπαρξή τους με ρύπους στα πορώδη μέσα. Επιπλέον, οι περιβαλλοντικοί παράγοντες και η αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοσωματιδίων (*Ling et al., 2021*) και των συνυπαρχόντων ρύπων μπορεί να επηρεάσει τις διαδικασίες μεταφοράς τους (βλ. Κεφ. 1.6).

Η μεταφορά νανοσωματιδίων και κολλοειδών σε πορώδη μέσα επηρεάζεται από μια σειρά μηχανισμών (βλ. Σχ. 1.8), όπως μεταγωγή (*advection*), διασπορά (*dispersion*), διάχυση (*diffusion*), προσρόφηση (*adsorption*), διήθηση (*filtration*), παρεμποδιζόμενη συγκράτηση (*straining*), αποκλεισμός (*blocking*), ωρίμανση (*ripening*), προσκόλληση - αποκόλληση (*attachment - detachment*), συσσωμάτωση (*aggregation*) (*Liu et al., 2020; Ling et al., 2021*).



Σχήμα 1.8: Βασικοί μηχανισμοί μεταφοράς νανοσωματιδίων και κολλοειδών σε πορώδη μέσα: 1) μεταγωγή και διασπορά, 2) παρεμποδιζόμενη συγκράτηση, 3) προσρόφηση, 4) αποκλεισμός, 5) ωρίμανση, 6) συσσωμάτωση (Liu et al., 2020).

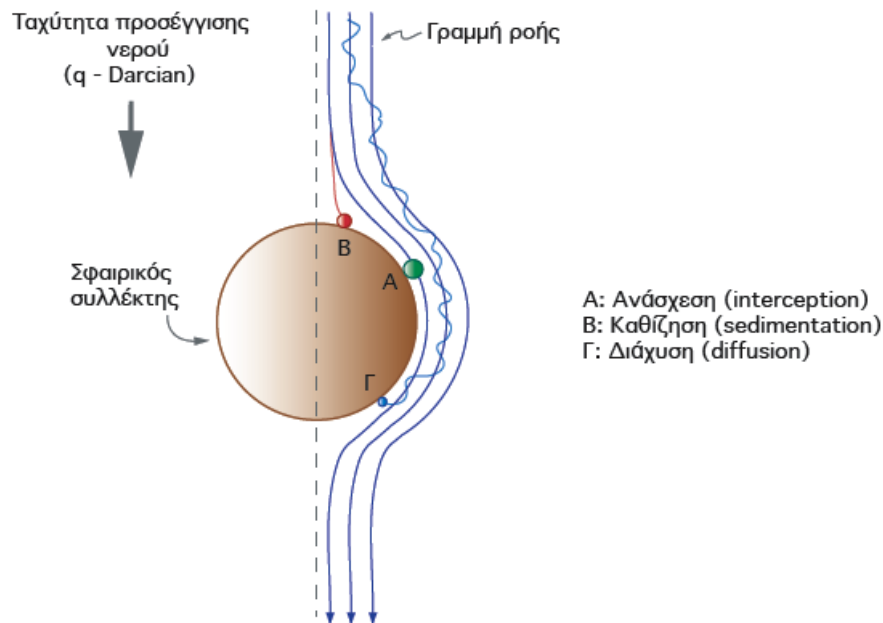
Το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι συνήθως δύο έως τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερο από τον τυπικό «λαιμό» των πόρων στα εδάφη (Σχ. 1.9). Έτσι, η κύρια συμβολή στη συγκράτηση νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα γίνεται από τις φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις (Nowack και Bucheli 2007; Zhang et al., 2015).



Σχήμα 1.9: Κλίμακα μεγεθών νανοσωματιδίων, κολλοειδών σωματιδίων και κόκκων άμμου (Zhang et al., 2015)

Επίσης, η συγκράτηση των κολλοειδών σε κορεσμένα πορώδη μέσα διέπεται από τρεις μηχανισμούς απόθεσης: α) ανάσχεση (interception), β) καθίζηση (sedimentation), και διάχυση

(diffusion) (Yao *et al.*, 1971). Το Σχήμα 1.10 παρουσιάζει τους μηχανισμούς μεταφοράς (ανάσχεση, καθίζηση και διάχυση) αιωρούμενων στερεών από το νερό πάνω σε ιδανικό σφαιρικό συλλέκτη (Χρυσικόπουλος, 2018).



Σχήμα 1.10: Μηχανισμοί μεταφοράς αιωρούμενων στερεών στην επιφάνεια σφαιρικού συλλέκτη (Χρυσικόπουλος, 2018).

Ανάσχεση αιωρούμενων στερεών σε συλλέκτες (π.χ. πληρωτικό υλικό στήλης, στερεό σκελετό πορώδους μέσου) παρατηρείται όταν τα στερεά βρίσκονται σε γραμμές ροής πολύ κοντά στην επιφάνεια του συλλέκτη, ώστε να προκύψει σύγκρουση μεταξύ αιωρούμενων στερεών και συλλέκτη. Ο βαθμός ανάσχεσης αυξάνει με το μέγεθος των αιωρούμενων στερεών. Ο μηχανισμός της καθίζησης βασίζεται στη βαρύτητα και είναι ουσιαστικός, μόνο όταν η ταχύτητα καταβύθισης των αιωρούμενων στερεών είναι αρκετά μεγαλύτερη από την ταχύτητα διήθησης του νερού στην κλίνη. Η μεταφορά μικρών αιωρούμενων στερεών ( $< 1 \mu\text{m}$ ) ελέγχεται από το μηχανισμό της διάχυσης, ο οποίος βασίζεται στη θερμική κίνηση Brown (βλ. Κεφάλαιο 1.4.1) (Χρυσικόπουλος, 2018).

### 1.3.1 Μεταγωγή, διασπορά και διάχυση

Η μεταφορά των σωματιδίων (νανοσωματιδίων και κolloειδών) σε πορώδη μέσα προκαλείται από υδραυλικές δυνάμεις της ροής του ρευστού, το οποίο δείχνει βασικά χαρακτηριστικά μεταφοράς διαλυμένης ουσίας, δηλαδή τη μεταγωγή και την υδροδυναμική διασπορά. Η μεταγωγή είναι μια διαδικασία κατά την οποία τα σωματίδια μεταφέρονται με την κίνηση της ροής του ρευστού (Zhong *et al.*, 2017). Η μεταγωγή καθορίζεται από τη μεταφορά ενός μη-

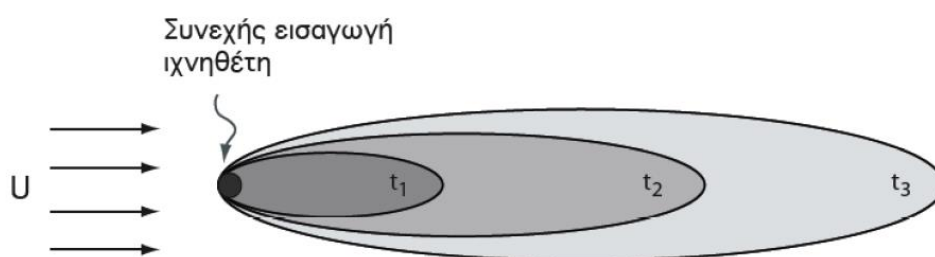


αντιδρώντος, συντηρητικού ιχνηθέτη σε μια μέση ταχύτητα υπόγειων νερών. Στη μεταγωγή, τα αιωρούμενα σωματίδια μετακινούνται, μέσω ενός υδροφόρου στρώματος, με τα ρέοντα υπόγεια νερά. Τα κολλοειδή, και οι διαλυτές ουσίες υποβάλλονται σε μεταγωγή κινούμενες με το νερό των πόρων του οποίου η ταχύτητα εξαρτάται από την κλίση της υδραυλικής πίεσης, την κατανομή του πορώδους και τη διαπερατότητα (Keller and Auset, 2007; Ginn et al., 2002; Logan, 2001).

Η υδροδυναμική διασπορά περιλαμβάνει τη μηχανική διασπορά και τη διάχυση. Η μηχανική διασπορά είναι μια διαδικασία εξάπλωσης σωματιδίων παράλληλη και κάθετη προς την κατεύθυνση της ροής του νερού λόγω της ετερογένειας των πορωδών μέσων και της δομής των πόρων που προκαλεί διακύμανση στην κατεύθυνση και την ταχύτητα της ροής του ρευστού σε κλίμακα πόρων (Mehmani and Balhoff, 2015a, 2015b).

Πιο συγκεκριμένα, το φαινόμενο κατά το οποίο δύο αναμίξιμα υγρά εκτοπίζουν το ένα το άλλο σε ένα πορώδες μέσο, παρατηρείται μικροσκοπική ανάμιξη στη διεπιφάνεια των δύο υγρών, και το μήκος της μεταβατικής ζώνης αυξάνει με την πάροδο του χρόνου ονομάζεται υδροδυναμική διασπορά (hydrodynamic dispersion) και προκύπτει εξαιτίας ενός συνδυασμού φυσικοχημικών και μηχανικών διαδικασιών. Η φυσικοχημική διασπορά (physicochemical dispersion) ή μοριακή διάχυση (molecular diffusion) προκαλείται από τυχαίες μοριακές κινήσεις (random molecular motion). Η μοριακή διάχυση είναι ανάλογη της αρνητικής βαθμίδας της συγκέντρωσης, αλλά δεν εξαρτάται από την κατεύθυνση ροής και την ταχύτητα διήθησης του υγρού. Απεναντίας η μηχανική διασπορά (mechanical dispersion) εξαρτάται από την κατεύθυνση ροής και αφορά κινηματικούς και δυναμικούς μηχανισμούς οι οποίοι προκαλούνται από την ανομοιομορφή ταχύτητα διήθησης στην κλίμακα των πόρων μέσα στο ανομοιομόρφο χώρο των διάκενων του πορώδους μέσου (Χρυσικόπουλος, 2018).

Στο Σχήμα 1.11 απεικονίζεται η διασπορά ενός ιχνηθέτη, ο οποίος εισέρχεται από συνεχή, σημειακή πηγή σε κορεσμένο με νερό, ισότροπο και ομοιογενές δισδιάστατο πορώδες μέσο. Παρατηρούμε ότι λόγω της υδροδυναμικής διασποράς, η συγκέντρωση του ιχνηθέτη ελαττώνεται ενώ η επιφάνεια της ζώνης την οποία καλύπτει ο ιχνηθέτης αυξάνει με την πάροδο του χρόνου (Χρυσικόπουλος, 2018).

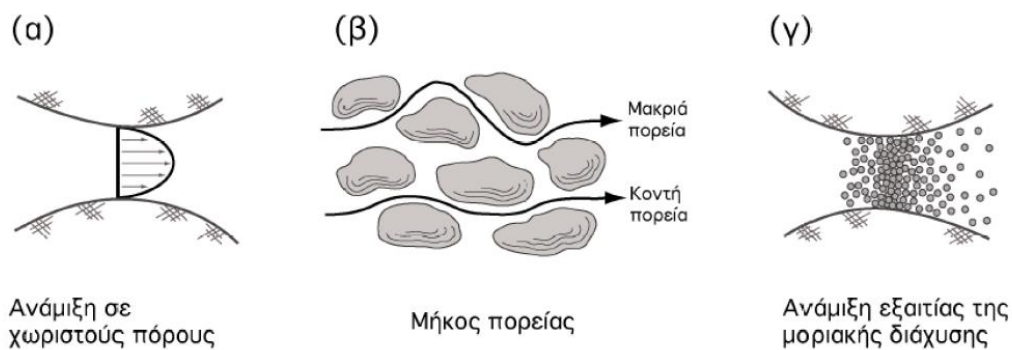


Σχήμα 1.11: Σχηματική παράσταση της διεργασίας της μηχανικής διασποράς σε ένα δισδιάστατο πορώδες μέσο. Η συγκέντρωση του ιχνηθέτη παρουσιάζεται σε τρεις διαφορετικές χρονικές στιγμές και είναι ανάλογος του χρώματος της επιφάνειας της ζώνης κάλυψης. Όσο πιο σκούρο είναι το χρώμα τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του ιχνηθέτη ( $t_1 < t_2 < t_3$ ) (Χρυσικόπουλος, 2018).



Ο συντελεστής διαμήκου διασποράς (*longitudinal dispersion*),  $D_L$ , ορίζει την υδροδυναμική διασπορά στην κύρια κατεύθυνση ροής. Ο συντελεστής εγκάρσιας διασποράς (*transverse dispersion*),  $D_T$ , ορίζει την υδροδυναμική διασπορά εγκάρσια στην κύρια κατεύθυνση ροής. Συνήθως, ο συντελεστής διαμήκου διασποράς είναι μεγαλύτερος του συντελεστή εγκάρσιας διασποράς ( $D_L > D_T$ ). Η εγκάρσια διασπορά μειώνει τη συγκέντρωση παντού πίσω από το μέτωπο μεταγωγής, ενώ η διαμήκου διασπορά μειώνει τη συγκέντρωση μόνο πίσω από το εμπρόσθιο τμήμα της ζώνης ρύπανσης.

Οι τρεις παράγοντες που συνεισφέρουν στην υδροδυναμική διασπορά απεικονίζονται στο Σχήμα 1.12. Η υδροδυναμική διασπορά εξαιτίας (α) της ανάμιξης σε χωριστούς πόρους, η οποία οφείλεται στο παραβολικό προφίλ της κατανομής ταχύτητας διήθησης στον χώρο των διαέκνων και (β) λόγω του διαφορετικού μήκους των διαφόρων πορειών ροής αποτελούν τη μηχανική διασπορά, ενώ (γ) η ανάμιξη εξαιτίας της μοριακής διάχυσης ισοδυναμεί με την αποτελεσματική μοριακή διάχυση.



Σχήμα 1.12: Απεικόνιση των τριών μηχανισμών-διεργασιών που προκαλούν υδροδυναμική διασπορά σε πορώδη μέσα (Χρυσικόπουλος, 2018).

Μέσα σε πορώδη μέσα, η διαδικασία της διάχυσης δεν προοδεύει τόσο γρήγορα όσο στο νερό γιατί τα ιόντα (διαλυμένες στο νερό ουσίες) ακολουθούν μακρύτερες πορείες (γραμμές ροής) καθώς μετακινούνται ολόγυρα από τους κόκκους άμμου (πληρωτικό υλικό). Επιπλέον, η μοριακή διάχυση υφίσταται μόνο μέσα στα διάκενα (πόρους).

Η μεταγωγή στα πορώδη μέσα συνδέεται, επίσης, με την υδροδυναμική διασπορά, τη διαδικασία μίξης που προκύπτει από το δαιδαλώδες των πόρων των πορειών μεταγωγής που αποτελείται από τη μοριακή - κλίμακας (διάχυση) ή τη σωματιδιακής - κλίμακας (Brownian) ανάμιξη (Ginn et al., 2002).

Η διάχυση (*diffusion*) είναι η διεργασία με την οποία μεταφέρεται μάζα από ένα σημείο στο επόμενο, εξαιτίας της τυχαίας κίνησης των μορίων (*random molecular motion*) (Χρυσικόπουλος, 2018). Δηλαδή, είναι μια διαδικασία μετακίνησης των σωματιδίων από μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης σε μια περιοχή χαμηλής συγκέντρωσης λόγω της κίνησης Brown (Zhong et al., 2017). Η διάχυση λαμβάνει χώρα όσο υπάρχει διαφορά συγκέντρωσης

και δεν εξαρτάται από την κίνηση του νερού. Επίσης, εξαρτάται από το μοριακό βάρος και τη δομή των μορίων και δεν είναι συνάρτηση της κατεύθυνσης (ίδια τιμή σε όλες τις κατευθύνσεις) (Χρυσικόπουλος, 2018). Ο ρυθμός αλλαγής στη συγκέντρωση περιγράφεται για τα συστήματα υπόγειων υδάτων από τον πρώτο και δεύτερο νόμο του Fick (Freeze and Cherry, 1979; Logan, 2001). Γενικά, η ταχύτητα των σωματιδίων αυξάνεται με τη μείωση της μάζας των σωματιδίων, με συνέπεια να παρατηρούνται υψηλότεροι ρυθμοί διάχυσης στα μικρότερα σωματίδια. Οι ρυθμοί μεταφοράς των κολλοειδών λόγω της διάχυσης είναι χαρακτηριστικά πολύ χαμηλότεροι από εκείνους που παρατηρούνται στα συστήματα υπόγειων νερών, λόγω της ροής υπόγειων νερών (Fetter, 1999).

Η διάχυση συνήθως παραμελείται σε μελέτες μεταφοράς κολλοειδών και διαλυμένων ουσιών με την ταχύτητα πόρου-ύδατος στο εύρος της φυσικής ταχύτητας των υπόγειων υδάτων (Keller et al., 2004; Sirivithayarakorn and Keller, 2003), ωστόσο μπορεί να γίνει σημαντική σε πολύ συμπαγή και λεπτά πορώδη μέσα ή όταν εμπλέκονται άλλες διεργασίες (όπως θερμικές επιδράσεις) (Salama et al., 2015; Liu et al., 2020).

Ωστόσο, τα νανοσωματίδια διαφέρουν από τα κολλοειδή, λόγω του ότι τα νανοσωματίδια είναι μικρότερα σε μέγεθος και η διάχυση μπορεί να αποτελεί ένας σημαντικός μηχανισμός στη συμπεριφορά μεταφοράς τους. Πολλές μελέτες έχουν επιβεβαιώσει ότι η διάχυση είναι ένας σημαντικός μηχανισμός που οδηγεί σε διατήρηση των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα (He et al., 2009; May and Li, 2013; Phenrat et al., 2010).

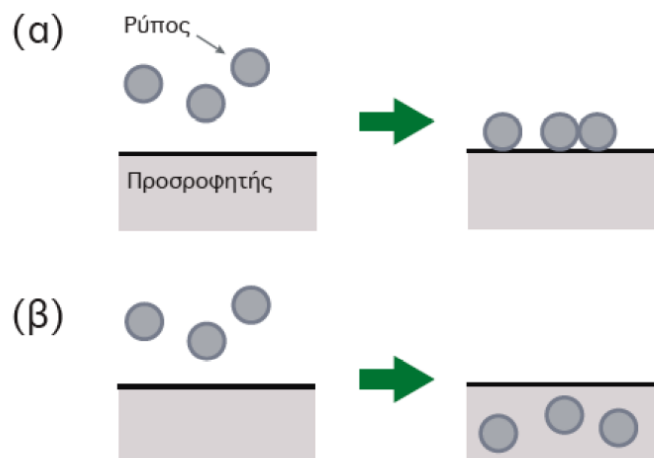
Η ταχύτητα ροής και το μέγεθος των σωματιδίων έχει σημαντική επίδραση στη μεταγωγή και τη διασπορά. Σε περίπτωση χαμηλής ταχύτητας ροής, η διασπορά είναι μικρής σημασίας. Για σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 1  $\mu\text{m}$ , η διάχυση δεν είναι σημαντική, ενώ, αυτή η κίνηση γίνεται σημαντική για σωματίδια με μέγεθος μικρότερο από 1  $\mu\text{m}$  και γίνεται όλο και πιο σημαντική με τη μείωση των μεγεθών των σωματιδίων (Auset and Keller, 2004; Vigneswaran, 2005).

Η μεταφορά των κολλοειδών στα πορώδη μέσα μπορεί να περιγραφεί γενικά από την εξίσωση μεταγωγής - διασποράς (ADE, advection – dispersion equation) (de Marsily, 1986; Molnar et al., 2019; Sen and Khilar 2006; Corapcioglu and Jiang 1993; Loveland et al., 2003; Park et al. 2016). Διάφορες εκφράσεις της εξίσωσης ADE έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μεταφορά των κολλοειδών (Molnar et al., 2015, 2019; Elimelech 1994; Sim and Chrysikopoulos, 1995) (βλ.Κεφ. 1.4.3).

### 1.3.2 Προσρόφηση

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 ονομάζεται *ρόφηση*. Υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι ρόφησης: *προσρόφηση* και *απορρόφηση*. Προσρόφηση (adsorption) είναι η διαδικασία όπου μια διαλυμένη στο νερό ουσία ή ένα

αιωρούμενο σωματίδιο προσκολλάται στην επιφάνεια ενός στερεού (προσροφητή) και απορρόφηση (absorption) είναι η διαδικασία όπου μια διαλυμένη στο νερό ουσία ή ένα αιωρούμενο σωματίδιο διαπερνά την επιφάνεια και εισέρχεται στο εσωτερικό του προσροφητή. Οι διαδικασίες προσρόφησης και απορρόφησης απεικονίζονται στο Σχήμα 1.13. Βάσει των μηχανισμών οι οποίοι λαμβάνουν χώρα, οι διάφορες μορφές προσρόφησης κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες: φυσική προσρόφηση (physical adsorption), χημική προσρόφηση (chemical adsorption) και εναλλαγή ιόντων (ion exchange) (Χρυσικόπουλος, 2018).

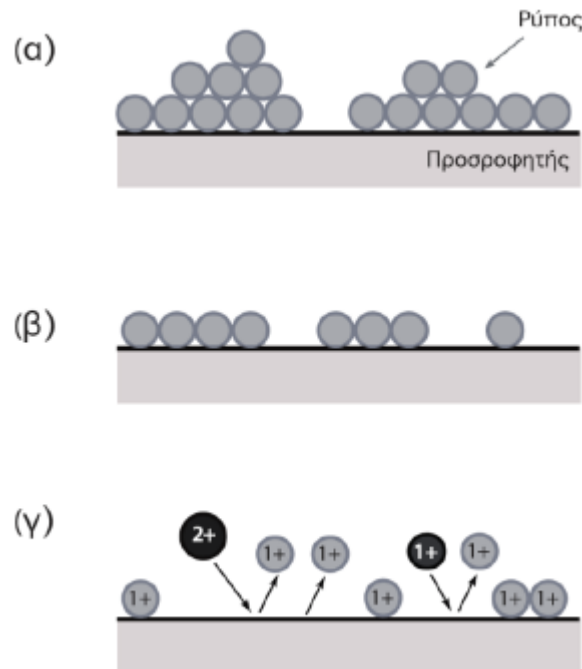


Σχήμα 1.13: Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών (α) προσρόφησης και (β) απορρόφησης (Χρυσικόπουλος, 2018).

Η φυσική προσρόφηση οφείλεται στην επίδραση αδύνατων 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. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.14α, η φυσική προσρόφηση είναι πολυστρωματική, όπου στρώσεις επικαθόνται η μία πάνω στην άλλη. Η φυσική προσρόφηση είναι μη εξειδικευμένη και πλήρως ανατρέψιμη διεργασία. Δηλαδή, οι προσροφημένοι ρύποι επιστρέφουν από τη στερεά φάση ξανά στην υδατική φάση όταν η συγκέντρωσή τους στο νερό μειωθεί. Το φαινόμενο αυτό 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.

Η χημική προσρόφηση οφείλεται σε αρκετά ισχυρές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών προσροφητών, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων. Επομένως, η χημική προσρόφηση είναι χημικά εξειδικευμένη διεργασία όπου οι προσροφώμενοι ρύποι δεν μετακινούνται επάνω στην επιφάνεια των στερεών. Οι ρύποι μπορούν να σχηματίσουν μόνο μια στρώση επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.14β, η χημική προσρόφηση είναι μονοστρωματική. Όταν η επιφάνεια

του προσροφητή καλυφθεί πλήρως, τότε το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά. Η χημική προσρόφηση συνήθως δεν είναι ανατρέψιμη παρά μόνο όταν αυξηθεί η θερμοκρασία της επιφάνειας του προσροφητή.



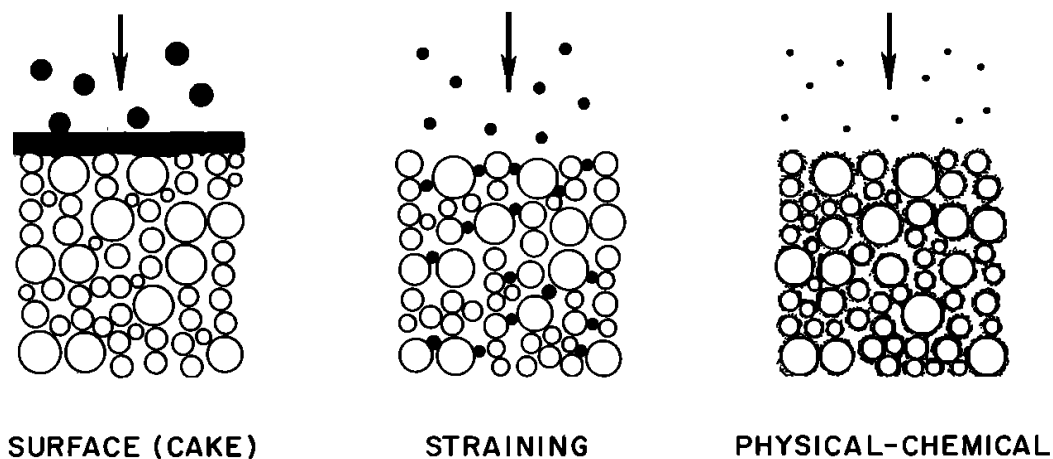
Σχήμα 1.14: Τρεις κατηγορίες προσρόφησης: (α) φυσική προσρόφηση όπου σχηματίζονται πολλαπλές στρώσεις πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή, (β) χημική προσρόφηση όπου σχηματίζεται μόνο μια στρώση ρύπων, και (γ) εναλλαγή ιόντων όπου διάφορα ιόντα εναλλάσσονται με άλλα του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου (Χρυσικόπουλος, 2018).

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 (βλ. Σχήμα 1.14γ). Η εναλλαγή ιόντων βασίζεται σε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που προκύπτουν λόγω του αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ των ρύπων και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή (συλλέκτη). Τα πολυσθενή ιόντα έλκονται περισσότερο παρά 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 στερεών λόγω του ότι γίνεται εναλλαγή ιόντων του ρύπου με άλλα ιόντα που ήδη παρευρίσκονταν στην επιφάνεια των στερεών προσροφητών.

Η συγκέντρωση των προσροφημένων στη στερεά φάση ρύπων,  $c^*$ , 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 δημοσιευτεί αρκετές συσχετίσεις μεταξύ  $c_{eq}$  και  $c^*$  (Goldberg *et al.*, 2007). Τα μαθηματικά μοντέλα αυτά ονομάζονται ισοθερμικές συσχετίσεις γιατί αναφέρονται σε υδατικά διαλύματα τα οποία ευρίσκονται σε σταθερή θερμοκρασία και σε χημική ισορροπία (Χρυσικόπουλος, 2018).

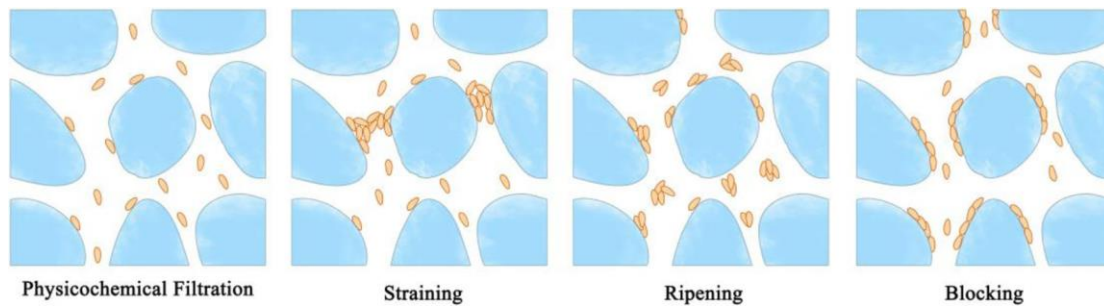
### 1.3.3 Διήθηση (filtration)

Η συγκράτηση των κολλοειδών σε κορεσμένα πορώδη μέσα διέπεται από τρεις κύριους μηχανισμούς απόθεσης: (α) μηχανική διήθηση (επιφάνειας), (β) διήθηση παρεμπόδισης (straining) και (γ) σύνδεση (φυσική-χημική διήθηση) (McDowell-Boyer *et al.*, 1986). Ποσοτικές λεπτομερείς περιγραφές των διάφορων μηχανισμών διήθησης έχουν συζητηθεί σε βιβλιογραφική ανασκόπηση από τους Logan (2001).



Σχήμα 1.15: Μηχανισμοί διήθησης (McDowell-Boyer *et al.*, 1986)

Μηχανική διήθηση. Η μηχανική διήθηση συμβαίνει όταν τα αιωρούμενα σωματίδια στο διάλυμα είναι πάρα πολύ μεγάλα για να εισαχθούν στα κανάλια των πόρων του πορώδους μέσου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.15 και οδηγεί στο σχηματισμό ενός επιφανειακού στρώματος από την πλευρά του κόλπου του λαιμού των πόρων. Δεδομένου ότι το επιφανειακό στρώμα πυκνώνει από την προσθήκη περισσότερων κολλοειδών, η απώλεια υδραυλικής κλίσης κατά μήκος αυτού του στρώματος αυξάνει και η διαπερατότητα μειώνεται, με συνέπεια μια μείωση στο ρυθμό ροής (McDowell-Boyer *et al.*, 1986)



Σχήμα 1.16: Σχηματική απεικόνιση της φυσικοχημικής διήθησης (*physicochemical filtration*), της παρεμποδιζόμενης συγκράτησης (*straining*), της ωρίμανσης (*ripening*) και του αποκλεισμού (*blocking*) (Ma et al., 2018).

Παρεμποδιζόμενη συγκράτηση (*straining*). Η παρεμποδιζόμενη συγκράτηση είναι μια διαδικασία παγίδευσης σωματιδίων που συμβαίνει όταν ο χώρος των πόρων του συλλέκτη είναι πολύ μικρός για να επιτρέψουν στα σωματίδια (κolloειδή ή νανοσωματίδια) να περάσουν (βλ. Σχήμα 1.16) (Bradford et al., 2006; 2013a; Jaisi et al., 2008; Johnson et al., 2007b; Porubcan and Xu, 2011).

Εκτεταμένες μελέτες, ωστόσο, έχουν δείξει ότι το αποτέλεσμα της παρεμποδιζόμενης συγκράτησης είναι ένας σημαντικός μηχανισμός για την εναπόθεση νανοσωματιδίων και κolloειδών σε πορώδη μέσα υπό μη ευνοϊκές συνθήκες προσκόλλησης (El Badawy et al., 2013; Hong et al., 2009; Raychoudhury et al., 2014; Sun et al., 2015a; Wang et al., 2015b).

Επιπλέον, η παρεμποδιζόμενη συγκράτηση δεν είναι καθαρά μια φυσική διαδικασία ως συνάρτηση του «λαιμού» των πόρων και της διαμέτρου των σωματιδίων. Οι παράγοντες της συγκέντρωσης που εισέρχεται (Bradford et al., 2006), η υδροδυναμική (Du et al., 2013) και η ιοντική χημεία (Shen et al., 2008) παρατηρούνται επίσης ότι επηρεάζουν τη δυναμική της παρεμποδιζόμενης συγκράτησης σε πορώδη μέσα. Η παρεμποδιζόμενη συγκράτηση σχετίζεται συνήθως με δύο μηχανισμούς: σφήνωση (*wedging*) και γεφύρωση (*bridging*). Η σφήνωση είναι η συγκράτηση μεγαλύτερων σωματιδίων σε δύο οριοθετημένες επιφάνειες χωρίς παρεμβολή σωματιδίων, ενώ η γεφύρωση αναφέρεται στη διαδικασία πολλαπλών νανοσωματιδίων που φτάνουν ταυτόχρονα και συσσωρεύονται σε μια στένωση των πόρων (Babakhani et al., 2017; Bradford and Torkzaban, 2008; Zhang et al., 2012).

Τα μοντέλα μεταφοράς, που τροποποιούνται ενσωματώνοντας το φαινόμενο της παρεμποδιζόμενης συγκράτησης, μπορούν να παρέχουν πιο ακριβείς αριθμητικές προσομοιώσεις για τη συμπεριφορά διατήρησης νανοσωματιδίων όταν ταιριάζουν σε πειραματικές παρατηρήσεις (Flury and Qiu, 2008; Shen et al., 2008). Επιπλέον, θα πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ της παρεμποδιζόμενης συγκράτησης σε στενούς πόρους σε σχέση με τη σφήνωση στις επαφές κόκκου με κόκκο, έναντι της συγκράτησης στις ανοιχτές επιφάνειες του συλλέκτη όταν εξετάζεται ο ρόλος της παρεμποδιζόμενης συγκράτησης σε σχέση με άλλους μηχανισμούς (π.χ. ετερογένεια επιφανειακού φορτίου και τραχύτητα) (Johnson et al., 2011).

Το κρίσιμο μέγεθος πόρων για τη δημιουργία «παρεμποδιζόμενης συγκράτησης» εξαρτάται από το μέγεθος του κολλοειδούς και την κατανομή του μεγέθους των πόρων του μέσου (McDowell-Boyer *et al.*, 1986; Bradford *et al.*, 2002, 2003). Η παρεμποδιζόμενη συγκράτηση έχει αποδειχθεί να εμφανίζεται στην επιφάνεια του εδάφους ή στο όριο δύο διαφορετικών εδαφικών δομών όπου τα κολλοειδή αντιμετωπίζουν ένα νέο δίκτυο πόρων (Bradford *et al.*, 2003).

#### Σύνδεση-Προσκόλληση (φυσικοχημική διήθηση) (attachment)

Η εναπόθεση νανοσωματιδίων στη στερεά μήτρα σε πορώδη μέσα αναφέρεται γενικά ως προσκόλληση (attachment) και ο αντίθετος μηχανισμός ως αποκόλληση (detachment) (Ma *et al.*, 2018).

Τα κολλοειδή και τα νανοσωματίδια αλληλεπιδρούν με στερεές επιφάνειες πορωδών μέσων με έναν αριθμό μηχανισμών που μπορεί να προκαλέσουν σύνδεση που είναι πρακτικά μη αναστρέψιμη (Babakhani *et al.*, 2017). Με άλλα λόγια, η συγκράτηση διαλυμένης ουσίας που φαίνεται μη αναστρέψιμη σε σύντομες χρονικές κλίμακες μπορεί να θεωρηθεί αναστρέψιμη σε μεγαλύτερες χρονικές κλίμακες υπό τις ίδιες συνθήκες (Limousin *et al.*, 2007), ενώ τα μη αναστρέψιμα συνδεδεμένα κολλοειδή δεν μπορούν να αποκολληθούν, εκτός εάν προκύψει σημαντική φυσική ή χημική διαταραχή στις συνθήκες του συστήματος (Ryan and Elimelech, 1996). Η μη αναστρέψιμη εναπόθεση ή η φυσικοχημική διήθηση περιγράφηκε καλά από τη θεωρία της κολλοειδούς διήθησης (CFT), (βλ. Κεφ. 1.4.3).

Η σύνδεση/προσκόλληση ποσοτικοποιείται με τον συντελεστή αποτελεσματικότητας προσκόλλησης ( $\alpha$ ), που ορίζεται ως το κλάσμα των συγκρούσεων με τις επιφάνειες του συλλέκτη που έχουν ως αποτέλεσμα τη σύνδεση. Η απόδοση προσκόλλησης θεωρείται παραδοσιακά ότι σχετίζεται μόνο με τις ενέργειες κολλοειδούς αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων και συλλεκτών (Elimelech, 1992; Morales *et al.*, 2011). Οι ενέργειες αλληλεπίδρασης περιλαμβάνουν την έλξη van der Waals (VDW), την ενέργεια διπλού στρώματος (Double Layer, DL) και την απώθηση μικρής εμβέλειας (π.χ. ενυδάτωση, στερική απώθηση), που περιγράφονται από την εκτεταμένη θεωρία Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (XDLVO) (Grasso *et al.*, 2002; Verwey & Overbeek, 1948; Shen *et al.*, 2020).

Με βάση τη θεωρία DLVO (βλ. Κεφ. 1.4.2), η προσκόλληση νανοσωματιδίων στα πρωτεύοντα ελάχιστα θεωρείται γενικά μη αναστρέψιμη με βάση τη μείωση της ισχύος του ηλεκτρολύτη διαλύματος λόγω της αύξησης του βάθους του ενεργειακού φράγματος, πράγμα που σημαίνει ότι ένα σωματίδιο χρειάζεται να ξεπεράσει μεγαλύτερες ελκυστικές ενέργειες για να αποσπαστεί από τα πρωτεύοντα ελάχιστα (Ma *et al.*, 2018). Οι αυξανόμενες πειραματικές παρατηρήσεις, ωστόσο, υποδηλώνουν ότι τα κολλοειδή που συνδέονται στα πρωτεύοντα ελάχιστα μπορούν επίσης να αποκολληθούν με τη μείωση της συγκέντρωσης ηλεκτρολυτών (Molnar *et al.*, 2015; Shen *et al.*, 2014; Tosco *et al.*, 2009; Yi and Chen, 2013). Η προσκόλληση νανοσωματιδίων από επιφάνειες συλλέκτη μπορεί να συμβεί λόγω αλλαγής στη χημεία του διαλύματος ή/και διαταραχής στην υδροδυναμική στο σύστημα (Bergendahl and Grasso, 1999; Li *et al.*, 2017; Wang *et al.* 2016a). Αν και η σημασία της χημείας των διαλυμάτων για την εναπόθεση νανοσωματιδίων έχει αναγνωριστεί ευρέως, αρκετές θεωρητικές μελέτες έχουν προτείνει ότι η ετερογένεια της επιφάνειας παίζει επίσης κρίσιμο ρόλο στην

αποκόλληση των νανοσωματιδίων από τα πρωτεύοντα ελάχιστα μειώνοντας την ισχύ του ηλεκτρολύτη (Pazmino *et al.* 2014, Shen *et al.* 2012; Wang *et al.* 2016a).

Πιο συγκεκριμένα, όταν η κολλοειδής σύνδεση με τη στερεά επιφάνεια δεν είναι αρκετά ισχυρή ώστε να συγκρατηθεί μόνιμα, τα σωματίδια μπορεί να υποβληθούν σε αναστρέψιμη εναπόθεση και ως εκ τούτου να αποκολληθούν (Babakhani *et al.*, 2017). Τα σωματίδια μπορούν να κρατηθούν προσωρινά όταν παγιδεύονται σε ένα ρηχό δευτεροταγές ελάχιστο DLVO (Phenrat *et al.*, 2009; 2010b) ή όπως βρέθηκε πρόσφατα ακόμη και σε ένα ρηχό πρωτοταγές ελάχιστο που προκύπτει από ετερογένειες επιφανειών νανοκλίμακας (Torkzaban and Bradford 2016; Wang *et al.*, 2016b) ή συγκρατούνται στην επιφάνεια από υδροδυναμικές δυνάμεις. Ανάλογα με το πόσο γρήγορη είναι η διάχυση του υλικού, η διαδικασία προσκόλλησης-αποκόλλησης μπορεί να θεωρηθεί με τη μορφή είτε γρήγορων εμπρός-πίσω αλληλεπιδράσεων σωματιδίων, είτε διακριτής συγκράτησης-εκ νέου εγκλωβισμού των σωματιδίων (Saiers *et al.*, 1994; Landkammer *et al.*, 2013; Johnson *et al.*, 2007a). Με άλλα λόγια, εάν η αποκόλληση σωματιδίων είναι τόσο γρήγορη που το καθαρό αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων των σωματιδίων με τη στερεά επιφάνεια κυριαρχείται από την προσκόλληση, μόνο η προσκόλληση μπορεί να γίνει επιτέλους αντιληπτή. Από την άλλη πλευρά, εάν ο ρυθμός αποκόλλησης είναι χαμηλός, για παράδειγμα σε καθεστώς αργής διάχυσης που αντιμετωπίζονται από μεγαλύτερα ( $> 1 \mu\text{m}$ ) μεγέθη κολλοειδών/συσσωματωμάτων, τότε τα σωματίδια μπορούν πρώτα να εναποτεθούν και στη συνέχεια να αποκολληθούν εγκαίρως. Αυτή η περίπτωση ονομάζεται συνήθως «επανεγκλωβισμός» («re-entrainment») (Babakhani *et al.*, 2017).

#### 1.3.4 Αποκλεισμός και ωρίμανση (blocking and ripening)

Ο αποκλεισμός και η ωρίμανση έχουν αποδειχθεί ως σημαντικές διεργασίες που μπορούν να αποτρέψουν ή να επιταχύνουν την επακόλουθη εναπόθεση νανοσωματιδίων/κολλοειδών στις επιφάνειες του συλλέκτη σε πορώδη μέσα, αντίστοιχα. Επειδή η επιφάνεια του πορώδους μέσου μπορεί να έχει περιορισμένη ικανότητα προσκόλλησης σωματιδίων, με την αυξανόμενη συσσώρευση νανοσωματιδίων στις επιφάνειες του συλλέκτη, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των εναποτιθέμενων και των εισερχόμενων νανοσωματιδίων/κολλοειδών μπορεί να μειώσουν τις διαθέσιμες επιφανειακές θέσεις για την προσκόλληση των επόμενων νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα τον λεγόμενο αποκλεισμό (Camesano *et al.*, 1999; Nascimento *et al.*, 2006). Η διαδικασία του αποκλεισμού δίνει ένα σταδιακά αυξανόμενο «πλατό» της καμπύλης συγκέντρωσης (Breakthrough Curve, BTC) λόγω μείωσης του ρυθμού εναπόθεσης με την αύξηση της ποσότητας των προσκολλημένων σωματιδίων (Saiers *et al.*, 1994). Κατά το αρχικό στάδιο της κολλοειδούς προσκόλλησης, τα προσκολλημένα νανοσωματίδια στις επιφάνειες του συλλέκτη είναι αραιά κατανεμημένα και ουσιαστικά δεν επηρεάζουν την περαιτέρω προσκόλληση των εισερχόμενων νανοσωματιδίων από το κύριο διάλυμα. Ωστόσο, σε μεταγενέστερο στάδιο της απόθεσης, τα αποτιθέμενα σωματίδια μπορούν να λειτουργήσουν ως πρόσθετοι συλλέκτες σχηματίζοντας πολλαπλά στρώματα για την προσκόλληση των εισερχόμενων σωματιδίων, γνωστό ως ωρίμανση (Camesano *et al.*, 1999; Nascimento *et al.*, 2006). Το φαινόμενο του αποκλεισμού έχει παρατηρηθεί για πολλούς τύπους



νανοσωματιδίων, όπως τα νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  (Lv et al., 2016), τα νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs) (Braun et al., 2015) τα νανοσωματίδια οξειδίου του γραφενίου (GO NPs) (Sun et al., 2015a) κ.ά.

Η ωρίμανση είναι το αντίθετο του μηχανισμού του αποκλεισμού, δηλαδή, μια σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων στην εκροή και μια σταδιακή αύξηση του ρυθμού προσκόλλησης με την πάροδο του χρόνου παρατηρείται στη διαδικασία του αποκλεισμού, ενώ μια προοδευτική αύξηση της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων στην εκροή και παρατηρείται μείωση του ρυθμού προσκόλλησης με την πάροδο του χρόνου στη διαδικασία ωρίμανσης (Camesano et al. 1999; Nascimento et al. 2006; Liang et al. 2013; Lu et al. 2013a). Η διαδικασία της ωρίμανσης λαμβάνει χώρα, όταν οι αλληλεπιδράσεις σωματιδίου-σωματιδίου στην επιφάνεια του πορώδους μέσου είναι ισχυρότερες από τις αλληλεπιδράσεις σωματιδίου-επιφάνειας. Σε αυτή την περίπτωση, τα προσκολλημένα σωματίδια θα λειτουργήσουν ως πρόσθετοι συλλέκτες για την προσάρτηση σωματιδίων που κινούνται σε πορώδη μέσα με αποτέλεσμα τη συσσώρευση σωματιδίων πολλαπλών στρώσεων στην επιφάνεια του πορώδους μέσου (βλ. Σχήμα 1.8)(Liu et al., 2020). Σε αντίθεση με τον αποκλεισμό, η ωρίμανση είναι ένα φαινόμενο κατά το οποίο οι ρυθμοί εναπόθεσης αυξάνονται με το χρόνο και ως αποτέλεσμα το πλάτος της καμπύλης συγκέντρωσης (BTC) κατεβαίνει σταδιακά (Bradford and Torkzaban, 2008). Το φαινόμενο της ωρίμανσης έχει παρατηρηθεί για πολλούς τύπους νανοσωματιδίων, όπως τα νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  (Chen et al., 2012), τα νανοσωματίδια οξειδίου του γραφενίου (GO NPs) (Lanphere et al., 2014),  $\text{nCeO}_2$  (Lv et al., 2014) κ.ά.

Αν και ο αποκλεισμός και η ωρίμανση είναι δύο αντίθετες διαδικασίες, η εμφάνιση και των δύο φαινομένων μπορεί να συμβεί ταυτόχρονα σε ένα σύστημα λόγω ετερογένειας σε πορώδη μέσα (Babakhani et al., 2017; Camesano et al., 1999; Nascimento et al., 2006). Επιπλέον, έχει επίσης αναφερθεί ότι ο αποκλεισμός μπορεί να μεταβεί στην ωρίμανση υπό ορισμένες συνθήκες (δηλαδή, με αυξανόμενη ισχύ ηλεκτρολυτών) (Afrooz et al., 2016; Chen et al., 2011). Αντίστοιχα, η μετάβαση από την ωρίμανση στον αποκλεισμό θεωρήθηκε επίσης ότι συμβαίνει με τη μείωση της συγκέντρωσης ηλεκτρολυτών σε πορώδη μέσα (Chen et al. 2012; Liu et al., 1995; Wang et al., 2015a). Η μετατόπιση της συμπεριφοράς της μεταφοράς από τον αποκλεισμό στην ωρίμανση δείχνει ότι υπάρχουν χρονικές διακυμάνσεις στον ρυθμό εναπόθεσης νανοσωματιδίων. Η μετάβαση μεταξύ αποκλεισμού και ωρίμανσης είναι ζωτικής σημασίας, επειδή μπορεί να αλλάξει την κυριαρχία άλλων υποκείμενων φαινομένων μεταφοράς και έτσι να παρέχει πληροφορίες για το ρόλο κάθε μεμονωμένου φαινομένου όταν αυτές οι δύο συμπεριφορές συμβαίνουν μαζί με άλλους μηχανισμούς μεταφοράς (όπως για παράδειγμα, την παρεμποδιζόμενη συγκράτηση).

### 1.3.5 Συσσωμάτωση (aggregation)

Η συσσωμάτωση είναι μια σημαντική διαδικασία που συμβαίνει μεταξύ των σωματιδίων στην υδατική φάση και στην προσκολλημένη φάση (βλ. Σχήμα 1.8). Οι κύριοι μηχανισμοί που σχετίζονται με τη συσσωμάτωση σωματιδίων στην υδατική φάση περιλαμβάνουν την περικινητική συσσωμάτωση, την ορθοκινητική συσσωμάτωση και τη διαφορική καθίζηση

(*Babakhani et al., 2017; Babakhani et al., 2018*). Η περικινητική συσσωμάτωση περιλαμβάνει συγκρούσεις μεταξύ σωματιδίων που προκύπτουν από την κίνηση Brown των σωματιδίων. Η ορθοκινητική συσσωμάτωση περιλαμβάνει συγκρούσεις μεταξύ σωματιδίων που προκαλούνται από οποιαδήποτε κίνηση ή ροή σε ένα ρευστό που μπορεί να προκαλέσει διατμητική τάση. Η διαφορική καθίζηση συμβαίνει όταν τα μεγέθη των σωματιδίων είναι τόσο διαφορετικά που τα μεγαλύτερα σωματίδια καθιζάνουν γρηγορότερα από τα μικρότερα και συγκρούονται με αυτά στη διαδρομή τους (*Babakhani et al., 2017*). Το μοντέλο Smoluchowski εξετάζει την υπέρθεση αυτών των τριών μηχανισμών για την προσομοίωση της συσσωμάτωσης σωματιδίων σε στατικό περιβάλλον υδατικής φάσης (*Quik et al., 2014; Raychoudhury et al., 2012; Taghavy et al., 2015*). Η συσσωμάτωση των σωματιδίων υπόκειται στις φυσικοχημικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων (π.χ. μέγεθος σωματιδίων, χαρακτηριστικά επιφάνειας και χημική σύσταση) και παραμέτρους της χημείας του υγρού (π.χ. pH, ιοντική ισχύς και περιεκτικότητα σε οργανική ύλη) (*Sygouni and Chrysikopoulos, 2015; Bouchard et al., 2012; Meng et al., 2013; Raychoudhury, et al., 2012; Zhou et al., 2012; Zhou and Keller, 2010*). Η συσσωμάτωση των σωματιδίων είναι σημαντική για τη συμπεριφορά της μεταφοράς των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα, επειδή οδηγεί σε αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Η αύξηση του μεγέθους μπορεί να μειώσει τη συχνότητα των συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων και της πορώδους επιφάνειας του μέσου (*Li και Logan, 1997; Lin and Wiesner, 2012*). Σε αυτή την περίπτωση, η συσσωμάτωση ευνοεί τη μεταφορά σωματιδίων. Ωστόσο, η συσσωμάτωση σωματιδίων σε αρκετά μεγάλα συσσωματώματα μπορεί να αυξήσει την εναπόθεση σε πορώδη μέσα λόγω της αυξημένης βαρυτικής καθίζησης ή της φυσικής παρεμποδιζόμενης συγκράτησης (*Kim et al., 2012; Phenrat et al., 2010c*). Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων των σωματιδίων κατά τη μεταφορά τους σε πορώδη μέσα και επομένως η μη ευνοϊκή (unfavorable) μεταφορά έχουν αποδειχθεί πειραματικά από πολλές μελέτες για νανοσωματίδια, όπως π.χ. τα νανοσωματίδια Ag (*Neukum et al., 2014*), GO (*He et al., 2015*),  $\text{TiO}_2$  (*Sygouni and Chrysikopoulos, 2015*).

#### 1.4 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΥ ΔΙΕΠΟΥΝ ΤΗΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΠΕΛΕΥΘΕΡΩΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

Υπάρχουν αρκετές διεργασίες που είναι υπεύθυνες για την εναπόθεση και την απελευθέρωση νανοσωματιδίων και κολλοειδών στα πορώδη μέσα (*Bradford et al., 2006; Johnson et al., 2007b*).

Η συμπεριφορά εναπόθεσης νανοσωματιδίων και κολλοειδών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις αλληλεπιδράσεις σωματιδίου-επιφάνειας, οι οποίες μπορούν να περιγραφούν από την κλασική θεωρία DLVO των κολλοειδών δυνάμεων, συμπεριλαμβανομένων των αλληλεπιδράσεων van der Waals (vdW) και ηλεκτροστατικής διπλής στιβάδας (EDL), και αλληλεπιδράσεις μη DLVO, όπως στερικές αλληλεπιδράσεις, δυνάμεις ενυδάτωσης, μαγνητικές δυνάμεις και γεφυρωτική έλξη. Ένα αντίβαρο όλων αυτών των αλληλεπιδράσεων θεωρείται ότι διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στον προσδιορισμό της δυνατότητας προσκόλλησης

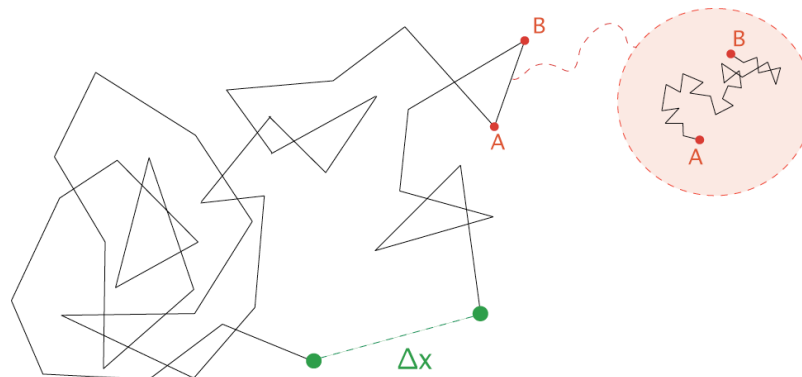
νανοσωματιδίων σε τυπικές διεπαφές, καθώς και στη σταθερότητα των κολλοειδών νανοσωματιδίων και στις ιδιότητες διάχυσης τους (Ma et al., 2018).

Κατ' αρχήν, η θεωρία Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) είναι ευρέως αποδεκτή στην περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ κολλοειδών και κόκκων του εδάφους (Derjaguin and Landau, 1941; Muller, 1994). Επίσης, η θεωρία της κολλοειδούς διήθησης (Colloid Filtration Theory, CFT) που αναπτύχθηκε από τους Yao, Habibian και O'Melia (1971) είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο πλαίσιο για την ποσοτικοποίηση της εναπόθεσης σωματιδίων συμπεριλαμβανομένων των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα (Babakhani et al., 2017).

#### 1.4.1 Δυνάμεις μεταξύ κολλοειδών και νανοσωματιδίων

Τα κολλοειδή συνήθως είναι φορτισμένα με αρνητικό φορτίο, με αποτέλεσμα να απωθούνται μεταξύ τους. Η αντίσταση των κολλοειδών στη συσσωμάτωση ορίζει τη σταθερότητα τους. Αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων για να μπορέσουν να πλησιάσουν μεταξύ τους, με την υπερνίκηση των απωστικών δυνάμεων από τις ελκτικές δυνάμεις van der Waals, επιτυγχάνεται με τη διαδικασία της κροκίδωσης. Η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων γίνεται με προσθήκη αλάτων του τρισθενούς σιδήρου και τρισθενούς αργιλίου, ή διάφορα πολυμερή τα οποία ονομάζουμε κροκιδωτικά (coagulants). Ταχεία ανάδευση του νερού επιτυγχάνει ομοιόμορφη μείξη των κροκιδωτικών και τη δημιουργία μικρών συσσωματωμάτων τα οποία ονομάζονται κροκίδες (Χρυσικόπουλος, 2018).

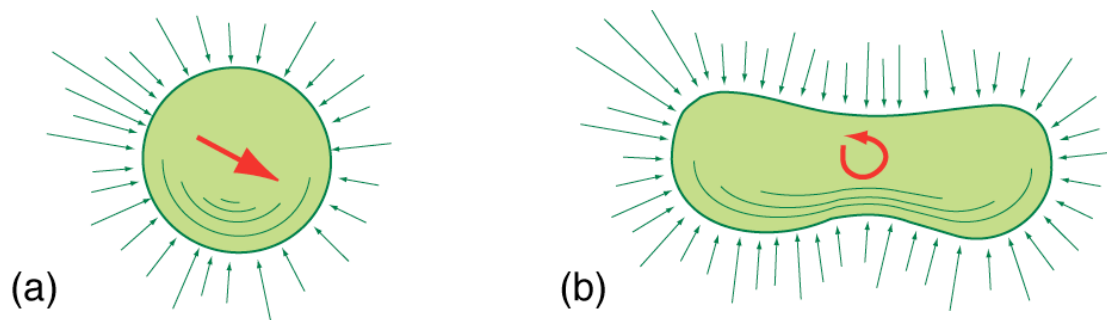
Οι δυνάμεις που επιδρούν μεταξύ των κολλοειδών είναι δυνάμεις ηλεκτροστατικού τύπου, van der Waals, και θερμικής κίνησης Brown. Οι δυνάμεις βαρύτητας είναι πολύ μικρές, γιατί η μάζα των κολλοειδών σωματιδίων είναι πολύ μικρή, και δεν υπολογίζονται.



Σχήμα 1.17: Θερμική κίνηση Brown ενός αιωρούμενου στο νερό κολλοειδούς σωματιδίου. Απεικονίζονται τα διαδοχικά βήματα του σωματιδίου μετά από κάθε ένα χρονικό διάστημα  $\Delta t$ , καθώς επίσης και η συνολική μετατόπιση του σωματιδίου,  $\Delta x$ , μετά από πολλαπλούς βηματισμούς. Κάθε βήμα χρονικού διαστήματος  $\Delta t$ , για παράδειγμα το βήμα από το σημείο A στο σημείο B, αποτελείται από μια σειρά άτακτων μικρότερων βημάτων τα οποία πραγματοποιούνται σε μικρότερα χρονικά διαστήματα  $\Delta t'$  (δηλαδή  $\Delta t \gg \Delta t'$ ). Επομένως όσο πιο μικρή είναι η χρονική κλίμακα τόσο λεπτομερέστερα απεικονίζεται η τυχαία θερμική κίνηση του σωματιδίου  $\Delta t'$  (δηλαδή  $\Delta t \gg \Delta t'$ ).

Οι δυνάμεις θερμικής κίνησης Brown οφείλονται στις τυχαίες συγκρούσεις των μορίων του μέσου διασποράς (π.χ. νερό) με το αιωρούμενο κολλοειδές σωματίδιο. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.17, οι κινήσεις του κολλοειδούς είναι άτακτες (zig-zag) και οι δυνάμεις που ασκούνται πάνω στην επιφάνεια του κολλοειδούς είναι ανάλογες της συχνότητας των συγκρούσεων και της ταχύτητας των συγκρουόμενων μορίων του μέσου διασποράς (Παναγιώτου, 1998).

Όσο πιο πυκνό είναι το μέσο διασποράς τόσο πιο συχνές είναι οι συγκρούσεις. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι αλληπάλληλες συγκρούσεις των μορίων του μέσου διασποράς στην επιφάνεια του κολλοειδούς ασκούν ανά πάσα στιγμή πολλαπλές δυνάμεις οι οποίες δεν είναι εξισορροπημένες. Η συνισταμένη δύναμη μεταβάλλεται τυχαία και απρόβλεπτα γιατί παρόλο που η μέση πυκνότητα ενός υγρού μέσου διασποράς παραμένει σταθερά, σε μικροσκοπική κλίμακα διαρκώς μεταβάλλεται, οδηγώντας το αιωρούμενο σωματίδιο σε άτακτες κινήσεις. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.18, η συνισταμένη δύναμη οδηγεί ένα σφαιρικό σωματίδιο σε μια απλή μεταφορά εντός του μέσου διασποράς και ένα επιμήκες (μη σφαιρικό) σωματίδιο σε συνδυασμό μεταφοράς με περιστροφική κίνηση.



Σχήμα 1.18: Συνισταμένη δύναμη από τις συγκρούσεις των μορίων στην επιφάνεια (α) σφαιρικού σωματιδίου οδηγεί σε γραμμική μεταφορά του σωματιδίου και (β) επιμήκους σωματιδίου οδηγεί σε μεταφορά με περιστροφή του σωματιδίου (Χρυσικόπουλος, 2018).

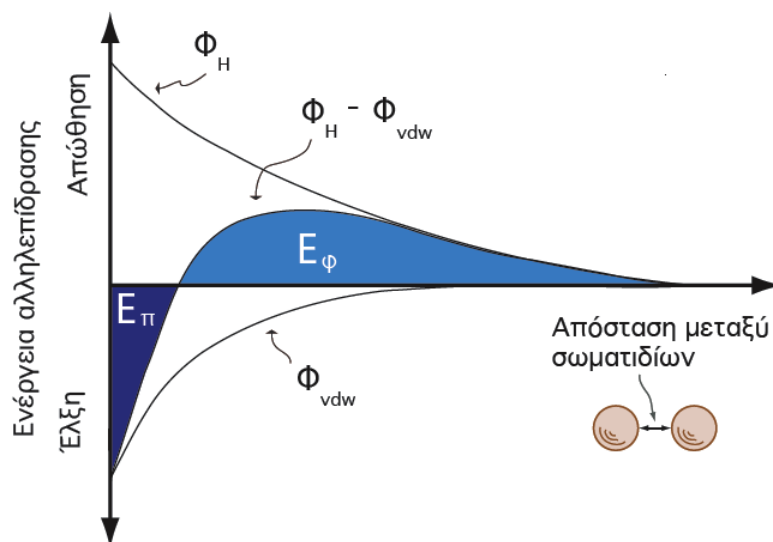
Οι δυνάμεις van der Waals είναι ένας γενικός όρος ο οποίος περιλαμβάνει τις ασθενείς ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις: (α) διπόλου-διπόλου, (β) διπόλου εξ επαγωγής και (γ) London. Οι δυνάμεις αυτές φέρουν το όνομα του Ολλανδού φυσικού J.D. van der Waals (1837-1923) ο οποίος τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 1910, γιατί εξήγησε τις αποκλίσεις των πραγματικών αερίων από τη συμπεριφορά των ιδανικών αερίων εξαιτίας των διαμοριακών δυνάμεων και διατύπωσε την καταστατική εξίσωση των μη ιδανικών αερίων. Οι ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου προκύπτουν από την τάση των πολικών μορίων (μόρια με ανομοιόμορφη κατανομή φορτίου) να ευθυγραμμίζονται έτσι ώστε το θετικό άκρο ενός μορίου να είναι κοντά στο αρνητικό άκρο ενός άλλου μορίου. Οι ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις διπόλου εξ επαγωγής προκύπτουν όταν το ηλεκτρικό πεδίο ενός διπόλου επιδρά σ' ένα δεύτερο γειτονικό άτομο με αποτέλεσμα να προκαλέσει πόλωση από επαγωγή. Οι

ασθενείς δυνάμεις London, που είναι γνωστές και ως δυνάμεις διασποράς, προκύπτουν από τα στιγμιαία δίπολα που δημιουργούνται σε όλα τα μόρια λόγω της κίνησης των ηλεκτρονίων γύρω από τους πυρήνες με αποτέλεσμα τη στιγμιαία ανομοιόμορφη κατανομή φορτίου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι δεσμοί Van der Waals καθορίζουν αν μια ουσία θα είναι υγρή ή αέρια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εάν μια ουσία που αποτελείται από πολικά μόρια αναμένεται να είναι υγρή (π.χ.  $H_2O$ ) ενώ μια ουσία που αποτελείται από μη πολικά μόρια να είναι αέρια (π.χ.  $H_2$ ) (Χρυσικόπουλος, 2018).

#### 1.4.2 Θεωρία DLVO

Η θεωρία DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) (Derjaguin και Landau, 1941; Verwey, 1947) έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για να περιγράψει τις αλληλεπιδράσεις και τη σταθερότητα των κolloειδών.

Σύμφωνα με την θεωρία DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey και Overbeek), οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των κolloειδών σωματιδίων είναι δυνάμεις ηλεκτροστατικής άπωσης και δυνάμεις έλξης van der Waals, όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 1.19 (Weber, 1972).



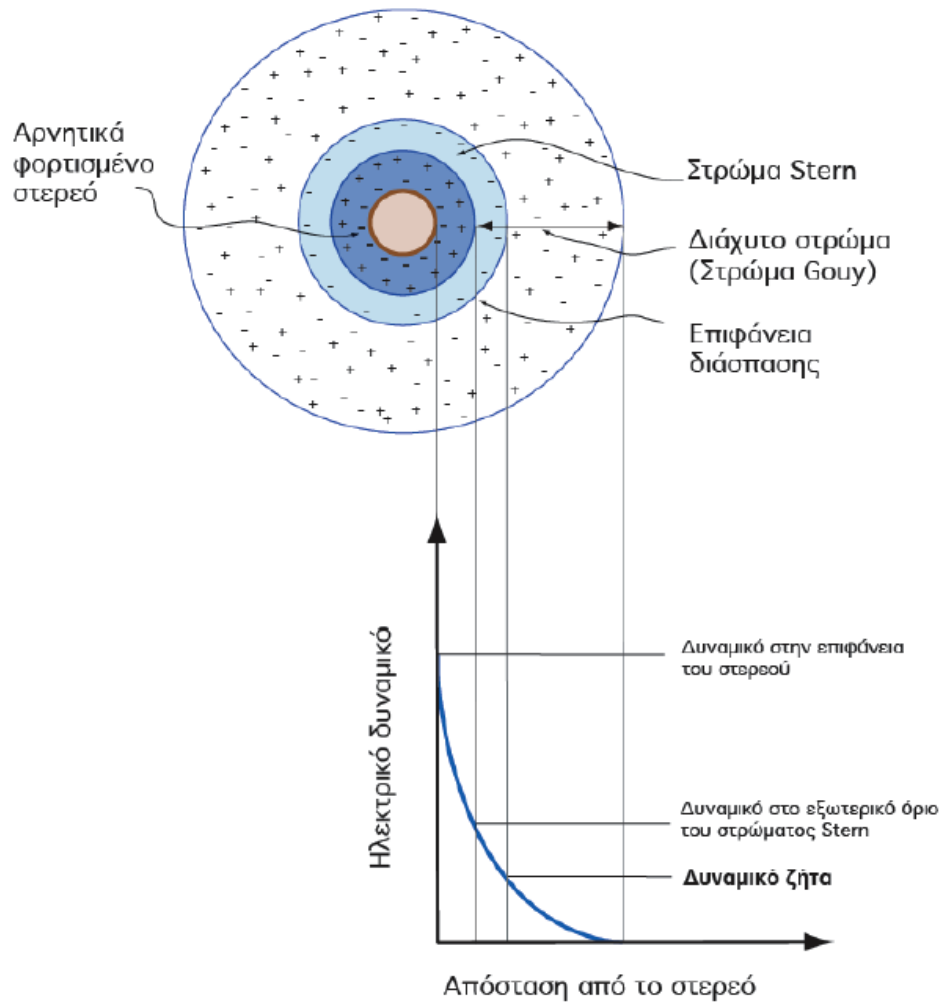
Σχήμα 1.19: Σχηματική παράσταση ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων εξαιτίας απωστικών και ελκτικών δυνάμεων ( $\Phi_H$  είναι η ενέργεια της ηλεκτροστατικής άπωσης και  $\Phi_{vdw}$  είναι η ενέργεια εξαιτίας των ελκτικών δυνάμεων van der Waals) (Χρυσικόπουλος, 2018).

Στο διάγραμμα της ενεργειακής αλληλεπίδρασης δύο σωματιδίων σε συνάρτηση της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων, φαίνεται ότι η αντίσταση των κolloειδών στη συσσωμάτωση ορίζεται από το ύψος του ενεργειακού φράγματος,  $E_\phi$ . Εάν η κινητική ενέργεια των σωματιδίων είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να ξεπεραστεί το ενεργειακό φράγμα και να ελαττωθεί η απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων στα όρια της ενεργειακής παγίδας,  $E_\pi$ , τότε είναι δυνατή η συσσωμάτωση των σωματιδίων.

Σε φυσικά νερά τα κολλοειδή σωματίδια είναι αρνητικά φορτισμένα και η επιφάνεια τους έλκει διάφορα θετικά ιόντα, που σχηματίζουν ένα στρώμα θετικών ιόντων, το οποίο ονομάζεται στοιβάδα ή στρώμα Stern. Μια δεύτερη στοιβάδα ιόντων, το διάχυτο στρώμα ή στρώμα Gouy, περιβάλλει τη στοιβάδα Stern. Το διάχυτο στρώμα αποτελείται από δύο μέρη: το εσωτερικό και το εξωτερικό. Το εσωτερικό μέρος είναι ισχυρά συνδεδεμένο με το ηλεκτρικό πεδίο του κολλοειδούς σωματιδίου. Το εξωτερικό μέρος είναι ασθενέστερα συνδεδεμένο με το κολλοειδές σωματίδιο και συνήθως δεν συμπαράσύρεται μαζί με τις κινήσεις του σωματιδίου στο νερό. Το όριο μεταξύ του εσωτερικού και εξωτερικού μέρους του διάχυτου στρώματος ορίζεται από την επιφάνεια διάσπασης, της οποίας το ηλεκτρικό δυναμικό ονομάζεται *δυναμικό ζήτα*. Στο Σχήμα 1.20 απεικονίζεται ένα αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο, το στρώμα Stern, το διάχυτο στρώμα, και ένα διάγραμμα ηλεκτρικού δυναμικού σε συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια του στερεού.

Η θεωρία DLVO υποστηρίζει την ύπαρξη δύο στοιβάδων (Stern και διάχυτο στρώμα), δηλαδή ένα διπλό στρώμα περιβάλλει τα αιωρούμενα κολλοειδή σωματίδια. Επίσης, η θεωρία DLVO αποδεικνύει ότι τα εξωτερικά όρια του κολλοειδούς σωματιδίου είναι στην επιφάνεια διάσπασης με ένα καθαρό αρνητικό φορτίο, το δυναμικό ζήτα.

Τα κροκιδωτικά εξουδετερώνουν τα φορτία στο διάχυτο στρώμα με αποτέλεσμα την μείωση του πάχους του διπλού στρώματος. Ως εκ τούτου, τα κολλοειδή σωματίδια έχουν τη δυνατότητα να πλησιάζουν μεταξύ τους περισσότερο. Επίσης, είναι δυνατόν τα κροκιδωτικά να προσροφηθούν στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του κολλοειδούς και να εξουδετερώσουν το φορτίο της επιφάνειας. Έτσι, τα κολλοειδή σωματίδια δεν απωθούνται από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις και μπορούν να ελαττώσουν την απόσταση μεταξύ τους στα όρια της ενεργειακής παγίδας, όπου είναι δυνατή η συσσωμάτωσή τους.



Σχήμα 1.20: Σχηματική παράσταση κολλοειδούς σωματιδίου με το διπλό στρώμα και το δυναμικό ζήτα (Χρυσικόπουλος, 2018).

Το δυναμικό ζήτα,  $\zeta$  [volts] μπορεί να υπολογιστεί στο εργαστήριο με το zetameter, ένα όργανο το οποίο μετατρέπει την ηλεκτροφορητική κινητικότητα (*electrophoretic mobility*),  $U_E$  [ $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ], σε δυναμικό ζήτα χρησιμοποιώντας την εξίσωση Smoluchowski ως εξής (Giese and van Oss, 2002):

$$\zeta = \frac{4\pi\mu_w}{\varepsilon} U_E \quad (1.1)$$

όπου  $\varepsilon$  [ $\text{C}^2/\text{J}\cdot\text{m} = \text{C}/\text{V}\cdot\text{m}$ ] είναι η διηλεκτρική σταθερά (dielectric constant) του υγρού. Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα αντιπροσωπεύει το λόγο της ταχύτητας,  $v$  (m/s), του αιωρούμενου σωματιδίου ως προς την ένταση,  $E_e$  [V/m], του ηλεκτρικού πεδίου (Syngouna and Chrysikopoulos, 2010):

$$U_E = \frac{v}{E_e} \quad (1.2)$$

Το επιφανειακό δυναμικό,  $\Psi$  [volts], αιωρούμενων σωματιδίων με  $\zeta < 60$  mV υπολογίζεται βάσει μετρήσεων του δυναμικού ζήτα ως εξής (van Oss et al., 1990):

$$\Psi = \zeta \left( 1 + \frac{z}{r_p} \right) e^{\kappa z} \quad (1.3)$$

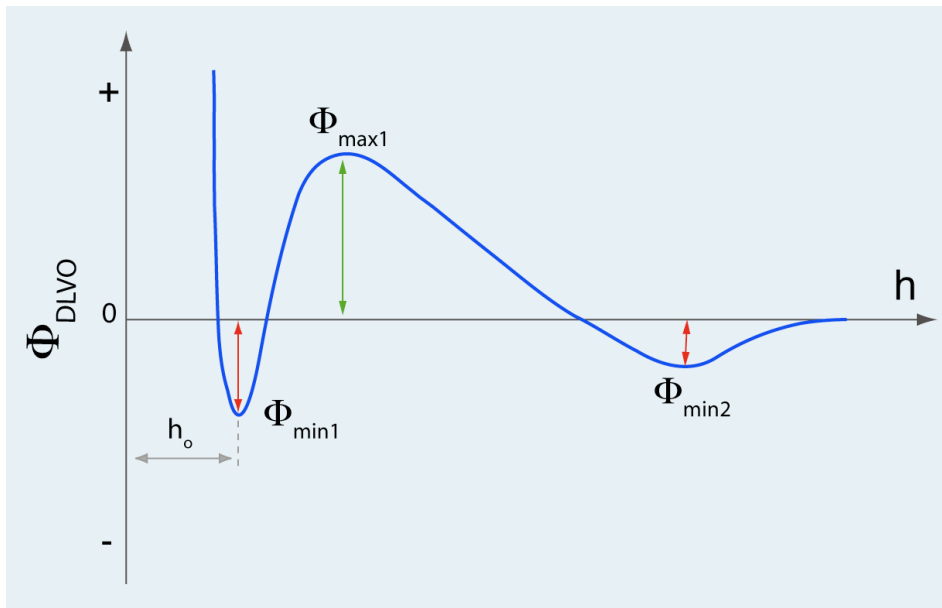
όπου  $r_p$  [Å] είναι η υδροδυναμική ακτίνα των αιωρούμενων σωματιδίων,  $z \approx 3-5$  Å είναι η απόσταση μεταξύ του φορτισμένου σωματιδίου και της επιφάνειας διάσπασης (slipping plane) και  $\kappa^{-1}$  [Å] είναι το πάχος του διπλού στρώματος, το οποίο δίνεται από τη σχέση (Gouy 1910; Ruckenstein and Prieve, 1976):

$$\kappa^{-1} = 10^{10} \left[ \frac{2I_s N_A 1000 e^2}{\epsilon_r \epsilon_o k_B T} \right]^{-1/2} \quad (1.4)$$

όπου  $I_s$  [mol/L] είναι η ιοντική ισχύς,  $N_A = 6,0221367 \times 10^{23}$  /mol είναι ο αριθμός Avogadro,  $e_c = -1,60219 \times 10^{-19}$  C είναι το φορτίο ηλεκτρονίου,  $k_B = 1,38066 \times 10^{-23}$  J/K είναι η σταθερά Boltzmann,  $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_o$  (αδιάστατη) είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά,  $\epsilon_o \approx 8,854 \times 10^{-12}$  C<sup>2</sup>/J·m είναι η διηλεκτρική σταθερά για το κενό,  $T$  [K=273+°C] είναι η θερμοκρασία, η σταθερά  $10^{10}$  [Å/m] είναι για μετατροπή μονάδων και η σταθερά 1000 [L/m<sup>3</sup>] είναι επίσης για μετατροπή μονάδων.

Σύμφωνα με τη θεωρία DLVO, η συνολική ενέργεια του διεπιφανειακού δυναμικού (interface potential energy) μεταξύ ενός αιωρούμενου σφαιρικού σωματιδίου και μιας επίπεδης επιφάνειας σε απόσταση  $h$  [m], ή αντίστοιχα μεταξύ δύο αιωρούμενων σφαιρικών σωματιδίων σε απόσταση  $h$  [m], ισούται με το άθροισμα των ενεργειών των διεπιφανειακών δυναμικών van der Waals,  $\Phi_{vdw}$ , διπλού στρώματος (double layer),  $\Phi_{dl}$  και Born,  $\Phi_{Born}$  (Loveland et al., 1996):

$$\Phi_{DLVO}(h) = \Phi_{vdw}(h) + \Phi_{dl}(h) + \Phi_{Born}(h) \quad (1.5)$$



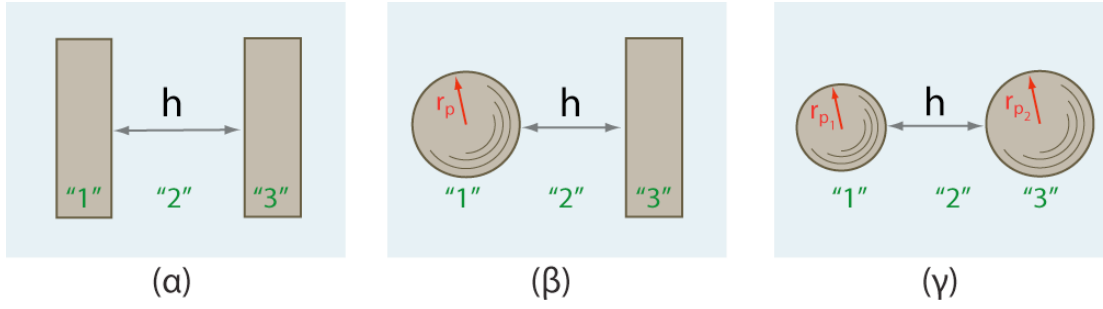
Σχήμα 1.21: Σχεδιάγραμμα της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο σωματιδίων συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων. Επίσης, απεικονίζεται το 4<sup>ο</sup> πρωτοταγές ελάχιστο,  $\Phi_{min1} < 0$ , το ενεργειακό φράγμα,  $\Phi_{max1} > 0$ , το δευτεροταγές ελάχιστο,  $\Phi_{min2} < 0$ , και το σημείο ελάχιστης απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων,  $h = h_o$  (σημείο “επαφής”) (Χρυσικόπουλος, 2018).



Όπως απεικονίζεται στο *Σχήμα 1.21*, μια τυπική καμπύλη του συνολικού διεπιφανειακού δυναμικού  $\Phi_{DLVO}$  μεταξύ δύο αιωρούμενων στο νερό σωματιδίων, συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων, χαρακτηρίζεται από το πρωτοταγές ελάχιστο (*primary minimum, deep energy well*),  $\Phi_{min1}$ , το οποίο εμφανίζεται σε μικρές αποστάσεις διαχωρισμού των σωματιδίων, το ενεργειακό φράγμα (*primary maximum*) για προσρόφηση ή απόσπαση,  $\Phi_{max1}$ , και το δευτεροταγές ελάχιστο (*secondary minimum, shallow energy well*),  $\Phi_{min2}$ , το οποίο εμφανίζεται σε σχετικά μεγαλύτερες αποστάσεις διαχωρισμού των σωματιδίων. Η ύπαρξη πρωτοταγούς ελαχίστου υποδηλώνει ότι τα σωματίδια της διασποράς είναι δυνατόν να έλθουν σε επαφή. Πρωτοταγές ελάχιστο υπάρχει μόνο αν το  $\Phi_{DLVO} < 0$  για κάποιο σημείο  $h$ . Αν η καμπύλη της ενέργειας αλληλεπίδρασης έχει μόνο αρνητικές τιμές ( $\Phi_{DLVO} < 0 \forall h$ ), τότε τα σωματίδια της διασποράς είναι αποσταθεροποιημένα και συσσωματώνονται (έρχονται σε επαφή μεταξύ τους). Αναλυτικές και/ή εμπειρικές εξισώσεις για τις ενέργειες διεπιφανειακών δυναμικών  $\Phi_{vdw}$ ,  $\Phi_{dl}$  και  $\Phi_{Born}$  έχουν παραχθεί για όλες τις περιπτώσεις αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων και επιφανειών που απεικονίζονται στο *Σχήμα 1.22*. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι εδώ θα ασχοληθούμε μόνο με τις περιπτώσεις αλληλεπίδρασης σφαίρας-επιφάνειας και σφαίρας-σφαίρας.

Όπως αναφέραμε, η συσσωμάτωση ή η κροκίδωση (*coagulation*) συμβαίνει όταν τα σωματίδια συγκρούονται με αρκετή κινητική ενέργεια για να ξεπεράσουν το ενεργειακό φράγμα ( $\Phi_{max}$ ) έτσι ώστε να φτάσουν σε απόσταση εντός του  $\Phi_{min}$ . Από την άλλη πλευρά, εάν τα κροκιδωμένα σωματίδια αποκτήσουν αρκετή ενέργεια υπό διαταραχή για να ξεπεράσουν το ενεργειακό πηγάδι ( $\Phi_{max} - \Phi_{min}$ ) με την αύξηση της απόστασης διαχωρισμού, απελευθερώνονται. Το σχήμα, η ένταση και οι θέσεις του μέγιστου και του ελαχίστου καθορίζονται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιφανειών των σωματιδίων, οι οποίες αλλάζουν ανάλογα με τις επιφανειακές ιδιότητες των σωματιδίων και του διαλύματος και τα χαρακτηριστικά της διεπιφανείας (*Gao et al., 2011*).

Τα σωματίδια μπορούν να προσκολληθούν ή να εναποτεθούν όταν οι καθαρές ελκτικές δυνάμεις είναι κοντά είτε στο πρωτοταγές ενεργειακό ελάχιστο ή στο δευτεροταγές ενεργειακό ελάχιστο (*Σχήμα 1.21*). Τόσο το μέγεθος του ενεργειακού φράγματος, όσο και το βάθος του πρωτοταγούς και δευτερεύοντος ελαχίστου, ωστόσο, επηρεάζονται από τη χημεία των διαλυμάτων. Για να απελευθερωθεί ένα εναποτιθέμενο σωματίδιο, πρέπει να δημιουργηθούν απωστικές δυνάμεις μεταξύ των επιφανειών των σωματιδίων και των στατικών κόκκων, ίσως σαν αποτέλεσμα αλλαγών στη χημεία του διαλύματος ή στην ταχύτητα ροής (*Gao et al., 2011*).



Σχήμα 1.22: Σχηματική παράσταση αλληλεπίδρασης μεταξύ (α) δύο επίπεδων επιφανειών με απόσταση διαχωρισμού  $h$ , (β) ενός σφαιρικού σωματιδίου και μιας επίπεδης επιφάνειας και (γ) δύο σφαιρικών σωματιδίων. Οι αριθμοί "1" και "3" υποδηλώνουν τα δύο μικροσκοπικά σωματίδια/επιφάνειες και "2" το μέσο διασποράς (Χρυσικόπουλος, 2018).

Η ενέργεια του διεπιφανειακού δυναμικού  $\Phi_{vdw}$  [J] για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια δίνεται από τη σχέση (Gregory, 1981):

$$\Phi_{vdw}(h) = -\frac{A_{123}r_p}{6h} \left[ 1 + \left( \frac{14h}{\lambda_w} \right) \right]^{-1} \quad (1.6)$$

και για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με σφαίρα η  $\Phi_{vdw}$  [J] έχει υπολογιστεί από τον Hamaker ως εξής (Feke et al., 1984, Ryan and Gschwend, 1994):

$$\Phi_{vdw}(x) = -\frac{A_{123}}{12} \left\{ \frac{R_p}{\xi^2 + \xi R_p + \xi} + \frac{R_p}{\xi^2 + \xi R_p + \xi + R_p} + 2 \ln \left[ \frac{\xi^2 + \xi R_p + \xi}{\xi^2 + \xi R_p + \xi + R_p} \right] \right\} \quad (1.7)$$

όπου  $A_{123}$  [J=kg m<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>] είναι ο συντελεστής Hamaker ο οποίος συχνά συμβολίζεται και ως  $H_a$ ,  $\lambda_w=10^{-7}$  m είναι το χαρακτηριστικό μήκος κύματος για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια (Loveland et al., 1996),  $r_p$  [m] είναι η ακτίνα σφαιρικού σωματιδίου,

$$R_p = \frac{r_{p2}}{r_{p1}} \quad (1.8)$$

$$\xi = \frac{h}{2r_{p1}} \quad (1.9)$$

και οι κάτω δείκτες 1 και 2 αντιστοιχούν στα δύο διαφορετικά σφαιρικά σωματίδια (συνήθως ο κάτω δείκτης 1 αντιπροσωπεύει τη μικρότερη σφαίρα). Ο συντελεστής Hamaker  $A_{123}$  [J] για

τα μικροσκοπικά σωματίδια “1” και “3” σε ένα μέσο διασποράς “2” [π.χ. (1-κολλοειδές)-(2-νερό)-(3-συλλέκτης)]. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το  $A_{121}$  είναι ο συντελεστής Hamaker για τη συσσωμάτωση δύο σφαιρικών σωματιδίων ίδιας σύνθεσης “1” τα οποία αιωρούνται σε μέσο διασποράς “2”. Αν το μέσο διασποράς “2” είναι το νερό τότε ο συντελεστής Hamaker μπορεί να γραφεί σαν  $A_{1w1}$ . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής Hamaker δεν μπορεί να υπολογιστεί εύκολα με ακρίβεια (Norde, 2003). Ο συντελεστής Hamaker μπορεί να υπολογιστεί από τον παρακάτω συνδυαστικό κανόνα χρησιμοποιώντας συντελεστές Hamaker για τα επιμέρους στοιχεία του συστήματος (Israelachvili, 1992):

$$A_{123} = \left( \sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right) \left( \sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{22}} \right) \quad (1.10)$$

όπου  $A_{11}$ ,  $A_{22}$ , and  $A_{33}$  [J] είναι οι συντελεστές Hamaker για τα τρία επιμέρους στοιχεία. Επίσης, ο συντελεστής Hamaker για ασύμμετρες αλληλεπιδράσεις,  $A_{123}$ , μπορεί να υπολογιστεί από το συνδυαστικό κανόνα (Yoon et al., 1977)

$$A_{123} = \left( \sqrt{A_{121}} - A_{323} \right) \quad (1.11)$$

Η ενέργεια του διεπιφανειακού δυναμικού  $\Phi_{dl}$  [J] για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια δίνεται από τη σχέση (Hogg et al., 1966):

$$\Phi_{dl}(h) = \pi \epsilon_r \epsilon_0 r_p \left[ 2\Psi_p \Psi_s \ln \left( \frac{1+e^{-\kappa h}}{1-e^{-\kappa h}} \right) + (\Psi_p^2 + \Psi_s^2) \ln(1-e^{-2\kappa h}) \right] \quad (1.12)$$

και για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με σφαίρα δίνεται από τη σχέση

$$\Phi_{dl}(h) = \frac{\pi \epsilon_r \epsilon_0 r_{p1} r_{p2}}{r_{p1} + r_{p2}} \left[ 2\Psi_{p1} \Psi_{p2} \ln \left( \frac{1+e^{-\kappa h}}{1-e^{-\kappa h}} \right) + (\Psi_{p1}^2 + \Psi_{p2}^2) \ln(1-e^{-2\kappa h}) \right] \quad (1.13)$$

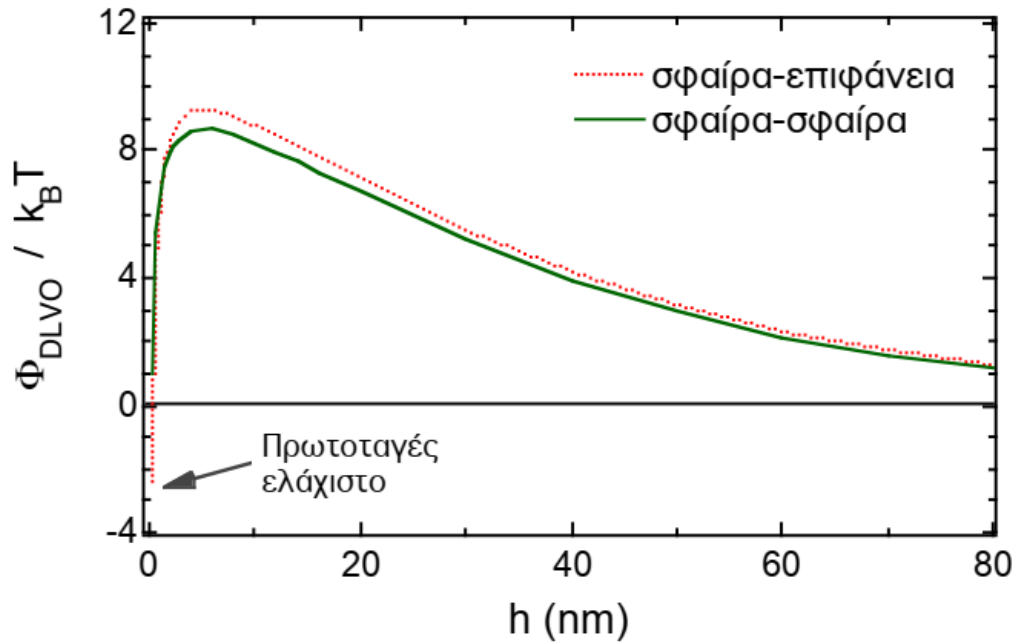
όπου  $\Psi_p$  [V] είναι το επιφανειακό δυναμικό (surface potential) του σφαιρικού σωματιδίου και  $\Psi_s$  [V] είναι το επιφανειακό δυναμικό της επίπεδης επιφάνειας. Οι σχέσεις (1.10) και (1.11) ισχύουν για επιφανειακά δυναμικά <60 mV. Η ενέργεια του διεπιφανειακού δυναμικού  $\Phi_{Born}$  [J] δίνεται από τη σχέση (Ruckenstein and Priebe, 1976):

$$\Phi_{Born}(h) = \frac{A_{123} \sigma_{Born}^6}{7560} \left[ \frac{8r_p + h}{(2r_p + h)^7} + \frac{6r_p - h}{h^7} \right] \quad (1.14)$$

και για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με σφαίρα δίνεται από τη σχέση (Feke et al., 1984; Ryan and Gschwend, 1994):

$$\Phi_{Born}(h) = \frac{A_{123}}{7560\xi} \left( \frac{\sigma_{Born}}{r_{p1}} \right)^2 \left[ \begin{aligned} & \frac{-4\xi^2 - 14(R_p - 1)\xi - 6(R_p^2 - 7R_p + 1)}{(2\xi - 1 + R_p)^7} + \\ & \frac{-4\xi^2 + 14(R_p - 1)\xi - 6(R_p^2 - 7R_p + 1)}{(2\xi + 1 - R_p)^7} + \\ & \frac{4\xi^2 + 14(R_p - 1)\xi + 6(R_p^2 + 7R_p + 1)}{(2\xi + 1 + R_p)^7} + \\ & \frac{4\xi^2 - 14(R_p - 1)\xi + 6(R_p^2 + 7R_p + 1)}{(2\xi - 1 - R_p)^7} \end{aligned} \right] \quad (1.15)$$

όπου  $\sigma_{Born}$  [m] είναι η παράμετρος σύγκρουσης Born. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η  $\Phi_{Born}$  είναι αμελητέα όταν το  $h > 1$  nm.



Σχήμα 1.23: Γραφική παράσταση αλληλεπίδρασης σφαίρας-επιφάνειας και σφαίρας-σφαίρας συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού  $h$ . Οι υπολογισμοί έγιναν με  $r_p=r_{p1}=13$  nm,  $r_{p2}=593,5$  nm,  $I_s=0,0001$  mol/L,  $N_A=6,0221367 \times 10^{23}$ /mol,  $e_c=-1,60219 \times 10^{-19}$  C,  $k_B=1,38066 \times 10^{-23}$  J/K,  $\epsilon_r=\epsilon/\epsilon_0=78,4$ ,  $\epsilon_0 \approx 8,85 \times 10^{-12}$  C<sup>2</sup>/J·m,  $T=298$ K,  $A_{123}=7,5 \times 10^{-21}$  J,  $\lambda_w=10^{-7}$  m,  $\sigma_{Born}=0,5$  nm,  $\zeta_p=\zeta_{p1}=-31,78$  mV και  $\zeta_s=\zeta_{p2}=-20,5$  mV (Χρυσικόπουλος, 2018).

Βάσει της θεωρίας DLVO, ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ σφαίρας-επιφάνειας (εξισώσεις (1.6), (1.12) και (1.14)) και σφαίρας-σφαίρας (εξισώσεις (1.7), (1.13) και (1.15)) υπολογίσθηκαν και παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.23. Συγκρίνοντας τις  $\Phi_{DLVO}$  καμπύλες παρατηρούμε ότι και οι δύο περιπτώσεις που εξετάστηκαν δίνουν παρόμοια αποτελέσματα. Η μόνη ουσιαστική διαφορά είναι ότι για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας-σφαίρας δεν υπάρχει πρωτοταγές ελάχιστο. Επίσης, η καμπύλη για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας-σφαίρας δεν έχει αρνητικές τιμές. Αυτό σημαίνει ότι, για τις συνθήκες του Σχήματος 1.23 τα σωματίδια είναι σταθεροποιημένα και δεν είναι δυνατόν να έλθουν σε επαφή μεταξύ τους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το θεωρητικό μοντέλο αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια χρησιμοποιείται και για τον υπολογισμό αλληλεπίδρασης δύο σφαιρικών σωματιδίων, αρκεί η μία σφαίρα να είναι πολύ μεγαλύτερη (τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους) από την άλλη (Syngouna and Chrysikopoulos, 2010; Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011).

Αξίζει να σημειώσουμε ότι η κλασική θεωρία DLVO έχει αποδειχθεί ότι δεν είναι πάντα επιτυχής στο να περιγράφει αλληλεπιδράσεις αιωρούμενων στο νερό σωματιδίων (van Oss, 1993). Έχουν βρεθεί σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ των πειραματικών παρατηρήσεων και της πρόβλεψης που βασίζεται στη θεωρία DLVO (Elimelech and Omelia, 1990; Tufenkji and Elimelech, 2004b). Η ασυμφωνία η οποία έχει παρατηρηθεί μεταξύ πειραματικών δεδομένων και θεωρίας οφείλεται σε επιπλέον ενέργειες όπως: πίεση ενυδάτωσης (*hydration pressure*), δυνάμεις δεσμού υδρογόνου (*hydrogen bonding forces*), υδροφοβικές επιδράσεις (*hydrophobic effects*), πίεση διαχωριστικής επιφάνειας (*disjoining pressure*), διαρθρωτικές δυνάμεις (*structural forces*), και δυνάμεις οξέος-βάσης κατά Lewis (*Lewis acid base forces*) (Israelachvili, 1992; van Oss, 1994; Swanton, 1995; Bergendahl and Grasso, 1999). Οι δυνάμεις αυτές είναι ελκτικές ή απωστικές και επηρεάζονται από ιόντα ή μόρια προσροφημένα πάνω σε διεπιφάνειες. Αρχικά, οι μικρής εμβέλειας απωστικές δυνάμεις οι οποίες δεν συμπεριλαμβάνονται στην κλασική DLVO θεωρία ονομαζόταν δυνάμεις ενυδάτωσης (*hydration forces*), και οι μεγαλύτερης εμβέλειας ελκτικές δυνάμεις μεταξύ υδροφοβικών σωματιδίων ονομαζόταν υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις (*hydrophobic interactions*). Ο van Oss (1993) αναγνώρισε ότι δυνάμεις οι οποίες δεν συμπεριλαμβάνονται στην κλασική θεωρία DLVO προκύπτουν από αλληλεπιδράσεις του τύπου ηλεκτρονιοδότη-ηλεκτρονιοδέκτη (*electron donor-electron acceptor*) οξέος-βάσης κατά Lewis, μεταξύ επιφανειών συλλεκτών, προσροφημένων ουσιών και διαλύτη. Τα τελευταία χρόνια έχουν προταθεί διάφορες ενημερωμένες θεωρίες σταθερότητας κolloειδών (Grasso et al., 2002; Tufenkji and Elimelech, 2005). Η ενσωμάτωση των συμπληρωματικών μορφών ενέργειας αλληλεπίδρασης στην κλασική θεωρία DLVO ονομάζεται εκτεταμένη θεωρία DLVO ή θεωρία XDLVO (Χρυσικόπουλος, 2018).

Ωστόσο, η σταθερότητα των κolloειδών αργίλου σε διάλυμα μπορεί να περιγραφεί ποιοτικά από τη θεωρία DLVO σε ορισμένα συστήματα (Verwey και Overbeek, 1948). Αν και η μετρημένη απόδοση σύγκρουσης μεταξύ κolloειδών και επιφανειών πορωδών μέσων είναι πολύ μεγαλύτερη από τη θεωρητική πρόβλεψη (Elimelech and Omelia, 1990), η εναπόθεση και η απελευθέρωση κolloειδών μπορεί να περιγραφεί ποιοτικά από τη θεωρία (Roy and Dzombak, 1996). Σε γενικές γραμμές, η θεωρία DLVO είναι σωστή, παρόλο που είναι ελλιπής (Swanton, 1995; Gao et al., 2011).

### 1.4.3 Θεωρία Διήθησης Κολλοειδών (Colloid Filtration Theory, CFT)

Τα πειράματα σε στήλες πληρωμένες με άμμο, γυάλινα σφαιρίδια, ή χώμα αποτελούν τις πιο κοινές προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται για την αποσαφήνιση της συμπεριφοράς και εναπόθεσης νανοσωματιδίων και κολλοειδών σε πορώδη μέσα. Η μεταφορά και η εναπόθεση των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα, όπως αναφέραμε και παραπάνω, ελέγχεται κυρίως από διεργασίες μεταγωγής, διασποράς και προσκόλλησης. Για τα νανοσωματίδια (1–100 nm) που μεταφέρονται σε σύστημα πληρωμένης στήλης σε σταθερή κατάσταση, η επίδραση της υδροδυναμικής διασποράς είναι σχετικά ασήμαντη και η αποκόλληση είναι τυπικά αμελητέα. Η μεταφορά και η εναπόθεση νανοσωματιδίων/κολλοειδών κυριαρχείται κυρίως από την έλξη και θα μπορούσε γενικά να περιγραφεί από μια μονοδιάστατη εξίσωση μεταγωγής-διασποράς (*advection-dispersion equation, ADE*) με πρώτης τάξης μη αναστρέψιμης εναπόθεσης (*Babakhani et al., 2017; Huang et al., 2011; Van Genuchten and Wierenga, 1976; Wiesner and Bottero, 2007; Ma et al., 2018; Molnar et al., 2019*):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - kC \quad (1.16)$$

όπου  $t$  είναι ο χρόνος (T),  $x$  είναι η απόσταση που διανύθηκε στο πορώδες μέσο (L),  $C$  είναι η συγκέντρωση νανοσωματιδίων/κολλοειδών στην υγρή φάση ( $N/L^3$ , όπου  $N$  είναι ο αριθμός σωματιδίων),  $D$  είναι ο συντελεστής διασποράς ( $L^2/T$ ),  $v$  είναι η ενδοπορώδης ταχύτητα των σωματιδίων ( $LT^{-1}$ ), και  $k$  είναι ο συντελεστής ταχύτητας εναπόθεσης σωματιδίων ( $T^{-1}$ ).

Η κινητικότητα και η συγκράτηση νανοσωματιδίων/κολλοειδών σε ένα πειραματικό κοκκώδες μέσο ερμηνεύεται συνήθως με τη θεωρία της κολλοειδούς διήθησης (Colloid Filtration Theory, CFT) (*Yao et al., 1971*). Η σχέση του  $k$  με δύο βασικές παραμέτρους του CFT, δηλαδή την απόδοση προσκόλλησης ( $\alpha$ ) και την απόδοση επαφής ενός συλλέκτη ( $\eta_0$ ), μπορεί να περιγραφεί ως εξής (*Elimelech et al., 1995; Johnson et al., 2007a; Tufenkji and Elimelech, 2004a*):

$$k = \frac{3(1-\varepsilon)}{2d_c} \alpha \eta_0 v \quad (1.17)$$

όπου  $d_c$  είναι η διάμεση διάμετρος του πορώδους μέσου,  $\varepsilon$  είναι το πορώδες της πληρωμένης κλίνης,  $\alpha$  είναι το κλάσμα των συγκρούσεων που καταλήγουν σε προσκόλληση και προσρόφηση νανοσωματιδίων/κολλοειδών στην επιφάνεια του συλλέκτη και  $\eta_0$  περιγράφει τη συχνότητα αυτού του τύπου σύγκρουσης που συμβαίνει με την επιφάνεια κόκκου. Σε πειράματα στήλης, το  $\alpha$  μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση του λόγου της συγκέντρωσης εκροής ( $C$ ) τη στιγμή  $t$  προς τη συγκέντρωση εισροής ( $C_0$ ) του εναιωρήματος νανοσωματιδίων/κολλοειδών, όπως φαίνεται στην Εξ. (1.18):

$$\alpha = \frac{-2d_c}{3(1-\varepsilon)\eta_0 L} \ln(C / C_0) \quad (1.18)$$

όπου  $L$  είναι το μήκος της πληρωμένης στήλης. Ο προσδιορισμός του  $\alpha$  απαιτεί πειραματικά δεδομένα από μελέτες στηλών. Το  $\eta_0$  μπορεί να ληφθεί από θεωρητικές εξισώσεις συσχέτισης ή πειραματικές προσεγγίσεις που διεξάγονται υπό ευνοϊκές συνθήκες εναπόθεσης (δηλαδή απουσία φραγμών απωστικής ενέργειας μεταξύ νανοσωματιδίων/κολλοειδών και επιφανειών).

Η θεωρία CFT διαιρεί τη διαδικασία εναπόθεσης σωματιδίων σε δύο διαδοχικά στάδια: (1) μεταφορά από το υγρό στην περιοχή της επιφάνειας του συλλέκτη και (2) προσκόλληση στην επιφάνεια. Η μεταφορά διέπεται από τρεις μηχανισμούς: αναχαίτιση, βαρυτική καθίζηση και διάχυση Brown (*Shen et al., 2020*).

Το βήμα μεταφοράς περιγράφεται ποσοτικά από την αποτελεσματικότητα επαφής του συλλέκτη  $\eta_0$ , που ορίζεται ως ο λόγος του ρυθμού με τον οποίο τα σωματίδια προσκρούουν στην επιφάνεια του συλλέκτη προς τον ρυθμό με τον οποίο τα σωματίδια ρέουν προς τον συλλέκτη. Η προσκόλληση ποσοτικοποιείται με την αποτελεσματικότητα προσκόλλησης,  $\alpha$ , που ορίζεται ως το κλάσμα των συγκρούσεων με τις επιφάνειες του συλλέκτη που έχουν ως αποτέλεσμα τη σύνδεση. Η απόδοση προσκόλλησης θεωρείται παραδοσιακά ότι σχετίζεται μόνο με τις ενέργειες κολλοειδούς αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων και συλλεκτών (*Elimelech, 1992; Morales et al., 2011; Shen et al., 2020*).

Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί, ωστόσο, ότι οι συσχετίσεις (Εξ. (1.16), (1.17) και (1.18)), που βασίζονται στη θεωρία CFT για την εναπόθεση νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα ισχύουν για κορεσμένα συστήματα μεταφοράς, στα οποία κυριαρχεί η μεταφορά με μη αναστρέψιμη εναπόθεση και δεν μπορεί να περιγράψει πλήρως ή επαρκώς συνθήκες στις οποίες η διασπορά είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός για τη μεταφορά νανοσωματιδίων (*Logan, 1999; Ma et al., 2018*). Σε αυτή την περίπτωση, η συμπεριφορά εναπόθεσης των νανοσωματιδίων σε στήλες επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες της επιφάνειας του κοκκώδους υλικού (π.χ. επιφανειακό φορτίο, υδροφοβικότητα, τραχύτητα), οι οποίες μπορούν εύκολα να μεταβληθούν με τροποποίηση ή επικαλύψεις, όπως βιοφίλμ ή πολυμερή (*Lin et al., 2011; Shen et al., 2012; Song et al., 2011; Xiao and Wiesner, 2013*) και οι φυσικοχημικές δυνάμεις μεταξύ των νανοσωματιδίων και της επιφάνειας του συλλέκτη, οι οποίες καθορίζουν το κλάσμα των νανοσωματιδίων να διατηρηθούν μετά την εναπόθεση στην επιφάνεια του συλλέκτη (*Ryan και Elimelech, 1996*). Η συμβολή της παρεμποδιζόμενης συγκράτησης στην απομάκρυνση των σωματιδίων δεν λαμβάνεται υπόψη στο CFT, επειδή η διαδικασία της συγκράτησης είναι ανεξάρτητη από τη μεταγωγή και τη διασπορά και εξαρτάται λιγότερο από την αλληλεπίδραση κολλοειδούς-επιφανείας (*Molnar et al., 2015*).

Επίσης, το CFT που ενσωματώνει το μοντέλο DLVO για τον προσδιορισμό της ενέργειας VDW προβλέπει σωστά την τάση για απόθεση σωματιδίων σε πορώδη μέσα υπό ευνοϊκές συνθήκες (δηλαδή απουσία απωστικών ενεργειών αλληλεπίδρασης). Για παράδειγμα, η θεωρία προβλέπει ότι οι τιμές του  $\eta$  φτάνουν στο ελάχιστο σε μεγέθη σωματιδίων περίπου 1  $\mu\text{m}$  και αυξάνονται με την αύξηση της ταχύτητας ροής. Εάν ληφθεί υπόψη η ελκυστική ενέργεια διπλού στρώματος μεταξύ αντίθετα φορτισμένων σωματιδίων και επιφανειών συλλέκτη, η τιμή του  $\eta$  αυξάνεται με τη μείωση της ιοντικής ισχύος διαλύματος (IS), επειδή η έλξη διπλού στρώματος είναι μεγαλύτερη σε χαμηλότερη IS (*Elimelech, 1994a; Shen et al., 2020*).

Αν και τα μετρούμενα προφίλ εναπόθεσης νανοσωματιδίων μπορούν να ερμηνευθούν καλά από τη θεωρία CFT υπό ευνοϊκές συνθήκες προσκόλλησης (ελλείψει ενεργειακού φράγματος), συχνά παρατηρούνται αποκλίσεις στα πειραματικά προφίλ από τις θεωρητικές προβλέψεις CFT για την εναπόθεση νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα υπό συνθήκες μη ευνοϊκής εναπόθεσης στις οποίες υπάρχουν απωστικές δυνάμεις (*Adrian et al., 2018; Li et al., 2017; Raychoudhury et al., 2014; Ryan and Elimelech, 1996; Tufenkji and Elimelech, 2004b, 2005; Wang et al., 2012, 2016a*). Διάφοροι παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της ετερογένειας στα επιφανειακά χαρακτηριστικά των σωματιδίων (*Li et al., 2004; Simoni et al., 2000*), οι κατανομές ενέργειας αλληλεπίδρασης της εναπόθεσης (*Jaiswal et al., 2009; Tufenkji et al., 2003*) και η αποκόλληση σωματιδίων (*Tufenkji et al., 2003*), έχουν προταθεί για να ληφθούν υπόψη οι αποκλίσεις μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των προβλέψεων που βασίζονται στη θεωρία CFT (*Ma et al., 2018*).

#### 1.4.4. Αλληλεπιδράσεις μη - DLVO

Εκτός από τις κλασικές δυνάμεις DLVO, ορισμένοι άλλοι τύποι δυνάμεων που εκτείνονται από αρχές του παραδοσιακού κολλοειδούς μοντέλου, όπως οι απωστικές στερικές αλληλεπιδράσεις, οι δυνάμεις ενυδάτωσης, οι μαγνητικές δυνάμεις και οι δυνάμεις γεφύρωσης, γνωστές ως δυνάμεις (ενέργειες) μη DLVO, θεωρούνται ότι επίσης επηρεάζουν την κολλοειδή εναπόθεση σε διάφορες περιβαλλοντικές διεπιφάνειες σε υδάτινα μέσα (*Ma et al., 2018*).

Οι *στερικές δυνάμεις* προέρχονται από την παρουσία αλυσίδων που αιωρούνται από μια επιφάνεια, π.χ., αλυσίδες πολυμερούς προσκολλημένες σε κολλοειδείς επιφάνειες. Όταν τα πολυμερή επικαλύπτονται, ασκούν μια απωστική οσμωτική δύναμη, το μέγεθος της οποίας εξαρτάται από τη χημεία και την πυκνότητα του πολυμερούς στις επιφάνειες, από τον τρόπο προσκόλλησης τους στις επιφάνειες (δηλαδή, εάν είναι φυσικά προσροφημένα ή προσκολλημένα στην κολλοειδή επιφάνεια) και σχετικά με τα χαρακτηριστικά του διαλύτη (*Molnar et al. 2019*). Έχει αποδειχθεί ότι οι στερικές δυνάμεις μπορούν να ενισχύσουν τη σταθεροποίηση των σωματιδίων σε υδατικά συστήματα (*Franchi and O'Melia, 2003; Pelley and Tufenkji, 2008; Ma et al., 2018*). Παρουσία πολυμερών, μπορεί επίσης να προκύψουν *δυνάμεις γεφύρωσης* επειδή τα πολυμερή που προεξέχουν από την επιφάνεια ενός κολλοειδούς σωματιδίου μπορούν να κολλήσουν στην επιφάνεια ενός δεύτερου κολλοειδούς σωματιδίου (*Molnar et al., 2019*). Το φαινόμενο της γεφύρωσης μπορεί να επηρεαστεί από τις χημικές ιδιότητες των διαλυμάτων, τη δυναμική των ρευστών και τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων (*Ramachandran and Fogler, 1999*). Μια αύξηση στις υδροδυναμικές δυνάμεις και τη συγκέντρωση σωματιδίων αναμένεται να ενισχύσει τη διαδικασία γεφύρωσης (*Ramachandran and Fogler, 1999*), οδηγώντας έτσι σε υψηλότερη συγγένεια των νανοσωματιδίων με τις διεπιφάνειες (*Ma et al., 2018*).

Οι *δυνάμεις ενυδάτωσης* δεν υπολογίζονται επίσης στη θεωρία DLVO. Οι δυνάμεις ενυδάτωσης προέρχονται από τη δομή του νερού σε διεπιφάνειες στερεού-υγρού. Στο υγρό, οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μορίων του νερού υπαγορεύουν τη δομή του νερού. Οι



διαλυμένες ουσίες ή τα κολλοειδή που εισάγονται σε διάλυμα επηρεάζουν το δίκτυο δεσμών υδρογόνου, επειδή αποκλείουν μόρια νερού που λειτουργούν ως κοιλότητες (Chandler, 2005). Οι μικρές διαλυμένες ουσίες μπορούν να συμπιεστούν ανάμεσα στα μόρια του νερού χωρίς να σπάσουν δεσμούς υδρογόνου. Αντίθετα, τα κολλοειδή σπάνε τους δεσμούς υδρογόνου και διαταράσσουν τη δομή του νερού γύρω από την επιφάνεια του βυθισμένου σώματος (Chandler, 2005). Οι αλλαγές που προκαλούνται στη δομή του νερού εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά της στερεάς επιφάνειας. Στην περίπτωση των υδρόφιλων σωμάτων, τα μόρια του νερού συνδέονται στενά στην επιφάνεια, εμποδίζοντας την προσέγγιση άλλων σωμάτων και παράγοντας απωστικές αλληλεπιδράσεις (Israelachvili, 1992). Τα νανοσωματίδια που φέρουν ιοντικές λειτουργικές ομάδες ή υδρόφιλα βιομόρια (π.χ. πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες) στις επιφάνειές τους συχνά θεωρούνται ικανά για σχετικά υψηλούς βαθμούς ενυδάτωσης. Η διαδικασία προσκόλλησης των σωματιδίων σε επιφάνειες που είναι εξαιρετικά υδρόφιλες μπορεί να παρεμποδιστεί λόγω της ύπαρξης ισχυρά ενυδατωμένων μορίων νερού, με αποτέλεσμα μια πρόσθετη απωθητική αλληλεπίδραση (Ma et al., 2018). Το εύρος των δυνάμεων ενυδάτωσης είναι ευρύτερο σε σύγκριση με την ηλεκτροστατική απώθηση διπλού στρώματος. Ωστόσο, δεν έχουν ακόμη αναφερθεί πειράματα ή θεωρία που να αποκαλύπτουν επαρκώς την ουσία των δυνάμεων ενυδάτωσης. Επιπλέον, η δύναμη ενυδάτωσης πιστεύεται ότι έχει σημαντικό αντίκτυπο στη σταθερότητα των κολλοειδών σωματιδίων, ειδικά σε συνθήκες υψηλής ιοντικής ισχύος όπου η ενέργεια ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης διπλού στρώματος είναι στο ελάχιστο (Healy et al., 1978).

Επίσης, για ορισμένα νανοϋλικά με βάση το σίδηρο με μαγνητική διπολική ροπή, η *μαγνητική δύναμη* μπορεί να είναι η κυρίαρχη αλληλεπίδραση που καθορίζει τη συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης σωματιδίου-σωματιδίου και συνεπώς επηρεάζει τη συμπεριφορά σταθερότητας των νανοσωματιδίων σε υδατικά συστήματα (Ghosh et al., 2011; Tang and Lo, 2013).

## 1.5 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΤΟ ΥΠΕΔΑΦΟΣ

Η μεταφορά και η τύχη των νανοσωματιδίων και κολλοειδών στα πορώδη μέσα ελέγχονται από διάφορους εσωτερικούς και εξωτερικούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων/κολλοειδών, του πορώδους μέσου και του υγρού (Ling et al., 2021; Wang et al., 2016c).

Πίνακας 1.1: Σύνοψη των παραγόντων που επηρεάζουν τη μεταφορά των νανοσωματιδίων/κολλοειδών σε πορώδη μέσα και το βασικό συμπέρασμα που προκύπτει.

### Σύνοψη των παραγόντων που επηρεάζουν τη μεταφορά των νανοσωματιδίων/κολλοειδών σε πορώδη μέσα και βασικό συμπέρασμα

Παράγοντες	Βασικό συμπέρασμα
<i>Ιδιότητες νανοσωματιδίων</i>	
Ιδιότητες επιφάνειας σωματιδίων	<p>Το θετικό επιφανειακό φορτίο ενισχύει τη συγκράτηση των νανοσωματιδίων.</p> <p>Το αρνητικό επιφανειακό φορτίο ενισχύει τη μεταφορά των νανοσωματιδίων.</p>
Μέγεθος σωματιδίων	<p>Υπό ευνοϊκές συνθήκες, η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων ενισχύει τη συγκράτηση.</p> <p>Υπό μη ευνοϊκές συνθήκες μπορεί να υπάρχει ένα κρίσιμο μέγεθος σωματιδίων. Όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι μικρότερο από αυτή την τιμή, η μεταφορά σωματιδίων αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων, ωστόσο η τάση είναι αντίθετη όταν το μέγεθος των σωματιδίων υπερβαίνει αυτήν την τιμή.</p>
Σχήμα σωματιδίων	<p>Σε χαμηλή ιοντική ισχύ η κινητικότητα των σφαιρικών νανοσωματιδίων είναι υψηλότερη από τα νανοσωματίδια σε σχήμα ράβδου.</p> <p>Σε υψηλή ιοντική ισχύ η κινητικότητα των σφαιρικών νανοσωματιδίων είναι χαμηλότερη από τα νανοσωματίδια σε σχήμα ράβδου.</p>
Συγκέντρωση σωματιδίων	<p>Η αύξηση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων ενισχύει τη διατήρησή τους.</p> <p>Η αύξηση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση της διαδικασίας αποκλεισμού και ωρίμανσης.</p>
Πυκνότητα σωματιδίων	Η αύξηση της βαρύτητας των σωματιδίων ενισχύει τη διατήρησή τους.

---

**Ιδιότητες πορωδών μέσων**

<b>Τύπος μέσου</b>	Η μεταφορά των νανοσωματιδίων σε φυσικά πορώδη μέσα είναι ασθενέστερη από αυτή σε ομοιογενή πορώδη μέσα.
--------------------	--

<b>Επιφανειακές ιδιότητες μέσου</b>	Η αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας ενισχύει τη συγκράτηση
-------------------------------------	---

<b>Μέγεθος μέσου</b>	<p>Η αύξηση του μεγέθους του μέσου βελτιώνει τη μεταφορά.</p> <p>Η μείωση του μεγέθους του μέσου μπορεί επίσης να βελτιώσει τη μεταφορά σε ορισμένες περιπτώσεις.</p>
----------------------	---

<b>Περιεκτικότητα σε υγρασία</b>	Η μείωση της περιεκτικότητας σε υγρασία ενισχύει τη συγκράτηση
----------------------------------	--

<b>Σωματίδια αργίλου</b>	<p>Η παρουσία σωματιδίων αργίλου ενισχύει τη συγκράτηση.</p> <p>Η παρουσία σωματιδίων αργίλου ενισχύει επίσης τη μεταφορά.</p>
--------------------------	--

**Ιδιότητες του υγρού**

<b>Ταχύτητα και κατεύθυνση ροής</b>	<p>Η αύξηση της ταχύτητας ροής βελτιώνει τη μεταφορά.</p> <p>Η μεταφορά των νανοσωματιδίων στην οριζόντια στήλη είναι καλύτερη από αυτή στην κάθετη στήλη</p> <p>Η μεταφορά των νανοσωματιδίων στην κατακόρυφη στήλη με προσανατολισμό προς τα πάνω είναι καλύτερη από αυτή στην κατακόρυφη στήλη με προσανατολισμό προς τα κάτω.</p>
-------------------------------------	---

<b>pH διαλύματος</b>	Η αύξηση του pH ενισχύει τη μεταφορά.
----------------------	---------------------------------------

<b>Ιοντική ισχύς</b>	Η αύξηση της ιοντικής ισχύος ενισχύει τη συγκράτηση.
----------------------	--

<b>Θερμοκρασία</b>	Η αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει τη συγκράτηση.
--------------------	---

---

### 1.5.1 Επίδραση των ιδιοτήτων νανοσωματιδίων/ κολλοειδών

Οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων και κολλοειδών παίζουν καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο των περιβαλλοντικών τους συμπεριφορών. Είναι σημαντική η αποσαφήνιση της επίδρασης των χαρακτηριστικών των νανοσωματιδίων/κολλοειδών που σχετίζονται με αυτά στη μεταφορά τους στα πορώδη μέσα, εστιάζοντας στο μέγεθος και τις ιδιότητες της επιφάνειάς τους. Εκτός από αυτές τις δύο πτυχές, το σχήμα και η συγκέντρωση εισόδου λαμβάνονται υπόψη στη μεταφορά τους σε πορώδη μέσα, με περιορισμένο αριθμό δημοσιεύσεων. Επειδή οι τιμές των υδροδυναμικών διαμέτρων των περισσότερων νανοσωματιδίων εμπίπτουν στο εύρος των κολλοειδών, οι υπάρχουσες θεωρίες που ισχύουν για τα κολλοειδή (για παράδειγμα, θεωρία Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) και θεωρία κολλοειδούς διήθησης), (βλ. Κεφ. 1.4.2 και 1.4.3) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τη μεταφορά τους σε πορώδη μέσα (Tian *et al.*, 2010). Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή, καθώς τα νανοσωματίδια μπορεί να έχουν ταυτόχρονα και κολλοειδείς ιδιότητες και μολυσματικά χαρακτηριστικά (Wang *et al.*, 2016c).

#### 1.5.1.1 Ιδιότητες επιφάνειας σωματιδίων

Οι επιφανειακές ιδιότητες των σωματιδίων, όπως το επιφανειακό φορτίο και η υδροφοβία, διέπουν τις αλληλεπιδράσεις τους με τις διεπιφάνειες των μέσων. Ιδιαίτερα, το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων, που σχετίζεται με τους τύπους νανοσωματιδίων και τη χημεία της υδατικής φάσης (π.χ., ιοντική ισχύς και pH), είναι ένας σημαντικός παράγοντας που διέπει την κινητικότητα των νανοσωματιδίων/κολλοειδών σε πορώδη μέσα (Guzman *et al.*, 2006). Η επιφάνεια των σωματιδίων του εδάφους είναι συνήθως αρνητικά φορτισμένη λόγω της σύνθεσης ορυκτών με βάση το πυριτικό άλας των σωματιδίων (Bradford *et al.*, 2013b). Ως εκ τούτου, τα νανοσωματίδια με θετικά φορτία ροφώνται εύκολα στην επιφάνεια του εδάφους λόγω της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ των νανοσωματιδίων και των κόκκων του εδάφους. Αντίθετα, τα νανοσωματίδια με περισσότερα αρνητικά φορτία είναι πιο κινητά στο έδαφος λόγω της ισχυρότερης ηλεκτροστατικής απώθησης μεταξύ των νανοσωματιδίων και των κόκκων του εδάφους καθώς και μεταξύ των ίδιων των νανοσωματιδίων.

Ένα καλό παράδειγμα αναφέρθηκε από τους Bayat, Junin, Shamshirband και Chong (2015) οι οποίοι διερεύνησαν τη μεταφορά και τη συγκράτηση του  $n\text{Al}_2\text{O}_3$  (+19,1 mV),  $n\text{TiO}_2$  (+9,1 mV) και  $n\text{SiO}_2$  (-28,1 mV) σε κορεσμένη χαλαζιακή άμμο (-36,2 mV). Αποδείχθηκε ότι η μεταφορά νανοσωματιδίων στην άμμο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το επιφανειακό φορτίο νανοσωματιδίων, με το ποσοστό ανάκτησης νανοσωματιδίων να μειώνεται με τη σειρά  $n\text{SiO}_2$  (95,6%) >  $n\text{TiO}_2$  (51,7%) >  $n\text{Al}_2\text{O}_3$  (47,6%). Παρόμοιο αποτέλεσμα αναφέρθηκε στη μελέτη των Yecheskel *et al.* (2016), όπου τα αρνητικά φορτισμένα AuNPs και AgNPs παρατηρήθηκε ότι έχουν υψηλή κινητικότητα και η μεταφορά τους έδειξε συμπεριφορά που μοιάζει με ιχνηθέτη. Αντίθετα, το θετικά φορτισμένο  $n\text{ZnO}$  παρατηρήθηκε ότι συγκρατείται πλήρως στις στήλες άμμου.

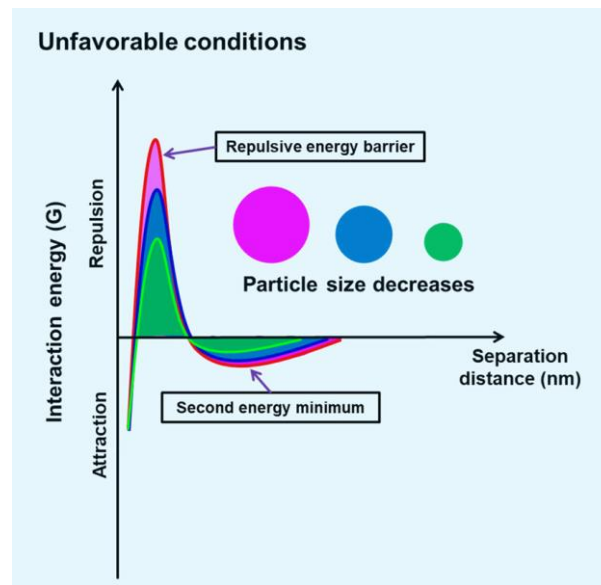
Ειδικά όσον αφορά τα κατασκευασμένα νανοσωματίδια, λόγω των ισχυρών έλξεων Van der Waals, έχουν μια ισχυρή τάση να συσσωματώνονται, γεγονός που μπορεί να περιορίσει τις εφαρμογές τους. Για τη βέλτιστη χρήση, έχουν εφαρμοστεί διάφορες μέθοδοι τροποποίησης, συμπεριλαμβανομένης της χημικής οξείδωσης και της επιφανειοδραστικής επικάλυψης για τη βελτίωση της σταθερότητας των νανοσωματιδίων σε υδατικά διαλύματα (Wang *et al.*, 2016c).

### 1.5.1.2 Μέγεθος σωματιδίων

Το μέγεθος των σωματιδίων έχει μεγάλη επίδραση στη μεταφορά τους σε πορώδη μέσα. Σύμφωνα με τη θεωρία της κολλοειδούς διήθησης, η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων αυξάνει την πιθανότητα σύγκρουσης μεταξύ σωματιδίων και πορώδων μέσων λόγω ενισχυμένης διάχυσης (Elimelech and O'Melia, 1990). Υπό ευνοϊκές συνθήκες (όπως υψηλή ιοντική ισχύς (IS) ή αντίθετα φορτισμένα σωματίδια και πορώδη μέσα), κάθε συμβάν σύγκρουσης οδηγεί σε προσκόλληση, λόγω απουσίας φράγματος απωστικής ενέργειας μεταξύ του σωματιδίου και του πορώδους μέσου. Σε αυτήν την περίπτωση, η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων αυξάνει την συγκράτηση των σωματιδίων και σχεδόν όλα βιώνουν μια μη αναστρέψιμη εναπόθεση στο πρωτοταγές ελάχιστο DLVO και ενδέχεται να μην κινητοποιηθούν ή να απελευθερωθούν, εκτός εάν λάβει χώρα σημαντική φυσική ή χημική διαταραχή στις συνθήκες του συστήματος (Ryan και Elimelech, 1996). Οι Wang, Bobba, *et al.* (2012) διεξήγαγαν πειράματα στήλης χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια πυριτίου 8 και 52 nm για να εξετάσουν τις επιπτώσεις του μεγέθους των σωματιδίων στη συγκράτηση και τη μεταφορά τους σε κορεσμένη άμμο υπό ευνοϊκές συνθήκες (IS = 100 mM). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα μικρότερα νανοσωματίδια πυριτίου (8nm έναντι 52 nm) αντιστοιχούσαν σε υψηλότερη σχετική συγκράτηση (15% έναντι 7%) και ταχύτερη εναπόθεση (0,32 h<sup>-1</sup> έναντι 0,09 h<sup>-1</sup> για τους συντελεστές ταχύτητας εναπόθεσης).

Υπάρχουν δύο διαφορετικές εκδοχές σχετικά με την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στη μεταφορά τους υπό μη ευνοϊκές συνθήκες. Η πρώτη είναι ότι η μεταφορά τους παρεμποδίζεται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Οι Sasidharan, Torkzaban, Bradford, Dillon και Cook (2014) διερεύνησαν τις επιδράσεις του μεγέθους σωματιδίων (50 και 100 nm) και της ταχύτητας ροής (1, 5, 20 m/d) στη μεταφορά των νανοσωματιδίων latex σε κορεσμένη άμμο σε δεδομένη κατάσταση ιοντικής ισχύος (60mM). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε τρεις ταχύτητες ροής σχεδόν όλα τα νανοσωματίδια latex 100nm μεταφέρθηκαν μέσω της στήλης άμμου, με μέγιστο C/C<sub>0</sub> 1,0. Αντίθετα, το μέγιστο C/C<sub>0</sub> των νανοσωματιδίων latex 50nm είναι 0,4, 0,7, 0,9 για τις τρεις ταχύτητες ροής, αντίστοιχα. Σε μια άλλη μελέτη (O'Carroll *et al.*, 2013), η μεταφορά νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNTs) με δύο διαφορετικές διαμέτρους (<8 nm έναντι 30-50 nm) σε άμμο διερευνήθηκε υπό συνθήκες χαμηλής ιοντικής ισχύος (10 mM). Παρατηρήθηκε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα με μικρότερη διάμετρο έδειξαν μικρότερη κινητικότητα σε αμμώδη πορώδη μέσα και η απόδοση προσκόλλησης των MWCNT με μικρότερη διάμετρο  $\alpha$  (=0,21) ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από ότι εκείνη των MWCNT με μεγαλύτερη διάμετρο  $\alpha$  (=0,09). Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι τα ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης σωματιδίου-μέσου είναι πολύ ευαίσθητα στις αλλαγές στο μέγεθος των σωματιδίων, δηλαδή, το ύψος του φράγματος απωστικής ενέργειας μειώνεται σε μέγεθος με

τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων (Σχήμα 1.24) (May and Li, 2013; Pelley and Tufenkji, 2008).



Σχήμα 1.24: Τα συνολικά ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης για κολλοειδή σωματίδια και πορώδεις μεσαίους κόκκους με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων σε δεδομένη ιοντική ισχύ (Liu et al., 2020).

Σε αυτήν την περίπτωση, εκτός από το ότι εναποτίθενται αντιστρέψιμα στο δευτεροταγές ελάχιστο, τα μικρά σωματίδια μπορούν επίσης να εναποτεθούν μη αναστρέψιμα στο πρωτοταγές ελάχιστο, όταν η δύναμη που προκύπτει από την κινητική ενέργεια των σωματιδίων και η αντίσταση του ρευστού είναι επαρκής για να οδηγήσει τα σωματίδια πάνω από το φράγμα απωστικής ενέργειας. Τα αντιστρέψιμα εναποτιθέμενα σωματίδια είναι πιθανό να κινητοποιηθούν και να απελευθερωθούν από την επιφάνεια του μέσου ή να συνεχίσουν να διασχίζουν το φράγμα απωστικής ενέργειας στο πρωτεύον ελάχιστο που πρόκειται να εναποτεθεί μη αναστρέψιμα.

Η άλλη εκδοχή είναι ότι η μεταφορά των νανοσωματιδίων παρεμποδίζεται με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων (Hu et al., 2017; Pelley and Tufenkji, 2008; Phenrat et al., 2009; Sygouni and Chrysikopoulos, 2015). Σε μελέτη για τη διερεύνηση της επίδρασης του μεγέθους των σωματιδίων στη μεταφορά νανοσωματιδίων σε χαλαζιακή άμμο, διεξήχθησαν πειράματα στήλης χρησιμοποιώντας κολλοειδή λάτεξ νανοκλίμακας με διαφορετικό μέγεθος (50, 110 και 1500 nm) σε συνθήκες χαμηλής ιοντικής ισχύος (Pelley and Tufenkji, 2008). Παρατηρήθηκε ότι η αποτελεσματικότητα προσκόλλησης σωματιδίων αυξήθηκε κατά περίπου μια τάξη μεγέθους με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων από 50 nm σε 1500 nm. Σε μια άλλη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικού μεγέθους νανοσωματίδια άνθρακα (5 έναντι 200 nm) για τη διερεύνηση της επίδρασης του μεγέθους των σωματιδίων στη συγκράτηση και τη μεταφορά νανοσωματιδίων σε κορεσμένα γυάλινα σφαιρίδια και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η σχετική συγκράτηση είναι πολύ υψηλότερη για νανοσωματίδια άνθρακα 200 nm από αυτή του 5 nm (18,6% έναντι 1,7%) σε συνθήκες χαμηλής ιοντικής ισχύος (1 mM  $\text{CaCl}_2$ ) (Hu et al., 2017). Η παρατηρούμενη τάση μπορεί να αποδοθεί στην εναπόθεση στο δευτεροταγές

ενεργειακό πηγαδι, η οποία γίνεται πιο σημαντική με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων (Σχήμα 1.24) (*Pelley and Tufenkji, 2008*).

Αν και το ύψος του απωστικού ενεργειακού φράγματος αυξάνεται σε μέγεθος με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων, εμποδίζοντας την εναπόθεση μεγάλων σωματιδίων στο πρωτοταγές ενεργειακό ελάχιστο, το βάθος του δευτεροταγούς ενεργειακού ελαχίστου, το οποίο επίσης αυξάνεται σε μέγεθος (το δευτεροταγές ενεργειακό ελάχιστο γίνεται πιο αρνητικό) με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων, μπορεί να γίνει ο κύριος τομέας για την εναπόθεση μεγαλύτερων σωματιδίων.

Συμπερασματικά, κάτω από μη ευνοϊκές συνθήκες μπορεί να υπάρχει ένα κρίσιμο μέγεθος σωματιδίων. Όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι χαμηλότερο από αυτή την τιμή, η μεταφορά σωματιδίων αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων, ενώ η τάση είναι αντίθετη όταν το μέγεθος των σωματιδίων υπερβαίνει αυτήν την τιμή. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η βαρυτική καθίζηση ή ο μηχανισμός παρεμποδιζόμενης συγκράτησης μπορεί να εμπλέκονται και να επηρεάσουν τη μεταφορά σωματιδίων, όταν το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται σε κάποιο βαθμό. Σύμφωνα με τον μηχανισμό παρεμποδιζόμενης συγκράτησης, μπορεί να προβλεφθεί καλά ότι η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων μειώνει τη μεταφορά σωματιδίων (*Ren and Smith, 2013*). Η βαρυτική καθίζηση διευκολύνει την εναπόθεση μεγάλων σωματιδίων, ειδικά για υψηλή πυκνότητα σωματιδίων όπως τα μεταλλικά νανοσωματίδια (*Yin et al., 2012*).

### 1.5.1.3 Σχήμα σωματιδίων

Το σχήμα των σωματιδίων παίζει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της μεταφοράς τους στα πορώδη μέσα (*Liu, Lazouskaya, He, & Jin, 2010; Seymour et al., 2013*). Σήμερα, ωστόσο, ο αριθμός των μελετών σχετικά με το πώς το σχήμα των σωματιδίων επηρεάζει τη μεταφορά νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα δεν είναι καθόλου επαρκής (*Seymour et al., 2013; Knappenberger et al., 2015*). Επιπλέον, τα περισσότερα από αυτά επικεντρώνονται σε κολλοειδή σωματίδια και όχι τόσο στα νανοσωματίδια (*Liu et al., 2010, Xu et al., 2008; Wang et al., 2016c*).

Σε σύγκριση με τα σφαιρικά νανοσωματίδια, τα νανοσωματίδια σε σχήμα ράβδου με υψηλή αναλογία διαστάσεων είναι εύκολο να μπερδευτούν μεταξύ τους και να συγκεντρωθούν, γεγονός που περιορίζει σημαντικά τη μεταφορά τους (*Jaisi, Saleh, Blake, & Elimelech, 2008*). Ωστόσο, όταν η ιοντική ισχύς είναι υψηλή, τα νανοσωματίδια, ειδικά τα σφαιρικά, είναι επιρρεπή σε συσσωμάτωση. Σε αυτή την περίπτωση, η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων γίνεται ο κύριος παράγοντας που περιορίζει τη μεταφορά τους (*Hedayati et al., 2016*). Για παράδειγμα, η μεταφορά των C60 (σφαιρικών) και νανοσωλήνων άνθρακα, MWCNTs (κυλινδρικών) σε συνθήκες διαφορετικής ιοντικής ισχύος (1,34, 10,89, 60 mM) διερευνήθηκε σε πειράματα στήλης (*Hedayati et al., 2016*). Όταν η ιοντική ισχύς ήταν χαμηλή, η κινητικότητα του σφαιρικού C60 σε πορώδη μέσα ήταν υψηλότερη από αυτή των κυλινδρικών MWCNT (η απόδοση προσκόλλησης ήταν  $9,15 \times 10^{-3}$  και  $8,71 \times 10^{-2}$  σε ιοντική ισχύ 1,34 mM, αντίστοιχα, και  $1,47 \times 10^{-2}$  και  $1,41 \times 10^{-1}$  σε ιοντική ισχύ 10,89 mM, αντίστοιχα). Όταν η ιοντική ισχύς

αυξήθηκε περαιτέρω από 10,89 mM σε 60 mM, ωστόσο, οι κυλινδρικοί MWCNT έδειξαν υψηλότερη κινητικότητα από το σφαιρικό C60 (η απόδοση προσκόλλησης στα 60 mM ήταν  $3,06 \times 10^{-1}$  και  $2,66 \times 10^{-1}$ , αντίστοιχα). Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στο σχηματισμό μεγάλων συσσωματωμάτων σφαιρικού C60 σε υψηλή ιοντική ισχύ, προκαλώντας την ενισχυμένη εναπόθεση και παρεμποδιζόμενη συγκράτηση σε πορώδη μέσα. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η συσσωμάτωση των σφαιρικών νανοσωματιδίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ιοντική ισχύ του διαλύματος, η οποία, ωστόσο, έχει περιορισμένη μόνο επίδραση στα ακανόνιστου σχήματος νανοσωματίδια (π.χ. σωματίδια σχήματος ράβδου και πλάκας).

#### 1.5.1.4 Συγκέντρωση σωματιδίων

Η έκθεση των νανοσωματιδίων σε υψηλές συγκεντρώσεις και ο πιθανός τοξικός κίνδυνος για διάφορους οργανισμούς προκαλεί μεγάλη ανησυχία (*Behra et al., 2015; Farre et al., 2009; Perez et al., 2009; Baalousha et al., 2015; Loza et al., 2014*). Μέχρι σήμερα, αρκετές μελέτες έχουν διερευνήσει τις εξαρτώμενες από τη συγκέντρωση συμπεριφορές των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα και έχουν καταλήξει σε διάφορα συμπεράσματα λόγω των διαφοροποιήσεων στις πειραματικές συνθήκες.

Η συγκέντρωση σωματιδίων επηρεάζει σημαντικά την κινητικότητα των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα. Γενικά, η αύξηση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει περισσότερες συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων και έτσι να αυξήσει τη συσσωμάτωσή τους, ενισχύοντας τη διατήρησή τους λόγω βαρυτικής καθίζησης ή παρεμποδιζόμενης συγκράτησης. Για παράδειγμα, διεξήχθησαν πειράματα μεταφοράς σε στήλη, χρησιμοποιώντας εναιωρήματα νανοσωματιδίων τροποποιημένων με καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC) μηδενικού σιδήρου (NZVI) (carboxymethyl cellulose (CMC)-modified nanoparticles of zero-valent iron (NZVI), CMC-NZVI), που παρασκευάστηκαν σε συγκεντρώσεις 0,07 g/L, 0,2 g/L και 0,725 g/L (*Raychoudhury et al., 2012*). Αποδείχθηκε ότι η υψηλότερη συγκέντρωση εισροής CMC-NZVI των 0,725 g/L ήταν 0,61, η οποία είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με C/C0 των 0,75 στη συγκέντρωση NZVI των 0,07 g/L. Οι Hou et al. (2017) μελέτησαν τη μεταφορά σταθεροποιημένων νανοσωματιδίων αργύρου επικαλυμμένων με πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP-AgNPs) σε στήλη χαλαζιακής άμμου με διάφορα μεγέθη κόκκων άμμου (0,3-0,5 mm, 0,5-1,0 mm, 1,0-2,0 mm) και συγκεντρώσεις εισόδου των AgNP PVP (1, 5, 15, 25 mg/L). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την αύξηση των συγκεντρώσεων εισόδου από 1 σε 25 mg/L, ο συντελεστής ρυθμού εναπόθεσης για τα PVP-AgNPs σε λεπτή, μεσαία και χοντρή άμμο αυξήθηκε από  $0,132 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,041 \text{ min}^{-1}$  και  $0,020 \text{ min}^{-1}$  σε  $0,147 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,056 \text{ min}^{-1}$  και  $0,036 \text{ min}^{-1}$ , αντίστοιχα. Παρόμοιο αποτέλεσμα έχει επίσης αποδειχθεί σε πολλές μελέτες (*Esfahani et al., 2014; Li, Zhao, Han, & Hong, 2015; Phenrat, Cihan, et al., 2010a; Phenrat et al., 2009; Raychoudhury et al., 2010*).

Εκτός από το παραπάνω σενάριο, η αύξηση της συγκέντρωσης σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση άλλων δύο σεναρίων, τα οποία θα μείωναν ή θα αύξαναν την συγκράτηση σωματιδίων σε πορώδη μέσα. Στο πρώτο σενάριο, η αύξηση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει το φαινόμενο αποκλεισμού, μειώνοντας την συγκράτηση λόγω των περιορισμένων θέσεων προσκόλλησης στην επιφάνεια του πορώδους



μέσου που καταλαμβάνεται πιο γρήγορα σε υψηλότερη συγκέντρωση (*Iqbal et al., 2017; Kasel et al., 2013; Liang, Bradford, Simunek, Vereecken, et al., 2013; Sun, Gao, et al., 2015a; Yecheskel, Dror, & Berkowitz, 2018*). Το άλλο σενάριο είναι ότι η αύξηση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει το φαινόμενο της ωρίμανσης, αυξάνοντας την συγκράτηση λόγω περισσότερων θέσεων προσκόλλησης που παρέχονται από προσκολλημένα σωματίδια σε υψηλότερη συγκέντρωση (*Saberinas et al., 2016*). Το ποιο σενάριο θα συμβεί εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τα χαρακτηριστικά των ίδιων των νανοσωματιδίων.

#### 1.5.1.5 Πυκνότητα σωματιδίων

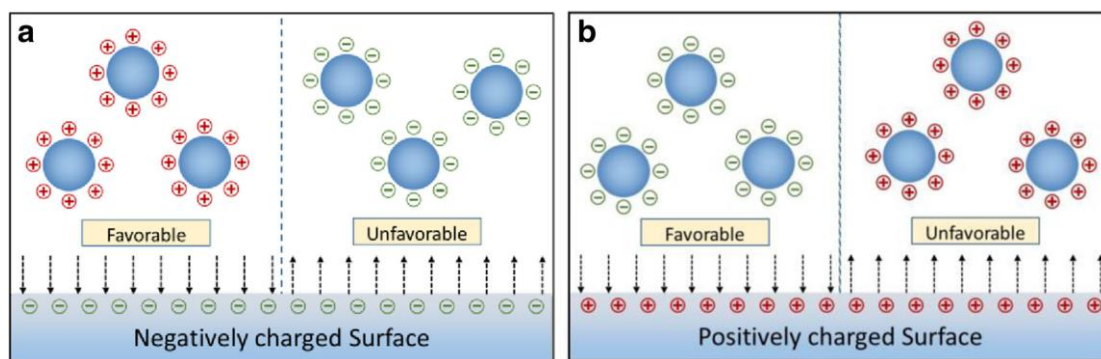
Η πυκνότητα των σωματιδίων είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη μεταφορά σωματιδίων σε πορώδη μέσα, καθώς καθορίζει τη βαρύτητα των σωματιδίων, η οποία είναι μια σημαντική κινητήρια δύναμη της συγκράτησης σε πορώδη μέσα για μεγάλα ή πυκνά νανοσωματίδια (*Ma, Pazmino, & Johnson, 2011*). Έχει αποδειχθεί ότι η βαρύτητα των σωματιδίων συμβάλει στην αύξηση της εναπόθεσης σωματιδίων όταν η πυκνότητα των σωματιδίων ήταν μεγαλύτερη από  $1,1 \text{ g/cm}^3$ . Οι Li and Ghoshal (2016) και οι Darko-Kagya and Reddy (2011) παρατήρησαν μια μεγάλη βαρυτική καθίζηση σωματιδίων (ή συσσωματωμάτων) NZVI (η πυκνότητα είναι  $2,3 \text{ g/cm}^3$ ) σε οριζόντια ροή. Σε μια άλλη μελέτη μεταφοράς κολλοειδών σωματιδίων αργίλου με πυκνότητα  $2,2 \text{ g/cm}^3$  (*Chrysikopoulos and Syngouna, 2014*), η συγκράτηση λόγω της καθίζησης της βαρύτητας παρατηρήθηκε να αυξάνεται τόσο υπό γωνία όσο και με οριζόντια κατεύθυνση ροής. Σε μια πρόσφατη μελέτη που περιλάμβανε πειράματα στήλης τεσσάρων τύπων νανοσωματιδίων, δηλαδή CNTs και GONPs (νανοσωματίδια με βάση τον άνθρακα),  $\text{nTiO}_2$  και  $\text{nZnO}$  (νανοσωματίδια μεταλλικών οξειδίων) με διαφορετική πυκνότητα σωματιδίων (CNTs  $2,1 \text{ g/cm}^3$ , GONPs  $1,8 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{nTiO}_2$   $3,9 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{nZnO}$   $5,6 \text{ g/cm}^3$ ) διεξήχθη υπό μη ευνοϊκές συνθήκες τόσο σε προσανατολισμό προς τα άνω όσο και προς την καθοδική ροή (*Cai, Zhu, Hou, Tong, & Kim, 2015*). Συγκρίθηκε η ανάκτηση μάζας για τη μεταφορά σωματιδίων με προσανατολισμό προς τα πάνω και προς τα κάτω και παρατηρήθηκε ότι η βαρύτητα των σωματιδίων θα μπορούσε να μειώσει τη μεταφορά νανοσωματιδίων μεταλλικού οξειδίου σε πορώδη μέσα, αλλά είχε αμελητέα επίδραση στη μεταφορά και συγκράτηση νανοσωματιδίων με βάση τον άνθρακα. Κατά τη σύζευξη της ανάκτησης μάζας με την πυκνότητα σωματιδίων ανεξάρτητα από άλλες διαφορές, όπως τύποι και μέγεθος, υπάρχει μια καλή αρνητική γραμμική σχέση μεταξύ της ανάκτησης μάζας και της πυκνότητας σωματιδίων. Αυτή η γραμμικότητα δείχνει τη σημασία της πυκνότητας των σωματιδίων στη μεταφορά σωματιδίων σε πορώδη μέσα.

#### 1.5.2 Επίδραση των ιδιοτήτων του πορώδους μέσου

Τα πορώδη μέσα, όπως τα εδάφη, είναι πολύ σημαντικά για την τύχη και τη μεταφορά των νανοσωματιδίων και κολλοειδών στο περιβάλλον. Τα νανοσωματίδια στο υπέδαφος μπορεί να αλληλεπιδρούν με πολλαπλές διεπιφάνειες (δηλαδή διεπιφάνειες στερεού-νερού, αέρα-

νερού, και αέρα-νερού-στερεού) εντός των εδαφών και να κατακρατούνται από τις διεπιφάνειες ή να διαπερνούν το έδαφος για να φτάσουν σε υπόγειους υδροφορείς και πόσιμο νερό (Lin *et al.*, 2010).

Οι περισσότερες μελέτες για την περιβαλλοντική τύχη των νανοσωματιδίων έχουν ως επί το πλείστον επικεντρωθεί σε δύο αλληλεπιδράσεις: αυτές μεταξύ νανοσωματιδίων και κολλοειδών σωματιδίων και αυτές μεταξύ νανοσωματιδίων και υδάτινων διεπαφαιών. Ωστόσο, η συμπεριφορά εναπόθεσης των νανοσωματιδίων σε φυσικές επιφάνειες θεωρείται επίσης ότι παίζει κρίσιμο ρόλο στην πρόβλεψη του δυναμικού μεταφοράς των κολλοειδών νανοσωματιδίων (Elimelech *et al.*, 1995). Οι διαφορετικοί τύποι διεπιφανειών θεωρούνται κρίσιμοι παράγοντες για τον προσδιορισμό των αλληλεπιδράσεων σωματιδίων-μέσου και επομένως της κινητικής εναπόθεσης και απελευθέρωσης των νανοσωματιδίων σε περιβαλλοντικές επιφάνειες (Chang and Bouchard, 2013; Kim *et al.*, 2013, 2014). Για παράδειγμα, οι επιφάνειες του μέσου με διαφορετικές συνθέσεις ή δυναμικό ζ μπορεί να οδηγήσουν σε διαφορετικές συνθήκες εναπόθεσης (δηλαδή, ευνοϊκές συνθήκες για αντίθετα φορτισμένα νανοσωματίδια και επιφάνειες και δυσμενείς συνθήκες για νανοσωματίδια και επιφάνειες με το ίδιο φορτίο) (βλ. Σχήμα 1.25).



Σχήμα 1.25: Διαφορετικές συνθήκες για την εναπόθεση φορτισμένων νανοσωματιδίων σε φορτισμένες επιφάνειες: α) ευνοϊκή συνθήκη για θετικά φορτισμένα νανοσωματίδια και μη ευνοϊκή συνθήκη για την απόθεση αρνητικά φορτισμένων νανοσωματιδίων σε αρνητική επιφάνεια, β) ευνοϊκή συνθήκη για αρνητικά φορτισμένα νανοσωματίδια και μη ευνοϊκή συνθήκη εναπόθεσης για θετικά φορτισμένα νανοσωματίδια σε θετική επιφάνεια (Ma *et al.*, 2018).

Για την εξέταση της συμπεριφοράς της μεταφοράς νανοσωματιδίων/κολλοειδών πραγματοποιούνται συχνά πειράματα με στήλες και έχει διαπιστωθεί ότι οι ιδιότητες των πορωδών μέσων, όπως ο τύπος του μέσου, η ιδιότητα της επιφάνειας του μέσου, το μέγεθος κόκκων και η περιεκτικότητα σε υγρασία, επηρεάζουν ουσιαστικά τη μεταφορά νανοσωματιδίων/κολλοειδών (Wang *et al.*, 2016c).

### 1.5.2.1 Τύπος μέσου

Η μεταφορά νανοσωματιδίων μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική σε διαφορετικούς τύπους πορώδων μέσων. Πολλά πειράματα στηλών έχουν πραγματοποιηθεί με ομοιογενή και καλά καθορισμένη χαλαζιακή άμμο ή γυάλινα σφαιρίδια ως μέσο πλήρωσης (*Chrysikopoulos et al., 2017; Tian, Gao, Wu, Munozcarpena, & Huang, 2012a; Wang et al., 2008*). Το συμπέρασμα που προέκυψε είναι ότι τα νανοσωματίδια παρουσίαζαν υψηλότερη κινητικότητα στα γυάλινα σφαιρίδια από ότι στην άμμο. Για παράδειγμα, η μεταφορά αδρανών φουλλερενίου νανοκλίμακας ( $\text{nC}_{60}$ ) σε γυάλινες χάντρες και χαλαζιακή άμμο συγκρίθηκε κάτω από παρόμοιες πειραματικές συνθήκες (*Wang et al., 2008*). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συγκράτηση του  $\text{nC}_{60}$  στην άμμο (77%) ήταν σημαντικά υψηλότερη από αυτή στις γυάλινες χάντρες (8–49%).

Η κινητικότητα των νανοσωματιδίων στα εδάφη, ωστόσο, μπορεί να είναι χαμηλότερη από ό,τι στα άλλα δύο μέσα (γυάλινα σφαιρίδια και άμμος). Οι Fang et al. (2013a) συνέλεξαν 14 τύπους επιφανειακών εδαφών στην Κίνα και διαπίστωσαν ότι οι νανοσωληνές άνθρακα (MWCNT) προτιμούν να διατηρούνται σε στήλες εδάφους με υψηλότερη περιεκτικότητα σε άργιλο και όχι σε εκείνες με υψηλότερη περιεκτικότητα σε άμμο. Πρότειναν ότι τα πορώδη μέσα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε άργιλο έχουν πιο μικρούς πόρους για να συγκρατούν τα νανοσωματίδια μέσω φυσικής διήθησης, ενώ η υψηλότερη περιεκτικότητα σε άμμο τείνει να δημιουργεί περισσότερους μεγάλους πόρους. Παρόμοια αποτελέσματα των επιδράσεων της περιεκτικότητας σε άργιλο των εδαφών στη μεταφορά κολλοειδών και νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα έχουν αναφερθεί σε αρκετές προηγούμενες μελέτες (*Lu et al., 2014; Yang et al., 2007; Fang et al., 2009; Petosa et al., 2013; Han et al., 2008*). Οι Yang et al. (2007) παρατήρησαν μια μείωση της κινητικότητας των νανοσωματιδίων όταν η άμμος αντικαταστάθηκε από χώμα πλούσιο σε άργιλο σε πληρωμένες στήλες. Το πορώδες και η διασύνδεση των πόρων των στηλών που είναι γεμάτα με άμμο και εδάφη είναι συχνά διαφορετικά ακόμη και όταν οι δύο κατηγορίες μέσων έχουν παρόμοια περιοχή μεγέθους κόκκων. Σε σύγκριση με τις στήλες άμμου, η συμβολή του μικρότερου μεγέθους πόρων και της μεγαλύτερης επιφάνειας στις στήλες εδάφους αυξάνουν τόσο τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις όσο και τη φυσική διήθηση και έτσι μειώνουν την κινητικότητα των νανοσωματιδίων στα μέσα (*Darlington et al., 2009*).

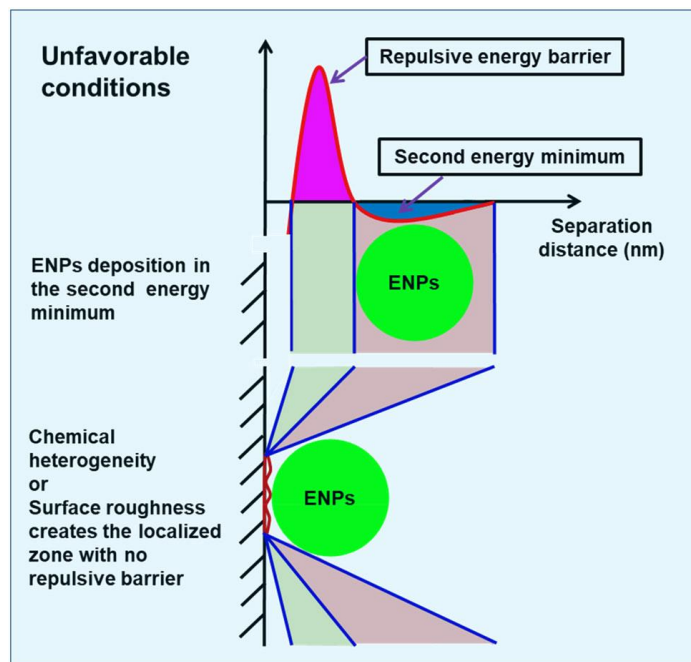
Τα φυσικά πορώδη μέσα (π.χ. έδαφος και ίζημα) έχουν συχνά εκτεταμένη κατανομή μεγέθους κόκκων, ακανόνιστο σχήμα κόκκων και υψηλή τραχύτητα επιφάνειας. Αυτά τα χαρακτηριστικά δίνουν στα φυσικά πορώδη μέσα ένα ευρύ φάσμα μεγεθών πόρων και αναμένεται να ενισχύσουν σημαντικά το δυναμικό παρεμποδιζόμενης συγκράτησης (*Zhong, et al., 2017*). Επιπλέον, τα φυσικά πορώδη μέσα είναι πολύ πιο γεωχημικά ετερογενή (*Kumar et al., 2017*), π.χ. η παρουσία σωματιδίων αργίλου, βακτηρίων ή βιοφίλμ και επικαλύψεων από φυσικές οργανικές ύλες και μέταλλα κ.λπ., μπορεί να ενισχύσουν τη συγκράτηση.

Στη βιβλιογραφία, οι περισσότερες από τις εργαστηριακές μελέτες για τη μεταφορά νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα χρησιμοποιούν στήλες πληρωμένες με άμμο ή γυάλινα σφαιρίδια. Μόνο λίγα πειράματα χρησιμοποιούν πραγματικά εδάφη (*Sagee et al., 2012; Braun et al., 2015*). Έχει προταθεί ότι η χαλαζιακή άμμος και τα γυάλινα σφαιρίδια μπορεί να μην

είναι καλά μοντέλα για τη μελέτη της μεταφοράς των νανοσωματιδίων σε πραγματικά εδάφη (*Sagee et al., 2012*). Τα φυσικά εδάφη διαθέτουν συνήθως μοναδική ορυκτολογική σύνθεση, η οποία έχει τη δυνατότητα να ενισχύσει τη διαθεσιμότητα ευνοϊκών θέσεων προσκόλλησης ή να δημιουργήσει κολλοειδή ή οργανική ύλη για τη διευκόλυνση της μεταφοράς. Σε μια άλλη πτυχή, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η περιεκτικότητα σε άργιλο των εδαφών έχει τη δυνατότητα να δημιουργήσει μικρούς πόρους για τη μείωση της κινητικότητας των νανοσωματιδίων. Η συνολική επίδραση των φυσικών εδαφών, που προωθούν ή εμποδίζουν τη μεταφορά των νανοσωματιδίων, είναι πολύπλοκη και εξαρτάται από άλλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων, των μέσων (συλλέκτες) και της ροής. Ωστόσο, τα ευρήματα από στήλες πληρωμένες με τεχνητά πορώδη μέσα, ιδιαίτερα με χαλαζιακή άμμο, παρείχαν πολλές χρήσιμες πληροφορίες και πολύτιμες γνώσεις και προηγμένη τρέχουσα κατανόηση της τύχης και της μεταφοράς των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα.

### 1.5.2.2 Επιφανειακές ιδιότητες μέσου

Μελέτες έχουν δείξει ότι οι επιφανειακές ιδιότητες των πορώδων μέσων επηρεάζουν έντονα την αλληλεπίδρασή τους με τα νανοσωματίδια και επομένως τη μεταφορά των νανοσωματιδίων. Οι *Tian et al. (2010)* έχουν αναφέρει τις διαφορές στην εναπόθεση και απελευθέρωση νανοσωματιδίων Ag στην άμμο με διαφορετικές επιφανειακές ιδιότητες. Χρησιμοποίησαν άμμο χωρίς οργανικά (ψημένη) και άμμο χωρίς οργανικά μέταλλα (ψημένη και πλυμένη με οξύ) και διαπίστωσαν ότι η συγκράτηση νανοσωματιδίων Ag σε άμμο χωρίς οργανικά ήταν υψηλότερη. Αυτό υποδηλώνει ότι οι προσμίξεις μετάλλων (κυρίως οξυ-υδροξείδια μετάλλων) στην επιφάνεια του μέσου, ακόμη και σε επίπεδο ίχνους, μπορούν να επηρεάσουν έντονα τη μεταφορά των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα. Σε άλλη μελέτη, οι *Tian et al. (2012b)* συνέκριναν τη μεταφορά των νανοσωλήνων άνθρακα (CNT) σε στήλες πληρωμένες με καθαρισμένη με οξύ, ψημένη και φυσική άμμο και διαπίστωσε ότι οι CNTs είναι πολύ πιο ευκίνητοι στην καθαρή από οξύ άμμο (δηλαδή, χωρίς μεταλλικά οξυ-υδροξείδια) από ό,τι σε άλλες. Επιπλέον, όταν η επιφάνεια χαλαζιακής άμμου καλύφθηκε τεχνητά με οξείδιο του σιδήρου, η κινητικότητα των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στα πορώδη μέσα μειώθηκε επίσης λόγω ισχυρών ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ νανοσωματιδίων και οξειδίου του σιδήρου στην επιφάνεια της άμμου (*Han et al., 2014*).



Σχήμα 1.26: Σχηματικό διάγραμμα του πιθανού μηχανισμού που μπορεί να προκύψει όταν τα νανοσωματίδια είναι κοντά στην πορώδη επιφάνεια του μέσου με υψηλή χημική ετερογένεια ή τραχύτητα επιφάνειας (Liu et al., 2020).

Η τραχύτητα της επιφάνειας του μέσου μπορεί επίσης να επηρεάσει τη μεταφορά νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα, ιδιαίτερα κάτω από μη ευνοϊκές συνθήκες, επειδή η μεγαλύτερη τραχύτητα της επιφάνειας των κόκκων μπορεί να αποδυναμώσει τις απωθητικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του κόκκου και των σωματιδίων, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη συγκράτηση (Shellenberger and Logan, 2002; Shen et al., 2011). Πιο συγκεκριμένα, η υψηλή τραχύτητα επιφάνειας των πορώδων μέσων μπορεί να αποδυναμώσει ή να εξαλείψει το ενεργειακό φράγμα μεταξύ του σωματιδίου και του πορώδους μέσου, με αποτέλεσμα την εναπόθεση σωματιδίων στα πρωτεύοντα ελάχιστα DLVO (βλ. Σχήμα 1.26) (Henry et al., 2011; Shen et al., 2011). Σε ακόρεστα πορώδη μέσα, η μείωση της τραχύτητας της επιφάνειας μπορεί να μειώσει τις δυνάμεις τριβής της επιφάνειας και να οδηγήσει σε συγκράτηση λιγότερων σωματιδίων μέσω τριχοειδούς συγκράτησης (Morales et al., 2009; Gao et al., 2008).

### 1.5.2.3 Μέγεθος κόκκων

Το μέγεθος των κόκκων του μέσου έχει μεγάλη επίδραση στη μεταφορά των νανοσωματιδίων λόγω του γεγονότος ότι το μέγεθος επηρεάζει σημαντικά την επιφάνεια που είναι διαθέσιμη για την εναπόθεση νανοσωματιδίων καθώς και το μέγεθος των πόρων και τις ταχύτητες ρευστού που συναντούν τα νανοσωματίδια. Πολλές μελέτες έχουν επισημάνει ότι τα μεγαλύτερα μεγέθη κόκκων οδηγούν σε λιγότερη εναπόθεση νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα και μεγαλύτερη απόσταση μεταφοράς (Lu et al., 2013b; Mattison et al., 2011; Sharma et

*al.*, 2014; Hou et al., 2017; Kamrani et al., 2018; Li, Rajajayavel, & Ghoshal, 2016; Lv et al., 2016; Saberinasr et al., 2016; Strutz et al., 2016; Xin et al., 2016).

Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι η επιφάνεια και οι διαθέσιμες θέσεις προσκόλλησης για τα νανοσωματίδια μειώνονται όταν αυξάνεται το μέγεθος των κόκκων (Mattison et al., 2011; Sharma et al., 2014). Επιπλέον, οι λεπτότεροι κόκκοι μπορεί να δημιουργήσουν μικρότερους πόρους σε πορώδη μέσα για να αυξήσουν την πιθανότητα μηχανισμού φυσικής διήθησης (Liang et al., 2013; Xin et al., 2016). Μια πρόσφατη μελέτη έδειξε ότι η αύξηση του μεγέθους κόκκου της χαλαζιακής άμμου από 0,3–0,6 mm σε 0,8–1,2 mm προκαλεί τη μείωση της διατήρησης του νανο-σιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI) σε πορώδη μέσα (Xin et al., 2016). Παρόμοια επίδραση του μεγέθους κόκκου στη μεταφορά νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα έχει παρατηρηθεί για πολλά νανοϋλικά άνθρακα, συμπεριλαμβανομένων των φουλερένιο, C60 (Li et al., 2008), νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος, SWCNT (Tian et al. 2011; 2012c), νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων MWCNT (Kasel et al., 2013; Mekonen et al., 2014) και οξειδίου του γραφενίου, GO (Sun et al., 2015a). Έχει αναφερθεί ότι οι μειώσεις στο μέγεθος των κόκκων του εδάφους μπορεί επίσης να προάγουν την απελευθέρωση σωματιδίων αργίλου από τα εδάφη που μπορεί να φράξουν τους πόρους του εδάφους για να μειώσουν την κινητικότητα των νανοσωματιδίων (Lu et al., 2014). Λόγω της καλής ικανότητας διήθησής τους σε κολλοειδή και νανοσωματίδια, η λεπτή άμμος θεωρείται εναλλακτικό, χαμηλού κόστους φίλτρο για την απομάκρυνση των ρύπων (Sun et al., 2015b).

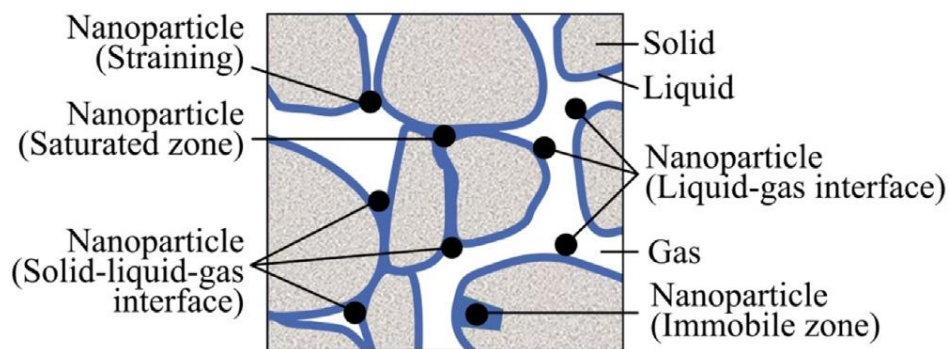
#### 1.5.2.4 Περιεκτικότητα σε υγρασία

Είναι ευρέως γνωστό ότι η μείωση της περιεκτικότητας σε νερό σε πορώδη μέσα μπορεί να αυξήσει τη διεπιφάνεια αέρα-νερού, παρέχοντας κατά συνέπεια περισσότερες θέσεις προσρόφησης για τα νανοσωματίδια (ονομάζονται ως προσκόλληση διεπιφάνειας αέρα-νερού (air-water interface, AWI)) (Tian, Gao, Morales, Wang, & Wu, 2012c). Η μείωση της περιεκτικότητας σε νερό σε έναν κρίσιμο κορεσμό μπορεί επίσης να οδηγήσει στον σχηματισμό λεπτής μεμβράνης νερού, η οποία μπορεί να ενισχύσει τη δυναμική παρεμποδιζόμενης συγκράτησης των πορωδών μέσων σε νανοσωματίδια (ονομάζεται παρεμποδιζόμενη συγκράτηση μεμβράνης νερού) (Liu et al., 2013). Επιπλέον, η συγκράτηση νανοσωματιδίων μπορεί να λάβει χώρα στις τριπλές θέσεις στερεού-νερού-αέρα υπό ακόρεστες συνθήκες (Wang et al., 2016c).

Μέχρι σήμερα, αρκετές μελέτες (Chen, Sabatini, & Kibbey, 2008; Liu et al., 2013; Tian, Gao, Morales et al., 2012c; Yechezkel et al., 2018; Zhang, Isaacson, et al., 2012a) έδειξαν ότι η μείωση της περιεκτικότητας σε υγρασία έτεινε να αυξήσει αξιοσημείωτα τη διατήρηση των νανοσωματιδίων, ενώ ορισμένες άλλες μελέτες (Fang, Shan, Wen, & Huang, 2013a; Fang, Xu, Wang, Wen, & Han, 2013b; Mekonen et al. 2014; Tian, Gao, & Ziegler, 2011) δεν ανέφεραν εμφανή ενίσχυση συγκράτησης λόγω των μεμβρανών νερού ή των διεπιφανειών αέρα-νερού που δεν καταφέρνουν να συλλάβουν τα νανοσωματίδια.

Πιο συγκεκριμένα, ο όρος «κορεσμένο έδαφος» σημαίνει ότι όλοι οι πόροι του εδάφους είναι πλήρως γεμάτοι με νερό. Υπό κορεσμένες συνθήκες, το υπόγειο περιβάλλον είναι ένας χώρος

δύο φάσεων όπου οι αλληλεπιδράσεις στερεού υγρού και η παρεμποδιζόμενη συγκράτηση των πόρων ελέγχουν τις διαδικασίες μεταφοράς των σωματιδίων (*Bradford et al., 2003*). Από την άλλη πλευρά, «ακόρεστο έδαφος» σημαίνει ότι αέρας εξέρχεται από τους πόρους του εδάφους (Σχήμα 1.27), γεγονός που μπορεί να εισάγει επιπρόσθετους μηχανισμούς συγκράτησης και μεταφοράς των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα, όπως η διεπιφανειακή σύνδεση αέρα-νερού και η παρεμποδιζόμενη συγκράτηση μεμβράνης νερού (*Chen et al., 2010*). Τα σωματίδια μπορούν επίσης να διατηρηθούν στις τριπλές θέσεις στερεού- νερού-αέρα με μια ορισμένη πιθανότητα υπό ακόρεστες συνθήκες (*Gao et al., 2008; Zevi et al. 2009; 2012*). Λόγω αυτών των πρόσθετων μηχανισμών, η μεταφορά των νανοσωματιδίων σε ακόρεστα πορώδη μέσα είναι πολύ πιο περίπλοκη από αυτή στα κορεσμένα μέσα. Πολλές προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι η συγκράτηση των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα έτεινε να είναι πιο έντονη όταν η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι χαμηλότερη. Οι *Liu et al. (2013)* απέδειξαν ότι τα ποσοστά ανάκτησης του GO σε ακόρεστες στήλες άμμου είναι χαμηλότερα από εκείνα σε κορεσμένες υπό παρόμοιες πειραματικές συνθήκες. Οι *Zhang et al. (2012b)* και *Chen et al. (2008)* έχουν αναφέρει παρόμοιες τάσεις ενισχυμένης συγκράτησης νανοσωματιδίων C60 και TiO<sub>2</sub> σε ακόρεστα μέσα, αντίστοιχα.



Σχήμα 1.3: Μεταφορά νανοσωματιδίων σε ακόρεστα πορώδη μέσα (*Torkzaban et al., 2008*)

Η χαμηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία μπορεί να μην εγγυάται την υψηλότερη συγκράτηση των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα. Οι *Tian et al. (2011)* έδειξαν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT) διασκορπισμένοι σε δωδεκυλοβενζολο σουλφονικό νάτριο (SDBS) είναι πολύ κινητοί τόσο σε κορεσμένα όσο και σε ακόρεστα πορώδη μέσα και παρουσιάζουν συγκράτηση μόνο σε συνθήκες εξαιρετικά χαμηλής περιεκτικότητας σε υγρασία (<0,1). Πρότειναν ότι η υψηλή κινητικότητα των νανοσωματιδίων στα ακόρεστα πορώδη μέσα μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι τα SWCNTs διασκορπισμένα σε SDBS δεν προσκολλήθηκαν στις διεπαφάνειες αέρα-νερού (απωστικές αλληλεπιδράσεις) ή διατηρήθηκαν στις μεμβράνες νερού υπό τις δοκιμασμένες συνθήκες (η διάμετρος των νανοσωλήνων άνθρακα CNT είναι μικρότερη από το πάχος της μεμβράνης νερού). Ομοίως, οι *Mekonen et al. (2014)* ανέφεραν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNT) δεν είναι επίσης ευαίσθητοι σε διακυμάνσεις της υγρασίας στην περιοχή που ερευνηθήκε από 16-100%. Σε μελέτη μεταφοράς νανοσωματιδίου TiO<sub>2</sub> σε πορώδη μέσα, οι *Fang et al. (2013)* διαπίστωσαν επίσης ότι η μείωση του κορεσμού νερού δεν έχει καμία

επίδραση στη συγκράτηση των νανοσωματιδίων και απέκλεισε τους μηχανισμούς προσκόλλησης αέρα-νερού λόγω της κυριαρχίας των απωστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ αρνητικά φορτισμένων αλληλεπιδράσεων αέρα-νερού και νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ . Σε μια άλλη μελέτη σχετικά με τη συγκράτηση και τη μεταφορά τροποποιημένων επιφανειακών νανοσωλήνων άνθρακα, SWCNTs (δηλαδή, οξειδωση, επικάλυψη επιφανειοδραστικού και επικάλυψη χουμικού οξέος) σε πορώδη μέσα, οι Tian et al. (2012c) επεσήμαναν ότι οι μειώσεις στην περιεκτικότητα σε υγρασία προάγουν τη διατήρηση των SWCNTs σε ορισμένα μέσα. Ωστόσο, μόνο τα οξειδωμένα SWCNTs διατηρούνται σε ακόρεστα πορώδη μέσα μέσω της προσκόλλησης στη διεπιφάνεια αέρα-νερού.

### 1.5.2.5 Σωματίδια αργίλου

Τα σωματίδια αργίλου, όπως ο καολινίτης και ο μοντμοριλλονίτης είναι ένα από τα πιο κοινά υποπροϊόντα της χημικής διάβρωσης και αποτελούν κύριο συστατικό των εδαφών. Τα σωματίδια αργίλου έχουν μια μοναδική δομή, που περιέχει ένα βασικό επίπεδο και μια άκρη. Το βασικό επίπεδο έχει μόνιμο αρνητικό φορτίο, λόγω της ισομορφικής αντικατάστασης ορυκτών (Si, Al) για ιόντα χαμηλότερου θετικού σθένους. Το φορτίο στην άκρη εξαρτάται από το pH λόγω των επιφανειακών υδροξυλομάδων (Al-OH, Si-OH) που δημιουργούνται από σπασμένους δεσμούς, οι οποίοι μπορούν να πρωτονιωθούν ή να αποπρωτονιωθούν ανάλογα με το pH του διαλύματος (Kim et al., 2012; Zhou et al., 2012).

Ως εκ τούτου, τα σωματίδια αργίλου μπορούν να αποσταθεροποιήσουν τόσο θετικά όσο και αρνητικά φορτισμένα νανοσωματίδια, με τη μορφή της διευκολυνόμενης από άργιλο συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων (ετεροσυσσωμάτωση) (Sotirelis and Chrysikopoulos, 2017; Wang et al., 2015b), η οποία μπορεί να εμποδίσει τη μεταφορά των νανοσωματιδίων μέσω φυσικής διήθησης. Επιπλέον, η παρουσία σωματιδίων αργίλου μεταξύ των πορώδων μέσων μπορεί να αυξήσει τη διαθέσιμη επιφάνεια για την εναπόθεση των νανοσωματιδίων και μπορεί να αλλάξει τις διαδρομές ροής δημιουργώντας στενότερους πόρους και αδιέξοδους πόρους (Fang, Shan, et al., 2013a), που με τη σειρά τους μειώνουν τη μεταφορά νανοσωματιδίων μέσω φυσικής διήθησης επίσης.

Τα σωματίδια αργίλου μπορούν να εμποδίσουν σημαντικά τη μεταφορά των νανοσωματιδίων και αυτό το αποτέλεσμα της παρεμπόδισης συσχετίστηκε με την περιεκτικότητα και τους τύπους αργίλου. Για παράδειγμα, οι Han, Liu, Zhao, Cai και Zhao (2017) μελέτησαν τη μεταφορά MWCNTs σε χαλαζιακή άμμο παρουσία σωματιδίων μοντμοριλλονίτη και καολινίτη. Παρατηρήθηκε ότι ο μοντμοριλλονίτης και ο καολινίτης εμπόδισαν τη μεταφορά MWCNT και το επίπεδο συγκέντρωσης μειώθηκε από ~33% σε < 10% και < 15%, αντίστοιχα. Η μεταφορά των νανοσωματιδίων GO σε άμμο και μείγματα σωματιδίων άμμου και αργίλου (καολινίτης, μοντμοριλλονίτης και ιλίτης) με ποικίλη περιεκτικότητα σε άργιλο μελετήθηκε από τους Lu, Xia, Qi, Zhang και Chen (2017), οι οποίοι παρατήρησαν ότι η παρουσία σωματιδίων αργίλου στην άμμο εμπόδισε τη μεταφορά νανοσωματιδίων GO και μια τέτοια επίδραση μεταφοράς-παρεμπόδισης σχετίστηκε στενά με τα περιεχόμενα και τους τύπους αργίλου. Σε περιεκτικότητα σε καολινίτη 1%, η καμπύλη συγκέντρωσης (breakthrough curve, BTC) ήταν πολύ μικρότερη σε σύγκριση με εκείνη που αντιστοιχούσε μόνο στη χαλαζιακή άμμο και το



μέγιστο  $C/C_0$  ήταν μόνο 0,87, το οποίο είναι χαμηλότερο από αυτό μόνο στη χαλαζιακή άμμο (μέγιστο  $C/C_0 \approx 1$ ). Πολύ μικρότερες καμπύλες παρατηρήθηκαν σε περιεκτικότητα σε καολινίτη 2% και 5% και η μέγιστη  $C/C_0$  ήταν μόνο 0,7 και 0,1, αντίστοιχα. Ο καολινίτης έδειξε μια πιο σημαντική επίδραση παρεμπόδισης της μεταφοράς λόγω του υψηλού ποσοστού της επιφάνειας των άκρων του, σε σύγκριση με τον μοντμοριλλονίτη και τον ιλίτη (Lu et al., 2017). Η συμμεταφορά νανοσωματιδίων GO και σωματιδίων καολινίτη και η μεταφορά νανοσωματιδίων GO σε στήλες πληρωμένες με γυάλινα σφαιρίδια εξετάστηκε στη μελέτη των Chrysikopoulos et al. (2017), όπου παρατηρήθηκε ότι η διατήρηση των νανοσωματιδίων GO από την πληρωμένη στήλη ήταν μεγαλύτερη στα πειράματα συμμεταφοράς.

Ωστόσο, υπάρχουν στοιχεία που έδειξαν ότι τα σωματίδια αργίλου έχουν σημαντική επίδραση στη μεταφορά των νανοσωματιδίων μέσω της παρεμπόδισης και της διευκόλυνσης της μεταφοράς από άργιλο. Για παράδειγμα, ερευνήθηκε η μεταφορά των MWCNTs σε κορεσμένη χαλαζιακή άμμο παρουσία καολινίτη και παρατήρησαν μια πολύ αυξημένη μεταφορά MWCNT (Wang, 2015). Ο συγγραφέας εξήγησε ότι ο ανταγωνισμός για θέσεις προσρόφησης υπήρχε μεταξύ καολινίτη και ετεροσυσσωματωμάτων MWCNT-καολινίτη και ο εναποτιθέμενος καολινίτης εμπόδιζε την εναπόθεση ετεροσυσσωματωμάτων MWCNT και MWCNT-καολινίτη στη χαλαζιακή άμμο. Παρόμοιο αποτέλεσμα αναφέρθηκε επίσης στη μελέτη των Jung, O'Carroll και Sloop (2014), όπου η συγκράτηση του NZVI στην πυριτική άμμο μειώθηκε κατά 36% με την προσθήκη 2% καολινίτη, καθώς ο εναποτιθέμενος καολινίτης έχει ανασταλτική δράση και προκαλεί λιγότερη εναπόθεση ετεροσυσσωματωμάτων NZVI και καολινίτη-NZVI στα σωματίδια άμμου. Οι Cai, Peng, Dan και Tong (2016) διερεύνησαν τη μεταφορά του  $nTiO_2$  σε κορεσμένη χαλαζιακή άμμο παρουσία του αιωρούμενου μπεντονίτη και καολινίτη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και τα δύο σωματίδια αργίλου ενίσχυαν τη μεταφορά  $nTiO_2$ , ιδιαίτερα τον μπεντονίτη. Οι συγγραφείς εξήγησαν ότι η αυξημένη μεταφορά του  $nTiO_2$  αποδόθηκε κυρίως στη διευκόλυνση της μεταφοράς του  $nTiO_2$  λόγω του ότι τα  $nTiO_2$  προσκολλώνται στα κινητά σωματίδια αργίλου. Οι Liang et al. (2013a) παρατήρησαν ενισχυμένη μεταφορά AgNPs σε αργιλώδες αμμώδες έδαφος λόγω προσκόλλησης AgNPs σε κινητά σωματίδια αργίλου.

### 1.5.3 Επίδραση των ιδιοτήτων του υγρού

Τόσο οι φυσικές όσο και οι χημικές ιδιότητες της ροής μπορούν να επηρεάσουν έντονα τη συγκράτηση και τη μεταφορά των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα. Οι φυσικές ιδιότητες αναφέρονται κυρίως σε υδροδυναμικές συνθήκες ροής σε πορώδη μέσα, συμπεριλαμβανομένης της ταχύτητας και της κατεύθυνσης, οι οποίες επηρεάζουν την μεταφορά των νανοσωματιδίων. Οι χημικές ιδιότητες αναφέρονται κυρίως στην ιοντική ισχύ του διαλύματος, το σθένος ιόντων και το pH, τη θερμοκρασία, τα οποία μπορούν να αλλάξουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων και του περιβάλλοντος.

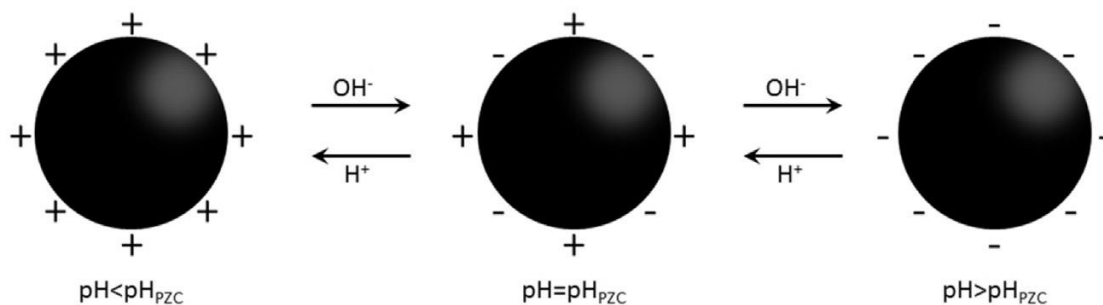
### 1.5.3.1 Ταχύτητα και κατεύθυνση ροής

Αρκετές μελέτες έχουν υποδείξει ότι η κινητικότητα των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα συσχετίζεται θετικά με την ταχύτητα ροής, δηλαδή η κινητικότητα αυξάνεται με την ταχύτητα ροής (Liang et al., 2013b; Braun et al., 2015; Sharma et al., 2014; Bradford et al., 2011). Αυτή η τάση είναι επίσης συνεπής με την πρόβλεψη της θεωρίας της διήθησης (Yao et al., 1971). Όταν όλες οι άλλες συνθήκες είναι ίδιες, η ταχύτητα ροής ελέγχει την προσβασιμότητα των νανοσωματιδίων στις ευνοϊκές θέσεις εναπόθεσης στα πορώδη μέσα (Braun et al., 2015). Καθώς η ταχύτητα ροής μειώνεται, η απόδοση επαφής του συλλέκτη θα αυξηθεί λόγω της επικράτησης της διάχυσης, έναντι της μεταγωγής (advection) αυξάνοντας έτσι τη συγκράτηση και περιορίζοντας την κινητικότητα (Braun et al., 2015; Taghavy et al., 2013). Η αργή ανταλλαγή μεταξύ κινητών και ακίνητων ζωνών μπορεί να γίνει σημαντική σε σχετικά χαμηλούς ρυθμούς ροής. Αυτός είναι ένας από τους κύριους μηχανισμούς που διέπουν τη διατήρηση και τη μεταφορά κολλοειδών και νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα (Gao et al., 2006). Επιπλέον, η χαμηλή ταχύτητα σε συνδυασμό, είτε με μικρότερο μέγεθος κόκκου (δηλαδή μικρότερους πόρους), είτε με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία ασκεί μεγαλύτερη επίδραση στην αύξηση της εναπόθεσης νανοσωματιδίων στις επιφάνειες των κόκκων (Xin et al., 2015; Mekonen et al., 2014). Υπό ορισμένες προϋποθέσεις, ωστόσο, ο ρόλος του ρυθμού ροής στη μεταφορά νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα μπορεί να μην είναι τόσο σαφής. Χαμηλότερη κινητικότητα σε υψηλότερη ταχύτητα ροής έχει αναφερθεί τόσο για το φουλερένιο όσο και για τους νανοσωληνές άνθρακα μονού τοιχώματος, SWCNT (Lecoanet and Wiesner, 2004), ωστόσο ο λόγος γι αυτό το μη φυσιολογικό φαινόμενο είναι ακόμα ασαφής. Ο αυξανόμενος ρυθμός ροής είναι ένας τρόπος επανακινητοποίησης των κατακρατούμενων νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα. Όσο υψηλότερος είναι ο ρυθμός ροής, τόσο πιο εύκολα τα συγκρατούμενα νανοσωματίδια θα αποκολληθούν από τα πορώδη μέσα υπό σχετικά σημαντική υδροδυναμική δύναμη.

Η κατεύθυνση ροής μπορεί επίσης να επηρεάσει τη μεταφορά των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα. Η αλλαγή της κατεύθυνσης ροής μπορεί να επανακινητοποιήσει μέρος των νανοσωματιδίων που είχαν συγκρατηθεί προηγουμένως, ιδιαίτερα για εκείνα που διατηρήθηκαν λόγω της παρεμποδιζόμενης συγκράτησης των πόρων (Tian et al., 2012b). Για τα νανοσωματίδια που διατηρούνται μέσω της επιφανειακής εναπόθεσης, δεν θα συμβεί σημαντική αποκόλληση. Αντίθετα, αυτά που συγκρατούνται στο «λαιμό» των πόρων των πορώδων μέσων απελευθερώνονται πολύ πιο εύκολα. Αυτό οφείλεται στο ότι τα νανοσωματίδια που προσκολλώνται στην επιφάνεια του πορώδους μέσου προκύπτουν από τις κοινές επιδράσεις της υδροδυναμικής δύναμης, της βαρύτητας και των δυνάμεων Van der Waals και ηλεκτροστατικών δυνάμεων διπλού στρώματος, ενώ η εναπόθεση στο «λαιμό» των πόρων γίνεται κυρίως μέσω φυσικής διήθησης.

### 1.5.3.2 pH διαλύματος

Το pH του διαλύματος μπορεί να αλλάξει το δυναμικό ζήτα των νανοσωματιδίων και να επηρεάσει την τύχη και τη μεταφορά τους σε πορώδη μέσα. Καθώς το pH αυξάνεται, το δυναμικό ζήτα των νανοσωματιδίων μπορεί να μειωθεί σταδιακά (Σχήμα 1.28).



Σχήμα 1.28: Το pH του διαλύματος επηρεάζει το επιφανειακό φορτίο των νανοσωματιδίων (Wang et al., 2016c).

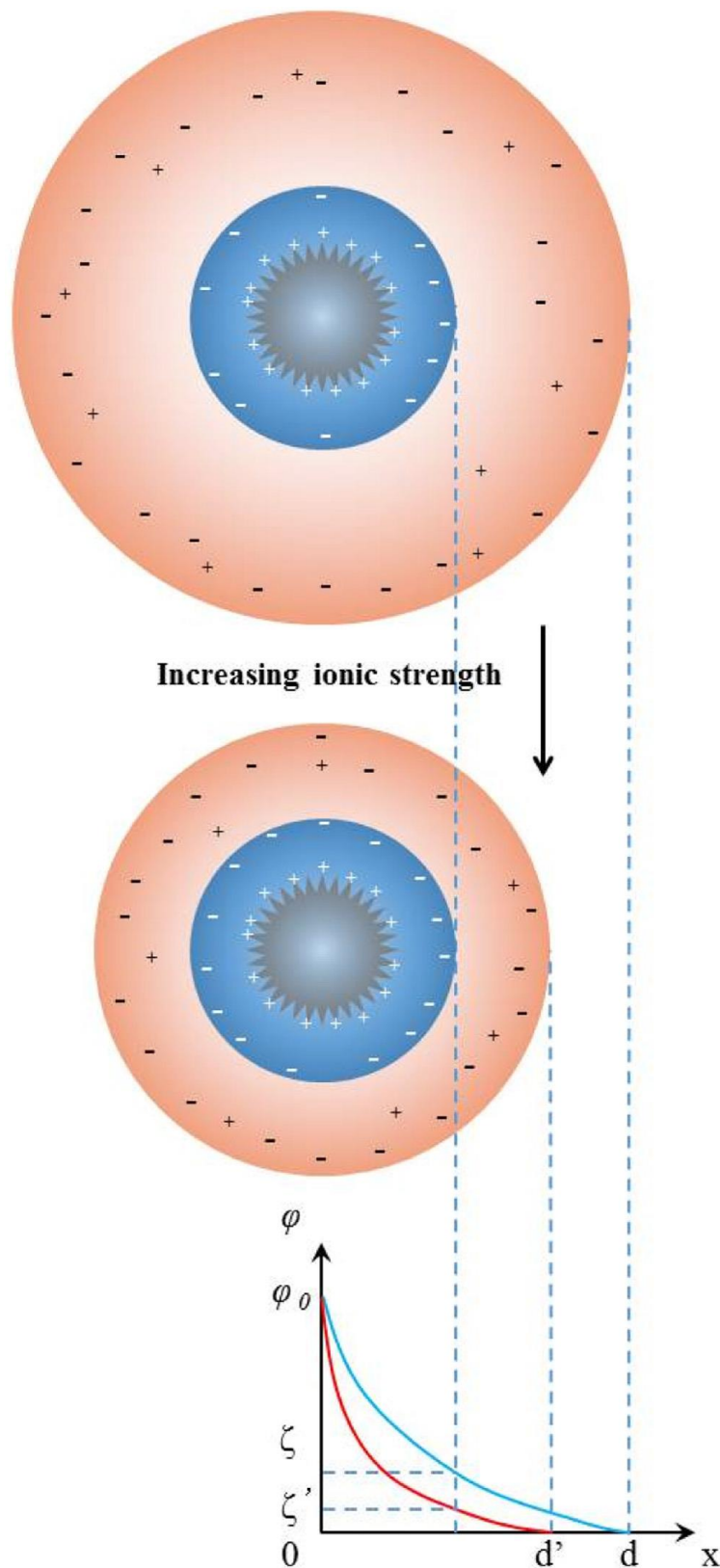
Όταν το pH είναι γύρω από το σημείο μηδενικού φορτίου (point of zero charge, PZC), όπου το δυναμικό της επιφάνειας είναι περίπου μηδέν, τα νανοσωματίδια βρίσκονται σε εξαιρετικά ασταθή κατάσταση. Η απωστική δύναμη μεταξύ των νανοσωματιδίων δεν υπάρχει σχεδόν καθόλου, επομένως είναι εύκολο για τα νανοσωματίδια να συσσωματωθούν και ως εκ τούτου να εναποτεθούν (Lanphere et al., 2015). Οι τιμές PZC είναι διαφορετικές μεταξύ των νανοσωματιδίων, όπως για παράδειγμα τα οξείδια ουρανίου ( $pH_{PZC} \sim 5$ ), τα οξείδια σιδήρου ( $pH_{PZC} \sim 8$ ), τα σουλφίδια ψευδαργύρου ( $pH_{PZC} \sim 2$ ) και τα οξείδια αλουμινίου ( $pH_{PZC} \sim 9$ ) (Guzman et al., 2006). Διαφορετικά νανοσωματίδια παρουσιάζουν έτσι διαφορετικά επιφανειακά φορτία και σταθερότητα στα διαλύματα ακόμη και στο ίδιο pH (Lanphere et al., 2015). Όταν το pH του διαλύματος είναι κάτω από το PZC, οι επιφάνειες των νανοσωματιδίων είναι θετικά φορτισμένες, ενώ όταν το pH είναι πάνω από το PZC, οι επιφάνειες είναι αρνητικά φορτισμένες. Όσο μεγαλύτερη είναι η απόλυτη διαφορά μεταξύ του pH του διαλύματος και του PZC (δηλαδή,  $|pH_{eluent} - pH_{PZC}|$ ), τόσο μεγαλύτερη είναι η απώθηση μεταξύ των νανοσωματιδίων και τόσο πιο σταθερά είναι. Έχει αποδειχθεί ότι η μεταφορά νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα είναι χαμηλή, όταν το pH του διαλύματος είναι κοντά στο PZC, προωθώντας τη συσσωμάτωσή τους (Godinez and Darnault, 2011). Όταν το μέγεθος των συσσωματωμένων νανοσωματιδίων είναι μεγαλύτερο από ένα όριο, η παρεμποδιζόμενη συγκράτηση των πόρων και η βαρυτική καθίζηση μπορεί να αυξήσουν την εναπόθεσή τους σε πορώδη μέσα. Τα επιφανειοδραστικά και οι φυσικές οργανικές ουσίες (natural organic matters, NOM) χρησιμοποιούνται συχνά για τη διασπορά των νανοσωματιδίων και έχει αναφερθεί ότι η παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών στο διάλυμα προάγει τη μεταφορά νανοσωματιδίων  $TiO_2$  σε κορεσμένα πορώδη μέσα, ανεξάρτητα από τις αλλαγές στο pH του διαλύματος (Godinez and Darnault, 2011).

Το pH του διαλύματος μπορεί επίσης να μεταβάλει τα επιφανειακά φορτία των πορωδών μέσων για να επηρεάσει τη μεταφορά των νανοσωματιδίων. Όπου το pH του διαλύματος είναι

πάνω από τις τιμές PZC τόσο των νανοσωματιδίων όσο και των συλλεκτών, προκαλούνται ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις διπλής στιβάδας, οι οποίες μειώνουν την εναπόθεση νανοσωματιδίων στα πορώδη μέσα. Οι φυσικές επιφάνειες του εδάφους είναι πάντα ετερογενώς φορτισμένες, κάτι που προκαλείται κυρίως από ορυκτά, συμπεριλαμβανομένων των μεταλλικών οξυ-υδροξειδίων (*Tian et al., 2012b*). Όταν το pH του διαλύματος αυξάνεται πάνω από το PZC των μεταλλικών οξυυδροξειδίων, η ετερογένεια του επιφανειακού φορτίου των πορωδών μέσων μπορεί να μειωθεί. Αυτό θα μπορούσε να μειώσει τις ευνοϊκές θέσεις προσκόλλησης για τα αρνητικά τροποποιημένα νανοσωματίδια και η κινητικότητα τους θα αυξηθεί (*Tian et al., 2012b*). Αρκετές προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι η αύξηση του pH του διαλύματος από 5-7 σε 9-10 προάγει τη μεταφορά διαφόρων τύπων νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (*Tian et al., 2012b; Chowdhury and Walker 2012; Sharma et al. 2014; Kumahor et al., 2015*). Σε μελέτη που διεξήχθη στην περιοχή pH 1–12 (*Guzman et al., 2006*), η υψηλότερη ανάκτηση (100%) νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  από στήλες άμμου ήταν σε pH 1 (τόσο τα νανοσωματίδια όσο και το μέσο ήταν θετικά φορτισμένα) και 10 (τόσο τα νανοσωματίδια όσο και το μέσο ήταν αρνητικά φορτισμένο), ενώ η χαμηλότερη ανάκτηση (3%) σημειώθηκε σε pH 7. Το αποτέλεσμα αυτό, όχι μόνο επιβεβαιώνει τη σημασία του pH του διαλύματος στη μεταφορά των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα, αλλά δείχνει επίσης ότι το pH του διαλύματος επηρεάζει τη μεταφορά των νανοσωματιδίων κυρίως μέσω της αλλαγής των επιφανειακών δυνατοτήτων του τόσο των νανοσωματιδίων όσο και των πορωδών μέσων.

### 1.5.3.3 Ιοντική ισχύς

Μελέτες έχουν δείξει ότι η αύξηση της ιοντικής ισχύος (ionic strength, IS) του διαλύματος ενισχύει τη διατήρηση των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα υπό μη ευνοϊκές συνθήκες (*Jaisi et al., 2008; Sharma et al., 2014; Tosco et al., 2012*). Επιπλέον, η ιοντική ισχύς του διαλύματος μπορεί επίσης να επηρεάσει τις κρίσιμες συγκεντρώσεις κροκίδωσης (critical coagulation concentrations, CCC) των νανοσωματιδίων και επομένως τη σταθερότητά τους σε πορώδη μέσα (*Chowdhury et al., 2015*). Η υψηλή ιοντική ισχύς έχει την τάση να συμπιέζει το ηλεκτροστατικό διπλό στρώμα των νανοσωματιδίων και έτσι να μειώνει τις απωστικές δυνάμεις για την προώθηση της συσσωμάτωσης ή εναπόθεσης (Σχήμα 1.29).



Σχήμα 1.29: Η ιοντική ισχύς του διαλύματος επηρεάζει το ηλεκτρικό διπλό στρώμα και το δυναμικό επιφάνειας των νανοσωματιδίων. Η τετμημένη ( $x$ ) και η τεταγμένη ( $\varphi$ ) αντιπροσωπεύουν το δυναμικό απόστασης και επιφάνειας αντίστοιχα.  $\varphi_0$  υποδηλώνει το δυναμικό μεταξύ πυρήνα νανοσωματιδίου και διαλύματος,  $\zeta$  και  $\zeta'$  υποδηλώνουν τα επιφανειακά δυναμικά πριν και μετά την αύξηση της ιοντικής ισχύος και  $\zeta' < \zeta$  (Wang et al., 2016c).

Σε μια σειρά εργαστηριακών πειραμάτων στήλης άμμου, οι Feriencikova and Xu (2012) έχουν δείξει ότι η συγκράτηση του GO συσχετίζεται με την ιοντική ισχύ σε κορεσμένα πορώδη μέσα. Το GO δείχνει υψηλή κινητικότητα στις στήλες άμμου σε συνθήκες χαμηλής ιοντικής ισχύος (π.χ. 1 mM NaCl). Ωστόσο, η συγκράτηση του αυξάνεται δραματικά όταν η ιοντική ισχύς είναι 100 mM (Feriencikova and Xu, 2012). Η συμπίεση του ηλεκτροστατικού διπλού στρώματος σε υψηλή ιοντική ισχύ μπορεί να εισαγάγει μια καθαρή ελκτική δύναμη για την εναπόθεση του GO σε πορώδη μέσα, η οποία είναι σύμφωνη με τα ευρήματα των επιπτώσεων της ιοντικής ισχύος στη μεταφορά άλλων νανοϋλικών άνθρακα όπως C60 και MWCNTs (Tian et al., 2012a; Brant et al., 2005). Παρόμοιες επιδράσεις της ιοντικής ισχύος παρατηρούνται επίσης για τη μεταφορά νανοσωματιδίων σε ακόρεστα πορώδη μέσα (Liu et al., 2013; Fang et al., 2013b). Τα προηγούμενα διατηρημένα νανοσωματίδια μπορούν να επανακινητοποιηθούν μειώνοντας την ιοντική ισχύ του διαλύματος, εάν παγιδευτούν στο δευτεροταγές ελάχιστο (Feriencikova and Xu, 2012; Chowdhury et al. 2014; Hahn et al. 2004). Εάν η εναπόθεση σωματιδίων είναι μέσω του πρωτοταγούς ελάχιστου ή μεταφερθεί από το δευτεροταγές ελάχιστο στο πρωτοταγές ελάχιστο, η μείωση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος μπορεί επίσης να προκαλέσει ένα μικρό μέρος της εκ νέου «εγκλωβισμού» των κρατημένων νανοσωματιδίων, κάτι που έχει παρατηρηθεί τόσο για τα νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  όσο και για τους CNT (Tian et al., 2012a; Bradford et al., 2003; Mengestab, 2015).

#### 1.5.3.4 Θερμοκρασία

Έχει αναφερθεί ότι η υψηλότερη θερμοκρασία οδηγεί συνήθως σε χαμηλότερη κινητικότητα των νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα. Για παράδειγμα, μελετήθηκε η μεταφορά νανοσωματιδίων latex τροποποιημένων με καρβοξύλιο σε στήλες πληρωμένες με άμμο υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας (4–20°C) (Sasidharana et al, 2017). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συγκράτηση των νανοσωματιδίων latex αυξήθηκε από 59% σε 79% με αύξηση της θερμοκρασίας από 4 σε 20 °C. Σε μια σειρά από πειράματα στήλης της μεταφοράς των νανοσωματιδίων GO σε κορεσμένη άμμο πυριτίου συναρτήσει της θερμοκρασίας (6–24 °C), οι Wang, Gao, Tang και Yu (2018a) παρατήρησαν ότι σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη (0,03 και 0,05 mM για το  $\text{Al}^{3+}$ ) η μεταφορά των νανοσωματιδίων GO στην άμμο παρεμποδίστηκε από την αύξηση της θερμοκρασίας και ο ρυθμός ανάκτησης για 0,03mM  $\text{Al}^{3+}$  και 0,05mM  $\text{Al}^{3+}$  μειώθηκε από 31,08% σε 6,53% και από 27,11% σε 0, αντίστοιχα. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της μεταφοράς νανοσωματιδίων σε πορώδη μέσα οφείλεται κυρίως στη μείωση της ηλεκτροστατικής απώθησης μεταξύ των νανοσωματιδίων και στην αύξηση της κίνησης Brown και της συχνότητας σύγκρουσης που προκαλείται από την αύξηση της θερμοκρασίας (Majedi, Kelly, & Lee, 2014; Sasidharan et al., 2017, Wang, Gao, et al., 2018b). Επιπλέον, η ενδόθερμη δυναμική διαδικασία της προσκόλλησης των νανοσωματιδίων μπορεί να είναι ένας άλλος λόγος για την εξάρτηση από τη θερμοκρασία της μεταφοράς τους (Wang, Gao, et al., 2017).

## 1.6 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΕ ΣΥΝΥΠΑΡΧΟΝΤΕΣ ΡΥΠΟΥΣ

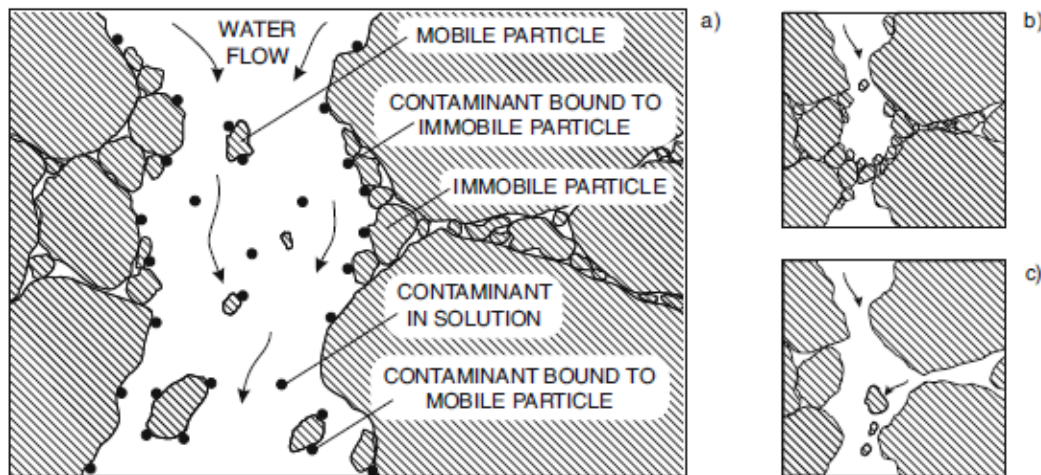
Εδώ και αρκετά χρόνια, ένας αυξανόμενος αριθμός ερευνών έχει τεκμηριώσει ότι οι κινητοί ρύποι συσχετίζονται με κολλοειδή και νανοσωματίδια που είναι διασκορπισμένα στη ρέουσα υγρή φάση (McCarthy and Zachara, 1989; de Jonge et al., 2004; Grolimund et al., 1996; Sen and Khilar, 2006; Kretzschmar et al. 1999; Grolimund et al., 2007).



Σχήμα 1.30: Γελοιογραφική απεικόνιση της «διευκολυνόμενης μεταφοράς ρύπων με κολλοειδή» (*colloid facilitated transport of contaminants*) (McCarthy and Zachara, 1989).

Αυτές οι μελέτες παρέχουν άφθονες ενδείξεις ότι τα αιωρούμενα κολλοειδή και νανοσωματίδια δρουν ως φορείς ρύπων και αντιπροσωπεύουν μια ταχεία οδό μεταφοράς για ρύπους υψηλής αντίδρασης. Μια τέτοια ενισχυμένη εξάπλωση επικίνδυνων χημικών ουσιών αναφέρεται γενικά ως «διευκολυνόμενη μεταφορά με κολλοειδή» (*colloid facilitated transport*). Η αναγνώριση των αιωρούμενων κολλοειδών ως φορείς οδήγησε στην ανάπτυξη μοντέλων μεταφοράς που περιλαμβάνουν μια κινητή στερεή φάση (Corapcioglu and Jiang 1993; Fauré et al. 1996; Roy and Dzombak 1998; van de Weerd et al. 1998; Lenhart and Saiers 2003; Sen et al. 2004). Μια σχηματική αναπαράσταση ενός τέτοιου συστήματος μεταφοράς απεικονίζεται στο Σχ. 1.31α.





Σχήμα 1.31: Κολλοειδή φαινόμενα που επηρεάζουν την κινητικότητα των ρύπων σε πορώδη μέσα. α) Μεταφορά με κολλοειδή. Οι ρύποι (●) είτε διαλύονται στην υδατική φάση, είτε προσροφώνται στην επιφάνεια της στερεάς φάσης. Γενικά, η στερεά φάση θεωρείται ότι είναι ακίνητη, αλλά τα κολλοειδή μπορούν να απελευθερωθούν από τη μήτρα και να λειτουργήσουν ως κινητοί φορείς ρύπανσης. β) Κατασκευαστική βλάβη. Η διάσπαση των συσσωματωμάτων, η εναπόθεση κινητών κολλοειδών ή η διήθηση αιωρούμενων συσσωματωμάτων προκαλούν την απόφραξη των πόρων. γ) Μείωση της χημικής αντιδραστικότητας της στατικής φάσης λόγω της απελευθέρωσης κολλοειδών με υψηλή ειδική επιφάνεια (Grolimund et al., 1996; 2007).

Στην πιθανή επίδραση των κινητών κολλοειδών σωματιδίων στη μεταφορά, θα πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψη δύο σημαντικές δευτερεύουσες επιδράσεις. Πρώτον, οι διαδικασίες που περιλαμβάνουν κολλοειδή σωματίδια μπορούν δυνητικά να αλλάξουν τη φυσική δομή των πορώδων μέσων. Η μετατόπιση –τουλάχιστον αρχικά– μπορεί να αυξήσει τον χώρο των πόρων και να τροποποιήσει την προσβασιμότητα και τη συνδεσιμότητα του. Το πιο σημαντικό, ωστόσο, είναι ότι οι χημικές συνθήκες που ευνοούν την απελευθέρωση σωματιδίων αυξάνουν επίσης την ευαισθησία σχετικά με την αποσταθεροποίηση και τη διάσπαση των συσσωματωμάτων εντός των πορώδων μέσων. Επιπλέον, η εναπόθεση κινητών κολλοειδών και η διήθηση αιωρούμενων συσσωματωμάτων μπορεί να προκαλέσει απόφραξη (*clogging*) των πόρων (βλ. Σχ. 1.31b). Αντίστοιχα, ως αποτέλεσμα της απελευθέρωσης και της εναπόθεσης σωματιδίων, οι υδραυλικές ιδιότητες του πορώδους μέσου του υπεδάφους μπορούν να τροποποιηθούν. Οι πιθανές συνέπειες μπορεί να φτάσουν μέχρι και τη βλάβη στη δομή, συμπεριλαμβανομένης της πλήρους απόφραξης του πορώδους μέσου.

Επίσης, πρέπει να ληφθεί υπόψη η τροποποίηση της χημικής αντιδραστικότητας του πορώδους μέσου. Μπορεί να προκύψει μείωση της αντιδραστικότητας λόγω της κινητοποίησης κολλοειδών σωματιδίων. Τα κολλοειδή χαρακτηρίζονται από υψηλή ειδική επιφάνεια. Όπως φαίνεται από τους Wu et al. (1993), ένα σημαντικό κλάσμα της συνολικής επιφάνειας των πορώδων μέσων του υπεδάφους σχετίζεται με το κλάσμα κολλοειδούς



μεγέθους. Κατά συνέπεια, μαζί με τα κολλοειδή που μετατοπίζονται ένα σημαντικό μέρος της αντιδραστικής επιφάνειας θα εξαλειφθεί από το σύστημα. Η μείωση σε συγκεκριμένη περιοχή συνδέεται άμεσα με τη μείωση της διεπιφανειακής αντιδραστικότητας. Αυτό το αποτέλεσμα μειώνει την ικανότητα ρόφησης του μέσου και οδηγεί σε μείωση της ικανότητας συγκράτησης των αντιδρώντων ρύπων. Επιπλέον, η εξάπλωση του ρύπου μπορεί να ενισχυθεί μετά από ένα φαινόμενο μετατόπισης.

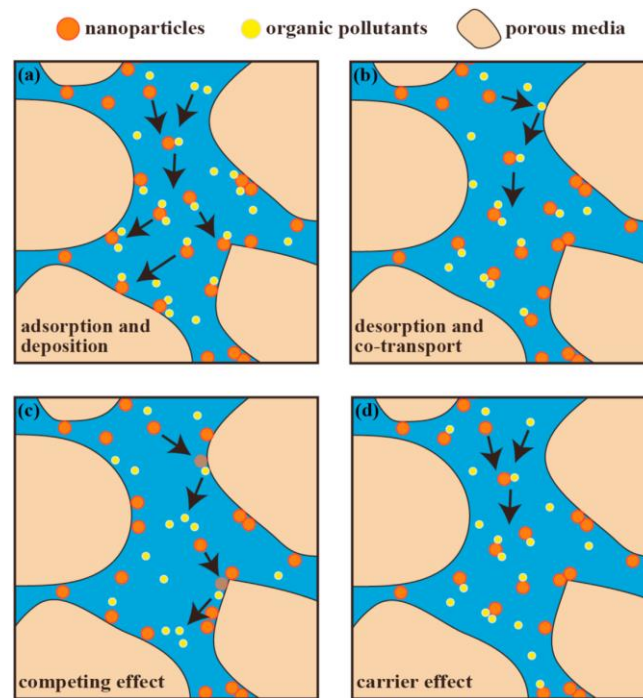
Λόγω της σπουδαιότητας αυτών των φαινομένων, η εξέταση της διευκόλυνσης της μεταφοράς με κολλοειδή, των βλαβών της δομής και της μειωμένης χημικής αντιδραστικότητας θα πρέπει να γίνει ουσιαστικό μέρος στην αξιολόγηση κινδύνου οποιουδήποτε προβλήματος ρύπανσης στο υπέδαφος, στην ανάπτυξη στρατηγικών αποκατάστασης, καθώς και στην επαναφόρτιση και διαχείριση λυμάτων. Οι αξιόπιστες προβλέψεις της ευαισθησίας ενός υποεπιφανειακού συστήματος για σενάρια, όπου τα κινητά κολλοειδή σωματίδια είναι σημαντικά, απαιτούν λεπτομερή κατανόηση των θεμελιωδών μηχανισμών και των αντίστοιχων κινητικών. Τα πιο σχετικά φαινόμενα είναι (i) η δημιουργία κινητών σωματιδίων, (ii) η παραμονή αυτών των σωματιδίων σε ένα σύστημα και σε περίπτωση διευκόλυνσης της μεταφοράς με κολλοειδή (iii) οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ρύπων και κινητών σωματιδίων καθώς και μεταξύ ρύπων και της ακίνητης στερεής φάσης (Ryan and Elimelech, 1996; Kretzschmar et al., 1999). Ωστόσο, αξίζει να αναφέρουμε ότι ακόμη και οι απλούστερες διαδικασίες αυτού του τύπου δεν είναι πλήρως κατανοητές (Grolmund et al., 1996; 2007).

Όπως προαναφέραμε, τα ευρέως ανιχνεύσιμα νανοσωματίδια και κολλοειδή είναι πολύ πιθανό να αλληλεπιδράσουν με πολλούς υπάρχοντες ρύπους που βρίσκονται στο περιβάλλον, με αποτέλεσμα τη ρύπανση. Σε τέτοιες περιπτώσεις, δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι τα νανοσωματίδια τείνουν να προσροφούν τους ρύπους που συνυπάρχουν στο νερό, λόγω των ειδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους νανομεγέθους και των μεγάλων ειδικών επιφανειών (Hüffner et al., 2018) και μπορούν να λειτουργήσουν ως δυνητικά αποτελεσματικοί φορείς πολλών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των ιόντων βαρέων μετάλλων, των οργανικών ρύπων και των μικροοργανισμών. Πιο συγκεκριμένα, για παράδειγμα, τα νανοπλαστικά που συλλέχθηκαν από την παραλία του Baie Sainte-Marie προσρόφησαν 78,5%-97,0%  $Pb^{+2}$  από το περιβάλλον τους μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και ομοιοπολικών δεσμών (Davranche et al., 2019). Στη συνέχεια, η μεταφορά αυτών των ρύπων στο περιβάλλον μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά από τα νανοσωματίδια μέσω προσρόφησης, ετερογενούς συσσωμάτωσης ή ανταγωνισμού. Ως εκ τούτου, είναι επείγον να κατανοήσουμε τη συμμεταφορά νανοσωματιδίων και ρύπων, ειδικά σε πορώδη μέσα, τα οποία μπορεί να αποτελούν απειλή για την ανθρώπινη ασφάλεια (Ling et al., 2021).

Η συμμεταφορά νανοσωματιδίων και ιόντων βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον έχει προσελκύσει ευρεία προσοχή τα τελευταία χρόνια. Ωστόσο, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων και των ιόντων βαρέων μετάλλων σε πορώδη μέσα είναι πιο περίπλοκες από αυτές σε ένα υδάτινο περιβάλλον. Μόλις εισέλθουν στο πορώδες περιβάλλον, διάφορα ιόντα βαρέων μετάλλων μπορούν να προσροφηθούν φυσικά και φυσικοχημικά από τα νανοσωματίδια, και στη συνέχεια να συν-εναποτίθενται ή να συμμεταφέρονται με νανοσωματίδια, τα οποία μπορούν να διατηρηθούν στην πορώδη μήτρα ή στην υδατική φάση (Jiang et al., 2018; Yin et al., 2019).

Οι περισσότεροι οργανικοί ρύποι συχνά παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά από τα μεταλλικά ιόντα λόγω της υδροφοβικότητας τους, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την ισχυρή προσρόφηση στην επιφάνεια των πορώδων κόκκων. Επομένως, η προσρόφηση εμποδίζει τη μεταφορά των προσροφημένων οργανικών ρύπων στα υπόγεια ύδατα. Ωστόσο, αυτή η παρεμπόδιση μπορεί να αλλοιωθεί από την παρουσία νανοσωματιδίων. Λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας και του ποσοστού πληρότητας των επιφανειακών ατόμων/λειτουργικών ομάδων, τα νανοσωματίδια έχουν υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης των οργανικών ρύπων μέσω ηλεκτρικών δυνάμεων διπλής στιβάδας, δυνάμεων έλξης van der Waals, διπολικών δυνάμεων και δυνάμεων ενυδάτωσης (Σχήμα 1.32a). Οι οργανικοί ρύποι που προσκολλώνται στα τα πορώδη μέσα, προσροφώνται και συμμεταφέρονται με τα νανοσωματίδια (Σχήμα 1.32b).

Σε γενικές γραμμές, τα νανοσωματίδια μπορούν να ενισχύσουν τη μεταφορά οργανικών ρύπων με πολλούς τρόπους, συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης σε οργανικούς ρύπους, της συμμεταφοράς, των ανταγωνιστικών επιδράσεων και των επιδράσεων του φορέα. Τα νανοσωματίδια καταλαμβάνουν κατά προτίμηση περιορισμένες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του κόκκου. Έτσι, η εναπόθεση οργανικών ρύπων στα πορώδη μέσα μειώνεται, διευκολύνοντας την κινητικότητα των οργανικών ρύπων (Σχήμα 1.32c). Ως ισχυρό προσροφητικό, ορισμένα νανοσωματίδια με ισχυρή κινητικότητα θεωρούνται γενικά ότι είναι αποτελεσματικοί φορείς οργανικών ρύπων με χαμηλή προσρόφηση στην επιφάνεια του κόκκου (Σχήμα 1.32d). Εκτός από τα κατασκευασμένα νανοσωματίδια, τα φυσικά νανοσωματίδια του εδάφους έχουν βρεθεί ότι είναι αποτελεσματικοί φορείς για την ενίσχυση της ικανότητας κινητικότητας οργανικών ρύπων σε κορεσμένες στήλες άμμου (Liu et al., 2019). Για παράδειγμα, οι Xing et al. (2020) απέδειξαν ότι η ισχύς της προσρόφησης μεταξύ των κολλοειδών του εδάφους και διαφορετικών αντιβιοτικών (ciprofloxacin and tetracycline) κυριάρχησε στην επίδραση προώθησης της μεταφοράς των κολλοειδών στα αντιβιοτικά. Τα κολλοειδή του εδάφους διευκόλυναν σημαντικά την κινητικότητα του ciprofloxacin κατά σχεδόν 27%, το οποίο έχει ισχυρή ικανότητα προσρόφησης, αλλά έχει αμελητέα επίδραση στη μεταφορά του tetracycline (που έχει ασθενή ικανότητα προσρόφησης).



Σχήμα 1.32: Μηχανισμοί μεταφοράς μεταξύ νανοσωματιδίων και οργανικών ρύπων σε πορώδη μέσα (Ling et al., 2021).

Τα φυσικά πορώδη μέσα φιλοξενούν υψηλή πυκνότητα και ποικιλομορφία μικροοργανισμών, παρέχοντας ένα βιότοπο για ενεργές μικροβιακές κοινότητες (de Anna et al., 2021). Εκτός από τα ιόντα βαρέων μετάλλων και τους οργανικούς ρύπους, τα νανοσωματίδια αλληλεπιδρούν επίσης με μικροβιακές κοινότητες, όπως βακτήρια και ιούς, στο υδάτινο περιβάλλον, επηρεάζοντας περαιτέρω τη μεταφορά παθογόνων οργανισμών σε πορώδη μέσα (Syngouna and Chrysikopoulos, 2015; Babakhani et al., 2017; He et al., 2018; Ling et al., 2021; Συγγούνα, 2012).

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή θα εξεταστούν διάφορες πτυχές της διευκολυνόμενης μεταφοράς ρύπων από κινητά κολλοειδή σωματίδια και νανοσωματίδια. Η συγκεκριμένη μελέτη βασίζεται σε ένα ολοκληρωμένο σύνολο πειραμάτων στήλης εργαστηριακής κλίμακας, τα οποία πραγματοποιήθηκαν για τη διερεύνηση σχετικών διαδικασιών, συμπεριλαμβανομένης της κινητοποίησης σωματιδίων, της εναπόθεσης σωματιδίων, και της μεταφοράς διαφόρων ρύπων.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Adrian Y.F., Schneidewind U., Bradford S.A., Simunek J., Fernandez- Steeger T.M., Azzam R., (2018). Transport and retention of surfactant- and polymer-stabilized engineered silver nanoparticles in silicate-dominated aquifer material. *Environ Pollut* 236, 195–207. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.011>
2. Afrooz A., Das D., Murphy C.J., Vikesland P., Saleh N.B., (2016). Co-transport of gold nanospheres with single-walled carbon nanotubes in saturated porous media. *Water Res* 99:7–15. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.006>
3. Agrawal A., Pandey R.S., Sharma B., (2010). Water Pollution with Special Reference to Pesticide Contamination in India. *J. Water Resour. Prot.*, 2, 432–448. [10.4236/jwarp.2010.25050](https://doi.org/10.4236/jwarp.2010.25050)
4. Ahamed A., Liang L., Lee M.Y., Bobacka J., Lisak G., (2021). Too small to matter? Physicochemical transformation and toxicity of engineered nTiO<sub>2</sub>, nSiO<sub>2</sub>, nZnO, carbon nanotubes, and nAg. *J Hazard Mater.* 404, 124107. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124107>
5. Akhtar N., Syakir Ishak M.I., Bhawani S.A., Umar K., (2021). Various Natural and Anthropogenic Factors Responsible for Water Quality Degradation: A Review. *Water*, 13, 2660. <https://doi.org/10.3390/w13192660>
6. Alimi O. S., Budarz F., Hernandez L. M., Tufenkji N., (2018). Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: Aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport. *Environmental Science & Technology*, 52(4), 1704–1724. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05559>
7. Alleva R., Manzella N., Gaetani S., Bacchetti T., Bracci M., Ciarapica V., Monaco F., Borghi B., Amati M., Ferretti G., Tomasetti M., (2018). Mechanism underlying the effect of long-term exposure to low dose of pesticides on DNA integrity, *Environ. Toxicol.* 33, 476–487, <https://doi.org/10.1002/tox.22534>
8. Andreo B., Goldscheider N., Vadillo I., Vías J.M., Neukum C., Sinreich M., Jiménez P., Brechenmacher J., Carrasco F., Hötzl H., Jesús Perles M., Zwahlen F., (2006). Karst groundwater protection: first application of a Pan-European Approach to vulnerability, hazard and risk mapping in the Sierra de Libar (Southern Spain). *Sci. Total Environ.* 357, 54–73.
9. Arvidsson R., Baun A., Furberg A., Hansen S.F., Molander S., (2018). Proxy measures for simplified environmental assessment of manufactured nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.* 52, 13670–13680. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05405>
10. Ashfaq M., Khan K.N., Rehman M.S.U., Mustafa G., Nazar M.F., Sun Q., Iqbal J., Mulla S.I., Yu C.P., (2017). Ecological Risk Assessment of Pharmaceuticals in the Receiving

- Environment of Pharmaceutical Wastewater in Pakistan. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 136, 31–39. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.10.029>
11. Auset M. and Keller A.A., (2004). Pore-scale processes that control dispersion of colloids in saturated porous media. *Water Resources Research*, Vol. 40, W03503, <https://doi.org/10.1029/2003WR002800>
  12. Baalousha M., Sikder M., Prasad A., Lead J., Merrifield R., Chandler G.T., (2015). The concentration-dependent behaviour of nanoparticles. *Environ. Chem.* 13 1–3. <https://doi.org/10.1071/EN15142>
  13. Baalousha M., Stoll S., Motelica-Heino M., Guigues N., Braibant G., Huneau F., Le Coustumer P., (2019). Suspended particulate matter determines physical speciation of Fe, Mn, and trace metals in surface waters of Loire watershed. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 5251–5266. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1416-5>.
  14. Baalousha M., Yang Y., Vance M.E., Colman B.P., McNeal S., Xu J., Blaszcak J., Steele M., Bernhardt E., Hochella M.F., (2016). Outdoor urban nanomaterials: the emergence of a new, integrated, and critical field of study. *Sci Total Environ* 557, 740–753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.132>
  15. Babakhani P., Bridge J., Doong R., Phenrat T., (2017). Continuum-based models and concepts for the transport of nanoparticles in saturated porous media: A state-of-the-science review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 246, 75–104. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.06.002>
  16. Babakhani P., Fagerlund F., Shamsai A., Lowry G. V., Phenrat T., (2018). Modified MODFLOW-based model for simulating the agglomeration and transport of polymermodified FeO nanoparticles in saturated porous media. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7180–7199. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5193-0>
  17. Baran N., Lepiller M., Mouvet C., (2008). Agricultural diffuse pollution in a chalk aquifer (Trois Fontaines, France): influence of pesticide properties and hydrodynamic constraints. *J. Hydrol.* 358, 56–69. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.05.031>
  18. Bardos P., Merly C., Kvapil P., Koschitzky H.P., (2018). Status of nanoremediation and its potential for future deployment: risk-benefit and benchmarking appraisals. *Remediation* 28, 43–56. <https://doi.org/10.1002/rem.21559>
  19. Barnes K.K., Christenson S.C., Kolpin D.W., Focazio, M.J., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., Barber L.B., (2004). Pharmaceuticals and Other Organic Waste Water Contaminants within a Leachate Plume Downgradient of a Municipal Landfill. *Groundwater Monit. Rem.* 24, 119–126. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2004.tb00720.x>
  20. Barnes K.K., Kolpin D.W., Furlong E.T., Zaugg S.D., Meyer M.T., Barber L.B., (2008). A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States—(I) groundwater. *Sci. Total Environ.* 402, 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.028>

21. Bartrons M., Peñuelas J., (2017). Pharmaceuticals and Personal-Care Products in Plants. Trends Plant Sci. 22, 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2016.12.010>
22. Batt A. L., Kim S., Aga D. S., (2007). Comparison of the Occurrence of Antibiotics in Four Full-Scale Wastewater Treatment Plants with Varying Designs and Operations. Chemosphere 68, 428–435. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.008>
23. Batt A.L., Snow D.D., Aga D.S., (2006). Occurrence of sulfonamide antimicrobials in private water wells in Washington County, Idaho, USA. Chemosphere 64, 1963–1971 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.029>
24. Bayat A.E., Junin R., Shamshirband S., Chong W.T., (2015). Transport and retention of engineered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, and SiO<sub>2</sub> nanoparticles through various sedimentary rocks. Science Report, 5(14264), 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep14264>
25. Beek T. a. d., Weber F.A., Bergmann A., Hickmann S., Ebert I., Hein, A., Küster A., (2016). Pharmaceuticals in the Environment- Global Occurrences and Perspectives. Environ. Toxicol. Chem. 35, 823–835. <https://doi.org/10.1002/etc.3339>
26. Behra R., Wagner B., Sgier L., Kistler D., (2015). Colloidal stability and toxicity of gold nanoparticles and gold chloride on chlamydomonas reinhardtii. Aquat. Geochem. 21, 331–342. <https://doi.org/10.1007/s10498-015-9255-1>
27. Bergendahl J., and Grasso D., (1999). Prediction of colloid detachment in a model porous media: Thermodynamics, AIChE Journal, 45(3), 475-484. <https://doi.org/10.1002/aic.690450305>
28. Boccardo G., Tosco T., Fujisaki A., Messina F., Raoof A., Aguilera D.R., Crevacore E., Marchisio D.L., Sethi R., (2020). Chapter 13 - A review of transport of nanoparticles in porous media: From pore- to macroscale using computational methods, Editor(s): Barbara Bonelli, F. S. Freyria, I.Rossetti, R. Sethi, In Micro and Nano Technologies, Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants, Elsevier, 351-381, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00013-X>
29. Bonmatin J.M., Giorio C., Girolami V., Goulson D., Kreutzweiser D.P., Krupke C., Liess M., Long E., Marzaro M., Mitchell E.A., Noome D.A, Simon-Delso N., Tapparo A., (2015). Environmental fate and exposure; neonicotinoids and fipronil, Environ. Sci. Pollut. Res. 22, 35–67, <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3332-7>
30. Bottoni P., and Caroli S., (2018). Presence of Residues and Metabolites of Pharmaceuticals in Environmental Compartments, Food Commodities and Workplaces: A Review Spanning the Three-Year Period 2014–2016. Microchem. J., 136, 2–24. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.06.016>
31. Bouchard D., Zhang W., Powell T., Rattanaudompol U.S., (2012). Aggregation kinetics and transport of single-walled carbon nanotubes at low surfactant concentrations. Environmental Science & Technology 46(8), 4458–4465. <https://doi.org/10.1021/es204618v>

32. Bouchenak Khelladi R.M., Chiboub Fellah A., Pontié M., Guellil F.Z., (2020). The trapping mechanism of colloid particles in porous media, review. Journal of Applied Research in Water and Wastewater, 7 (2), 180-188. <https://doi.org/10.22126/ARWW.2020.1645>
33. Bound J. P., Voulvoulis N., (2005). Household Disposal of Pharmaceuticals as a Pathway for Aquatic Contamination in the United Kingdom. Environ. Health Perspect. 113, 1705. <https://doi.org/10.1289/ehp.8315>
34. Boxall A. B., Johnson P., Smith E. J., Sinclair C. J., Stutt E., Levy L. S., (2006). Uptake of Veterinary Medicines from Soils into Plants. J. Agric. Food Chem. 54, 2288–2297. <https://doi.org/10.1021/jf053041t>
35. Boxall A.B.A., Rudd M.A., Brooks B.W., Caldwell D.J., Choi K., Hickmann S., et al., (2012). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions? Environ. Health Perspect. 120, 1221–1229. <https://doi.org/10.1289/ehp.1104477>
36. Bradford S.A. and Torkzaban S., (2008). Colloid transport and retention in unsaturated porous media: a review of interface-, collector-, and pore scale processes and models. Vadose Zone J 7, 667–681. <https://doi.org/10.2136/vzj2007.0092>
37. Bradford S.A., Morales V. L., Zhang W., Harvey R. W., Packman A. I., Mohanram A., & Welty C., (2013b). Transport and fate of microbial pathogens in agricultural settings. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 43(8), 775–893. <https://doi.org/10.1080/10643389.2012.710449>
38. Bradford S.A., S. Torkzaban, J. Simunek, (2011). Modeling colloid transport and retention in saturated porous media under unfavorable attachment conditions, Water Resour. Res. 47. <https://doi.org/10.1029/2011WR010812>
39. Bradford S.A., Simunek J., Bettahar M., van Genuchten M. T., Yates S. R., (2006). Significance of straining in colloid deposition: Evidence and implications. Water Resources Research 42, W12S15. <https://doi.org/10.1029/2005WR004791>
40. Bradford S.A., Simunek J., Bettahar M., Van Genuchten M.T., Yates S.R., (2003). Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media. Environ. Sci. Technol. 37, 2242–2250. <https://doi.org/10.1021/es025899u>
41. Bradford S.A., Torkzaban S., Shapiro A., (2013a). A theoretical analysis of colloid attachment and straining in chemically heterogeneous porous media. Langmuir 29, 6944–6952. <https://doi.org/10.1021/la4011357>
42. Bradford S.A., Yates S. R., Bettahar M. Simunek J., (2002). Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media, Water Resources Research, Vol. 38, pp.1327. <https://doi.org/10.1029/2002WR001340>
43. Brant J., Lecoanet H., Wiesner M.R., (2005). Aggregation and deposition characteristics of fullerene nanoparticles in aqueous systems. J. Nanopart. Res. 7 545–553. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-4884-8>

44. Braun A., Klumpp E., Azzam R., Neukum C., (2015). Transport and deposition of stabilized engineered silver nanoparticles in water saturated loamy sand and silty loam. *Sci. Total Environ.* 535, 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.023>
45. Brown K. D., Kulis J., Thomson B., Chapman T. H., Mawhinney D. B., (2006). Occurrence of Antibiotics in Hospital, Residential, and Dairy Effluent, Municipal Wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Sci. Total Environ.* 366, 772–783. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.10.007>
46. Bundschuh M., Filser J., Lüderwald S., McKee M.S., Metreveli G., Schaumann G.E., Schulz R., Wagner S., (2018). Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to? *Environ Sci Eur.* 30(1):6. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0132-6>.
47. Burri N.M., Weatherl R., Moeck C., Schirmer M., (2019). A review of threats to groundwater quality in the anthropocene. *Sci. Total. Environ.*, 684, 136–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.236>
48. Bush K., (1997). Antimicrobial Agents. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 1, 169–175. [https://doi.org/10.1016/S1367-5931\(97\)80006-3](https://doi.org/10.1016/S1367-5931(97)80006-3)
49. Caban M., Stepnowski P., (2021). How to decrease pharmaceuticals in the environment? A review. *Environ Chem Lett* 19, 3115–3138. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01194-y>
50. Caceres T., Megharaj M., Venkateswarlu K., Sethunathan, N., Naidu R., (2010). Fenamiphos and related organophosphorus pesticides: environmental fate and toxicology. In: Whitacre, D.M. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, New York, pp. 117–162 [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-5623-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-5623-1_3).
51. Cai L., Peng S., Dan W., & Tong M., (2016). Effect of different-sized colloids on the transport and deposition of titanium dioxide nanoparticles in quartz sand. *Environmental Pollution*, 208, 637–644. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.10.040>
52. Cai L., Zhu J., Hou Y., Tong M., & Kim H., (2015). Influence of gravity on transport and retention of representative engineered nanoparticles in quartz sand. *Journal of Contaminant Hydrology*, 181, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.02.005>
53. Camesano T.A., Unice K.M., Logan B.E., (1999). Blocking and ripening of colloids in porous media and their implications for bacterial transport. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 160:291–307. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00156-9)
54. Carpenter C., Helbling D. E., (2018). Widespread Micropollutant Monitoring in the Hudson River Estuary Reveals Spatiotemporal Micropollutant Clusters and Their Sources. *Environ. Sci. Technol.* 52, 6187–6196. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00945>
55. Cha J., Yang S., Carlson K., (2006). Trace Determination of  $\beta$ -Lactam Antibiotics in Surface Water and Urban Wastewater Using Liquid Chromatography Combined with Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1115, 46–57. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.02.086>



56. Chandler D., (2005). Interfaces and the driving force of hydrophilic assembly. *Nature* 437, 640–647. <https://doi.org/10.1038/nature04162>
57. Chang X. and Bouchard D.C., (2013). Multiwalled carbon nanotube deposition on model environmental surfaces. *Environ Sci Technol* 47:10372– 10380. <https://doi.org/10.1021/es402200h>
58. Chen G., Liu X., Su C., (2012). Distinct effects of humic acid on transport and retention of TiO<sub>2</sub> rutile nanoparticles in saturated sand columns. *Environmental Science & Technology*, 46(13), 7142–7150. <https://doi.org/10.1021/es204010g>
59. Chen G., Liu X., Su C., (2011). Transport and retention of TiO<sub>2</sub> rutile nanoparticles in saturated porous media under low-ionic-strength conditions: measurements and mechanisms. *Langmuir* 27 (9), 5393–5402. <https://doi.org/10.1021/la200251v>
60. Chen L., Sabatini D.A., Kibbey T.C., (2010). Retention and release of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in unsaturated porous media during dynamic saturation change. *J. Contam. Hydrol.* 118, 199–207 <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.07.010>
61. Chen L.X., Sabatini D.A., Kibbey T.C.G., (2008). Role of the air-water interface in the retention of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in porous media during primary drainage. *Environ. Sci. Technol.* 42 1916–1921. <https://doi.org/10.1021/es071410r>
62. Chequer L., Bedrikovetsk, P., Carageorgos T., Badalyan A., Gitis, V., (2019). Mobilization of attached clustered colloids in porous media. *Water Resources Research*, 55. <https://doi.org/10.1029/2018WR02450>
63. Chiu Y.H., Afeiche M.C., Gaskins A.J., Williams P.L., Petrozza J.C., Tanrikut C., Hauser R., Chavarro J.E., (2015). Fruit and vegetable intake and their pesticide residues in relation to semen quality among men from a fertility clinic, *Hum. Reprod.* 30, 1342–1351. <https://doi.org/10.1093/humrep/dev064>
64. Chowdhury I. and Walker S.L., (2012). Deposition mechanisms of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in a parallel plate system. *J. Colloid Interface Sci.* 369 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.019>
65. Chowdhury I., Duch M.C., Mansukhani N.D., Hersam M.C., Bouchard D., (2014). Deposition and release of graphene oxide nanomaterials using a quartz crystal microbalance. *Environ. Sci. Technol.* 48 961–969. <https://doi.org/10.1021/es403247k>
66. Chowdhury I., Mansukhani N.D., Guiney L.M., Hersam M.C., Bouchard D., (2015). Aggregation and stability of reduced graphene oxide: complex roles of divalent cations, pH, and natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 49 10886–10893. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01866>
67. Chrysikopoulos C.V. & Syngouna V.I., (2014). Effect of gravity on colloid transport through water-saturated columns packed with glass beads: Modeling and experiments. *Environmental Science & Technology*, 48(12), 6805–6813. <https://doi.org/10.1021/es501295n>

68. Chrysikopoulos C.V. Sotirelis N.P. & Kallithrakas-Kontos N.G., (2017). Cotransport of graphene oxide nanoparticles and kaolinite colloids in porous media. *Transport Porous Med*, 219, 1–24. <https://doi.org/10.1007/s11242-017-0879-z>
69. Clancy C.J., Buehrle D.J. and Nguyen M.H., (2020). PRO: The COVID-19 pandemic will result in increased antimicrobial resistance rates. *JAC-Antimicrobial Resistance*, <https://doi.org/10.1093/jacamr/dlaa049>
70. Corapcioglu M. Y. and Jiang S., (1993). Colloid-facilitated groundwater contaminant transport. *Water Resour. Res.* 29, 2215. <https://doi.org/10.1029/93WR00404>
71. Costanzo S.D., Murby, J., Bates, J., (2005). Ecosystem Response to Antibiotics Entering the Aquatic Environment. *Mar. Pollut. Bull.* 51, 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.10.038>
72. Crist J.T., Zevi Y., McCarthy J.F., Throop J.A., Steenhuis T.S., (2005). Transport and retention mechanisms of colloids in partially saturated porous media. *Vadose Zone J.* 4 (1): 184-195. <https://doi.org/10.2136/vzj2005.0184>
73. Cushing R.S. and Lawler D.F., (1998). Depth Filtration: fundamental investigation through three-dimensional trajectory analysis. *Environ. Sci. Technol.* 32 (23), 3793-3801. <https://doi.org/10.1021/es9707567>
74. Darko-Kagya K., & Reddy K. R. (2011). Two-dimensional transport of lactate-modified nanoscale iron particles in porous media. *Remediation Journal*, 21(4), 45–72. <https://doi.org/10.1002/rem.20299>
75. Darlington T.K., Neigh A.M., Spencer M.T., Nguyen O.T., Oldenburg S.J., (2009). Nanoparticle characteristics affecting environmental fate and transport through soil, *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 1191–1199. <https://doi.org/10.1897/08-341.1>
76. Dasgupta S., Meisner C., Huq M., (2005). Health Effects And Pesticide Perception As Determinants Of Pesticide Use: Evidence From Bangladesh, The World Bank, <https://doi.org/10.1596/1813-9450-3776>
77. Daughton C. G., (2004). In *Pharmaceuticals in the environment - Sources, fate, effects and risks*; 2nd ed.; Kümmerer, K., Ed.; Springer: Berlin, Germany, p 463-496, <http://www.epa.gov/nerlesd1/bios/daughton/researchneeds-chapter.pdf>
78. Daughton C.G, (2004). Non-Regulated Water Contaminants: Emerging Research. *Environ. Impact Assess. Rev.* 24, 711–732. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2004.06.003>
79. Daughton C.G., Ternes T.A., (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* 107, 907–938. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107s6907>
80. Davranche M., Veclin C., Pierson-Wickmann A.C., El Hadri H., Grassl B., Rowenczyk L., Dia A., Ter Halle A., Blancho F., Reynaud S., Gigault J., (2019). Are nanoplastics able to bind

- significant amount of metals? The lead example. *Environ. Pollut.* 249, 940-948. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.087>
81. de Anna, P., Pahlavan, A.A., Yawata, Y., Stocker, R., Juanes, R., (2021). Chemotaxis under flow disorder shapes microbial dispersion in porous media. *Nat. Phys.* 17, 68-73. <https://doi.org/10.1038/s41567-020-1002-x>
  82. de Jonge L.W., Kjaergaard C., & Moldrup P., (2004). Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils: An introduction. *Vadose Zone Journal*, 3, 321–325. <https://doi.org/10.2136/vzj2004.0321>
  83. de Marsily G. (1986), Quantitative hydrogeology, San Diego (CA): Academic.
  84. Derjaguin, B.V., Landau, L., 1941. Theory of molecular interaction. *Acta Physicochem.* 14, 633–668.
  85. Derksen J.G.M., Rijs G.B.J., Jongbloed R.H., (2004). Diffuse pollution of surface water by pharmaceutical products. *Water Sci. Technol.* 49, 213–221. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0198>
  86. Dolliver H., Kumar K., Gupta S., (2007). Sulfamethazine Uptake by Plants from Manure-Amended Soil. *J. Environ. Qual.* 36, 1224–1230. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0266>
  87. Donia D.T., Carbone M., (2019). Fate of the nanoparticles in environmental cycles. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 583–600. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1960-z>
  88. Donovan A.R., Adams C.D., Ma Y., Stephan C., Eichholz T., Shi H., (2016). Single particle ICP-MS characterization of titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles during drinking water treatment. *Chemosphere* 144, 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.081>
  89. Du Y., Shen C., Zhang H., Huang Y., (2013). Effects of flow velocity and nonionic surfactant on colloid straining in saturated porous media under unfavorable conditions. *Transp Porous Media* 98:193–208. <https://doi.org/10.1007/s11242-013-0140-3>
  90. Ebele A. J., Abou-Elwafa Abdallah M., Harrad S., (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, *Emerging Contaminants*, 3, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
  91. El Badawy A.M., Hassan A.A., Scheckel K.G., Suidan M.T., Tolaymat T.M., (2013). Key factors controlling the transport of silver nanoparticles in porous media. *Environ Sci Technol* 47, 4039–4045. <https://doi.org/10.1021/es304580r>
  92. Elimelech M., (1992). Predicting collision efficiencies of colloidal particles in porous media. *Water Research*, 26(1), 1–8. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90104-C](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90104-C)
  93. Elimelech M., (1994). Particle deposition on ideal collectors from dilute flowing suspensions—Mathematical formulation, numerical solution, and simulations, *Sep. Technol.*, 4(4), 186–212. [https://doi.org/10.1016/0956-9618\(94\)80024-3](https://doi.org/10.1016/0956-9618(94)80024-3)

94. Elimelech M., and Omelia C. R., (1990). Kinetics of deposition of colloidal particles in porous-media. *Environmental Science & Technology* 24, 1528–1536. <https://doi.org/10.1021/es00080a012>
95. Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R.A., (1995). Particle deposition and aggregation: measurement, modeling, and simulation. Butterworth-Heinemann, Oxford <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7024-1.X5000-6>
96. Elimelech, M. (1994a). Effect of particle size on the kinetics of particle deposition under attractive double layer interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 164(1), 190–199. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1157>
97. Environmental Protection Agency (EPA). Nanotechnology White Paper, EPA 100/B-07/001. Office of the Science Advisor, Science Policy Council. Washington: Environmental Protection Agency, [www.epa.gov/osa](http://www.epa.gov/osa) (2007, accessed 25 August 2015)
98. Ermolin M.S., Fedotov P.S., Malik N.A., Karandashev V.K., (2018). Nanoparticles of volcanic ash as a carrier for toxic elements on the global scale. *Chemosphere* 200, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.089>.
99. Esfahani A. R., Firouzi A. F., Sayyad G., & Kiasat A. R. (2014). Transport and retention of polymer-stabilized zero-valent iron nanoparticles in saturated porous media: Effects of initial particle concentration and ionic strength. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2671–2679. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.054>
100. Essaid H.I., Bekins B. A., Cozzarelli I. M., (2015). Organic contaminant transport and fate in the subsurface: Evolution of knowledge and understanding. *Water Resour. Res.*, 51, 4861–4902. <https://doi.org/10.1002/2015WR017121>.
101. EU Pesticides Database, European Commission, 2016 (accessed November 16, 2019), <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>
102. European Commission, (2011). Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterials (2011/696/EU). *Official Journal of the European Union* 54:38–40.
103. European Commission, Directorate-General for Environment, *Groundwater protection in Europe: the new Groundwater Directive : consolidating the EU regulatory framework*, Publications Office, 2009 . <https://data.europa.eu/doi/10.2779/84304>
104. Fang J., Shan X. Q., Wen B., & Huang R.X., (2013a). Mobility of TX100 suspended multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) and the facilitated transport of phenanthrene in real soil columns. *Geoderma*, 207–208(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.04.035>
105. Fang J., Shan X.Q., Wen B., Lin J.M., Owens G., (2009). Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns, *Environ. Pollut.* 157, 1101–1109. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.006>

106. Fang J., Xu M.J., Wang D.J., Wen B., Han J.Y., (2013b). Modeling the transport of TiO<sub>2</sub> nanoparticle aggregates in saturated and unsaturated granular media: effects of ionic strength and pH. *Water Res.* 47, 1399–1408.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.005>
107. Farre M., Gajda-Schranz K., Kantiani L., Barcelo D., (2009). Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment. *Anal. Bioanal. Chem.* 393, 81–95.  
<https://doi.org/10.1007/s00216-008-2458-1>
108. Fatta-Kassinos D., Meric S., Nikolaou A., (2011). Pharmaceutical Residues in Environmental Waters and Wastewater: Current State of Knowledge and Future Research. *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 251–275.
109. Fauré M.H., Sardin M., Vitorge P., (1996). Transport of clay particles and radioelements in a salinity gradient: experiments and simulations. *J. Contam. Hydrol.* 21, 255–267.  
[https://doi.org/10.1016/0169-7722\(95\)00052-6](https://doi.org/10.1016/0169-7722(95)00052-6)
110. Feitosa-Felizzola, J.; Chiron, S. Occurrence and Distribution of Selected Antibiotics in a Small Mediterranean Stream (Arc River, Southern France). *J. Hydrol.* 2009, 364, 50–57.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.10.006>
111. Feke D.L., Prabhu N.D., Mann J.A., Jr., and Mann J.A., III, (1984). A formulation of the shortrange repulsion between spherical colloidal particles, *Journal of Physical Chemistry*, 88, 5735–5739. <https://doi.org/10.1021/j150667a055>
112. Fent K., Weston A. A., Caminada D., (2006). Ecotoxicology of Human Pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 76, 122–159. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>
113. Feriancikova L. and Xu S.P., (2012). Deposition and remobilization of graphene oxide within saturated sand packs, *J. Hazard. Mater.* 235, 194–200.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.041>
114. Fetter C. W., (1999). *Contaminant hydrology*, New Jersey: Prentice-Hall (2nd Ed.)
115. Fick J., Söderström H., Lindberg R. H., Phan C., Tysklind M., Larsson D., (2009). Contamination of Surface, Ground, and Drinking Water from Pharmaceutical Production. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2522–2527. <https://doi.org/10.1897/09-073.1>
116. Flury M. and Qiu H., (2008). Modeling colloid-facilitated contaminant transport in the vadose zone. *Vadose Zone J.* 7:682–697. <https://doi.org/10.2136/vzj2007.0066>
117. Flury M., Aramrak S., (2017). Role of air-water interfaces in colloid transport in porous media: a review. *Water Resour. Res.* 53, 5247–5275.  
<https://doi.org/10.1002/2017wr020597>
118. Fosu, A. Donkor, C. Ziwu, B. Dubey, R. Kingsford-Adaboh, I. Asante, S. Nyarko, R. Tawiah, N. Nazzah, Surveillance of pesticide residues in fruits and vegetables from Accra Metropolis markets, Ghana, 2010–2012: a case study in Sub-Saharan Africa, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 17187–17205, <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9287-8>.

119. Franchi A., and O'Melia C.R., (2003). Effects of natural organic matter and solution chemistry on the deposition and reentrainment of colloids in porous media. *Environ Sci Technol* 37, 1122–1129. <https://doi.org/10.1021/es015566h>
120. Freeze R.A. and Cherry J.A. (1979), "Groundwater", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, pp. 604.
121. Gao B., Saiers J.E., Ryan J., (2006). Pore-scale mechanisms of colloid deposition and mobilization during steady and transient flow through unsaturated granular media. *Water Resour. Res.* 42, W01410. <https://doi.org/10.1029/2005WR004233>
122. Gao B., Steenhuis T.S., Zevi Y., Morales V.L, Nieber J.L., Richards B.K., McCarthy J.F., Parlange J.Y., (2008). Capillary retention of colloids in unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* 44, W04504. <https://doi.org/10.1029/2006WR005332>
123. Gao B., Xinde C. , Yan D., Yongming L. & Lena Q. Ma, (2011). Colloid Deposition and Release in Soils and Their Association With Heavy Metals. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41:4, 336-372. <https://doi.org/10.1080/10643380902871464>
124. Garner K. L., Suh S., Lenihan H. S., Keller A. A., (2015). Species Sensitivity Distributions for Engineered Nanomaterials, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 9, 5753–5759. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00081>
125. Garner K.L., Keller A.A., (2014). Emerging patterns for engineered nanomaterials in the environment: A review of fate and toxicity studies. *J. Nanoparticle Res.* 16, 2503. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2503-2>
126. Ghosh S., Jiang W., McClements J.D., Xing B., (2011). Colloidal stability of magnetic iron oxide nanoparticles: influence of natural organic matter and synthetic polyelectrolytes. *Langmuir* 27, 8036–8043. <https://doi.org/10.1021/la200772e>
127. Gibs J., Heckathorn H.A., Meyer M.T., Klapinski F.R., Alebus M., Lippincott R.L., (2013). Occurrence and partitioning of antibiotic compounds found in the water column and bottom sediments from a stream receiving two wastewater treatment plant effluents in northern New Jersey, 2008. *Sci. Total Environ.* 458, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.076>
128. Giese B., Klaessig F., Park B. Kaegi R., Steinfeldt M., Wigger H., von Gleich A., Gottschalk F., (2018). Risks, Release and Concentrations of Engineered Nanomaterial in the Environment. *Sci Rep* 8, 1565. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19275-4>
129. Giese R.F., and van Oss C.J., (2002). *Colloid and surface properties of clays and related minerals*, Marcel Dekker Inc., New York, 119-139.
130. Ginn T. R., Wood B. D., Nelson K. E., Scheibe T. D., Murphy E. M. and Clement T. P., (2002). Processes in microbial transport in the natural subsurface, *Advances in Water Resources*, 25 (8–12), 1017–1042. [https://doi.org/10.1016/S0309-1708\(02\)00046-5](https://doi.org/10.1016/S0309-1708(02)00046-5)

131. Ginzburg A.L., Truong L., Tanguay R L., & Hutchison J.E., (2018). Synergistic toxicity produced by mixtures of biocompatible gold nanoparticles and widely used surfactants. *ACS Nano*, 12(6), 5312–5322. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00036>
132. Godinez I.G. and Darnault C.J.G., (2011). Aggregation and transport of nano-TiO<sub>2</sub> in saturated porous media: effects of pH, surfactants and flow velocity. *Water Res.* 45, 839–851. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.013>
133. Gogos A., Wielinski J., Voegelin A., Emerich H., Kaegi R., (2019). Transformation of cerium dioxide nanoparticles during sewage sludge incineration. *Environ. Sci. Nano* 6, 1765–1776. <https://doi.org/10.1039/c9en00281b>
134. Goldberg E., McNew C., Scheringer M., Bucheli D. T., Nelson P., Hungerbühler K., (2017). *Environ. Sci. Technol.* 51, 5, 2729–2737, What Factors Determine the Retention Behavior of Engineered Nanomaterials in Saturated Porous Media?. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05217>
135. Gonçalves C.M., Da Silva J.C.G.E., Alpendurada M.F., (2007). Evaluation of the pesticide contamination of groundwater sampled over two years from a vulnerable zone in Portugal. *J. Agric. Food Chem.* 55, 6227–6235. <https://doi.org/10.1021/jf063663u>
136. Gottschalk F., Nowack B., (2011). The release of engineered nanomaterials to the environment. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 1145–1155. <https://doi.org/10.1039/C0EM00547A>
137. Gottschalk F., Sonderer T., Scholz R.W., Nowack B., (2009). Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9216–9222. <https://doi.org/10.1021/es9015553>
138. Gottschalk F., Sun T., Nowack B., (2013). Environmental concentrations of engineered nanomaterials: review of modeling and analytical studies. *Environ. Pollut.* 181, 287–300. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.003>.
139. Gould J., Richards J., (1984). The Kinetics and Products of the Chlorination of Caffeine in Aqueous Solution. *Water Res.* 18, 1001–1009. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90251-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90251-3)
140. Gouy G., (1910). Sur la constitution de la charge electrique a la surface, d'un electrolyte, *Journal of Physical Chemistry*, 9, 457–467. <https://doi.org/10.1051/jphystap:019100090045700>
141. Graham T., (1861). Liquid diffusion applied to analysis, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 151, 183–224. <https://doi.org/10.1098/rstl.1861.0011>
142. Grasso D., Subramaniam K., Butkus M., Strevett K., Bergendahl J., (2002). A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 1, 17–38. <https://doi.org/10.1023/A:1015146710500>



143. Gregory, J., (1981). Approximate expressions for Retarded van der Waals Interaction, Journal of Colloid and Interface Science, 83 (1), 138–145 [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90018-7)
144. Grenni P., Ancona V., Caracciolo A.B., (2018) Ecological Effects of Antibiotics on Natural Ecosystems: A Review. Microchem. J. 136, 25–39. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.02.006>
145. Grolimund D., Barmettler K., Borkovec M., (2007). Colloid Facilitated Transport in Natural Porous Media: Fundamental Phenomena and Modelling. In: Frimmel F.H., Von Der Kammer F., Flemming HC. (eds) Colloidal Transport in Porous Media. Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-71339-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-540-71339-5_1)
146. Grolimund D., Borkovec M., Barmettler K., Sticher H., (1996). Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: a laboratory column study. Environ Sci Technol 30 (10), 3118–3123. <https://doi.org/10.1021/es960246x>
147. Gupta R., Xie H., (2018). Nanoparticles in daily life: applications, toxicity and regulations. J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol. 37, 209–230. <https://doi.org/10.1615/JEnvironPatholToxicolOncol.2018026009>
148. Guzman K. A., Finnegan M. P., Banfield J.F., (2006). Influence of surface potential on aggregation and transport of Titania nanoparticles. Environmental Science Technology, 40(24), 7688–7693. <https://doi.org/10.1021/es060847g>
149. Hahn M.W., C.R. O’Melia, (2004). Deposition and reentrainment of Brownian particles in porous media under unfavorable chemical conditions: some concepts and applications, Environ. Sci. Technol. 38, 210–220. <https://doi.org/10.1021/es030416n>
150. Hakoun V., Orban P., Dassargues A., Brouyère S., (2017). Factors controlling spatial and temporal patterns of multiple pesticide compounds in groundwater (Hesbaye chalk aquifer, Belgium). Environ. Pollut. 223, 185–199. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.012>
151. Halling-Sørensen B., Nielsen S.N., Lanzky P.F., Ingerslev F., Lützhøft H.C.H., Jørgensen S.E., (1998). Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- a Review. Chemosphere 36, 357–393. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(97\)00354-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00354-8)
152. Han B., Liu W., Zhao X., Cai Z., Zhao D., (2017). Transport of multi-walled carbon nanotubes stabilized by carboxymethyl cellulose and starch in saturated porous media: Influences of electrolyte, clay and humic acid. Science of the Total Environment, 599–600, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.222>
153. Han P., Wang X., Cai L., Tong M., Kim H., (2014). Transport and retention behaviors of titanium dioxide nanoparticles in iron oxide-coated quartz sand: effects of pH, ionic strength, and humic acid, Colloids Surf. A 454, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.04.020>



154. Han Z.T., Zhang F.W., Lin D.H., Xing B.S., (2008). Clay minerals affect the stability of surfactant-facilitated carbon nanotube suspensions, *Environ. Sci. Technol.* 42 6869–6875. <https://doi.org/10.1021/es801150j>
155. Handy R.D., von der Kammer F., Lead J.R., Hasselov M., Owen R., Crane M., (2008). The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. *Ecotoxicology* 17, 287–314. <https://doi.org/10.1007/s10646-008-0199-8>
156. Hansen S.F., Jensen K.A., Baun A., (2014). NanoRiskCat: a conceptual tool for categorization and communication of exposure potentials and hazards of nanomaterials in consumer products. *Nanopart Res* 16, 2195. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2195-z>
157. Hansen S.F., Roverskov Heggelund L., Revilla Besora P., Mackevica A., Boldrin A., Baun A., (2016). Nanoproducts—what is actually available to European consumers? *Environ Sci Nano* 3, 169–180. <https://doi.org/10.1039/c5en00182j>
158. Hassaan M.A., El Nemr A., (2020). Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques. *Egypt. J. Aquat. Res.*, 46, 207–220. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.08.007>
159. He F., Zhang M., Qian T., Zhao D., (2009). Transport of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles in porous media: Column experiments and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 334(1), 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.058>
160. He J.Z., Li C.C., Wang D.J., Zhou D.M., (2015). Biofilms and extracellular polymeric substances mediate the transport of graphene oxide nanoparticles in saturated porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 300(1), 467–474. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.026>
161. He L., Wu D., Rong H., Li M., Tong M., Kim H., (2018). Influence of nano- and microplastic particles on the transport and deposition behaviors of bacteria in quartz sand. *Environ. Sci. Technol.* 52, 11555–11563. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01673>
162. Healy T.W., Homola A., James R.O., Hunter R.J., (1978). Coagulation of amphoteric latex colloids reversibility and specific ion effects. *Faraday Discuss Chem Soc* 65, 156–163. <https://doi.org/10.1039/DC9786500156>
163. Hedayati M., Sharma P., Katyal D., Fagerlund F., (2016). Transport and retention of carbon-based engineered and natural nanoparticles through saturated porous media. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(3), 57–68. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3365-6>
164. Henry C., Minier J.-P., Lefevre G., & Hurisse O., (2011). Numerical study on the deposition rate of hematite particle on polypropylene walls: Role of surface roughness. *Langmuir*, 27(8), 4603–4612. <https://doi.org/10.1021/la104488a>
165. Hensen B., Lange J., Jackisch N., Zieger F., Olsson O., Kümmerer K., (2018). Entry of biocides and their transformation products into groundwater via urban stormwater in filtration systems. *Water Res.* 144, 413–423. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.046>

166. Hochell M.F., Mogk D.W., Ranville J., Allen I.C., Luther G.W., Marr L.C., McGrail B.P., Murayama M., Qafoku N.P., Rosso K.M., Sahai N., Schroeder P.A., Vikesland P., Westerhoff P., Yang Y., (2019). Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system. *Science* 363, 6434. <https://doi.org/10.1126/science.aau8299>
167. Hochella M.F., Mogk D.W., Ranville J., Allen I.C., Luther G.W., Marr L.C., McGrail B.P., Murayama M., Qafoku N.P., Rosso K.M., Sahai N., Schroeder P.A., Vikesland P., Westerhoff P., Yang Y., (2019). Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the earth system. *Science* 363 (6434). <https://doi.org/10.1126/science.aau8299>
168. Hochella M.F., Spencer M.G., Jones K.L., (2015). Nanotechnology: nature's gift or scientists' brainchild? *Environ. Sci. Nano* 2, 114–119. <https://doi.org/10.1039/c4en00145a>
169. Hogg R., Healy T.W., and Fuerstenau D.W., (1966). Mutual coagulation of colloidal dispersions, *Transactions Faraday Society*, 62, 1638–1651 <https://doi.org/10.1039/TF9666201638>
170. Holm J.V., Ruegge K., Bjerg, P.L., Christensen T.H., (1995). Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark). *Environ. Sci. Technol.* 29, 1415–1420. <https://doi.org/10.1021/es00005a039>
171. Homem V., Santos L. (2011). Degradation and Removal Methods of Antibiotics from Aqueous Matrices—a Review. *J. Environ. Manage.* 92, 2304–2347. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>
172. Hong Y., Honda R.J., Myung N.V., Walker S.L., (2009). Transport of iron based nanoparticles: role of magnetic properties. *Environ Sci Technol* 43:8834–8839 <https://doi.org/10.1021/es9015525>
173. Hou J., Zhang M., Wang P., Wang C., Miao L., Xu Y., ... Liu, Z. (2017). Transport and long-term release behavior of polymer-coated silver nanoparticles in saturated quartz sand: The impacts of input concentration, grain size and flow rate. *Water Research*, 127, 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.017>
174. <https://www.semanticscholar.org/paper/Fate-of-pharmaceuticals-in-the-environment-A-review-Kalyva/c6c5610ba2aed4b1bc396e6dedb469265b38fc27>
175. Hu Z., Zhao J., Gao H., Nourafkan E., & Wen D., (2017). Transport and deposition of carbon nanoparticles in saturated porous media. *Energies*, 10(8), 1151–1168. <https://doi.org/10.3390/en10081151>
176. Huang P.M., Li Y., Sumner M.E., (2011). *Handbook of soil sciences: properties and processes*. CRC, New York.
177. Hüffer T., Weniger A.-K., Hofmann T., (2018). Sorption of organic compounds by aged polystyrene microplastic particles. *Environ. Pollut.* 236, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.022>

178. Hughes S. R., Kay P., Brown L. E., (2013). Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River Systems. *Environ. Sci. Technol.* 47, 661–677. <https://doi.org/10.1021/es3030148>
179. Hussain S., Naeem M., Chaudhry M. N., (2016). Estimation of Residual Antibiotics in Pharmaceutical Effluents and Their Fate in Affected Areas. *Pol. J. Environ. Stud.* 25, 607–614. <https://doi.org/10.15244/pjoes/61229>
180. Inshakova E., Inshakov O., (2017). World market for nanomaterials: structure and trends. *MATEC Web Conf.* 129, 02013. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201712902013>.
181. Iqbal M., Lyon B. A., Urena-Benavides E. E., Moaseri E., Fei Y., McFadden C., ... Johnston K. P. (2017). High temperature stability and low adsorption of sub-100nm magnetite nanoparticles grafted with sulfonated copolymers on Berea sandstone in high salinity brine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 520, 257–267. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.080>
182. Israelachvili J.N., *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, London, 1992.
183. Iwafune T., (2018). Studies on the behavior and ecotoxicity of pesticides and their transformation products in a river, *J. Pestic. Sci.* 43, 297–304, <https://doi.org/10.1584/jpestics.J18-01>
184. Jaisi D.P., Saleh N. B., Blake R. E., & Elimelech M., (2008). Transport of single-walled carbon nanotubes in porous media: Filtration mechanisms and reversibility. *Environmental Science & Technology*, 42(22), 8317–8323. <https://doi.org/10.1021/es801641v>
185. Jaiswal R.P., Kumar G., Kilroy C.M., Beaudoin S.P., (2009). Modeling and validation of the van der Waals force during the adhesion of nanoscale objects to rough surfaces: a detailed description. *Langmuir* 25, 10612–10623. <https://doi.org/10.1021/la804275m>
186. Jeevanandam J., Barhoum A., Chan Y.S., Dufresne A., Danquah M.K., (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* 9, 1050–1074. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>
187. Jiang Y., Zhang X., Yin X., Sun H., Wang N., (2018). Graphene oxide-facilitated transport of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> in saturated porous media. *Sci. Total Environ.* 631-632, 369-376. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.036>
188. Johnson W.P., Li X., Assemi S., (2007a). Deposition and re-entrainment dynamics of microbes and non-biological colloids during non perturbed transport in porous media in the presence of an energy barrier to deposition. *Adv Water Res* 30, 1432–1454. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2006.05.020>
189. Johnson W.P., Li X., Yal G., (2007b). Colloid retention in porous media: mechanistic confirmation of wedging and retention in zones of flow stagnation. *Environ Sci Technol* 41:1279–1287. <https://doi.org/10.1021/es061301x>

190. Johnson W.P., Ma H., Pazmino E., (2011). Straining credibility: a general comment regarding common arguments used to infer straining as the mechanism of colloid retention in porous media. *Environ Sci Technol* 45:3831–3832. <https://doi.org/10.1021/es200868e>
191. Jone O.A., Lester J.N., Voulvoulis N., (2005). Pharmaceuticals: A Threat to Drinking Water? *Trends Biotechnol.* 23, 163–167. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.02.001>
192. Jones O.A., Lester J.N., Voulvoulis N., (2005). Pharmaceuticals: A Threat to Drinking Water? *Trends Biotechnol.*, 23, 163–167. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.02.001>
193. Joss A., Zabczynski S., Göbel A., Hoffmann B., Löffler D., McArdell C. S., Ternes T. A., Thomsen A., Siegrist, H., (2006). Biological Degradation of Pharmaceuticals in Municipal Wastewater Treatment: Proposing a Classification Scheme. *Water Res.* 40, 1686–1696. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.02.014>
194. Jung B., O’Carroll D., Sleep B., (2014). The influence of humic acid and clay content on the transport of polymer-coated iron nanoparticles through sand. *The Science of the Total Environment* 496, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.075>
195. Jung S. K., Qu X. L., Aleman-Meza B., Wang T. X., Riepe C., Liu Z., ... Zhong W.W., (2015). Multi-end point, high-throughput study of nanomaterial toxicity in *Caenorhabditis elegans*. *Environmental Science & Technology*, 49(4), 2477–2485 <https://doi.org/10.1021/es5056462>
196. Jürgens M.D., Crosse J., Hamilton P.B., Johnson A.C., Jones K.C., (2016). The long shadow of our chemical past – high DDT concentrations in fish near a former agrochemicals factory in England, *Chemosphere.* 162, 333–344, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.078>
197. Kaegi R., Voegelin A., Sinnet B., Zuleeg S., Siegrist H., Burkhardt M., (2015). Transformation of AgCl nanoparticles in a sewer system - a field study. *Sci. Total Environ.* 535, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.075>
198. Kah M., Kookana R.S., Gogo, A., Bucheli T.D., (2018). A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues. *Nat. Nanotechnol.* 13, 677–684. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0131-1>
199. Kalyabina V.P., Esimbekova E. N., Kopylova K. V., Kratasyuk V.A., (2021). Pesticides: formulants, distribution pathways and effects on human health – a review, *Toxicology Reports* 8, 1179-1192. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2021.06.004>
200. Kamrani S., Rezaei M., Kord M., & Baalousha M., (2018). Transport and retention of carbon dots (CDs) in saturated and unsaturated porous media: Role of ionic strength, pH, and collector grain size. *Water Research*, 133, 338–347. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.04>
201. Kasel D., Bradford S. A., Simunek J., Heggen M., Vereecken H., & Klumpp E., (2013). Transport and retention of multi-walled carbon nanotubes in saturated porous media:

- Effects of input concentration and grain size. *Water Research*, 47(2), 933–944.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.019>
202. Katagi T., (2015). Soil Column Leaching of Pesticides Article in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer, New York, <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4448-0>.
  203. Katsikaros A.G., and Chrysikopoulos C.V., (2021). Occurrence and distribution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) detected in lakes around the world – A review, *Environmental Advances*, 6, 100131.  
<https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100131>
  204. Keller A. A. and Auset M., (2007). A review of visualization techniques of biocolloid transport processes at the pore scale under saturated and unsaturated conditions. *Advances in Water Resources*, Vol. 30, pp. 1392–1407.  
<https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2006.05.013>
  205. Keller A. A., Sirivithayapakorn S. and Chrysikopoulos C.V., (2004). Early breakthrough of colloids and bacteriophage MS2 in a water-saturated sand column. *Water Resources Research*, Vol. 40, W08304. <https://doi.org/10.1029/2003WR002676>
  206. Keller A.A., McFerran S., Lazareva A., Suh S., (2013). Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *J. Nanopart. Res.* 15. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1692-4>.
  207. Kessler R., (2010). Industry Issues: Pharmaceutical Factories as a Source of Drugs in Water. *Environ. Health Perspect.* 118, A383. <https://doi.org/10.1289/ehp.118-a383>
  208. Khaled A.R., and Vafai K., (2003). The role of porous media in modeling flow and heat transfer in biological tissues. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46, 4989 – 5003. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(03\)00301-6](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(03)00301-6)
  209. Kim H.J., Phenrat T., Tilton R. D., Lowry G. V., (2012). Effect of kaolinite, silica fines and pH on transport of polymer-modified zero valent iron nano-particles in heterogeneous porous media. *Journal of Colloid and Interface Science* 370(1), 1–10.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.059>
  210. Kim J.K., Jung K.H., Jang J.H., Huh D.S., (2014). Hydrophobic interaction mediated reversible adsorption–desorption of nanoparticles in the honeycomb-patterned thermoresponsive poly(N-isopropylamide) hydrogel surface. *Polym Bull* 71:1375–1388.  
<https://doi.org/10.1007/s00289-014-1129-y>
  211. Kim J.K., Kim K.I., Basavaraja C., Rabai G., Huh D.S., (2013). Reversible adsorption–desorption oscillations of nanoparticles on a patterned hydrogel surface induced by a pH oscillator in a closed chemical system. *J Phys Chem B* 117, 6294–6303.  
<https://doi.org/10.1021/jp401100z>

212. Kim K.-H., Kabir E., Jahan S.A., (2017). Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Sci. Total. Environ.*, 575, 525–535.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009>
213. Kim K.H., Kabir E., Jahan S.A., (2017). Exposure to pesticides and the associated human health effects, *Sci. Total Environ.* 575, 525–535,  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009>.
214. Kim S.C., Carlson K., (2006). Occurrence of Ionophore Antibiotics in Water and Sediments of a Mixed-Landscape Watershed. *Water Res.* 40, 2549–2560.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.036>
215. Klaine S.J., Alvarez P.J.J., Batley G.E., Fernandes T.F., Handy R.D., Lyon D.Y., Mahendra S., McLaughlin M.J., Lead J.R., (2008). Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27:1825-1851.  
<https://doi.org/10.1897/08-090.1>
216. Kleywegt S., Payne M., Ng F., Fletcher T., (2019). Environmental Loadings of Active Pharmaceutical Ingredients from Manufacturing Facilities in Canada. *Sci. Total Environ.*, 646, 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.240>
217. Knappenberger T., Aramrak S., Flury M., (2015). Transport of barrel and spherical shaped colloids in unsaturated porous media. *J. Contam. Hydrol.* 180, 69–79.  
<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.07.007>
218. Koelmans A.A., Jonker M.T.O., Cornelissen G., Bucheli T.D., Van Noort P.C.M., Gustafsson O., (2006). Black carbon: The reverse of its dark side. *Chemosphere* 63, 365-377.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.034>
219. Koelmans A.A., Nowack B., Wiesner M.R., (2009). Comparison of manufactured and black carbon nanoparticle concentrations in aquatic sediments. *Environmental Pollution* 157, 1110-1116. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.006>
220. Koelmans A.A., Quik J.T.K., Velzeboer I., (2015). Lake retention of manufactured nanoparticles. *Environ. Pollut.* 196, 171–175.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.09.025>
221. Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., Buxton H.T., (2002). Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in Us Streams, 1999– 2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1202–1211.  
<https://doi.org/10.1021/es011055j>
222. Kretzschmar R., Borkovec M., Grolimund D., Elimelech M., (1999). Mobile Subsurface Colloids and Their Role in Contaminant Transport. *Advances in Agronomy* 66, 121–193.  
[https://doi.org/10.1016/s0065-2113\(08\)60427-7](https://doi.org/10.1016/s0065-2113(08)60427-7).
223. Kumahor S.K., Hron P., Metreveli G., Schaumann G.E., Vogel H.J., (2015). Transport of citrate-coated silver nanoparticles in unsaturated sand, *Sci. Total Environ.* 535 113–121.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.023>

224. Kumar N., Labille J., Bossa N., Auffan M., Doumenq P., Rose J., & Bottero J.Y., (2017). Enhanced transportability of zero valent iron nanoparticles in aquifer sediments: Surface modifications, reactivity, and particle traveling distances. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(10), 9269–9277. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8597-1>
225. Kümmerer K., (2009a). Antibiotics in the Aquatic Environment—a Review—Part I. *Chemosphere* 75, 417–434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
226. Kümmerer K., (2009b). The Presence of Pharmaceuticals in the Environment Due to Human Use—Present Knowledge and Future Challenges. *J. Environ. Manage.* 90, 2354–2366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>
227. Kümmerer K., (2010). Pharmaceuticals in the Environment, *Annual Review of Environment and Resources*, 35, 57–75. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-052809-161223>
228. Kurwadkar S., Pugh K., Gupta A., Ingole S., (2015). Nanoparticles in the environment: Occurrence, distribution, and risks. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste* 19 (3), 04014039. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000258](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000258)
229. Kuster A. and Adler N., (2014). Pharmaceuticals in the environment: scientific evidence of risks and its regulation, *Philos. Trans. R. Soc., B*, 369, 20130587. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0587>
230. Landkamer L.L., Harvey R.W., Scheibe T.D., Ryan J.N., (2013). Colloid transport in saturated porous media: elimination of attachment efficiency in a new colloid transport model. *Water Resour Res* 49, 2952–65. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20195>
231. Lanphere J. D., Rogers B., Luth C., Bolster C. H., & Walker S. L., (2014). Stability and transport of graphene oxide nanoparticles in groundwater and surface water. *Environmental Engineering Science*, 31(7), 350–359. <https://doi.org/10.1089/ees.2013.0392>
232. Lanphere J.D., Luth C.J., Guiney L.M., Mansukhani N.D., Hersam M.C., Walker S.L., (2015). Fate and transport of molybdenum disulfide nanomaterials in sand columns. *Environ. Eng. Sci.* 32, 163–173. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0335>
233. Lapworth D., Baran N., Stuart M., Ward R., (2012). Emerging Organic Contaminants in Groundwater: A Review of Sources, Fate and Occurrence. *Environ. Pollut.* 163, 287–303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
234. Larsson D. J., (2014). Pollution from Drug Manufacturing: Review and Perspectives. *Philos. Trans. R. Soc., B* 369, 20130571. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0571>
235. Larsson D. J., de Pedro C., Paxeus N., (2007). Effluent from Drug Manufactures Contains Extremely High Levels of Pharmaceuticals. *J. Hazard. Mater.* 148, 751–755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.008>



236. Lazareva A. and Keller A.A. (2014). Estimating Potential Life Cycle Releases of Engineered Nanomaterials from Wastewater Treatment Plants. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* 2, 1656–1665. <https://doi.org/10.1021/sc500121w>
237. Lecoanet H.F. and Wiesner M.R., (2004). Velocity effects on fullerene and oxide nanoparticle deposition in porous media. *Environ. Sci. Technol.* 38 4377–4382. <https://doi.org/10.1021/es035354f>
238. Le-Minh N., Khan S., Drewes J., Stuetz R., (2010). Fate of Antibiotics During Municipal Water Recycling Treatment Processes. *Water Res.* 44, 4295–4323. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.020>
239. Lenhart J.J. and Saiers J.E., (2003). Colloid mobilization in water-saturated porous media under transient chemical conditions. *Environ Sci Technol* 37 (12), 2780-2787. <https://doi.org/10.1021/es025788v>
240. Leuther Fr., Köhne J.M., Metreveli G., Vogel H., (2020). Transport and Retention of Sulfidized Silver Nanoparticles in Porous Media: The Role of Air-Water Interfaces, Flow Velocity, and Natural Organic Matter. *Water Resources Research* 56, e2020WR02707. <https://doi.org/10.1029/2020WR027074>
241. Li H., Zhao Y. S., Han Z. T., Hong M., (2015). Transport of sucrose-modified nanoscale zero-valent iron in saturated porous media: Role of media size, injection rate and input concentration. *Water Science and Technology*, 72(9), 1463–1471. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.308>
242. Li J., and Ghoshal S., (2016). Comparison of the transport of the aggregates of nanoscale zerovalent iron under vertical and horizontal flow. *Chemosphere*, 144, 1398–1407. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.09.103>
243. Li J., Rajajayavel S. R., Ghoshal S., (2016). Transport of carboxymethyl cellulose-coated zerovalent iron nanoparticles in a sand tank: Effects of sand grain size, nanoparticle concentration and injection velocity. *Chemosphere*, 150, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.075>
244. Li T., Jin Y., Huang Y., Li B., Shen C., (2017). Observed dependence of colloid detachment on the concentration of initially attached colloids and collector surface heterogeneity in porous media. *Environ Sci Technol* 51, 2811–2820. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06264>
245. Li W.C., (2014). Occurrence, Sources, and Fate of Pharmaceuticals in Aquatic Environment and Soil. *Environ. Pollut.* 187, 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>
246. Li X., and Logan B.E., (1997). Collision frequencies of microbial aggregates with small particles by differential sedimentation. *Environmental Science & Technology*, 31(4), 1229–1236. <https://doi.org/10.1021/es960771w>



247. Li X., Scheibe T.D., Johnson W.P., (2004). Apparent decreases in colloid deposition rate coefficients with distance of transport under unfavorable deposition conditions: a general phenomenon. *Environ Sci Technol* 38, 5616–5625. <https://doi.org/10.1021/es049154v>
248. Li Y.S., Wang Y.G., Pennell K.D., Abriola L.M., (2008). Investigation of the transport and deposition of fullerene (C60) nanoparticles in quartz sands under varying flow conditions. *Environ. Sci. Technol.* 42 7174–7180. <https://doi.org/10.1021/es801305y>
249. Liang Y., Bradford S. A., Simunek J., Heggen M., Vereecken H., Klumpp E., (2013a). Retention and remobilization of stabilized silver nanoparticles in an undisturbed loamy sand soil. *Environmental Science & Technology*, 47(21), 12229–12237. <https://doi.org/10.1021/es402046u>
250. Liang Y., Bradford S. A., Simunek J., Vereecken H., & Klumpp E., (2013b). Sensitivity of the transport and retention of stabilized silver nanoparticles to physicochemical factors. *Water Research* 47(7), 2572–2582. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.025>
251. Limousin G., Gaudet J.P., Charlet L., Szenknect S., Barthès V., Krimissa M., (2007). Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Appl Geochem* 22:249–75. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
252. Lin D., Tian X., Wu F., Xing B., (2010). Fate and transport of engineered nanomaterials in the environment, *J. Environ. Qual.* 39, 1896. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0423>
253. Lin S. and Wiesner M.R., (2012). Deposition of aggregated nanoparticles — a theoretical and experimental study on the effect of aggregation state on the affinity between nanoparticles and a collector surface. *Environmental Science & Technology*, 46(24), 13270–13277. <https://doi.org/10.1021/es3041225>
254. Lin S., Cheng Y., Bobcombe Y., Jones K., Liu J., Wiesner M.R., (2011). Deposition of silver nanoparticles in geochemically heterogeneous porous media: predicting affinity from surface composition analysis. *Environ Sci Technol* 45, 5209–5215. <https://doi.org/10.1021/es2002327>
255. Lindim C., van Gils J., Cousins I., Kühne R., Georgieva, D., Kutsarova S., Mekenyan O., (2017). Model-Predicted Occurrence of Multiple Pharmaceuticals in Swedish Surface Waters and Their Flushing to the Baltic Sea. *Environ. Pollut.* 223, 595–604. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.062>
256. Ling X., Yan Z., Liu Y., G. Lu, (2021). Transport of nanoparticles in porous media and its effects on the co-existing pollutants, *Environmental Pollution* 283, 117098, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117098>.
257. Liu F., Xu B., He Y., Brookes P.C., Xu J., (2019). Co-transport of phenanthrene and pentachlorophenol by natural soil nanoparticles through saturated sand columns. *Environ. Pollut.* 249, 406–413. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.03.052>
258. Liu G., Zhong H., Ahmad Z., Yang X., Huo L., (2020). Transport of engineered nanoparticles in porous media and its enhancement for remediation of contaminated groundwater,

- Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 50:22, 2301-2378, <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1694823>
259. Liu L., Gao B., Wu L., Morales V. L., Yang L., Zhou Z., Wang H., (2013). Deposition and transport of graphene oxide in saturated and unsaturated porous media. Chemical Engineering Journal 229(4), 444–449. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.030>
  260. Liu L., Tang J., Zhong G., Zhen X., Pan X., Tian C., (2018). Spatial distribution and seasonal variation of four current-use pesticides (CUPs) in air and surface water of the Bohai Sea, China, Sci. Total Environ. 621, 516–523, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.282>
  261. Liu Q., Lazouskaya V., He Q., Jin Y., (2010). Effect of particle shape on colloid retention and release in saturated porous media. J. Environ. Qual. 39 500–508. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0100>
  262. Logan B.E., (1999). Environmental transport processes. Wiley, New York
  263. Logan D., (2001). Transport modelling in hydrogeochemical systems, New York: Springer
  264. Loveland J.P., Bhattacharjee S., Ryan J.N., Elimelech M., (2003). Colloid transport in a geochemically heterogeneous porous medium: aquifer tank experiment and modeling. J Contam Hydrol. 65(3-4):161-82. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00238-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00238-3)
  265. Loveland J.P., Ryan J.N., Amy G.L., Harvey R.W., (1996). The reversibility of virus attachment to mineral surfaces. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 107, 205–221. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03373-4](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03373-4)
  266. Lowry G., Gregory V., Apte K. B., S. C., Lead J. R., (2012). Transformations of nanomaterials in the environment. Environmental Science & Technology, 46(13), 6893–6899. <https://doi.org/10.1021/es300839e>
  267. Loza K., Diendorf J., Sengstock C., Ruiz-Gonzalez L., Gonzalez-Calbet J.M., Vallet-Regi M., Koller M., Eppe M., (2014). The dissolution and biological effects of silver nanoparticles in biological media. J. Mater. Chem. B 2, 1634–1643. <https://doi.org/10.1039/C3TB21569E>
  268. Lu N., Bevard T., Massoudieh A., Zhang C., Dohnalkova A.C., Zilles J.L., Nguyen T.H., (2013a) Flagella-mediated differences in deposition dynamics for *Azotobacter vinelandii* in porous media. Environ Sci Technol 47:5162–5170. <https://doi.org/10.1021/es3053398>
  269. Lu T., Xia T., Qi Y., Zhang C., Chen W., (2017). Effects of clay minerals on transport of graphene oxide in saturated porous media. Environmental Toxicology and Chemistry, 36(3), 1–6. <https://doi.org/10.1002/etc.3605>
  270. Lu Y., Xu X., Yang K., Lin D., (2013b). The effects of surfactants and solution chemistry on the transport of multi walled carbon nanotubes in quartz sand-packed columns, Environ. Pollut. 182, 269–277. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.07.034>

271. Lu Y., Yang K., Lin D., (2014). Transport of surfactant-facilitated multiwalled carbon nanotube suspensions in columns packed with sized soil particles. *Environ. Pollut.* 192, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.05.008>
272. Lv X., Gao B., Sun Y., Shi X., Xu H., Wu J., (2014). Effects of humic acid and solution chemistry on the retention and transport of cerium dioxide nanoparticles in saturated porous media. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(10), 2167–2176. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2167-7>
273. Lv X., Gao B., Sun Y., Dong S., Wu J., Jiang B., Shi X. (2016). Effects of grain size and structural heterogeneity on the transport and retention of nano-TiO<sub>2</sub> in saturated porous media. *Science of the Total Environment*, 563–564, 987–995. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.128>
274. Ma C., Huangfu X., He Q., Ma J., Huang R., (2018). Deposition of engineered nanoparticles (ENPs) on surfaces in aquatic systems: a review of interaction forces, experimental approaches, and influencing factors. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 33056–33081. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3225-2>
275. Ma H., Pazmino E.F., Johnson W.P., (2011). Gravitational settling effects on unit cell predictions of colloidal retention in porous media in the absence of energy barriers. *Environmental Science & Technology*, 45(19), 8306–8312. <https://doi.org/10.1021/es200696x>
276. Ma X., Geisler-Lee J., Geisler-Lee J., Deng Y., Kolmakov A., (2010). Interactions between engineered nanoparticles (ENPs) and plants: Phytotoxicity, uptake and accumulation. *Sci. Total. Environ.* 408, 3053–3061. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.03.031>
277. Macharia I., (2015). Pesticides and health in vegetable production in Kenya, *Biomed Res. Int.* 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/241516>
278. Mahajan L., Verma P.K., Raina R., Sood S., (2018). Toxic effects of imidacloprid combined with arsenic: oxidative stress in rat liver, *Toxicol. Ind. Health* 34, 726–735, <https://doi.org/10.1177/0748233718778993>
279. Majedi S. M., Kelly B. C., Lee H. K., (2014). Combined effects of water temperature and chemistry on the environmental fate and behavior of nanosized zinc oxide. *The Science of the Total Environment*, 496, 585–593. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.082>
280. Malakar A., Kanel S.R., Ray C., Snow D.D., Nadagouda M.N., (2021). Nanomaterials in the Environment, Human Exposure Pathway, and Health Effects: A Review, *Science of the Total Environment* 759, 143470. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143470>
281. Malakar A., Snow D.D., Ray C., (2019). Irrigation water quality-a contemporary perspective. *Water* 11, 1482. <https://doi.org/10.3390/w11071482>
282. Malakar, A., Snow, D.D., (2020). Nanoparticles as inorganic pollutant in water. In: Devi, P., Singh, P., Kansal, S.K. (Eds.), *Inorganic Pollutants in Water*. Elsevier, Oxford, UK, p. 440.

283. Martínez G., Merinero M., Pérez-Aranda M., Pérez-Soriano E.M., Ortiz T., Villamor E., Begines B., Alcudia A., (2021). Environmental Impact of Nanoparticles' Application as an Emerging Technology: A Review. *Materials* 14(1), 166. <https://doi.org/10.3390/ma14010166>
284. Masciopinto, C., La Mantia R., Chrysikopoulos C.V., (2008). Fate and transport of pathogens in a fractured aquifer in the Salento area, Italy, *Water Resources Research*, 44(1), W01404, <https://doi.org/10.1029/2006WR005643>
285. Mattison N.T., O'Carroll D.M., Rowe R.K., Petersen E.J., (2011). Impact of porous media grain size on the transport of multi-walled carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* 45 9765–9775. <https://doi.org/10.1021/es2017076>
286. May R., and Li Y., (2013). The effects of particle size on the deposition of fluorescent nanoparticles in porous media: Direct observation using laser scanning cytometry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 418(5), 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.11.028>
287. McArdell C. S., Molnar E., Suter M. J.-F., Giger W., (2003). Occurrence and Fate of Macrolide Antibiotics in Wastewater Treatment Plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 5479–5486. <https://doi.org/10.1021/es034368i>
288. McCarthy J. F. and Zachara, J. M., (1989). Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 23, 496– 502. <https://doi.org/10.1021/es00063a602> [10.1021/es00063a001](https://doi.org/10.1021/es00063a001)
289. McDowell-Boyer L. M., Hunt J. R. and Sitar N., (1986). Particle transport through porous media, *Water Resources Research*, Vol. 22, pp. 1901–1921. <https://doi.org/10.1029/WR022i013p01901>
290. Mehmani Y., and Balhoff M. T., (2015a). Mesoscale and hybrid models of fluid flow and solute transport. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 80(1), 433–459. <https://doi.org/10.2138/rmg.2015.80.13>
291. Mehmani Y., and Balhoff M.T., (2015b). Eulerian network modeling of longitudinal dispersion. *Water Resources Research*, 51(10), 8586–8606. <https://doi.org/10.1002/2015WR017543>
292. Meier S., Moore F., Morales A., González M.E., Seguel A., Meriño-Gergichevich C., Rubilar O., Cumming J., Aponte H., Alarcón D., et al., (2020). Synthesis of calcium borate nanoparticles and its use as a potential foliar fertilizer in lettuce (*Lactuca sativa*) and zucchini (*Cucurbita pepo*). *Plant. Physiol. Biochem.*, 151, 673–680. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2020.04.025>
293. Mekonen A., Sharma P., Fagerlund F., (2014). Transport and mobilization of multiwall carbon nanotubes in quartz sand under varying saturation. *Environmental Earth Sciences* 71, 3751–3760. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2769-1>
294. Meng Z., Hashmi S. M., & Elimelech M., (2013). Aggregation rate and fractal dimension of fullerene nanoparticles via simultaneous multiangle static and dynamic light scattering

- measurement. *Journal of Colloid and Interface Science*, 392(1), 27–33.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.088>
295. Mengestab T., (2015). Fate and transport of nano-TiO<sub>2</sub> in saturated porous media: effect of pH, ionic strength and flow rate, in: Department of Earth Sciences, Uppsala University, p. 24.
  296. Miljøagentur E., (2018). European waters – assessment of status and pressures 2018, European Environment Agency
  297. Minh T.B., Leung H.W., Loi I.H., Chan W.H., So M.K., Mao J.Q., Choi D., Lam J.C., Zheng, G., Martin M., Lee J.H., Lam P.K.S., Richardson B.J., (2009). Antibiotics in the Hong Kong Metropolitan Area: Ubiquitous Distribution and Fate in Victoria Harbour. *Mar. Pollut. Bull.*, 58, 1052–1062. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.02.004>
  298. Mirzaei R., Yunesian M., Nasser S., Gholami M., Jalilzadeh E., Shoeibi S., Mesdaghinia A., (2018). Occurrence and fate of most prescribed antibiotics in different water environments of Tehran, Iran, *Science of The Total Environment* 619–620, Pages 446-459, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.272>.
  299. Mohapatra D.P., Brar S.K., Tyagi R.D., Picard P., Surampalli R.Y., (2014). Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Sci Total Environ.* 470-471:58-75. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.034>
  300. Molnar I.L., Johnson W. P, Gerhard J.I., Willson C. S., O'Carroll D.M., (2015). Predicting colloid transport through saturated porous media: A critical review. *Water Resour. Res.* 51, 6804-6845. <https://doi.org/10.1002/2015WR017318>.
  301. Molnar I.L., Pensini E., Asad M.A. et al., (2019). Colloid Transport in Porous Media: A Review of Classical Mechanisms and Emerging Topics. *Transp Porous Med* 130, 129–156. <https://doi.org/10.1007/s11242-019-01270-6>
  302. Monteiro S.C. and Boxall A.B.A., (2009). Factors affecting the degradation of pharmaceuticals in agricultural soils. *Environ Toxicol Chem* 28, 2546-2554. <https://doi.org/10.1897/08-657.1>
  303. Morales V.L., Gao B., Steenhuis T.S., (2009). Grain surface-roughness effects on colloidal retention in the vadose zone, *Vadose Zone J.* 8 11–20. <https://doi.org/10.2136/vzj2007.0171>
  304. Morales V.L., San, W., Fuka D.R., Lion L.W., Gao B., Steenhuis T.S., (2011). Correlation equation for predicting attachment efficiency ( $\alpha$ ) of organic matter-colloid complexes in unsaturated porous media. *Environmental Science & Technology* 45(23), 10096–10101. <https://doi.org/10.1021/es2023829>
  305. Mostafalou S. and Abdollahi M., (2013). Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 268, 157–177. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2013.01.025>

306. Muir D.C.G., Teixeira C., Wania F., (2004). Empirical and modeling evidence of regional atmospheric transport of current-use pesticides, *Environ. Toxicol. Chem.* 23,2421, <https://doi.org/10.1897/03-457>
307. Muller V.M., (1994). The electrical double-layers and the colloidal stability—a historical review of the DLVO theory. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 208, 210
308. Mutzner L., Staufer P., Ort C., (2016). Model-based screening for critical wet-weather discharges related to micropollutants from urban areas. *Water Res.* 104, 547–557. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.003>
309. Nascimento A.G., Totola M.R., Souza C.S., Borges M.T., Borges A.C., (2006). Temporal and spatial dynamics of blocking and ripening effects on bacterial transport through a porous system: a possible explanation for CFT deviation. *Colloids Surf B Biointerfaces* 53, 241–244. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.08.020>
310. Neukum C., Braun A., Azzam R., (2014). Transport of stabilized engineered silver (Ag) nanoparticles through porous sandstones. *Journal of Contaminant Hydrology*, 158, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.12.002>
311. Nikolaou A., Meric S., Fatta D., (2007). Occurrence Patterns of Pharmaceuticals in Water and Wastewater Environments. *Anal. Bioanal. Chem.* 2007, 387, 1225–1234. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-1035-8>
312. Norde W., (2003). *Colloids and Interfaces in Life Sciences*, Marcel Dekker, New York. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(03\)01035-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(03)01035-6)
313. Nowack B., Bucheli T.D., Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environ Pollut.* 2007, 150(1):5-22. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.006>
314. O'Carroll D. M., Liu X., Mattison, N. T., Petersen E. J., (2013). Impact of diameter on carbon nanotube transport in sand. *Journal of Colloid and Interface Science*, 390(1), 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.034>
315. OECD, OECD Water - water, accessed 11 November 2021, <https://www.oecd.org/water/oecdworkshoponmanagingcontaminantsofemergingconcerninsurfacewaters.htm>.
316. O'Flynn D., Lawler J., Yusuf A., Parle-McDermott A., Harold D., Mc Cloughlin T., Holland L., Regan F., White B., (2021). A review of pharmaceutical occurrence and pathways in the aquatic environment in the context of a changing climate and the COVID-19 pandemic, *Anal. Methods*, 13, 575-594. <https://doi.org/10.1039/D0AY02098B>
317. Ogden F. L., Lai W., Steinke R. C., Zhu J., (2015). Validation of finite water content vadose zone dynamics method using column experiments with a moving water table and applied surface flux, *Water Resour. Res.*, 51. <https://doi.org/10.1002/2014WR016454>

318. Page A., Liu S., Gunnell D., Astell-Burt T., Feng X., Wang L., Zhou M., (2017). Suicide by pesticide poisoning remains a priority for suicide prevention in China: analysis of national mortality trends 2006–2013, *J. Affect. Disord.* 208, 418–423, <https://doi.org/10.1016/j.jad.2016.10.047>
319. Pan B., Ning P., Xing B., (2009). Part V—sorption of pharmaceuticals and personal care products. *Environ Sci Pollut Res* 16, 106–116. <https://doi.org/10.1007/s11356-008-0052-x>
320. Pandey G., (2018). Prospects of Nanobioremediation in Environmental Cleanup. *Orient. J. Chem.*, 34, 2838–2850. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/340622>
321. Park C. M., Chu K. H., Heo J., Her N., Jang M., Son A., Yoon Y., (2016). Environmental behavior of engineered nanomaterials in porous media: a review. *Journal of Hazardous Materials* 309, 133-150. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.006>.
322. Part F., Berge N., Baran P., Stringfellow A., Sun W., Bartelt-Hunt S., Mitrano D., Li L., Hennebert P., Quicker P., Bolyard S.C., Huber-Humer M., (2018). A review of the fate of engineered nanomaterials in municipal solid waste streams. *Waste Manag.* 75, 427-449. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.012>
323. Patel M., Kumar R., Kishor K. et al., (2019). Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chem Rev* 119, 3510–3673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00299>
324. Payá Pérez, A., Rodríguez Eugenio, N., (2018). Status of local soil contamination in Europe: revision of the indicator 'Progress in the management contaminated sites in Europe', European Commission, Joint Research Centre, Publications Office, <https://data.europa.eu/doi/10.2760/503827>
325. Pazmino E., Trauscht J., Johnson W.P., (2014). Release of colloids from primary minimum contact under unfavorable conditions by perturbations in ionic strength and flow rate. *Environ Sci Technol* 48, 9227–9235. <https://doi.org/10.1021/es502503y>
326. Pelley A. J., and Tufenkji N., (2008). Effect of particle size and natural organic matter on the migration of nano- and microscale latex particles in saturated porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 321(1), 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.046>
327. Pelley A.J., and Tufenkji N., (2008) Effect of particle size and natural organic matter on the migration of nano- and microscale latex particles in saturated porous media. *J Colloid Interface Sci* 321, 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.046>
328. Perez S., Farre M., Barcelo D., (2009). Analysis, behavior and ecotoxicity of carbon-based nanomaterials in the aquatic environment. *TrAC: Trends Anal.Chem.* 28, 820–832. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.04.001>
329. Peters R.J.B., van Bommel G., Milani N.B.L., den Hertog G.C.T., Undas A.K., van der Lee M., Bouwmeester H., (2018). Detection of nanoparticles in Dutch surface waters. *Sci. Total Environ.* 621, 210–218. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.11.238>



330. Petosa A.R., Jaisi D.P., Quevedo I.R., Elimelech M., Tufenkji N., (2010). Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions. *Environmental Science & Technology*, 44(17), 6532–6549. <https://doi.org/10.1021/es100598h>
331. Petosa A.R., Ohl C., Rajput F., Tufenkji N., (2013). Mobility of nanosized cerium dioxide and polymeric capsules in quartz and loamy sands saturated with model and natural groundwaters. *Water Res.* 47, 5889–5900. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.006>
332. Petrović M., Hernando M.D., Díaz-Cruz M.S., Barceló D., (2005). Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry for the Analysis of Pharmaceutical Residues in Environmental Samples: A Review. *J. Chromatogr. A*, 1067, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.10.110>
333. Phenrat T., Cihan A., Kim H. J., Mital M., Illangasekare T., Lowry G. V., (2010a). Transport and Deposition of Polymer-Modified FeO Nanoparticles in 2-D Heterogeneous Porous Media: Effects of Particle Concentration, FeO Content, and Coatings. *Environmental Science Technology*, 44(23), 9086–9093. <https://doi.org/10.1021/es102398e>
334. Phenrat T., Kim H.J., Fagerlund F., Illangasekare T., Lowry G.V., (2010b). Empirical correlations to estimate agglomerate size and deposition during injection of a polyelectrolyte- modified FeO nanoparticle at high particle concentration in saturated sand. *J Contam Hydrol* 118:152–64. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.09.002>
335. Phenrat T., Kim H.J., Fagerlund F., Illangasekare T., Tilton R. D., Lowry G. V., (2009). Particle size distribution, concentration, and magnetic attraction affect transport of polymer-modified Fe(0) nanoparticles in sand columns. *Environmental Science & Technology*, 43(13), 5079–5085. <https://doi.org/10.1021/es900171v>
336. Phenrat T., Song J.E., Cisneros C.M., Schoenfelder D.P., Tilton R.D., Lowry G.V., (2010c). Estimating attachment of nano- and submicrometer-particles coated with organic macromolecules in porous media: Development of an empirical model. *Environmental Science & Technology*, 44(12), 4531–4538. <https://doi.org/10.1021/es903959c>
337. Phillips P.J., Smith S. G., Kolpin D., Zaugg S.D., Buxton H. T., Furlong E.T., Esposito K., Stinson B., (2010). Pharmaceutical Formulation Facilities as Sources of Opioids and Other Pharmaceuticals to Wastewater Treatment Plant Effluents. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 4910–4916. <https://doi.org/10.1021/es100356f>
338. Pimentel, D., 1995. Amounts of pesticides reaching target pests - environmental impacts and ethics. *J. Agric. Environ. Ethics* 8, 17–29. <https://doi.org/10.1007/bf02286399>
339. Plaza P.I., Martínez-López E., Lambertucci S.A., (2019). The perfect threat: pesticides and vultures, *Sci. Total Environ.* 687, 1207–1218, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.160>



340. Pokhrel B., Gong P., Wang X., Chen M., Wang C., Gao S., (2018). Distribution, sources, and air–soil exchange of OCPs, PCBs and PAHs in urban soils of Nepal, *Chemosphere*. 200 532–541, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.119>
341. Pomati F., (2007). Pharmaceuticals in Drinking Water: Is the Cure Worse Than the Disease. *Environ. Sci. Technol.* 41, 8204–8204 <https://doi.org/10.1021/es072659b>
342. Porubcan A.A., Xu S., (2011). Colloid straining within saturated heterogeneous porous media. *Water Res* 45, 1796–1806. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.037>
343. Qu C., Albanese S., Lima A., Hope D., Pond P., Fortelli A., Romano N., Cerino P., Pizzolante A., De Vivo B., (2019). The occurrence of OCPs, PCBs, and PAHs in the soil, air, and bulk deposition of the Naples metropolitan area, southern Italy: implications for sources and environmental processes, *Environ. Int.*, 89–97, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.031>
344. Quijano L., Yus`a V., Font G., Pardo O., (2016.) Chronic cumulative risk assessment of the exposure to organophosphorus, carbamate and pyrethroid and pyrethrin pesticides through fruit and vegetables consumption in the region of Valencia (Spain), *Food Chem. Toxicol.* 89, 39–46, <https://doi.org/10.1016/j.fct.2016.01.004>
345. Quik J.T.K., Velzeboer I., Wouterse M., Koelmans A.A., Meent D.V.D., (2014). Heteroaggregation and sedimentation rates for nanomaterials in natural waters. *Water Research*, 48(1), 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.036>
346. Rahmatpour S., Mosaddeghi M.R., Shirvani M., Šimůnek J., (2018). Transport of silver nanoparticles in intact columns of calcareous soils: the role of flow conditions and soil texture. *Geoderma* 322, 89–100. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.02.016>
347. Ramachandran V., and Fogler H.S., (1999). Plugging by hydrodynamic bridging during flow of stable colloidal particles within cylindrical pores. *J Fluid Mech* 385, 129–156 <https://doi.org/10.1017/S0022112098004121>
348. Raschke A.M. and Burger A.E.C., (1997). Risk assessment as a management tool used to assess the effect of pesticide use in an irrigation system, situated in a semi-desert region, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 32, 42–49. <https://doi.org/10.1007/s002449900153>
349. Raychoudhury T., Naja G., Ghoshal S., (2010). Assessment of transport of two polyelectrolyte-stabilized zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 118(3–4), 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.09.005>
350. Raychoudhury T., Tufenkji N., Ghoshal S., (2012). Aggregation and deposition kinetics of carboxymethyl cellulose-modified zero-valent iron nanoparticles in porous media. *Water Research*, 46(6), 1735–1744 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.045>
351. Raychoudhury T., Tufenkji N., Ghoshal S., (2014). Straining of polyelectrolyte-stabilized nanoscale zero valent iron particles during transport through granular porous media. *Water Res* 50, 80–89. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.11.038>

352. Rehman M. S. U., Rashid N., Ashfaq M., Saif A., Ahmad N., Han J.I., (2015). Global Risk of Pharmaceutical Contamination from Highly Populated Developing Countries. *Chemosphere*, 138, 1045–1055. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.036>
353. Ren D., and Smith J.A., (2013). Retention and transport of silver nanoparticles in a ceramic porous medium used for point-of-use water treatment. *Environmental Science & Technology* 47(8), 3825–3832. <https://doi.org/10.1021/es4000752>
354. Ribeiro A.R., Sures B., Schmidt T.C., (2018). Cephalosporin Antibiotics in the Aquatic Environment: A Critical Review of Occurrence, Fate, Ecotoxicity and Removal Technologies. *Environ. Pollut.* 241, 1153–1166. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.040>
355. Richardson S.D., (2006). Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.*, 78, 4021–4046. <https://doi.org/10.1021/ac060682u>
356. Richardson S.D., and Ternes T.A. (2014). Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.* 86, 2813–2848. <https://doi.org/10.1021/ac500508t>
357. Richardson S.D., and Ternes T.A., (2011). Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.* 83, 4614–4648. <https://doi.org/10.1021/ac200915r>
358. Richmond E. K., Rosi E. J., Walters D.M, Fick J., Hamilton S.K., Brodin T., Sundelin A., Grace M.R., (2018). A diverse suite of pharmaceuticals contaminates stream and riparian food webs. *Nat. Commun.* 9, 4491. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06822-w>
359. Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M. Á., Prados- Joya G., Ocampo-Pérez R., (2013). Pharmaceuticals as Emerging Contaminants and Their Removal from Water. A Review. *Chemosphere* 93, 1268–1287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>
360. Rod K., Um W., Chun J., Wu N., Yin X., Wang G., Neeves K., (2018). Effect of chemical and physical heterogeneities on colloid-facilitated cesium transport. *Journal of Contaminant Hydrology* 213, 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2018.03.012>
361. Roy S. B. and Dzombak D.A., (1996). Colloid release and transport processes in natural and model porous media. *Colloids and Surfaces A—Physicochemical and Engineering Aspects* 107, 245–262. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03367-X](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03367-X)
362. Roy S.B. and Dzombak D.A., (1998). Sorption nonequilibrium effects on colloid enhanced transport of hydrophobic organic compounds in porous media. *J Contam Hydrol* 30, 179–200. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(97\)00040-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(97)00040-5)
363. Ruckenstein E., and Prieve D.C., (1976). Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation. *AIChE J.* 22, 276–283. <https://doi.org/10.1002/aic.690220209>
364. Ruiz-Suárez N., Boada L.D., Henríquez-Hernández L.A., González-Moreo F., Suárez-Pérez A., Camacho M., Zumbado M., Almeida-González M., del Mar Travieso-Aja M.,

- Luzardo O.P., (2015). Continued implication of the banned pesticides carbofuran and aldicarb in the poisoning of domestic and wild animals of the Canary Islands (Spain), *Sci. Total Environ.* 505, 1093–1099, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.093>
365. Rurainski R., Theis, H., Zimmermann W., (1977). Occurrence of Natural and Synthetic Estrogens in Drinking Water. *Gas-Wasserfach. Wasser-Abwasser*, 118, 288–291.
366. Ryan J.N. and Elimelech M., (1996). Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A—Physicochemical and Engineering Aspects* 107, 1–56. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03384-X](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03384-X)
367. Ryan J.N. and Gschwend P.M., (1994). Effects of ionic strength and flow rate on colloid release: Relating kinetics to intersurface potential energy, *Journal of Colloid and Interface Science*, 164, 21–34. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1139>
368. Saberinasr A., Rezaei M., Nakhaei M., Hosseini S.M., (2016). Transport of CMC-stabilized nZVI in saturated sand column: The effect of particle concentration and soil grain size. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(10), 394–410. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3097-3>
369. Sabzevari S. and Hofman J., (2022), A worldwide review of currently used pesticides' monitoring in agricultural soils, *Science of The Total Environment*, 812, 152344, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152344>
370. Sacher F., Lange F. T., Brauch H.J., Blankenhorn I., (2001). Pharmaceuticals in Groundwaters: Analytical Methods and Results of a Monitoring Program in Baden-Württemberg, Germany. *J. Chromatogr. A*, 938, 199–210. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01266-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01266-3)
371. Sagee O., Dror I., Berkowitz B., (2012). Transport of silver nanoparticles (AgNPs) in soil, *Chemosphere* 88, 670–675. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.055>
372. Saiers J.E., Hornberger G. M., Liang L., (1994). First- and second-order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in porous media. *Water Resources Research*, 30(9), 2499–2506. <https://doi.org/10.1029/94WR01046>
373. Salama A., Negara A., Amin M. E., & Sun S., (2015). Numerical investigation of nanoparticles transport in anisotropic porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 181, 114–130. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.06.010>
374. Sani-Kast N., Scheringe, M., Slomberg D., Labille J., Praetorius A., Ollivier P., Hungerbühler K., (2015). Addressing the complexity of water chemistry in environmental fate modeling for engineered nanoparticles. *Sci. Total Environ.* 535, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.025>.
375. Sasidharan S., Torkzaban S., Bradford S. A., Cook P. G., Gupta V. V., (2017). Temperature dependency of virus and nanoparticle transport and retention in saturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 196, 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.11.004>

376. Sasidharan S., Torkzaban S., Bradford S.A., Dillon P.J., Cook P.G., (2014). Coupled effects of hydrodynamic and solution chemistry on long-term nanoparticle transport and deposition in saturated porous media. *Colloids Surf. A*, 457169–179. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.075>
377. Sauvé S. and Desrosiers M., (2014). A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central journal* 8(1), 15. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>
378. Schlich K., Klawonn T., Terytze K., Hund-Rinke K., (2013). Effects of silver nanoparticles and silver nitrate in the earthworm reproduction test. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32(1), 181–188. <https://doi.org/10.1002/etc.2030>
379. Schreinemachers P., pu Chen H., Nguyen T.T.L., Buntong B., Bouapao L., Gautam S., Le N.T., Pinn T., Vilaysone P., Srinivasan R., Too much to handle?, (2017). Pesticide dependence of smallholder vegetable farmers in Southeast Asia, *Sci. Total Environ.* 593–594 470–477. <https://doi.org/10.1016/j>.
380. Schwarzbauer J., Heim S., Brinker S., Littke R., (2002). Occurrence and Alteration of Organic Contaminants in Seepage and Leakage Water from a Waste Deposit Landfill. *Water Res.* 36, 2275– 2287. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00452-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00452-3)
381. Schwarzenbach R.P., Escher B.I. Fenner K., Hofstetter T.B., Johnson C.A., Von Gunten U., Wehrli B., (2006). The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science* 313, 1072–1077. <https://doi.org/10.1126/science.1127291>
382. Sehonova P., Svobodova Z., Dolezelova P., Vosmerova P., Faggio C., (2018). Effects of Waterborne Antidepressants on Non-Target Animals Living in the Aquatic Environment: A Review. *Sci. Total Environ.*, 631, 789–794. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.076>
383. Sen K.T. and Khilar K.C., (2006). Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Adv. Colloid Interface Sci.* 119 (2-3), 71-96. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.09.001>.
384. Sen T.K., Shanbhag S., Khilar K.C., (2004). Subsurface colloids in groundwater contamination: A mathematical model. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 232 (1), 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.10.004>
385. Seymour M.B., Chen G., Su C., Li Y., (2013). Transport and retention of colloids in porous media: does shape really matter? *Environ. Sci. Technol.* 47, 8391–8398. <https://doi.org/10.1021/es4016124>
386. Sharma P., Bao D., Fagerlund F., (2014). Deposition and mobilization of functionalized multiwall carbon nanotubes in saturated porous media: effect of grain size, flow velocity and solution chemistry. *Environ. Earth Sci.* 72, 3025–3035. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3208-7>
387. Sheldon L. S., Hites R. A., (1978). Organic Compounds in the Delaware River. *Environ. Sci. Technol.* 12, 1188–1194. <https://doi.org/10.1021/es60146a006>

388. Shellenberger K., Logan B.E., (2002). Effect of molecular scale roughness of glass beads on colloidal and bacterial deposition. *Environ. Sci. Technol.* 36 184–189. <https://doi.org/10.1021/es015515k>
389. Shen C., Wu L., Zhang S., Ye H., Li B., Huang Y., (2014). Heteroaggregation of microparticles with nanoparticles changes the chemical reversibility of the microparticles' attachment to planar surfaces. *J Colloid Interface Sci* 421, 103–113. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.01.033>
390. Shen C., Jin Y., Zhuang J., Li T., Xing B., (2020). Role and importance of surface heterogeneities in transport of particles in saturated porous media, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50:3, 244-329. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1629800>
391. Shen C., Li B., Wang C., Huang Y., Jin Y., (2011). Surface roughness effect on deposition of nano- and micro-sized colloids in saturated columns at different solution ionic strengths. *Vadose Zone Journal*, 10(3), 1071–1081. <https://doi.org/10.2136/vzj2011.0011>
392. Shen C., Wang L-P., Li B., Huang Y., Jin Y., (2012). Role of surface roughness in chemical detachment of colloids deposited at primary energy minima. *Vadose Zone J*, 11. <https://doi.org/10.2136/vzj2011.0057>
393. Shen C.Y., Huang B.L, Jin Y., (2008). Effects of solution chemistry on straining of colloids in porous media under unfavorable conditions. *Water Resour Res* 44, W05419. <https://doi.org/10.1029/2007WR006580>
394. Shenker M., Harush D., Ben-Ari J., Chefetz B., (2011). Uptake of Carbamazepine by Cucumber Plants—a Case Study Related to Irrigation with Reclaimed Wastewater. *Chemosphere* 82, 905–910. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.052>
395. Sim Y. and Chrysikopoulos C.V., (1995). Analytical models for one dimensional virus transport in saturated porous media. *Water Resources Research*, Vol. 31 (5), pp. 1429-1437. (Correction, *Water Resour. Res.*, 32(5) (1996) 1473). <https://doi.org/10.1029/95WR00199>
396. Simoni S.F., Bosma T.N.P., Harms H., Zehnder A.J.B., (2000). Bivalent cations increase both the subpopulation of adhering bacteria and their adhesion efficiency in sand columns. *Environ Sci Technol* 34, 1011–1017. <https://doi.org/10.1021/es990476m>
397. Singer A. C., Colizza V., Schmitt H., Andrews J., Balcan D., Huang W. E., Keller V. D., Vespignani A., Williams R. J. (2011). Assessing the Ecotoxicologic Hazards of a Pandemic Influenza Medical Response. *Environ. Health Perspect.* 119, 1084–1090. <https://doi.org/10.1289/ehp.1002757>
398. Singer A. C., Järhult J. D., Grabic R., Khan G. A., Fedorova G., Fick J., Lindberg R. H., Bowes M. J., Olse, B., Söderström H., (2013). Compliance to Oseltamivir among Two Populations in Oxfordshire, United Kingdom Affected by Influenza a(H1N1)PDM09, November 2009 - a

- Waste Water Epidemiology Study. PLoS One, 8, No. e60221. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0060221>
399. Singer A. C., Jarhult J. D., Grabic R., Khan G. A., Lindberg R. H., Fedorova G., Fick J., Bowes M. J., Olsen B. and Soderstrom H., (2014). Intra- and Inter-Pandemic Variations of Antiviral, Antibiotics and Decongestants in Wastewater Treatment Plants and Receiving Rivers, PLoS One, 9, e108621. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0108621>
  400. Sirivithayapakorn S., and Keller A., (2003). Transport of colloids in saturated porous media: A pore-scale observation of the size exclusion effect and colloid acceleration. Water Resources Research, 39(39), 1255–1256. <https://doi.org/10.1029/2002WR001583>
  401. Smita S., Gupta S. K., Bartonova A., Dusinska M., Gutleb A. C., Rahman Q., (2012). Nanoparticles in the environment: assessment using the causal diagram approach. Environmental Health 11 (Suppl 1):S13 <https://doi.org/10.1186/1476-069X-11-S1-S13>
  402. Smith C.J., Shaw B.J., Handy R.D., (2007). Toxicity of single walled carbon nanotubes to rainbow trout, (*Oncorhynchus mykiss*): Respiratory toxicity, organ pathologies, and other physiological effects. Aquat. Toxicol. 82, 94–109. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2007.02.003>
  403. Socorro J., Durand A., Temime-Roussel B., Gligorovski S., Wortham H., Quivet E., (2016). The persistence of pesticides in atmospheric particulate phase: an emerging air quality issue, Sci. Rep. 6 1–7, <https://doi.org/10.1038/srep33456>
  404. Song J.E., Phenrat T., Marinakos S., Xiao Y., Liu J., Wiesner M.R., Tilton R.D., Lowry G.V., (2011). Hydrophobic interactions increase attachment of gum arabic- and PVP-coated Ag nanoparticles to hydrophobic surfaces. Environ Sci Technol 45, 5988–5995. <https://doi.org/10.1021/es200547c>
  405. Sotirelis N.P., and Chrysikopoulos C.V., (2017). Heteroaggregation of graphene oxide nanoparticles and kaolinite colloids. Science of the Total Environment 579, 736–744. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.034>
  406. Sousa V.S., Ribau Teixeira M., (2020). Metal-based engineered nanoparticles in the drinking water treatment systems: a critical review. Sci. Total Environ. 707, 136077. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136077>.
  407. Šperl J., Trčková J., (2008). Permeability and Porosity of Rocks and Their Relationship Based on Laboratory Testing. Acta Geodyn. Geomater., 5, 41–47.
  408. Stackelberg P.E., Furlong E.T., Meyer M.T., Zaugg S.D., Henderson A.K., Reissman D.B., (2004). Persistence of Pharmaceutical Compounds and Other Organic Wastewater Contaminants in a Conventional Drinking-Water-Treatment Plant. Sci. Total Environ., 329, 99–113. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.03.015>
  409. StatNano. (2019). <https://statnano.com/>

410. Strutz T.J., Hornbruch G., Dahmke A., & Kober R., (2016). Influence of permeability on nanoscale zero-valent iron particle transport in saturated homogeneous and heterogeneous porous media. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23(17), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6814-y>
411. Stuart M.E., Manamsa K., Talbot J.C., Crane E.J., (2011). Emerging contaminants in groundwater. *Br. Geol. Surv. Open Rep.*, OR/11/013, 111
412. Sun P., Shijirbaatar A., Fang J., Owens G., Lin D., Zhang K., (2015b). Distinguishable transport behavior of zinc oxide nanoparticles in silica sand and soil columns. *Sci Total Environ* 505, 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.095>
413. Sun T.Y., Bornhoft N. A., Hungerbühler K., Nowack B., (2016). Dynamic probabilistic modeling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, 50(9), 4701–4711. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05828>
414. Sun T.Y., Gottschalk F., Hungerbühler K., Nowack B., (2014). Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials. *Environ. Pollut.* 185, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.004>
415. Sun Y.Y., Gao B., Bradford S.A., Wu L., Chen H., Shi X.Q., Wu J.C., (2015a). Transport, retention, and size perturbation of graphene oxide in saturated porous media: effects of input concentration and grain size. *Water Res.* 68, 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.09.025>
416. Suresh A.K., Pelletier D.A., Doktycz M.J., (2013). Relating nanomaterial properties and microbial toxicity. *Nanoscale*, 5(2), 463–474. <https://doi.org/10.1039/C2NR32447D>
417. Swanton S.W., (1995). Modeling colloid transport in groundwater—the prediction of colloid stability and retention behavior. *Advances in Colloid and Interface Science* 54, 129–208. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(95\)90146-6](https://doi.org/10.1016/0001-8686(95)90146-6)
418. Sygouni V. and Chrysikopoulos C.V., (2015). Characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticle suspensions in aqueous solutions and TiO<sub>2</sub> nanoparticle retention in water-saturated columns packed with glass beads. *Chemical Engineering Journal*, 262, 823–830. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.044>
419. Syngouna V.I. and Chrysikopoulos C.V., (2010). Interaction between viruses and clays in static and dynamic batch systems, *Environmental Science and Technology*, 44(12), 4539–4544. <https://doi.org/10.1021/es100107a>
420. Syngouna V.I. and Chrysikopoulos C.V., (2015). Experimental investigation of virus and clay particles cotransport in partially saturated columns packed with glass beads. *Journal of Colloid and Interface Science* 440, 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.066>
421. Syngouna V.I., Chrysikopoulos C.V., Kokkinos P., Tselepi M.A., Vantarakis A., (2017). Cotransport of human adenoviruses with clay colloids and TiO<sub>2</sub> nanoparticles in saturated porous media: Effect of flow velocity. *Science of the Total Environment* 598, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.082>



422. Tabak H.H. and Bunch R., (1970). Steroid Hormones as Water Pollutants. I. Metabolism of Natural and Synthetic Ovulation- Inhibiting Hormones by Microorganisms of Activated Sludge and Primary Settled Sewage. *Dev. Ind. Microbiol.* 11, 367–376.
423. Taghavy A., Mittelman A., Wang Y.G, Pennell K.D., Abriola L.M, (2013). Mathematical modeling of the transport and dissolution of citrate-stabilized silver nanoparticles in porous media. *Environ. Sci. Technol.* 47 8499–8507. <https://doi.org/10.1021/es400692r>
424. Taghavy A., Pennell K.D., Abriola L.M., (2015). Modeling coupled nanoparticle aggregation and transport in porous media: A Lagrangian approach. *Journal of Contaminant Hydrology*, 172, 48–60. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.10.012>
425. Tang S.C.N., Lo I.M.C., (2013). Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Res* 47, 2613–2632. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.02.039>
426. Taylor D. and Senac T., (2014). Human Pharmaceutical Products in the Environment—the “Problem” in Perspective. *Chemosphere* 115, 95–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.011>
427. Ternes T.A., Joss A., Siegrist H., (2004). Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environ Sci Technol* 38:392A-399A. <https://doi.org/10.1021/es040639t>
428. Ternes T.A., Meisenheimer M., McDowell D., Sacher F., Brauch H.-J., Haist-Gulde B., Preuss G., Wilme U., Zulei-Seibert N., (2002). Removal of Pharmaceuticals During Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3855–3863. <https://doi.org/10.1021/es015757k>
429. Thiele-Bruhn S., (2003). Pharmaceutical antibiotic compounds, in soils — a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 166, 145–167. <https://doi.org/10.1002/jpln.200390023>
430. Thiele-Bruhn S., Seibicke T., Schulten H.-R., Leinweber P., (2004). Sorption of sulfonamide pharmaceutical antibiotics on whole soils and particle-size fractions. *J. Environ. Qual.* 33, 1331–1342. <https://doi.org/10.2134/jeq2004.1331>
431. Thomaidis N. S., Gago-Ferrero P., Ort C., Maragou N.C., Alygizakis N.A., Borova V.L., Dasenaki M.E., (2016). Reflection of Socioeconomic Changes in Wastewater: Licit and Illicit Drug Use Patterns. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 10065–10072. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02417>
432. Tian Y., Gao B., Morales V. L., Wang Y., Wu L., (2012c). Effect of surface modification on single-walled carbon nanotube retention and transport in saturated and unsaturated porous media. *Journal of Hazardous Materials* 239–240(22), 333–339. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.003>
433. Tian Y., Gao B., Wang Y., Morales V.L., Carpena R.M., Huang Q., Yang L., (2012b). Deposition and transport of functionalized carbon nanotubes in water-saturated sand columns. *J. Hazard. Mater.* 213–214, 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.088>



434. Tian Y., Gao B., Wu L., Munozcarpena R., Huang Q., (2012a). Effect of solution chemistry on multi-walled carbon nanotube deposition and mobilization in clean porous media. *Journal of Hazardous Materials* 231(6), 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.039>
435. Tian Y., Gao B., Ziegler K.J., (2011). High mobility of SDBS-dispersed single-walled carbon nanotubes in saturated and unsaturated porous media. *J. Hazard. Mater.* 186 1766–1772. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.072>
436. Tian Y.A., Gao B., Silvera-Batista C., Ziegler K.J., (2010). Transport of engineered nanoparticles in saturated porous media. *J. Nanopart. Res.* 12, 2371–2380. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9912-7>
437. Tijani J. O., Fatoba O.O., Babajide O.O., Petrik L.F., (2016). Pharmaceuticals, Endocrine Disruptors, Personal Care Products, Nanomaterials and Perfluorinated Pollutants: A Review. *Environ. Chem. Lett.*, 14, 27–49. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0537-z>
438. Torkzaban S. and Bradford S.A., (2016). Critical role of surface roughness on colloid retention and release in porous media. *Water Res.* 88, 274–84. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.022>
439. Torkzaban S., Bradford S.A., van Genuchten M.T., Walker S.L., (2008). Colloid transport in unsaturated porous media: the role of water content and ionic strength on particle straining, *J. Contam. Hydrol.* 96, 113–127. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.10.006>
440. Tosco T., Bosch J., Meckenstock R.U., Sethi R., (2012). Transport of ferrihydrite nanoparticles in saturated porous media: role of ionic strength and flow rate. *Environ. Sci. Technol.* 46 4008–4015. <https://doi.org/10.1021/es202643c>
441. Tosco T., Tiraferri A., Sethi R., (2009). Ionic strength dependent transport of microparticles in saturated porous media: modeling mobilization and immobilization phenomena under transient chemical conditions. *Environ Sci Technol* 43, 4425–4431. <https://doi.org/10.1021/es900245d>
442. Toumi H., Burga-Perez K.F., Ferard J.F., (2016). Acute and chronic ecotoxicity of carbaryl with a battery of aquatic bioassays, *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.* 51, 57–62, <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.1080500>
443. Troester M., Brauch H.J., Hofmann T., (2016). Vulnerability of drinking water supplies to engineered nanoparticles. *Water Res.* 96, 255–279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.038>.
444. Tufenkji N. and Elimelech M., (2004a). Correlation equation for predicting single collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media. *Environmental Science & Technology* 38, 529–536. <https://doi.org/10.1021/es034049r>
445. Tufenkji N. and Elimelech M., (2004b). Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO interactions. *Langmuir* 20, 10818–10828. <https://doi.org/10.1021/la0486638>

446. Tufenkji N. and Elimelech M., (2005). Breakdown of colloid filtration theory: Role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities. *Langmuir* 21, 841–852. <https://doi.org/10.1021/la048102g>
447. Tufenkji N., Redman J.A., Elimelech M., (2003). Interpreting deposition patterns of microbial particles in laboratory-scale column experiments. *Environ Sci Technol* 37, 616–623. <https://doi.org/10.1021/es025871i>
448. Turan N.B., Erkan H.S., Engin G.O., Bilgili M.S., (2019). Nanoparticles in the aquatic environment: usage, properties, transformation and toxicity - a review. *Process Saf. Environ.* 130, 238e249. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.08.014>
449. Umwelt Bundesamt, Pharmaceuticals in the Environment the Global Perspective, Occurrence, Effects, and Potential Cooperative Action under SAICM, German Environmental Protection Agency, (2014).
450. Van Boeckel T.P., Gandra S., Ashok A., Caudron Q., Grenfell B.T., Levin S.A., Laxminarayan R., (2014). Global antibiotic consumption 2000 to 2010: An analysis of national pharmaceutical sales data. *Lancet Infect Dis* 14, 742–750. [https://doi.org/10.1016/S1473-3099\(14\)70780-7](https://doi.org/10.1016/S1473-3099(14)70780-7)
451. van de Weerd H., Leijnse A., van Riemsdijk W.H., (1998). Transport of reactive colloids and contaminants in groundwater: effect of nonlinear kinetic interactions. *J Contam Hydrol* 32, 313-331. [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(98\)00052-7](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(98)00052-7)
452. Van Genuchten M.Th and Wierenga P.J., (1976). Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytic solutions. *Soil Sci Soc Am Proc* 40:473–480 <https://doi.org/10.2136/sssaj1976.03615995004000040011x>
453. van Oss C.J., (1993). Acid-base interracial interactions in aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 78, 1-49. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80308-2](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80308-2)
454. van Oss C.J., (1994). *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, New York.
455. van Oss C.J., Giese R.F., Costanzo P.M., (1990). DLVO and NON-DLVO interactions in hectorite. *Clays Clay Miner.*, 38 (2), 151-159.
456. Vasiliadou I.A. and Chrysikopoulos C.V., (2011). Cotransport of *Pseudomonas putida* and kaolinite particles through water-saturated columns packed with glass beads, *Water Resources Research*, 47, W02543. <https://doi.org/10.1029/2010WR009560>
457. Verlicchi P., Al Aukidy M., Zambello E., (2012). Occurrence of Pharmaceutical Compounds in Urban Wastewater: Removal, Mass Load and Environmental Risk after a Secondary Treatment – a Review. *Sci. Total Environ.* 429, 123–155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>
458. Verwey E.J., (1947). Theory of the stability of lyophobic colloids. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 51(3), 631–636. <https://doi.org/10.1021/j150453a001>

459. Verwey E.J.W., and Overbeek J.T.G., (1948). Theory of the stability of lyophobic colloids. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier.
460. Vigneswaran S., (2005). Deep bed filtration: Mathematical models and observations. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 35(6), 515–569. <https://doi.org/10.1080/10643380500326432>
461. Villanneau, E.J., Saby, N.P.A., Marchant, B.P., Jolivet, C.C., Boulonne, L., Caria, G., Barriuso, E., Bispo, A., Briand, O., Arrouays, D., 2011. Which persistent organic pollutants can we map in soil using a large spacing systematic soil monitoring design? A case study in northern France. *Sci. Total Environ.* 409, 3719–3731. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.048>
462. Vindedahl A.M., Strehlau J.H., Arnold W.A., Penn R.L., (2016). Organic matter and iron oxide nanoparticles: aggregation, interactions, and reactivity. *Environ. Sci. Nano* 3, 494–505. <https://doi.org/10.1039/c5en00215j>.
463. von der Kammer F., Ferguson P.L., Holden P.A., Masion A., Rogers K.R., Klaine S.J., Koelmans A.A., Horne N., Unrine J.M., (2012). Analysis of engineered nanomaterials in complex matrices (environment and biota): general considerations and conceptual case studies. *Environ Toxicol Chem* 31(1), 32–49. <https://doi.org/10.1002/etc.723>
464. Wagner N., Reichenbecher W., Teichmann H., Tappeser B., L'otters S., (2013). Questions concerning the potential impact of glyphosate-based herbicides on amphibians, *Environ. Toxicol. Chem.* 32 1688–1700, <https://doi.org/10.1002/etc.2268>
465. Wagner S., Gondikas A., Neubauer E., Hofmann T., von der Kammer F., (2014). Spot the difference: engineered and natural nanoparticles in the environment—release, behavior, and fate. *Angew Chem Int Ed* 53(46), 12398–12419. <https://doi.org/10.1002/anie.201405050>
466. Wang C., Bobba A. D., Attinti R., Shen C., Lazouskaya V., Wang L.P., Jin Y., (2012). Retention and transport of silica nanoparticles in saturated porous media: Effect of concentration and particle size. *Environmental Science & Technology*, 46(13), 7151–7158. <https://doi.org/10.1021/es300314n>
467. Wang C., Wang R., Huo Z., Xie E., Dahlke H.E., (2020). Colloid transport through soil and other porous media under transient flow conditions—A review, *WIREs Water* e1439, <https://doi.org/10.1002/wat2.1439>.
468. Wang D., Jaisi D. P., Yan J., Jin Y., Zhou D., (2015c). Transport and retention of polyvinylpyrrolidone- coated silver nanoparticles in natural soils. *Vadose Zone Journal* 14(7), 0–13. <https://doi.org/10.2136/vzj2015.01.0007>
469. Wang D., Jin Y., Jaisi D.P., (2015a). Effect of size-selective retention on the cotransport of hydroxyapatite and goethite nanoparticles in saturated porous media. *Environ Sci Technol* 49, 8461–8470. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01210>

470. Wang H., Dong Y.N., Zhu M., Li X., Keller A.A., Wang T., Li F., (2015b). Heteroaggregation of engineered nanoparticles and kaolin clays in aqueous environments. *Water Research* 80, 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.023>
471. Wang M., Gao B., Tang D., (2016c). Review of key factors controlling engineered nanoparticle transport in porous media. *Journal of Hazardous Materials* 318, 233-246. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.065>.
472. Wang M., Gao B., Tang D., Sun H., Yin X., Yu C., (2017). Effects of temperature on graphene oxide deposition and transport in saturated porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 331, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.014>
473. Wang M., Gao B., Tang D., Sun H., Yin X., Yu C., (2018b). Effects of temperature on aggregation kinetics of graphene oxide in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 538, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.061>
474. Wang M., Gao B., Tang D., Yu C., (2018a). Concurrent aggregation and transport of graphene oxide in saturated porous media: Roles of temperature, cation type, and electrolyte concentration. *Environmental Pollution*, 235, 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.063>
475. Wang T., (2015). Co-transport of carboxyl-functionalized multi-walled carbon nanotubes and kaolinite in saturated porous media (Master). Rice University.
476. Wang Y., Li Y., Fortner J.D., Hughes J.B., Abriola L.M., Pennell K.D., (2008). Transport and retention of nanoscale C60 aggregates in water-saturated porous media. *Environmental Science & Technology*, 42(10), 3588–3594. <https://doi.org/10.1021/es800128m>
477. Wang Z., Jin Y., Shen C., Li T., Huang Y., Li B., (2016b). Spontaneous detachment of colloids from primary energy minima by Brownian diffusion. *PLoS One*, 11(1), e0147368. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0147368>
478. Wang Z., Wang D., Li B., Wang J., Li T., Zhang M., Huang Y., Shen C., (2016a). Detachment of fullerene nC60 nanoparticles in saturated porous media under flow/stop-flow conditions: column experiments and mechanistic explanations. *Environ Pollut* 213, 698–709. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.053>
479. Warheit D.B., Laurence B.R., Reed K.L., Roach D.H., Reynolds G.A.M., Webb T.R., (2004). Comparative Pulmonary Toxicity Assessment of Single-wall Carbon Nanotubes in Rats. *Toxicol. Sci.* 77, 117–125. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfg228>
480. Watkinson A., Murby E., Kolpin D., Costanzo S., (2009). The Occurrence of Antibiotics in an Urban Watershed: From Wastewater to Drinking Water. *Sci. Total Environ.* 407, 2711–2723. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.059>
481. Webb S., Ternes T., Gibert M., Olejniczak K., (2003). Indirect Human Exposure to Pharmaceuticals Via Drinking Water. *Toxicol. Lett.* 142, 157–167. [https://doi.org/10.1016/s0378-4274\(03\)00071-7](https://doi.org/10.1016/s0378-4274(03)00071-7)

482. Weber W.J. Jr., (1972). Physicochemical Processes for Water Quality Control, John Wiley and Sons Inc., New York.
483. Weber W.J. Jr., Physicochemical Processes for Water Quality Control, John Wiley and Sons Inc., New York, 1972.
484. Westerhoff P., Atkinson A., Fortner J., Wong M.S., Zimmerman J., Gardea-Torresdey J., Ranville J., Herckes P., (2018). Low risk posed by engineered and incidental nanoparticles in drinking water. Nat. Nanotechnol. 13, 661–669. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0217-9>
485. Westmeier D., Solouk-Saran D., Vallet C., Siemer S., Docter D., Götz, H., Männ L., Hasenberg A., Hahlbrock A., Erler K., Reinhardt C., Schilling O., Becker S., Gunzer M., Hasenberg M., Knauer S.K., Stauber R.H., (2018). Nanoparticle decoration impacts airborne fungal pathobiology. Proc. Natl. Acad. Sci. 115, 7087–7092. <https://doi.org/10.1073/pnas.1804542115>.
486. WHO, Diet, Nutrition and the Prevention of Chronic Diseases, WHO, 2008 (accessed November 16, 2019), <https://www.who.int/dietphysicalactivity/publications/trs916/en/>
487. WHO, Highly Hazardous Pesticides, WHO, 2019 (accessed November 16, 2019), [https://www.who.int/ipcs/assessment/public\\_health/pesticides/en/](https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/pesticides/en/)
488. Wiesner M.R., Bottero J.Y., (2007). Environmental nanotechnology. J Environ Monit Jem 24:1
489. Wilkins K.J. and Lead J.R., (2007). Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation, IUPAC, ISBN: 0-470-02432-1 <https://doi.org/10.1002/9780470024539>
490. Wilkinson J., Hood, P. S., Barker J., Barton S., Swinden J., (2017). Occurrence, Fate and Transformation of Emerging Contaminants in Water: An Overarching Review of the Field. Environ. Pollut., 231, 954–970. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.032>
491. Wilson N., (2018). Nanoparticles: Environmental Problems or Problem Solvers?. BioScience 68 (4), 241–246. <https://doi.org/10.1093/biosci/biy015>
492. Wise R., (2002). Antimicrobial Resistance: Priorities for Action. J. Antimicrob. Chemother., 49, 585–586. <https://doi.org/10.1093/jac/49.4.585>
493. Woodrow J.E., Gibson K.A., Seiber J.N., (2019). Pesticides and related toxicants in the atmosphere. Rev. Environ. Contam. Toxicol., Springer, New York LLC, 147–196, [https://doi.org/10.1007/398\\_2018\\_19](https://doi.org/10.1007/398_2018_19)
494. Woodrow J.E., Gibson K.A., Seiber J.N., Pesticides and related toxicants in the atmosphere. Rev. Environ. Contam. Toxicol., Springer, New York LLC, 2019, pp. 147–196, [https://doi.org/10.1007/398\\_2018\\_19](https://doi.org/10.1007/398_2018_19)

495. World Bank, 2007. World development report 2008: Agriculture for development. WorldBank, Washington DC <https://doi.org/10.1596/978-0-8213-7233-3>
496. Wu Q., Borkovec M., Sticher H., (1993). On particle-size distribution in soils. Soil Sci Soc Am J 57, 883-890. <https://doi.org/10.2136/sssaj1993.03615995005700040001x>
497. Wu X., Dodgen L. K., Conkle J. L., Gan J., (2015). Plant Uptake of Pharmaceutical and Personal Care Products from Recycled Water and Biosolids: A Review. Sci. Total Environ., 536, 655–666. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.07.129>
498. Xiao Y. and Wiesner M.R., (2013). Transport and retention of selected engineered nanoparticles by porous media in the presence of a biofilm. Environ Sci Technol 47, 2246–2253. <https://doi.org/10.1021/es304501n>
499. Xin J., Tang F., Zheng X., Shao H., Kolditz O., (2015). Transport and retention of xanthan gum-stabilized microscale zero-valent iron particles in saturated porous media. Water Research, 88, 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.005>
500. Xing Y, Chen X, Zhuang J, Chen X., (2015). What happens when pharmaceuticals meet colloids. Ecotoxicology (10), 2100-14. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1557-y>
501. Xing, Y., Chen, X., Wagner, R.E., Zhuang, J., Chen, X., (2020). Coupled effect of colloids and surface chemical heterogeneity on the transport of antibiotics in porous media. Sci. Total Environ. 713, 136644. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136644>
502. Xu S.P., Q. Liao, J.E. Saiers, (2008). Straining of non spherical colloids in saturated porous media. Environ. Sci. Technol. 42 771–778. <https://doi.org/10.1021/es071328w>
503. Xu W., Zhang G., Zou S., Li X., Liu Y., (2007). Determination of Selected Antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China Using High-Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. Environ. Pollut., 145, 672–679. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.05.038>
504. Yan Q., Gao X., Chen Y.P., Peng X.Y., Zhang Y.X., Gan X.M., Zi C.F, Guo J.S., (2014). Occurrence, fate and ecotoxicological assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants in Chongqing, the Three Gorges Reservoir area. Sci. Total Environ. 470–471, 618–630. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.032>
505. Yang G., Tu H., Hung C., (2007). Stability of nanoiron slurries and their transport in the subsurface environment, Sep. Purif. Technol. 58 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.018>
506. Yang Y., Westerhoff P., (2014). Presence in, and release of, nanomaterials from consumer products. In: Capco, D., Chen, Y. (Eds.), Nanomaterial - Impacts on Cell Biology and Medicine. Springer, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-8739-0>.

507. Yao K., Habibian M.T., O'Melia C.R., (1971). Water and wastewater filtration: Concepts and applications, Environ. Sci. Technol. 5(11), 1105-1112. <https://doi.org/10.1021/es60058a005>
508. Yechezkel Y., Dror I., Berkowitz B., (2016). Transport of engineered nanoparticles in partially saturated sand columns. Journal of Hazardous Materials, 311, 254-262, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.027>.
509. Yechezkel Y., Dror I., Berkowitz B., (2018). Silver nanoparticle (Ag-NP) retention and release in partially saturated soil: Column experiments and modelling. Environmental Science: Nano, 5(2), 422–435. <https://doi.org/10.1039/C7EN00990A>
510. Yi P., and Chen K.L., (2013). Influence of solution chemistry on the release of multiwalled carbon nanotubes from silica surfaces. Environ Sci Technol 47, 12211–12218. <https://doi.org/10.1021/es403133r>
511. Yin K., Lo I. M., Dong H., Rao P., Mak M.S., (2012). Lab-scale simulation of the fate and transport of nano zero-valent iron in subsurface environments: Aggregation, sedimentation, and contaminant desorption. Journal of Hazardous Materials, 227–228, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.019>
512. Yin X., Jiang Y., Tan Y., Meng X., Sun H., Wang N., (2019). Co-transport of graphene oxide and heavy metal ions in surface-modified porous media. Chemosphere 218, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.089>
513. Yoon R.H., Flin D.H., Rabinovich Y.I., (1997). Hydrophobic interactions between dissimilar surfaces. Journal of Colloid and Interface Science 185, 363-370. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4583>
514. Yousaf B., Liu G., Wang R., Imtiaz M., Zia-ur-Rehman M., Munir M.A.M., Niu Z., (2016). Bioavailability evaluation, uptake of heavy metals and potential health risks via dietary exposure in urban-industrial areas, Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 22443–22453. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7449-8>
515. Zevi Y., Dathe A., Gao B., Zhang W., Richards B.K., Steenhuis T.S., (2009). Transport and retention of colloidal particles in partially saturated porous media: effect of ionic strength, Water Resour. Res. 45, W12403. <https://doi.org/10.1029/2008WR007322>
516. Zevi Y., Gao B., Zhang W., Morales V.L., Cakmak M.E., Medrano E.A., Sang W.J., Steenhuis T.S., (2012). Colloid retention at the meniscus-wall contact line in an open microchannel. Water Res. 46 295–306. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.046>
517. Zhang A., Luo W., Sun J., Xiao H., Liu W., (2015). Distribution and uptake pathways of organochlorine pesticides in greenhouse and conventional vegetables. Sci. Total Environ. 505, 1142–1147, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.023>
518. Zhang L., Hou L., Wang L., Kan A.T., Chen W., Tomson M.B., (2012b). Transport of fullerene nanoparticles (nC60) in saturated sand and sandy soil: controlling factors and modeling. Environ Sci Technol 46, 7230–7238. <https://doi.org/10.1021/es301234m>



519. Zhang T., Murphy M.J., Yu H., Bagaria H.G., Yoon K.Y., Neilson B.M., Bielawski C.W., Johnston K.P., Huh C., Bryant S.L., (2015). Investigation of Nanoparticle Adsorption During Transport in Porous Media. SPE J. 20 (04), 667–677. <https://doi.org/10.2118/166346-PA>
520. Zhang W., Isaacson C.W., Rattanaudompol U.S., Powell T.B., Bouchard D., (2012a). Fullerene nanoparticles exhibit greater retention in freshwater sediment than in model porous media. Water Res. 46, 2992–3004. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.049>
521. Zhao J., Lin M., Wang Z., Cao X., Xing B., (2021). Engineered nanomaterials in the environment: Are they safe?. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 51:14, 1443-1478. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1764279>
522. Zhong H., Liu G., Jiang Y., Yang J., Liu Y., Yang X., ... Zeng, G., (2017). Transport of bacteria in porous media and its enhancement by surfactants for bioaugmentation: A review. Biotechnology Advances, 35(4), 490–504. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.03.009>
523. Zhou D. and Keller A. A., (2010). Role of morphology in the aggregation kinetics of ZnO nanoparticles. Water Research, 44(9), 2948–2956. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.025>
524. Zhou D., Abdel-Fattah A. I., Keller A.A., (2012). Clay particles destabilize engineered nanoparticles in aqueous environments. Environmental Science Technology, 46(14), 7520–7526. <https://doi.org/10.1021/es3004427>
525. Zhou R., Lu G., Yan Z., Jiang R., Bao X., Lu P., (2020). A review of the influences of microplastics on toxicity and transgenerational effects of pharmaceutical and personal care products in aquatic environment. Sci. Total Environ. 732, 139222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139222>
526. Zhou S., Di Paolo C., Wu X., Shao Y., Seiler T.-B., Hollert H., (2019). Optimization of screening-level risk assessment and priority selection of emerging pollutants – the case of pharmaceuticals in European surface waters. Environ. Int., 128, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.034>
527. Zuccato E., Calamari D., Natangelo M., Fanelli R., (2000). Presence of Therapeutic Drugs in the Environment. Lancet, 355, 1789– 1790. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(00\)02270-4](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(00)02270-4)
528. Παναγιώτου Κ., (1998). Διεπιφανειακά Φαινόμενα και Κolloειδή Συστήματα, Β έκδοση, Ζήτη. Θεσσαλονίκη,
529. Συγγούνα Β.Η., (2012). Διδακτορική Διατριβή: Αδρανοποίηση και Μεταφορά Βιοκολλοειδών. Πάτρα, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος.
530. Χρυσικόπουλος Κωνσταντίνος Β., (2018). Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερού και λυμάτων, 2η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα.





# 2

## **ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΩΝ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ACYCLOVIR ΚΑΙ FLUCONAZOLE ΣΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ**

*T.V. Fountouli and C.V.Chrysikopoulos, Adsorption and Thermodynamics of Pharmaceuticals, Acyclovir and Fluconazole, onto Quartz Sand Under Static and Dynamic Conditions, Environmental Engineering Science, 35(9), 909-917, doi: 10.1089/ees.2017.0499, 2018.*

## 2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΩΝ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ACYCLOVIR ΚΑΙ FLUCONAZOLE ΣΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα φαρμακευτικά προϊόντα χαρακτηρίζονται ως αναδύμενοι ρύποι. Η τύχη τους και η μεταφορά τους σε περιβαλλοντικά συστήματα είναι ουσιαστικής σημασίας και πρέπει να γίνουν κατανοητές. Η μελέτη αυτή διερεύνησε την αλληλεπίδραση δύο φαρμάκων (acyclovir και fluconazole) με χαλαζιακή άμμο. Το acyclovir είναι ένα αντιικό φάρμακο, που χρησιμοποιείται συχνά για τη θεραπεία λοιμώξεων από έρπητα, ενώ ότι το fluconazole είναι ένα μυκητοκτόνο αζολίου, που χρησιμοποιείται ευρέως ως δραστικό συστατικό σε μια ποικιλία φαρμακευτικών προϊόντων και προϊόντων προσωπικής φροντίδας (*pharmaceutical and personal care products, PPCP*) για τη θεραπεία μυκητιασικών λοιμώξεων. Εξετάστηκε η συμπεριφορά προσρόφησης του acyclovir και του fluconazole σε χαλαζιακή άμμο σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (4°C, 10°C και 22°C) υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες. Τα δεδομένα της κινητικής προσρόφησης περιγράφηκαν με επιτυχία με ένα μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Επιπλέον, τα δεδομένα ισορροπίας προσρόφησης ποσοτικοποιήθηκαν με γραμμικά ισόθερμη προσρόφησης. Τα αποτελέσματα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έδειξαν ότι τα φαρμακευτικά προϊόντα προσροφήθηκαν ασθενώς στην χαλαζιακή άμμο. Η προσρόφηση του acyclovir και του fluconazole είναι ελαφρώς υψηλότερη υπό δυναμικές σε σύγκριση με τις στατικές συνθήκες. Αν και δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών διαφορετικών θερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη, η προσρόφηση του acyclovir και του fluconazole αυξήθηκε ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας.

### 2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα προϊόντα φαρμακευτικής και προσωπικής φροντίδας (PPCP) περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα χημικών ουσιών, όπως τα φάρμακα για τον άνθρωπο, τα κτηνιατρικά, τα διατροφικά φάρμακα (π.χ. βιταμίνες, φυτικά φάρμακα και αμινοξέα) και τα διάφορα αντηλιακά μέσα. Ορισμένες από αυτές τις χημικές ουσίες μπορούν να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις στην άγρια ζωή και στον άνθρωπο και χαρακτηρίζονται ως αναδύμενοι οργανικοί ρύποι (*Daughton and Ternes, 1999*). Πολλά φαρμακευτικά προϊόντα χρησιμοποιούνται εκτενώς σε μεγάλες ποσότητες. Επιπλέον, πολλά φαρμακευτικά προϊόντα απορροφώνται και μεταβολίζονται εντελώς από τον ανθρώπινο οργανισμό. Το επιστημονικό ενδιαφέρον για την παρουσία των φαρμάκων στο περιβάλλον προκύπτει σε μεγάλο βαθμό από την ανησυχία για πιθανούς τοξικολογικούς κινδύνους και τις επιπτώσεις που οφείλονται στην έκθεση του

ανθρώπου μέσω του πόσιμου νερού (*Schulman et al., 2002; Schwab et al., 2005; Wang et al., 2016*) και την έκθεση σε υδρόβιους οργανισμούς (*Jones et al., 2001*).

Μετά την εφαρμογή, το μη χρησιμοποιούμενο κομμάτι των φαρμακευτικών προϊόντων μπορεί να απομακρυνθεί από το σώμα με πλύσιμο ή με έκκριση ούρων, τα οποία είναι οι κύριες διαδρομές εισόδου των φαρμακευτικών προϊόντων στα δημοτικά λύματα (*Hirsch et al., 1999; Gros et al., 2010; Prasse et al., 2010; Kosma et al., 2014*). Η ατελής απομάκρυνση φαρμακευτικών προϊόντων κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας λυμάτων μπορεί να είναι η προέλευση της παρουσίας τους στην εκροή και τη λυματολάσπη των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων (WWTP) (*Jelic et al., 2011; Garcia-Valcarcel and Tadeo, 2012; Funke et al., 2016*). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα φαρμακευτικά προϊόντα να παρατηρούνται επανειλημμένα στο υδάτινο περιβάλλον παγκοσμίως (*Heberer, 2002; Tixier et al., 2003; Gros et al., 2010; Prasse et al., 2010; Bu et al., 2013; Liu and Wong, 2013; Peng et al., 2014; Richardson and Ternes, 2014; Fisher et al., 2016*). Η λάσπη των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων χρησιμοποιείται συχνά ως λίπασμα στη γεωργία σε πολλές χώρες (*Scheytt et al., 2006; Garcia-Valcarcel and Tadeo, 2012*). Όταν η λάσπη διασκορπίζεται σε ένα χωράφι, τα φαρμακευτικά προϊόντα που υπάρχουν στη λάσπη αποπλένονται και απειλούν τα υπόγεια ύδατα (*Diaz-Cruz et al., 2003*).

Η γνώση της τύχης των φαρμακευτικών προϊόντων σε εδάφη ή ιζήματα είναι σημαντική για την εκτίμηση της περιβαλλοντικής έκθεσης και της εκτίμησης κινδύνου (*Pan et al., 2009*). Η ρόφηση είναι ένας από τους βασικούς παράγοντες που ελέγχουν την είσοδο, τη μεταφορά και τον μετασχηματισμό φαρμακευτικών προϊόντων στο υδάτινο περιβάλλον και στο υπέδαφος (*Scheytt et al., 2005*). Τα πολύ κινητικά φαρμακευτικά προϊόντα έχουν τη δυνατότητα έκπλυσης στα υπόγεια ύδατα, ενώ τα φάρμακα που προσροφώνται έντονα μπορούν να συσσωρευτούν στο στρώμα του ανώτατου εδάφους, να επηρεάσουν τη μικροβιακή κοινότητα του εδάφους και μπορεί να απορροφηθούν από φυτά (*Thiele-Bruhn, 2003*). Η προσρόφηση των φαρμακευτικών προϊόντων στα εδάφη επηρεάζεται από τη χημεία του διαλύματος, τον τύπο των ορυκτών και τα οργανικά προσροφητικά (*Tolls, 2001; Boxall et al., 2002; Drillia et al., 2005; Hari et al., 2005; Loffler et al., 2005; Williams et al., 2006; Blackwell et al., 2007; Chefetz et al., 2008*).

Το acyclovir και το fluconazole είναι δύο φαρμακευτικά προϊόντα με ευρεία παραγωγή και χρήση σε όλο τον κόσμο (*Prasse et al., 2011; Yu et al., 2012; Loos et al., 2013*), τα οποία μπορεί να «βρουν το δρόμο τους» στο περιβάλλον, εάν δεν είναι μειωθούν αποτελεσματικά κατά τη διαδικασία επεξεργασίας λυμάτων. Το acyclovir είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος αντιικός παράγοντας, που λαμβάνεται από το στόμα, λόγω της εκλεκτικότητάς του και της χαμηλής κυτταροτοξικότητάς του. Χρησιμοποιείται για τη θεραπεία και την προφύλαξη των αρχικών και επαναλαμβανόμενων επεισοδίων του έρπητα των γεννητικών οργάνων και των χειλιών, καθώς και για την οξεία θεραπεία του έρπητα ζωστήρα και της ανεμοβλογιάς σε ανοσολογικά άτομα. Μπορεί να χορηγηθεί σε πολύ υψηλές δόσεις (από 200 έως 1.000 mg τρεις έως τέσσερις φορές την ημέρα). Το fluconazole είναι ένα μυκητοκτόνο αζολίου που χρησιμοποιείται ευρέως ως δραστικό συστατικό σε μια ποικιλία φαρμακευτικών προϊόντων για τη θεραπεία μυκητιασικών λοιμώξεων, εμποδίζοντας τη βιοσύνθεση της στερόλης (*Zarn et al., 2003; Correa and Salgado, 2011*). Το fluconazole χορηγείται τοπικά και από το στόμα. Λόγω

του χαμηλού κόστους και των λίγων παρενεργειών, το fluconazole έχει γίνει ένα από τα πιο συχνά συνταγογραφούμενα φάρμακα (Yang et al., 2012).

Αρκετές μελέτες έχουν αναφέρει την εμφάνιση του acyclovir στα λύματα, στα στραγγίσματα των χώρων υγειονομικής ταφής, στα νερά του ποταμού, στα νερά των δεξαμενών και στα νερά πηγών παγκοσμίως σε χαμηλά επίπεδα από ng/L έως lg/L (Prasse et al., 2010, Yu et al., 2012, Peng et al., 2014). Οι Prasse et al. (2011) αποκάλυψαν ταχεία βιομετατροπή του acyclovir στην ενεργοποιημένη λάσπη, ενώ το προϊόν μετασχηματισμού (carboxy-acyclovir), βρέθηκε να είναι ανθεκτικό και ανιχνεύθηκε στο πόσιμο νερό, και σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Ο χρόνος ημιζωής της βιοαποικοδόμησης του acyclovir αναφέρθηκε μόνο σε 5,3 ώρες, υποδηλώνοντας ταχεία αποικοδόμηση κατά τη διάρκεια της συμβατικής επεξεργασίας λυμάτων. Επιπλέον, ένα προϊόν οξονισμού του acyclovir ανιχνεύθηκε σε επεξεργασμένο πόσιμο νερό (Prasse et al., 2012).

Το fluconazole έχει ανιχνευθεί σε επιφανειακά ύδατα (Kahle et al., 2008, Kim et al., 2009, Peng et al., 2012). Επιπλέον, το fluconazole είναι γνωστό ότι έχει χαμηλούς ρυθμούς αφαίρεσης σε συμβατικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (Wishart et al., 2008). Οι Kahle et al. (2008) ανέφεραν πρακτικά πανομοιότυπες συγκεντρώσεις του fluconazole στις ροές εισρών και εκρών στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, ενώ άλλες αζόλες (όπως π.χ. η clotrimazole) απομακρύνθηκαν με προσρόφηση σε λάσπη. Οι Garcia-Valcarcel και Tadeo (2012) έχουν αναφέρει ότι το fluconazole που είχε προηγουμένως προσροφηθεί στο έδαφος, υπό ορισμένες συνθήκες, μπορεί να εκροφηθεί και να συμβάλει στη ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Ο στόχος αυτής της μελέτης ήταν να προσδιοριστεί η συμπεριφορά προσρόφησης του acyclovir και του fluconazole στην χαλαζιακή άμμο υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες και να εξεταστεί εάν η διαδικασία προσρόφησης εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Από όσο γνωρίζουμε, καμία προηγούμενη μελέτη δεν έχει διερευνήσει τη συμπεριφορά του acyclovir και του fluconazole σε χαλαζιακή άμμο σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

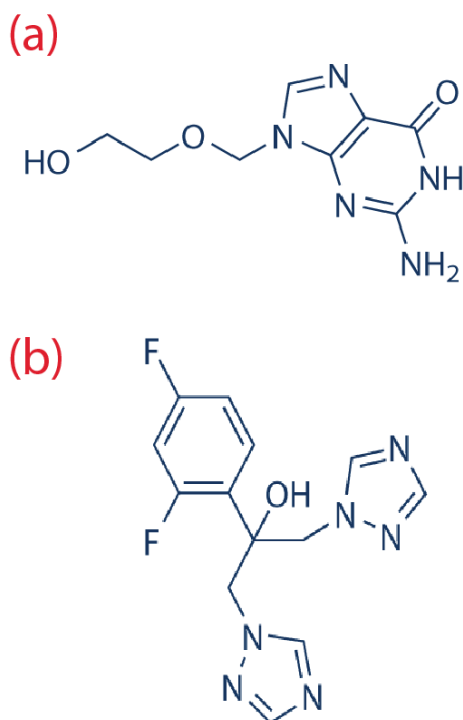
## 2.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.2.1 Φαρμακευτικές ουσίες

Τα φαρμακευτικά προϊόντα που εξετάστηκαν σε αυτή τη μελέτη είναι το acyclovir και το fluconazole και οι μοριακές δομές τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1. Το acyclovir [9 - ((2-υδροξυαιθοξυ) μεθυλ) γουανίνη] έχει τον εμπειρικό τύπο  $C_8H_{11}N_5O_3$ , με μοριακό βάρος 225,2 g/mol, είναι σχετικά διαλυτή στο νερό (υδατοδιαλυτότητα 1,62-2,00 g/L), είναι υδρόφιλο ( $\log K_{ow} = -1,56$ ) και μη πτητικό (Garcia-Valcarcel and Tadeo, 2012; Bruni et al., 2013).

Το fluconazole [2- (2,4-διφθοροφαινυλ) -1,3-δισ (1H-1,2,4-τριαζολ-1-υλ) -2 προπανόλη] έχει τον εμπειρικό τύπο  $C_{13}H_{12}F_2N_6O$ , μοριακό βάρος 306,27 g/mol (Wishart et al., 2008), είναι ελαφρώς διαλυτό στο νερό (υδατοδιαλυτότητα ~ 1 g/L), ελαφρώς υδρόφοβο ( $\log K_{ow}$  στην περιοχή 0,25 - 0,4), μη πτητικό (Garcia-Valcarcel και Tadeo, 2012) και με καλή σταθερότητα στα υδατικά διαλύματα (σταθερά για περισσότερο από 15 ημέρες) (Dentinger and Swenson,

2009; Correa and Salgado, 2011). Τα φαρμακευτικά προϊόντα αγοράστηκαν από τη Sigma και χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν.



Σχήμα 2.1: Μοριακή δομή του (α) acyclovir και του (β) fluconazole.

Όλα τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με υπερκάθαρο νερό (EASYpureRF, Barnstead / Thermolyne). Ακολουθώντας, όλες οι επιθυμητές συγκεντρώσεις του acyclovir και του fluconazole έγιναν με κατάλληλη αραιώση των πυκνών διαλυμάτων με υπερκάθαρο νερό.

### 2.2.2 Χαλαζιακή άμμος

Η χαλαζιακή άμμος που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη, όπως και σε πολλές άλλες μελέτες, εστιάζει στην προσρόφηση και την κινητικότητα των φαρμακευτικών προϊόντων σε πορώδη μέσα (Chen et al., 2011, 2015; Dong et al., 2016), επειδή ο χαλαζίας είναι το πιο κοινό ορυκτό που βρίσκεται στην επιφάνεια της γης (Chrysikopoulos and Aravantinou, 2014). Η διάμετρος των κόκκων της χαλαζιακής άμμου που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη ήταν της τάξης των 0,425-0,600 mm (κόσκινο αρ. 30/40), που ελήφθη με διαδικασίες που αναφέρθηκαν από τους Chrysikopoulos and Aravantinou (2014). Η χημική σύνθεση της χαλαζιακής άμμου ήταν 96,2% SiO<sub>2</sub>, 1,75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,78% K<sub>2</sub>O, 0,46% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,15% Na<sub>2</sub>O, 0,11% CaO, 0,06% SO<sub>3</sub>, 0,03% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,02% BaO, 0,02% MgO, 0,01% Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, και 0,28% απώλεια κατά την καύση, όπως αναφέρεται από τον κατασκευαστή (Filcom, The Netherlands). Η χαλαζιακή άμμος καθαρίστηκε με 0,1 M HNO<sub>3</sub> (70%) για χρονικό διάστημα 3 ωρών, ξεπλύθηκε με δις

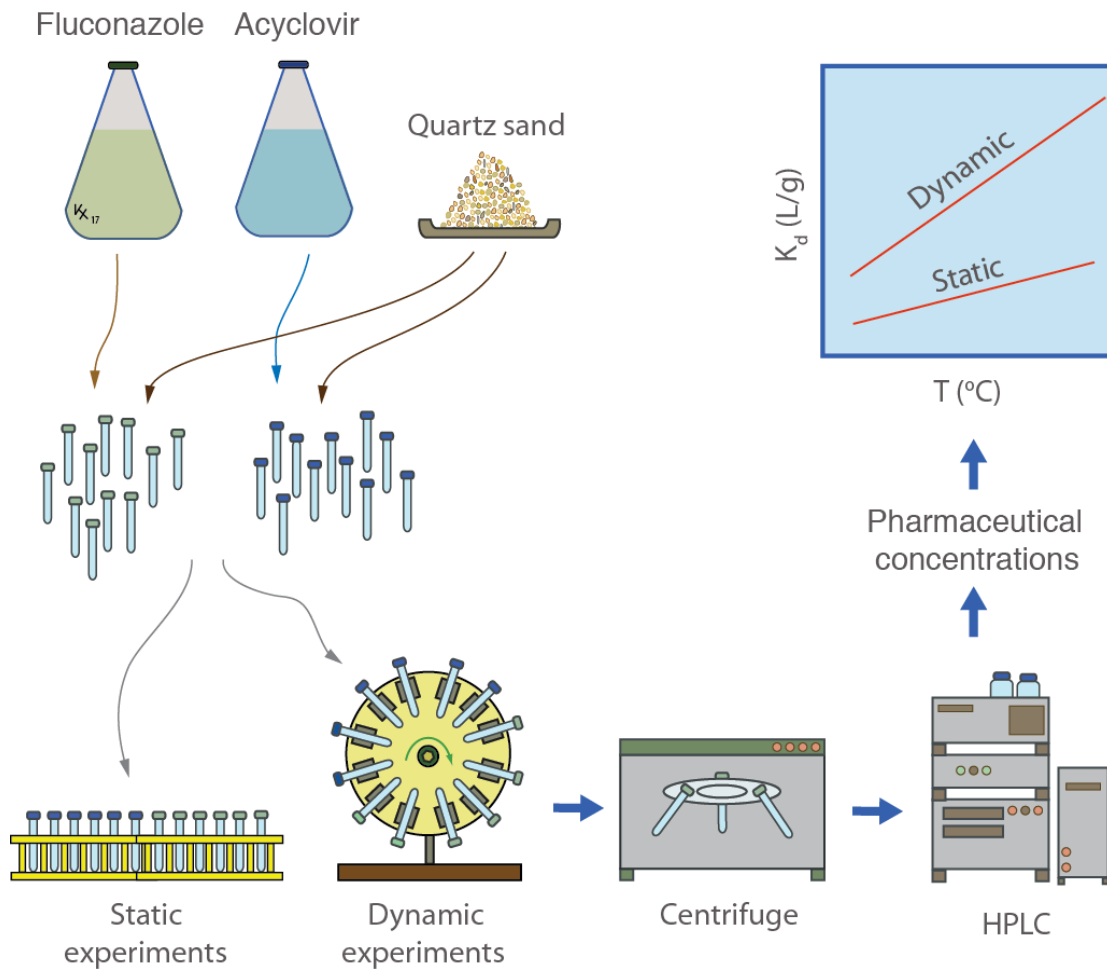
αποσταγμένο-απιονισμένο νερό (ddH<sub>2</sub>O), εμποτίστηκε σε 0,1 M NaOH για 3 ώρες και στη συνέχεια ξεπλύθηκε ξανά με ddH<sub>2</sub>O (Syngouna and Chrysikopoulos, 2010; Chrysikopoulos and Aravantinou, 2012; Chrysikopoulos et al., 2012). Τέλος, η άμμος ξηράνθηκε και αποστειρώθηκε στους 80°C.

### 2.2.3 Πειράματα διαλείποντος έργου

Τα στατικά και δυναμικά πειράματα διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν μεμονωμένα υπό ελεγχόμενες συνθήκες για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ( $C_0 = 3, 7$  και  $10$  mg/L) στους 22 °C και σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (4 °C, 10 °C και 22 °C) με αρχική συγκέντρωση  $C_0 = 10$  mg/L. Όλα τα πειράματα διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινους σωλήνες με βιδωτό πώμα Pyrex 20 mL (Fisher Scientific). Οι σωλήνες πλύθηκαν με σαπούνι, ξεπλύθηκαν με ddH<sub>2</sub>O, αποστειρώθηκαν σε αυτόκαυστο και ξηράνθηκαν σε φούρνο στους 80 °C.

Για κάθε πείραμα, χρησιμοποιήθηκαν 11 γυάλινοι σωλήνες. Οι γυάλινοι σωλήνες περιείχαν 14 mL διαλύματος fluconazole ή acyclovir με 14 g άμμου. Όλοι οι γυάλινοι σωλήνες πληρώθηκαν ως την κορυφή. Τα πειράματα στους 4 και 10°C διεξήχθησαν σε επωαστήρα. Για τα δυναμικά πειράματα, οι σωλήνες προσαρτήθηκαν σε περιστροφικό σωλήνα (rotator), (Selecta, Agitador Orbit), ο οποίος λειτούργησε στα 12 rpm για να επιτραπεί η ανάμιξη της άμμου είτε με το διάλυμα του fluconazole, ή με το διάλυμα του acyclovir. Ένας σωλήνας αφαιρέθηκε τυχαία από τον περιστροφέα σε προεπιλεγμένα χρονικά διαστήματα (1 ώρα, 2 ώρες, 3 ώρες, 6 ώρες, 12 ώρες, 24 ώρες, 2 ημέρες, 3 ημέρες, 5 ημέρες, 7 ημέρες και 10 ημέρες). Αυτή η χρονική περίοδος 10 ημερών αποδείχθηκε επαρκής για την ισορροπία των συστημάτων acyclovir και fluconazole και άμμου.

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν, φυγοκεντρήθηκαν στα 13.200 rpm για 15 λεπτά σε μικρο-φυγόκεντρο για την απομάκρυνση των σωματιδίων του εδάφους. Χρησιμοποιήθηκε τροποποιημένη υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC, Agilent 1100 series HPLC) με στήλη Supelco C-18 (5  $\mu$ m, 280 x 4,6 mm) για τον προσδιορισμό των φαρμακευτικών προϊόντων. Χρησιμοποιήθηκε ανιχνευτής συστοιχίας διόδων για την ανίχνευση του acyclovir (3,5 λεπτά) και του fluconazole (5,9 λεπτά) σε μήκος κύματος 252 και 210 nm, αντίστοιχα. Ένα μείγμα 50/50 νερού/μεθανόλης χρησιμοποιήθηκε ως κινητή φάση, με χαμηλό ρυθμό ροής 0,8 mL/min, σε σταθερή θερμοκρασία 40°C. Μια σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας που χρησιμοποιείται σε αυτήν την εργασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας.

## 2.3 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

### 2.3.1 Μελέτη προσρόφησης

Οι συγκεντρώσεις των φαρμακευτικών προϊόντων που προσροφήθηκαν στη χαλαζιακή άμμο ( $C_t^*$  [ $M_p/M_s$ ]) προσδιορίστηκαν με την ακόλουθη εξίσωση (σε μονάδες mg φαρμακευτικής ουσίας / g άμμου):

$$C_t^* = \frac{(C_0 - C_t) V}{W} \quad (1)$$

όπου  $C_0$  [ $M_p/L^3$ ] είναι η αρχική συγκέντρωση υγρής φάσης (σε μονάδες mg φαρμάκου/L),  $C_t$  [ $M_p/L^3$ ] είναι η συγκέντρωση υγρής φάσης τη χρονική στιγμή  $t$  (σε μονάδες mg φαρμάκου /L),  $V$  [ $L^3$ ] είναι ο όγκος του διαλύματος και  $W$  [ $M_s$ ] είναι η ξηρή μάζα του προσροφητικού μέσου



(σε μονάδες g άμμου). Να σημειώσουμε ότι το  $M_p$  αντιπροσωπεύει τη μάζα των φαρμακευτικών προϊόντων και το  $M_s$  τη μάζα της χαλαζιακής άμμου.

Τα πειραματικά δεδομένα της κινητικής προσρόφησης ακολουθούν την ακόλουθη εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης (Tsai et al., 2003; Ho, 2006):

$$\frac{dC}{dt} = k_{p2} (C_{eq} - C_t)^2 \quad (2)$$

όπου  $t$  [t] είναι χρόνος,  $C_t$  [ $M_p / M_s$ ] είναι η συγκέντρωση του φαρμάκου που προσροφάται στη χαλαζιακή άμμο τη στιγμή  $t$ , και  $k_{p2}$  [ $M_s / (M_p \cdot t)$ ] είναι ο ρυθμός της σταθεράς του μοντέλου προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης. Ο διαχωρισμός των μεταβλητών και η ολοκλήρωση του χρόνου από 0 έως  $t$  και  $C^*$  από 0 έως  $C_t$  οδηγούν στην ακόλουθη εξίσωση:

$$C_t = \frac{(C_{eq})^2 k_{p2} t}{1 + C_{eq} k_{p2} t} \quad (3)$$

η οποία μπορεί επίσης να αναδιαταχθεί στην ακόλουθη γραμμική μορφή:

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{k_{p2} (C_{eq})^2} + \frac{t}{C_{eq}} \quad (4)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι το μοντέλο κινητικής προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές μελέτες προσρόφησης περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (Upadhyayula et al., 2009; Vasiliadou και Chrysikopoulos, 2011; Sotirelis και Chrysikopoulos, 2015; 2017).

Η σχέση μεταξύ των φαρμακευτικών συγκεντρώσεων σε διάλυση και εκείνων που προσροφώνται σε χαλαζιακή άμμο σε ισορροπία, είναι γνωστή ως ισόθερμη προσρόφησης (Scheytt et al., 2005), και καθορίστηκε από τα κλασικά διαγράμματα ισοθερμικής προσρόφησης της ποσότητας του φαρμάκου που διατηρείται ανά μονάδα μάζας χαλαζιακής άμμου, σε σχέση με τη συγκέντρωση ισορροπίας του φαρμάκου στην υγρή φάση σε σταθερή θερμοκρασία. Υπάρχουν πολλά μοντέλα προσρόφησης ισορροπίας διαθέσιμα στη βιβλιογραφία. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης είναι γραμμικά, τύπου Freundlich και τύπου Langmuir. Σε αυτή τη μελέτη, η προσρόφηση ισορροπίας του acyclovir και του fluconazole στην χαλαζιακή άμμο ποσοτικοποιήθηκε με μια γραμμική ισόθερμη προσρόφησης:

$$C_{eq}^* = K_d C_{eq} \quad (5)$$

όπου  $C_{eq}$  [ $M_p/L^3$ ] είναι η συγκέντρωση του φαρμάκου σε ισορροπία (σε μονάδες mg φαρμάκου/L),  $C^*_{eq}$  [ $M_p/M_s$ ] είναι η συγκέντρωση του φαρμάκου που προσροφάται στην άμμο σε θέση ισορροπίας (σε μονάδες mg του φαρμάκου /g άμμου) και το  $K_d$  [ $L^3/M_s$ ] είναι ο συντελεστής κατανομής (σε μονάδες L/g άμμου). Τα πειραματικά δεδομένα προσομοιάστηκαν με ένα μοντέλο προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης (Εξίσωση (3)) χρησιμοποιώντας το αυτόνομο λογισμικό πολλαπλών χρήσεων, ColloidFit (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2017).

### 2.3.2 Θερμοδυναμική

Η θερμοδυναμική συμπεριφορά της προσρόφησης του acyclovir και του fluconazole στην χαλαζιακή άμμο διερευνήθηκε με εκτίμηση των θερμοδυναμικών ποσοτήτων: Την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G^\circ$  [kJ/mol]), την πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας ( $\Delta H^\circ$  [kJ/mol]) και την πρότυπη μεταβολή εντροπίας ( $\Delta S^\circ$  [J/mol • K]). Αυτές οι θερμοδυναμικές παράμετροι παρέχουν πληροφορίες για τη διαδικασία προσρόφησης και υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = -R_a T \ln K_0 \quad (7)$$

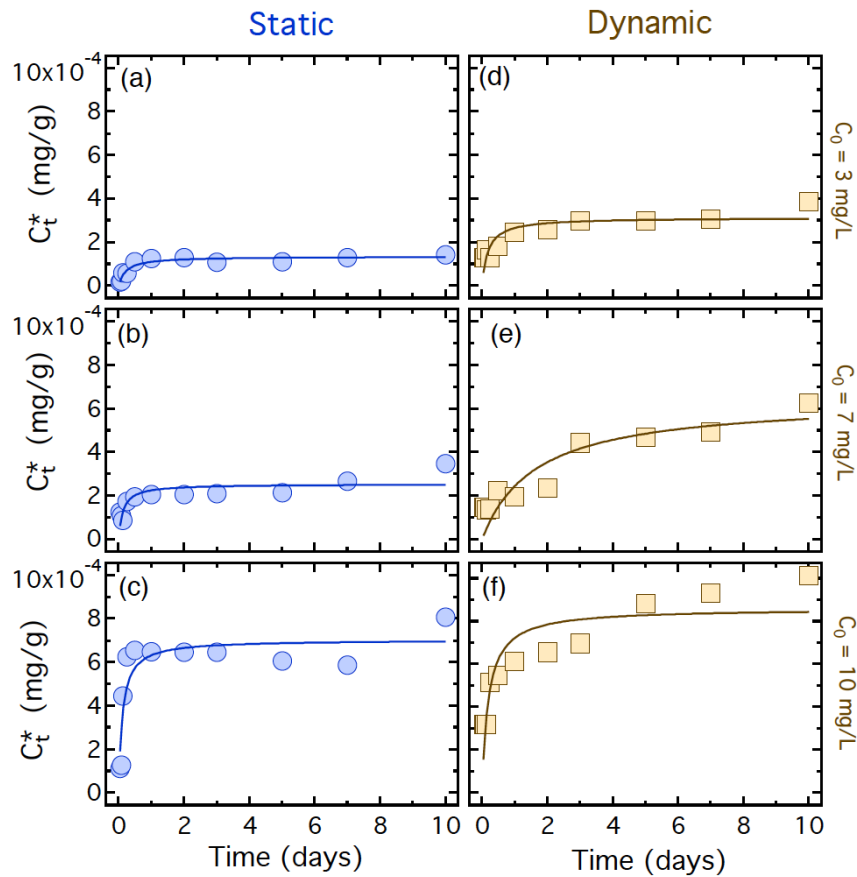
όπου  $R_a = 8,3145$  J/(mol/K) είναι η σταθερά των αερίων, το  $T$  [K] είναι η απόλυτη θερμοκρασία και το  $K_0$  [ $L^3/M$ ] είναι ο θερμοδυναμικός συντελεστής κατανομής (Hulscher et al., 1996; He et al., 2010). Σημειώστε ότι το  $\Delta G^\circ$  χαρακτηρίζει το αυθόρμητο της διαδικασίας προσρόφησης (π.χ. για  $\Delta G^\circ < 0$  η διαδικασία προσρόφησης είναι αυθόρμητη).

Η θερμοδυναμική παράμετρος, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibb,  $\Delta G^\circ$ , υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας το  $K_d$  που λήφθηκε από τη γραμμική ισόθερμη (Εξίσωση 5). Βλέποντας την Εξίσωση 6, η μεταβολή ενθαλπίας,  $\Delta H^\circ$  και η μεταβολή εντροπίας,  $\Delta S^\circ$ , ελήφθησαν από την τομή και την κλίση του διαγράμματος της ελεύθερης ενέργειας του Gibb,  $\Delta G^\circ$ , σε σχέση με τη θερμοκρασία,  $T$ .

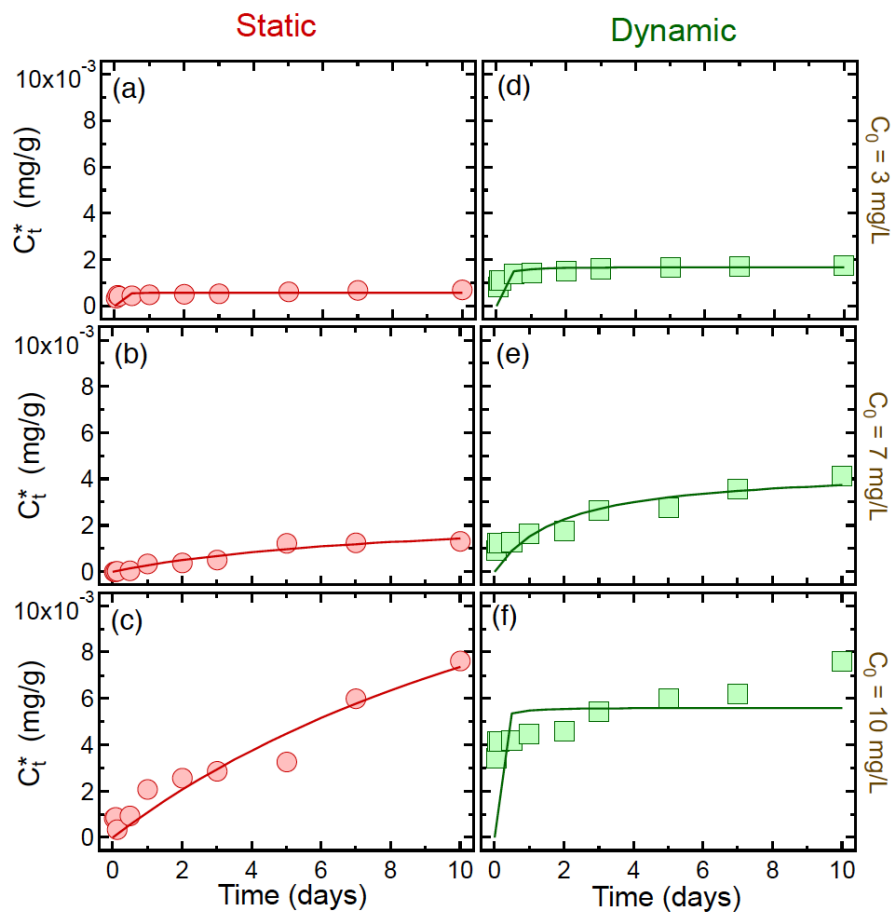
## 2.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα πειραματικά δεδομένα από τα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου της προσρόφησης του acyclovir και του fluconazole σε χαλαζιακή άμμο στους 22°C, για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις ( $C_0 = 3, 7$  και 10 mg/L), υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.3 και 2.4, αντίστοιχα. Οι προσαρμοσμένες προσομοιώσεις μοντέλων παρουσιάζονται μαζί με τα πειραματικά δεδομένα (βλ. Σχήματα 2.3 και 2.4). Επιπλέον, τα πειραματικά δεδομένα από τα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου της

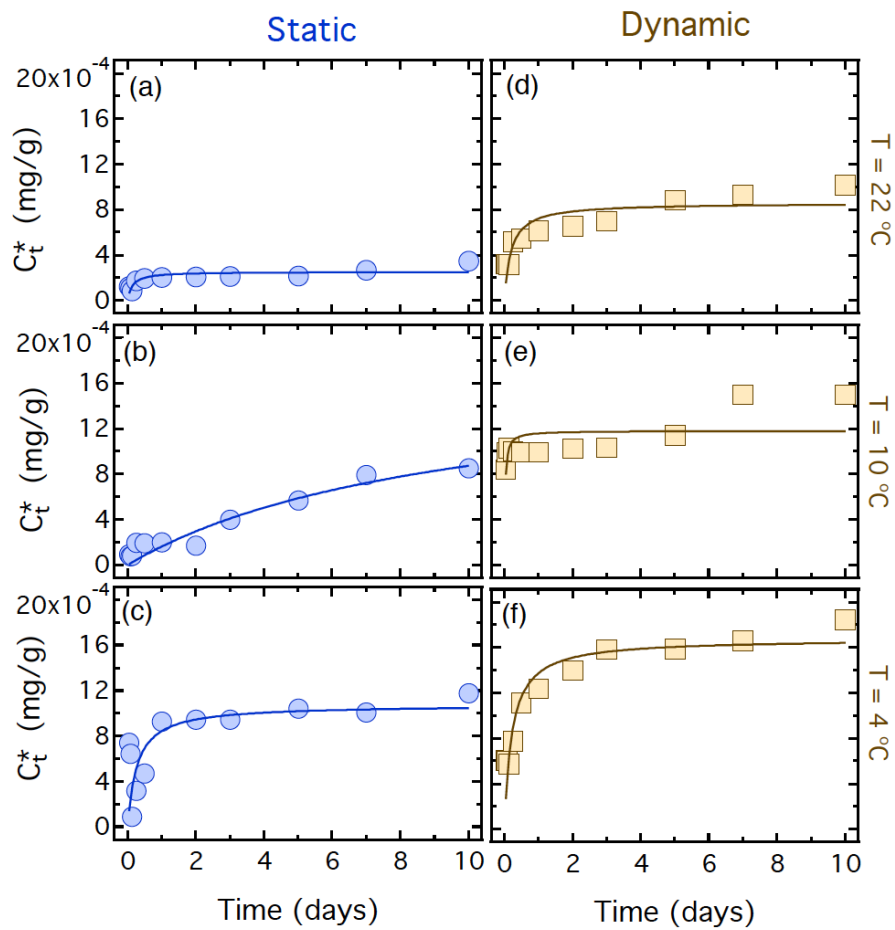
προσρόφησης του acyclovir και του fluconazole σε χαλαζιακή άμμο σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (4, 10 και 22°C) με αρχικές συγκεντρώσεις  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ , τόσο σε στατικές όσο και σε δυναμικές συνθήκες, μαζί με τις αντίστοιχες προσομοιώσεις των προσαρμοσμένων μοντέλων παρουσιάστηκαν στα Σχήματα 2.5 και 2.6.



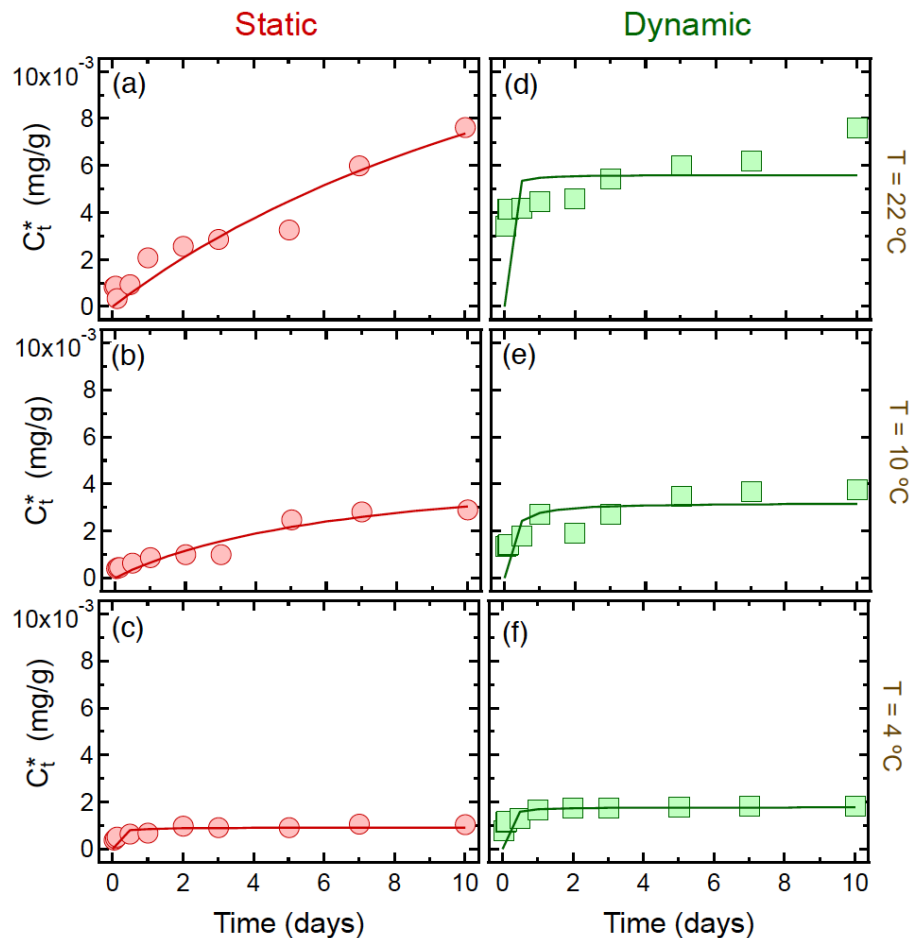
Σχήμα 2.3: Κινητικά δεδομένα προσρόφησης του fluconazole σε χαλαζιακή άμμο υπό: (a-c) στατικές συνθήκες (κύκλοι) και (d-f) δυναμικές συνθήκες (τετράγωνα), για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις στους 22°C. Οι συμπαγείς καμπύλες αντιστοιχούν στις προσαρμοσμένες προβλέψεις του μοντέλου.



Σχήμα 2.4: Κινητικά δεδομένα προσρόφησης του *asyclovir* σε χαλαζιακή άμμο υπό: (a-c) στατικές συνθήκες (κύκλοι) και (d-f) δυναμικές συνθήκες (τετράγωνα), για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις στους 22°C. Οι συμπαγείς καμπύλες αντιστοιχούν στις προσαρμοσμένες προβλέψεις του μοντέλου.



Σχήμα 2.5: Κινητικά δεδομένα προσρόφησης του *flucanazole* σε χαλαζιακή άμμο υπό: (a-c) στατικές συνθήκες (κύκλοι) και (d-f) δυναμικές συνθήκες (τετράγωνα), σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες για  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ . Οι συμπαγείς καμπύλες αντιστοιχούν στις προσαρμοσμένες προβλέψεις του μοντέλου.

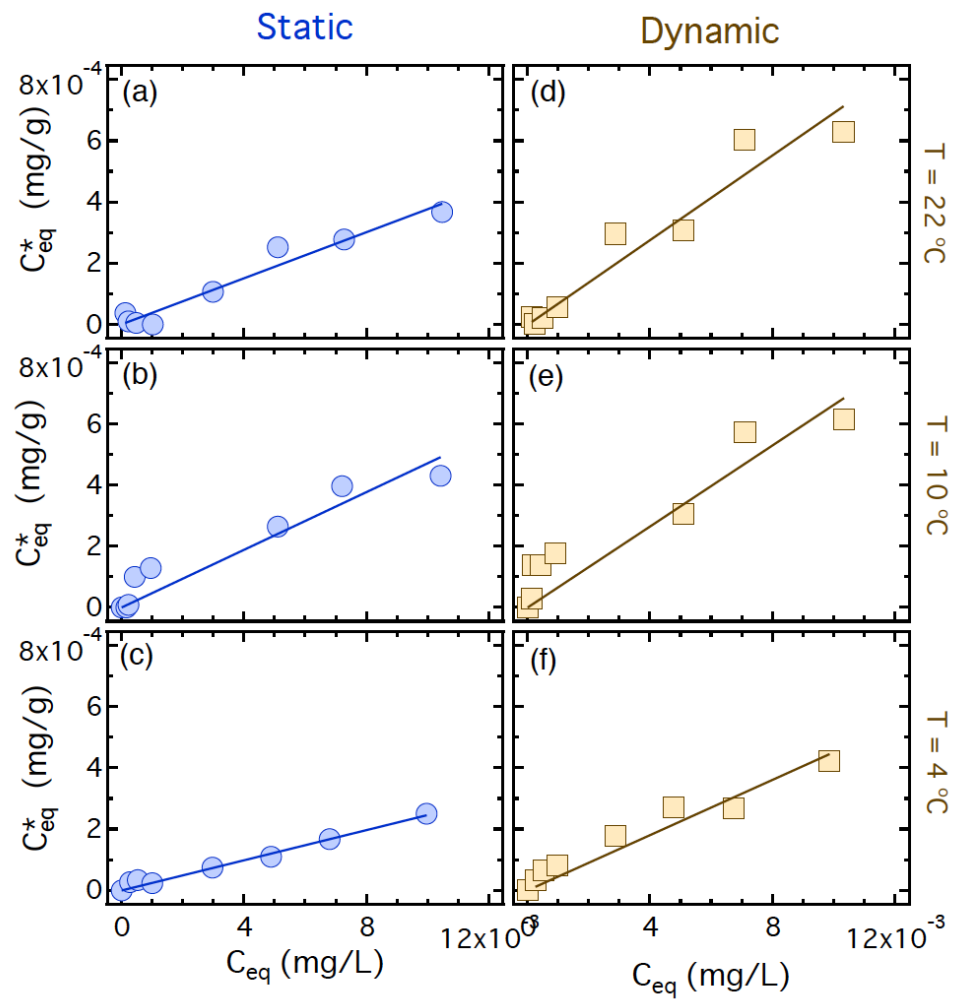


Σχήμα 2.6: Κινητικά δεδομένα προσρόφησης του asyclovir σε χαλαζιακή άμμο υπό: (a-c) στατικές συνθήκες (κύκλοι) και (d-f) δυναμικές συνθήκες (τετράγωνα) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες για  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ . Οι συμπαγείς καμπύλες αντιστοιχούν στις προσαρμοσμένες προβλέψεις του μοντέλου.

Τα πειραματικά δεδομένα από τα κινητικά πειράματα που συλλέχθηκαν σε αυτή τη μελέτη (βλ. Σχήματα 2.3-2.6) έδειξαν ότι η προσρόφηση τόσο του asyclovir όσο και του fluconazole στην χαλαζιακή άμμο αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν σε αυτή τη μελέτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η επίδραση της θερμοκρασίας ήταν ελαφρώς πιο έντονη υπό δυναμικές από ότι υπό στατικές συνθήκες. Με βάση τα κινητικά πειραματικά δεδομένα μας (βλ. Σχήματα 2.3-2.6), είναι εμφανές ότι αυξάνοντας τις αρχικές συγκεντρώσεις ο ρυθμός προσρόφησης μειώθηκε. Επίσης, αυξάνοντας τη θερμοκρασία μειώθηκε ο ρυθμός προσρόφησης. Επομένως, ο ρυθμός προσρόφησης αποδείχθηκε ότι μειώνεται είτε με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του asyclovir και του fluconazole, είτε με την αύξηση της θερμοκρασίας.

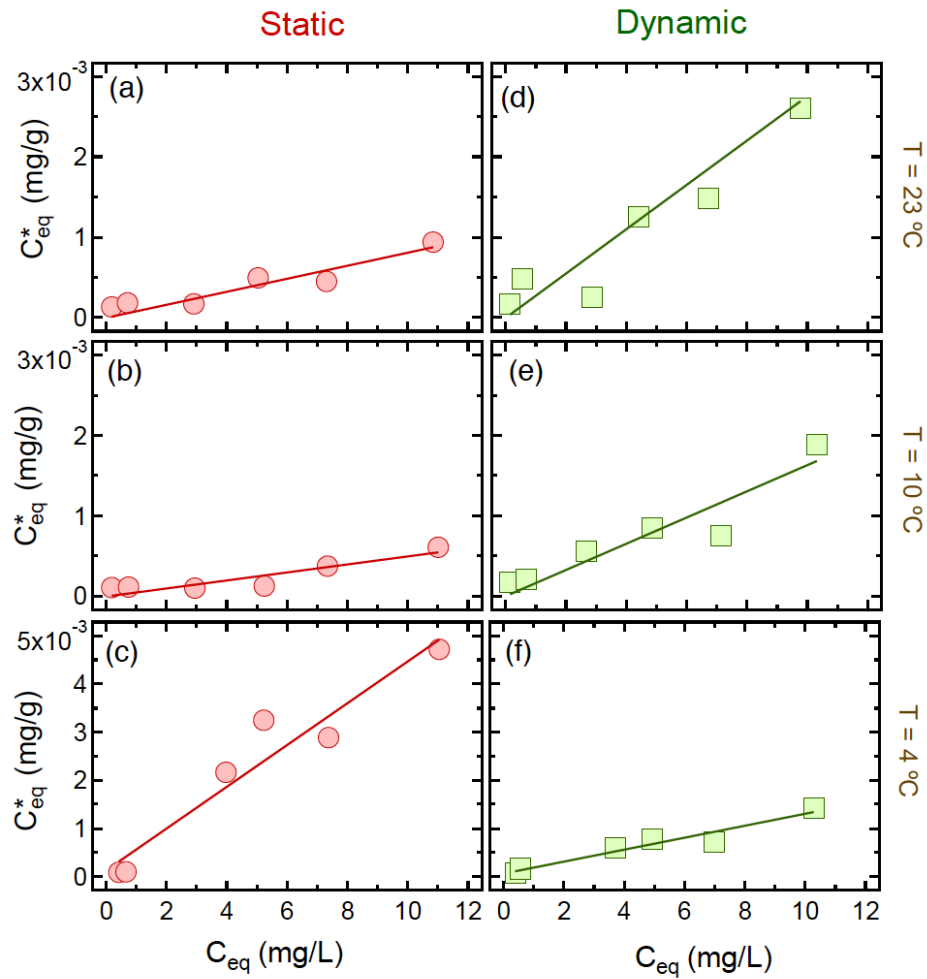
Τα πειραματικά δεδομένα από τα πειράματα προσρόφησης ισορροπίας του asyclovir και του fluconazole σε χαλαζιακή άμμο σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (4, 10 και  $22^\circ\text{C}$ ), και στις

δύο συνθήκες, στατικές και δυναμικές, φαίνονται στα Σχήματα 2.7 και 2.8, αντίστοιχα. Τα δεδομένα ισορροπίας προσρόφησης προσαρμόστηκαν με τη γραμμική ισόθερμη (Εξ. 5), χρησιμοποιώντας το ColloidFit (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2017). Οι προσαρμοσμένες τιμές παραμέτρων μαζί με τους αντίστοιχους συντελεστές προσδιορισμού,  $R^2$ , που κυμαίνονταν μεταξύ 0,811 και 0,976, παρατίθενται στον Πίνακα 2.1. Τα δεδομένα ισορροπίας προσρόφησης υποδηλώνουν ότι, γενικά, η προσρόφηση του acyclovir και του fluconazole σε χαλαζιακή άμμο, τόσο σε στατικές όσο και σε δυναμικές συνθήκες, αυξάνονται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αξίζει να σημειώσουμε ότι, σε συμφωνία με τα πειράματα διαλείποντος έργου, η ισορροπία προσρόφησης τόσο του acyclovir όσο και του fluconazole στη χαλαζιακή άμμο ήταν ελαφρώς υψηλότερη υπό δυναμικές από ότι υπό στατικές συνθήκες. Αυτό αποδόθηκε στην ανάδευση, η οποία βελτιώνει την επαφή των σωματιδίων χαλαζιακής άμμου με το υγρό και μειώνει την αντίσταση στη μεταφορά μάζας (Moore et al., 1981, Chrysikopoulos et al., 2012). Ωστόσο, οι τιμές  $K_d$  που προσδιορίστηκαν για το acyclovir και το fluconazole, υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες, και για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες που εξετάστηκαν σε αυτή τη μελέτη, είναι σχετικά χαμηλές (βλ. Πίνακα 2.1) και υποδηλώνουν ότι και τα δύο φαρμακευτικά προϊόντα προσροφώνται ασθενώς στην χαλαζιακή άμμο.



Σχήμα 2.7: Δεδομένα προσρόφησης ισορροπίας (ισόθερμες) του fluconazole σε χαλαζιακή άμμο υπό: (a-c) στατικές συνθήκες (κύκλοι) και (d-f) δυναμικές συνθήκες (τετράγωνα) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι συμπαγείς γραμμές αντιστοιχούν στη γραμμική ισόθερμη με κλίση ίση με  $K_d$ . Εδώ το  $R^2$  κυμαίνεται από 0,811 έως 0,976.





Σχήμα 2.8: Δεδομένα προσρόφησης ισορροπίας (ισόθερμες) του asyclovir σε χαλαζιακή άμμο υπό: (a-c) στατικές συνθήκες (κύκλοι) και (d-f) δυναμικές συνθήκες (τετράγωνα) σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι συμπαγείς γραμμές στη γραμμική ισόθερμη με κλίση ίση με  $K_d$ . Εδώ το  $R^2$  κυμαίνεται από 0,821 έως 0,926.

Πίνακας 2.1: Προσαρμοσμένες τιμές  $K_d$  και διαστήματα εμπιστοσύνης 95% για γραμμικές ισόθερμες προσρόφησης του fluconazole και του acyclovir.

	Fluconazole		Acyclovir	
T (°C)	$K_d \times 10^3$ (L/g)	$R^2$	$K_d \times 10^3$ (L/g)	$R^2$
Static				
4	0.025±0.004	0.976	0.05±0.001	0.926
10	0.038±0.003	0.886	0.05±0.003	0.821
22	0.047±0.005	0.953	0.08±0.008	0.862
Dynamic				
4	0.045±0.001	0.906	0.10±0.010	0.928
10	0.066±0.002	0.811	0.20±0.011	0.864
22	0.069±0.005	0.931	0.20±0.007	0.899

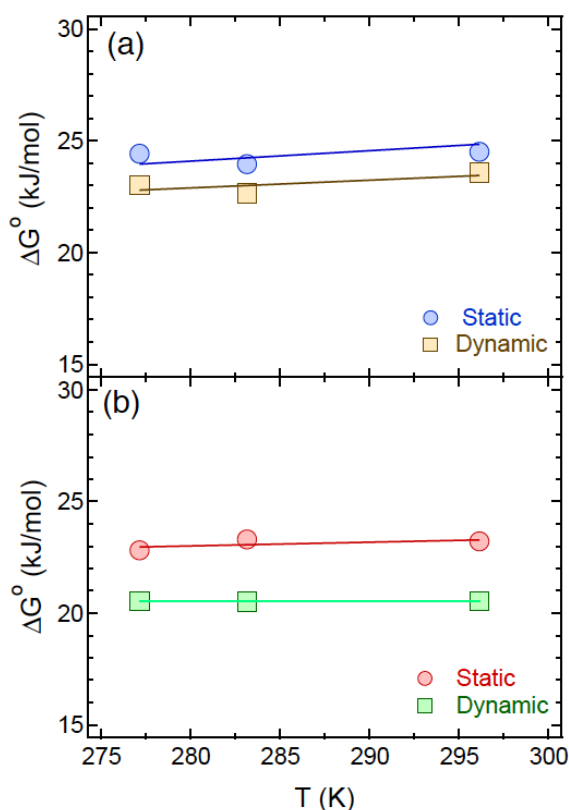
Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Garcia-Valcarcel *et al.*, 2012). Επιπλέον, οι δύο φαρμακευτικές ουσίες που εξετάστηκαν σε αυτή τη μελέτη έχουν χαμηλή τάση ατμών (Garcia-Valcarcel *et al.*, 2012), και αμελητέα πτητική διάχυση. Επομένως, το acyclovir και το fluconazole αναμένεται να είναι κινητικά σε περιβαλλοντικά συστήματα, με σχετικά χαμηλό δεσμό με τα εδάφη και να μεταφέρονται σε σημαντικές αποστάσεις στο υπέδαφος. Ωστόσο, δεδομένου ότι η τιμή  $K_d$  τόσο για το acyclovir όσο και για το fluconazole αυξάνεται με τη θερμοκρασία, αυξάνεται επίσης ο αντίστοιχος παράγοντας επιβράδυνσης. Να σημειώσουμε ότι για γραμμική, στιγμιαία προσρόφηση, ο αδιάστατος παράγοντας επιβράδυνσης,  $R \geq 1$ , εκφράζεται ως  $R=1+(\rho_b/\theta)K_d$ , (όπου  $\rho_b$  (M/L<sup>3</sup>) είναι η μαζική πυκνότητα της μήτρας του εδάφους και  $\theta$  (-) είναι το πορώδες) και αντιπροσωπεύει την αναλογία της ταχύτητας του διάμεσου ρευστού προς την ταχύτητα του φαρμακευτικού προϊόντος (acyclovir ή fluconazole) στην υδατική φάση εντός του πορώδους μέσου (Chrysikopoulos *et al.*, 1990). Επομένως, η μεταφορά τόσο του acyclovir όσο και του fluconazole αναμένεται προοδευτικά να περιορίζεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Οι τιμές των θερμοδυναμικών παραμέτρων για την προσρόφηση του acyclovir και fluconazole σε χαλαζιακή άμμο υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες παρατίθενται στον Πίνακα 2.2 και οι τιμές ελεύθερης ενέργειας Gibbs παρουσιάζονται στο Σχ. 2.9. Πρέπει να σημειωθεί ότι η τιμή του  $K_0$  έδειξε ότι αυξήθηκε με τη θερμοκρασία, υποδηλώνοντας ότι η διαδικασία

προσρόφησης ήταν ενδόθερμη και για τα δύο φαρμακευτικά προϊόντα που εξετάστηκαν. Η διαδικασία προσρόφησης ήταν μη αυθόρμητη και ενδοθερμική επειδή όλες οι τιμές  $\Delta G^\circ$  και  $\Delta H^\circ$  ήταν θετικές, αντίστοιχα. Η μη αυθόρμητη και ενδοθερμική προσρόφηση σχετίζεται με δομικές μεταβολές της επιφάνειας της άμμου λόγω χημικής προσρόφησης (*Sotirelis and Chrysikopoulos, 2015*). Τέλος, η τιμή του  $\Delta S^\circ$  τόσο για στατικά όσο και για δυναμικά πειράματα ήταν αρνητική, δείχνοντας ότι η διαδικασία προσρόφησης καθοριζόταν από την ενθαλπία.

Πίνακας 2.1: Τιμές θερμοδυναμικών παραμέτρων για την προσρόφηση του *fluconazole* και του *acyclovir* στη χαλαζιακή άμμο.

	Fluconazole				Acyclovir			
T (°C)	$K_0 \times 10^3$ (L/g)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol·K)	$K_0 \times 10^3$ (L/g)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol·K)
Static								
4	0.025	24.4	21.2	-0.011	0.05	22.8	18.3	-0.0169
10	0.038	24.0			0.05	23.3		
22	0.047	24.5			0.08	23.2		
Dynamic								
4	0.045	23.1	13.1	-0.035	0.1	20.54	20.5	-0.0001
10	0.066	22.6			0.2	20.53		
22	0.069	23.6			0.2	20.52		



Σχήμα 2.9: Διάγραμμα μεταβολής ενέργειας Gibbs έναντι της θερμοκρασίας για: (α) το fluconazole και (β) το acyclovir.

## 2.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το acyclovir και το fluconazole προσροφώνται ασθενώς στην χαλαζιακή άμμο. Ωστόσο, η προσρόφηση των δύο φαρμακευτικών προϊόντων ήταν ελαφρώς υψηλότερη υπό δυναμικές από ότι υπό στατικές συνθήκες, στις τρεις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν σε αυτή τη μελέτη. Ο ρυθμός προσρόφησης αποδείχθηκε ότι μειώνεται, είτε με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του acyclovir και του fluconazole, είτε με αύξηση της θερμοκρασίας. Η προσρόφηση του acyclovir και του fluconazole στην χαλαζιακή άμμο χαρακτηρίστηκε ως μη αυθόρμητη, ενδοθερμική και καθορίζεται από την ενθαλπία. Κατά συνέπεια, αναμένεται ότι αυτά τα φαρμακευτικά προϊόντα θα είναι σημαντικά κινητικά σε αμμώδεις σχηματισμούς στο υπέδαφος, και δυνητικά μπορούν να μεταφερθούν στο υδάτινο περιβάλλον με πιθανές αρνητικές επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς και την ανθρώπινη υγεία. Ωστόσο, η μεταφορά τόσο του acyclovir όσο και του fluconazole σε πορώδη μέσα από την επιφάνεια αναμένεται να γίνει προοδευτικά πιο περιοριστική με την αύξηση της θερμοκρασίας, επειδή οι τιμές  $K_d$  και με τη σειρά τους ο παράγοντας επιβράδυνσης αποδείχθηκε ότι αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Ως περαιτέρω μελέτη, συνιστάται ιδιαίτερα η πραγματοποίηση πειραμάτων της μεταφοράς του acyclovir και του fluconazole με στήλες πληρωμένες με χαλαζιακή άμμο.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Blackwell P.A., Kay P., Boxall A.B., (2007). The dissipation and transport of veterinary antibiotics in a sandy loam soil. *Chemosphere* 67(2), 292–299. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.095>
2. Boxall A.B., Blackwell P., Cavallo R., Kay P., Tolls J., (2002). The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems. *Toxicol. Lett.* 131(1-2), 19–28. [https://doi.org/10.1016/s0378-4274\(02\)00063-2](https://doi.org/10.1016/s0378-4274(02)00063-2)
3. Bruni G., Maietta M., Maggi L., Mustarelli P., Ferrara C., Berbenni V., Milanese C., Girella A., Marini A., (2013). Preparation and physicochemical characterization of acyclovir cocrystals with improved dissolution properties. *J Pharm Sci.* 102 (11), 4079–4086. <https://doi.org/10.1002/jps.23721>
4. Bu Q., Wang B., Huang J., Deng S., Yu G., (2013). Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: a review. *J Hazard Mater.* 262, 189–211. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.040>
5. Chefetz B., Mualem T., Ben-Ari J., (2008). Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere* 73 (8), 1335–1343. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.070>
6. Chen H., Gao B., Li H., Ma L.Q., (2011). Effects of pH and ionic strength on sulfamethoxazole and ciprofloxacin transport in saturated porous media. *J Contam Hydrol.* 126 (1-2), 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.06.002>
7. Che H., Gao B., Yang L.Y., Ma L.Q., (2015). Montmorillonite enhanced ciprofloxacin transport in saturated porous media with sorbed ciprofloxacin showing antibiotic activity. *J Contam Hydrol.* 173, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.11.010>
8. Chrysikopoulos C.V., and Aravantinou A.F., (2012). Virus inactivation in the presence of quartz sand under static and dynamic batch conditions at different temperatures. *J. Hazard. Mater.* 233–234, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.002>
9. Chrysikopoulos C.V., and Aravantinou A.F., (2014). Virus attachment onto quartz sand: Role of grain size and temperature. *J. Env. Chem. Eng.* 2, 796–801. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.025>
10. Chrysikopoulos C.V., Roberts P.V., Kitanidis P.K., (1990). One-dimensional solute transport in porous media with partial well-to-well recirculation: application to field experiments, *Water Reour. Res.* 26(6), 1189–1195. <https://doi.org/10.1029/89WR03629>
11. Chrysikopoulos C.V., Syngouna V.I., Vasiliadou I.A., Katzourakis V.E., (2012). Transport of *Pseudomonas putida* in a three-dimensional bench scale experimental aquifer, *Transport in Porous Media*, 94, 617–642. <https://doi.org/10.1007/s11242-012-0015-z>

12. Correa J.C.R., Salgado H.R.N., (2011). Review of fluconazole properties and analytical methods for its determination. *Critical Reviews in Analytical Chem.* 41 (2), 124–132. <https://doi.org/10.1080/10408347.2011.557980>
13. Daughton C.G., and Ternes T.A., (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change. *Environ Health Perspect* 107 (6), 907–938. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107s6907>
14. Dentinger P.J., Swenson C.F., (2009). Stability of reconstituted fluconazole oral suspension in plastic bottles and oral syringes. *Ann Pharmacother.*, 43(3), 485–489. <https://doi.org/10.1345/aph.1K368>
15. Diaz-Cruz M.S., de Alda M.J.L., Barceló D., (2003). Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends Anal. Chem.* 22 (6), 340–351. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00603-4](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00603-4)
16. Dong S., Gao, B., Sun Y., Shi X., Xu H., Wu J., Wu, J., (2016). Transport of sulfacetamide and levofloxacin in granular porous media under various conditions: Experimental observations and model simulations. *Sci.Total Environ.* 573, 1630–1637. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.164>
17. Drillia P., Stamatelatou K., Lyberatos G., (2005). Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere* 60 (8), 1034–1044. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.032>
18. Fisher I.J., Phillips P.J., Colella K.M., Fisher S.C., Tagliaferri T., Foreman W.T., Furlong E.T., (2016). The impact of onsite wastewater disposal systems on groundwater in areas inundated by Hurricane Sandy in New York and New Jersey. *Mar Pollut Bull.* 107(2), 509–517. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.038>
19. Funke J., Prass C., Ternes T.A., (2016). Identification of transformation products of antiviral drugs formed during biological wastewater treatment and their occurrence in the urban water cycle. *Water Res.* 98, 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.045>
20. Garcia-Valcarcel A., Tadeo J.L., (2012). Influence of moisture on the availability and persistence of clotrimazole and fluconazole in sludge-amended soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 31(3), 501–507. <https://doi.org/10.1002/etc.1711>
21. Göğler N.G., Aboul-Enein H.Y., (2001). Quantitative Determination of fluconazole in capsules and IV solutions by UV spectrometric methods, *Analytical Letters*, 35(12), 2089–2098. <https://doi.org/10.1081/AL-100106841>
22. Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A., Barceló, D., (2010). Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environ Int.* 36(1), 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.09.002>

23. Hari A.C., Paruchuri R.A., Sabatini D.A., Kibbey T.C., (2005). Effects of pH and cationic and nonionic surfactants on the adsorption of pharmaceuticals to a natural aquifer material. *Environ. Sci. Technol.* 39 (8), 2592–2598. <https://doi.org/10.1021/es048992m>
24. He J., Hong S., Zhang L., Gan F., Ho Y., (2010). Equilibrium and Thermodynamic Parameters of Adsorption of Methylene Blue onto Rectorite. *Fresenius Environmental Bulletin* 19 (11), 2651–2656.  
<http://dns2.asia.edu.tw/~yso/Water%20Research%20Centre/Publications/PDF/Fre%20Env%20Bul19,%202651.pdf>
25. Heberer T., (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* 131 (1-2), 5–17.  
[https://doi.org/10.1016/s0378-4274\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/s0378-4274(02)00041-3)
26. Hirsch R., Ternes T., Haberer K., Kratz K.L., (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 225 (1-2), 109–118. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00337-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00337-4)
27. Ho Y-S., (2006). Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mat.* 136 (3), 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
28. Jelic A., Gros M., Ginebreda A., Cespedes-Sánchez R., Ventura F., Petrovic M., Barcelo D., (2011). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Res.* 45 (3), 1165–1176.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.010>
29. Jones O.A., Voulvoulis N., Lester J.N., (2001). Human pharmaceuticals in the aquatic environment – a review. *Environ. Technol.* 22 (12), 1383–1394.  
<https://doi.org/10.1080/09593332208618186>
30. Kahle M., Buerge I.J., Hauser A., Muller M.D., Poiger T., (2008). Azole fungicides: Occurrence and fate in wastewater and surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 42 (19), 7193–7200. <https://doi.org/10.1021/es8009309>
31. Katzourakis V.E., and Chrysikopoulos C.V., (2017). Fitting the transport and attachment of dense biocolloids in one-dimensional porous media: ColloidFit, *Groundwater* 55 (2), 156–159. <https://doi.org/10.1111/gwat.12501>
32. Kim J.W., Jang H.S., Kim J.G., Ishibashi H., Hirano M., Nasu K., Ichikawa N., Takao Y., Shinohara R., Arizono K., (2009). Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in surface water from Mankyung River, South Korea. *J. Health Sci.* 55 (2), 249–258.  
<https://doi.org/10.1248/jhs.55.249>
33. Kosma C.I., Lambropoulou D.A., Albanis T.A., (2014). Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: occurrence, removal and environmental risk assessment. *Sci. Total Environ.* 466–467, 421–38. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.044>

34. Liu J.L., and Wong M.H., (2013). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China. *Environ Int.* 59, 208–224. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.012>
35. Löffler D., Rombke J., Meller M., Ternes T.A., (2005). Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5209–5218. <https://doi.org/10.1021/es0484146>
36. Loos R., Carvalho R., António D.C., Comero S., Locoro G., Tavazzi S., Paracchini B., Ghiani M., Lettieri T., Blaha L., Jarosova B., Voorspoels S., Servaes K., Haglund P., Fick J., Lindberg R.H., Schwesig D., Gawlik BM., (2013). EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 47 (17), 6475–6487. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.024>
37. Loveland J.P., Ryan J.N., Amy G.L., Harvey R.W., (1996). The reversibility of virus attachment to mineral surfaces. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 107, 205–221. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03373-4](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03373-4)
38. Moore R.S., Taylor D.H., Sturman L.S., Reddy M.M., Fuhs G.W., (1981). Poliovirus adsorption by 34 minerals and soils. *Appl. Environ. Microbiol.* 42 (6), 963–975. <https://doi.org/10.1128/aem.42.6.963-975.1981>
39. Pan B., Ning P., Xing B., (2009). Part V—sorption of pharmaceuticals and personal care products. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 16 (1), 106–116. <https://doi.org/10.1007/s11356-008-0052-x>
40. Peng X.Z., Huang Q.X., Zhang K., Yu Y.Y., Wang Z.F., Wang C.W., (2012). Distribution, behavior and fate of azole antifungals during mechanical, biological, and chemical treatments in sewage treatment plants in China. *Sci. Total Environ.* 426, 311–317. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.067>
41. Peng X., Wang C., Zhang K., Wang Z., Huang Q., Yu Y., Ou W., (2014). Profile and behavior of antiviral drugs in aquatic environments of the Pearl River Delta, China. *Sci Total Environ.*, 466–467, 755–761. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.062>
42. Prasse C., Schlüsener P.M., Schulz R., Ternes A.T., (2010). Antiviral Drugs in Wastewater and Surface Waters: A New Pharmaceutical Class of Environmental Relevance? *Environ. Sci. Technol.* 44 (5), 1728–1735. <https://doi.org/10.1021/es903216p>
43. Prasse C., Wagner M., Schulz R., Ternes A.T., (2011). Biotransformation of the Antiviral Drugs Acyclovir and Penciclovir in Activated Sludge Treatment, *Environ. Sci. Technol.* 45 (7), 2761–2769. <https://doi.org/10.1021/es103732y>
44. Richardson S.D., and Ternes T.A., (2014). Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Anal. Chem.* 86, 2813–2848. <https://doi.org/10.1021/ac500508t>
45. Ripa S., Ferrante L., Prenna M., (1993). Pharmacokinetics of fluconazole in normal volunteers. *Chemotherapy* 39(1), 6–12. <https://doi.org/10.1159/000238967>



46. Scheytt T.J., Mersmann P., Heberer T., (2006). Mobility of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone in miscible-displacement experiments. *J Contam Hydrol.* 83 (1-2), 53–69. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2005.11.002>
47. Scheytt T., Mersmann P., Lindstädt R., Heberer T., (2005). Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere* 60 (2), 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.042>
48. Schulman L.J., Sargent E.V., Naumann B.D., Faria E.C., Dolan D.G., Wargo J.P., (2002). A human health risk assessment of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 8 (4), 657–680. <https://doi.org/10.1080/20028091057141>
49. Schwab B.W., Hayes E.P., Fiori J.M., Mastrocco F.J., Roden N.M., Cragin D., Meyerhoff R.D., D'Aco V.J., Anderson P.D., (2005). Human pharmaceuticals in US surface waters: a human health risk assessment. *Regul Toxicol Pharmacol* 42(3), 296–312. [10.1016/j.yrtph.2005.05.005](https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2005.05.005)
50. Sotirelis N.P., and Chrysikopoulos C.V., (2015). Interaction between graphene oxide nanoparticles and quartz sand, *Environ. Sci. Technol.* 49 (22), 13413–13421. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03496>
51. Sotirelis N.P., and Chrysikopoulos C.V., (2017). Heteroaggregation of graphene oxide nanoparticles and kaolinite colloids, *Sci. Total Environ.* 579, 736–744. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.034>
52. Syngouna V.I., Chrysikopoulos C.V., (2010). Interaction between viruses and clays in static and dynamic batch systems. *Environ. Sci. Technol.* 44 (12), 4539–4544. <https://doi.org/10.1021/es100107a>
53. ten Hulscher Th.E.M., and Cornelissen G., (1996). Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants – a review. *Chemosphere* 32 (4), 609–626. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00345-2](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00345-2)
54. Thiele-Bruhn S., (2003). Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. *J. Plant Nut. Soil Sci.* 166(2), 145–167. <https://doi.org/10.1002/jpln.200390023>
55. Tixier C., Singer H.P., Oellers S., Müller S.R., (2003). Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 37 (6), 1061–1068. <https://doi.org/10.1021/es025834r>
56. Tolls J., (2001). Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Environ. Sci. Technol.* 35 (17), 3397–3406. <https://doi.org/10.1021/es0003021>
57. Tsai W.T., Lai C.W., Hsien K.J., (2003). The effects of pH and salinity on the kinetics of paraquat sorption on activated clay. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 224 (1-3), 99–105. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00258-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00258-9)

58. Unold M., Kasteel R., Groeneweg J., Vereecken H., (2010). Transport of sulfadiazine in undisturbed soil columns: effects of flow rate, input concentration and pulse duration. *J. Environ. Qual.* 39 (6), 2147–2159. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0445>
59. Upadhyayula V.K.K., Deng S., Smith G.B., Mitchell M.C., (2009). Adsorption of *Bacillus subtilis* on single-walled carbon nanotube aggregates, activated carbon and NanoCeram. *Water Res.* 43, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.023>
60. U.S. National Library of Medicine, Pubchem, Open Chemistry database, Compound Summary for CID 2022, Acyclovir. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acyclovir>.
61. Vasiliadou I.A., Chrysikopoulos C.V., (2011). Cotransport of *Pseudomonas putida* and kaolinite particles through water saturated columns packed with glass beads. *Water Resour. Res.* 47 (2), W02543. <https://doi.org/10.1029/2010WR009560>
62. Wang, L., Zhang, J., Sun, H., Zhou, Q., (2016). Widespread occurrence of benzotriazoles and benzothiazoles in tap water: influencing factors and contribution to human exposure. *Environ. Sci. Technol.*, 50(5), 2709–2717. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06093>
63. Williams C.F., Williams C.F., Adamsen F.J., (2006). Sorption–desorption of carbamazepine from irrigated soils. *J. Environ. Qual.* 35(5), 1779–1783. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0345>
64. Wishart D.S., Knox C., Guo A.C., Cheng D., Shrivastava S., Tzur D., Gautam B., Hassanali M., (2008). DrugBank: a knowledgebase for drugs, drug actions and drug targets. *Nucleic Acids Res.* 36, D901–D906. <https://doi.org/10.1093/nar/gkm958>
65. Yang Y.L., Lin C.C, Chang T.P., Lauderdale T.L., Chen H.T., Lee C.F., Hsieh C.W., Chen P.C., Lo H.J., (2012). Comparison of Human and Soil *Candida tropicalis* Isolates with Reduced Susceptibility to Fluconazole. *PLoS ONE* 7 (4), e34609. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0034609>
66. Yu K., Li B., Zhang T., (2012). Direct rapid analysis of multiple PPCPs in municipal wastewater using ultrahigh performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry without SPE pre-concentration. *Anal. Chim. Acta.* 738, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.057>
67. Zarn J.A., Bruschweiler B.J., Schlatter J.R., (2003). Azole fungicides affect mammalian steroidogenesis by inhibiting sterol 14a-demethylase and aromatase. *Environ. Health Perspect.* 111 (3), 255–261. <https://doi.org/10.1289/ehp.5785>

# 3

**ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΦΟΡΜΑΛΔΕΨΔΗΣ, ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ  
ΑΜΜΟΥ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΟΛΙΝΙΤΗ ΣΕ  
ΣΤΑΤΙΚΑ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΚΑΙ  
ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΛΑΤΟΤΗΤΑΣ**

*T.V. Fountouli, C.V. Chrysikopoulos and I. K. Tsanis, Effect of salinity on formaldehyde interaction with quartz sand and kaolinite colloid particles: batch and column experiments, Environmental Earth Sciences, 78, 152, doi:10.1007/s12665-019-8147-x, 2019*

### 3. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ, ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΚΑΙ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΟΛΙΝΙΤΗ ΣΕ ΣΤΑΤΙΚΑ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΛΑΤΟΤΗΤΑΣ.

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η φορμαλδεΐδη (FA) είναι μια πολύ δραστική ένωση που χρησιμοποιείται εκτενώς στην ιατρική, τη γεωργία και τις βιομηχανικές διεργασίες ως απολυμαντικό για τη θανάτωση βακτηρίων και μυκήτων. Ως εκ τούτου, η πιθανότητα απελευθέρωσης της φορμαλδεΐδης στο περιβάλλον, με επακόλουθη ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων είναι σημαντική. Σε αυτή τη μελέτη, εξετάστηκε η επίδραση της αλατότητας στην αλληλεπίδραση της FA με χαλαζιακή άμμο και κολλοειδή σωματίδια καολινίτη υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες. Έμφαση δόθηκε στις αυξομειώσεις της αλατότητας, καθώς σχετίζονται με τυπικές περιπτώσεις διείσδυσης αλμυρού νερού που συναντώνται συνήθως σε παράκτιες καλλιεργούμενες γεωργικές εκτάσεις. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό ελεγχόμενες συνθήκες σε θερμοκρασία δωματίου. Τα δεδομένα από τα πειράματα διαλείποντος έργου προσομοιάστηκαν επαρκώς με γραμμική ισοθερμική προσρόφησης. Διερευνήθηκε επίσης η μεταφορά της φορμαλδεΐδης μέσω στηλών πληρωμένων με χαλαζιακή άμμο, υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις αλατότητας. Η φορμαλδεΐδη αναλύθηκε φασματοφωτομετρικά, σύμφωνα με την αντίδραση Hantzsch. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι η φορμαλδεΐδη έχει ασθενή δεσμό με την άμμο, αλλά σχετικά ισχυρό δεσμό με τα κολλοειδή σωματίδια καολινίτη. Η αλατότητα αποδείχθηκε ότι έχει μικρή επίδραση στη μεταφορά της φορμαλδεΐδης.

#### 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση των εδαφών και των υδάτινων σωμάτων από φυτοφάρμακα είναι ένα σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα, το οποίο έχει διερευνηθεί εκτενώς από πολλούς ερευνητές (*Magga et al., 2012; Boesten, 2016; Kaur et al., 2016; Gevao et al., 2000*). Χιλιάδες ουσίες χρησιμοποιούνται ως φυτοφάρμακα. Η φορμαλδεΐδη (FA) για παράδειγμα είναι ένα απολυμαντικό, μυκητοκτόνο ή βακτηριοκτόνο, το οποίο χρησιμοποιείται συχνά για την επιφανειακή αποστείρωση των σπόρων των φυτών (*Tomlin, 2000; Yuan et al., 2015*). Στη γεωργία, η φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται συχνά ως διάλυμα 37-40% w/v στο νερό, γνωστό ως φορμαλίνη. Η φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται επίσης σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές λόγω της υψηλής δραστικότητας, της σταθερότητας, της καθαρότητας σε εμπορική μορφή και του χαμηλού κόστους (*Lotfy and Rashed, 2002*). Η φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται επίσης στη βιομηχανία υδατοκαλλιέργειας για την πρόληψη εξωτερικών παρασίτων και την απειλή

μυκητιασικών λοιμώξεων (Bills et al., 1977; Lalonde et al., 2015). Οι βιομηχανίες που παράγουν ή χρησιμοποιούν φορμαλδεΰδη παράγουν συνήθως λύματα που περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις της ένωσης αυτής, που κυμαίνονται από μερικά έως εκατοντάδες χιλιοστόγραμμα ανά λίτρο (Afkhani et al., 2011). Όλες αυτές οι εφαρμογές μπορούν να οδηγήσουν στην κυκλοφορία της φορμαλδεΰδης στο περιβάλλον. Επομένως, δεν προκαλεί έκπληξη το γεγονός ότι η φορμαλδεΰδη είναι η πιο κοινή αλδεΰδη στο περιβάλλον (Liteplo et al., 2002). Έχουν εντοπιστεί ίχνη φορμαλδεΰδης σε πολλά δείγματα νερού (Hill et al., 2009). Συγκεντρώσεις φορμαλδεΰδης έως 30  $\mu\text{g/L}$  έχουν επίσης ανιχνευθεί σε οξονοποιημένο πόσιμο νερό (Li et al., 2008). Λόγω της υψηλής διαλυτότητάς της, η φορμαλδεΰδη έχει επίσης βρεθεί στο φυσικό νερό της βροχής, στα σύννεφα, στην ομίχλη, στον ατμό και το έδαφος (Heimlich, 2008).

Η φορμαλδεΰδη είναι μια πολική, πτητική και εξαιρετικά δραστική οργανική ένωση με έντονη οσμή, με ανεπιθύμητες δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία (Yu et al., 2014). Η φορμαλδεΰδη ταξινομείται ως καρκινογόνα ουσία για τον ανθρώπινο οργανισμό και μπορεί να προκαλέσει ρινικό-φαρυγγικό καρκίνο και πιθανώς λευχαιμία (IARC, 2006). Η φορμαλδεΰδη είναι ιδιαίτερα τοξική για τα βακτήρια και άλλα παθογόνα (TURI, 2013). Η έκθεση σε φορμαλδεΰδη μπορεί επίσης να προκαλέσει βλάβη στο κεντρικό νευρικό σύστημα, στο αίμα, στο ανοσοποιητικό σύστημα και αναπτυξιακές διαταραχές, καθώς και τύφλωση και αναπνευστική νόσο (Afkhani et al., 2011). Σε γενικές γραμμές, λόγω των πιθανών αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία, η FA δεν είναι κατάλληλη για χρήση ως μυκητοκτόνο για τον έλεγχο των φυτικών ασθενειών (Yuan et al., 2015). Ως εκ τούτου, έχουν τεθεί πρότυπα για τον περιορισμό της έκθεσης του ανθρώπου και του κινδύνου για την υγεία. Ο Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US EPA 2006) έχει καθιερώσει μια μέγιστη ημερήσια αναφορά δόσης για τη φορμαλδεΰδη 0,2 mg/kg ανά ημέρα.

Η τύχη και η κινητικότητα των ρυπογόνων ουσιών στο υπέδαφος ελέγχονται κυρίως από διεργασίες ρόφησης. Τα αργιλικά ορυκτά, όπως ο καολινίτης, είναι σημαντικά συστατικά του εδάφους και συμβάλλουν στη μεταφορά ρύπων στο έδαφος και στα ιζήματα (Li et al., 2010; Liu et al., 2011; Behera et al., 2010; 2012; Wu et al., 2013; Chrysikopoulos et al., 2017). Ο καολινίτης είναι άφθονος σε πολλά γεωλογικά περιβάλλοντα κοντά στην επιφάνεια και είναι ιδιαίτερα ροφητικός λόγω του μικρού μεγέθους σωματιδίων, της μεγάλης επιφάνειας και των χημικά ενεργών επιφανειακών σημείων (Polati et al., 2006; Vasconcelos και Bunker 2007; Konduri and Fatehi, 2017). Τα κολλοειδή, συμπεριλαμβανομένων των αργιλικών ορυκτών, όπως ο καολινίτης, θα μπορούσαν να αλλάξουν την τύχη και την κινητικότητα πολλών τύπων ρύπων. Υπό ορισμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, τα κολλοειδή σωματίδια θα μπορούσαν να μεταφέρουν ροφημένους ρυπογόνους παράγοντες σε μεγάλες αποστάσεις στο υπόγειο περιβάλλον και να αποτελέσουν σημαντική απειλή για την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Η μεταφορά ρυπογόνων ουσιών μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά από τα κολλοειδή, όταν η διαδικασία ρόφησης είναι μη αναστρέψιμη και οι συγκεντρώσεις των κολλοειδών είναι υψηλές (National Research Council, 2003). Αρκετές πειραματικές έρευνες έχουν δείξει την αυξημένη μεταφορά ρυπογόνων ουσιών κατά τη συμμεταφορά ρυπογόνων και αιωρούμενων κολλοειδών (Grolimund et al., 1996; Karathanasis, 1999; de Jonge et al., 2004; Chen et al., 2015; Syngouna and Chrysikopoulos, 2015; 2016; Xing et al., 2015; Syngouna et al., 2017).

Η αλατότητα μπορεί να επηρεάσει τη ροφητική συμπεριφορά των ρυπαντών (Green-Ruiz, 2008; Chen et al., 2011; Zhang and Huang, 2011; Oh et al., 2016). Επιπρόσθετα, η αλατότητα μπορεί να επηρεάσει τη ρόφηση των ρύπων, αλλάζοντας την ηλεκτρική κατάσταση της επιφάνειας ρόφησης (Higgins and Luthy, 2006; Jeon et al., 2011). Η αλατότητα του εδάφους, που οφείλεται κυρίως σε ανθρώπινες δραστηριότητες, είναι μια από τις σημαντικότερες απειλές υποβάθμισης του εδάφους σε παράκτιες περιοχές (Daliakopoulos et al., 2016). Η αλατότητα των γεωργικών εκτάσεων προκαλείται κυρίως από τη συνεχή εφαρμογή των υδάτων άρδευσης με υψηλή περιεκτικότητα σε αλάτι (Geeson et al., 2002) και από τη χρήση λιπασμάτων (Moreira Barradas et al., 2014). Η αλατότητα του εδάφους μπορεί να προκαλέσει σοβαρές βλάβες στη δομή του εδάφους και μείωση της γονιμότητάς του. Οι υψηλές συγκεντρώσεις ορισμένων διαλυτών αλάτων μπορεί να είναι τοξικές για την ανάπτυξη των καλλιεργειών και μπορούν επίσης να εμποδίσουν τη ρόφηση άλλων ορυκτών θρεπτικών ουσιών (Geeson et al., 2002). Τα αποτελέσματα της αλατότητας είναι πιο σημαντικά στα αμμώδη εδάφη, επειδή έχουν φυσικά μεγαλύτερους πόρους που επιτρέπουν σχετικά πιο γρήγορη αποστράγγιση (Moreira Barradas et al., 2014).

Μια σειρά εργαστηριακών πειραμάτων ρόφησης διαλείποντος έργου και πειραμάτων στήλης διεξήχθησαν σε αυτή τη μελέτη για να προσδιοριστεί η επίδραση των διακυμάνσεων της αλατότητας στην τύχη και τη μεταφορά της φορμαλδεΐδης, που σχετίζεται με τυπικές περιπτώσεις διείσδυσης αλμυρού νερού, που συναντώνται συνήθως σε παράκτιες καλλιεργούμενες γεωργικές εκτάσεις. Από όσο γνωρίζουμε, καμία προηγούμενη μελέτη δεν εξέτασε τη ροφητική συμπεριφορά της φορμαλδεΐδης σε χαλαζιακή άμμο ή σε καολινίτη, υπό την επίδραση της αλατότητας, καθώς και τη συμπεριφορά μεταφοράς της φορμαλδεΐδης μέσω στηλών πληρωμένων με χαλαζιακή άμμο.

## 3.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 3.2.1 Φορμαλδεΐδη

Παρασκευάστηκε πυκνό διάλυμα 1000 mg/L φορμαλδεΐδης με προσθήκη 124  $\mu$ L διαλύματος FA 37% κ.β. (Sigma-Aldrich  $\geq 99\%$ ) σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL με πιπέτα εμβόλου και αραιώθηκε σε όγκο με δις αποσταγμένο-απιονισμένο νερό ( $ddH_2O$ ). Τα διαλύματα εργασίας παρασκευάστηκαν με αραιώση του πυκνού διαλύματος με  $ddH_2O$  και προσθήκη κατάλληλης ποσότητας NaCl. Τα τυπικά διαλύματα εργασίας αποθηκεύτηκαν πριν από τη χρήση σε σκοτεινό μέρος, στους 4°C (US EPA, 1996). Όλες οι πειραματικές διαδικασίες με τη φορμαλδεΐδη πραγματοποιήθηκαν σε απαγωγό.

Για την ανίχνευση της φορμαλδεΐδης είναι διαθέσιμες διάφορες μέθοδοι (Rivero and Toriwalla, 2004; Li et al., 2008; Kenessov et al., 2011; Shin and Lim, 2011). Οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους απαιτούν χημική αντίδραση της φορμαλδεΐδης με διάφορα αντιδραστήρια για να σχηματίσουν παράγωγα με χρώμα, τα οποία μπορούν να μετρηθούν φασματοφωτομετρικά (Jones et al., 1999; Michels, 2001; Tsai et al., 2003a; 2003b; Soman et

*al.*, 2008; Peng *et al.*, 2014). Οι πιο συνηθισμένοι παράγοντες παραγωγοποίησης είναι η δινιτροφαινυλϋδραζίνη (dinitrophenylhydrazine, DNPH) (Lehotay and Hromulakova, 1994; Jones *et al.*, 1999; Tsai *et al.*, 2003a; 2003b; Peng *et al.*, 2014; US EPA, 1996; 1998) και το αντιδραστήριο Nash (Nash, 1953). Σε αυτή τη μελέτη, η φορμαλδεΰδη αναλύθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Nash, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως και το χρώμα του προκύπτοντος συμπλόκου μετράται με φασματοσκοπία ορατή με υπεριώδη ακτινοβολία (Jones *et al.*, 1999; Kaszycki and Koloczek, 2000; Economou and Mihalopoulos, 2002; Eiroa *et al.*, 2004; Seyfioglu *et al.*, 2006; Zhen *et al.*, 2007; Chanarat and Benjakul, 2013).

Το αντιδραστήριο Nash παρασκευάστηκε διαλύοντας 15 g οξικού αμμωνίου, 0,3 ml οξικού οξέος και 0,2 ml ακετυλακετόνης σε ddH<sub>2</sub>O για να παραχθούν 100 mL διαλύματος αντιδραστηρίου, το οποίο αποθηκεύτηκε σε καφέ φιάλη. Το αντιδραστήριο Nash αναμίχθηκε με ίσο όγκο διαλύματος που περιέχει FA με μέγιστη συγκέντρωση 8 mg/L. Από την αντίδραση του αντιδραστηρίου Nash με τη φορμαλδεΰδη σχηματίστηκε η διακετυλο διϋδρολουτιδίνη (diacetyl dihydrolutidine, DDL), η οποία έχει κίτρινο χρώμα και αναλύθηκε φασματοφωτομετρικά στα 412 nm (Nash, 1953).

Παρασκευάστηκαν διάφορα τυποποιημένα διαλύματα φορμαλδεΰδης (8, 6, 4, 3, 2, 1 mg/L) με αραιώση κατάλληλων όγκων του πυκνού διαλύματος φορμαλδεΰδης (1000 mg/L). Για κάθε 5 mL διαλύματος φορμαλδεΰδης, προστέθηκαν 5 mL του αντιδραστηρίου Nash. Αυτά τα μίγματα χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων DDL σε διπλότυπα. Η απορρόφηση κάθε δείγματος μετρήθηκε χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο UV-Vis (Shimadzu, UV-1900), σε μήκος κύματος 412 nm. Τέλος, φτιάχτηκε μια καμπύλη βαθμονόμησης της απορρόφησης έναντι της συγκέντρωσης της φορμαλδεΰδης με γραμμική παλινδρόμηση.

### 3.2.2 Χαλαζιακή άμμος

Στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος, επειδή ο χαλαζίας είναι το πιο κοινό ορυκτό που βρίσκεται στην επιφάνεια της γης (Chrysikopoulos and Aravantinou, 2014). Η διάμετρος των κόκκων της χαλαζιακής άμμου που χρησιμοποιήθηκε ήταν της τάξης των 0,425–0,600 mm (κόσκινο αρ. 30/40), που ελήφθη με τις διαδικασίες που ανέφεραν οι Chrysikopoulos and Aravantinou (2014). Η χημική σύνθεση της χαλαζιακής άμμου ήταν: 96,2% SiO<sub>2</sub>, 1,75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,78% K<sub>2</sub>O, 0,46% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,15% Na<sub>2</sub>O, 0,11% CaO, 0,06% SO<sub>3</sub>, 0,03% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,02% BaO, 0,02% MgO, 0,01 % Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, και 0,28% απώλεια κατά την καύση, όπως αναφέρεται από τον κατασκευαστή (Filcom, Netherlands). Η χαλαζιακή άμμος καθαρίστηκε σύμφωνα με καθιερωμένες διαδικασίες (Chrysikopoulos and Aravantinou, 2012; Fountouli and Chrysikopoulos, 2018). Εν συντομία, η άμμος καθαρίστηκε με 0,1 M HNO<sub>3</sub> (70%) για μια περίοδο 3 ωρών, ξεπλύθηκε με ddH<sub>2</sub>O, εμποτίστηκε σε 0,1 M NaOH για 3 ώρες και στη συνέχεια ξεπλύθηκε ξανά με ddH<sub>2</sub>O. Τέλος, η άμμος ξηράνθηκε και αποστειρώθηκε στους 80 °C.

### 3.2.3 Καολινίτης

Η σκόνη καολινίτη (KGa-1b, καλά κρυσταλλωμένη καολίνη, από την Washington Country, Georgia), που αγοράστηκε από την Clay Minerals Society (Columbia, MO, USA), χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή ενός κολλοειδούς εναιωρήματος καολινίτη (Pruett and Webb, 1993). Σε αυτή τη μελέτη χρησιμοποιήθηκε μόνο το κλάσμα <2 μm καολινίτη, το οποίο διαχωρίστηκε με καθίζηση (Chrysikopoulos et al., 2017), και καθαρίστηκε ακολουθώντας διαδικασίες που περιγράφονται από τους Rong et al. (2008). Εν συντομία, 12,5 g KGa-1b αναμείχθηκαν με 50 mL δις απεσταγμένο απιονισμένο νερό (ddH<sub>2</sub>O) σε ένα ποτήρι ζέσεως 1 L. Προστέθηκε επαρκές (περίπου 5-10 mL) υπεροξείδιο του υδρογόνου (διάλυμα 30%), για να οξειδωθεί η οργανική ύλη, ενώ το pH ρυθμίστηκε στο 10 με 0,1 M NaOH. Το εναιώρημα αραιώθηκε σε 1 L και το κολλοειδές κλάσμα <2 μm διαχωρίστηκε με καθίζηση για χρονική περίοδο 1 ώρας. Το μέγεθος των κολλοειδών επιβεβαιώθηκε χρησιμοποιώντας αναλυτή ZetaSizer (Nano ZS90, Malvern). Το διαχωρισμένο κολλοειδές εναιώρημα κροκιδώθηκε με την προσθήκη ενός διαλύματος NaCl 1 M. Τα κολλοειδή σωματίδια πλύθηκαν με ddH<sub>2</sub>O και αιθανόλη και ξηράνθηκαν στους 60 °C. Η αρχική συγκέντρωση του KGa-1b,  $C_{KGa-1b}$  [M / L<sup>3</sup>], που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα παρτίδας ήταν  $C_{KGa-1b} = 100$  mg/L. Το ζήτα δυναμικό και η υδροδυναμική διάμετρος των αιωρούμενων σωματιδίων KGa-1b προσδιορίστηκαν να είναι 1,81 mV και 1833 nm, αντίστοιχα, με βάση τις τριπλές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με έναν αναλυτή ZetaSizer. Παρόλο που ενδέχεται να υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις στο ζήτα δυναμικό και στην υδροδυναμική διάμετρο των αιωρούμενων σωματιδίων KGa-1b, οι τιμές αυτές συμφωνούν γενικά με δημοσιευμένες τιμές (Yukselen and Kaya, 2013; Syngouna and Chrysikopoulos, 2013; Sun et al., 2016).

### 3.2.4 Πειράματα διαλείποντος έργου

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου στατικά και δυναμικά υπό ελεγχόμενες συνθήκες σε θερμοκρασία δωματίου, για να εξεταστεί η αλληλεπίδραση της φορμαλδεΐδης με χαλαζιακή άμμο ή με καολινίτη. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις φορμαλδεΐδης (3, 5 και 8 mg/L) καθώς και τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις αλάτων (0, 1, 2 και 3 g/L NaCl). Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις της FA στο εύρος 0,9-7,1 mg/L έχουν παρατηρηθεί σε περιβαλλοντικά συστήματα (Lalonde et al., 2015). Επιπλέον, το εύρος των συγκεντρώσεων NaCl που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη ήταν παρόμοιο με το εύρος που χρησιμοποιούσαν οι Oh et al. (2016). Όλα τα πειράματα διαλείποντος έργου πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινους βιδωτούς σωλήνες, Pyrex 20 ml (Fisher Scientific). Οι σωλήνες πλύθηκαν με σαπούνι, ξεπλύθηκαν με ddH<sub>2</sub>O, αποστειρώθηκαν σε αυτόκαυστο και ξηράνθηκαν στους 80°C για μια νύχτα. Για τα πειράματα διαλείποντος έργου, οι σωλήνες προσαρτήθηκαν σε περιστροφικό σωλήνα (rotator) (Selecta, Agitador orbit), ο οποίος λειτούργησε στα 12rpm, έτσι ώστε να αναμιχθεί η άμμος ή ο καολινίτης με το διάλυμα της FA με την κατάλληλη συγκέντρωση NaCl.

Για κάθε πείραμα με χαλαζιακή άμμο, χρησιμοποιήθηκαν 11 γυάλινοι σωλήνες. Οι γυάλινοι σωλήνες περιείχαν 14 mL διαλύματος φορμαλδεΐδης με την κατάλληλη συγκέντρωση NaCl και



14 g άμμου. Όλοι οι γυάλινοι σωλήνες γέμισαν ως την κορυφή. Ένας σωλήνας επιλέχθηκε για ανάλυση και αφαιρέθηκε τυχαία από τη σειρά στα διάφορα προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα. Αυτή η χρονική περίοδος 7 ημερών αποδείχθηκε ότι είναι επαρκής για να φτάσει το σύστημα FA-άμμος σε ισορροπία. Ομοίως, η ρόφηση της φορμαλδεΰδης στον καολινίτη πραγματοποιήθηκε με τη χρήση γυάλινων σωλήνων γεμάτων με 10 mL διαλύματος ρόφησης (100 mg/L καολινίτη) και 10 mL διαλύματος φορμαλδεΰδης με την κατάλληλη συγκέντρωση NaCl. Ένας σωλήνας επιλέχθηκε για ανάλυση και αφαιρέθηκε από τη σειρά τυχαία στα διάφορα προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα.

Από κάθε σωλήνα συλλέχθηκε ένα υγρό δείγμα που φυγοκεντρήθηκε στις 4000 στροφές ανά λεπτό για 15 λεπτά (Rotofix, 32A, Hettich), για να απομακρυνθούν τα σωματίδια άμμου ή καολινίτη. Έπειτα 5 mL του υπερκείμενου προστέθηκαν σε 5 mL αντιδραστηρίου Nash και το προκύπτον μείγμα αναλύθηκε με φασματοσκοπία ορατή με υπεριώδη ακτινοβολία.

### 3.2.5 Πειράματα στήλης

Τα πειράματα στήλης διεξήχθησαν για να διερευνηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του άλατος στη συμπεριφορά μεταφοράς της φορμαλδεΰδης σε μια στήλη πληρωμένη με χαλαζιακή άμμο. Η γυάλινη στήλη είχε μήκος 30 εκατοστά και εσωτερική διάμετρο 2,5 εκατοστά. Για κάθε πείραμα, η στήλη γεμίζονταν υγρή με χαλαζιακή άμμο υπό δόνηση, για να ελαχιστοποιηθεί τυχόν στρωματοποίηση. Η στήλη κορέστηκε με ddH<sub>2</sub>O κατακόρυφα, με ροή από το κάτω μέρος της στήλης για να αφαιρεθούν τυχόν θύλακες αέρα. Στη συνέχεια, η στήλη εφαρμόστηκε οριζόντια. Χρησιμοποιήθηκε περισταλτική αντλία για τον έλεγχο της ροής στη στήλη με σταθερή ροή 1 mL/min. Αρχικά, το ddH<sub>2</sub>O εισήχθη μέσα στη στήλη για περίπου 2 ώρες, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν προσμίξεις. Στη συνέχεια, τέσσερις όγκοι πόρων (Pore Volumes, PV) διαλύματος FA (2 mg/L) με την κατάλληλη συγκέντρωση NaCl εγχύθηκαν στη στήλη με τον ίδιο ρυθμό ροής και στη συνέχεια η στήλη ξεπλύθηκε με 3 PVs ddH<sub>2</sub>O. Οι εκροές από τη στήλη συλλέγονταν σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Σε κάθε ένα από τα συλλεχθέντα δείγματα της εκροής προστέθηκε ίσος όγκος αντιδραστηρίου Nash και τα προκύπτοντα μίγματα αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ορατή με υπεριώδη ακτινοβολία.

Τρεις ομάδες πειραμάτων μεταφοράς της φορμαλδεΰδης πραγματοποιήθηκαν με διαλύματα 0, 1 και 3 g/L NaCl και ρυθμό ροής  $Q = 1$  mL/min. Οι πειραματικές συνθήκες κάθε πειράματος στήλης παρατίθενται στον Πίνακα 3.3.

## 3.3 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

### 3.3.1 Ρόφηση

Η ρόφηση της φορμαλδεΰδης σε στερεά (χαλαζιακή άμμος ή καολινίτης) σε ισορροπία περιγράφεται επιτυχώς από ένα απλό γραμμικό ισοθερμικό μοντέλο:

$$C_{eq}^* = K_d C_{eq} \quad (1)$$

όπου  $C_{eq}$  [ $M_{FA}/L^3$ ] είναι η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης στην ισορροπία, σε μονάδες [ $mg\ FA / mL$ ],  $C_{eq}^*$  [ $M_{FA} / M_s$ ] είναι η συγκέντρωση της ροφημένης FA στο προσροφητικό μέσο σε ισορροπία, σε μονάδες [ $mg\ FA / g\ στερεών$ ], και  $K_d$  [ $L^3/M_p$ ] είναι ο συντελεστής κατανομής, σε μονάδες [ $mL/mg\ FA$ ]. Σημειώστε ότι το  $M_{FA}$  αντιπροσωπεύει τη μάζα της FA και  $M_s$  τη μάζα των στερεών (χαλαζιακή άμμος ή καολινίτης). Η συγκέντρωση ισορροπίας της φορμαλδεΐδης ροφημένη στη χαλαζιακή άμμο ή τον καολινίτη προσδιορίστηκε σε μονάδες [ $mg\ FA/g\ στερεών$ ] ως εξής:

$$C_{eq}^* = \frac{(C_0 - C_{eq})}{W} V \quad (2)$$

όπου  $C_0$  [ $M_{FA}/L^3$ ] είναι η αρχική συγκέντρωση της FA σε υγρή φάση, σε μονάδες [ $mg\ FA/L$ ],  $C_{eq}$  [ $M_{FA}/L^3$ ] είναι η συγκέντρωση FA σε υγρή φάση σε ισορροπία, σε μονάδες [ $mg\ FA/L$ ],  $V$  [ $L^3$ ] είναι ο όγκος του διαλύματος και  $W$  [ $M_s$ ] είναι η ξηρή μάζα του προσροφητικού μέσου, σε μονάδες [ $g\ στερεών$ ].

Τα δεδομένα κινητικής προσρόφησης προσαρμόστηκαν καλύτερα με ένα μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης (Tsai et al., 2003; Ho, 2006; Wu et al., 2013):

$$\frac{dC_t^*}{dt} = k_{p2} (C_{eq}^* - C_t^*)^2 \Rightarrow C_t^* = \frac{(C_{eq}^*)^2 k_{p2} t}{1 + C_{eq}^* k_{p2} t} \quad (3)$$

όπου  $t$  [ $t$ ] είναι ο χρόνος,  $C_t^*$  [ $M_{FA}/M_s$ ] είναι η συγκέντρωση της φορμαλδεΐδης που προσροφάται στο έδαφος τη στιγμή  $t$ , και  $k_{p2}$  [ $M_s/(M_{FA} \cdot t)$ ] είναι ο ρυθμός της σταθεράς του μοντέλου προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης. Πρέπει να σημειωθεί ότι το μοντέλο κινητικής ρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης έχει χρησιμοποιηθεί σε πολυάριθμες μελέτες ρόφησης περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011; Upadhyayula et al., 2009; Sotirelis and Chrysikopoulos, 2017), και χρησιμοποιείται για την περιγραφή φυσικοχημικών αλληλεπιδράσεων όπως ως χημειορρόφηση (Ho, 2006; Wu et al., 2013).

### 3.3.2 Μοντέλο μεταφοράς

Η μεταφορά της φορμαλδεΐδης μέσω μονοδιάστατων, ομοιογενών πορωδών μέσων ακολουθεί την παρακάτω μερική διαφορική εξίσωση (Sim and Chrysikopoulos, 1995):

$$\frac{\partial C_{FA}(t,x)}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_{FA}^*(t,x)}{\partial t} = -U \frac{\partial C_{FA}(t,x)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C_{FA}(t,x)}{\partial x^2} \quad (4)$$

όπου  $C_{FA}$  [ $M_{FA}/L^3$ ] και  $C_{FA}^*$  [ $M_{FA}/M_s$ ] είναι η συγκέντρωση υδατικής φάσης και η συγκέντρωση στερεάς φάσης της FA, αντίστοιχα,  $t$  [t] είναι χρόνος,  $x$  [L] είναι η καρτεσιανή συντεταγμένη,  $\rho_b$  [ $M_s/L^3$ ] είναι η ξηρή φαινόμενη πυκνότητα,  $\theta$  [-] είναι το πορώδες του πορώδους μέσου, το  $U$  [ $L / t$ ] είναι η διάμεση ταχύτητα και το  $D$  [ $L^2 / t$ ] είναι ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς. Ο δεύτερος όρος συσσώρευσης στην εξίσωση 4 μπορεί να περιγραφεί ως εξής (Sim and Chrysikopoulos, 1999):

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial C_{FA}^*(t, x)}{\partial t} = r_f C_{FA}(t, x) - r_r \frac{\rho_b}{\theta} C_{FA}^*(t, x) \quad (5)$$

όπου  $r_f$  [ $1/t$ ] είναι ο συντελεστής του ρυθμού ρόφησης της FA στη χαλαζιακή άμμο, και  $r_r$  [ $1/t$ ] είναι ο συντελεστής του ρυθμού εκρόφησης FA από τη χαλαζιακή άμμο.

Για μια ευρεία πηγή παλμού, οι κατάλληλες αρχικές και οριακές συνθήκες είναι:

$$C_{FA}(0, x) = 0 \quad (6)$$

$$-D \frac{\partial C_{FA}(t, 0)}{\partial x} + UC_{FA}(t, 0) = \begin{cases} UC_{FA(0)}, & t \leq t_p \\ 0, & t > t_p \end{cases} \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_{FA}(t, \infty)}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

όπου το  $C_{FA(0)}$  είναι η αρχική συγκέντρωση και το  $t_p$  είναι η διάρκεια του πηγής της διαλυμένης ουσίας. Η συνθήκη (6) αποδεικνύει ότι δεν υπάρχει αρχική συγκέντρωση FA εντός του πορώδους μέσου. Η οριακή συνθήκη της ροής (7) για μια έγχυση πηγής συνεπάγεται ασυνέχεια της συγκέντρωσης της φορμαλδεΐδης στην είσοδο και διατηρεί σταθερή τη μάζα (Chrysikopoulos et al., 1990). Η αναλυτική λύση στο μοντέλο μεταφοράς (4) και (5), υπό τους όρους (6) - (8) έχει αναπτυχθεί από τους Sim and Chrysikopoulos (1995).

Η ανάκτηση της μάζας ( $M_r$  [%]) της φορμαλδεΐδης που εισάγεται, ποσοτικοποιείται με την ακόλουθη εξίσωση (Chrysikopoulos and Katzourakis, 2015):

$$M_r = \frac{m_0}{M_{in}/U} \quad (9)$$

όπου  $m_0$  [ $t \cdot M_{FA}/L^3$ ] είναι η συνολική μάζα της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης και το  $M_{in}$  [ $M_{FA} / L^2$ ] είναι η μάζα που εισάγεται πάνω από το κενό τμήμα της επιφάνειας της διατομής

της στήλης. Οι διάφορες παράμετροι του μοντέλου έχουν εκτιμηθεί προσαρμόζοντας την αναλυτική λύση στα πειραματικά δεδομένα με το μη γραμμικό λογισμικό παλινδρόμησης ελάχιστων τετραγώνων ColloidFit (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2017).

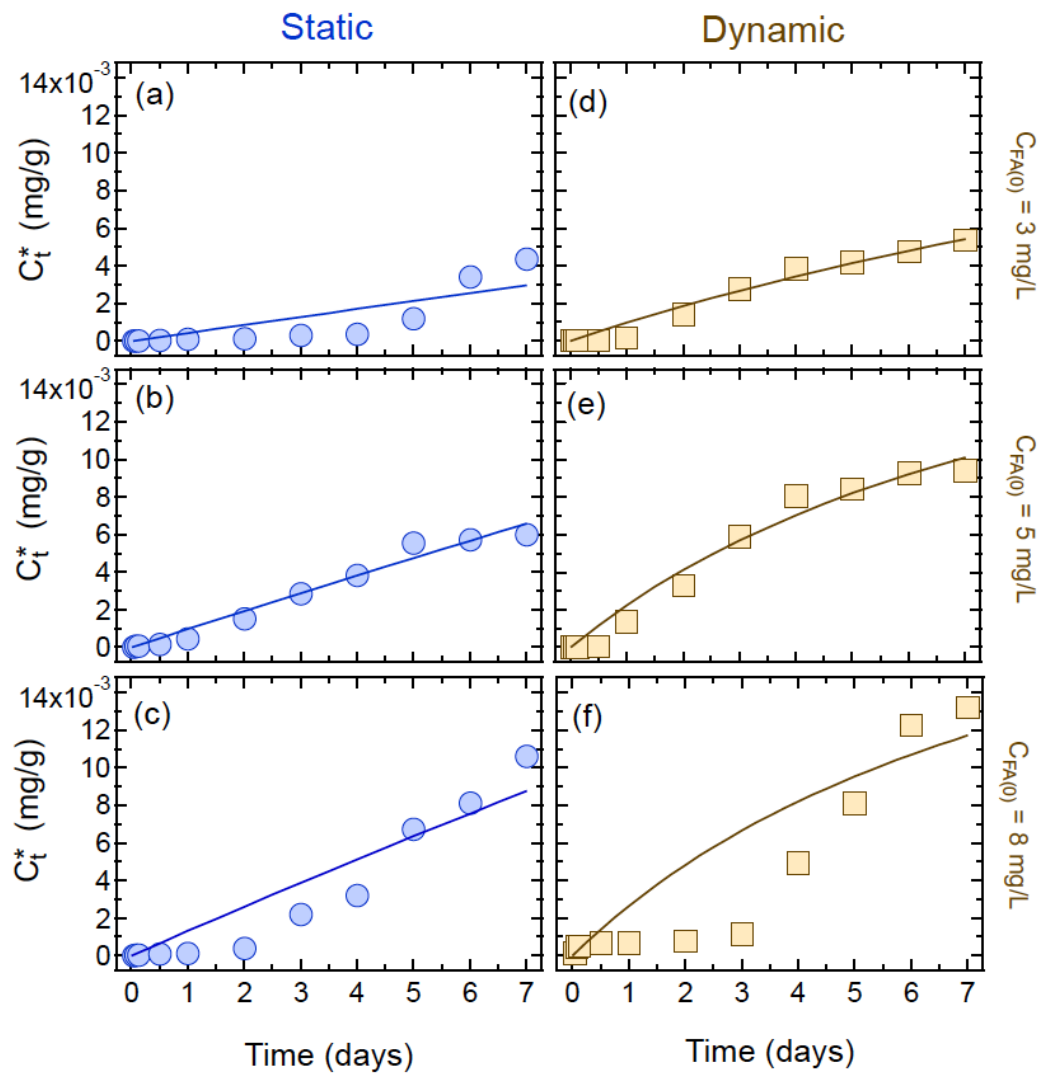
### 3.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα δεδομένα από τα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου ρόφησης της φορμαλδεΐδης σε χαλαζιακή άμμο στους 23°C με τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις της FA ( $C_{FA(0)} = 3, 5$  και 8 mg/L), υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες, παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 3.1. Επιπλέον, η επίδραση της αλατότητας στη ρόφηση της FA σε χαλαζιακή άμμο υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες διερευνήθηκε στους 23°C για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl (1, 2 και 3 g/L) και τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 3.2. Όλα τα κινητικά πειράματα ρόφησης της FA σε χαλαζιακή άμμο διεξήχθησαν σε χρονικό διάστημα 7 ημερών. Όλα τα κινητικά πειραματικά δεδομένα της ρόφησης της FA προσομοιάστηκαν με ένα μοντέλο ρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης (Εξ. 3), χρησιμοποιώντας το αυτόνομο λογισμικό προσαρμογής πολλαπλών χρήσεων ColloidFit (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2017). Το μοντέλο κινητικής ρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης χρησιμοποιείται για να περιγράψει φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις όπως η χημειορρόφηση (Ho, 2006; Wu et al., 2013), επειδή η ρόφηση της FA περιλαμβάνει χημική αντίδραση. Οι προσαρμοσμένες προσομοιώσεις του μοντέλου παρουσιάστηκαν μαζί με τα πειραματικά δεδομένα (βλ. Σχήματα 3.1 και 3.2) και οι αντίστοιχες τιμές των προσαρμοσμένων παραμέτρων παρατίθενται στον Πίνακα 3.1.

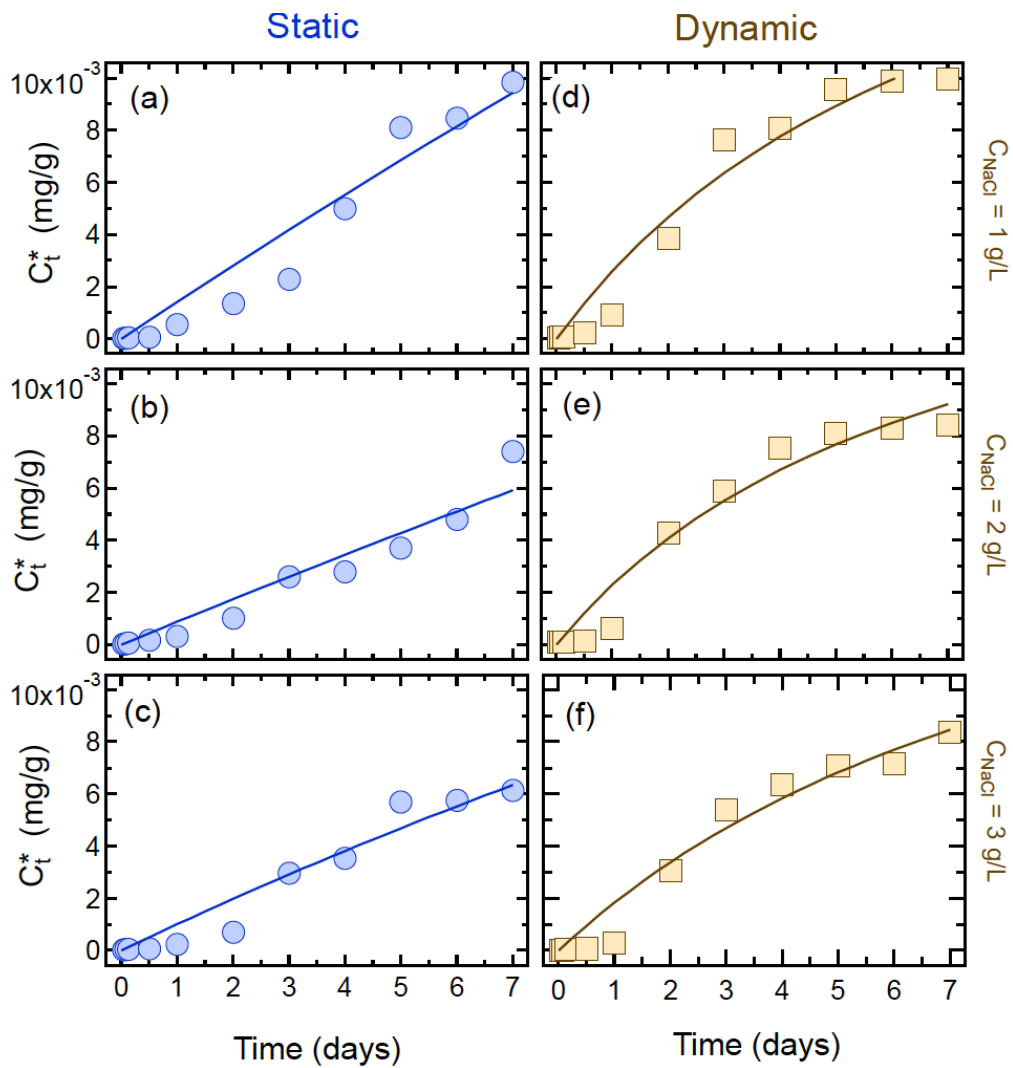
Πίνακας 3.1: Προσαρμοσμένες παράμετροι για την προσρόφηση της FA σε χαλαζιακή άμμο (κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης)

$C_{FA(0)}$ (mg/L)	$C_{NaCl}$ (mg/L)	$k_{p2}$ (g sand/ (mg FA·d)	$C_{eq}^*$ (mg FA/g sand)
Static			
2	1	0.165	0.053
2	2	0.049	0.135
2	3	0.358	0.054
3	0	0.054	0.090
5	0	0.046	0.147
8	0	0.056	0.154
Dynamic			
2	1	5.735	0.023
2	2	7.685	0.019
2	3	4.490	0.021
3	0	1.762	0.024
5	0	4.292	0.024
8	0	3.945	0.027

Τα κινητικά πειραματικά δεδομένα της ρόφησης (βλ. Σχήματα 3.1 και 3.2) δείχνουν ότι η ποσότητα της ροφημένης φορμαλδεΐδης στην χαλαζιακή άμμο αυξήθηκε προοδευτικά κατά τη διάρκεια της πειραματικής διάρκειας των 7 ημερών, πράγμα που σημαίνει ότι η φορμαλδεΐδη έφτασε σε ισορροπία σχετικά αργά. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο χρόνος επίτευξης ισορροπίας εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας, το μέγεθος των προσροφημένων σωματιδίων και ο βαθμός ανάδευσης (*Moore et al., 1981*). Παρόμοιες τάσεις παρουσιάστηκαν για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις της FA ( $C_{FA(0)}$ ) που εξετάστηκαν. Ωστόσο, όπως ήταν αναμενόμενο, η ποσότητα της μάζας της FA που ροφήθηκε στην χαλαζιακή άμμο αυξήθηκε με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης  $C_{FA(0)}$ . Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι ο ρυθμός ρόφησης της FA στη χαλαζιακή άμμο είναι ελαφρώς ταχύτερος στις δυναμικές συνθήκες από ό,τι στις στατικές συνθήκες και για τις τρεις συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν σε αυτή τη μελέτη, επειδή η ανάδευση αυξάνει την επαφή των προσροφητικών στερεών με το υγρό (*Syngouna and Chrysikopoulos, 2010*). Επιπλέον, είναι προφανές από το Σχήμα 3.2 ότι η ποσότητα της φορμαλδεΐδης που ροφήθηκε στη χαλαζιακή άμμο μειώθηκε ελαφρώς με την αύξηση της αλατότητας ή αντίστοιχα με την αύξηση της ιοντικής ισχύος. Αυτό οφείλεται πιθανώς στον αυξημένο ανταγωνισμό θετικών φορτισμένων ιόντων της φορμαλδεΐδης και ηλεκτρολυτικών κατιόντων στις θέσεις ρόφησης. Η παρατήρηση αυτή συνάδει με άλλες μελέτες ρόφησης οργανικών ουσιών στα εδάφη (*Laak et al., 2006*).

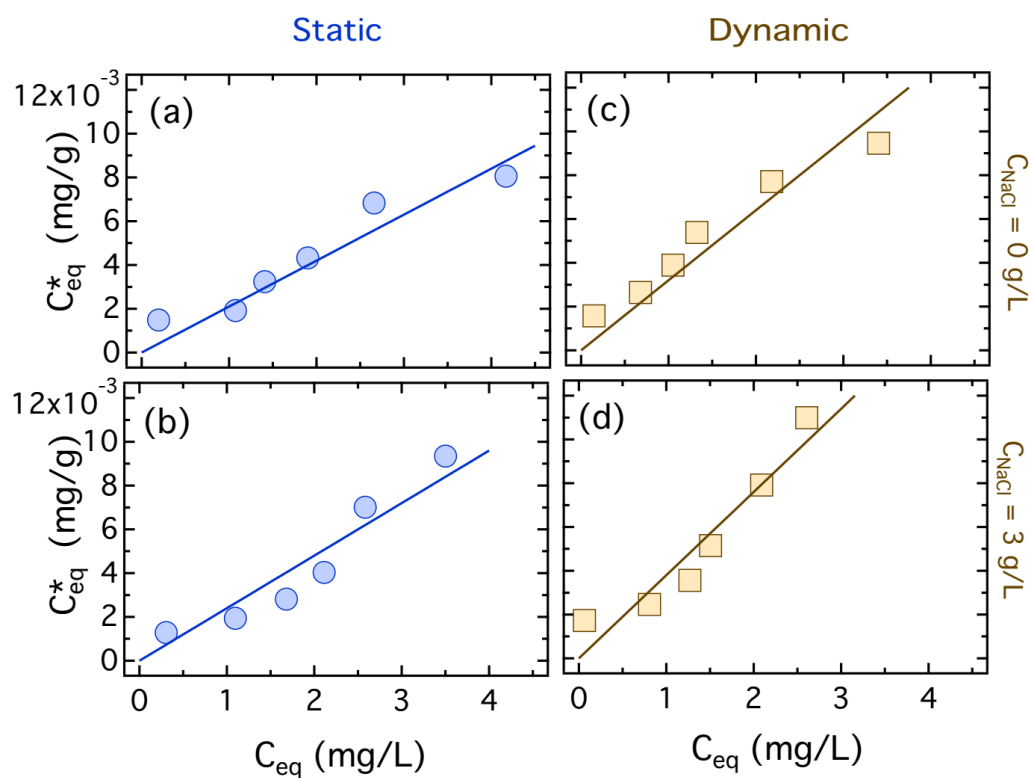


Σχήμα 3.1: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της FA στην κινητική προσρόφησης σε χαλαζιακή άμμο υπό: (a, b, c) στατικές συνθήκες και (d, e, f) δυναμικές συνθήκες. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις της FA: (a, b)  $C_{FA(0)} = 3 \text{ mg/L}$ , (c, d)  $C_{FA(0)} = 5 \text{ mg/L}$ , και (e, f)  $C_{FA(0)} = 8 \text{ mg/L}$ , στους  $23^\circ\text{C}$ .



Σχήμα 3.2: Επίδραση της αλατότητας στην κινητική προσρόφησης της FA ( $C_{FA(0)} = 2 \text{ mg/L}$ ) σε χαλαζιακή άμμο υπό: (a, b, c) στατικές συνθήκες και (d, e, f) δυναμικές συνθήκες. Τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl εξετάστηκαν: (a, b) 1 g/L, (c, d) 2 g/L, και (e, f) 3 g/L, στους  $23^\circ\text{C}$ .

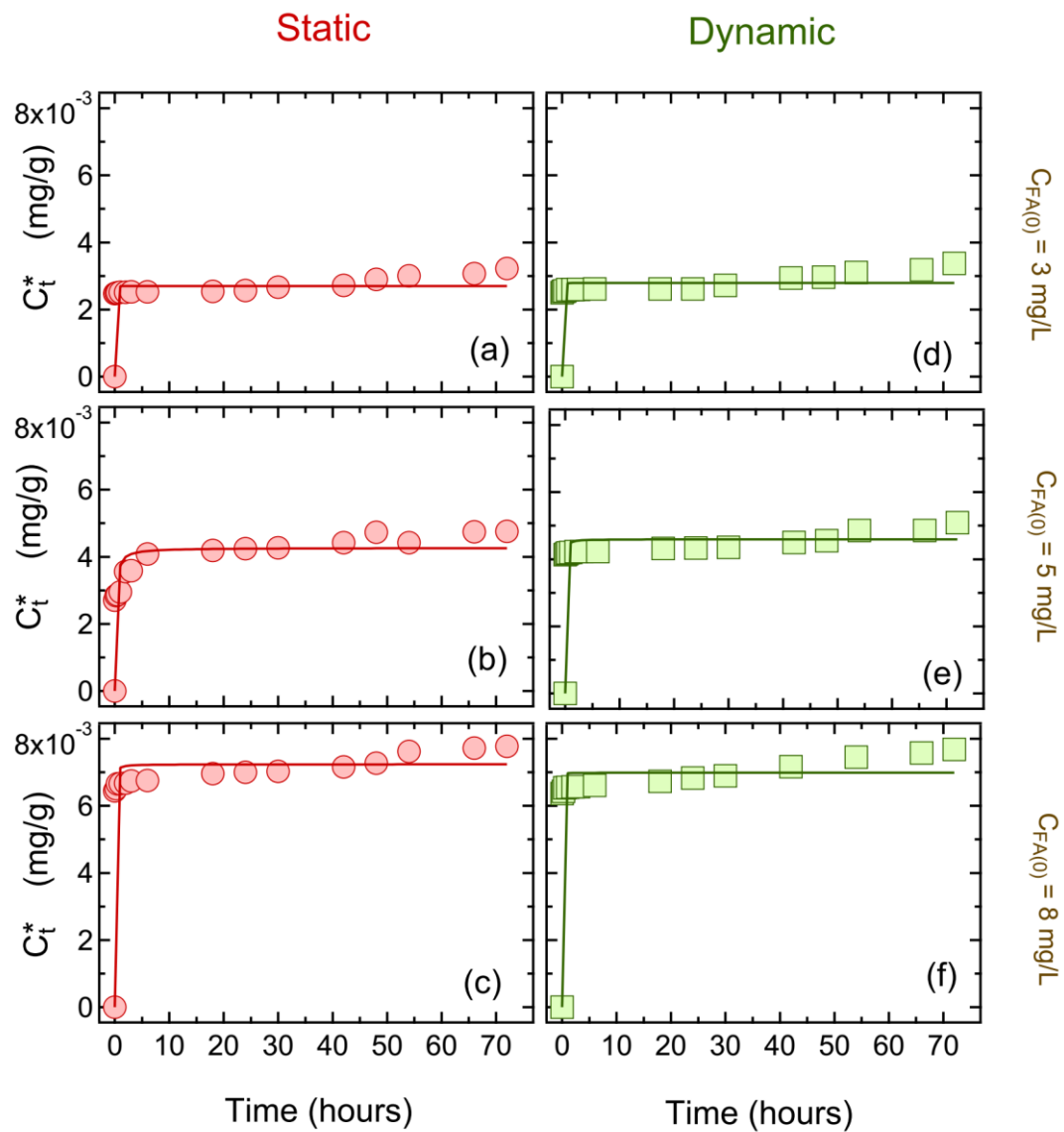
Τα δεδομένα από τα πειράματα ισορροπίας ρόφησης της φορμαλδεΰδης σε χαλαζιακή άμμο υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες με και χωρίς την παρουσία NaCl παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 3.3. Τα δεδομένα ισορροπίας ρόφησης προσαρμόστηκαν με ισοθερμικά μοντέλα, γραμμικά, Freundlich και Langmuir χρησιμοποιώντας το ColloidFit (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2017). Ωστόσο, τα δεδομένα προσαρμόστηκαν καλύτερα με τη γραμμική ισόθερμη (βλ. Σχήμα 3.3). Οι προσαρμοσμένες τιμές παραμέτρων μαζί με τους αντίστοιχους συντελεστές προσδιορισμού,  $R^2$ , που κυμαίνονταν μεταξύ 0,88 και 0,91, παρατίθενται στον Πίνακα 3.2. Με βάση τις τιμές  $K_d$  του Πίνακα 3.2 προκύπτει ότι η ρόφηση της φορμαλδεΰδης είναι υψηλότερη υπό δυναμικές από ότι υπό στατικές συνθήκες και η παρουσία του NaCl αύξησε πολύ ελαφρώς τη ρόφηση της φορμαλδεΰδης στη χαλαζιακή άμμο.



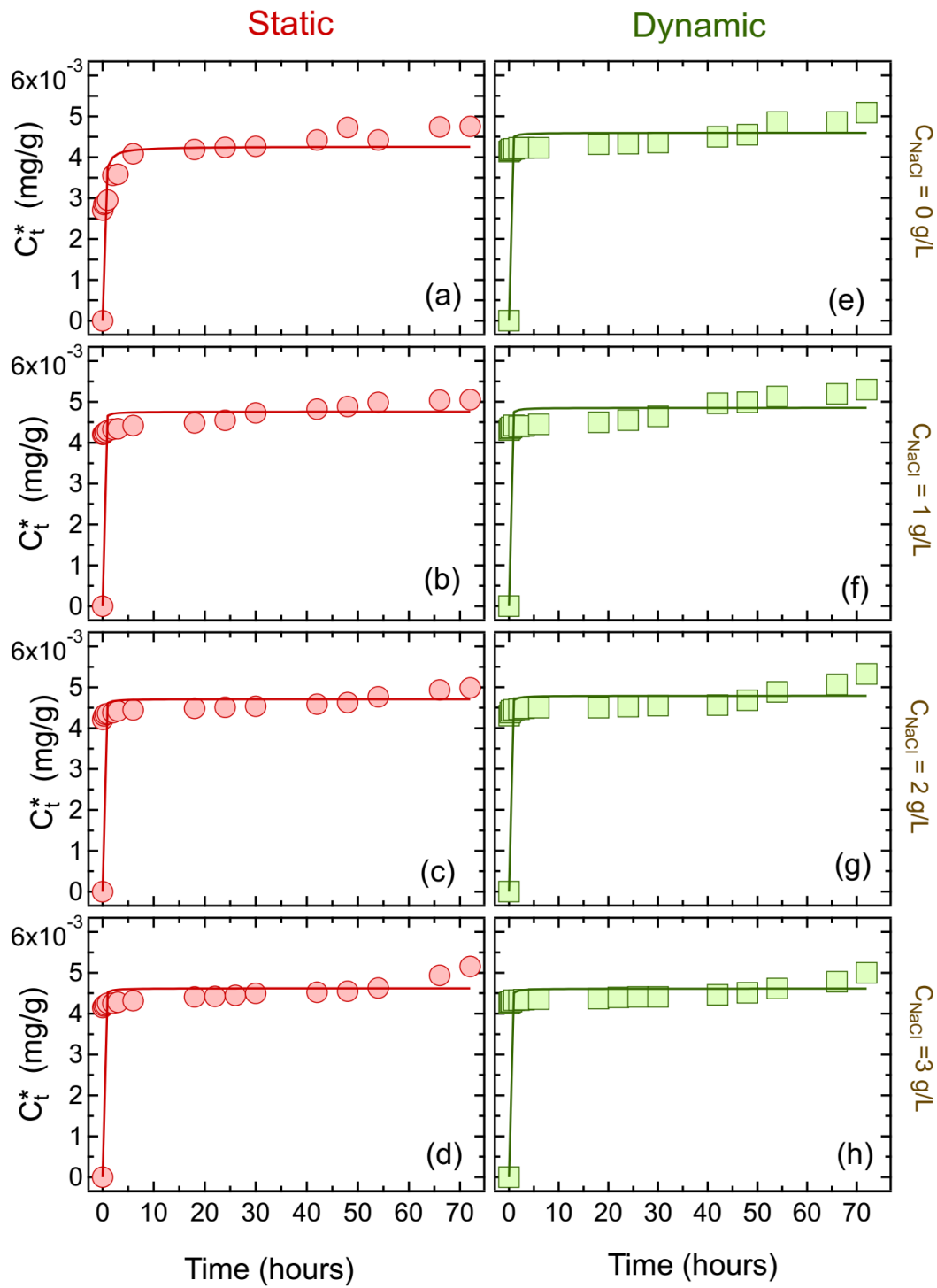
Σχήμα 3.3: Γραμμικές ισόθερμες προσρόφησης ισορροπίας υπό: (a, b) στατικές και (c, d) δυναμικές συνθήκες. Οι συγκεντρώσεις του NaCl που εξετάστηκαν ήταν: : (a, c)  $C_{NaCl} = 0 \text{ g/L}$ , (b, d)  $C_{NaCl} = 3 \text{ g/L}$ . Η κλίση κάθε στερεής γραμμής είναι ίση με  $K_d$ .



Τα δεδομένα από τα κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου της ρόφησης της φορμαλδεΐδης σε σωματίδια καολινίτη (KGa-1b) στους 23°C με τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις FA ( $C_{FA(0)} = 3, 5$  και  $8 \text{ mg / L}$ ), τόσο σε στατικές όσο και σε δυναμικές συνθήκες, παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 3.4, μαζί με τις προσαρμοσμένες προσομοιώσεις του μοντέλου. Επιπλέον, η επίδραση της αλατότητας στη ρόφηση της φορμαλδεΐδης ( $C_{FA(0)} = 5 \text{ mg/L}$ ) στα σωματίδια KGa-1b υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες διερευνήθηκε στους 23°C για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl (1, 2 και  $3 \text{ g/L}$ ), και τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 3.5, μαζί με τις προσομοιωμένες προβλέψεις του μοντέλου. Όλες οι προσομοιωμένες τιμές των παραμέτρων παρατίθενται στον Πίνακα 3.1. Η πειραματική διάρκεια όλων των πειραμάτων ρόφησης της φορμαλδεΐδης στον καολινίτη ήταν 72 ώρες (3 ημέρες). Από τα πειραματικά δεδομένα (βλ. Σχήματα 3.4, 3.5) προκύπτει ότι η προσρόφηση της φορμαλδεΐδης στα σωματίδια καολινίτη ήταν μια πολύ γρήγορη διαδικασία. Μια ταχεία αύξηση της προσρόφησης της φορμαλδεΐδης στον καολινίτη παρατηρήθηκε μέσα σε λίγα λεπτά. Αυτή η ισορροπία ταχείας προσρόφησης είναι σύμφωνη με προηγούμενες μελέτες (Yang *et al.*, 2016; Salman *et al.*, 2012). Όπως και στα πειράματα προσρόφησης της φορμαλδεΐδης στη χαλαζιακή άμμο, οι ποσότητες της FA που προσροφήθηκαν στον καολινίτη αυξήθηκαν με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης  $C_{FA(0)}$  (βλ. Σχήμα 3.4). Ωστόσο, αποδείχθηκε ότι η αλατότητα είχε πολύ μικρή επίδραση στην προσρόφηση της φορμαλδεΐδης στον καολινίτη (βλ. Σχήμα 3.5). Η ποσότητα της μάζας της φορμαλδεΐδης που προσροφήθηκε στον καολινίτη ήταν πρακτικά η ίδια για όλες τις συγκεντρώσεις άλατος,  $C_{NaCl}$  που χρησιμοποιήθηκαν.

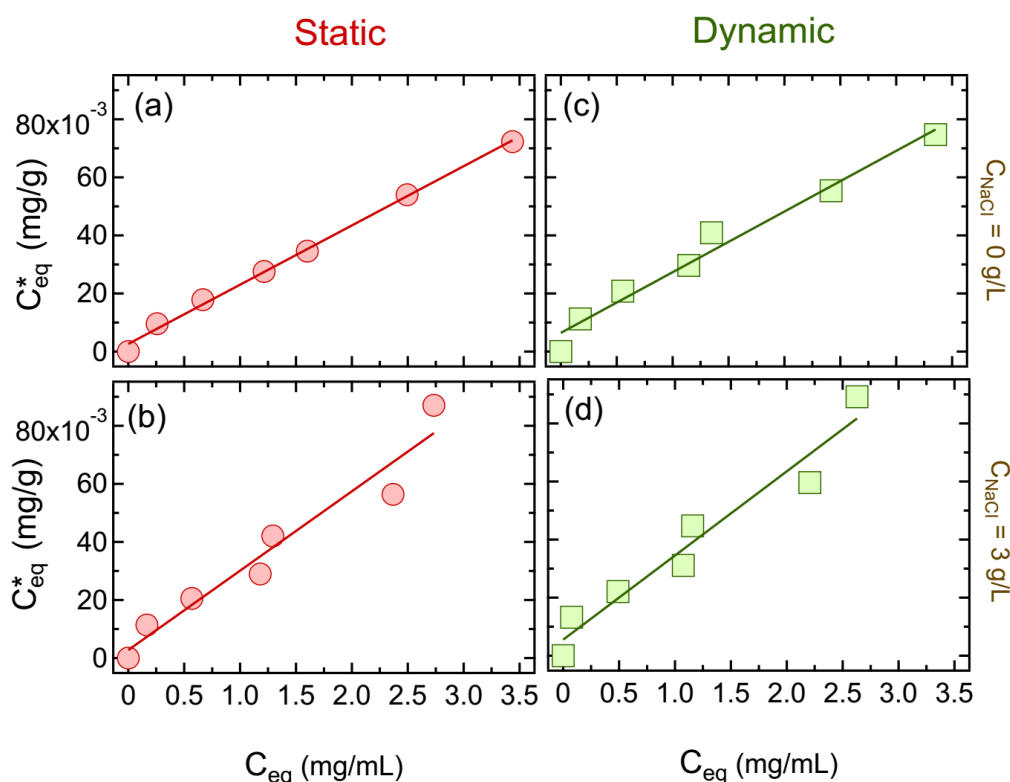


Σχήμα 3.4: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της FA στην κινητική προσρόφησης στα σωματίδια καολινίτη υπό: (a, b, c) στατικές συνθήκες και (d, e, f) δυναμικές συνθήκες. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις FA: (a, b)  $C_{FA(0)} = 3 \text{ mg/L}$ , (c, d)  $C_{FA(0)} = 5 \text{ mg/L}$ , και (e, f)  $C_{FA(0)} = 8 \text{ mg/L}$ , στους  $23^\circ\text{C}$ .



Σχήμα 3.5: Επίδραση της αλατότητας στην κινητική προσρόφησης της FA στα σωματίδια καολινίτη υπό: (a, b, c, d) στατικές συνθήκες και (e, f, g, h) δυναμικές συνθήκες. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl: (a, e)  $C_{NaCl} = 0 \text{ g/L}$ , (b, f)  $C_{NaCl} = 1 \text{ g/L}$ , (c, g)  $C_{NaCl} = 2 \text{ g/L}$  και (d, h)  $C_{NaCl} = 3 \text{ g/L}$ , στους  $23^\circ\text{C}$ .

Τα πειραματικά δεδομένα από τα πειράματα ισορροπίας της ρόφησης της φορμαλδεΐδης στον KGa-1b υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες με και χωρίς την παρουσία NaCl παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 3.6, μαζί με το προσομοιωμένο γραμμικό ισοθερμικό μοντέλο. Η γραμμική ισόθερμη παρείχε καλύτερη εφαρμογή από τα μοντέλα Freundlich και Langmuir. Οι προσομοιωμένες τιμές των παραμέτρων παρατίθενται στον Πίνακα 3.2. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές  $K_d$  για την προσρόφηση της FA στον KGa-1b ήταν πολύ μεγαλύτερες από τις τιμές του  $K_d$  για την προσρόφηση της FA στην χαλαζιακή άμμο (βλ. Πίνακα 3.2), αποτέλεσμα που δείχνει ότι ο καολινίτης είναι καλό προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση της φορμαλδεΐδης από υδατικά διαλύματα. Με βάση τις τιμές  $K_d$  του Πίνακα 3.2, συμπεραίνουμε ότι η προσρόφηση της FA είναι υψηλότερη υπό δυναμικές από τις στατικές συνθήκες και η παρουσία του NaCl αύξησε σημαντικά την προσρόφηση της FA στον KGa-1b. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Salman et al., 2012; Yang et al., 2016), υποδηλώνοντας ότι η ικανότητα προσρόφησης της φορμαλδεΐδης στον καολινίτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα μη επικίνδυνο μέσο αφαίρεσης της φορμαλδεΐδης από λύματα και βιομηχανικές εκροές, προκειμένου να αποφευχθούν δυνητικές αρνητικές επιπτώσεις στους υδροφορείς και στην ανθρώπινη υγεία.

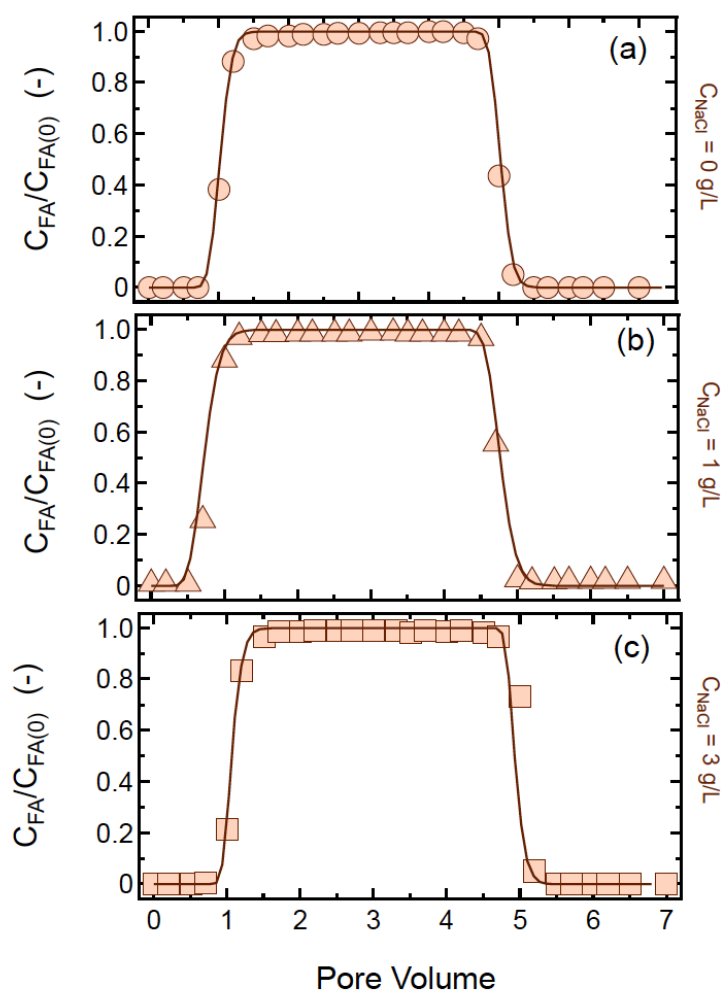


Σχήμα 3.6: Δεδομένα ισορροπίας προσρόφησης (ισόθερμες) υπό στατικές (a, b) και δυναμικές (c, d) συνθήκες με  $C_{NaCl} = 0$  g/L NaCl (a, b), και  $C_{NaCl} = 3$  g/L NaCl (c, d). Οι στερεές γραμμές είναι προσαρμοσμένες γραμμές με κλίση ίση με  $K_d$  ( $R^2$  στο εύρος 0,90 έως 0,99).

Πίνακας 3.2: Υπολογισμένες παράμετροι της ισορροπίας προσρόφησης της FA στη χαλαζιακή άμμο και τον καολινίτη (ισόθερμο γραμμικό μοντέλο).

Experimental Conditions			$K_d$ (L/mg)	$R^2$
		NaCl (mg/L)		
Quartz sand	Static	0	0.0021	0,90
	Dynamic	0	0.0032	0,88
	Static	3	0.0024	0,90
	Dynamic	3	0.0038	0,91
Kaolinite	Static	0	21.5	0.99
	Dynamic	0	23.7	0.92
	Static	3	28.7	0.92
	Dynamic	3	31.9	0.90

Τα δεδομένα από τα πειράματα ροής της φορμαλδεΰδης παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.7, μαζί με τις προβλέψεις του προσαρμοσμένου μοντέλου μεταφοράς. Οι κανονικοποιημένες καμπύλες σχεδιάστηκαν με τη μορφή κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων ( $C/C_0$ ) ως συνάρτηση των όγκων των πόρων. Οι παράμετροι  $D$ ,  $r_f$ , και  $r_r$  υπολογίστηκαν με την προσαρμογή της αναλυτικής λύσης στις πειραματικές κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις της φορμαλδεΰδης χρησιμοποιώντας τις τιμές  $\rho_b$ ,  $\theta$  και  $U$  και οι προσαρμοσμένες τιμές  $D$  παρατίθενται στον Πίνακα 3.3. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7, η συγκέντρωση της φορμαλδεΰδης μειώθηκε γρήγορα στο μηδέν, όταν οι στήλες ξεπλύθηκαν με  $ddH_2O$ . Επίσης, οι κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις εκροής της φορμαλδεΰδης και για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις αλάτων (0, 1, 3 g/L NaCl) σταθεροποιήθηκαν σε περίπου  $C_{FA}/C_{FA(0)} = 1.0$ , υποδηλώνοντας ότι ουσιαστικά δεν υπήρχε κατακράτηση της φορμαλδεΰδης από την χαλαζιακή άμμο. Η φορμαλδεΰδη για κάθε πείραμα μεταφοράς, που παρέμεινε στη στήλη, υπολογίστηκε με το ColloidFit (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2017) και οι αντίστοιχες μάζες ανάκτησης παρατίθενται στον Πίνακα 3.3. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των πειραμάτων διαλείποντος έργου της προσρόφησης της φορμαλδεΰδης σε χαλαζιακή άμμο που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη. Ως εκ τούτου, η φορμαλδεΰδη μπορεί να θεωρηθεί ως σχετικά κινητική σε συστήματα κορεσμένων στηλών αμμώδους εδάφους, τουλάχιστον υπό τις πειραματικές συνθήκες αυτής της μελέτης. Αξίζει να σημειωθεί ότι πολύ λίγη κατακράτηση της φορμαλδεΰδης πραγματοποιήθηκε από την καθαρισμένη (πλυμένη με οξύ) χαλαζιακή άμμο. Ενδεχομένως, οι επιφάνειες των κόκκων άμμου σε (οξικά) ιζήματα, οι οποίες συνήθως περιέχουν επικαλύψεις οξειδίων και αργιλικών ορυκτών, μπορεί να οδηγήσουν σε μεγαλύτερη κατακράτηση της φορμαλδεΰδης από ό, τι μετράται σε αυτή τη μελέτη.



Σχήμα 3.7: Πειραματικά δεδομένα (σύμβολα) συγκέντρωσης και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς της FA σε στήλη πληρωμένη με χαλαζιακή άμμο με την προσθήκη διαφόρων συγκεντρώσεων NaCl: (a)  $C_{NaCl} = 0$  g/L, (b)  $C_{NaCl} = 1$  g/L, και (c)  $C_{NaCl} = 3$  g/L.

Πίνακας 3.3: Παράμετροι για πειράματα μεταφοράς FA ( $Q = 1$  mL/min).

NaCl (g/L)	$\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\theta$ (-)	U (cm/min)	D (cm <sup>2</sup> /min)	$r_f$ (1/min)	$r_r$ (1/min)	$M_r$ (%)
0	1.79	0.37	0.54	0.128	0.0126	0.853	97.5
1	1.79	0.37	0.54	0.234	0.0718	0.818	97.9
3	1.78	0.39	0.53	0.162	0.0815	0.826	100

### 3.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης δείχνουν ότι η φορμαλδεΰδη προσροφήθηκε ασθενώς στην χαλαζιακή άμμο, ενώ προσροφήθηκε σημαντικά στα σωματίδια καολινίτη. Τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι η διαδικασία της ρόφησης περιελάμβανε μια χημική αντίδραση (χημειορρόφηση). Περισσότερη φορμαλδεΰδη ροφήθηκε στα σωματίδια χαλαζιακής άμμου και καολινίτη υπό δυναμικές συνθήκες παρά από ότι σε στατικές συνθήκες. Η αλατότητα (παρουσία NaCl) είχε ελάχιστη επίδραση στη ρόφηση της φορμαλδεΰδης επί της χαλαζιακής άμμου, αλλά κάπως πιο σημαντική επίδραση στη ρόφηση της φορμαλδεΰδης επί του καολινίτη (KGa-1b). Η ρόφηση ισορροπίας της φορμαλδεΰδης σε χαλαζιακή άμμο και καολινίτη, με και χωρίς την παρουσία NaCl, περιγράφηκε επαρκώς από μια γραμμική ισόθερμη. Η μετατόπιση της φορμαλδεΰδης σε κορεσμένες με νερό στήλες χαλαζιακής άμμου αποδείχθηκε ότι δεν επηρεάζεται από την αλατότητα. Ως εκ τούτου, η φορμαλδεΰδη θα μπορούσε να είναι σχετικά κινητική σε φυσικό έδαφος και ιζήματα και θα μπορούσε δυνητικά να μολύνει το υδάτινο περιβάλλον με πιθανές ανεπιθύμητες επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς και την ανθρώπινη υγεία. Σίγουρα, η αλληλεπίδραση της φορμαλδεΰδης με τη χαλαζιακή άμμο θα ήταν κάπως διαφορετική εάν η άμμος δεν καθαριζόταν. Τα αποτελέσματά μας πρότειναν ότι ο καολινίτης θα μπορούσε να είναι ένα πολλά υποσχόμενο προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση της φορμαλδεΰδης από υδατικά διαλύματα και βιομηχανικά λύματα.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. 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* 281, 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.052>
2. Behera S.K., Oh S.Y., Park H.S., (2010). Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: Effects of pH, ionic strength, and humic acid. *Journal of Hazardous Materials* 179, 684–691. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.056>
3. Behera S.K., Oh S.Y., Park H.S., (2012). Sorptive removal of ibuprofen from water using selected soil minerals and activated carbon. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 9, 85–94. <https://doi.org/10.1007/s13762-011-0020-8>
4. Bills T.D., Marking L.L., Chandler JH Jr. (1977). Formalin: Its toxicity to nontarget aquatic organisms, persistence, and counteraction. *U.S. Fish Wildl. Sero. Invest. Fish Control.* 73, 1–7.
5. Boesten J., (2016). Proposal for field-based definition of soil bound pesticide residues. *Science of the Total Environment* 544, 114–117. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.122>
6. Chanarat S., Benjakul S., (2013). Effect of formaldehyde on protein cross linking and gel forming ability of surimi from lizardfish induced by microbial transglutaminase. *Food Hydrocolloids* 30, 704–711. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.09.001>
7. Chen H., Gao B., Li H., Ma L.Q., (2011). Effects of pH and ionic strength on sulfamethoxazole and ciprofloxacin transport in saturated porous media. *J. Contam. Hydrol.* 126, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.06.002>
8. Chen H., Gao B., Yang L.Y., Ma L.Q., (2015). Montmorillonite enhanced ciprofloxacin transport in saturated porous media with sorbed ciprofloxacin showing antibiotic activity. *J. Contam Hydrol.* 173, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.11.010>
9. Chrysikopoulos C.V. and Aravantinou A.F., (2012). Virus inactivation in the presence of quartz sand under static and dynamic batch conditions at different temperatures. *J. Hazard. Mater.* 233–234, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.002>
10. Chrysikopoulos C.V., and Aravantinou A.F., (2014). Virus attachment onto quartz sand: Role of grain size and temperature. *J. Env. Chem. Eng.* 2, 796–801. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.025>
11. Chrysikopoulos C.V., and Katzourakis V.E., (2015). Colloid particle size-dependent dispersivity. *Water Resour. Res.* 51, 4668–4683. <https://doi.org/10.1002/2014WR016094>
12. Chrysikopoulos C.V., Roberts P.V., Kitanidis P.K., (1990). One-dimensional solute transport in porous media with partial well-to-well recirculation: application to field experiments. *Water Resour. Res.* 26(6), 1189–1195. <https://doi.org/10.1029/89WR03629>



13. Chrysikopoulos C.V., Sotirelis N.P., Kallithrakas-Kontos N.G.,(2017). Cotransport of Graphene Oxide Nanoparticles and Kaolinite Colloids in Porous Media. *Transport in Porous Media* 119, 181–204. <https://doi.org/10.1007/s11242-017-0879-z>
14. Daliakopoulos I.N., Tsanis I.K., Koutroulis A., Kourgialas N.N., Varouchakis A.E., Karatzas G.P., Ritsema C.J., (2016). The threat of soil salinity: A European scale review. *Sci. Total Environ.* 573, 727–739. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.177>
15. de Jonge L.W., Kjaergaard C., Moldrup P., (2004). Colloids and Colloid-Facilitated Transport of Contaminants in Soils: An Introduction. *Vadose Zone J.* 3, 321-325. <https://doi.org/10.2136/vzj2004.0321>
16. Economou C., Mihalopoulos N., (2002). Formaldehyde in the rainwater in the eastern Mediterranean: occurrence, deposition and contribution to organic carbon budget. *Atmospheric Environment* 36, 1337–1347. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00555-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00555-6)
17. Eiroa M., Kennes C., Veiga M.C., (2004). Formaldehyde biodegradation and its inhibitory effect on nitrification. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 499–504. <https://doi.org/10.1002/jctb.1011>
18. Fountouli T.V., Chrysikopoulos C.V., (2018). Adsorption and thermodynamics of pharmaceuticals, acyclovir and fluconazole, onto quartz sand under static and dynamic conditions. *Environ. Eng. Sci.* 35(9), 909–917. <https://doi.org/10.1089/ees.2017.0499>
19. Geeson N.A., Brandt C.J., Thornes J.B., (2002). Mediterranean Desertification: A Mosaic of Processes and Responses. John Wiley & Sons, Chichester, UK.
20. Gevao B., Semple K.T., Jones K.C., (2000). Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution* 108, 3–14. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00197-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00197-9)
21. Green-Ruiz C., (2008). Effect of salinity and temperature on the adsorption of Hg(II) from aqueous solutions by a Ca-montmorillonite. *Environ Technol.* 30(1), 63–68. <https://doi.org/10.1080/09593330802503859>
22. Grolimund D., Borkovec M., Barmettler K., Sticher H., (1996). Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: A laboratory column study. *Environ. Sci. Technol.* 30 (10), 3118-3123. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-71339-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-540-71339-5_1)
23. Heimlich J.E., (2008). Formaldehyde. The Invisible Environment Fact, Sheet Series, The Ohio State University, CDFS-198-08.
24. Lotfy H.R., Rashed I.G., (2002). A method for treating wastewater containing formaldehyde. *Water Res.* 36, 633– 637. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00255-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00255-X)
25. Higgins C.P., Luthy R.G., (2006). Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7251–7256. <https://doi.org/10.1021/es061000n>

26. Hill A.A., Lipert R.J., Fritz J.S., Porter M.D., (2009). A rapid, simple method for determining formaldehyde in drinking water using colorimetric-solid phase extraction. *Talanta* 77, 1405–1408. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.09.025>
27. Ho Y-S, (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mat.* 136(3), 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
28. IARC (2006). Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum. 88, 1–478.
29. Jeon J., Kannan K., Lim B.J., An K.G., Kim S.D., (2011). Effects of salinity and organic matter on the partitioning of perfluoroalkyl acid (PFAs) to clay particles. *J Environ Monit.* 13(6), 1803–1810. DOI <https://doi.org/10.1039/C0EM00791A>
30. Jones S.B., Terry C.M., Lister T.E., Johnson D.C., (1999). Determination of Submicromolar Concentrations of Formaldehyde by Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* 71(18), 4030–4033. <https://doi.org/10.1021/ac990266s>
31. Karathanasis A., (1999). Subsurface migration of copper and zinc mediated by soil colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 830–838. <https://doi.org/10.2136/sssaj1999.634830x>
32. Kaszycki P., and Koloczek H., (2000). Formaldehyde and methanol biodegradation with the methylotrophic yeast *Hansenula polymorpha* in a model wastewater system. *Microbiol. Res.* 154, 289–296. [https://doi.org/10.1016/S0944-5013\(00\)80002-6](https://doi.org/10.1016/S0944-5013(00)80002-6)
33. Katzourakis V.E., Chrysikopoulos C.V., (2017). Fitting the transport and attachment of dense biocolloids in one-dimensional porous media: ColloidFit. *Groundwater* 55 (2), 156–159. <https://doi.org/10.1111/gwat.12501>
34. Kaur P., Kaur P., Singh K., Kaur M., (2016). Adsorption and Desorption Characteristics of Pretilachlor in Three Soils of Punjab. *Water Air Soil Pollution* 227(10), 376. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3074-x>
35. Kenessov B., Sailaukhanuly Y., Koziel J.A., Carlsen L., Nauryzbayev M., (2011). GC-MS and GC-NPD Determination of Formaldehyde Dimethylhydrazone in Water Using SPME. *Chromatographia* 73, 123–128.
36. Konduri M.K.R., Fatehi P., (2017). Influence of pH and ionic strength on flocculation of clay suspensions with cationic xylan copolymer. *Colloids and Surfaces A* 530, 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.045>
37. Laak T.L., Gebbink W.A., Tolls J., (2006). The effect of pH and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazine, tylosin, and oxytetracycline to soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 24(4), 904–911. <https://doi.org/10.1897/05-232r.1>
38. Lalonde B.A., Ernst W., Garron C., (2015). Formaldehyde Concentration in Discharge from Land Based Aquaculture Facilities in Atlantic Canada. *Bull Environ Contam Toxicol* 94, 444–447. <https://doi.org/10.1007/s00128-015-1493-9>

39. Lehotay J., Hromulaková K., (1994). HPLC Determination of trace levels of aliphatic aldehydes C1 - C4 in river and tap water using on-line preconcentration. *Journal of Liquid Chromatography* 17(3), 579–588. <https://doi.org/10.1080/10826079408013161>
40. Li Q., Sritharathikhum P., Oshima M., Motomizu S., (2008). Development of novel detection reagent for simple and sensitive determination of trace amounts of formaldehyde and its application to flow injection spectrophotometric analysis. *Anal. Chim. Acta* 612, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.02.028>
41. Li Z., Schulz L., Ackley C, Fenske N (2010). Adsorption of tetracycline on kaolinite with pH-dependent surface charges. *Journal of Colloid and Interface Science* 351, 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.034>
42. Liu Y., Lu X., Wu F., Deng N., (2011.) Adsorption and photooxidation of pharmaceuticals and personal care products on clay minerals. *Reac Kinet Mech Cat.* 104, 61–73. <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0349-5>
43. Liteplo R.G., Beauchamp R., Meek M.E., (2002). Report by International Programme on Chemical Safety IPCS. Canadian Centre for Occupational Health and Safety (CCOHS).
44. Locke A.M., Gaston A.L., Zablotowicz M.R., (1997). Acifluorfen Sorption and Sorption Kinetics in Soil. *J. Agric. Food Chem.* 45(1), 286–293. <https://doi.org/10.1021/jf960240r>
45. Magga Z., Tzovolou D.N., Theodoropoulou M.A., Tsakiroglou C.D., (2012). Combining experimental techniques with non-linear numerical models to assess the sorption of pesticides on soils. *J Contam Hydrol.* 129–130, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.09.010>
46. Michels J.J., (2001). Improved measurement of formaldehyde in water-soluble polymers by high-performance liquid chromatography coupled with post-column reaction detection. *J Chromatogr A* 914, 123–129. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)01267-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)01267-X)
47. Moore R.S., Taylor D.H., Sturman L.S., Reddy M.M., Fuhs G.W., (1981). Poliovirus adsorption by 34 minerals and soils. *Appl. Environ. Microbiol.* 42, 963–975. <https://doi.org/10.1128/aem.42.6.963-975.1981>
48. Moreira Barradas J., Abdelfattah A., Matula S., Dolezal F., (2014). Effect of fertigation on soil salinization and aggregate stability. *J. Irrig. Drain. Eng.* 141, 05014010. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)IR.1943-4774.0000806](https://doi.org/10.1061/(ASCE)IR.1943-4774.0000806)
49. Nash T., (1953). The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochemical Journal* 55, 416–421. <https://doi.org/10.1042/bj0550416>
50. National Research Council, (2003). Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/10523>.

51. Oh S., Shin W.S., Kim H.T., (2016). Effects of pH, dissolved organic matter, and salinity on ibuprofen sorption on sediment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 22882–22889. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7503-6>
52. Peng B., Zhang J., Wu C., Li S., Li Y., Gao H., Lu R., Zhou W., (2014). Use of ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography to detect formaldehyde in air, water and soil samples. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 37(6), 815–828. <https://doi.org/10.1080/10826076.2012.758145>
53. Polati S., Angioi S., Gianotti V., Gosetti F., Gennaro M.C., (2006). Sorption of pesticides on kaolinite and montmorillonite as a function of hydrophilicity. *J Environ Sci Health B.* 41, 333–344. <https://doi.org/10.1080/03601230600591416>
54. Pruett R.J., Webb H.L., (1993). Sampling and analysis of KGa-1B well crystallized kaolin source clay. *Clays and Clay Minerals* 41(4), 514–519. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410411>
55. Rivero R.T., Topiwala V., (2004). Quantitative Determination of Formaldehyde in Cosmetics Using a Combined Solid-Phase Microextraction-Isotope Dilution Mass Spectrometry Method. *J. Chromatogr. A* 1029(1–2), 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.12.054>
56. Rong X., Huang Q., He X., Chen H., Cai P., Liang W., (2008). Interaction of *Pseudomonas putida* with kaolinite and montmorillonite: a combination study by equilibrium adsorption, ITC, SEM and FTIR. *Colloids Surf. B* 64, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.01.008>
57. Salman M., Athar M., Shafique U., Rehman R., Ameer S., Ali S. Z., Azeem M., (2012). Removal of formaldehyde from aqueous solution by adsorption on kaolin and bentonite: a comparative study. *Turkish J. Eng. Env. Sci* 36, 263–270. <https://doi.org/10.3906/muh-1109-8>
58. Seyfioglu R., Odabasi M., Cetin E., (2006). Wet and dry deposition of formaldehyde in Izmir, Turkey. *Science of the Total Environment* 366, 809–818. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.005>
59. Shin H., Lim H. (2011). Simple Determination of Formaldehyde in Fermented Foods by HS-SPME/GC-MS. *Int. J. Food Sci. & Tech.* 47(2), 350–356. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2011.02845.x>
60. Sim Y., and Chrysikopoulos C.V., (1995). Analytical models for one-dimensional virus transport in saturated porous media. *Water Resources Research* 31, 1429–1437. <https://doi.org/10.1029/95WR00199> (Correction, *Water Resour. Res.*, 32, 1473, 1996 <https://doi.org/10.1029/96WR00675>).
61. Sim Y., and Chrysikopoulos C.V., (1999). Analytical solutions for solute transport in saturated porous media with semi-infinite or finite thickness. *Advances in Water Resources* 22(5), 507–519. [https://doi.org/10.1016/S0309-1708\(98\)00027-X](https://doi.org/10.1016/S0309-1708(98)00027-X)

62. Sotirelis N.P., and Chrysikopoulos C.V., (2017). Heteroaggregation of graphene oxide nanoparticles and kaolinite colloids. *Sci. Total Environ.* 579, 736–744. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.034>
63. Soman A., Qiu Y., Chan Li Q., (2008). HPLC-UV method development and validation for the determination of low level formaldehyde in a drug substance. *J Chromatogr. Sci.* 46, 461–465. <https://doi.org/10.1093/chromsci/46.6.461>
64. Sun S., Weber-Shirk M., Lion W.L., (2016). Characterization of flocs and floc size distributions using image analysis. *Env. Eng. Sci.* 33, 25–34. <https://doi.org/10.1089/ees.2015.0311>
65. Syngouna V.I., and Chrysikopoulos C.V., (2010). Interaction between viruses and clays in static and dynamic batch systems. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4539–4544. <https://doi.org/10.1021/es100107a>
66. Syngouna V.I., and Chrysikopoulos C.V., (2013). Cotransport of clay colloids and viruses in water saturated porous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 416, 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.10.018>
67. Syngouna V.I., and Chrysikopoulos C.V., (2015). Experimental investigation of virus and clay particles cotransport in partially saturated columns packed with glass beads, *Journal of Colloid and Interface Science* 440, 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.066>
68. Syngouna V.I., and Chrysikopoulos C.V., (2016). Cotransport of clay colloids and viruses through water-saturated vertically oriented columns packed with glass beads: Gravity effects, *Science of the Total Environment* 545–546, 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.091>
69. Syngouna V.I., and Chrysikopoulos C.V., Kokkinos P., Tselepi M.A., Vantarakis A., (2017). Cotransport of human adenoviruses with clay colloids and TiO<sub>2</sub> nanoparticles in saturated porous media: Effect of flow velocity, *Science of the Total Environment* 598, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.082>
70. Tomlin CDS., (2000). The pesticide manual. Twelfth Edition. The British Crop Protection Council, UK.
71. Tsai C.F., Shiao H.W., Lee S.C., Chou S.S., (2003). Determination of low-molecule-weight aldehydes in packed drinking water by high performance liquid chromatography. *Journal of Food and Drug Analysis* 11(1), 46–52. <https://doi.org/10.38212/2224-6614.2734>
72. Tsai W.T., Lai C.W., Hsien K.J., (2003). The effects of pH and salinity on the kinetics of paraquat sorption on activated clay. *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 224, 99–105. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00258-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00258-9)
73. TURI (Toxics Use Reduction Institute), (2013) Formaldehyde Fact Sheet.

74. Upadhyayula V.K., Deng S., Smith G.B., Mitchell M.C., (2009). Adsorption of *Bacillus subtilis* on single-walled carbon nanotube aggregates, activated carbon and NanoCeram. *Water Res.* 43, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.027>
75. US EPA, (1996). Method 8315A, Revision 1, Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC).
76. US EPA, (1998). Method 1667, Revision A, Formaldehyde, isobutyraldehyde, and furfural by derivatization followed by high performance liquid chromatography.
77. US EPA, (2006). Edition of the drinking water standards and health advisories (EPA 822-R-06-013), Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington.
78. Vasconcelos F.I., Bunker A.B., (2007). Molecular Dynamics Modeling of Ion Adsorption to the Basal Surfaces of Kaolinite. *J. Phys. Chem. C* 11, 6753–6762. <https://doi.org/10.1021/jp065687>
79. Vasiliadou I.A., and Chrysikopoulos C.V., (2011). Cotransport of *Pseudomonas putida* and kaolinite particles through water saturated columns packed with glass beads. *Water Resour. Res.* 47(2), W02543. <https://doi.org/10.1029/2010WR009560>
80. Wu Q., Li Z., Hong H., (2013). Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite. *Applied Clay Science* 74, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.026>
81. Xing Y., Chen X., Zhuang J., Chen X., (2015). What happens when pharmaceuticals meet colloids. *Ecotoxicology* 10, 2100–2114. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1557-y>
82. Yang H., Sun X., Liu S.X., Liu J.L., Ren X.M., (2016). Low-Cost and Environmental-Friendly Kaolinite-Intercalated Hybrid Material Showing Fast Formaldehyde Adsorbing Behavior. *Chemistry Select* 1, 2181–2187. <https://doi.org/10.1002/slct.201600217>
83. Yu D., Song L., Wang W., Guo C., (2014). Isolation and characterization of formaldehyde-degrading fungi and its formaldehyde metabolism. *Environmental Science and Pollution Research* 21(9), 6016–6024. 1 <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2543-2>
84. Yuan H., Li G., Yang L., Yan X., Yang D., (2015). Development of melamine-formaldehyde resin microcapsules with low formaldehyde emission suited for seed treatment. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 128, 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.02.029>
85. Yukselen Y., Kaya A., (2003). Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions. *Water, Air, and Soil Pollution* 145, 155–168. <https://doi.org/10.1023/A:1023684213383>
86. Zhang J.Z., Huang X.L., (2011). Effect of temperature and salinity on phosphate sorption on marine sediments. *Environ Sci Technol.* 45(16), 6831–6837. <https://doi.org/10.1021/es200867p>

87. Zhen Y., Wang S., Xiao W., Yuan H., Xiao D., (2007). A fluorescent dosimeter for formaldehyde determination using the Nash reagent in silica gel beads. *Microchim. Acta* 159, 305–310. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0618-6>

# 4

## ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΗΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΨΗΣ ΣΕ ΑΚΟΡΕΣΤΑ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ

*T.V. Fountouli and C.V.Chrysikopoulos, Effect of clay colloid particles on formaldehyde transport in unsaturated porous media, Water, 12, 3541, doi:10.3390/w12123541, 2020.*



## 4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΑΡΓΙΛΙΚΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΣΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΗΣ ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ ΣΕ ΑΚΟΡΕΣΤΑ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μελέτη αυτή εξετάζει τις επιδράσεις δύο αντιπροσωπευτικών σωματιδίων αργίλου κολλοειδούς μεγέθους (καολινίτης, KGa-1b και μοντμοριλλονίτης, STx-1b) στη μεταφορά της φορμαλδεΐδης (formaldehyde, FA) σε ακόρεστα πορώδη μέσα. Η μεταφορά της φορμαλδεΐδης εξετάστηκε με και χωρίς την παρουσία σωματιδίων αργίλου υπό διάφορους ρυθμούς ροής και διάφορα επίπεδα κορεσμού σε στήλες πληρωμένες με χαλαζιακή άμμο, υπό ακόρεστες συνθήκες. Τα πειραματικά αποτελέσματα πρότειναν σαφώς ότι η παρουσία σωματιδίων αργίλου καθυστέρησε έως και ~23% τη μεταφορά της φορμαλδεΐδης σε ακόρεστες πληρωμένες στήλες. Οι υπολογισμοί ενέργειας αλληλεπίδρασης Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek (DLVO) έδειξαν ότι η μόνιμη κατακράτηση κολλοειδών αργίλου στη διεπιφάνεια αέρα-υγρού (air-water interface, AWI) και στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού (solid-water interface, SWI) ήταν αμελητέα, εκτός από το ζεύγος (STx-1b) –SWI. Τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι σημειώθηκε σημαντική κατακράτηση κολλοειδούς αργίλου στην ακόρεστη στήλη, ειδικά σε χαμηλούς ρυθμούς ροής. Αυτή η απόκλιση από τις προβλέψεις του DLVO μπορεί να εξηγηθεί από την ύπαρξη πρόσθετων μη-DLVO δυνάμεων (υδρόφοβες και τριχοειδείς δυνάμεις) που θα μπορούσαν να είναι πολύ ισχυρότερες από τις δυνάμεις του van der Waals και των δυνάμεων διπλού στρώματος. Η παρούσα μελέτη δείχνει τον σημαντικό ρόλο των κολλοειδών που λειτουργούν ως φορείς ρυπογόνων ουσιών.

### 4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα σωματίδια κολλοειδούς μεγέθους βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία στην ακόρεστη ζώνη και είναι ικανά να δεσμεύσουν μια ποικιλία ρυπογόνων ουσιών, οι οποίες με τη σειρά τους, είτε διευκολύνουν, είτε εμποδίζουν τη μεταφορά τους στο υπέδαφος. Τα σωματίδια κολλοειδών κινητοποιούνται συχνά στην ακόρεστη ζώνη κατά τη διάρκεια φαινομένων διήθησης, τα οποία ξεκινούν από βροχόπτωση, τήξη χιονιού ή άρδευση (Denonío *et al.*, 2004). Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητη η πλήρης κατανόηση του ρόλου των κολλοειδών στη μεταφορά ρυπογόνων ουσιών στην υπόγεια επιφάνεια.

Πολλές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη μεταφορά κολλοειδών και στη μεταφορά ρύπων, που διευκολύνονται από κολλοειδή σε πορώδη μέσα (Sen *et al.*, 2006; De Jonge *et al.*, 2004; Grolimund *et al.*, 1996; Roy *et al.*, 1997) παρουσία μετάλλων (Wikiniyadhanee *et al.*, 2015), φυτοφαρμάκων (Wu *et al.*, 2019; Shen *et al.*, 2015) και φαρμακευτικών προϊόντων (Xing *et al.*,

2015; Maskaoui et al., 2009; Chen et al., 2015). Ορισμένες μελέτες έχουν εξετάσει τη συμμεταφορά κολλοειδών με βιοκολλοειδή, πειραματικά (Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011; Syngouna and Chrysikopoulos, 2013; 2016; Syngouna et al., 2017) και αριθμητικά (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2014). Ωστόσο, η πλειοψηφία των μελετών μεταφοράς κολλοειδών επικεντρώνεται σε πλήρως κορεσμένα πορώδη μέσα (Molnar et al., 2015; Li et al., 2019). Σχετικά μικρή έρευνα έχει διεξαχθεί σχετικά με τη μεταφορά κολλοειδών παρουσία ρυπογόνων ουσιών υπό ακόρεστες συνθήκες (Knappenberger et al., 2014; Cheng et al., 2010; Syngouna and Chrysikopoulos, 2015; Sirivithayapakorn and Keller, 2003).

Σε ακόρεστα πορώδη μέσα, υπάρχουν τρεις φάσεις: στερεό, νερό και αέρας. Κατά συνέπεια, υπάρχουν πολυάριθμοι μηχανισμοί που μπορούν να συμβάλλουν στην κινητοποίηση των κολλοειδών. Ο βαθμός κορεσμού μπορεί να επηρεάσει την εξάπλωση των κολλοειδών (Ghanbarian-Alavijeh et al., 2012) και σημαντικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να συμβούν στις διεπιφάνειες στερεού-υγρού (SWI) και στις διεπιφάνειες αέρα-νερού (AWI) (Flurry and Aramrak, 2017).

Η ύπαρξη δύο διαφορετικών διεπιφανειών καθιστά τη μεταφορά κολλοειδών πιο περίπλοκη, διότι τα κολλοειδή μπορούν επίσης να συλληφθούν στη διεπιφάνεια αέρα-υγρού και να ακινητοποιηθούν με παρεμποδιζόμενη συγκράτηση της μεμβράνης (Wan and Tokunaga, 1997). Η σύλληψη κολλοειδών στη διεπιφάνεια αέρα-υγρού (AWI) είναι μια μη αντιστρέψιμη διαδικασία (Crist et al., 2005; Sim and Chrysikopoulos, 2000). Ωστόσο, η κινητοποίηση των κολλοειδών μπορεί να ενισχυθεί κατά την αποστράγγιση ή τις διακυμάνσεις του υδροφόρου ορίζοντα.

Ο καολινίτης και ο μοντμοριλλονίτης είναι κοινά αργιλο-πυριτικά ορυκτά αργίλου, τα οποία σε κολλοειδές μέγεθος ( $<2 \mu\text{m}$ ) είναι ιδιαίτερα κινητά στο υπέδαφος (Bauman et al., 2006). Αυτά τα κινητά κολλοειδή αργίλου έχουν μεγάλη επιφάνεια και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Έχουν ισχυρούς δεσμούς με μια ποικιλία ρυπογόνων ουσιών και συχνά χρησιμεύουν ως φορείς ρύπανσης στα υδρόβια συστήματα (Chen et al., 2015; Chotpantarat et al., 2018). Επιπλέον, η φορμαλδεΰδη (FA) απελευθερώνεται συχνά στα εδαφικά συστήματα προκειμένου να αδρανοποιήσει ή να καταστρέψει παθογόνα βακτήρια και μύκητες (Yuan et al., 2015). Η φορμαλδεΰδη μπορεί να θέσει σε κίνδυνο τη δημόσια υγεία εάν απελευθερωθεί στο περιβάλλον, επειδή είναι ρυπογόνο στοιχείο που προκαλεί ανησυχία για τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα και τις γεωργικές εκτάσεις. Η φορμαλδεΰδη έχει σχετικά ισχυρό δεσμό με τα κολλοειδή σωματίδια καολινίτη (Yuan et al., 2015).

Ο στόχος της παρούσας μελέτης ήταν να διερευνήσει την επίδραση του ρυθμού ροής και της περιεκτικότητας σε νερό στη μεταφορά της φορμαλδεΰδης και των κολλοειδών αργίλου (καολινίτης και μοντμοριλλονίτης) σε ακόρεστα αμμόδη μέσα. Οι μελέτες που διεξάγονται σε ακόρεστα εδάφη έχουν ιδιαίτερη σημασία, επειδή είναι πιο αντιπροσωπευτικές των φυσικών συνθηκών διήθησης. Επιπλέον, οι διαθέσιμες πληροφορίες για τη συμμεταφορά διαφόρων ρύπων σε ακόρεστα πορώδη μέσα είναι πολύ περιορισμένες. Από όσο γνωρίζουμε, η μεταφορά της φορμαλδεΰδης σε ακόρεστα πορώδη μέσα παρουσία κολλοειδών αργίλου δεν έχει ακόμη διερευνηθεί.

## 4.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 4.2.1 Φορμαλδεΰδη

Η FA ( $\geq 99\%$ ) που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη αγοράστηκε από τη Sigma-Aldrich. Παρασκευάστηκε διάλυμα αποθέματος (stock) φορμαλδεΰδης 1000 mg/L και φυλάχθηκε σε σκοτεινό θάλαμο στους 4°C. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με αραιώση του διαλύματος αποθέματος σε pH  $\sim 7$ . Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας τη φορμαλδεΰδη με αρχική συγκέντρωση  $C_0 = 2$  mg/L.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της φορμαλδεΰδης, χρησιμοποιήθηκε η χρωματομετρική μέθοδος Nash (Nash, 1953), η οποία έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε διάφορες μελέτες (Fountouli et al., 2019; Seyfioglu et al., 2006; Economou and Mihalopoulos, 2002). Εν συντομία, ένας όγκος διαλύματος που περιέχει φορμαλδεΰδη αναμιγνύεται με το αντιδραστήριο Nash σε μέγιστη συγκέντρωση 8 mg/L (1:1 ο/ο). Το αντιδραστήριο Nash αντιδρά με τη φορμαλδεΰδη και παράγει ένα προϊόν κίτρινου χρώματος, τη διακετυλ-διωδρολουτιδίνη (diacetyl dihydrolutidin, DDL). Το αποτέλεσμα που προκύπτει μετριέται στα 412 nm με φασματοφωτόμετρο UV-VIS (Shimadzu, UV-1900). Η προετοιμασία του αντιδραστηρίου Nash πραγματοποιήθηκε με προσθήκη 15 g οξικού αμμωνίου, 0,3 ml οξικού οξέος και 0,2 ml ακετυλακετόνης σε απεσταγμένο απιονισμένο νερό (ddH<sub>2</sub>O) προκειμένου να ληφθεί όγκος 100 ml διαλύματος αντιδραστηρίου. Στη συνέχεια το διάλυμα αποθηκεύεται σε σκούρο μπουκάλι. Για την παρασκευή όλων των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε υπερκάρθαρο νερό (Easypure II, Barstead, U.S.A, αντίσταση  $\sim 18,2$  MΩcm στους 25°C). Το όριο ανίχνευσης για αυτή τη χρωματομετρική μέθοδο ήταν 0,17 mM (Economou and Mihalopoulos, 2002). Όλα τα πειράματα με τη φορμαλδεΰδη πραγματοποιήθηκαν σε απαγωγό.

### 4.2.2 Χαλαζιακή άμμος και κολλοειδή

Οι στήλες πληρώθηκαν με χαλαζιακή άμμο. Η διάμετρος κόκκων της χαλαζιακής άμμου ήταν στην περιοχή 0,425-0,600 mm (κόσκινο αρ. 30/40). Τα οξείδια μετάλλων και τα ίχνη οργανικών ουσιών που υπάρχουν στην επιφάνεια της άμμου μπορεί να επηρεάσουν τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας της άμμου και να προωθήσουν την εναπόθεση κολλοειδών (Flurry and Aramrak, 2017). Για το πλύσιμο της άμμου χρησιμοποιήθηκε ένα διάλυμα που περιέχει 0,1 M HNO<sub>3</sub> (70%) και 0,1 M NaOH και στη συνέχεια ξεπλύθηκε καλά με ddH<sub>2</sub>O (Syngouna and Chrysikopoulos, 2011; Fountouli and Chrysikopoulos, 2018). Στη συνέχεια, η άμμος ξηράνθηκε στους 80 °C πριν από την αποθήκευση σε σφραγισμένο ποτήρι ζέσεως μέχρι τη χρήση.

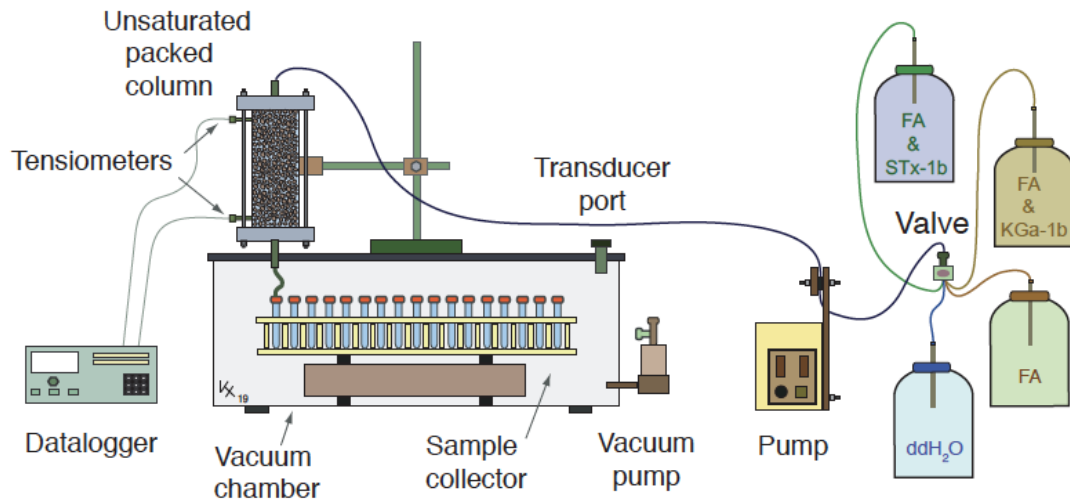
Τα κολλοειδή αργίλου, ο καολινίτης (KGa-1b, καλά κρυσταλλωμένος, από την Washington County, Georgia) και ο μοντμοριλλονίτης (STx-1b, πλούσιο σε Ca montmorillonite, λευκό, από την επαρχία Gonzales, Texas) αγοράστηκαν από την Clay Minerals Society (Columbia, MO, ΗΠΑ). Ο καολινίτης έχει ειδική επιφάνεια (SSA) 10,1 m<sup>2</sup>/g, σύμφωνα με τη μέθοδο Brunauer – Emmet – Teller (BET) και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) 2,0 meq/100 g. Ο μοντμοριλλονίτης έχει SSA και CEC 82,9 m<sup>2</sup>/g και 84,4 meq/100g αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκαν μόνο σωματίδια KGa-1b και STx-1b με μέγεθος <2 μm, τα οποία

διαχωρίστηκαν με καθίζηση (Chrysikopoulos *et al.*, 2017) και καθαρίστηκαν σύμφωνα με τους Rong *et al.* (2008). Συγκεκριμένα, μια ποσότητα 12,5 g πηλού αναμίχθηκε με 50 mL ddH<sub>2</sub>O σε ένα ποτήρι ζέσεως 1 L και στη συνέχεια προστέθηκαν 5-10 mL διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% για να οξειδωθεί η οργανική ύλη, ενώ προσαρμόστηκε το pH στο 10 με 0,1 M NaOH. Μετά από αραιώση του εναιωρήματος σε όγκο 1 L, το κλάσμα κολλοειδούς με μέγεθος <2 μm διαχωρίστηκε από τα μεγαλύτερα σωματίδια με καθίζηση (για 1 ώρα). Το διαχωρισμένο εναιώρημα κολλοειδών κροκιδώθηκε χρησιμοποιώντας διάλυμα NaCl 1 M. Τέλος, τα διαχωρισμένα κολλοειδή σωματίδια πλύθηκαν καλά χρησιμοποιώντας ddH<sub>2</sub>O και αιθανόλη και στη συνέχεια ξηράνθηκαν στους 60 °C.

Τα σωματίδια αργίλου επαναιωρήθηκαν σε ddH<sub>2</sub>O και προστέθηκαν κατάλληλες ποσότητες KGa-1b ή STx-1b. Τα εναιωρήματα στη συνέχεια εφαρμόστηκαν σε υπερήχους (37 kHz) για 15 λεπτά σε δοχείο υπερήχων (Elmasonic S 30/(H), Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Γερμανία) για να αποφευχθεί η συσσωμάτωση. Η αρχική συγκέντρωση των δύο αργίλων (100 mg/L) ήταν εντός του εύρους των συγκεντρώσεων κολλοειδών που μετρώνται στην ακόρεστη ζώνη (Xu *et al.*, 2016; El-Farhan *et al.*, 2000). Τα εναιωρήματα που προέκυψαν για όλα τα πειράματα είχαν pH 6,85 ± 0,05. Ένας αναλυτής ZetaSizer (Nano ZS90, Malvern Instruments) χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του ζήτα δυναμικού και της υδροδυναμικής διαμέτρου των αιωρούμενων αργιλικών κολλοειδών, που ήταν -32.7 ± 2.6 mV και 1141 nm για τα σωματίδια του KGa-1b, και -25.6 ± 4.6 mV και 1173 nm για τα σωματίδια του STx-1b, αντίστοιχα. Όλες οι μετρήσεις λήφθηκαν εις τριπλούν. Η οπτική πυκνότητα των κολλοειδών μετρήθηκε στα 280 nm χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο UV-vis (UV-1900, Shimadzu).

#### 4.2.3 Πειράματα ακόρεστης στήλης

Για τα πειράματα στήλης χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικές στήλες πλεξιγκλάς μήκους 15,2 cm και εσωτερικής διαμέτρου 2,6 cm. Σε αυτή τη μελέτη (βλ. Σχήμα 4.1), η λειτουργία της ακόρεστης στήλης που χρησιμοποιήθηκε ήταν παρόμοια με αυτήν που χρησιμοποιούσαν οι Anders και Chrysikopoulos (2009), και Mitropoulou *et al.* (2013). Η στήλη συσκευάστηκε με προσθήκη χαλαζιακής άμμου σε μικρές προσαυξήσεις με ήπιες δονήσεις της στήλης χρησιμοποιώντας γουδοχέρι, προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός διαστρωμάτωσης (Lewis and Sjöstrom, 2010). Για να διασφαλιστεί ότι η συσκευασμένη στήλη ήταν πλήρως κορεσμένη χωρίς παγιδευμένες φυσαλίδες αέρα, αρκετοί όγκοι πόρων ddH<sub>2</sub>O πέρασαν από τον πυθμένα στην κορυφή της στήλης με ροή 1 mL/min. Η πυκνότητα και το πορώδες κάθε στήλης υπολογίστηκαν βαρυμετρικά.



Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.

Επειδή το δυναμικό πίεσης σε ακόρεστα εδάφη είναι πάντα αρνητικό, εφαρμόστηκε μια σταθερή αναρρόφηση στο κάτω μέρος της στήλης προκειμένου να εξαχθεί το υγρό των πόρων και να επιτευχθούν ακόρεστες συνθήκες. Επομένως, η συσκευασμένη στήλη εδάφους τοποθετήθηκε στην κορυφή ενός θαλάμου κενού, έτσι ώστε η έξοδος της κάτω στήλης να τοποθετείται σφικτά στην κωνική οπή της πλάκας κάλυψης (Soil Measurement Systems, Tucson, AZ). Ο συλλέκτης δειγμάτων τοποθετήθηκε μέσα στο θάλαμο κενού, έτσι ώστε η εκροή της στήλης να στάζει απευθείας στον δοκιμαστικό σωλήνα που χρειάζεται να γεμίσει. Το κενό στο θάλαμο ρυθμίστηκε χρησιμοποιώντας έναν ρυθμιστή πίεσης, ο οποίος παρακολουθήθηκε με ένα χειροκίνητο тенσιόμετρο προσαρτημένο στη θύρα тенσιόμετρου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό διαφορά πίεσης περίπου 5 kPa. Το διάλυμα εισόδου εφαρμόστηκε στο πάνω μέρος της στήλης, χρησιμοποιώντας μια αντλία σύριγγας. Η στήλη εξισορροπήθηκε με αρκετούς όγκους πόρων ddH<sub>2</sub>O προκειμένου να επιτευχθεί ροή σταθερής κατάστασης μέσω της στήλης. Ακολούθησαν ~ 6 όγκοι πόρων ενός πειραματικού διαλύματος που περιείχε φορμαλδεΰδη ή φορμαλδεΰδη με κολλοειδή. Τέλος, η στήλη ξεπλύθηκε με 2 όγκους πόρων με ddH<sub>2</sub>O. Η εκροή (9 mL) συλλεγόταν σε γυάλινους σωλήνες των 10 mL σε τακτά χρονικά διαστήματα.

Δύο тенσιόμετρα στα 2,5 και 7,5 cm εφαρμόστηκαν από την άνω επιφάνεια της άμμου για τη μέτρηση του υδατικού δυναμικού της συσκευασμένης στήλης. Τα πειραματικά δεδομένα για το δυναμικό του νερού αποκτήθηκαν σε πραγματικό χρόνο από τα тенσιόμετρα με ένα καταγραφικό δεδομένων CR800 (Campbell Scientific, Inc., Logan, UT). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου ~23 °C, και όλες οι πρόσθετες πειραματικές συνθήκες παρατίθενται στον Πίνακα 4.1.

Να σημειώσουμε ότι η περιεκτικότητα σε νερό σε κάθε συσκευασμένη στήλη προσαρμόστηκε τροποποιώντας την πίεση του θαλάμου κενού και τη ροή εισόδου. Ο επιθυμητός βαθμός κορεσμού επιτεύχθηκε με την αποστράγγιση της αρχικά κορεσμένης στήλης και με την αλλαγή της ροής εισόδου στην υδραυλική αγωγιμότητα που αντιστοιχεί σε καθορισμένο κορεσμό. Στο

κάτω μέρος της στήλης, η κεφαλή πίεσης μειώθηκε αργά έως ότου παρατηρήθηκαν πρακτικά ίσες μετρήσεις στα δύο τενσιόμετρα.

Τα πειράματα μεταφοράς στήλης πραγματοποιήθηκαν σε τέσσερις διαφορετικές παροχές (1, 1,5, 2 και 3 mL/min), με αποτέλεσμα τέσσερα διαφορετικά επίπεδα κορεσμού νερού (~ 40, 50, 60, 70%, αντίστοιχα). Η ογκομετρική περιεκτικότητα σε νερό ( $\theta_m$ ) και ο βαθμός κορεσμού ( $S_w$ ) υπολογίστηκαν βαρυμετρικά μετρώντας το βάρος της ξηρής και υγρής στήλης (στην αρχή και στο τέλος του πειράματος) και παρατίθενται στον Πίνακα 4.1. Η ογκομετρική περιεκτικότητα σε νερό ορίζεται ως ο όγκος του υγρού προς τον πορώδη μέσο όγκο ( $L^3/L^3$ ) και ο βαθμός κορεσμού μετριέται ως ο λόγος της ογκομετρικής περιεκτικότητας σε νερό προς το πορώδες ( $S_w = \theta_m/\theta$ ).

Για κάθε περιεκτικότητα σε νερό, διεξήχθη ένα πείραμα ιχνηθέτη με παρόμοιο τρόπο με τα πειράματα μεταφοράς φορμαλδεΰδης ή κολλοειδών - φορμαλδεΰδης. Χρησιμοποιήθηκε χλωριούχο ανιόν, με τη μορφή 5 mM χλωριούχου νατρίου (NaCl) ως διαλυτός ιχνηθέτης (Chrysikopoulos, 1993). Η συγκέντρωση του χλωριδίου μετρήθηκε με ιοντική χρωματογραφία (761 Compact IC, Metrohm, με στήλη διαχωρισμού Metrosep A Supp 4 – 250x4,0 mm). Οι πειραματικές συνθήκες ανίχνευσης παρατίθενται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Πειραματικές συνθήκες και αποτελέσματα<sup>†</sup>

Experiment	Flow rate (mL/min)	$S_w$ (%)	$\theta_m$ (-)	$\theta$ (-)	U (cm/min)	$M_r$ (%)	$M_{1(i)}/M_{1(tr)}$ (-)	$a_{exp}$ (-)	$(C/C_0)_{max}$ (-)
FA	1	41.9	0.18	0.43	0.44	84.2	0.95	–	0.97
FA	1.5	50.0	0.22	0.44	0.65	89.0	1.04	–	0.98
FA	2	61.4	0.28	0.45	0.84	91.3	1.06	–	0.99
FA	3	70.7	0.31	0.44	1.29	85.9	1.02	–	1.00
FA-(KGa-1b)	1	40.9	0.18	0.44	0.43	67.6 – 44.3	(0.76) – (0.50)	0.129	(0.75)– (0.59)
FA-(KGa-1b)	1.5	52.4	0.23	0.43	0.66	62.6 – 66.8	(0.74) – (0.79)	0.021	(0.73)– (0.94)
FA-(KGa-1b)	2	59.0	0.25	0.42	0.89	64.7 – 64.1	(0.76) – (0.75)	0.065	(0.78)– (0.84)
FA-(KGa-1b)	3	70.0	0.30	0.43	1.31	72.4 – 82.8	(0.86) – (0.98)	0.009	(0.85)– (0.98)

FA–(ST <sub>x</sub> -1b)	1	40.7	0.17	0.41	0.46	74.8 – 68.5	(0.85) – (0.77)	0.039	(0.88) – (0.84)
FA–(ST <sub>x</sub> -1b)	1.5	50.1	0.21	0.41	0.68	69.7 – 74.1	(0.82) – (0.87)	0.035	(0.85)– (0.89)
FA–(ST <sub>x</sub> -1b)	2	59.9	0.24	0.41	0.93	78.7 – 71.3	(0.92)– (0.83)	0.044	(0.94)– (0.89)
FA–(ST <sub>x</sub> -1b)	3	70.2	0.29	0.41	1.38	74.5 – 80.2	(0.89) – (0.95)	0.001	(0.90)– (1.00)
Tracer	1	40.8	0.17	0.42	0.45	88.5		–	
Tracer	1.5	49.5	0.21	0.42	0.67	84.8		–	
Tracer	2	59.6	0.25	0.42	0.89	85.7		–	
Tracer	3	70.0	0.30	0.42	1.34	84.1		–	

<sup>†</sup>Όπου  $S_w$ , είναι ο βαθμός κορεσμού,  $\theta_m$ , είναι η περιεκτικότητα σε νερό,  $\theta$ , είναι το πορώδες,  $U$  είναι η ενδοπορώδης ταχύτητα,  $M_r$  είναι η ανάκτηση μάζας,  $a_{exp}$  είναι η απόδοση της σύγκρουσης και  $(C/C_0)_{max}$  είναι η μέγιστη συγκέντρωση εκροής. Επίσης, οι διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις είναι:  $C_{0\_FA} = 2\text{mg/L}$ ,  $C_{0\_KGa-1b} = 100\text{mg/L}$ ,  $C_{0\_STx-1b} = 100\text{mg/L}$ .

### 4.3 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Οι συγκεντρώσεις της φορμαλδεΰδης, των κολλοειδών και του ιχνηθέτη που συλλέχθηκαν στο τέλος της συσκευασμένης στήλης ( $x = L$ ) αναλύθηκαν με την πρώτη απόλυτη χρονική στιγμή,  $M_1$  [t], η οποία περιγράφει τον μέσο χρόνο παραμονής ή τη μέση ταχύτητα (*James and Chrysikopoulos, 2011*). Η ανάκτηση μάζας,  $M_r$  [-], της εισαγόμενης φορμαλδεΰδης ή της φορμαλδεΰδης-κολλοειδούς ποσοτικοποιήθηκε με την ακόλουθη εξίσωση (*Chrysikopoulos and Katzourakis, 2015*):

$$M_r = \frac{m_0}{M_{in}/U} \quad (1)$$

όπου  $m_0$  [t • M/L<sup>3</sup>] είναι η συνολική μάζα της καμπύλη συγκέντρωσης,  $M_{in}$  [M/L<sup>2</sup>] είναι η μάζα που εισέρχεται στη στήλη και  $U$  [L/t] είναι η ενδοπορώδης ταχύτητα.

Σε αυτή τη μελέτη, προσδιορίστηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις εκροής: (1) της φορμαλδεΰδης, με απουσία κολλοειδών αργίλου,  $C_{FA}$  [M/L<sup>3</sup>], (2) των κολλοειδών αργίλου (καολινίτης ή μοντμοριλλονίτης),  $C_{cc}$  [M/L<sup>3</sup>], (3) της φορμαλδεΰδης, παρουσία κολλοειδών αργίλου,  $C_{FA-cc}$  [M/L<sup>3</sup>] και (4) του ιχνηθέτη,  $C_{tr}$  [M/L<sup>3</sup>]. Καθορίστηκε η ανάκτηση μάζας,  $M_r$  [-], των τεσσάρων διαφορετικών συγκεντρώσεων ( $C_{FA}$ ,  $C_{cc}$ ,  $C_{FA-cc}$  και  $C_{tr}$ ). Επίσης, οι χρονικές

στιγμές,  $M_1$  [t], των συγκεντρώσεων κατανομής,  $C_{FA}$ ,  $C_{cc}$  και  $C_{FA-cc}$  κανονικοποιήθηκαν με εκείνη της  $C_{tr}$ . Να σημειώσουμε ότι το  $M_1$  περιγράφει τον μέσο χρόνο παραμονής ή τη μέση ταχύτητα. Επίσης, ο λόγος  $M_{1(i)} / M_{1(tr)}$  συγκρίνει την ταχύτητα των ειδών «i» σε σχέση με αυτή του συντηρητικού ιχνηθέτη. Σημειώστε ότι εάν  $M_{1(i)} / M_{1(tr)} < 1$ , υπάρχει επιβράδυνση των σωματιδίων και της διαλυμένης ουσίας και εάν  $M_{1(i)} / M_{1(tr)} > 1$ , υπάρχει επιτάχυνση των σωματιδίων και της διαλυμένης ουσίας.

Ο αδιάστατος συντελεστής απόδοσης σύγκρουσης,  $\alpha_{exp}$ , υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση (Saiers and Lenhart, 2003):

$$\alpha_{exp} = -\frac{2}{3} \frac{d_c}{L(1-\theta_m)\eta_0} \ln \left[ \frac{C_{iss}}{C_{i0}} \right] \quad (2)$$

όπου  $d_c$  [L] είναι η μέση διάμετρος συλλέκτη,  $C_{iss}$  [M/L<sup>3</sup>] είναι η συγκέντρωση εκροής του κολλοειδούς i αφού η καμπύλη συγκέντρωσης έχει φτάσει σε σταθερή κατάσταση,  $C_{i0}$  [M/L<sup>3</sup>] είναι η εισερχόμενη συγκέντρωση του κολλοειδούς και είναι η αποδοτικότητα επαφής συλλέκτη. Εδώ, υπολογίζεται από τη σχέση που παρέχουν οι Tufenkji και Elimelech (2004) αντικαθιστώντας το  $\theta$  με  $\theta_m$  και χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες τιμές παραμέτρων: διάμετρος σωματιδίων για καολινίτη  $d_p = 1141$  nm, διάμετρος σωματιδίων για μοντμοριλλονίτη  $d_p = 1173$  nm, πυκνότητα σωματιδίων για κολλοειδή αργίλου  $\rho_p = 2200$  kg/m<sup>3</sup> (Van Olphen and Fripiat, 1979), πυκνότητα ρευστού  $\rho_f = 999,7$  kg/m<sup>3</sup>, σταθερά Boltzman  $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  [J/K], σταθερά Hamaker  $A_{123} = 7,5 \times 10^{-21}$  J για την αλληλεπίδραση κολλοειδούς άμμου νερού (Chrysikopoulos and Syngouna, 2012), απόλυτη θερμοκρασία  $T = 298$  K, δυναμικό ιξώδες ρευστού  $\mu_w = 8,91 \times 10^{-4}$  kg/(m • s), και επιτάχυνση βαρύτητας  $g = 9,81$  m/s<sup>2</sup>.

Η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης,  $\Phi_{DLVO}$  [J], μεταξύ κολλοειδούς αργίλου και της διεπιφάνειας στερεού – υγρού (SWI) και κολλοειδούς αργίλου και της διεπιφάνειας αέρα – υγρού (AWI) υπολογίστηκε με βάση την κλασική θεωρία Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek (DLVO) χρησιμοποιώντας την ακόλουθη έκφραση (Verwey and Overbeek, 1948; Hogg et al., 1966; Loveland et al., 1996):

$$\Phi_{DLVO}(h) = \Phi_{vdW}(h) + \Phi_{dl}(h) + \Phi_{Born}(h) \quad (3)$$

όπου  $\Phi_{vdW}$  [J] είναι η ενέργεια van der Waals, που υπολογίζεται από την έκφραση που παρέχεται από τον Gregory (1981), η  $\Phi_{dl}$  [J] είναι η ενέργεια της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης που εκτιμάται από την έκφραση, που παρέχεται από τους Hogg et al. (1966)  $\Phi_{Born}$  [J], είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης Born, που υπολογίζεται από την έκφραση που αναφέρεται από τους Ruckenstein και Prieve (1976), και  $h$  [m] είναι η απόσταση διαχωρισμού μεταξύ δύο προσεγγιζόμενων περιοχών. Τα συστήματα κολλοειδούς-SWI και κολλοειδούς-AWI εκφράστηκαν από το ιδανικό μοντέλο σφαίρας - πλάκας.

Η συνδυασμένη σταθερά Hamaker,  $A_{123}$ , που ορίστηκε από τον Israelachvili (2011), εκτιμήθηκε με τις διαδικασίες που περιγράφονται από τους Syngouna και Chrysikopoulos (2012), χρησιμοποιώντας προηγουμένως μετρημένες τιμές  $A_{121}$  ίσες με  $3,1 \times 10^{-20}$  J για τον καολινίτη και  $2,5 \times 10^{-20}$  J για τον μοντμοριλλονίτη (Novich and Ring, 1984),  $A_{22} = 3,7 \times 10^{-20}$  J και  $A_{33} = 0$  J (Israelachvili, 2011). Επιπλέον, το υπολογισμένο  $A_{11}$  ήταν ίσο με  $1,36 \times 10^{-19}$  J για τον καολινίτη και  $1,23 \times 10^{-19}$  J για τον μοντμοριλλονίτη, το υπολογισμένο  $A_{123}$  για το σύστημα κολλοειδούς-



νερό-AWI ήταν ίσο με  $-3,39 \times 10^{-20}$  J για τον καολινίτη και  $-3,05 \times 10^{-20}$  J για τον μοντμοριλλονίτη, ενώ η τιμή του  $A_{123}$  για το σύστημα κολλοειδές-νερό-SWI ορίστηκε ίση με  $7,5 \times 10^{-21}$  J και για τα δύο κολλοειδή αργίλου. Οι αρνητικές τιμές των σταθερών Hamaker για κολλοειδή αργίλου δείχνουν ότι οι δυνάμεις van der Waals είναι απωθητικές για κολλοειδή αργίλου στο AWI, ενώ οι θετικές τιμές υποδηλώνουν ότι οι δυνάμεις van der Waals είναι ελκυστικές για κολλοειδή αργίλου στο SWI.

Αν και τα φυσικά κολλοειδή δεν είναι σφαιρικά, συχνά θεωρούνται ως σφαιρικά σωματίδια για τον υπολογισμό των διαφόρων δυνάμεων που δρουν επάνω τους (Shang et al., 2008). Μέσα σε ακόρεστους πόρους του εδάφους υπάρχουν τριχοειδείς δυνάμεις, οι οποίες επηρεάζουν έντονα την κατανομή του νερού, καθώς και τη ροή και τη μεταφορά (Gao et al., 2008). Η κολλοειδής τριχοειδής κατακράτηση αντιπροσωπεύει την εναπόθεση κολλοειδών σε ακόρεστα πορώδη μέσα μέσω αλληλεπιδράσεων τριχοειδούς δύναμης. Σίγουρα, οι τριχοειδείς και οι συναφείς δυνάμεις τριβής είναι καθοριστικές για την κατακράτηση κολλοειδών μέσα σε φιλμ νερού (Gao et al., 2008). Σε χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό, οι τριχοειδείς δυνάμεις προσδένουν το κολλοειδές στην επιφάνεια της άμμου (Shang et al., 2008).

Η τριχοειδής δύναμη,  $F_c$  [ML/t<sup>2</sup>], που δρα σε ένα κολλοειδές που έχει αιχμαλωτιστεί σε μια λεπτή μεμβράνη νερού, αναπτύσσεται γύρω από έναν κόκκο άμμου, μπορεί να αναλυθεί σε δύο δυνάμεις: μία παράλληλη,  $F_{pc}$  [ML/t<sup>2</sup>] και μία κάθετη  $F_{vc}$  [ML/t<sup>2</sup>] στην επιφάνεια της άμμου. Τα συστατικά της δύναμης παράλληλα με τον κόκκο της άμμου (πλευρικά γύρω από το κολλοειδές) είναι σε ισορροπία, έτσι ώστε η καθαρή δύναμη να είναι ίση με το μηδέν και οι κάθετες δυνάμεις μπορούν να συνδυαστούν σε μία δύναμη μέσω του κέντρου του κολλοειδούς, το οποίο συγκρατεί το κολλοειδές στην επιφάνεια της άμμου. Να σημειώσουμε ότι η επιφάνεια των κόκκων θεωρείται ότι είναι επίπεδη, επειδή η διάμετρος του αργίλου που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη είναι πολύ μικρότερη από τη διάμετρο ενός κόκκου άμμου. Η έκφραση που απαιτείται για τον υπολογισμό της συνολικής κάθετης τριχοειδούς δύναμης,  $F_{v-tot}$ , για ένα σφαιρικό κολλοειδές με ακτίνα  $r_p$  [L], που έχει παγιδευτεί μέσα σε μια μεμβράνη νερού με ύψος  $h_f$  στην επιφάνεια του κόκκου, όταν  $h_f \leq 2r_p$ , παρέχεται από τους Bai et al. (2017). Η τριχοειδής δυναμική ενέργεια,  $\Phi_c$  [J], για ένα κολλοειδές που προεξέχει μια απόσταση,  $d_f$ , έξω από το φιλμ ή τη διεπιφάνεια αέρα-νερού-στερεού, υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας έκφραση που παρέχεται από τους Gao et al. (2008), με τις ακόλουθες γωνίες επαφής  $\beta_{KGa-1b} = 46.1^\circ$  και  $\beta_{STX-1} = 30.5^\circ$  (Wu, 2001).

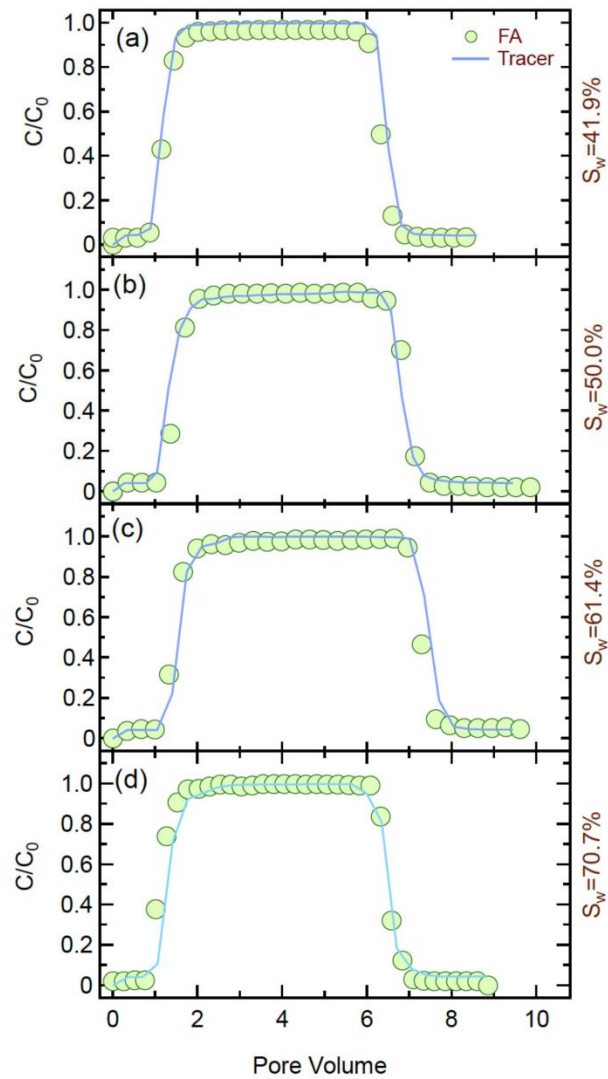
## 4.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 4.4.1 Πειράματα μεταφοράς

Το Σχήμα 4.2 παρουσιάζει τις κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις της εκροής της φορμαλδεΰδης ( $C/C_0$ ) ως συνάρτηση του όγκου των πόρων για τα πειράματα μεταφοράς σε ακόρεστες στήλες νερού πληρωμένες με άμμο, με 4 διαφορετικούς ρυθμούς ροής (1, 1,5, 2, και 3 mL/min). Για λόγους σύγκρισης, μαζί με τα πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης της φορμαλδεΰδης παρουσιάζονται οι αντίστοιχες καμπύλες συγκέντρωσης του συντηρητικού

ιχνηθέτη (χλωριδίου). Σημειώστε ότι οι καμπύλες συγκέντρωσης ιχνηθέτη έχουν περίπου συμμετρικό σχήμα, υποδεικνύοντας ότι η φυσική μη-ισορροπία δεν είναι σημαντική, λόγω περιορισμένης κατανομής μεγέθους των πόρων της άμμου. Οι πολύ μικρές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης που παρατηρούνται αποδίδονται σε πειραματικά λάθη που σχετίζονται με μετρήσεις συγκέντρωσης και μικρές διακυμάνσεις στη ροή του νερού. Σημειώστε ότι οι μέγιστες κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις της φορμαλδεΐδης ( $(C/C_0)_{\max}$ ) στην εκροή ήταν πρακτικά ίσες με 1,0 για όλους τους ρυθμούς ροής που εξετάστηκαν (βλ. Πίνακα 4.1). Επίσης, οι καμπύλες συγκέντρωσης της φορμαλδεΐδης για όλους τους ρυθμούς ροής ήταν πρακτικά πανομοιότυπες με τις αντίστοιχες καμπύλες συγκέντρωσης του συντηρητικού ιχνηθέτη. Υποδεικνύοντας ότι δεν υπήρχε σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ της φορμαλδεΐδης και της άμμου ή των διεπιφανειών αέρα-νερού στις ακόρεστες στήλες (βλ. Σχήμα 4.2). Σημειώστε ότι οι Fountouli et al. (2019) έχουν επίσης αναφέρει την απουσία κατακράτησης της φορμαλδεΐδης από την χαλαζιακή άμμο σε πειράματα διαλείποντος έργου και σε κορεσμένες στήλες.

Επιπλέον, για κάθε καμπύλη συγκέντρωσης, οι τιμές  $M_r$ , όπως υπολογίστηκαν με την εξίσωση (2), και ο λόγος  $M_1$  για τη φορμαλδεΐδη προς την τιμή  $M_1$  για τον ιχνηθέτη ( $M_{1(FA)} / M_{1(tr)}$ ) υπολογίστηκαν και παρατίθενται στον Πίνακα 4.1. Οι ανακτήσεις μάζας και οι μέγιστες συγκεντρώσεις για τη φορμαλδεΐδη με αυξανόμενο ρυθμό ροής και αυξημένο επίπεδο κορεσμού,  $Sw$  [-], παρέμειναν σχεδόν σταθερές. Όπως ήταν αναμενόμενο, ο λόγος  $M_{1(i)} / M_{1(tr)}$  για όλους τους ρυθμούς ροής που εξετάστηκαν είναι περίπου ίσος με τη μονάδα, υποδηλώνοντας ότι η μεταφορά της φορμαλδεΐδης δεν επιβραδύνθηκε, ούτε επιταχύνθηκε.

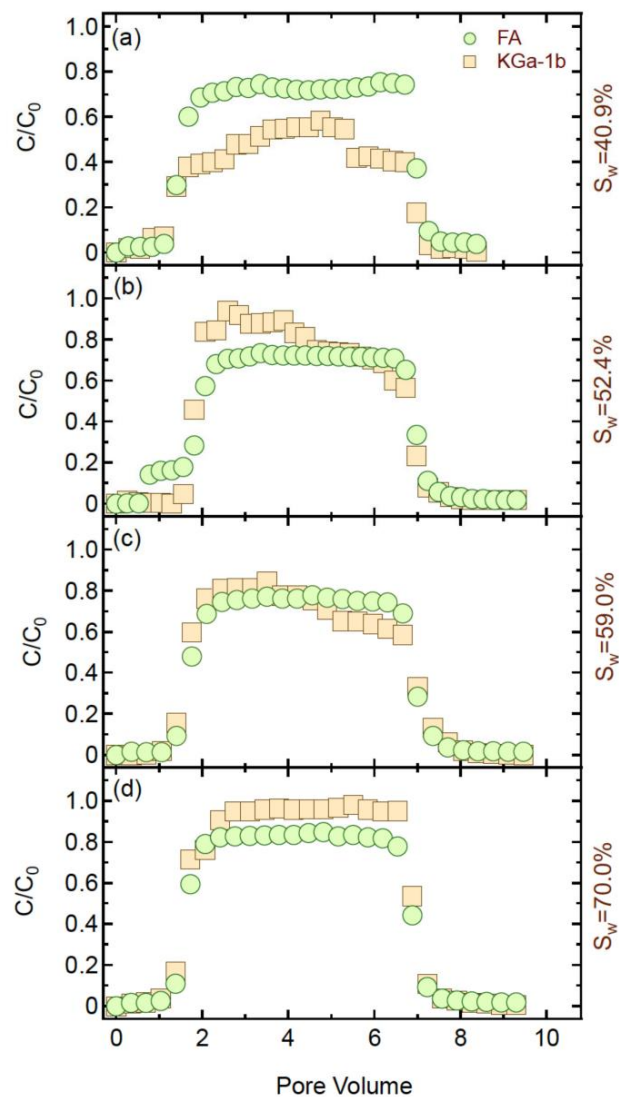


Σχήμα 4.2: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης από τα πειράματα μεταφοράς με FA και ιχνηθέτη σε ακόρεστες στήλες πληρωμένες με άμμο υπό διάφορους ρυθμούς ροής: (a) 1, (b) 1,5, (c) 2, και (d) 3 mL/min.

#### 4.4.2 Πειράματα συμμεταφοράς

Το Σχήμα 4.3 παρουσιάζει τις κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις της εκροής για τη φορμαλδεΰδη και τα κολλοειδή του καολινίτη (KGa-1b) συναρτήσει του όγκου των πόρων για τα πειράματα ταυτόχρονης μεταφοράς (συμμεταφοράς) της φορμαλδεΰδης και του καολινίτη σε ακόρεστες στήλες νερού, σε 4 διαφορετικούς ρυθμούς ροής (1, 1,5, 2 και 3 mL/min). Οι τιμές  $M_r$  υπολογίστηκαν σύμφωνα με την εξίσωση (2) και παρατίθενται στον Πίνακα 4.1. Να σημειώσουμε ότι οι τιμές  $M_r$  για τη φορμαλδεΰδη ήταν σημαντικά χαμηλότερες παρουσία παρά απουσία του καολινίτη. Επιπλέον, ο υπολογισμένος λόγος  $M_{1(FA)}/M_{1(tr)}$  έδειξε ότι η

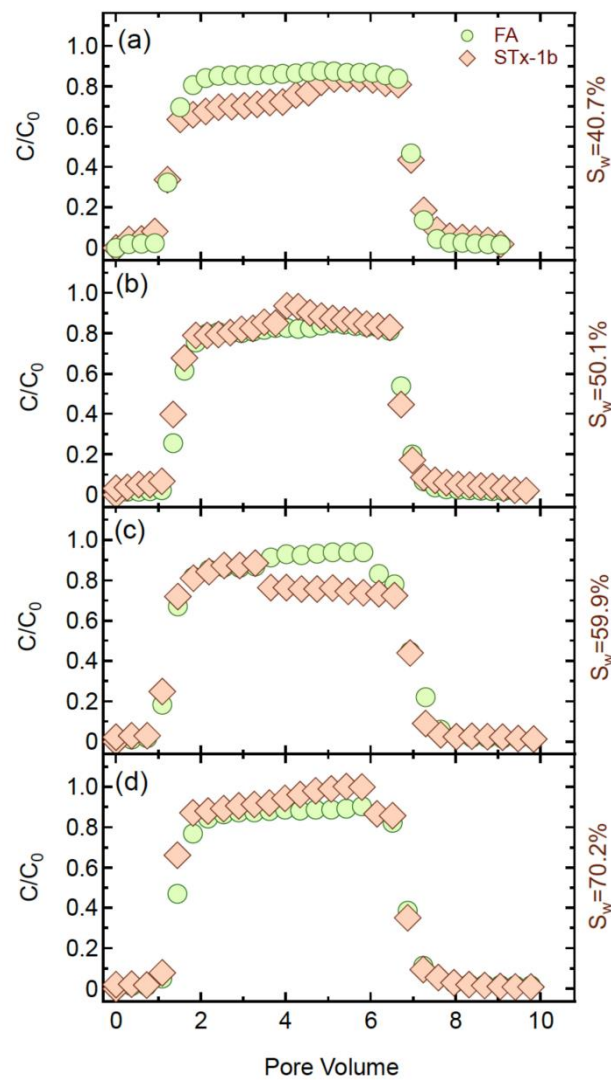
παρουσία του καολινίτη καθυστέρησε τη μεταφορά της φορμαλδεΐδης κατά 23,7% στον χαμηλότερο ρυθμό ροής (1 mL/min) και κατά 14% στον υψηλότερο ρυθμό ροής (3 mL/min). Επίσης, ο υπολογισμένος λόγος  $M_{1(KGa-1b)} / M_{1(tr)}$  έδειξε ότι ο καολινίτης επιβραδύνθηκε κατά 50% στον χαμηλότερο ρυθμό ροής (1 mL/min) και κατά 1,6% στον υψηλότερο ρυθμό ροής (3 mL/min).



Σχήμα 4.3: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης από τα πειράματα συμμεταφοράς με FA και σωματίδια καολινίτη σε ακόρεστες στήλες πληρωμένες με άμμο υπό διάφορους ρυθμούς ροής: (a) 1, (b) 1,5, (c) 2, και (d) 3 mL/min.

Το Σχήμα 4.4 παρουσιάζει τις κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις της εκροής για τη φορμαλδεΰδη και τα κολλοειδή του μοντμοριλλονίτη (STx-1b) συναρτήσει του όγκου των πόρων για τα πειράματα ταυτόχρονης μεταφοράς (συμμεταφοράς) της φορμαλδεΰδης και του STx-1b σε ακόρεστες στήλες, σε 4 διαφορετικούς ρυθμούς ροής (1, 1,5, 2 και 3 mL/min). Οι τιμές  $M_r$  προσδιορίστηκαν με την εξίσωση (2) και παρατίθενται στον Πίνακα 4.1. Να σημειώσουμε ότι οι τιμές  $M_r$  για τη FA ήταν σημαντικά χαμηλότερες παρουσία παρά από την απουσία των κολλοειδών του STx-1b. Επιπλέον, ο υπολογισμένος λόγος  $M_{1(FA)} / M_{1(tr)}$  έδειξε ότι παρουσία του STx-1b καθυστέρησε τη μεταφορά της FA για όλες τις ροές που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη (βλ. Πίνακα 4.1). Επίσης, η υπολογισμένη αναλογία  $M_{1(STx-1b)} / M_{1(tr)}$  έδειξε ότι ο STx-1b επιβραδύνθηκε κατά 22,6% στον χαμηλότερο ρυθμό ροής (1 mL/min) και κατά 4,7% στον υψηλότερο ρυθμό ροής (3 mL/min).

Σαφώς, τα πειραματικά αποτελέσματα πρότειναν ότι και τα δύο κολλοειδή αργίλου (KGa-1b και STx-1b) εμποδίζουν τη μεταφορά της φορμαλδεΰδης. Γενικά, υψηλότερες τιμές  $M_r$  παρατηρήθηκαν για τον STx-1b από ότι για τον KGa-1b. Η υψηλότερη κατακράτηση που παρατηρήθηκε για τον KGa-1b θα μπορούσε να αποδοθεί στην υψηλότερη υδροφοβία του σε σύγκριση με εκείνη του STx-1b. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία από τους Syngouna and Chrysikopoulos (2015). Να σημειώσουμε ότι οι μέγιστες κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις της φορμαλδεΰδης στην εκροή ήταν στην περιοχή 0,97-1,00 απουσία κολλοειδών αργίλου, 0,73-0,85 παρουσία KGa-1b και 0,85-0,94 παρουσία STx-1b, υποδηλώνοντας ότι η κατακράτηση της φορμαλδεΰδης είναι ανάλογη με την κατακράτηση του αργίλου (ή αντιστρόφως ανάλογη με την τιμή  $M_r$  του αργίλου).



Σχήμα 4.4: Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης από τα πειράματα συμμεταφοράς με FA και σωματίδια μοντμοριλλονίτη σε ακόρεστες στήλες πληρωμένες με άμμο υπό διάφορους ρυθμούς ροής: (a) 1, (b) 1,5, (c) 2, και (d) 3 mL/min.

Το zeta δυναμικό των κολλοειδών KGa-1b και STx-1b που μετρήθηκαν παρουσία της φορμαλδεΰδης ήταν  $-36,8 \pm 5,8$  mV και  $-37,8 \pm 3,0$  mV, αντίστοιχα. Το zeta δυναμικό για τα σωματίδια του KGa-1b με και χωρίς φορμαλδεΰδη ήταν παρόμοιο, αλλά για τον STx-1b το zeta δυναμικό ήταν πιο αρνητικό από ό, τι απουσία φορμαλδεΰδης, πιθανώς λόγω της

προσρόφησης της φορμαλδεΐδης στον STx-1b (Πίνακας 4.2). Να σημειώσουμε ότι όταν το zeta δυναμικό είναι πιο αρνητικό από -30 mV σημαίνει ότι έχει καλή σταθερότητα.

Πίνακας 4.2: Zeta δυναμικό των κολλοειδών αργίλου παρουσία και απουσία της FA.

Zeta δυναμικό (mV)	
<b>KGa-1b</b>	-32.7±2.6
<b>STx-1b</b>	-25.6±4.6
<b>KGa-1b &amp; FA</b>	-36.8±5.8
<b>STx-1b &amp; FA</b>	-37.8±3.0

Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης (βλ. Πίνακα 4.1) προτείνουν σαφώς ότι η παρουσία των κολλοειδών αργίλου εμποδίζει τη μεταφορά της φορμαλδεΐδης μέσω ακόρεστων πορώδων μέσων. Αυτό αποδίδεται στην κατακράτηση των κολλοειδών αργίλου στο πορώδες μέσο, τα οποία με τη σειρά τους συγκρατούν τη φορμαλδεΐδη. Αρκετές θεωρητικές και πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι τα αιωρούμενα κινητικά κολλοειδή μπορούν να εμποδίσουν την κινητικότητα διαφόρων ρύπων σε πορώδη μέσα (Abdel-Salam and Chrysikopoulos, 1995a; 1995b; Katzourakis and Chrysikopoulos, 2015; Won et al., 2019). Ωστόσο, πολλοί άλλοι παράγοντες (π.χ. μεταβολή του pH και της ιοντικής ισχύος, παρουσία οργανικής ύλης, ετερογένεια του φυσικού εδάφους), οι οποίοι δεν εξετάστηκαν σε αυτή τη μελέτη, θα μπορούσαν επίσης να επηρεάσουν τη μεταφορά της φορμαλδεΐδης σε ακόρεστα πορώδη μέσα.

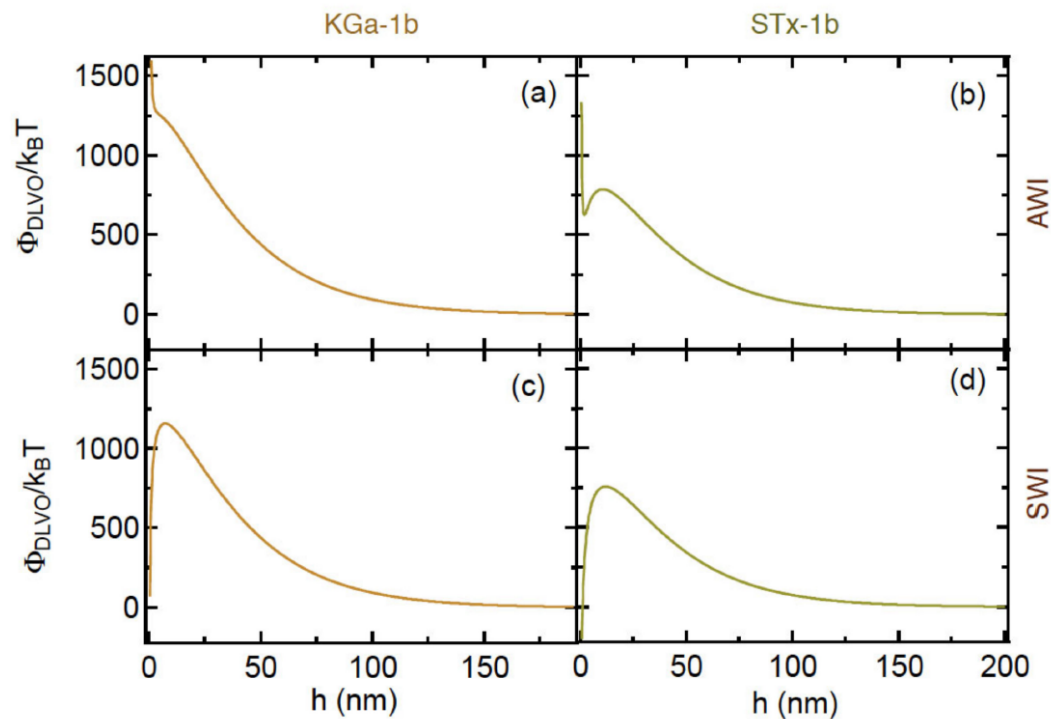
#### 4.4.3 Απόδοση συγκρούσεων

Η απόδοση συγκρούσεων,  $a_{\text{exp}}$ , υπολογίστηκε με την εξίσωση (2) για όλες τις περιπτώσεις συμμεταφοράς που εξετάστηκαν σε αυτή τη μελέτη (βλ. Πίνακα 4.1). Οι τιμές  $a_{\text{exp}}$  για τα πειράματα συμμεταφοράς με τον KGa-1b ήταν γενικά υψηλότερες από αυτές με τον STx-1b. Οι χαμηλότερες τιμές  $a_{\text{exp}}$  παρατηρήθηκαν με τον υψηλότερο ρυθμό ροής και για τα δύο κολλοειδή αργίλου (KGa-1b και STx-1b). Το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο με προηγούμενα δημοσιευμένα πειραματικά αποτελέσματα (Syngouna and Chrysikopoulos, 2015; Pang et al. 2009; Walshe et al., 2010). Σύμφωνα με τη θεωρία διήθησης, μια μείωση του ρυθμού ροής μέσα σε ένα πορώδες μέσο, αποδίδει μια αύξηση στον αριθμό των συγκρούσεων που συμβαίνουν μεταξύ παθητικών κολλοειδών σωματιδίων και συλλεκτών, η οποία τελικά οδηγεί σε αυξημένη κατακράτηση κολλοειδών (Walshe et al., 2010).

#### 4.4.4 DLVO και τριχοειδή ενεργειακά προφίλ

Για τις πειραματικές συνθήκες αυτής της μελέτης, προσδιορίστηκαν τα συνολικά ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης  $\Phi_{DLVO}$ , για τα ζεύγη αλληλεπίδρασης και για τους δύο αργίλους (KGa-1b και STx-1b) με τις δύο διεπιφάνειες (AWI και SWI) και παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.5. Οι εκτιμώμενες τιμές ελάχιστων ( $\Phi_{min1}$  και  $\Phi_{min2}$ ) και οι τιμές του ενεργειακού φράγματος ( $\Phi_{max1}$ ) παρατίθενται στον Πίνακα 4.3. Τα ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης DLVO υποδεικνύουν ότι το  $\Phi_{min1}$  υπάρχει μόνο για το ζεύγος (STx-1b) -AWI (βλ. Πίνακα 4.3). Η απουσία αρνητικού  $\Phi_{min1}$  υποδηλώνει ότι η μόνιμη κατακράτηση κολλοειδών αργίλου στις διεπιφάνειες AWI και SWI ήταν απίθανο να συμβεί υπό τις συνθήκες αυτής της μελέτης. Ενώ, η ύπαρξη  $\Phi_{min1}$  για το ζεύγος (STx-1b) -AWI υποδηλώνει ότι τα κολλοειδή STx-1b θα μπορούσαν να προσκολληθούν στις διεπιφάνειες AWIs εάν διαθέτουν επαρκή κινητική ενέργεια για να ξεπεράσουν το πιθανό ενεργειακό φράγμα. Η συμπερίληψη της απώθησης Born συνέβαλε στην εξάλειψη του  $\Phi_{min1}$ . Επιπλέον, το  $\Phi_{min2}$  υπάρχει για τα ζεύγη αργίλου-SWI που εξετάζονται εδώ σε πολύ μεγάλες αποστάσεις διαχωρισμού ( $h > 450$  nm). Αυτό είναι σύμφωνο με τα προηγούμενα δημοσιευμένα πειραματικά αποτελέσματα (Syngouna and Chrysikopoulos, 2015). Σαφώς, η θεωρία DLVO προτείνει ότι η προσκόλληση αργίλου δεν μπορεί να συμβεί σε SWI μόνο από κολλοειδή STx-1b και ότι τα AWI δεν αναμένεται να διατηρήσουν τα κολλοειδή αργίλου. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν αναφερθεί από τους Xu et al., (2016). Ωστόσο, τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι σημειώθηκε σημαντική κατακράτηση κολλοειδούς αργίλου στην ακόρεστη στήλη. Επομένως, πιθανόν να εμπλέκεται ένας άλλος μηχανισμός συγκράτησης. Αυτή η απόκλιση από τις προβλέψεις του DLVO, μπορεί να εξηγηθεί από την παρουσία πρόσθετων αλληλεπιδράσεων μη-DLVO, όπως υδρόφοβες δυνάμεις και δυνάμεις ενυδάτωσης (Grasso et al., 2002). Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μη-DLVO μπορεί να είναι ισχυρότερες από τις van der Waals και δυνάμεις διπλού στρώματος (Mitropoulou et al., 2013; Bai et al., 2017; Bradford and Torkzaban, 2008).





Σχήμα 4.5: Προβλεπόμενες DLVO ενεργειακές αλληλεπιδράσεις ως συνάρτηση της απόστασης διαχωρισμού, με βάση το μοντέλο σφαίρας-πλάκας για: (α) (KGa-1b) -AWI, (β) (STx-1b) -AWI, (γ) (KGa-1b) -SWI, και (δ) (STx-1b) -SWI.

Πίνακας 4.3: Προβλεπόμενα DLVO προφίλ ενέργειας αλληλεπίδρασης

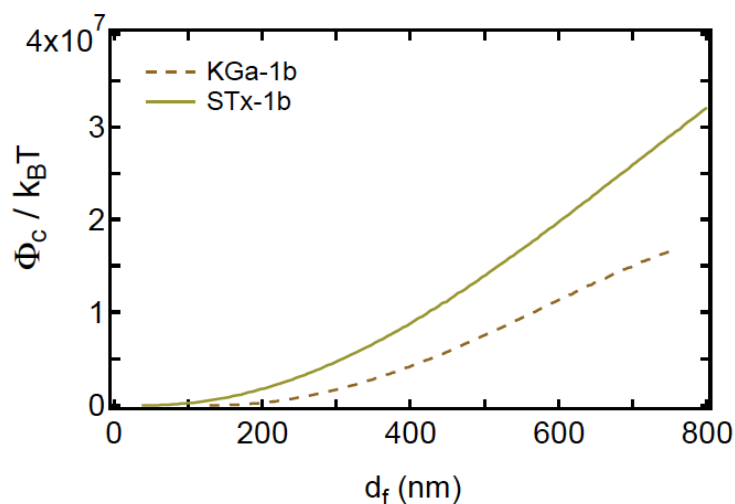
Interacting pair	$\Phi_{\max 1} (k_B T)$	$\Phi_{\min 1} (k_B T)$	$\Phi_{\min 2} (k_B T)$
(KGa-1b)–AWI	1278.9	na	na
(STx-1b)–AWI	788.2	na	na
(KGa-1b)–SWI	1160.9	na	-0.004
(STx-1b)–SWI	758.1	-958.5	-0.005

na: not available

Η θεωρία DLVO έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για τη μελέτη της μεταφοράς και της διατήρησης των κολλοειδών σε ακόρεστα συστήματα. Παρόλο που προηγούμενα ερευνητικά ευρήματα (Bai et al., 2017; Grasso et al., 2002; Bradford and Torkzaban, 2008) πρότειναν ότι η θεωρία DLVO δεν παρέχει πάντα μια καλή περιγραφή της αλληλεπίδρασης του κολλοειδούς με το AWI. Σε ακόρεστα πορώδη μέσα, η κατακράτηση κολλοειδών είναι πιο

περίπλοκη από ό, τι στα κορεσμένα πορώδη μέσα, λόγω της παρουσίας AWI. Ενδέχεται να προκύψουν αλληλεπιδράσεις μη DLVO σε AWI. Ωστόσο, δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητές, ούτε ακόμη ποσοτικοποιημένες (Grasso *et al.*, 2002). Οι Bradford και Torkzaban (2008) ανέφεραν επίσης ότι δυνάμεις μη DLVO όπως οι υδρόφοβες, υδροδυναμικές και τριχοειδείς δυνάμεις είναι πιθανό να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στις κολλοειδείς αλληλεπιδράσεις με AWI. Αυτό είναι σύμφωνο με τα ευρήματα αυτής της μελέτης όπου παρατηρήθηκε υψηλότερη κατακράτηση για το KGa-1b από το STx-1b (το KGa-1b είναι πιο υδρόφοβο από το STx-1b).

Τα τριχοειδή ενεργειακά δυναμικά,  $\Phi_c$ , των αργιλικών κολλοειδών (KGa-1b και STx-1b), τα οποία υπολογίστηκαν ως συνάρτηση της απόστασης  $d_f$  που ένα κολλοειδές προεξέχει από μια λεπτή μεμβράνη νερού, φαίνονται στο Σχήμα 4.6. Τα αποτελέσματα είναι πολύ παρόμοια με αυτά που αναφέρθηκαν από προηγούμενους ερευνητές (Syngouna and Chrysikopoulos, 2015; Gao *et al.*, 2008; Novich and Ring, 1984). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6, οι τιμές των τριχοειδών ενεργειακών δυναμικών,  $\Phi_c$ , είναι μηδενικές όταν η μεμβράνη νερού είναι παχύτερη ή ίση με τη διάμετρο του κολλοειδούς ( $d_f \leq 0$ ), αλλά συνεχίζουν να αυξάνονται καθώς το κολλοειδές προεξέχει μια απόσταση  $d_f > 0$  έξω από το φιλμ νερού. Να σημειώσουμε ότι το υπολογιζόμενο τριχοειδές δυναμικό είναι χαμηλότερο για τον KGa-1b (ο πιο υδρόφοβος κολλοειδής άργιλος) παρά για τον STx-1b. Οι τριχοειδείς ενεργειακές δυνάμεις είναι πολύ μεγαλύτερες από τις ηλεκτρικές απωθητικές δυνάμεις διπλού στρώματος και μπορούν να ωθήσουν τα κολλοειδή αρκετά κοντά στους κόκκους της άμμου και με τη σειρά τους να οδηγήσουν σε κατακράτηση από τις δυνάμεις van der Waals (Syngouna and Chrysikopoulos, 2015). Επιπλέον, η προσκόλληση στη διεπιφάνεια AWI είναι ο υπεύθυνος μηχανισμός για τη διατήρηση τόσο των υδρόφιλων όσο και των υδρόφοβων κολλοειδών (Crist *et al.*, 2005).



Σχήμα 4.6: Επίδραση της απόστασης  $d_f$ , που ένα διατηρημένο κολλοειδές προεξέχει από μια λεπτή μεμβράνη νερού, στην τριχοειδή δυναμική ενέργεια,  $\Phi_c$ , για τα κολλοειδή άργιλου KGa-1b και STx-1b.

#### 4.4.5 Επίδραση του βαθμού κορεσμού

Ο βαθμός κορεσμού,  $S_w$ , και περιεκτικότητα σε νερό,  $\theta_m$  για τα διάφορα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη παρατίθενται στον Πίνακα 4.1. Να σημειώσουμε ότι οι καμπύλες συγκέντρωσης που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2 δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις της εκροής της φορμαλδεΐδης δεν επηρεάζονται από διακυμάνσεις στον βαθμό κορεσμού. Ωστόσο, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.3 και 4.4 για τα πειράματα συµμεταφοράς δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις της φορμαλδεΐδης και των κολλοειδών αργίλου επηρεάζονται από τον βαθμό κορεσμού, ο οποίος ελέγχει το πάχος της μεμβράνης νερού που οδηγεί σε παρεμποδιζόμενη συγκράτηση της μεμβράνης (*film straining*) (Mitropoulou et al., 2013). Όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός κορεσμού, τόσο μεγαλύτερη είναι η μέγιστη συγκέντρωση του αργλικού κολλοειδούς. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις στην εκροή παρατηρούνται σε μεγαλύτερους ρυθμούς ροής (βλ. μέγιστες τιμές ( $C/C_0$ ) στον Πίνακα 4.1). Αυξημένη κινητοποίηση κολλοειδών λόγω αυξημένου ρυθμού ροής και περιεκτικότητας σε νερό έχει επίσης αναφερθεί από άλλους ερευνητές (Shang et al., 2008; Gao et al., 2004). Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι μια αλλαγή στο  $S_w$  μπορεί να αλλάξει την κατακράτηση κολλοειδών λόγω αλλαγών που συμβαίνουν στις υδροδυναμικές δυνάμεις που εφαρμόζονται στα κολλοειδή (Tufenkji and Elimelech, 2004; Won et al., 2019). Προηγούμενες μελέτες έχουν επίσης αποδείξει ότι η κατακράτηση κολλοειδών σε πορώδη μέσα τείνει να είναι πιο έντονη όταν μειώνεται το  $S_w$  (Liu et al., 2013).

#### 4.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Διερευνήθηκε η επίδραση δύο σωματιδίων κολλοειδούς αργίλου (KGa-1b και STx-1b) στη μεταφορά της φορμαλδεΐδης σε ακόρεστες στήλες γεμάτες με χαλαζιακή άμμο, υπό διάφορες συνθήκες ροής. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης δείχνουν ότι η παρουσία κολλοειδών καολινίτη και μοντμοριλλονίτη επηρέασε (παρεμπόδισε) σημαντικά τη μεταφορά της φορμαλδεΐδης υπό ακόρεστες συνθήκες. Σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν σε αυτή τη μελέτη, οι τιμές του  $M_r$  για τη φορμαλδεΐδη ήταν χαμηλότερες παρουσία από ότι απουσία των αργλικών σωματιδίων. Στα περισσότερα πειράματα συµμεταφοράς, οι τιμές του  $M_r$  για τα αργλικά σωματίδια του KGa-1b ήταν ελαφρώς χαμηλότερες από αυτές για τα αργλικά σωματίδια του STx-1b. Οι υπολογισμοί ενεργειακής αλληλεπίδρασης DLVO έδειξαν ότι η μόνιμη κατακράτηση κολλοειδών αργίλου στις διεπιφάνειες αέρα-νερού και στερεού-νερού ήταν ασήμαντη, εκτός από το ζεύγος (STx-1b)-SWI. Ωστόσο, τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι σημειώθηκε σημαντική κατακράτηση των κολλοειδών αργίλου στην ακόρεστη στήλη, ειδικά σε χαμηλούς ρυθμούς ροής. Τα διατηρημένα κολλοειδή συνέβαλαν στην αυξημένη κατακράτηση της FA. Αυτή η απόκλιση από τις προβλέψεις του DLVO μπορεί να εξηγηθεί από την ύπαρξη πρόσθετων μη-DLVO δυνάμεων (υδροφοβες και τριχοειδείς δυνάμεις) που θα μπορούσαν να είναι πολύ ισχυρότερες από τις δυνάμεις του van der Waals και των δυνάμεων διπλού στρώματος. Τα πειραματικά ευρήματα της παρούσας

μελέτης βελτίωσαν την κατανόησή μας για το πώς τα σωματίδια κολλοειδούς αργίλου μπορούν να επηρεάσουν τη μεταφορά της φορμαλδεΐδης σε ακόρεστα πορώδη μέσα. Τα ευρήματα αυτής της μελέτης όχι μόνο προάγουν τις τρέχουσες γνώσεις μεταφοράς της φορμαλδεΐδης σε ακόρεστα πορώδη μέσα, αλλά επίσης υποδηλώνουν ότι τα σωματίδια κολλοειδούς αργίλου θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα για την εξάλειψη ρύπων, όπως η φορμαλδεΐδη, από τα νερά με απλή διήθηση.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Denovio N.M., Saiers J.E., Ryan J.N., (2004). Colloid movement in unsaturated porous media: recent advances and future directions. *Vadose Zone J.* 3, 338–351. <https://doi.org/10.2136/vzj2004.0338>
2. Sen T.K., and Khilar K.C., (2006). Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 119 (2-3), 71-96. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.09.001>
3. De Jonge L.W., Kjaergaard C., Moldrup P., (2004). Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils: an introduction. *Vadose Zone J.* 3, 321–325. <https://doi.org/10.2136/vzj2004.0321>
4. Grolimund D., Borkovec M. Barmettler K., Sticher H., (1996). Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: a laboratory column study. *Environ. Sci. Technol.* 30 (10), 3118–3123. <https://doi.org/10.1021/es960246x>
5. Roy S.B., Dzombak D.A., (1997). Chemical factors influencing colloid-facilitated transport of contaminants in porous media. *Environ Sci Technol* 31(3), 656–664. <https://doi.org/10.1021/es9600643>
6. Wikiniyadhanee R., Chotpantararat S., Ong S.K., (2015). Effects of kaolinite colloids on Cd<sup>2+</sup> transport through saturated sand under varying ionic strength conditions: Column experiments and modeling approaches. *J Contam Hydrol.* 182, 146-156. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.08.008>
7. Wu J., Shen C., Wang C., Yan A., Zhang H., (2019). The failure of using equilibrium adsorption of fosthiazate onto montmorillonite clay particles to predict their cotransport in porous media as revealed by batch and column studies. *Journal of Soils and Sediments*, 19, 917–928. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2094-0>

8. Shen C., Wang H., Lazouskaya V., Du Y., Lu W., Wu J., Zhang H., Huang Y., (2015). Cotransport of bismethiazol and montmorillonite colloids in saturated porous media. *J Contam Hydrol.*, 177–178, 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.03.003>
9. Xing Y., Chen X., Zhuang J., Chen X., (2015). What happens when pharmaceuticals meet colloids. *Ecotoxicology* 10, 2100-2114. <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1557-y>
10. Maskaoui K., Zhou J.L., (2010). Colloids as a sink for certain pharmaceuticals in the aquatic environment. *Environ Sci Pollut Res Int.*, 17(4), 898–907. <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0279-1>
11. Chen H., Gao B., Yang L.Y., Ma L.Q., (2015). Montmorillonite enhanced ciprofloxacin transport in saturated porous media with sorbed ciprofloxacin showing antibiotic activity. *J. Contam Hydrol.*, 173, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2014.11.010>
12. Vasiliadou I.A., Chrysikopoulos C.V. (2011). Cotransport of *Pseudomonas putida* and kaolinite particles through water saturated columns packed with glass beads. *Water Resour. Res.*, 47, W02543. <https://doi.org/10.1029/2010WR009560>
13. Syngouna V.I., Chrysikopoulos C.V., (2013). Cotransport of clay colloids and viruses in water saturated porous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Eng. Asp.* 416, 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.10.018>
14. Syngouna V.I., Chrysikopoulos, C.V., (2016). Cotransport of clay colloids and viruses through water-saturated vertically oriented columns packed with glass beads: Gravity effects. *Sci. Total. Environ.* 545–546, 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.091>
15. Syngouna V.I., Chrysikopoulos C.V., Kokkinos P., Tselepi M.A., Vantarakis A., (2017). Cotransport of human adenoviruses with clay colloids and TiO<sub>2</sub> nanoparticles in saturated porous media: Effect of flow velocity. *Sci. Total Environ.* 598, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.082>
16. Katzourakis V.E., Chrysikopoulos C.V., (2014). Mathematical modeling of colloid and virus cotransport in porous media: Application to experimental data. *Adv. Water Resour.* 68, 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2014.03.001>
17. Molnar I.L., Johnson W.P., Gerhard J.I., Willson C.S., O'Carroll D.M., (2015). Predicting colloid transport through saturated porous media: A critical review. *Water Resour. Res.*, 51 (9), 6804–6845. <https://doi.org/10.1002/2015WR017318>
18. Li X., Zhang W., Qin Y., Ma T., Zhou J., Du S., (2019). Fe-colloid cotransport through saturated porous media under different hydrochemical and hydrodynamic conditions. *Sci. Total Environ.* 647, 494–506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.010>

19. Knappenberger T., Flury M., Mattson E.D., Harsh J.B., (2014). Does water content or flow rate control colloid transport in unsaturated porous media? *Environ Sci Technol.*, 48(7), 3791–3799. <https://doi.org/10.1021/es404705d>
20. Cheng T., Saiers J.E., (2010). Colloid-facilitated transport of cesium in vadose-zone sediments: the importance of flow transients. *Environ. Sci. Technol.* 44, 7443–7449. <https://doi.org/10.1021/es100391j>
21. Syngouna V.I., Chrysikopoulos C.V., (2015). Experimental investigation of virus and clay particles cotransport in partially saturated columns packed with glass beads. *J. Colloid Interf. Sci.*, 440, 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.066>
22. Sirivithayapakorn S., Keller A., (2003). Transport of colloids in unsaturated porous media: A pore-scale observation of processes during the dissolution of air-water interface. *Water Resour. Res.*, 39 (12), 1346. <https://doi.org/10.1029/2003WR002487>
23. Ghanbarian-Alavijeh B., Skinner T.E., Hunt A.G., (2012). Saturation dependence of dispersion in porous media. *Phys. Rev. E*, 86, 066316. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.86.066316>
24. Flury M., Aramrak S., (2017). Role of air-water interfaces in colloid transport in porous media: A review, *Water Resour. Res.*, 53, 5247–5275. <https://doi.org/10.1002/2017WR020597>
25. Wan J., Tokunaga T.K., (1997). Film straining of colloids in unsaturated porous media: Conceptual model and experimental testing. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2413–2420. <https://doi.org/10.1021/es970017q>
26. Crist J.T., Zevi Y., McCarthy J.F., Throop J.A., Steenhuis T.S., (2005). Transport and retention mechanisms of colloids in partially saturated porous media. *Vadose Zone J.*, 4 (1), 184-195. <https://doi.org/10.2136/vzj2005.0184>
27. Sim Y., Chrysikopoulos C.V., (2000). Virus transport in unsaturated porous media. *Water Resour. Res.*, 36(1), 173–179. <https://doi.org/10.1029/1999WR900302>
28. Baumann T., Fruhstorfer P., Klein T., Niessner R., (2006). Colloid and heavy metal transport at landfill sites in direct contact with groundwater. *Water Res.*, 40 (14), 2776–2786. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.049>
29. Chotpantarat S., Kiatvarankul N., (2018). Facilitated transport of cadmium with montmorillonite KSF colloids under different pH conditions in water-saturated sand columns: Experiment and transport modeling. *Water Research* 146, 216-231. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.010>

30. Yuan H., Li G., Yang L., Yan X., Yang, D., (2015). Development of melamine formaldehyde resin microcapsules with low formaldehyde emission suited for seed treatment. *Colloids Surf B* 128, 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.02.029>
31. Nash T., (1953). The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochemical Journal*, 55: 416–421 <https://doi.org/10.1042/bj0550416>
32. Fountouli T.V., Chrysikopoulos C.V., Tsanis I.K., (2019). Effect of salinity on formaldehyde interaction with quartz sand and kaolinite colloid particles: batch and column experiments. *Environmental Earth Sciences*, 78, 152. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8147-x>
33. Seyfioglu R., Odabasi M., Cetin E., (2006). Wet and dry deposition of formaldehyde in Izmir, Turkey. *Sci. Total Environ.* 366, 809–818. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.005>
34. Economou C., Mihalopoulos N., (2002). Formaldehyde in the rainwater in the eastern Mediterranean: occurrence, deposition and contribution to organic carbon budget. *Atmospheric Environment* 36, 1337–1347. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00555-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00555-6)
35. Syngouna V.I., Chrysikopoulos C.V., (2011). Transport of biocolloids in water saturated columns packed with sand: effect of grain size and pore water velocity. *J. Contam. Hydrol.*, 126, 301–314.
36. Fountouli T.V., Chrysikopoulos C.V., (2018). Adsorption and thermodynamics of pharmaceuticals, acyclovir and fluconazole, onto quartz sand under static and dynamic conditions. *Environmental Engineering Science* 35(9), 909–917. <https://doi.org/10.1089/ees.2017.0499>
37. Chrysikopoulos C.V., Sotirelis N.P., Kallithrakas-Kontos N.G., (2017). Cotransport of graphene oxide nanoparticles and kaolinite colloids in porous media. *Transport in Porous Media* 119, 181–204. <https://doi.org/10.1007/s11242-017-0879-z>
38. Rong X., Huang Q., He X., Chen H., Cai P., Liang, W., (2008). Interaction of *Pseudomonas putida* with kaolinite and montmorillonite: a combination study by equilibrium adsorption, ITC, SEM and FTIR. *Colloids Surf. B* 64, 49–55. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.01.008>
39. Xu S., Qi J., Chen X., Lazouskay V., Zhuang J., Jin Y., (2016). Coupled effect of extended DLVO and capillary interactions on the retention and transport of colloids through unsaturated porous media. *Sci. Total Environ.* 573, 564–572. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.112>
40. El-Farhan Y.H., Denovio N.M., Herman J.S., Hornberger G.M., (2000). Mobilization and transport of soil particles during infiltration experiments in an agricultural field,

- Shenandoah Valley, Virginia. Environ. Sci. Technol. 34, 3555–3559.  
<https://doi.org/10.1021/es991099g>
41. Anders R., Chrysikopoulos C.V., (2009). Transport of viruses through saturated and unsaturated columns packed with sand, Transport in Porous Media 76, 121–138.  
<https://doi.org/10.1007/s11242-008-9239-3>
  42. Mitropoulou P.N., Syngouna V.I., Chrysikopoulos C.V., (2013). Transport of colloids in unsaturated packed columns: role of ionic strength and sand grain size. J Chem Eng., 232, 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.093>
  43. Lewis J., Sjöström J., (2010). Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. J. Contam Hydrol. 115, 1–13.  
<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.04.001>
  44. Chrysikopoulos C.V., (1993). Artificial tracers for geothermal reservoir studies. Environmental Geology 22, 60–70.
  45. James S.C., Chrysikopoulos C.V., (2011). Monodisperse and polydisperse colloid transport in water-saturated fractures with various orientations: gravity effects. Adv. Water Resour. 34, 1249–1255. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2011.06.001>
  46. Chrysikopoulos C.V., Katzourakis V.E., (2015). Colloid particle size-dependent dispersivity. Water Resour. Res. 51, 4668–4683. <https://doi.org/10.1002/2014WR016094>
  47. Saiers J.E., Lenhart J.J., (2003). Colloid mobilization and transport within unsaturated porous media under transient-flow conditions. Water Resour. Res. 39 (1), 1019.  
<https://doi.org/10.1029/2002WR001370>
  48. Tufenkji N., Elimelech M., (2004). Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media. Environ. Sci. Technol. 38, 529–536. <https://doi.org/10.1021/es034049r>
  49. van Olphen, H; Fripiat, J.J. Data Handbook for Clay Minerals and Other Non-metallic Minerals. Pergamon Press 1979, Oxford.
  50. Chrysikopoulos C.V., Syngouna V.I., (2012). Attachment of bacteriophages MS2 and ΦX174 onto kaolinite and montmorillonite: Extended-DLVO interactions. Colloids Surfaces B Biointerfaces 92, 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.11.028>
  51. Verwey E.J.W., and Overbeek J.T.G., (1948). Theory of the stability of lyophobic colloids. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier.



52. Hogg R., Healy T.W., and Fuerstenau D.W., (1966). Mutual coagulation of colloidal dispersions, Transactions Faraday Society, 62, 1638–1651  
<https://doi.org/10.1039/TF9666201638>
53. Loveland J.P., Ryan J.N., Amy G.L., Harvey R.W., (1996). The reversibility of virus attachment to mineral surfaces. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 107, 205–221. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03373-4](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03373-4)
54. Gregory, J. Approximate expressions for retarded van der Waals interaction. J. Colloid Interface Sci. 1981, 83 (1): 138–145. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90018-7)
55. Ruckenstein E., and Prieve D.C., (1976). Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation. AIChE J. 22, 276-283.  
<https://doi.org/10.1002/aic.690220209>
56. Israelachvili J.N., (2011). Intermolecular and Surface Forces 3rd ed., Academic Press, London.
57. Novich B.E., Ring T.A. (1984). Colloid stability of clays using photon correlation spectroscopy. Clays Clay Miner. 32 (5), 400–406.
58. Shang J., Flury M., Chen G., Zhuang J., (2008). Impact of flow rate, water content, and capillary forces on in situ colloid mobilization during infiltration in unsaturated sediments. Water Resour. Res. 44, W06411. <https://doi.org/10.1029/2007WR006516>
59. Gao B., Steenhuis T.S., Zevi Y., Morales V.L, Nieber J.L., Richards B.K., McCarthy J.F., Parlange J.Y., (2008). Capillary retention of colloids in unsaturated porous media. Water Resour. Res. 44, W04504. <https://doi.org/10.1029/2006WR005332>
60. Bai H., Cochet N., Pauss A., Lamy E., (2017). DLVO, hydrophobic, capillary and hydrodynamic forces acting on bacteria at solid-air-water interfaces: Their relative impact on bacteria deposition mechanisms in unsaturated porous media. Colloids Surf B Biointerfaces 150, 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.11.004>
61. Wu W., (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: Colloid and surface phenomena. Clays and Clay Minerals 49 (5), 446–452.  
<https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490511>
62. Abdel-Salam A., Chrysikopoulos C.V., (1995a). Modeling of colloid and colloid-facilitated contaminant transport in a two-dimensional fracture with spatially variable aperture. Transport Porous Media 20, 197–221. <https://doi.org/10.1007/BF01073172>

63. Abdel-Salam A., Chrysikopoulos C.V., (1995b). Analysis of a model for contaminant transport in fractured media in the presence of colloids. *Journal of Hydrolog*, 165, 261–281. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(94\)02557-R](https://doi.org/10.1016/0022-1694(94)02557-R)
64. Katzourakis V.E., Chrysikopoulos C.V., (2015). Modeling dense-colloid and virus cotransport in three-dimensional porous media, *Journal of Contaminant Hydrology*, 181, 102–113. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2015.05.010>
65. Won J., Wirth X., Burns S.E., (2019). An experimental study of cotransport of heavy metals with kaolinite colloids. *J Hazard Mater.* 373, 476-482. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.110>
66. Pang L., (2009). Microbial removal rates in subsurface media estimated from published studies of field experiments and large intact soil cores. *J. Environ. Qual.* 38, 1531–1559. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0379>
67. Walshe G.E., Pang L., Flury M., Close M.E., Flintoft M., (2010). Effects of pH, ionic strength, dissolved organic matter, and flow rate on the co-transport of MS2 bacteriophages with kaolinite in gravel aquifer media. *Water Res.* 44(4), 1255-69. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.11.034>
68. Grasso D., Subramaniam K., Butkus M., Strevett K., Bergendahl J., (2002). A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems. *Rev Environ Sci Biotechnol* 1, 17-38. <https://doi.org/10.1023/A:1015146710500>
69. Bradford S.A. and Torkzaban S., (2008). Colloid transport and retention in unsaturated porous media: a review of interface-, collector-, and pore scale processes and models. *Vadose Zone J* 7, 667–681. <https://doi.org/10.2136/vzj2007.0092>
70. Zevi Y., Dathe A., McCarthy J.F., Richards B.K., Steenhuis T.S., (2005). Distribution of colloid particles onto interfaces in partially saturated sand. *Environ. Sci. Technol.* 39, 18, 7055–7064. <https://doi.org/10.1021/es048595b>
71. Gao B., Saiers J.E., Ryan J.N., (2004). Deposition and mobilization of clay colloids in unsaturated porous media. *Water Resour. Res.* 40, W08602. <https://doi.org/10.1029/2004WR003189>
72. Liu L., Gao B., Wu L., Morales V. L., Yang L., Zhou Z., Wang H., (2013). Deposition and transport of graphene oxide in saturated and unsaturated porous media. *Chemical Engineering Journal* 229(4), 444–449. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.030>

## Παράρτημα. Ονοματολογία

$A_{123}$	σύνθετη σταθερά Hamaker, $(ML^2)/t^2$
$C_{FA}$	συγκέντρωση εκροής της FA απουσία των αργιλικών σωματιδίων, $M/L^3$
$C_{cc}$	συγκέντρωση εκροής των αργιλικών σωματιδίων (καολινίτη ή μοντοριλλονίτη), $M/L^3$
$C_{FA-cc}$	συγκέντρωση εκροής της FA παρουσία των αργιλικών σωματιδίων, $M/L^3$
$C_{tr}$	συγκέντρωση εκροής του ιχνηθέτη, $M/L^3$
$C_{iss}$	συγκέντρωση εκροής του κολλοειδούς $i$ , αφότου η καμπύλη συγκέντρωσης έχει φτάσει σε σταθερή κατάσταση
$C_{i0}$	αρχική συγκέντρωση κολλοειδούς $i$ , $M/L^3$
$C_0$	αρχική συγκέντρωση, $M/L^3$
$d_c$	διάμετρος συλλέκτη, $L$
$d_f$	απόσταση που προεξέχει ένα κολλοειδές από μια λεπτή μεμβράνη νερού, $L$
$d_p$	μέση διάμετρος σωματιδίων, $L$
$F_c$	τριχοειδής δύναμη, $ML/t^2$
$F_{pc}$	παράλληλη συνιστώσα της τριχοειδούς δύναμης, $ML/t^2$
$F_{vc}$	κάθετη συνιστώσα της τριχοειδούς δύναμης, $ML/t^2$
$F_{v-tot}$	συνολική κάθετη τριχοειδής δύναμη, $ML/t^2$
$g$	επιτάχυνση της βαρύτητας, $m/s^2$
$h$	απόσταση διαχωρισμού μεταξύ δύο επιφανειών, $L$
$h_f$	πάχος φιλμ νερού, $L$
$i$	δείκτης που υποδεικνύει τα κολλοειδή αργίλου που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη, -
$k_B$	σταθερά Boltzman, $J/K$
$L$	μήκος στήλης, $L$
$M_1$	πρώτη κανονικοποιημένη χρονική στιγμή, $t$
$M_r$	ανάκτηση μάζας, όπως ορίζεται στην εξίσωση (1)
$m_0$	συνολική μάζα στην καμπύλη συγκέντρωσης, $t \cdot M/L^3$
$M_{in}$	mass μάζα που εισάγεται στη στήλη, $M/L^2$
$r_p$	ακτίνα κολλοειδούς σωματιδίου, $L$
$S_w$	βαθμός κορεσμού (αναλογία ογκομετρικής περιεκτικότητας σε υγρασία προς το πορώδες), -
$T$	θερμοκρασία, $K$
$U$	ενδοπορώδης ταχύτητα υγρού, $L/t$

## Ελληνικά Γράμματα

$a$	απόδοση συγκρούσεων, -
$a_{exp}$	πειραματική απόδοση συγκρούσεων, -
$\beta$	γωνία επαφής της επιφάνειας του νερού με το κολλοειδές ( $^\circ$ )
$\epsilon$	διηλεκτρική σταθερά του υγρού, $C^2t^2/ML^2$
$\epsilon_r$	αδιάστατη σχετική διηλεκτρική σταθερά του υγρού, -
$\epsilon_0$	διαπερατότητα του κενού, $C^2t^2/ML^2$
$\zeta$	ηλεκτροκινητικό δυναμικό ζήτα, $V$
$\eta_0$	αδιάστατος συντελεστής σύλληψης μοναδιαίου συλλέκτη για ευνοϊκή απόθεση, -
$\theta$	πορώδες (όγκος κενών προς τον όγκο του πορώδους μέσου), $L^3/L^3$
$\theta_m$	περιεκτικότητα σε υγρασία ή ογκομετρική περιεκτικότητα σε νερό (όγκος υγρού προς τον όγκο του πορώδους μέσου), $L^3/L^3$
$\mu_w$	δυναμικό ιξώδες υγρού, $kg/(m \ s)$

- $\rho_p$  πυκνότητα κolloειδών σωματιδίων,  $M/L^3$   
 $\rho_f$  πυκνότητα υγρού,  $M/L^3$   
 $\Phi_{Born}$  δυναμική ενέργεια Born,  $ML^2/t^2$   
 $\Phi_c$  τριχοειδής δυναμική ενέργεια,  $ML^2/t^2$   
 $\Phi_{dl}$  δυναμική ενέργεια του διπλού στρώματος,  $ML^2/t^2$   
 $\Phi_{DLVO}$  δυναμική ενέργεια DLVO,  $ML^2/t^2$   
 $\Phi_{max1}$  πρωτοταγές ενεργειακό μέγιστο της συνολικής ενέργειας,  $\Phi_{tot}$ ,  $ML^2/t^2$   
 $\Phi_{min1}$  πρωτοταγές ενεργειακό ελάχιστο της συνολικής ενέργειας,  $\Phi_{tot}$ ,  $ML^2/t^2$   
 $\Phi_{min2}$  δευτεροταγές ενεργειακό ελάχιστο της συνολικής ενέργειας,  $\Phi_{tot}$ ,  $ML^2/t^2$   
 $\Phi_{vdW}$  δυναμική ενέργεια van der Waals,  $ML^2/t^2$

### Συντομογραφίες

- AWI air–water interface, διεπιφάνεια αέρα-υγρού  
 DDL diacetyl dihydrolutidin, διακέτυλο διυδρολουτιδίνη  
 DLVO Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek  
 ddH<sub>2</sub>O deionized distilled water, δις απιονισμένο απεσταγμένο νερό  
 FA formaldehyde, φορμαλδεΰδη  
 KGa-1b kaolinite, καολινίτης  
 STx-1b montmorillonite, μοντμοριλλονίτης  
 SWI solid–water interface, διεπιφάνεια στερεού – υγρού

# 5

## ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $\text{TiO}_2$ ΚΑΙ ΦΟΡΜΑΛΔΕΨΔΗΣ ΣΕ ΚΟΡΕΣΜΕΝΕΣ ΚΑΙ ΑΚΟΡΕΣΤΕΣ ΣΤΗΛΕΣ ΠΛΗΡΩΜΕΝΕΣ ΜΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ

*Chrysikopoulos, C. V., and Fountouli, T. V. Cotransport of titanium dioxide nanoparticles and formaldehyde in saturated and unsaturated columns packed with quartz sand. Vadose Zone J. 2021; e20175. <https://doi.org/10.1002/vzj2.20175>*

## 5. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ $\text{TiO}_2$ ΚΑΙ ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ ΣΕ ΚΟΡΕΣΜΕΝΕΣ ΚΑΙ ΑΚΟΡΕΣΤΕΣ ΣΤΗΛΕΣ ΠΛΗΡΩΜΕΝΕΣ ΜΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Για τη διερεύνηση της ταυτόχρονης μεταφοράς νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) και της φορμαλδεΐδης (FA) διεξήχθησαν πειράματα εργαστηριακής κλίμακας σε στήλες γεμάτες με χαλαζιακή άμμο υπό συνθήκες κορεσμένης και ακόρεστης ροής νερού. Εξετάστηκαν οι επιδράσεις της διάμεσης ταχύτητας και της ιοντικής ισχύος του διαλύματος στη συμμεταφορά του  $\text{TiO}_2$  και της φορμαλδεΐδης. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η ουσιαστική κατακράτηση νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  συμβαίνει τόσο σε κορεσμένα όσο και σε ακόρεστα πορώδη μέσα. Η ιοντική ισχύς του διαλύματος βρέθηκε να έχει αξιοσημείωτη επίδραση στη συγκράτηση νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  στις συσκευασμένες στήλες. Επιπλέον, τα αποτελέσματα από τα πειράματα μεταφοράς νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  σε κορεσμένες στήλες υποδηλώνουν ότι η ανάκτηση μάζας νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού ροής. Τα αποτελέσματα από τα πειράματα νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  και συμμεταφοράς της φορμαλδεΐδης σε κορεσμένες σε νερό και ακόρεστες στήλες δεν αποκάλυψαν μια διακριτή σχέση μεταξύ της ανάκτησης μάζας και του ρυθμού ροής. Η μεταφορά της φορμαλδεΐδης τόσο σε κορεσμένες όσο και σε ακόρεστες συσκευασμένες στήλες παρεμποδίστηκε παρουσία των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , ιδιαίτερα σε υψηλή ιοντική ισχύ. Αυτή η εργασία παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την τύχη και τη μεταφορά των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  και της φορμαλδεΐδης σε κορεσμένα και ακόρεστα πορώδη μέσα.

### 5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) είναι ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα οξείδια μετάλλων σε πολλά εμπορικά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένου των καλλυντικών, των χρωστικών, των αντηλιακών και των φαρμακευτικών προϊόντων (Sun et al., 2015; Li et al., 2017; Xu, 2018). Τα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$  χρησιμοποιούνται επίσης σε διάφορες εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης (Li et al., 2017; Syngouna and Chrysikopoulos, 2017), καθώς και στη γεωργία ως νανο-λιπάσματα και νανο-φυτοφάρμακα (Baranowska-Wójcik et al., 2020). Η εκτεταμένη χρήση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  οδηγεί αναπόφευκτα στην απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον με πιθανές επιβλαβείς επιπτώσεις στα φυσικά οικοσυστήματα και στην ανθρώπινη υγεία (Baranowska-Wójcik et al., 2020).

Το διοξείδιο του τιτανίου εμφανίζεται σε τρεις διαφορετικές παραλλαγές: ως ρουτίλιο (rutile), ανατάση (anatase) και μπρουκίτης (brookite) (Sygouni and Chrysikopoulos, 2015). Η ανατάση, σε σύγκριση με το ρουτίλιο και τον μπρουκίτη, χρησιμοποιείται συχνότερα σε βιομηχανικές

εφαρμογές και είναι η πιο τοξική μορφή του  $\text{TiO}_2$  (Baranowska-Wójcik et al., 2020). Αν και, το  $\text{TiO}_2$  θεωρείται αδρανές υλικό, η παρατεταμένη έκθεση σε νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$ , ακόμη και σε μικρές δόσεις, μπορεί να επηρεάσει ζωτικά εσωτερικά όργανα και να αυξήσει τον κίνδυνο ανάπτυξης πολλών πιθανών σοβαρών ασθενειών.

Η τύχη και η μεταφορά των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  σε πορώδη μέσα έχει διερευνηθεί εκτενώς σε τυπικά εργαστηριακά συστήματα (Fang et al., 2009; Godinez and Darnault, 2011; Chen et al., 2011, 2012; Hun et al., 2014; Wang et al., 2014; Sygouni and Chrysikopoulos, 2015). Οι περισσότερες δημοσιευμένες μελέτες εξέτασαν τις επιδράσεις της ιοντικής ισχύος, του pH, της θερμοκρασίας, του ρυθμού ροής, της υγρασίας, του εδάφους, της συγκέντρωσης των σωματιδίων, υπό συνθήκες κορεσμένης ροής νερού (Chowdhury et al., 2011; Chen et al., 2011; Lv et al., 2016; Xu et al., 2018), και σχετικά λιγότερες μελέτες υπό συνθήκες ακόρεστης ροής νερού (Chen et al., 2008, 2010; Fang et al., 2013; Hoggan et al., 2016). Σίγουρα, οι διεπιφάνειες αέρα-υγρού (AWI) που υπάρχουν σε ακόρεστα πορώδη μέσα έχουν επιπλέον βαθμό πολυπλοκότητας. Η προσρόφηση στη διεπιφάνεια αέρα- υγρού και το στέλεχος φιλμ μπορεί να επηρεάσει τη μετατόπιση και τη διατήρηση νανοσωματιδίων σε ακόρεστα πορώδη μέσα (Hoggan et al., 2016).

Η φορμαλδεΐδη (FA) είναι μια γνωστή τοξική οργανική ουσία, η οποία απελευθερώνεται συχνά σε περιβαλλοντικά συστήματα, επειδή χρησιμοποιείται σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές (Paliulis, 2016; Fountouli et al., 2019). Ως εκ τούτου, η απομάκρυνση της από τα λύματα με τη χρήση φυσικών ή κατασκευασμένων προσροφητών, συμπεριλαμβανομένων των μηχανικών νανοσωλήνων άνθρακα, είναι ένα θέμα της τρέχουσας έρευνας (Georgoroulou and Chrysikopoulos, 2018). Παρόλο που η φορμαλδεΐδη που είναι διαλυμένη σε λύματα, μπορεί τελικά να διεισδύσει στο υπόγειο έδαφος και να φτάσει στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες, η μεταφορά της φορμαλδεΐδης σε υπόγειους σχηματισμούς δεν έχει λάβει μεγάλη προσοχή (Fountouli et al., 2019). Οι Fountouli and Chrysikopoulos (2020) διερεύνησαν τη συμμεταφορά δύο σωματιδίων αργίλου μεγέθους κολλοειδούς (του καολινίτη, KGa-1b και του μοντμοριλλονίτη, STx-1b) και της φορμαλδεΐδης σε ακόρεστα πορώδη μέσα και διαπίστωσαν ότι η παρουσία σωματιδίων αργίλου καθυστερεί τη μεταφορά της φορμαλδεΐδης.

Πρόσφατες μελέτες αποκάλυψαν ότι η φορμαλδεΐδη προσροφάται στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  (Setvin et al., 2017), και η προσρόφηση της φορμαλδεΐδης στα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$  συμβαίνει κυρίως λόγω μιας διαδικασίας χημικής ρόφησης με κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης (Stefanarou and Chrysikopoulos, 2021). Επίσης, τα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$  μπορεί να διευκολύνουν τη μεταφορά συνυπάρχοντων ρύπων, κολλοειδών και βιοκολλοειδών σωματιδίων μέσω πορωδών μέσων (Chowdhury et al., 2012, Chen et al., 2012, Cai et al., 2013, 2014, 2019, Fang et al., 2016; Syngouna et al., 2017; Guo et al., 2018; Xia et al., 2019). Ωστόσο, η ταυτόχρονη μεταφορά νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  και της φορμαλδεΐδης σε κορεσμένα και ακόρεστα πορώδη μέσα, σύμφωνα με τις γνώσεις μας, δεν έχει διερευνηθεί προηγουμένως. Ως εκ τούτου, αυτή η μελέτη είχε ως στόχο να διερευνήσει τη συμμεταφορά νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  και της φορμαλδεΐδης σε στήλες πληρωμένες με χαλαζιακή άμμο. Η επίδραση των διεπιφανειών αέρα-υγρού (AWIs) στη συμμεταφορά νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  και της φορμαλδεΐδης σε ακόρεστα πορώδη μέσα ερευνήθηκε υπό διαφορετικές συνθήκες ροής και διαλύματα διαφορετικής ιοντικής ισχύος.

## 5.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 5.2.1 Φορμαλδεΰδη (FA)

Στη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε φορμαλδεΰδη ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich). Παρασκευάστηκε ένα διάλυμα φορμαλδεΰδης (1000 mg/L) χρησιμοποιώντας δις αποσταγμένο απιονισμένο νερό Milli-Q ( $\text{ddH}_2\text{O}$ ) ως διαλύτης και φυλάχθηκε σε σκοτεινή φιάλη στους  $4^\circ\text{C}$ . Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν μέσα σε απαγωγό με αρχική συγκέντρωση φορμαλδεΰδης,  $C_0 = 2$  mg/L, η οποία παρασκευάστηκε με αραιώση του πυκνού διαλύματος. Η συγκέντρωση της φορμαλδεΰδης στα διάφορα δείγματα που συλλέχθηκαν προσδιορίστηκε με τη χρωματομετρική μέθοδο Nash (Nash, 1953), μετά από καλά καθιερωμένες διαδικασίες, χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο UV-VIS (Shimadzu, UV-1900), που λειτουργούσε στα 412 nm (Seyfioglu et al., 2006; Fountouli et al., 2019). Το όριο ανίχνευσης αυτής της χρωματομετρικής τεχνικής είναι 0,17 mM (Economou and Mihalopoulos, 2002).

### 5.2.2 Εναιωρήματα νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2$

Παρασκευάστηκε ένα διάλυμα (stock) πυκνού διαλύματος νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  (1000 mg/L) με ανάμιξη σκόνης  $\text{TiO}_2$  (ανατάση  $<25$  nm σε διάμετρο, καθαρότητα  $> 99,9\%$ , Sigma Aldrich) με υπερκάθαρο νερό, όπως περιγράφεται σε προηγούμενες διαδικασίες (Syngouni and Chrysikopoulos, 2015). Τα μεγέθη σωματιδίων και το ζήτα δυναμικό μετρήθηκαν στο εναιώρημα με δυναμική σκέδαση φωτός (DLS), χρησιμοποιώντας το όργανο Zetasizer NanoZS (το μοντέλο ZS90, της Malvern). Η αρχική συγκέντρωση νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη ήταν 50 mg/L, με pH = 6,8. Η συγκέντρωση του  $\text{TiO}_2$  κάθε δείγματος που συλλέχθηκε καθορίστηκε με μετατροπή των οπτικών πυκνοτήτων των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , που μετράται σε μήκος κύματος 287 nm (φασματοφωτόμετρο UV-vis, Shimadzu, UV-1900), σε συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  (Syngouna et al., 2017).

### 5.2.3 Πληρωμένες στήλες και πειράματα μεταφοράς

Οι διάφορες στήλες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη πληρώθηκαν με χαλαζιακή άμμο. Η διάμετρος των κόκκων άμμου ήταν 0,425-0,600 mm (κόσκινο αρ. 30/40). Η άμμος καθαρίστηκε σχολαστικά ακολουθώντας καθιερωμένες διαδικασίες (Lenhart and Saiers, 2002; Syngouna and Chrysikopoulos, 2011).

Όλα τα πειράματα κορεσμένων και ακόρεστων στηλών διεξήχθησαν υπό τρεις διαφορετικές ογκομετρικές παροχές ( $Q = 1, 2$  και  $3$  mL/min) και δύο διαφορετικές ιοντικές δυνάμεις (0 και 50 mM NaCl), σε θερμοκρασία δωματίου ( $\sim 23^\circ\text{C}$ ). Τα πειράματα κορεσμένης στήλης πραγματοποιήθηκαν σε γυάλινες στήλες μήκους 30 cm και εσωτερικής διαμέτρου 2,5 cm, ενώ τα πειράματα ακόρεστης στήλης διεξήχθησαν σε στήλες πλεξιγκλάς με μήκος 15,2 cm και εσωτερική διάμετρο 2,6 cm. Για κάθε πείραμα, φρέσκια χαλαζιακή άμμος χρησιμοποιήθηκε



για να συσκευάσει τη στήλη σε μικρές αυξήσεις υπό ήπιους κραδασμούς, προκειμένου να εξαλειφθεί η πιθανότητα σχηματισμού στρωμάτων (Lewis and Sjostrom, 2010).

Όλα τα πειράματα κορεσμένης στήλης διεξήχθησαν σε κάθετα προσανατολισμένες συσκευασμένες στήλες με ροή προς τα πάνω. Σημειώστε ότι ο ρυθμός εναπόθεσης σωματιδίων είναι μεγαλύτερος για την άνω ροή παρά την κατεύθυνση προς τα κάτω (Chrysikopoulos and Syngouna, 2014). Οι λεπτομέρειες των πειραματικών διαδικασιών και της συλλογής δειγμάτων ήταν παρόμοιες με αυτές που καθορίστηκαν σε προηγούμενες εργασίες (Syngouna and Chrysikopoulos, 2011; Chrysikopoulos et al., 2017).

Το πορώδες και η πυκνότητα όγκου κάθε στήλης εκτιμήθηκαν βαρυμετρικά. Οι διάφορες συνθήκες πειραμάτων κορεσμένης στήλης παρατίθενται στον Πίνακα 5.1.

Όλα τα ακόρεστα πειράματα μεταφοράς πραγματοποιήθηκαν σε κάθετα προσανατολισμένες συσκευασμένες στήλες τοποθετημένες στην κορυφή ενός θαλάμου κενού (Soil Measurement Systems, Tucson, AZ), με κατεύθυνση ροής κάθετα προς τα κάτω. Οι λεπτομέρειες των πειραματικών διαδικασιών και της συλλογής δειγμάτων ήταν παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν σε προηγούμενες μελέτες (Anders and Chrysikopoulos, 2009; Mitropoulou et al., 2013; Fountouli and Chrysikopoulos, 2020). Το βάρος της αρχικά ξηρής στήλης και της υγρής στήλης στο τέλος κάθε πειράματος χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της ογκομετρικής περιεκτικότητας σε νερό ( $\theta_m$ ) και του βαθμού κορεσμού ( $S_w$ ). Οι τρεις διαφορετικοί ρυθμοί ροής που χρησιμοποιήθηκαν (1, 2 και 3 mL/min) απέδωσαν τρία διαφορετικά επίπεδα κορεσμού νερού (~ 40, 50, 60%, αντίστοιχα). Οι διάφορες συνθήκες των ακόρεστων πειραμάτων παρατίθενται στον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Πειραματικές συνθήκες και υπολογισμένες τιμές παραμέτρων

Run	TiO <sub>2</sub> + FA (mg/L)	NaCl (mM)	Q (mL/ min)	S <sub>w</sub> (%)	U (cm/min)	$\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\theta$ (-)	HDD (nm)	Zeta potenti al (mV)	M <sub>r</sub> (TiO <sub>2</sub> ),(FA) (%)
<b>Saturated column experiments</b>										
1	50 + 0	0	1	100	0.52	1.73	0.39	138.1	32.3	(24.4),(-)
2	50 + 0	0	2	100	1.02	1.72	0.40	136.1	31.9	(23.3),(-)
3	50 + 0	0	3	100	1.52	1.72	0.40	137.2	26.2	(41.2),(-)
4	50 + 0	50	1	100	0.52	1.74	0.39	2298	2.6	(0.87),(-)
5	50 + 0	50	2	100	1.00	1.72	0.41	1871	5.1	(1.76),(-)
6	50 + 0	50	3	100	1.52	1.70	0.40	2266	7.6	(6.21),(-)
7	50 + 2	0	1	100	0.51	1.70	0.40	136.1	29.0	(13.6),(78.6)
8	50 + 2	0	2	100	1.02	1.71	0.40	133.1	32.0	(49.9),(90.6)
9	50 + 2	0	3	100	1.54	1.70	0.40	136.9	33.0	(41.1),(86.5)
10	50 + 2	50	1	100	0.53	1.75	0.39	2104	5.9	(1.24),(66.4)
11	50 + 2	50	2	100	1.04	1.74	0.39	1918	2.4	(0.66),(65.0)
12	50 + 2	50	3	100	1.59	1.75	0.39	1696	7.5	(1.05),(67.9)
<b>Unsaturated column experiments</b>										
13	50 + 0	0	1	40.9	0.45	1.73	0.39	199.1	18.4	(1.75),(-)
14	50 + 0	0	2	50.1	0.94	1.72	0.40	194.1	13.9	(1.10),(-)

15	50 + 0	0	3	60.0	1.37	1.72	0.40	182.0	14.4	(2.77),(-)
16	50 + 0	50	1	40.1	0.46	1.74	0.39	2093	13.4	(3.79),(-)
17	50 + 0	50	2	50.4	0.90	1.72	0.41	2380	12.5	(2.24),(-)
18	50 + 0	50	3	60.1	1.38	1.70	0.40	2346	12.0	(1.90),(-)
19	50 + 2	0	1	40.2	0.46	1.70	0.40	184.1	20.0	(1.63),(80.3)
20	50 + 2	0	2	50.4	0.90	1.71	0.40	173.4	23.8	(1.27),(78.1)
21	50 + 2	0	3	60.0	1.33	1.70	0.40	208.8	23.9	(9.57),(77.5)
22	50 + 2	50	1	39.5	0.46	1.75	0.39	2056	2.5	(1.93),(75.2)
23	50 + 2	50	2	50.7	0.91	1.74	0.39	2089	4.5	(1.62),(67.4)
24	50 + 2	50	3	60.0	1.33	1.75	0.39	2154	5.3	(1.42),(67.2)

† Όπου  $Q$  είναι ο ογκομετρικός ρυθμός ροής,  $S_w$  είναι ο βαθμός κορεσμού,  $U$  είναι η ενδοπορώδης ταχύτητα,  $\rho_b$  είναι η πυκνότητα όγκου,  $\theta$  είναι το πορώδες,  $HDD$  είναι η υδροδυναμική διάμετρος,  $M_r$  είναι η ανάκτηση μάζας.

### 5.3 ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΠΤΥΧΕΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ ΤΗΣ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΘΕΩΡΙΑ DLVO - ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Η μάζα που ανακτήθηκε ( $M_r$  [-]) της εισερχόμενης διαλυμένης ουσίας και των νανοσωματιδίων στην εκροή των πληρωμένων στηλών προσδιορίστηκε σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση (*Chrysikopoulos and Katzourakis, 2015*):

$$M_r = \frac{m_0}{M_{in}/U} \quad (5.1)$$

όπου  $m_0$  [ $t \cdot M/L^3$ ] είναι η μηδενική στιγμή και αντιπροσωπεύει τη συνολική μάζα στην καμπύλη της συγκέντρωσης (*James and Chrysikopoulos, 2011*),  $M_{in}$  [ $M/L^2$ ] είναι η μάζα που εισέρχεται στη στήλη και  $U$  [ $L/t$ ] είναι η ενδοπορώδης ταχύτητα του ρευστού.

Η κλασική θεωρία Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek (DLVO) χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης,  $\Phi_{DLVO}(h)$ , μεταξύ των νανοσωματιδίων του  $TiO_2$  και της χαλαζιακής άμμου, της διεπιφάνειας στερεού - υγρού (SWI), καθώς και της διεπιφάνειας αέρα - υγρού (AWI) (*Loveland et al., 1996*):

$$\Phi_{DLVO}(h) = \Phi_{vdW}(h) + \Phi_{dl}(h) + \Phi_{Born}(h) \quad (5.2)$$

όπου  $\Phi_{vdW}$  [J],  $\Phi_{dl}$  [J] και Born,  $\Phi_{Born}$  [J] είναι η ενέργεια van der Waals, η ενέργεια διπλού στρώματος, και η δυνητική ενέργεια Born, αντίστοιχα, και  $h$  [L] είναι η απόσταση διαχωρισμού μεταξύ των δύο προσεγγιζόμενων επιφανειών. Σε αυτή τη μελέτη, τα νανοσωματίδια  $TiO_2$  θεωρήθηκαν σφαίρες με διαμέτρους ίσες με τις υδροδυναμικές τους διαμέτρους και η χαλαζιακή άμμος, οι διεπιφάνειες AWI και SWI θεωρήθηκαν ως πλάκες. Επομένως, οι

διάφορες ενέργειες αλληλεπίδρασης DLVO αντιμετωπίστηκαν ως ιδανικές αλληλεπιδράσεις σφαίρας-πλάκας. Για το μοντέλο για σφαίρα-πλάκα, οι αλληλεπιδράσεις  $\Phi_{vdW}$  υπολογίστηκαν με την έκφραση που παρέχεται από τον Gregory (1981), οι αλληλεπιδράσεις  $\Phi_{dl}$  με την έκφραση που παρέχεται από τους Hogg et al. (1966) και οι αλληλεπιδράσεις  $\Phi_{Born}$  με την έκφραση που παρέχεται από τους Ruckenstein και Prieve (1976). Για τους υπολογισμούς  $\Phi_{dl}$ , θεωρήθηκε ότι τα απαιτούμενα δυναμικά Stern,  $\Psi$  [V], ήταν ίσα με τα αντίστοιχα δυναμικά ζήτα. Επιπλέον, η απαιτούμενη σταθερά Hamaker  $A_{123}$  [J] για μικροσκοπικά σώματα σύνθεσης "1" και "3" στο μέσο "2" [(1-TiO<sub>2</sub>), (2-νερό), (3-άμμο ή AWI ή SWI)] καθορίστηκε σύμφωνα με τον κανόνα (Israelachvili, 2011):

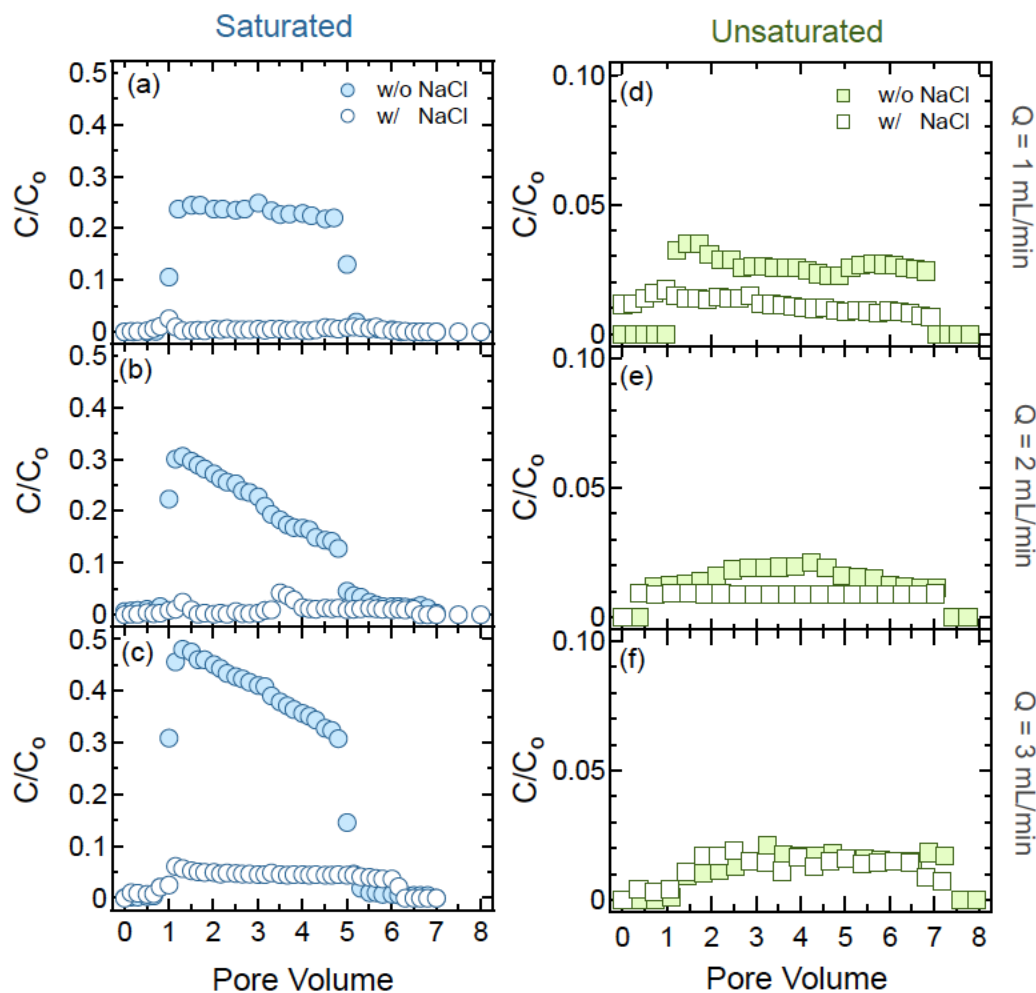
$$A_{123} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})(\sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{22}}) \quad (5.3)$$

με  $A_{11} = 15,3 \times 10^{-20}$  J για τα νανοσωματίδια του TiO<sub>2</sub> (Bergström, 1997),  $A_{22} = 3,7 \cdot 10^{-20}$  J για το νερό (Israelachvili, 2011), και  $A_{33} = 8,5 \times 10^{-20}$  J για τη χαλαζιακή άμμο (Bergström, 1997). Επίσης,  $A_{123} = 1,4 \times 10^{-20}$  J για το σύστημα TiO<sub>2</sub>-νερό-άμμος (Wu and Cheng, 2016). Επιπλέον, με βάση την εξίσωση (3) με  $A_{33} = 0$  J για τον αέρα (Israelachvili, 2011) ότι εκτιμήθηκε ότι  $A_{123} = -3,5 \times 10^{-20}$  J για το σύστημα TiO<sub>2</sub>-νερό-αέρας. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι σταθερές Hamaker με θετικό πρόσημο υποδηλώνουν ότι οι δυνάμεις είναι ελκυστικές, ενώ οι σταθερές Hamaker με αρνητικό πρόσημο υποδηλώνουν ότι οι δυνάμεις είναι απωθητικές. Συχνά, ένα ενεργειακό προφίλ αλληλεπίδρασης DLVO μπορεί να περιέχει ένα πρωτεύον ελάχιστο,  $\Phi_{min1}$ , ένα πρωτογενές μέγιστο,  $\Phi_{max1}$  και ένα δευτερεύον ελάχιστο,  $\Phi_{min2}$  (Chrysikopoulos et al., 2012).

## 5.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι συγκεντρώσεις του TiO<sub>2</sub> που συλλέχθηκαν από τα πειράματα μεταφοράς στις πληρωμένες στήλες με άμμο χαλαζία, σε κορεσμένες και ακόρεστες συνθήκες, απουσία και παρουσία άλατος (50 mM NaCl) παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.1 συναρτήσει του όγκου των πόρων. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί ρυθμοί ροής ( $Q = 1, 2$  και  $3$  mL/min). Οι συγκεντρώσεις της εκροής κανονικοποιήθηκαν σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση της TiO<sub>2</sub>,  $C_0$ . Οι πειραματικές συνθήκες καθώς και η μάζα που ανακτήθηκε ( $M_r$ ), υπολογίστηκε από την Εξίσωση (5.1) και παρατίθενται στον Πίνακα 5.1. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι υπό συνθήκες κορεσμού, οι συγκεντρώσεις της εκροής του TiO<sub>2</sub> και η μάζα που ανακτήθηκε, αυξήθηκαν προοδευτικά με την αύξηση του ρυθμού ροής. Τα θετικά φορτισμένα νανοσωματίδια του TiO<sub>2</sub> «συγκρατήθηκαν» από την αρνητικά φορτισμένη άμμο χαλαζία, όπως έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες (Solovitch et al., 2010; Chowdhury et al., 2011; Cai et al., 2013; Fang et al., 2013; Xia et al., 2019). Η μάζα ανάκτησης,  $M_r$  των νανοσωματιδίων του TiO<sub>2</sub> ήταν ευθέως ανάλογη με το ρυθμό ροής. Υπό ακόρεστες συνθήκες, οι συγκεντρώσεις της εκροής του TiO<sub>2</sub> και οι τιμές της μάζας ανάκτησης,  $M_r$  ήταν πολύ χαμηλές και για τους τρεις ρυθμούς ροής που εξετάστηκαν σε αυτή τη μελέτη. Τα θετικά φορτισμένα νανοσωματίδια του TiO<sub>2</sub> «συγκρατήθηκαν» σχεδόν πλήρως από την αρνητικά φορτισμένη διεπιφάνεια αέρα-υγρού, AWI. Ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> και της διεπιφάνειας αέρα-υγρού, έχει επίσης παρατηρηθεί από πολλούς ερευνητές (Wan and Tokunaga, 2002;

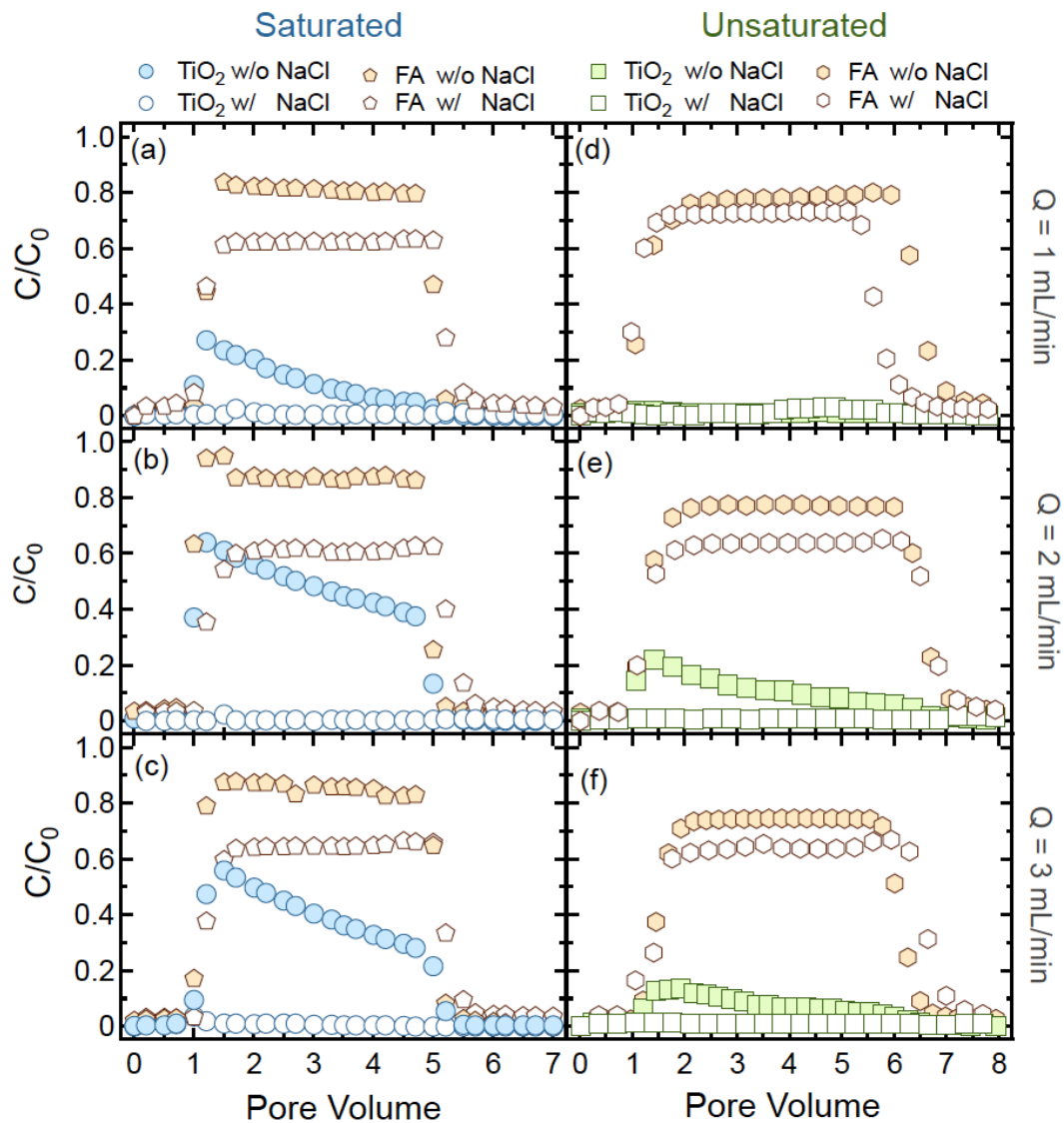
Torkzaban et al., 2008; Chen et al., 2010; Hoggan et al., 2016). Καθώς ο κορεσμός σε νερό μειώθηκε, οι περιοχές της διεπιφάνειας αέρα-υγρού, AWI αυξήθηκαν και κατά συνέπεια αυξήθηκε η κατακράτηση των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  (Chen et al., 2010). Αντίθετα, οι Fang et al. (2013) ανέφεραν ότι η διεπιφάνεια αέρα-υγρού είχε μικρή επίδραση στη διατήρηση και μεταφορά των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  στις στήλες άμμου. Για όλες τις περιπτώσεις (σε κορεσμένες και ακόρεστες συνθήκες) που φαίνονται στο Σχήμα 5.1, η παρουσία του NaCl επηρέασε σημαντικά τη μεταφορά των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , όπως φαίνεται από την εκτιμώμενη μείωση του  $M_r$  (βλ. Πίνακα 5.1). Η παρατηρούμενη αύξηση της κατακράτησης του  $\text{TiO}_2$  με αυξανόμενη ιοντική ισχύ είναι σύμφωνη με την κλασική θεωρία DLVO λόγω της συμπίεσης του ηλεκτρικού διπλού στρώματος (Verwey and Overbeek, 1948; Lv et al., 2016). Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν αναφερθεί από πολλούς άλλους ερευνητές (Mukherjee and Weaver, 2010; Chen et al., 2011; Fang et al., 2016).



Σχήμα 5.1: Κανονικοποιημένες καμπύλες συγκέντρωσης του  $\text{TiO}_2$  από πειράματα μεταφοράς σε στήλες πληρωμένες με άμμο, χωρίς (γεμάτα σύμβολα) και με (ανοιχτά σύμβολα) την παρουσία NaCl, υπό συνθήκες κορεσμένες (a-c, κύκλοι) και ακόρεστες (d-f, τετράγωνα), σε διάφορους ρυθμούς ροής: (a, d)  $Q = 1$ , (b, e)  $Q = 2$ , και (c, f)  $Q = 3$  mL/min.

Οι κανονικοποιημένες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  και της φορμαλδεΐδης από τα πειράματα συµµεταφοράς σε στήλες πληρωµένες µε χαλαζιακή άµµο, υπό κορεσµένες και ακόρεστες συνθήκες, απουσία και παρουσία  $\text{NaCl}$ , για τρεις διαφορετικούς ρυθµούς ροής παρουσιάζονται στο Σχήµα 5.2. Οι πειραµατικές συνθήκες παρατίθενται στον Πίνακα 5.1. Για όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν σε αυτή τη µελέτη, η παρουσία του  $\text{NaCl}$  συνέβαλε στην πιο έντονη διατήρηση τόσο των νανοσωµατιδίων του  $\text{TiO}_2$  όσο και της φορµαλδεΐδης εντός των στηλών. Να σηµειώσουµε ότι οι υπολογισµένες τιµές  $M_r$  µειώθηκαν παρουσία του  $\text{NaCl}$  (βλ. Πίνακα 5.1).

Προηγούµενες µελέτες έχουν δείξει ότι η παρουσία του  $\text{NaCl}$  δεν επηρεάζει την κατακράτηση της φορµαλδεΐδης από την χαλαζιακή άµµο (Fountouli *et al.*, 2019) και ότι η φορµαλδεΐδη µπορεί να ροφηθεί σηµαντικά στα νανοσωµατίδια της  $\text{TiO}_2$  (Stefanarou and Chrysikopoulos, 2021). Κατά συνέπεια, η παρατηρούµενη κατακράτηση της φορµαλδεΐδης κατά τη συµµεταφορά σε κορεσµένες και ακόρεστες στήλες µπορεί να αποδοθεί σε ρόφηση της φορµαλδεΐδης στα νανοσωµατίδια του  $\text{TiO}_2$ , τα οποία στη συνέχεια προσκολλήθηκαν στη χαλαζιακή άµµο. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσµατα των πειραµάτων µεταφοράς (Σχήµα 5.1), τα αποτελέσµατα από τα πειράµατα συµµεταφοράς δείχνουν ότι η κανονικοποιηµένη συγκέντρωση των εκροών και η ανάκτηση µάζας,  $M_r$  για τα νανοσωµατίδια του  $\text{TiO}_2$  αυξάνονται προοδευτικά µε την αύξηση του ρυθµού ροής (Σχήµα 5.2 και Πίνακα 5.1), ενώ η κανονικοποιηµένη συγκέντρωση των εκροών και η ανάκτηση µάζας,  $M_r$  της φορµαλδεΐδης παρέµειναν σχετικά ανεπηρέαστες από τις διακυµάνσεις του ρυθµού ροής.

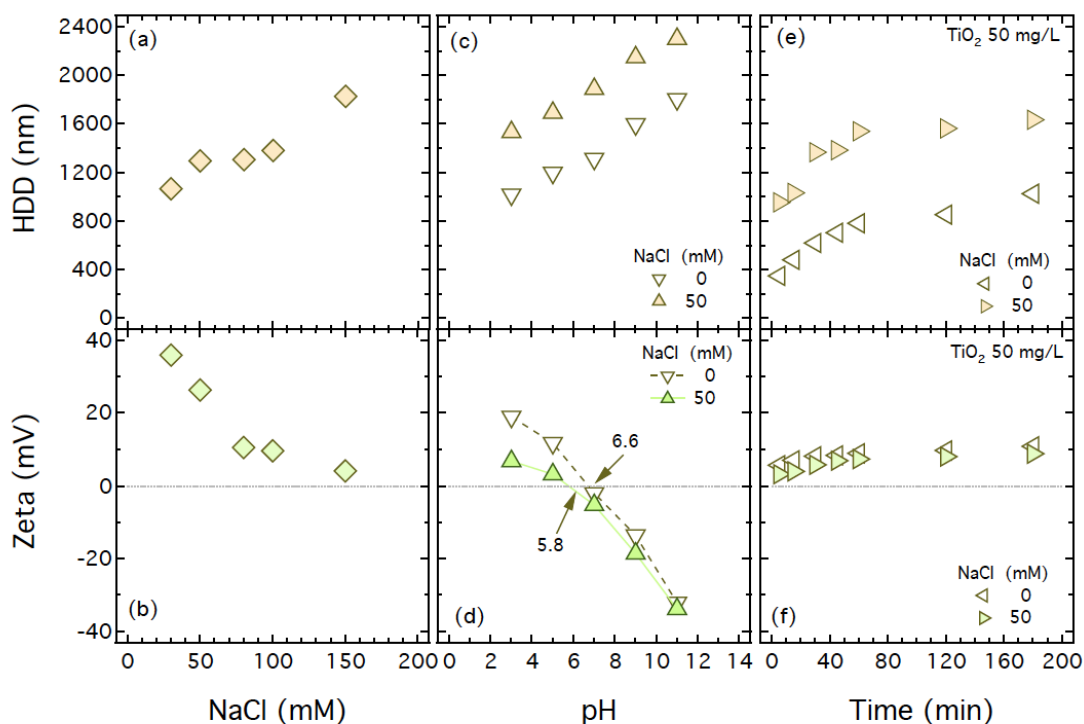


Σχήμα 5.2: Κανονικοποιημένες καμπύλες συγκέντρωσης του  $\text{TiO}_2$  και της FA από τα πειράματα συµµεταφοράς σε στήλες πληρωµένες µε άµµο, χωρίς (γεµάτα σύµβολα) και µε (ανοιχτά σύµβολα) την παρουσία  $\text{NaCl}$ , υπό συνθήκες κορεσµένες (a-c) και ακόρεστες (d-f), σε διάφορους ρυθµούς ροής: (a, d)  $Q = 1$ , (b, e)  $Q = 2$ , και (c, f)  $Q = 3 \text{ mL/min}$ .

Τα πειραµατικά αποτελέσµατα για τη µέση υδροδυναµική διάµετρο (HDD) του εναιωρήµατος του  $\text{TiO}_2$  των  $50 \text{ mg/L}$ , µαζί µε τις αντίστοιχες µετρήσεις του δυναµικού ζήτα υπό διάφορες συνθήκες παρουσιάζονται στο Σχήµα 5.3. Όπως παρουσιάζεται, η υδροδυναµική διάµετρος αυξήθηκε σηµαντικά από  $1065$  σε  $1829 \text{ nm}$  (βλ. Σχήµα 5.3a), και το δυναµικό ζήτα µειώθηκε από  $35,9$  σε  $4,2 \text{ mV}$  (βλ. Σχήµα 5.3b), καθώς η συγκέντρωση του  $\text{NaCl}$  αυξήθηκε από  $30$  σε  $150 \text{ mM}$ . Τα αιωρήµατα του  $\text{TiO}_2$  µε συγκεντρώσεις µικρότερες από  $50 \text{ mM NaCl}$ , έδωσαν τιµές του δυναµικού ζήτα µεγαλύτερες από  $30 \text{ mV}$ , οι οποίες θεωρούνται ότι αντιπροσωπεύουν σταθερά διαλύµατα όπου τα νανοσωµατίδια αναµένεται να αντισταθούν στη συσσωµάτωση.

Κατά συνέπεια, η ιοντική ισχύς διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο τόσο στην υδροδυναμική διάμετρο όσο και στο ζήτα δυναμικό, λόγω της ηλεκτρικής συμπίεσης διπλού στρώματος. Σημειώστε ότι το ζήτα δυναμικό του  $\text{TiO}_2$  παρέμεινε θετικό, δείχνοντας ότι τα σωματίδια συσσωμάτωσης ήταν θετικά φορτισμένα και έτσι ήταν ικανά να προσκολληθούν σε αρνητικά φορτισμένους κόκκους χαλαζιακής άμμου. Επίσης, λόγω του αυξανόμενου μεγέθους των σωματιδίων τους, τα συσσωματώματα του  $\text{TiO}_2$  θα μπορούσαν να συγκρατηθούν με παρεμποδιζόμενη συγκράτηση μέσα σε πληρωμένες στήλες. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες (Solovitch et al., 2010; Chowdhury et al., 2011; Zhou et al., 2016).

Η επίδραση του pH στην υδροδυναμική διάμετρο και το ζήτα δυναμικό του εναιωρήματος του  $\text{TiO}_2$  με συγκέντρωση, 50 mg/L, με και χωρίς την παρουσία άλατος (50mM NaCl) παρουσιάζονται επίσης στο Σχήμα 5.3. Όπως ήταν αναμενόμενο, παρουσιάζεται ότι η υδροδυναμική διάμετρος αυξήθηκε με την αύξηση του pH και οι τιμές της υδροδυναμικής διαμέτρου ήταν σταθερά υψηλότερες παρουσία του NaCl (βλ. Σχήμα 5.3c). Το ζήτα δυναμικό μειώθηκε με την αύξηση του pH και οι μετρηθείσες τιμές του ζήτα δυναμικού ήταν σταθερά υψηλότερες απουσία NaCl, δείχνοντας ότι το ζήτα δυναμικό ήταν αντιστρόφως ανάλογο με το μέγεθος του συσσωματωμένου  $\text{TiO}_2$  (βλ. Σχήμα 3d). Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με προηγούμενες μελέτες (Sygouni and Chrysikopoulos, 2015). Το pH όπου η ηλεκτροφορητική κινητικότητα αλλάζει από θετικό σε αρνητικό, γνωστό ως ισοηλεκτρικό σημείο (isoelectric point, IEP), βρέθηκε ότι είναι ίσο με  $\text{pH}_{\text{IEP}} = 6,6$ , απουσία NaCl και  $\text{pH}_{\text{IEP}} = 5,8$ , παρουσία 50 mM NaCl. Επομένως, η παρουσία του άλατος συμβάλλει στο σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων με μικρότερο ζήτα δυναμικό. Αποδείχθηκε ότι το μέγεθος του συσσωματωμένου  $\text{TiO}_2$  αυξήθηκε προοδευτικά με την πάροδο του χρόνου, με και χωρίς την παρουσία άλατος (50 mM NaCl) με παρόμοιο τρόπο (βλ. Σχήμα 5.3e). Επιπλέον, και για τις δύο περιπτώσεις που εξετάστηκαν, παρατηρήθηκε μικρή αύξηση του ζήτα δυναμικού με την πάροδο του χρόνου, καθώς αυξήθηκε το μέγεθος του συσσωματωμένου  $\text{TiO}_2$  (βλ. Σχήμα 5.3f).

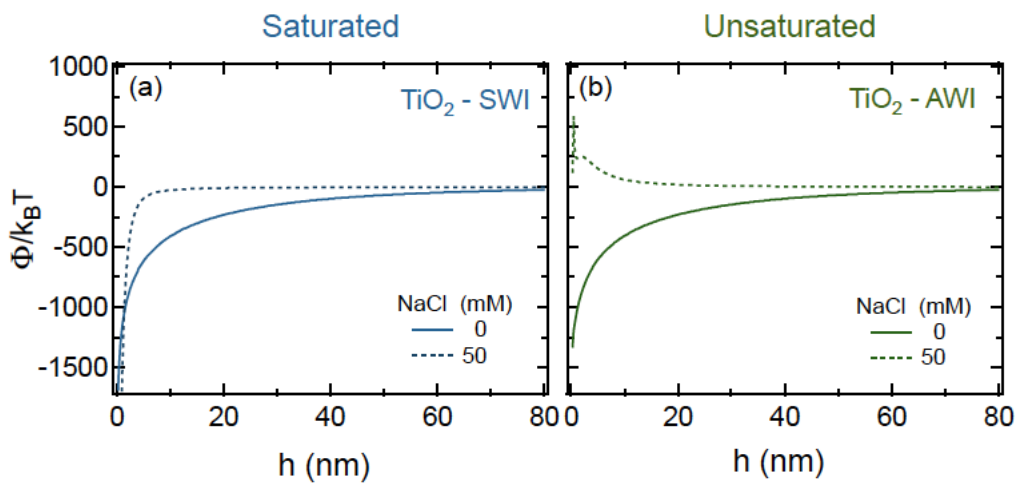


Σχήμα 5.3: Υδροδυναμική διάμετρος (HDD) και ζήτα δυναμικό συναρτήσει: (a, b) της συγκέντρωσης του NaCl, (c, d) του pH, και (e, f) του χρόνου, για διάλυμα  $\text{TiO}_2$ , 50 mg/L.

Τα συνολικά ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης  $\Phi_{\text{DLVO}}$  για τις κορεσμένες και ακόρεστες συνθήκες της μελέτης αυτής προσδιορίστηκαν για τα ζεύγη αλληλεπίδρασης του  $\text{TiO}_2$  με τις δύο διαφορετικές διεπιφάνειες αέρα-υγρού και στερεού-υγρού (AWI και SWI) και φαίνονται στο Σχήμα 5.4. Τα εκτιμώμενα ελάχιστα της ενεργειακής αλληλεπίδρασης ( $\Phi_{\text{min1}}$  και  $\Phi_{\text{min2}}$ ) και οι τιμές του ενεργειακού φράγματος ( $\Phi_{\text{max1}}$ ) παρατίθενται στον Πίνακα 5.2. Σημειώστε ότι απουσία NaCl τα υπολογισμένα ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης και για τα δύο ζεύγη ( $\text{TiO}_2$ -SWI και  $\text{TiO}_2$ -AWI) ήταν πολύ παρόμοια. Και τα δύο παρουσίασαν ένα βαθύ πρωτοταγές ενεργειακό «πηγάδι» ( $< -1000$  kBT), αλλά όχι ενεργειακό φράγμα. Παρουσία του NaCl, μόνο το ενεργειακό προφίλ αλληλεπίδρασης για το ζεύγος  $\text{TiO}_2$ -AWI παρουσίασε ένα ενεργειακό φράγμα (βλ. Σχήμα 5.4b). Επίσης, σημειώστε ότι η τιμή  $\Phi_{\text{min}}$  μειώθηκε με την αύξηση της ιοντικής ισχύος (παρουσία NaCl). Η αύξηση της ιοντικής ισχύος έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μάζας ανάκτησης,  $M_r$ , λόγω της μείωσης του ενεργειακού φράγματος και την αύξηση της τάσης για συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων (Zhang et al., 2015). Με εξαίρεση το ζεύγος  $\text{TiO}_2$ -AWI παρουσία NaCl, τα άλλα τρία ζεύγη δείχνουν ευνοϊκές συνθήκες για προσκόλληση (attachment) του  $\text{TiO}_2$  στην χαλαζιακή άμμο υπό τις πειραματικές συνθήκες, επειδή το συνολικό δυναμικό παρέμεινε αρνητικό για μεγάλες αποστάσεις διαχωρισμού. Οι προβλέψεις αυτές της θεωρίας DLVO είναι συνεπείς με τη χαμηλή ανάκτηση μάζας,  $M_r$ , που παρατηρήθηκε για το  $\text{TiO}_2$  υπό τις κορεσμένες και ακόρεστες συνθήκες αυτής της μελέτης, το οποίο συμφωνεί με προηγούμενες εργασίες (Xia et al., 2019). Αν και για το ζεύγος αλληλεπίδρασης  $\text{TiO}_2$ -AWI παρουσία NaCl, η θεωρία DLVO θα προέβλεπε ότι η προσκόλληση σωματιδίων θα μειωνόταν



λόγω του υψηλού ενεργειακού φράγματος. Ωστόσο, τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν την ακριβώς αντίθετη τάση (βλ. Εικόνα 1d-f). Η αντίφαση αυτή αποδίδεται στην παρουσία άλλων μηχανισμών συγκράτησης (π.χ. ετερογένειες επιφανειακών φορτίων, συσσωμάτωση, παρεμποδιζόμενη συγκράτηση), οι οποίοι δεν λαμβάνονται υπόψη από τη θεωρία DLVO. Παρόμοιες αντιφάσεις έχουν αναφερθεί σε αρκετές προηγούμενες μελέτες (Solovitch *et al.*, 2010; Chowdhury *et al.*, 2011; Fang *et al.*, 2013). Επιπλέον, αν και τα δευτεροταγή ενεργειακά ελάχιστα ( $\Phi_{\min 2}$ ) μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην εναπόθεση σωματιδίων (Zhou *et al.*, 2016), με βάση τη θεωρία DLVO, κανένα από τα τέσσερα ζεύγη αλληλεπίδρασης που εξετάστηκε, δεν παρουσίασε  $\Phi_{\min 2}$  υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες (βλ. Εικόνα 5.4 και Πίνακας 5.2).



Σχήμα 5.4: Προβλεπόμενα ενεργειακά προφίλ αλληλεπίδρασης DLVO συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού για: (α)  $\text{TiO}_2$ -SWI, και (β)  $\text{TiO}_2$ -AWI, με βάση το μοντέλο της σφαίρας-πλάκας, χωρίς (συμπαγείς καμπύλες) και με (διακεκομμένες καμπύλες) την παρουσία του NaCl.

Πίνακας 5.2: Υπολογισμένες τιμές,  $\Phi_{\max 1}$ ,  $\Phi_{\min 1}$  και  $\Phi_{\min 2}$

Interacting pair	NaCl (mM)	$\Phi_{\max 1}$ ( $k_B T$ )	$\Phi_{\min 1}$ ( $k_B T$ )	$\Phi_{\min 2}$ ( $k_B T$ )
$\text{TiO}_2$ -SWI	0	-0.019	-1691.3	na <sup>†</sup>
$\text{TiO}_2$ -SWI	50	-0.046	-5434.3	na
$\text{TiO}_2$ -AWI	0	-0.089	-1336.4	na
$\text{TiO}_2$ -AWI	50	592.2	0.116	na

<sup>†</sup> na: not available (μη διαθέσιμες)

## 5.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης δείχνουν ότι σημαντική κατακράτηση νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  μπορεί να συμβεί υπό κορεσμένες και ακόρεστες συνθήκες. Αποδείχθηκε ότι η πλειοψηφία των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$ , είτε διατηρήθηκαν από τις επιφάνειες της άμμου χαλαζία, είτε από τις διεπιφάνειες αέρα-υγρού. Η ιοντική ισχύς του διαλύματος επηρέασε σημαντικά την κατακράτηση νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  εντός του πορώδους μέσου, μια παρατήρηση η οποία είναι σύμφωνη με τις μετρήσεις ζήτα δυναμικού και την παραδοσιακή θεωρία DLVO. Οι υψηλότερες ιοντικές δυνάμεις οδήγησαν σε συσσωμάτωση νανοσωματιδίων, η οποία με τη σειρά της οδήγησε σε κατακράτηση του  $\text{TiO}_2$  στη στήλη. Η ανακτηθείσα μάζα του  $\text{TiO}_2$  φάνηκε να αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού ροής στις κορεσμένες στήλες νερού, αλλά δεν παρατηρήθηκε σαφής τάση για τις ακόρεστες στήλες. Η παρατηρηθείσα κατακράτηση της φορμαλδεΐδης κατά τη διάρκεια πειραμάτων συμμεταφοράς του  $\text{TiO}_2$  και της φορμαλδεΐδης σε κορεσμένες και ακόρεστες στήλες αποδόθηκε στη ρόφηση της φορμαλδεΐδης στα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$ , τα οποία στη συνέχεια προσκόλλησαν στη χαλαζιακή άμμο. Αν και η θεωρία DLVO προέβλεπε ένα υψηλό ενεργειακό φράγμα για το ζεύγος αλληλεπίδρασης  $\text{TiO}_2$ -AWI παρουσία του  $\text{NaCl}$ , τα πειραματικά αποτελέσματα δεν έδειξαν την αναμενόμενη μείωση της προσκόλλησης των σωματιδίων, πιθανώς λόγω άλλων μηχανισμών κατακράτησης που δεν λαμβάνονται υπόψη από τη θεωρία DLVO. Τα πειραματικά ευρήματα αυτής της μελέτης πρότειναν ότι η άμμος χαλαζία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ικανοποιητικά για το φιλτράρισμα των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  από το νερό.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Anders R., Chrysikopoulos C.V., (2009). Transport of viruses through saturated and unsaturated columns packed with sand, *Transport in Porous Media* 76, 121–138. <https://doi.org/10.1007/s11242-008-9239-3>
2. Baranowska-Wójcik, E., Sz wajgier, D., Oleszczuk, P., Winiarska-Mieczan, A., (2020). Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles Exposure on Human Health—a Review, *Biol. Trace Elem. Res.* 193, 118–129. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01706-6>
3. Bergström L., (1997). Hamaker constants of inorganic materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* 70, 125–169. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00003-1](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00003-1)
4. Butt H.-J., Cappella B., Kappl M., (2005). Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surf. Sci. Rep.* 59, 1–152. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2005.08.003>
5. Cai L., He L., Peng S., Li M., Tong M., (2019). Influence of titanium dioxide nanoparticles on the transport and deposition of microplastics in quartz sand, *Environmental Pollution* 253, 351–357. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.006>
6. Cai L., Tong M., Ma H., Kim H., (2013). Cotransport of titanium dioxide and fullerene nanoparticles in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 47(11), 5703–5710. <https://doi.org/10.1021/es400256d>
7. Cai L., Tong M., Wang X., Kim H., (2014). Influence of clay particles on the transport and retention of titanium dioxide nanoparticles in quartz sand. *Environ. Sci. Technol.* 48, 7323–7332. <https://doi.org/10.1021/es5019652>
8. Chen G., Liu X., Su C., (2011). Transport and retention of TiO<sub>2</sub> rutile nanoparticles in saturated porous media under low-ionic-strength conditions: measurements and mechanisms. *Langmuir* 27 (9), 5393–5402. <https://doi.org/10.1021/la200251v>
9. Chen G., Liu X., Su C., (2012). Distinct effects of humic acid on transport and retention of TiO<sub>2</sub> rutile nanoparticles in saturated sand columns. *Environmental Science & Technology*, 46(13), 7142–7150. <https://doi.org/10.1021/es204010g>
10. Chen L., Sabatini D.A., Kibbey T.C.G., (2008). Role of the air–water interface in the retention of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in porous media during primary drainage. *Environ. Sci. Technol.* 42, 1916–1921. <https://doi.org/10.1021/es071410r>
11. Chen L., Sabatini D.A., Kibbey T.C., (2010). Retention and release of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in unsaturated porous media during dynamic saturation change. *J. Contam. Hydrol.* 118, 199–207 <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.07.010>
12. Chowdhury I., Cwiertny D.M., Walker S.L., (2012). Combined factors influencing the aggregation and deposition of nano-TiO<sub>2</sub> in the presence of humic acid and bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 46, 13, 6968–6976. <https://doi.org/10.1021/es2034747>

13. Chowdhury I., Hong Y., Honda R.J., Walker S.L., (2011). Mechanisms of TiO<sub>2</sub> nanoparticle transport in porous media: role of solution chemistry, nanoparticle concentration, and flowrate. *J. Colloid Interface Sci.* 360(2), 548–55. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.111>
14. Chrysikopoulos C.V., Katzourakis V.E., (2015). Colloid particle size-dependent dispersivity. *Water Resour. Res.* 51, 4668–4683. <https://doi.org/10.1002/2014WR016094>
15. Chrysikopoulos C.V., Sotirelis N.P., Kallithrakas-Kontos N.G. (2017). Cotransport of graphene oxide nanoparticles and kaolinite colloids in porous media, *Transport in Porous Media* 119, 181–202. <https://doi.org/10.1007/s11242-017-0879-z>
16. Chrysikopoulos C.V., Syngouna V.I., (2014). Effect of gravity on colloid transport through water-saturated columns packed with glass beads: Modeling and experiments, *Environ. Sci. Technol.* 48, 6805–6813. <https://doi.org/10.1021/es501295n>
17. Chrysikopoulos C.V., Syngouna V.I., Vasiliadou I.A., Katzourakis V.E., (2012) Transport of *Pseudomonas putida* in a three-dimensional bench scale experimental aquifer, *Transport in Porous Media* 94, 617–642. <https://doi.org/10.1007/s11242-012-0015-z>
18. Economou C., Mihalopoulos N., (2002). Formaldehyde in the rainwater in the eastern Mediterranean: occurrence, deposition and contribution to organic carbon budget. *Atmospheric Environment* 36, 1337–1347. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00555-6](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00555-6)
19. Fang J., Shan X., Wen B., Lin J., Owens G., (2009). Stability of titania nanoparticles in soil suspensions and transport in saturated homogeneous soil columns. *Environ. Pollut.* 157(4), 1101–1109. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.006>
20. Fang J., Xu M., Wang D., Wen B., Han J., (2013). Modeling the transport of TiO<sub>2</sub> nanoparticle aggregates in saturated and unsaturated granular media: Effects of ionic strength and pH, *Water Res.* 47, 1399–1408. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.005>
21. Fang J., Zhang K., Sun P., Lin D., Shen B., Luo Y., (2016). Co-transport of Pb(2+) and TiO<sub>2</sub> nanoparticles in repacked homogeneous soil columns under saturation condition: Effect of ionic strength and fulvic acid. *Sci. Total Environ.* 571, 471–478. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.013>
22. Fountouli T.V., Chrysikopoulos C.V., (2018). Adsorption and thermodynamics of pharmaceuticals, acyclovir and fluconazole, onto quartz sand under static and dynamic conditions. *Environmental Engineering Science* 35, 909–917. <https://doi.org/10.1089/ees.2017.0499>
23. Fountouli T.V., Chrysikopoulos C.V., (2020). Effect of clay colloid particles on formaldehyde transport in unsaturated porous media, *Water* 12, 3541. <https://doi.org/10.3390/w12123541>

24. Fountouli T.V., Chrysikopoulos C.V., Tsanis I.K., (2019). Effect of salinity on formaldehyde interaction with quartz sand and kaolinite colloid particles: batch and column experiments. *Environmental Earth Sciences* 78, 152. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8147-x>
25. Georgopoulou M.P., Chrysikopoulos C.V., (2018). Evaluation of carbon nanotubes and quartz sand for the removal of formaldehyde–(2,4-dinitrophenylhydrazine) from aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57(49), 17003–17012. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03996>
26. Gregory J., (1981). Approximate expressions for retarded van der Waals interaction. *J. Colloid Interface Sci.* 83(1): 138–145. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90018-7)
27. Godinez, I.G., Darnault, C.J., (2011). Aggregation and transport of nano-TiO<sub>2</sub> in saturated porous media: effects of pH, surfactants and flow velocity. *Water Res.* 45, 839–851. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.013>
28. Guo P., Xu N., Li D., Huangfu X., Li Z., (2018). Aggregation and transport of rutile titanium dioxide nanoparticles with montmorillonite and diatomite in the presence of phosphate in porous sand, *Chemosphere* 204, 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.041>
29. Hartmann N.B., Baun A., (2010). The nano cocktail: ecotoxicological effects of engineered nanoparticles in chemical mixtures. *Integrated Environmental Assessment and Management* 6(2), 311–313. <https://doi.org/10.1002/ieam.39>
30. Hartmann N.B., Legros S., Von der Kammer F., Hofmann T., Baun A., (2012). The potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles as carriers for cadmium uptake in *Lumbricus variegatus* and *Daphnia magna*. *Aquat Toxicol.* 118–119, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.03.008>
31. Hogg R., Healy T.W., Fuerstenau D.W., (1966). Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Trans. Faraday Soc.* 62, 1638–1651. <https://doi.org/10.1039/TF9666201638>
32. Hoggan J.L., Sabatini D. A., Kibbey T.C.G., (2016). Transport and retention of TiO<sub>2</sub> and polystyrene nanoparticles during drainage from tall heterogeneous layered columns, *J. Contam. Hydrol.* 194, 30-35. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.10.003>
33. Han P., Wang X., Cai L., Tong M., Kim H., (2014). Transport and retention behaviors of titanium dioxide nanoparticles in iron oxide-coated quartz sand: Effects of pH, ionic strength, and humic acid. *Colloids Surf. A* 454, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.04.020>
34. Israelachvili J.N., 2011. *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed., Academic Press, London.
35. James S.C., Chrysikopoulos C.V., 2011. Monodisperse and polydisperse colloid transport in water-saturated fractures with various orientations: gravity effects. *Adv. Water Resour.* 34, 1249–1255. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2011.06.001>

36. Lenhart J.J., Saiers J.E., (2002). Transport of Silica Colloids through Unsaturated Porous Media: Experimental Results and Model Comparisons. *Environ. Sci. Technol.* 36(4), 769–777. <https://doi.org/10.1021/es0109949>
37. Leuther, F., Köhne, J. M., Metreveli, G., Vogel, H.-J., (2020). Transport and retention of sulfidized silver nanoparticles in porous media: The role of air-water interfaces, flow velocity, and natural organic matter. *Water Resour. Res.* 56, e2020WR027074. <https://doi.org/10.1029/2020WR027074>
38. Lewis J., Sjöström J., 2010. Optimizing the experimental design of soil columns in saturated and unsaturated transport experiments. *J. Contam. Hydrol.* 115, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.04.001>
39. Li X., Yoneda M., Shimad, Y., Matsui Y., (2017). Effect of surfactants on the aggregation and stability of TiO<sub>2</sub> nanomaterial in environmental aqueous matrices. *Sci. Total Environ.* 574, 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.065>
40. Lv X.H., Tao J., Chen B.Y., Zhu X.S., (2016). Roles of temperature and flow velocity on the mobility of nano-sized titanium dioxide in natural waters. *Sci. Total Environ.* 565, 849-856. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.001>
41. Mitropoulou P.N., Syngouna V.I., Chrysikopoulos C.V., (2013). Transport of colloids in unsaturated packed columns: role of ionic strength and sand grain size. *J. Chem. Eng.* 232, 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2013.07.093>
42. Mukherjee B., Weaver J.W., (2010). Aggregation and Charge Behavior of Metallic and Nonmetallic Nanoparticles in the Presence of Competing Similarly-Charged Inorganic Ions. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3332–3338. <https://doi.org/10.1021/es903456e>
43. Nash T., (1953). The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochemical Journal* 55, 416-421. <https://doi.org/10.1042/bj0550416>
44. Paliulis D., (2016). Removal of formaldehyde from synthetic wastewater using natural and modified zeolites. *Polish Journal of Environmental Studies* 25(1), 251–257. <https://doi.org/10.15244/pjoes/60727>
45. Ruckenstein E., and Prieve D.C., (1976). Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation. *AIChE J.* 22, 276-283. <https://doi.org/10.1002/aic.690220209>
46. Setvin M., Hulva J., Wang H., Simschitz T., Schmid M., Parkinson G.S., Di Valentin C., Selloni A., Diebold U., (2017). Formaldehyde adsorption on the anatase TiO<sub>2</sub>(101) surface: Experimental and theoretical investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 8914–8922. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01434>
47. Seyfioglu R., Odabasi M., Cetin E., 2006. Wet and dry deposition of formaldehyde in Izmir, Turkey. *Sci. Total Environ.* 366, 809–818. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.005>

48. Solovitch N., Labille J., Rose J., Chaurand P., Borschneck D., Wiesner M.R., Bottero J.Y., (2010), Concurrent aggregation and deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in a sandy porous media. *Environ. Sci. Technol.* 44(13), 4897–4902. <https://doi.org/10.1021/es1000819>
49. Stefanarou A.S. and Chrysikopoulos C.V., (2021). Interaction of titanium dioxide with formaldehyde in the presence of quartz sand under static and dynamic conditions, *Water*, 13, 1420. <https://doi.org/10.3390/w13101420>
50. Sun P., Zhang K., Fang J., Lin D., Wang M., Han J., (2015). Transport of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in soil in the presence of surfactants *Sci. Total Environ.*, 527–528, 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.031>
51. Sygouni V. and Chrysikopoulos C.V., (2015). Characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticle suspensions in aqueous solutions and TiO<sub>2</sub> nanoparticle retention in water-saturated columns packed with glass beads. *Chemical Engineering Journal* 262, 823–830. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.044>
52. Syngouna V.I, Chrysikopoulos C.V., (2011). Transport of biocolloids in water saturated columns packed with sand: effect of grain size and pore water velocity. *J. Contam. Hydrol.* 126, 301–314. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.09.007>
53. Syngouna V.I, Chrysikopoulos C.V., (2017). Inactivation of MS2 bacteriophage by titanium dioxide nanoparticles in the presence of quartz sand with and without ambient light, *Journal of Colloid and Interface Science*, 497, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.059>
54. Syngouna V.I., Chrysikopoulos C.V., Kokkinos P., Tselepi M.A., Vantarakis A., (2017). Cotransport of human adenoviruses with clay colloids and TiO<sub>2</sub> nanoparticles in saturated porous media: Effect of flow velocity. *Science of the Total Environment* 598, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.082>
55. Torkzaban S., Bradford S.A., van Genuchten M.T., Walker S.L., (2008). Colloid transport in unsaturated porous media: the role of water content and ionic strength on particle straining, *J. Contam. Hydrol.* 96, 113–127. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2007.10.006>
56. Torkzaban, S., Hassanizadeh, S.M., Schijven, J.F., de Bruin, H.A.M. and de Roda Husman, A.M., (2006). Virus Transport in Saturated and Unsaturated Sand Columns. *Vadose Zone Journal* 5 (3), 877–885. <https://doi.org/10.2136/vzj2005.0086>
57. Verwey E.J.W., and Overbeek J.T.G., (1948). *Theory of the stability of lyophobic colloids.* Amsterdam, the Netherlands: Elsevier.
58. Wan, J.M., Tokunaga, T.K., 2002. Partitioning of clay colloids at air–water interfaces. *J. Coll. Interf. Sci.* 247, 54–61. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8132>
59. Wang X., Cai L., Han P., Lin D., Kim H., Tong M., (2014). Cotransport of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide nanoparticles in saturated porous media. *Environ. Pollut.* 195, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.08.011>

60. Wu Y., Cheng T., (2016). Stability of nTiO<sub>2</sub> particles and their attachment to sand: Effects of humic acid at different pH. *Sci. Total Environ.* 541, 579–589. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.116>
61. Xia T., Lin Y., Guo X., Li S., Cui J., Ping H., Zhang J., Zhong R., Du L., (2019). Co-transport of graphene oxide and titanium dioxide nanoparticles in saturated quartz sand: Influences of solution pH and metal ions. *Environmental Pollution* 251, 723–730. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.035>
62. Xu, (2018). Review of analytical studies on TiO<sub>2</sub> nanoparticles and particle aggregation, coagulation, flocculation, sedimentation, stabilization. *Chemosphere* 212, 662-677. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.108>
63. Xu N., Cheng X., Zhou K., Xu X., Li Z., Chen J., Wang D., Li D., (2018). Facilitated transport of titanium dioxide nanoparticles via hydrochars in the presence of ammonium in saturated sands: Effects of pH, ionic strength, and ionic composition. *Sci. Total Environ.* 612, 1348–1357. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.023>
64. Zhang R.C., Zhang H.B., Tu C., Hu X.F., Li L.Z., Luo Y.M., Christie P., (2015). Facilitated transport of titanium dioxide nanoparticles by humic substances in saturated porous media under acidic conditions. *J. Nanoparticle Res.* 17, 165. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2972-y>
65. Zhou D.D., Jiang X.H., Lu Y., Fan W., Huo M.X., Crittenden J.C., (2016). Cotransport of graphene oxide and Cu (II) through saturated porous media. *Sci. Total Environ.* 550, 717–726. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.141>



# 6

## ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

## 6. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Η τύχη και η συμπεριφορά διαφόρων ρύπων στο υπέδαφος και σε πορώδη μέσα έχουν μελετηθεί εντατικά στη βιβλιογραφία, ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια. Η γνώση της τύχης και της μεταφοράς των ρύπων σε εδάφη ή ιζήματα είναι σημαντική λόγω των πιθανών κινδύνων τους για το περιβάλλον και τη δημόσια υγεία. Στόχος της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς διαφόρων ειδών ρύπων, φαρμάκων (φαρμακευτικές ουσίες και φυτοφάρμακα) και νανοσωματιδίων (ή κολλοειδών) στο υπέδαφος. Επίσης, σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν να αποκτήσουμε μια θεμελιώδη κατανόηση των μηχανισμών που ελέγχουν την τύχη και τη μεταφορά των σωματιδίων (νανοσωματιδίων/ κολλοειδών) και των φαρμάκων (φαρμακευτικών ουσιών και φυτοφαρμάκων) σε πορώδη μέσα. Τα ευρήματα από προηγούμενες μελέτες δείχνουν ότι η μεταφορά των νανοσωματιδίων/ κολλοειδών σε πορώδη μέσα ελέγχεται από το συνδυασμό διαφόρων παραγόντων που σχετίζονται με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του σωματιδίου, του πορώδους μέσου και της ροής.

Τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

Τα φαρμακευτικά προϊόντα acyclovir και το fluconazole προσροφώνται ασθενώς στην χαλαζιακή άμμο. Ωστόσο, η προσρόφηση των δύο φαρμακευτικών προϊόντων ήταν ελαφρώς υψηλότερη υπό δυναμικές από ότι υπό στατικές συνθήκες, στις τρεις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν σε αυτή τη μελέτη. Ο ρυθμός προσρόφησης αποδείχθηκε ότι μειώνεται, είτε με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του acyclovir και του fluconazole, είτε με αύξηση της θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου αναμένεται ότι αυτά τα φαρμακευτικά προϊόντα θα είναι σημαντικά κινητικά σε αμμώδεις σχηματισμούς στο υπέδαφος, και δυνητικά μπορούν να μεταφερθούν στο υδάτινο περιβάλλον με πιθανές αρνητικές επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς και την ανθρώπινη υγεία.

Η φορμαλδεΰδη προσροφήθηκε ασθενώς στην χαλαζιακή άμμο, ενώ προσροφήθηκε σημαντικά στα σωματίδια καολινίτη. Η αλατότητα είχε ελάχιστη επίδραση στη ρόφηση της φορμαλδεΰδης επί της χαλαζιακής άμμου, αλλά κάπως πιο σημαντική επίδραση στη ρόφηση της φορμαλδεΰδης επί του καολινίτη (KGa-1b). Ως εκ τούτου, η φορμαλδεΰδη θα μπορούσε να είναι σχετικά κινητική σε φυσικό έδαφος και ιζήματα και θα μπορούσε δυνητικά να μολύνει το υδάτινο περιβάλλον με πιθανές ανεπιθύμητες επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς και την ανθρώπινη υγεία. Επίσης, τα αποτελέσματά μας πρότειναν ότι ο καολινίτης θα μπορούσε να είναι ένα πολλά υποσχόμενο προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση της φορμαλδεΰδης από υδατικά διαλύματα και βιομηχανικά λύματα.

Η παρουσία κολλοειδών καολινίτη και μοντμοριλλονίτη παρεμπόδιζε τη μεταφορά της φορμαλδεΰδης σε ακόρεστες στήλες πληρωμένες με χαλαζιακή άμμο, υπό διάφορες συνθήκες ροής. Επίσης, τα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι σημειώθηκε σημαντική κατακράτηση των κολλοειδών αργίλου στην ακόρεστη στήλη, ειδικά σε χαμηλούς ρυθμούς ροής. Ωστόσο, οι υπολογισμοί ενεργειακής αλληλεπίδρασης DLVO έδειξαν ότι η μόνιμη κατακράτηση κολλοειδών αργίλου στις διεπιφάνειες αέρα-νερού και στερεού-νερού ήταν ασήμαντη, εκτός από το ζεύγος (STx-1b)-SWI. Αυτή η απόκλιση από τις προβλέψεις της

θεωρίας DLVO μπορεί να εξηγηθεί από την ύπαρξη πρόσθετων μη-DLVO δυνάμεων (υδροφобες και τριχοειδείς δυνάμεις) που θα μπορούσαν να είναι πολύ ισχυρότερες από τις δυνάμεις του van der Waals και των δυνάμεων διπλού στρώματος. Ακόμα, τα σωματίδια κολλοειδούς αργίλου θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικό μέσο για την εξάλειψη ρύπων, όπως η φορμαλδεΰδη, από τα νερά με απλή διήθηση.

Επιπλέον, σημαντική κατακράτηση των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  μπορεί να συμβεί υπό κορεσμένες και ακόρεστες συνθήκες. Η ιοντική ισχύς του διαλύματος επηρέασε σημαντικά την κατακράτηση νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  εντός του πορώδους μέσου, μια παρατήρηση η οποία είναι σύμφωνη με τις μετρήσεις ζήτα δυναμικού και την παραδοσιακή θεωρία DLVO. Οι υψηλότερες ιοντικές δυνάμεις οδήγησαν σε συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, η οποία με τη σειρά της οδήγησε σε κατακράτηση του  $\text{TiO}_2$  στη στήλη. Επίσης, η παρατηρηθείσα κατακράτηση της φορμαλδεΰδης κατά τη διάρκεια πειραμάτων συµμεταφοράς του  $\text{TiO}_2$  και της φορμαλδεΰδης σε κορεσμένες και ακόρεστες στήλες αποδόθηκε στη ρόφηση της φορμαλδεΰδης στα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$ , τα οποία στη συνέχεια προσκόλλησαν στη χαλαζιακή άμμο. Τέλος, τα πειραματικά ευρήματα αυτής της μελέτης πρότειναν ότι η άμμος χαλαζία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ικανοποιητικά για το φιλτράρισμα των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  από το νερό.

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν παρείχαν πολύτιμες γνώσεις σχετικά με τη μεταφορά νανοσωματιδίων/κολλοειδών και των ρύπων που μελετήθηκαν σε πορώδη μέσα και το υπέδαφος. Ωστόσο, παρέχουν μόνο περιορισμένες πληροφορίες σχετικά με το σύνολο των διαδικασιών που εμπλέκονται. Για το λόγο αυτό, υπάρχει ανάγκη να αυξηθούν οι μελέτες στηλών με πιο περίπλοκες θεωρητικές και πειραματικές μελέτες κλίμακας πόρων για τον ακριβέστερο προσδιορισμό των υποκείμενων διεργασιών που είναι υπεύθυνες για την αποκόλληση νανοσωματιδίων/κολλοειδών, την προσκόλληση και την επανακινητοποίηση τους.

Επίσης, για την απόκτηση καλύτερης κατανόησης της τύχης και της μεταφοράς νανοσωματιδίων και κολλοειδών σε πορώδη μέσα, επιπλέον έρευνες εξακολουθούν να είναι κρίσιμες λόγω της πολυπλοκότητας της διαδικασίας, ιδιαίτερα σε ακόρεστες συνθήκες. Προς το παρόν, λίγες μόνο μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη μεταφορά των νανοσωματιδίων/κολλοειδών στο πραγματικό περιβάλλον. Ως επί το πλείστον, τα εργαστηριακά πειράματα για τη μεταφορά νανοσωματιδίων/κολλοειδών βασίζονται κυρίως σε τεχνητά και ομοιογενή πορώδη μέσα και γενικά εφαρμόζονται σε καλά ελεγχόμενες φυσικές και χημικές συνθήκες. Αυτά τα ευρήματα, λόγω της πολυπλοκότητας των συνθηκών πεδίου, είναι ανεπαρκή για να δώσουν πλήρη κατανόηση της συμπεριφοράς τους. Συγκεκριμένα, απαιτούνται περισσότερα πειράματα για να ελεγχθεί η συμπεριφορά νανοσωματιδίων/κολλοειδών διαφορετικών μεγεθών και ιδιοτήτων επιφάνειας, για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των κολλοειδών ιδιαίτερα στη φυσική ακόρεστη ζώνη και τις υποκείμενες διαδικασίες μεταφοράς τους. Όσον αφορά την τύχη και τους μηχανισμούς μεταφοράς των νανοσωματιδίων/κολλοειδών, ο ρόλος της υδροφοβικότητας τους, οι παροδικές αλλαγές στη χημεία του νερού, η υφή του εδάφους, η δομή του εδάφους και η συχνότητα και η διάρκεια των κύκλων διαβροχής/ξήρανσης και η σχετική δυναμική απορρόφησης/αποστράγγισης στην τύχη και τη μεταφορά διαφορετικών μεγεθών νανοσωματιδίων/κολλοειδών σε φυσικά εδαφικά συστήματα.

Επιπλέον, μέχρι σήμερα, υπάρχουν μόνο λίγες μελέτες που ποσοτικοποιούν φυσικές και χημικές παραμέτρους ναοκλίμακας για την ανάπτυξη αυτών των θεωρητικών προσεγγίσεων, επομένως χρειάζεται περισσότερη έρευνα για να ξεπεραστούν αυτοί οι περιορισμοί δεδομένων. Η θεωρία DLVO που χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ νανοσωματιδίων/κολλοειδών ή νανοσωματιδίων/κολλοειδών και πορώδων μέσων δε λαμβάνει υπόψη τις μη DLVO δυνάμεις, όπως οι στερικές αλληλεπιδράσεις, υδρόφοβες και τριχοειδείς δυνάμεις που μπορεί επίσης να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην εναπόθεση νανοσωματιδίων/κολλοειδών. Ακόμα, προς το παρόν, η εκτεταμένη θεωρία DLVO (XDLVO) και οι μη DLVO αλληλεπιδράσεις παρουσιάζουν ελλιπή κατανόηση, είναι το αντικείμενο πολλών ερευνών και συζητήσεων αλλά μέχρι τώρα ποσοτική θεωρία δεν έχει αναπτυχθεί ή δεν είναι γενικά αποδεκτή.

Επιπροσθέτως, μέχρι στιγμής, δεν έχει αναπτυχθεί κανένα ολοκληρωμένο μαθηματικό μοντέλο για την καλή πρόβλεψη της μεταφοράς νανοσωματιδίων/κολλοειδών με την παρουσία σημαντικά πολλαπλών διεργασιών. Η χρήση των κανονικοποιημένων καμπύλων συγκέντρωσης (breakthrough curves, BTC) σε συνδυασμό με μαθηματικά μοντέλα είναι μια κοινή μέθοδος για την περιγραφή της μεταφοράς νανοσωματιδίων/κολλοειδών σε πορώδη μέσα. Για παράδειγμα, αρκετές καθορισμένες εμπειρικές τάσεις που συνάδουν με την επικράτηση διαφορετικών διαδικασιών μεταφοράς αποκαλύφθηκαν χρησιμοποιώντας κανονικοποιημένες καμπύλες συγκέντρωσης και προφίλ διατήρησης (retention profile). Πιο συγκεκριμένα, το υπερ-εκθετικό προφίλ διατήρησης συνήθως υποδηλώνει παρεμποδιζόμενη συγκράτηση και η ανοδική καμπύλη συγκέντρωσης συνήθως δείχνει αποκλεισμό. Ωστόσο, ένα ανερχόμενο «πλατό» της καμπύλης συγκέντρωσης δεν πρέπει πάντα να λαμβάνεται ως σημάδι φαινομένου αποκλεισμού, καθώς αυτό μπορεί επίσης να εμφανιστεί με την αύξηση του συντελεστή ρυθμού αποκόλλησης. Το πιο σημαντικό είναι ότι πολλαπλές διαδικασίες μεταφοράς μπορεί να συμβαίνουν ταυτόχρονα, οι οποίες μπορεί να αλλάξουν ή να αποκρύψουν αυτές τις τάσεις. Επιπλέον, υπάρχουν πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις νανοσωματιδίων/κολλοειδών με ρύπους ή άλλα συστατικά υπόγειων υδάτων. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητο να αναπτυχθεί ένα μαθηματικό μοντέλο που θα υπερβαίνει την απλή προσομοίωση της μεταφοράς νανοσωματιδίων/κολλοειδών και θα συμπεριλάβει αντιδράσεις νανοσωματιδίων/κολλοειδών με ρύπους και άλλα συστατικά των υπόγειων υδάτων.

Συνοπτικά, παραδείγματα μελλοντικών κατευθύνσεων έρευνας μπορούν να περιλαμβάνουν:

- εργαστηριακές πειραματικές μελέτες σχετικά με τη συμπεριφορά της μεταφοράς των νανοσωματιδίων/κολλοειδών σε φυσικά πορώδη μέσα σε στήλες εδάφους υπό συνθήκες σχετικές με το περιβάλλον,
- μελέτες πεδίου σχετικά με την τύχη και τη μεταφορά των νανοσωματιδίων/κολλοειδών και φαρμάκων στην ακόρεστη ζώνη και τα υπόγεια ύδατα,
- ανάπτυξη καλύτερων και ακριβέστερων αναλυτικών οργάνων ή μεθόδων για την ανίχνευση και την παρακολούθηση νανοσωματιδίων/κολλοειδών, ιδίως σε περιβαλλοντικά δείγματα,

- ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων για την καλύτερη πρόβλεψη της διατήρησης, της μεταφοράς και της κινητοποίησης των νανοσωματιδίων σε φυσικά εδάφη,
- επέκταση της θεωρίας DLVO ή ανάπτυξη νέας θεωρίας για την καλύτερη πρόβλεψη των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ των νανοσωματιδίων/κολλοειδών ή νανοσωματιδίων/κολλοειδών και πορωδών μέσων, ειδικά για νανοσωματίδια με ακανόνιστο σχήμα και πορώδη μέσα με επιφανειακές ετερογένειες.