



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και

Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ CHITOSAN ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ
ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟΥ Λ-ΣΥΗΛΟΤΗΡΙΝ ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ ΥΠΟ ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ
ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΕΥΑΓΓΕΛΙΑΣ-ΑΠΟΣΤΟΛΙΑΣ ΞΕΝΟΥ

ΧΑΝΙΑ, ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ, 2022

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ CHITOSAN ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟΥ Λ-CYHALOTHRIN ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ ΥΠΟ ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑΣ-ΑΠΟΣΤΟΛΙΑΣ ΞΕΝΟΥ

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης".

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΧΡΥΣΙΚΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)

ΓΚΙΚΑΣ ΠΕΤΡΟΣ

ΜΑΛΑΝΔΡΑΚΗΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, με τίτλο «Μελέτη της συμμεταφοράς του πολυμερούς Chitosan παρουσία του εντομοκτόνου λ-Cyhalothrin σε πορώδη μέσα υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες» έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, το ακαδημαϊκό έτος 2022, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, κ. Κωνσταντίνου Β. Χρυσικόπουλου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής μελέτης και συγκεκριμένα:

Εκφράζω ένα βαθύ ευχαριστώ στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε εξ' αρχής, αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα και για την επιστημονική του καθοδήγηση σε όλα τα στάδια εκπόνησης της εργασίας.

Επίσης ιδιαίτερες ευχαριστίες απευθύνω στον κ. Αναστάσιο Μαλανδράκη, ΕΔΙΠ του τμήματος ΧΗΜΗΠΕΡ για τις εποικοδομητικές του υποδείξεις και την πολύτιμη συμβολή του για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Την κ. Ροίκα Σαρίκα, υπεύθυνη του εργαστηρίου Τεχνολογίας και Περιβάλλοντος, για την άποψη συνεργασία και βοήθεια καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της.

Τον Διδάκτορα του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Βασίλειο Κατζουράκη, για τις γνώσεις που μου προσέφερε σχετικά με το λογισμικό ColloidFit.

Τις φίλες και συμφοιτήτριές μου Θωμάη Ντομοπούλου και Ζωζώ Κουρουτζίδου για τις όμορφες στιγμές που μοιραστήκαμε κατά τη διάρκεια των φοιτητικών χρόνων.

Οφείλω να ευχαριστήσω την Ειρήνη Νομικού, η οποία όλα αυτά τα χρόνια ήταν δίπλα μου με έμπρακτη συμπαράσταση και υποστήριξη.

Τον Γιώργο, για τη συντροφιά και την συνεχή ψυχολογική στήριξη.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, Γαρυφαλλιά και Διονύση, οι οποίοι υπήρξαν πάντα ένα ανεκτίμητο στήριγμα για μένα και στους οποίους οφείλω όλη τη διαδρομή των σπουδών μου μέχρι σήμερα, και στην αδερφή μου Κάλλια για την άμετρη υπομονή και το χαμόγελο στα χείλη που μου έδινε δύναμη να συνεχίσω.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το πόσιμο νερό είναι μια από τις ζωτικές ανάγκες για την επιβίωση των οργανισμών και η ζήτησή του αυξάνεται ραγδαία. Τις τελευταίες δεκαετίες τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα έχουν ρυπανθεί σε μεγάλο βαθμό από βιομηχανικά, αστικά λύματα και από απορροές γεωργικών περιοχών. Οι περισσότερες από τις διαθέσιμες σήμερα τεχνολογίες είναι ανεπαρκείς για την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων και των χρωστικών τους από τις καλλιεργούμενες εκτάσεις και στη συνέχεια την αποφυγή μεταφοράς τους στο υπέδαφος. Για την ανακούφιση της περιβαλλοντικής πίεσης από την υπερβολική χρήση των συμβατικών φυτοφαρμάκων, η μελέτη ενός νέου φιλικού προς το περιβάλλον και πολυλειτουργικού σκευάσματος είναι επείγουσα.

Το ενδιαφέρον για τα πολυμερή όπως το Chitosan, καθώς και οι μέθοδοι εφαρμογής του σε διάφορους τομείς της επιστήμης αυξάνονται αδιάκοπα. Λόγω των μοναδικών φυσικοχημικών, βιολογικών, οικολογικών ιδιοτήτων του, όπως η βιοσυμβατότητα, η βιοαποικοδομησιμότητα, η μη τοξικότητα, η οικονομική προσιτότητα, και οι υψηλές ιδιότητες απορρόφησης, δικαιολογούν την ευρέως διαδεδομένη χρήση του σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες. Το λ-Cyhalothrin είναι ένα υδρόφοβο εντομοκτόνο που ανήκει στην κατηγορία των πυρεθροειδών και συναντάται πολύ συχνά στο χώρο της γεωργίας, λόγω των υψηλών του αποδόσεων. Ωστόσο, η διασπορά του στο υπέδαφος και κατά επέκταση στον υδροφόρο ορίζοντα ενδέχεται να επιφέρει τοξικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο και άλλες οικολογικές οχλήσεις.

Η αναζήτηση της γνώσης των θεμελιωδών δυνάμεων και μηχανισμών, που ευθύνονται για την απορρόφηση σε διάφορα συστήματα εδάφους και παρασιτοκτόνων συνεχίζεται, και η ανάγκη να ληφθούν υπόψη οι συνέπειες στη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων σε συστήματα εδάφους και νερού έχει αυξηθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια. Η προσρόφηση έχει αναγνωριστεί ως δυνητική τεχνολογία για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων, χρωστικών και άλλων ρύπων από τα λύματα. Σε σύγκριση με άλλες φυσικές, χημικές και βιολογικές μεθόδους που είναι διαθέσιμες για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, η προσρόφηση είναι η πλέον προτιμώμενη τεχνική λόγω του απλού και ευέλικτου σχεδιασμού και της ομαλής λειτουργίας της. Η διαδικασία προσρόφησης μπορεί να παράγει λίγους ή καθόλου τοξικούς ρύπους και συνεπάγεται με χαμηλό αρχικό κόστος κεφαλαίου και μετέπειτα λειτουργίας.

Στη παρούσα μελέτη εξετάζεται η προσροφητικότητα του Chitosan ως προς το λ-Cyhalothrin διαμέσου πορώδους μέσου, καθώς θα μπορούσε να αποτελέσει μια καινοτόμα εναλλακτική λύση εξυγίανσης του περιβάλλοντος και να γίνει κατανοητή η συμμεταφορά του ρύπου στο υπέδαφος. Για την εξαγωγή δεδομένων λάβαν χώρα τρεις σειρές πειραμάτων. Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα Διαλείποντος Έργου (Batch) σε στατικές και δυναμικές συνθήκες ώστε να μελετηθεί η αλληλεπίδραση του Chitosan και του λ-Cyhalothrin. Έπειτα, μελετήθηκε η ίδια πειραματική διάταξη με διαφορά τη προσθήκη χαλαζιακής άμμου, υλικό που προσομοιάζει μεγάλο μέρος του εδαφικού στρώματος. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων διαλείποντος έργου επιλέχθηκαν διάφορες παράμετροι ώστε να καλυφθεί ένα μεγάλο εύρος συνδυασμών που συναντάται στη φύση. Πιο αναλυτικά, παρασκευάστηκαν διάφορες συγκεντρώσεις του λ-Cyhalothrin (25mg/L, 50mg/L, 100mg/L), ενώ η συγκέντρωση του Chitosan ήταν σταθερή σε όλα τα πειράματα (100mg/L). Έπειτα έγινε μεταβολή της μεταβλητής pH (5, 6.5, 8) και τέλος παρασκευάστηκαν διαλύματα με διαφορετικές ιοντικές ισχύεις (1mM, 50mM, 100mM), όπου η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια στους 25 °C. Σε όλα τα παραπάνω πειράματα λαμβάνονταν τιμές για το μέγεθος και το ζήτη δυναμικό των συσσωματωμάτων για να υλοποιηθεί

περαιτέρω σύγκριση των παραμέτρων. Τέλος πραγματοποιήθηκαν Πειράματα Πληρωμένης Στήλης υπό συνθήκες κορεσμού, ώστε να γίνει μελέτη της επίδρασης της χαλαζιακής άμμου και της ταχύτητας του νερού των πόρων στη μεταφορά Chitosan και λ-Cyhalothrin. Για να διαμορφωθεί μια σφαιρική άποψη επί του θέματος, εκτός από τη διεξαγωγή πειραμάτων με συνδυασμό των δύο υλικών, έγιναν και ξεχωριστά πειράματα για τη μελέτη των χαρακτηριστικών μεταφοράς. Πράγματι το διάλυμα που απαρτίζονταν και από τα δύο υλικά, είχε το βέλτιστο αποτέλεσμα, γεγονός που επικυρώνει ότι το πολυμερές Chitosan διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο ως προς τη προσρόφηση του εντομοκτόνου λ-Cyhalothrin στο υπέδαφος.

Για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το Λογισμικό ColloidFit, όπου τα δεδομένα προσομοιώνονταν σε πολύ μεγάλο βαθμό σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης. Επομένως υποδηλώνεται ότι το φαινόμενο που επικρατούσε σε όλες τις σειρές πειραμάτων ήταν εκείνο της χημικής προσρόφησης.

ABSTRACT

Potable water is one of the vital needs for the survival of organisms and its demand is growing rapidly. In recent decades, surface and groundwater have been heavily polluted by industrial, urban wastewater and agricultural runoff. Most of the currently available technologies are inadequate to remove pesticides and their pigments from cropland and then avoid their transport to the subsoil. To alleviate the environmental pressure from the overuse of conventional pesticides, the study of a new environmentally friendly and multi-functional formulation is urgent. The interest in polymers such as Chitosan, as well as its application methods in various fields of science, is growing steadily. Due to its unique physicochemical, biological, ecological properties such as biocompatibility, biodegradability, non-toxicity, affordability, and high absorption properties, justify its widespread use in various industrial processes. Lambda-Cyhalothrin is a hydrophobic insecticide belonging to the pyrethroid class and is very often found in agriculture because of its high yields. However, its dispersion in the subsoil and thus in the aquifer may result in toxic environmental impact and other ecological nuisances. The search for knowledge of the fundamental forces and mechanisms responsible for uptake in different soil and pesticide systems continues, and the need to consider the consequences for the behavior of pesticides in soil and water systems has increased rapidly in recent years. Adsorption has been identified as a potential technology for the removal of pesticides, dyes and other contaminants from wastewater. Compared to other physical, chemical and biological methods available for wastewater treatment, adsorption is the most preferred technique due to its simple and flexible design and smooth operation. The adsorption process can produce little or no toxic pollutants and involves low initial capital and subsequent operating costs.

In this study, the absorptivity of Chitosan to lambda-Cyhalothrin through porous media is investigated as it could be an innovative alternative for environmental remediation and to understand the contribution of the contaminant to the subsurface. Three series of experiments were carried out to extract data. Firstly, Batch experiments were carried out under static and dynamic conditions to study the interaction of Chitosan and lambda-Cyhalothrin. Then, the same experimental setup was studied with the difference of adding quartz sand, a material that simulates a large part of the soil layer. Various parameters were chosen to conduct the intermittent work experiments to cover a wide range of combinations found in nature. More specifically, different concentrations of lambda-Cyhalothrin (25mg/L, 50mg/L, 100mg/L) were prepared, while the concentration of Chitosan was constant in all experiments (100mg/L). Then the pH variable was varied (5, 6.5, 8) and finally solutions with different ionic strengths (1mM, 50mM, 100mM) were prepared, where the temperature was kept constant throughout at 25 °C. In all the above experiments, values for the size and zeta potential of the aggregates were obtained to implement further comparison of the parameters. Finally, Packed Column Experiments under saturation conditions were carried out to study the effect of quartz sand and pore water velocity on Chitosan and lambda-Cyhalothrin transport. In order to form a comprehensive view on the subject, apart from conducting experiments with a combination of the two materials, separate experiments were carried out to study the transport characteristics. Indeed, the solution composed of both materials had the optimal result, which validates that the Chitosan polymer plays an important role in the adsorption of the insecticide lamda-Cyhalothrin in the subsoil. The ColloidFit software was used to process the experimental data, where the data were simulated very closely according to the pseudo-second order adsorption kinetic model. It is therefore suggested that the predominant phenomenon in all series of experiments was that of chemical adsorption.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT	6
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	14
2. CHITOSAN	16
2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ CHITOSAN	16
2.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ CHITOSAN	17
2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH.....	18
2.4 ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ.....	19
2.5 ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	21
2.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ	22
2.7 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ	23
3. λ-CYHALOTHRIN	26
3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ λ-CYHALOTHRIN	26
3.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ λ-CYHALOTHRIN	27
3.2.1 ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ	28
3.2.2 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ.....	29
3.2.3 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΣΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ λ-CYHALOTHRIN.....	30
3.3 ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ λ-CYHALOTHRIN.....	31
3.3.1 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ λ-CYHALOTHRIN ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	31
3.3.2 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ λ-CYHALOTHRIN ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	32
4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	34
4.1 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ	34
4.1.1 ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ.....	34
4.1.2 ΧΗΜΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ	35
4.1.3 ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ.....	35
4.2 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	36
4.2.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΨΕΥΔΟ-ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ	37
4.2.2 ΜΟΝΤΕΛΟ ΨΕΥΔΟΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ	37
5. ΛΟΓΙΣΜΙΚΑ.....	39
5.1 COLLOIDFIT	39
5.2 IGOR PRO.....	39
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	40
6.1 ΥΛΙΚΑ.....	40
6.1.1 ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ CHITOSAN.....	40

6.1.2	ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟ Λ-ΣΥΗΑΛΟΘΗΡΙΝ	40
6.1.3	ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟΣ	40
6.2	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	41
6.2.1	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ	41
6.2.2	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΦΙΑΛΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗΛΗΣ	41
6.2.3	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ CHITOSAN	41
6.2.4	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ Λ-ΣΥΗΑΛΟΘΗΡΙΝ.....	42
6.2.5	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ	42
i.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Λ-ΣΥΗΑΛΟΘΗΡΙΝ ΚΑΙ CHITOSAN.....	43
ii.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Λ-ΣΥΗΑΛΟΘΗΡΙΝ, CHITOSAN ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ	44
6.2.6	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ	44
6.3	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.....	46
6.3.1	ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ CHITOSAN.....	46
6.3.2	ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ Λ-ΣΥΗΑΛΟΘΗΡΙΝ.....	47
6.3.3	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ CHITOSAN ΚΑΙ Λ-ΣΥΗΑΛΟΘΗΡΙΝ	48
i.	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΑΛΟΘΗΡΙΝ.....	55
ii.	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Λ-ΣΥΗΑΛΟΘΗΡΙΝ	59
iii.	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ Λ-ΣΥΗΑΛΟΘΗΡΙΝ ΚΑΙ CHITOSAN	66
6.3.4	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ CHITOSAN, Λ-ΣΥΗΑΛΟΘΗΡΙΝ ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ	70
i.	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΑΛΟΘΗΡΙΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ	76
ii.	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Λ-ΣΥΗΑΛΟΘΗΡΙΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ	80
iii.	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ Λ-ΣΥΗΑΛΟΘΗΡΙΝ ΚΑΙ CHITOSAN ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ	87
6.3.5	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΤΗΛΗΣ.....	91
7.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	100
8.	ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	103
9.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	104

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1. ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ (Α) ΧΙΤΙΝΗΣ (Β) ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ [HOSUN ET AL., 2014].	17
ΕΙΚΟΝΑ 2. ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥ CHITOSAN, ΚΑΤΩ ΑΠΟ ΡΗ 6 ΟΙ ΑΜΙΝΕΣ ΑΠΑΡΤΙΖΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΠΡΩΤΟΝΙΑ (ΑΡΙΣΤΕΡΟ ΜΕΡΟΣ), ΕΝΩ ΠΑΝΩ ΑΠΟ ΡΗ 7 ΑΠΟΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΤΑ ΠΡΩΤΟΝΙΑ ΚΑΙ Η ΧΙΤΟΖΑΝΗ ΜΠΟΡΕΙ ΝΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΕΙ ΠΟΛΥΜΕΡΕΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΔΕΞΙ ΜΕΡΟΣ) [EL-BANNA ET AL., 2019].	19
ΕΙΚΟΝΑ 3. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ (ΕΑ) ΚΑΙ ΠΡΟΕΚΘΕΤΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ (Α) ΠΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖΟΝΤΑΙ ΜΕ ΑΝΑΛΥΣΗ FRIEDMAN ΩΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΟΔΟΥ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΗΣ ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ [LOPEZ ET AL., 2007].	20
ΕΙΚΟΝΑ 4. ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΦΙΛ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ TG ΚΑΙ DSC ΤΟΥ CHITOSAN ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΡΥΘΜΟΥΣ ΘΕΡΜΑΝΣΗΣ [ZENG ET AL., 2011].	21
ΕΙΚΟΝΑ 5. ΣΤΑ ΑΡΙΣΤΕΡΑ ΑΠΕΙΚΟΝΙΖΟΝΤΑΙ ΟΙ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΣΕ ΜΙΑ ΤΥΠΙΚΗ UF ΚΑΙ ΣΤΑ ΔΕΞΙΑ ΟΙ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ UF ΠΑΡΟΥΣΙΑ CHITOSAN [CHENG ET AL., 2008].	24
ΕΙΚΟΝΑ 6. ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕ CHITOSAN, ΓΙΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΜΕ ΠΡΟΪΟΝ ΜΗ ΤΟΞΙΚΗ ΙΛΥ [BISWAS ET AL., 2021].	25
ΕΙΚΟΝΑ 7. ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΔΥΟ ΙΣΟΜΕΡΩΝ ΤΟΥ Λ-CYHALOTHRIN [HE ET AL., 2008].	27
30	
ΕΙΚΟΝΑ 8. ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΕΝΟΣ ΚΥΤΤΑΡΟΥ ΠΟΥ ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΕΡΘΕΙ ΣΕ ΕΠΑΦΗ ΜΕ ΤΟ Λ-CYHALOTHRIN (ΑΡΙΣΤΕΡΑ) ΚΑΙ ΕΝΟΣ ΚΥΤΤΑΡΟΥ ΠΟΥ ΕΧΕΙ ΕΡΘΕΙ ΣΕ ΕΠΑΦΗ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΝΤΑΙ ΟΙ ΑΛΛΟΙΩΣΕΙΣ ΣΤΟ DNA ΤΟΥ (ΔΕΞΙΑ) [NARAVANENI ET AL., 2005].	30
ΕΙΚΟΝΑ 9. ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΠΛΟΥΜΙΟΥ Λ-CYHALOTHRIN [DELIA ET AL., 2016].	32
ΕΙΚΟΝΑ 10. ΤΡΕΙΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ: (Α) ΦΥΣΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΟΠΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΝΤΑΙ ΠΟΛΛΑΠΛΕΣ ΣΤΡΩΣΕΙΣ ΠΑΝΩ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ, (Β) ΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΟΠΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΖΕΤΑΙ ΜΟΝΟ ΜΙΑ ΣΤΡΩΣΗ ΡΥΠΩΝ, ΚΑΙ (Γ) ΕΝΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ ΟΠΟΥ ΔΙΑΦΟΡΑ ΙΟΝΤΑ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΝΤΑΙ ΜΕ ΑΛΛΑ ΤΟΥ ΙΣΟΥ ΣΥΝΟΛΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ [ΧΡΥΣΙΚΟΠΟΥΛΟΣ, 2020].	34
ΕΙΚΟΝΑ 11. ΣΧΗΜΑΤΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΒΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ [WANG ET AL., 2020].	36
ΕΙΚΟΝΑ 12. ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ [CHRYSIKOPOULOS ET AL., 2011].	46

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΈΡΓΟΥ CHITOSAN ΚΑΙ Λ-ΣΥΝΑΛΟΤΗΡΙΝ.	43
ΠΙΝΑΚΑΣ 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΈΡΓΟΥ CHITOSAN, Λ-ΣΥΝΑΛΟΤΗΡΙΝ ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ.	44
ΠΙΝΑΚΑΣ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ.	46
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ CHITOSAN.	47
ΠΙΝΑΚΑΣ 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ Λ-ΣΥΝΑΛΟΤΗΡΙΝ.	48
ΠΙΝΑΚΑΣ 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Α1.	50
ΠΙΝΑΚΑΣ 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Α2.	50
ΠΙΝΑΚΑΣ 8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Α3.	51
ΠΙΝΑΚΑΣ 9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Β1.	51
ΠΙΝΑΚΑΣ 10. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Β2.	52
ΠΙΝΑΚΑΣ 11. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Β3.	52
ΠΙΝΑΚΑΣ 12. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ1.	53
ΠΙΝΑΚΑΣ 13. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ2.	53
ΠΙΝΑΚΑΣ 14. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ3.	54
ΠΙΝΑΚΑΣ 15. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ Λ-ΣΥΝΑΛΟΤΗΡΙΝ.	59
ΠΙΝΑΚΑΣ 16. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΡΗ.	60
ΠΙΝΑΚΑΣ 17. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΣ.	61
ΠΙΝΑΚΑΣ 18. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Α1.	63
ΠΙΝΑΚΑΣ 19. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Α2.	63
ΠΙΝΑΚΑΣ 20. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Α3.	63
ΠΙΝΑΚΑΣ 21. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Β1.	64
ΠΙΝΑΚΑΣ 22. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Β2.	64
ΠΙΝΑΚΑΣ 23. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Β3.	64
ΠΙΝΑΚΑΣ 24. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Γ1.	65
ΠΙΝΑΚΑΣ 25. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Γ2.	65
ΠΙΝΑΚΑΣ 26. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Γ3.	65
ΠΙΝΑΚΑΣ 27. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Α4.	71
ΠΙΝΑΚΑΣ 28. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Α5.	71
ΠΙΝΑΚΑΣ 29. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Α6.	72
ΠΙΝΑΚΑΣ 30. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Β4.	72
ΠΙΝΑΚΑΣ 31. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Β5.	73
ΠΙΝΑΚΑΣ 32. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Β6.	73
ΠΙΝΑΚΑΣ 33. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ4.	74
ΠΙΝΑΚΑΣ 34. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ5.	74
ΠΙΝΑΚΑΣ 35. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Γ6.	75
ΠΙΝΑΚΑΣ 36. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ Λ-ΣΥΝΑΛΟΤΗΡΙΝ ΜΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ.	80
ΠΙΝΑΚΑΣ 37. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΡΗ ΜΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ.	81
ΠΙΝΑΚΑΣ 38. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΣ ΜΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ.	82
ΠΙΝΑΚΑΣ 39. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Α4.	84
ΠΙΝΑΚΑΣ 40. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Α5.	84
ΠΙΝΑΚΑΣ 41. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Α6.	84
ΠΙΝΑΚΑΣ 42. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Β4.	85
ΠΙΝΑΚΑΣ 43. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Β5.	85
ΠΙΝΑΚΑΣ 44. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Β6.	85
ΠΙΝΑΚΑΣ 45. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Γ4.	86

ΠΙΝΑΚΑΣ 46.ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Γ5.....	86
ΠΙΝΑΚΑΣ 47.ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΟΥ ΖΕΤΑΣΙΖΕΡ ΓΙΑ ΤΟ ΠΕΙΡΑΜΑ Γ6.....	86
ΠΙΝΑΚΑΣ 48.ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΣΤΗΛΗΣ.	91
ΠΙΝΑΚΑΣ 49.ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΚΟΚΚΩΝ.	92
ΠΙΝΑΚΑΣ 50.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Σ1.....	92
ΠΙΝΑΚΑΣ 51.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Σ2.....	93
ΠΙΝΑΚΑΣ 52.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Σ3.....	95
ΠΙΝΑΚΑΣ 53.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Σ4.....	96
ΠΙΝΑΚΑΣ 54.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ Σ5.....	97
ΠΙΝΑΚΑΣ 55.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ COLLOIDFIT ΓΙΑ ΤΙΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ.	99

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ 1. ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ CHITOSAN.....	47
ΣΧΗΜΑ 2.ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ.	48
ΣΧΗΜΑ 3.ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ A1, A2, A3 ΓΙΑ C 25MG/L, 50MG/L ΚΑΙ 100MG/L.	55
ΣΧΗΜΑ 4.ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΣΤΑΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ A1, A2, A3 ΓΙΑ C 25MG/L, 50MG/L ΚΑΙ 100MG/L.....	55
ΣΧΗΜΑ 5.ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ B1, B2, B3 ΓΙΑ PH 5, 6.5 ΚΑΙ 8.	56
ΣΧΗΜΑ 6.ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΣΤΑΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ B1, B2, B3 ΓΙΑ PH 5, 6.5 ΚΑΙ 8.	56
ΣΧΗΜΑ 7.ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ B1, B2, B3 ΓΙΑ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥ 1MM, 50MM ΚΑΙ 100MM.	57
ΣΧΗΜΑ 8.ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΣΤΑΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ B1, B2, B3 ΓΙΑ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥ 1MM, 50MM ΚΑΙ 100MM.	57
ΣΧΗΜΑ 9.ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ ΤΟΥ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΓΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 100 MG/L, 50 MG/L ΚΑΙ 25 MG/L.	59
ΣΧΗΜΑ 10.ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΓΙΑ PH 5, 6.5 ΚΑΙ 8.	60
ΣΧΗΜΑ 11.ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΙΟΝΤΙΚΕΣ ΙΣΧΥΕΙΣ 1MM, 50MM ΚΑΙ 100MM.....	61
ΣΧΗΜΑ 12.ΜΕΓΕΘΗ ΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ CHITOSAN ΚΑΙ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 25 MG/L, 50MG/L ΚΑΙ 100MG/L.....	66
ΣΧΗΜΑ 13.ΦΟΡΤΙΑ ΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ CHITOSAN ΚΑΙ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 25 MG/L, 50MG/L ΚΑΙ 100MG/L.....	66
ΣΧΗΜΑ 14.ΜΕΓΕΘΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ CHITOSAN ΚΑΙ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΓΙΑ ΤΑ PH 5, 6.5 ΚΑΙ 8.	67
ΣΧΗΜΑ 15.ΦΟΡΤΙΑ ΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ CHITOSAN ΚΑΙ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΓΙΑ ΤΑ PH 5, 6.5 ΚΑΙ 8.	67
ΣΧΗΜΑ 16.ΜΕΓΕΘΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ CHITOSAN ΚΑΙ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΓΙΑ ΙΟΝΤΙΚΕΣ ΙΣΧΥΣ 1MM, 50MM ΚΑΙ 100MM. ...	68
ΣΧΗΜΑ 17.ΦΟΡΤΙΑ ΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ CHITOSAN ΚΑΙ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΙΟΝΤΙΚΕΣ ΙΣΧΥΣ 1MM, 50MM ΚΑΙ 100MM.....	68
ΣΧΗΜΑ 18.ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ A4, A5, A6 ΓΙΑ C 25MG/L, 50MG/L ΚΑΙ 100MG/L.	76
ΣΧΗΜΑ 19.ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΣΤΑΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ A4, A5, A6 ΓΙΑ C 25MG/L, 50MG/L ΚΑΙ 100MG/L.	76
ΣΧΗΜΑ 20.ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ B4, B5, B6 ΓΙΑ PH 5, 6.5 ΚΑΙ 8.	77
ΣΧΗΜΑ 21.ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΣΤΑΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ B4, B5, B6 ΓΙΑ PH 5, 6.5 ΚΑΙ 8.	77
ΣΧΗΜΑ 22.ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ Γ4, Γ5, Γ6 ΓΙΑ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥ 1MM, 50MM ΚΑΙ 100MM.....	78
ΣΧΗΜΑ 23.ΠΟΣΟΣΤΟ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΣΤΑΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ Γ4, Γ5, Γ6 ΓΙΑ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥ 1MM, 50MM ΚΑΙ 100MM.....	78
ΣΧΗΜΑ 24.ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ ΤΟΥ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΜΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ ΓΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 100 MG/L, 50 MG/L ΚΑΙ 25 MG/L.	80
ΣΧΗΜΑ 25.ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΜΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ ΓΙΑ PH 5, 6.5 ΚΑΙ 8.	81
ΣΧΗΜΑ 26.ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΜΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ ΓΙΑ ΙΟΝΤΙΚΕΣ ΙΣΧΥΕΙΣ 1MM, 50MM ΚΑΙ 100MM.	82
ΣΧΗΜΑ 27.ΜΕΓΕΘΗ ΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ CHITOSAN ΚΑΙ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 25 MG/L, 50MG/L ΚΑΙ 100MG/L.....	87
ΣΧΗΜΑ 28.ΦΟΡΤΙΑ ΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ CHITOSAN ΚΑΙ Λ-ΣΥΗΛΟΘΗΡΙΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ 25 MG/L, 50MG/L ΚΑΙ 100MG/L.....	87

ΣΧΗΜΑ 29.ΜΕΓΕΘΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ CHITOSAN ΚΑΙ Λ-CYHALOTHRIN ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΡΗ 5, 6.5 ΚΑΙ 8.	88
ΣΧΗΜΑ 30.ΦΟΡΤΙΑ ΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ CHITOSAN ΚΑΙ Λ-CYHALOTHRIN ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΓΙΑ ΤΑ ΡΗ 5, 6.5 ΚΑΙ 8.	88
ΣΧΗΜΑ 31.ΜΕΓΕΘΗ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ CHITOSAN ΚΑΙ Λ-CYHALOTHRIN ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΓΙΑ ΙΟΝΤΙΚΕΣ ΙΣΧΥΣ 1mM, 50mM ΚΑΙ 100mM.	89
ΣΧΗΜΑ 32.ΦΟΡΤΙΑ ΤΩΝ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ CHITOSAN ΚΑΙ Λ-CYHALOTHRIN ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ ΓΙΑ ΙΟΝΤΙΚΕΣ ΙΣΧΥΣ 1mM, 50mM ΚΑΙ 100mM.	89
ΣΧΗΜΑ 33.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ, ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ (DIAMONDS) ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ COLLOIDFit (ΣΥΝΕΧΕΙΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ), ΤΩΝ CHITOSAN 100mg/L ΚΑΙ Λ-CYHALOTHRIN 50mg/L.	93
ΣΧΗΜΑ 34.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ, ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ (DIAMONDS) ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ COLLOIDFit (ΣΥΝΕΧΕΙΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ), ΤΩΝ CHITOSAN 100mg/L ΚΑΙ Λ-CYHALOTHRIN 25mg/L.	94
ΣΧΗΜΑ 35.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ, ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ (DIAMONDS) ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ COLLOIDFit (ΣΥΝΕΧΕΙΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ), ΤΩΝ CHITOSAN 100mg/L ΚΑΙ Λ-CYHALOTHRIN 12,5mg/L.	95
ΣΧΗΜΑ 36.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ, ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ (DIAMONDS) ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ COLLOIDFit (ΣΥΝΕΧΕΙΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ), ΤΟΥ CHITOSAN 50mg/L.	97
ΣΧΗΜΑ 37.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ, ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ (DIAMONDS) ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ COLLOIDFit (ΣΥΝΕΧΕΙΣ ΚΑΜΠΥΛΕΣ), ΤΟΥ Λ-CYHALOTHRIN 12,5mg/L.	98

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ενώ η παγκόσμια κοινότητα αντιμετωπίζει αυξημένη έλλειψη καθαρού νερού, είναι μείζονος σημασίας το νερό από τη βιομηχανία και τα ρεύματα αποβλήτων να μπορούν να επεξεργαστούν με σκοπό την επαναχρησιμοποίηση. Η πλειονότητα των βιομηχανιών και κυρίως οι εξορυκτικές επιχειρήσεις, τα βυρσοδεψεία και οι μεταλλικές παίζουν ζωτικό ρόλο στη μόλυνση του περιβάλλον με βαρέα μέταλλα. Βαρέα μέταλλα ιδίως ο υδράργυρος (Hg), το χρώμιο (Cr), ο μόλυβδος (Pb) και το κάδμιο (Cd) έχουν θανατηφόρες επιδράσεις σε όλα τα μορφές ζωής ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Διάφορα μέθοδοι, συμπεριλαμβανομένης της χημικής καταβύθισης, της νανοδιήθησης, της ανταλλαγής ιόντων, της αντίστροφης όσμωσης, και της προσρόφησης έχουν μελετηθεί εκτενώς για την εξυγίανση των μολυσμένων υδάτων. Από όλα αυτά μεθόδων, η προσρόφηση έχει τραβήξει το επιστημονικό ενδιαφέρον κυρίως λόγω της υψηλής αποτελεσματικότητας, του χαμηλού κόστους, του εύκολου χειρισμού και της υψηλής διαθεσιμότητας διαφόρων προσροφητικών ουσιών. Τα τελευταία χρόνια, αρκετές ερευνητικές μελέτες έχουν διεξαχθεί σε παγκόσμιο επίπεδο ως προς τα φυσικά πολυμερή, και έχουν επίσης αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι για να ενισχύσουν τη δέσμευση μετάλλων. Η διαδικασία προσρόφησης είναι γνωστό ότι εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως το μέγεθος των σωματιδίων, το pH, η συγκέντρωση μετάλλων, και τα εναλλασσόμενα ιόντα. Η αναζήτηση βιολογικών που να συνδυάζουν το τρίπτυχο της ενέργειας, δηλαδή τη βιωσιμότητα, την διαθεσιμότητα και τη προσβασιμότητα σε χαμηλό κόστος για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων έχει αναδείξει φυσικά πολυμερή όπως το Chitosan, τη κυτταρίνη και τη λινγίνη. Δεδομένων των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους για να χρησιμοποιηθούν ως αποτελεσματικά υλικά για προσρόφηση, η παρούσα ανασκόπηση θα αναδείξει τη προσροφητική ικανότητα του Chitosan ως προς την απομάκρυνση τοξικής ουσίας από το υπέδαφος και κατά επέκταση από τον υδροφόρο ορίζοντα.

Τα φυτοφάρμακα είναι βασικά αγροχημικά που χρησιμοποιούνται ευρέως για τη φυτοπροστασία και τη μείωση των απωλειών στην παραγωγή. Ωστόσο, τα εντομοκτόνα προκαλούν πολυάριθμα οικολογικά και περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως τη παρουσία υπολειμμάτων στα τρόφιμα, το έδαφος και τα υδάτινα σώματα, καθώς και τη μείωση της βιοποικιλότητας λόγω της υπερβολικής χρήσης τους. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα φυτοφάρμακα εφαρμόζονται υπερβολικά, καθώς ένα μεγάλο ποσοστό αλληλοεπιδρά με το έδαφος αντί να εισέλθει στον πρωταρχικό στόχο, τα έντομα. Ωστόσο, η υπερβολική εφαρμογή γεωργικών φαρμάκων είναι δαπανηρή για τους αγρότες, ιδιαίτερα επιβλαβής για το περιβάλλον, και αυξάνει τις πιθανότητες έκθεσης του ανθρώπου. Οι περισσότερες ενώσεις φυτοφαρμάκων είναι ελάχιστα διαλυτές σε υδατικά μέσα, γεγονός που εμποδίζει την κατασκευή σκευασμάτων με υψηλή αποτελεσματικότητα και ασφάλεια. Το λ-Cyhalothrin πρόκειται για μια υδρόφοβη ένωση φυτοφαρμάκου που χρησιμοποιείται ως εντομοκτόνο ευρέος φάσματος με υψηλή τοξικότητα σε πολλά είδη παρασίτων. Τα συμβατικά σκευάσματα του λ-Cyhalothrin περιλαμβάνουν κυρίως τη σκόνη σε μορφή αεροζόλ και το γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα. Αυτά τα σκευάσματα έχουν ορισμένα μειονεκτήματα, όπως η μετατόπιση σκόνης, η ρύπανση που προκύπτει από τη χρήση οργανικού διαλύτη και η μεγάλη διασπορά, μειώνεται περαιτέρω η αποτελεσματικότητα του προς των παρασίτων. Η απορρόφηση των φυτοφαρμάκων στην οργανική ύλη του εδάφους διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας των φυτοφαρμάκων και δυσκολεύει τις προσπάθειες βιοαποκατάστασης. Η διαλεύκανση της μηχανιστικών αλληλεπιδράσεων των ανθρωπογενών χημικών ουσιών στο έδαφος, καθώς και η κατανόηση των φυσικών και χημικών παραγόντων που επηρεάζουν την απορρόφησή τους είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση και τελικά την πρόβλεψη της συμπεριφοράς τους στο περιβάλλον. Η προσέγγιση εξετάζει μια πλήρη ανάλυση της τύχης του παρασιτοκτόνου

και τοξικού ρύπου λ-Cyhalothrin στο έδαφος και επεξηγεί τη σημασία των μεταφορών μεταξύ εδάφους και επιφανειακών ή υπόγειων υδάτων.

Η εκπόνηση της παρούσας Διπλωματικής έχει ως στόχο την εκτίμηση της αλληλεπίδρασης του κολλοειδούς Chitosan με το ευρέως χρησιμοποιούμενο εντομοκτόνο λ-Cyhalothrin. Γίνεται μελέτη της αλληλεπίδρασης του Chitosan και του λ-Cyhalothrin και χαλαζιακής άμμου σε πειράματα Batch υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες καθώς και της επίδρασης της συγκέντρωσης, του pH και της ιοντικής ισχύος στις σχέσεις προσρόφησης μεταξύ των υλικών αυτών. Τέλος εξετάζεται η συμμεταφορά του Chitosan και του λ-Cyhalothrin σε πληρωμένη στήλη με χαλαζιακή άμμο υπό συνθήκες κορεσμού.

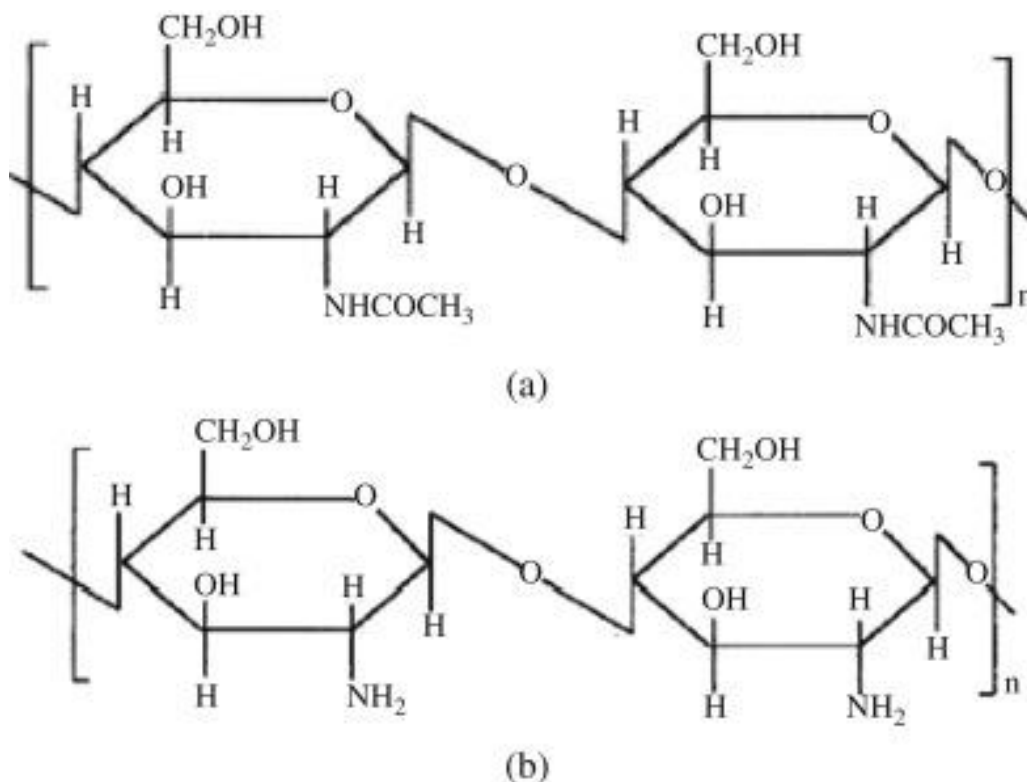
2. CHITOSAN

2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ CHITOSAN

Η χιτοζάνη (πολυ(β-(1→4)-D-γλυκοζαμίνη), με μοριακό τύπο $C_{56}H_{103}N_9O_{39}$ είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης που προέρχεται από τη χιτίνη. Η χιτίνη είναι ο δεύτερος σε ποσότητα πολυσακχαρίτης στον κόσμο, ύστερα από την κυτταρίνη. Ο ανανεώσιμος αυτός πόρος βρίσκεται σε πολλούς φυσικούς οργανισμούς, όπως μύκητες, ζύμες, και είναι το κύριο συστατικό του εξωσκελετού των θαλάσσιων καρκινοειδών, όπως οι γαρίδες και τα καβούρια. Η χιτίνη έχει ομοιογενή χημική δομή που αποτελείται από τυχαία κατανεμημένα κατάλοιπα (πολυ(β-(1→4)-N-ακετυλο-D-γλυκοζαμίνη). Αν και η χιτίνη βρίσκεται στη φύση σε μεγάλες ποσότητες μέσω πολλών πηγών, η χιτοζάνη βρίσκεται μόνο σε ορισμένους μύκητες με περιορισμένες ποσότητες. Η χιτίνη με πηγή προέλευσης τα απόβλητα των βιομηχανιών αλιείας γαρίδας και καβουριού μέσω χημικών ή ενζυμικών διεργασιών δημιουργεί τη χιτοζάνη, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία [Weon et al., 2014].

Στις μέρες μας, έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στο κολλοειδές Chitosan, καθώς αποτελεί δυνητική πηγή σε πολυσακχαρίτες. Η πλειονότητα των βιολογικών ιδιοτήτων οφείλεται στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του, όπως η διαλυτότητα, ο βαθμός αποδόμησης, το μοριακό βάρος και η εγγενής περιεκτικότητα σε υγρασία. Ορισμένες ιδιότητες είναι η μη τοξικότητα, η βιοαποικοδομησιμότητα, η βιοσυμβατότητα και η μη αλλεργιογένεια, όπου σε συνδυασμό με τη βιοδραστικότητα και τις αξιοσημείωτες προσροφητικές τάσεις, την καθιστούν κατάλληλη εναλλακτική λύση έναντι των τεχνητών πολυμερών [Crognale et al., 2022]. Κατά συνέπεια, αξιοποιείται ως φορέας για την ακινητοποίηση ενζύμων, ως παράγοντας στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, ως συντηρητικό τροφίμων, ως επουλωτικό πληγών, και ως συστατικό διαφόρων συστημάτων χορήγησης φαρμάκων. Το Chitosan έχει εισαχθεί εκτενώς στη φαρμακευτική βιομηχανία, συμπεριλαμβανομένου του σχηματισμού δισκίων, ενισχυτή απορρόφησης, για τη διάλυση φαρμάκων σε προϊόντα επούλωσης πληγών και στην ανάπτυξη νανοσωματιδίων.

Επίσης, το πολυμερές συναντάται στον χώρο της βιοτεχνολογίας, της οδοντιατρικής, της γεωργίας και των καλλυντικών.



Εικόνα 1. Απεικόνιση της χημικής δομής των (a) χιτίνης (b) χιτοζάνης [Hosun et al., 2014].

2.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ CHITOSAN

Η χιτοζάνη είναι λευκή άοσμη σκόνη, συναντάται και σε μορφή νιφάδων, όπου η διαλυτότητά και το ιξώδες της εξαρτώνται από το μοριακό βάρος, το pH και το βαθμό ακετυλίωσης. Είναι μια ουσία με σημείο τήξης τους $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, όπου επέρχεται θερμική αποικοδόμηση, καθώς οι πολυμερικές αλυσίδες διασπώνται ταχύτατα. Εφόσον η διαλυτότητα επηρεάζεται από το μοριακό βάρος και το βαθμό ακετυλίωσης, όσο υψηλότερος είναι ο βαθμός ακετυλίωσης, τόσο αυξάνεται ο αριθμός πρωτονίων των αμινομάδων, με αποτέλεσμα να διασπάται πιο εύκολα, μετατρέποντας τη χιτοζάνη σε θετικά φορτισμένο πολυηλεκτρολύτη. Αντιθέτως, όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος του μορίου, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται στην πολυμερική αλυσίδα και διαλύεται πιο δύσκολα. Επιπροσθέτως, η διαλυτότητα στο νερό, η βιοαποικοδομησιμότητα και η βιοσυμβατότητα αυξάνονται, κατά τη μερική απομάκρυνση των ακετυλομάδων [Sevda et al., 2022].

Οι ιδιότητες της χιτοζάνης επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες επεξεργασίας της. Αναλόγως της ποσότητας ακετυλίωσης που λαμβάνει χώρα, δηλαδή της διαδικασίας προσθήκης μιας ρίζας ακετυλίου στη θέση ενός ατόμου υδρογόνου με παράλληλο σχηματισμό οξικού άλατος, καθορίζεται ο αριθμός των ελεύθερων αμινομάδων στην πολυμερική αλυσίδα. Οι αμινομάδες προσδίδουν στο Chitosan θετικό φορτίο και σε συνδυασμό με την υδροξυλομάδα ενισχύουν την λειτουργικότητα του κολλοειδούς, επιτρέποντας του να είναι ένας ιδιαίτερα αντιδραστικός πολυσακχαρίτης με αντιμικροβιακές ιδιότητες. Η αντιβακτηριακή δράση του, εξηγείται από την αλληλεπίδραση των θετικά φορτισμένων αμινομάδων με τις αρνητικά φορτισμένες ομάδες των φωσφορολιπιδίων του κυτταρικού τοιχώματος, η οποία τροποποιεί τον

μεταβολισμό και τέλος οδηγεί στον κυτταρικό θάνατο. Το θετικό φορτίο της χιτοζάνης καθιστά εφικτό να αλληλοεπιδρά ηλεκτροστατικά με άλλα αρνητικά φορτισμένα μόρια, δημιουργώντας συσσωματώματα [Woo Sub et al., 2014]. Επίσης, η σύνδεση των πλευρικών ομάδων που σχηματίζονται εξαιτίας της ακετυλίωσης, επηρεάζει την κρυσταλλικότητα της χιτοζάνης. Ως εκ τούτου, το βιοπολυμερές διαλύεται σε όξινα υδατικά διαλύματα κάτι το οποίο αποτελεί σημαντική πτυχή, της μεταποίησης του υλικού.

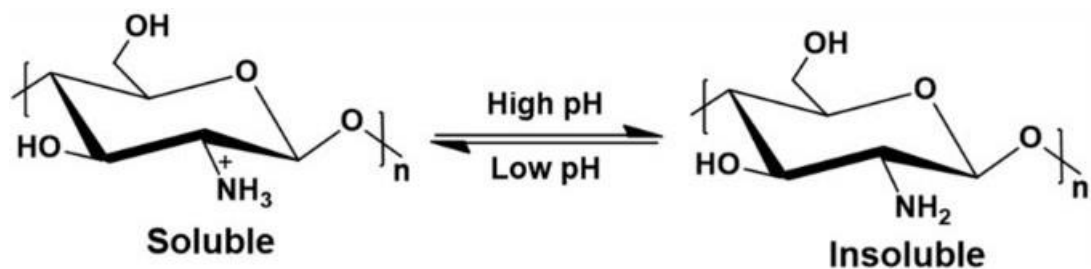
Λόγω των δραστικών ομάδων OH και NH₂ που διαμορφώνουν το μόριο της χιτοζάνης, διακρίνονται πολλές φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες που την καθιστούν συμφέρον υλικό για χρήση σε διάφορες εφαρμογές. Η συμβατότητα, η βιοαποικοδομησιμότητα, η βιοδιάσπαση, η χηλική δράση, η έλλειψη τοξικότητας και πρωτίστως η προσροφητική ικανότητα είναι χαρακτηριστικά που συμβάλλουν στη δέσμευση συγκεκριμένων υλικών αποδεικνύοντας τη σημαντικότητα του. Είναι λοιπόν, απαραίτητο να υπάρχουν πληροφορίες σχετικά με τις κύριες ιδιότητές του, εφόσον χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία, σε αντίθεση με άλλους πολυσακχαρίτες όπως η κυτταρίνη.

2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH

Η χιτοζάνη μπορεί χημικά να διαμορφώσει ανάλογα το εύρος του pH τη διαλυτότητά και μπορεί να ευνοήσει διαδικασίες όπως η συμπλοκοποίηση και η προσρόφηση. Το pH μεταβάλλει σημαντικά τη κατάσταση των φορτίων και τις ιδιότητες της χιτοζάνης. Σε χαμηλό pH, οι αμίνες απαρτίζονται από πρωτόνια και είναι θετικά φορτισμένες, επομένως η χιτοζάνη είναι ένας υδατοδιαλυτός πολυηλεκτρολύτης. Η κατιονική φύση της , επιτρέπει το σχηματισμό συμπλοκών με τα αρνητικά φορτισμένα μόρια, επιτρέποντας την αλληλεπίδραση με τις κυτταρικές μεμβράνες, σημαντικό για την αντιβακτηριακή του δράση [El-banna et al., 2019]. Αξιοσημείωτο είναι επίσης, ότι το χαμηλό pH σε συνδυασμό με τη χαμηλή ιοντική ισχύ αυξάνουν το ιξώδες ταχύτητα. Αυτό συμβαίνει λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων διπλής στιβάδας που κυριαρχούν σε περιβάλλοντα με χαμηλό pH [Claesson et al., 1992].

Απεναντίας σε υψηλό pH, μειώνονται οι ηλεκτροστατικές απωθήσεις, το πολυμερές χάνει το φορτίο του και γίνεται αδιάλυτο. Ωστόσο, όταν αποσταθεροποιούνται τα πρωτόνια σχηματίζονται ενδοπολυμερικές ενώσεις και αποδεσμεύονται βιομόρια, με προϊόντα ίνες και φίλμ. Επομένως η σταθερότητα των σκευασμάτων με βάση τη χιτοζάνη εξαρτώνται από το τύπο της χιτοζάνης που εφαρμόζεται.

Η τιμή του pKa χαρακτηρίζεται ως ουδέτερη, καθώς συναντάται μεταξύ 6,3-7,3. Το συμπέρασμα που απορρέει από τη σταθερά ισορροπίας είναι ότι η μετάβαση από διαλυτή σε αδιάλυτη μορφή γίνεται σε pH μεταξύ 6-6,5, που είναι ένα ιδιαίτερα βολικό εύρος για βιολογικές εφαρμογές [Duck et al., 2014]. Σύμφωνα με την έρευνα Claesson, η βέλτιστη τιμή pH για τη προσρόφηση βαρέων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα είναι 4,5. Σε επόμενη παράγραφο θα γίνει εκτενής ανάλυση της χρήσης χιτοζάνης ως οικονομικού και φιλικού προς το περιβάλλον προσροφητή ιόντων βαρέων μετάλλων για την επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων.



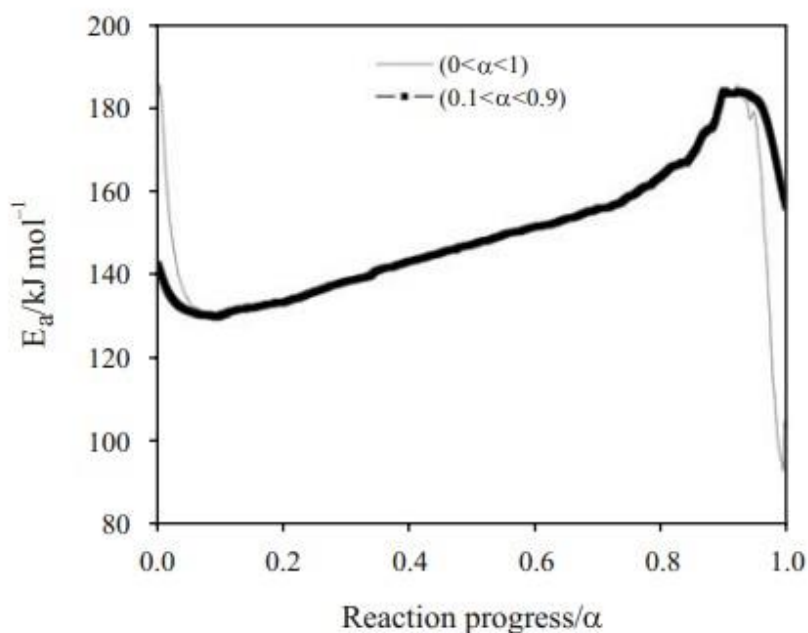
Εικόνα 2. Σχηματική απεικόνιση της χημικής δομής του Chitosan, κάτω από pH 6 οι αμίνες απαρτίζονται από πρωτόνια (αριστερό μέρος), ενώ πάνω από pH 7 αποσταθεροποιούνται τα πρωτόνια και η χιτοζάνη μπορεί να σχηματίσει πολυμερείς ενώσεις (δεξί μέρος) [El-banna et al., 2019].

2.4 ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ

Οι πολυσακχαρίτες αποτελούν το μεγαλύτερο τμήμα της βιομάζας και για την βέλτιστη χρήση του υλικού και της ενέργειας είναι αναγκαία η μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης [Zeng et al., 2011]. Οι πυραζίνες αποτελούν τα κυρίως προϊόντα κατά την πυρόλυση της χιτοζάνης, η οποία έχει παρόμοια διάσπαση με αυτή της γλυκοζαμίνης. Οι πυραζίνες διαδίδονται ευρέως στα πλαίσια διατροφής, ιδίως όταν οι τροφές χειρίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες και κάτω από ξηρές συνθήκες.

Η θερμική αποικοδόμηση της χιτοζάνης πραγματοποιείται σε στάδια, αλλά αυστηρά από την άποψη της διάσπασης του πολυμερούς, το σημαντικότερο εξώθερμο φαινόμενο εμφανίζεται μεταξύ 268-312°C, διότι συνδέεται με τη διάσπαση της πολυμερούς αλυσίδας. Η θερμική ανάλυση και οι κινητικές μελέτες χρησιμοποιούνται ευρέως για τον χαρακτηρισμό πολυμερών υλικών και για τον προσδιορισμό του μηχανισμού αντίδρασης. Η γνώση της κινητικής της θερμικής αποικοδόμησης μπορεί να βοηθήσει στην καλύτερη κατανόηση και το σχεδιασμό διεργασιών για την ανάκτηση μετάλλων ή οξειδίων μετάλλων που είχαν απορροφηθεί σε προηγούμενες φάσεις από τη χιτοζάνη.

Το Διάγραμμα που παρουσιάζεται στην Εικόνα 2 δείχνει ότι η αποσύνθεση της χιτοζάνης δεν ακολουθεί ένα ενιαίο μηχανισμό, διότι οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και του προεκθετικού παράγοντα δεν είναι σταθερές κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Σαφώς, ορατή είναι η εξάρτηση των κινητικών παραμέτρων από την αντίδραση. Η παρατήρηση αυτή δείχνει ότι η διάσπαση της χιτοζάνης είναι μια πολύπλοκη αντίδραση που δεν μπορεί να περιγραφεί με ένα μόνο ζεύγος παραμέτρων Arrhenius και με ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο σύνολο μοντέλων αντίδρασης. Η ενέργεια ενεργοποίησης κυμαίνεται μεταξύ 185,7-95,6 kJ/mol κατά μήκος της πορείας της αντίδρασης ($0 < \alpha < 1$) και ο προεκθετικός παράγοντας κυμαίνεται μεταξύ 2,37-10¹⁴ και 2,45-10⁶ s⁻¹. Για βαθμό μετατροπής 0,1 < α < 0,9, οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 183,9- 142,6 kJ/mol για την ενέργεια ενεργοποίησης και μεταξύ 4,49-10¹⁴ και 3,80-10⁹ s⁻¹, για τον προεκθετικό παράγοντα.



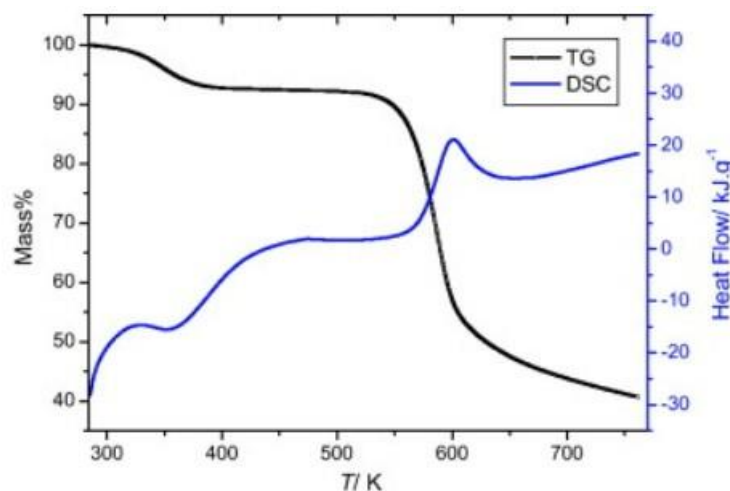
Εικόνα 3. Ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) και προεκθετικός παράγοντας (A) που προσδιορίζονται με ανάλυση Friedman ως συνάρτηση της προόδου της αντίδρασης για τη διάσπαση της χιτοζάνης [López et al., 2007].

Η βιβλιογραφία αναφέρει διαφορετικές τιμές ανάλογα με τη μέθοδο υπολογισμού που χρησιμοποιείται. Κυρίως υπερισχύει η τιμή που βρέθηκε πειραματικά από τον Broido, δηλαδή η τιμή E_a 113,14 kJ/mol για 88% αποακετυλιωμένη χιτοζάνη [López et al., 2007]. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, για ένα σύνολο πειραμάτων που πραγματοποιούνται σε διαφορετικά προγράμματα θέρμανσης, η ενέργεια ενεργοποίησης προσδιορίζεται σε κάθε συγκεκριμένη τιμή του α με γραμμική προσαρμογή της ακόλουθης εξίσωσης

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A(1 - \alpha)^n] - \frac{E}{RT}$$

[Wanjun et al., 2005], όπου α είναι ο βαθμός μετατροπής, R είναι η σταθερά αερίου, A είναι ο προεκθετικός παράγοντας και T είναι η θερμοκρασία της αντίδρασης. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται εύκολα για να ληφθεί υπόψη η μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης ανάλογα με την έκταση της μετατροπής. Τα γραμμικά διαγράμματα του $\ln[d\alpha/dt]$ συναρτήσει του $1/T$ στην ίδια μετατροπή σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση των τιμών της E για ένα συγκεκριμένο α .

Οι μέθοδοι θερμικής ανάλυσης, όπως η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) και η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), έχουν καθιερωθεί για την παρακολούθηση της πυρόλυσης των φυσικών πολυμερών. Η συμπεριφορά πυρόλυσης της χιτοζάνης, μελετάται σε συνθήκες θέρμανσης του δωματίου στους 823 K και σε δυναμική ατμόσφαιρα αζώτου. Οι αντίστοιχες καμπύλες TG και DSC παρουσιάζονται στην Εικόνα 4. Ο εξώθερμος αντίκτυπος μπορεί να οφείλεται σε αντιδράσεις διασύνδεσης εν μέσω της θερμής αλλοίωσης της χιτοζάνης.



Εικόνα 4. Σχηματική Απεικόνιση των προφίλ πυρόλυσης TG και DSC του Chitosan σε διάφορους ρυθμούς θέρμανσης [Zeng et al., 2011].

2.5 ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Ο βαθμός αποκετυλίωσης και η κρυσταλλικότητα της χιτοζάνης είναι τα κύρια χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τόσο τη διαλυτότητα σε υδατικό μέσο όσο και την ικανότητα σχηματισμού συμπλόκων. Μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές του υλικού βασίζεται στην ικανότητά να συντονίζει ισχυρά τα μεταλλικά ιόντα. Εξαιτίας της υψηλής υδροφιλικότητας, και δεδομένου του μεγάλου αριθμού των υδροξυλομάδων που διαθέτει το καθιστά συμβατό με τη προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων. Συγχρόνως, η περίσσεια χημικών ενεργών αμινομάδων και η εύκαμπτη δομή των πολυμερικών αλυσίδων, επιτρέπουν στο Chitosan να εφαρμόζεται σε πολλά πεδία που σχετίζονται με το περιβάλλον όπως για παράδειγμα την εξυγίανση υγρών αποβλήτων και την απομάκρυνση και ανάκτηση μεταλλικών ιόντων από βιομηχανικά απόβλητα.

Η μηχανική ιστών και η μεταμόσχευση δέρματος, ένα βασικό μέρος της αναγεννητικής ιατρικής, είναι ένας από τους ταχύτερα αναπτυσσόμενους τομείς της βιοϊατρικής, ο οποίος θα μπορούσε να προσφέρει μια σημαντική θεραπευτική στρατηγική για τη διαχείριση τραυμάτων που επουλώνονται δύσκολα. Η σύγκλιση της τεχνολογίας και της έρευνας αποκάλυψε με επιτυχία ιδιότητες της χιτοζάνης ως βιοενεργού πολυμερούς. Οι κυριότεροι λόγοι για αυτή την αυξανόμενη προσοχή είναι σίγουρα οι μοναδικές της ιδιότητες, όπως η μη τοξικότητα, η βιοσυμβατότητα και η βιοαποικοδομησιμότητα. Αν και η χαμηλή μηχανική αντοχή και η διαλυτότητα έχουν περιορίσει την εφαρμογή της στον τομέα της βιοϊατρικής, έχει διαπιστωθεί ότι ο συνδυασμός με άλλα πολυμερή μπορεί να ξεπεράσει επιτυχώς αυτούς τους περιορισμούς [Randey et al., 2017]. Εκτός αυτού, η χιτοζάνη και ορισμένα υποκατάστατα φαίνεται να επιταχύνουν την εύπλαστη ποιότητα των πληγών επιταχύνοντας την ινοβλαστική σύνθεση του κολλαγόνου μέσα στις πρώτες λίγες ημέρες της επούλωσης του τραύματος. Η κατεύθυνση των ερευνών δείχνει ότι η χιτοζάνη είναι ένα από τα κρίσιμα βιοϋλικά για χρήση στην οικοδόμηση ιστών. Το 2001, αναλυτές δημιούργησαν ένα νέο στρώμα χιτοζάνης και το αξιοποίησαν ως κάλυψη πληγών. Τα αποτελέσματα αυτής της ενέργειας έδειξε ότι η παρεκκλίνουσα μεμβράνη χιτοζάνης που τοποθετήθηκε με αυτόν τον τρόπο μπορεί να χρησιμοποιηθεί αρκετά στο μέλλον ως επίδεσμος τραύματος. Το 2007, οι Aoyagi et al. αναζήτησαν έναν

νέο επίδεσμο τραύματος από φιλμ χιτοζάνης και υδροχλωρική μινουκυκλίνη χρησιμοποιώντας το φιλμ Tegaderm. Αυτός ο επίδεσμος τραύματος αποτελεί καταπραυντικό μέσο, το οποίο εξαρτάται από το είδος της χιτοζάνης και το ποσό της υδροχλωρικής μινουκυκλίνης. Οι Dureja et al. δημιούργησαν ένα σύγχρονο στρώμα χιτοζάνης για να παρέχουν ένα εκλεκτικό μέσο αξιολόγησης των διαδερμικών πλαισίων μεταφοράς ηρεμιστικών [Zhu et al., 2012].

Η χιτοζάνη έχει διαφορετικές ικανότητες ως πολυκατιονίτης ως αντιμικροβιακός και ως αντιοξειδωτικός φορέας. Οι πολλές λειτουργικές της ιδιότητες ανοίγουν ένα ευρύ φάσμα για εφαρμογές σε διάφορους τομείς της καινοτομίας, της φαρμακευτικής αγωγής και της βιομηχανίας με σκοπό να μειωθεί η χρήση χημικών προσθέτων. Αξιοσημείωτη είναι η έρευνα στο πλαίσιο του ελέγχου ως προς τις εργασίες για την επέκταση ζωής των ειδών διατροφής με βάση τη χιτοζάνη, βασικές επιστρώσεις φιλμ που τρώγονται και βιοδιασπώμενες δεσμίδες. Ταυτόχρονα, έχουν σημειωθεί εφαρμογές χιτοζάνης ως γαλακτωματοποιητή, κροκιδωτικού, καθώς και ως χρηστική πρόσθετη ουσία διατροφής, και ως συμπλήρωμα διατροφής [Kabanov et al., 2020]. Η χιτοζάνη και τα υποκατάστατά της ως φυσικά βιομόρια έχουν ένα κρίσιμο δυναμικό στη βιομηχανία διατροφής, βλέποντας τις μολύνσεις που σχετίζονται με τα είδη διατροφής και τις αυξανόμενες ανησυχίες σε σχέση με τις αρνητικές φυσικές επιπτώσεις των συνηθισμένων υλικών συσκευασίας, όπως τα πλαστικά. Η χιτοζάνη προσφέρει πραγματικές δυνατότητες για εφαρμογές στη βιομηχανία διατροφής λόγω των ειδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων της, της βιοσυμβατότητας με τους ανθρώπινους ιστούς, των αντιμικροβιακών και αντιμυκητιακών δράσεων. Ως εκ τούτου, τα φιλμ με βάση τη χιτοζάνη έχουν προσελκύσει πραγματική προσοχή στη συντήρηση της διατροφής. Λόγω του ότι η χιτοζάνη παρουσιάζει υψηλή αντιμικροβιακή δράση έναντι παθογόνων και αποσυνθετικών μικροοργανισμών και τόσο θετικών όσο και αρνητικών κατά Gram μικροβίων, θα εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται δυναμικά βιοφίλμ με βάση το πολυμερές [Aider, 2010].

2.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί κινδυνεύουν από τη ρύπανση του περιβάλλοντος με βαρέα τοξικά μέταλλα. Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το έδαφος και τα λύματα επιτυγχάνεται πλέον με τεχνικές όπως η βιοαπορρόφηση, η εκχύλιση με διαλύτες, η αποκατάσταση με φυτά και άλλες. Η ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνολογιών για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και την εξάλειψη της τοξικότητας αυτών στον αέρα, το έδαφος και το νερό έχει μεγάλη σημασία για την αποτροπή σοβαρών κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία. Η διαδικασία απορρόφησης των επικίνδυνων μετάλλων από τους ανθρώπους συμβαίνει διαμέσου της τροφικής αλυσίδας επομένως κρίνεται αναγκαία η επεξεργασία τους.

Η ικανότητα των υδατικών διαλυμάτων χιτοζάνης να σχηματίζουν στεγανά σύμπλοκα με τη λεπτή σκόνη του αέρα, η οποία περιέχει ορισμένα στερεά σωματίδια και μη αναγνωρισμένα είδη μικροοργανισμών, έχει αποδειχθεί σε έρευνες. Τα εν λόγω διαλύματα παράγονται με την υδρόλυση χιτοζάνης υψηλού μοριακού βάρους με τη χρήση του αντιδραστήριου Fenton. Η μελλοντική κατασκευή διαφόρων μασκών και φίλτρων προστασίας από τη σκόνη για χρήση στην ανθρώπινη υγειονομική περίθαλψη θα μπορούσε να αξιοποιήσει αυτές τις πληροφορίες. Στον τομέα της επεξεργασίας του νερού, οι νανο-σωλήνες άνθρακα και τα νανο-υλικά από χιτοζάνη έχουν χρησιμοποιηθεί ως βακτηριακοί απολυμαντές διαφόρων μολυσματικών παραγόντων. Η απουσία

παραπροϊόντων επεξεργασίας έχει αποδειχθεί από τη σύγκριση της χρήσης αυτών των υλικών με τον οζονισμό, τη χλωρίωση και άλλες τεχνικές απολύμανσης. Προκειμένου να αποφευχθεί η ανεπιθύμητη προσρόφηση βιομορίων και να ενισχυθεί η αντιβακτηριακή δράση, οι μελλοντικές έρευνες θα στραφούν σε υλικά με αυξημένη σταθερότητα και χαμηλή τοξικότητα [Wenshui et al., 2011]. Θα δώσουν επίσης μεγάλη προσοχή στον σχεδιασμό των νανοϋλικών, ο οποίος έχει αντίκτυπο στις ιδιότητες και την αποτελεσματικότητα των υλικών. Ελπιδοφόρες κατευθύνσεις για την εφαρμογή των βιοπολυμερών χιτοζάνης είναι στον τομέα της προστασίας του περιβάλλοντος, της ανάπτυξης φαρμάκων με ακτινοπροστατευτικές ιδιότητες, την εύρεση προσροφητικών ουσιών για το διαχωρισμό ραδιονουκλιδίων. Οι κόκκοι χιτοζάνης που προκύπτουν από τη διασύνδεση χιτοζάνης με τριπολυφωσφορικό έχουν αξιοσημείωτες ιδιότητες προσρόφησης σε ιόντα μετάλλων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Η κατιονική φύση είναι πολύ σημαντική για τον μηχανισμό αλληλεπίδρασης. Η συγγένεια της χιτοζάνης για τα κατιόντα που προσροφούνται στο φιλμ παρουσιάζει επιλεκτικότητα με την ακόλουθη σειρά $Cu < Ni < Zn < Mn < Pb < Co < Cd < Ag$ [Utkarsh et al., 2021].

Το Chitosan είναι δραστικό κατά ιών, βακτηρίων και άλλων παρασίτων. Τα θραύσματα χιτοζάνης είναι γνωστό ότι έχουν διεγερτικές δραστηριότητες που οδηγούν σε ποικίλες αμυντικές αποκρίσεις στα φυτά ξενιστές ώστε να ανταπεξέλθουν σε μικροβιακές μολύνσεις, συμπεριλαμβανομένης της συσσώρευσης πρωτεϊνών που σχετίζονται με το παθογόνο (PR) και αναστολέων πρωτεϊνών, της σύνθεσης λιγνίνης και του σχηματισμού καλλόζης. Με βάση αυτές και άλλες ιδιότητες που συμβάλλουν στην ενίσχυση της άμυνας των φυτών ξενιστών, το ενδιαφέρον για τη χρήση τους σε γεωργικά συστήματα για τη μείωση των αρνητικών επιπτώσεων των ασθενειών στην απόδοση και την ποιότητα των καλλιεργειών έχει αυξηθεί. Τόσο η χιτίνη όσο και η χιτοζάνη έχουν καταδείξει αντιιικές και αντιβακτηριακές ιδιότητες και έχουν διερευνηθεί για πολλές αγροτικές χρήσεις κυρίως για την αναβάθμιση της φυσικής κατάστασης των φυτών. Έχουν χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο ασθενειών ή τη μείωση της εξάπλωσής αυτών, για τη χηλική σύνδεση συμπληρωμάτων και μετάλλων, αποφεύγοντας την πρόσβαση παθογόνων μικροοργανισμών στους φυτικούς οργανισμούς. Όταν χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της προστασίας των φυτών, η χιτοζάνη ενισχύει τις αντιδράσεις άμυνας. Αυτές οι αντιδράσεις περιλαμβάνουν λιγνινοποίηση, ποικιλίες ροής σωματιδίων, κυτταροπλασματική ζύμωση, ενεργοποίηση χιτινάσης και γλυκανάσσης, βιοσύνθεση φυτοαλεξίνης, βιοσύνθεση διαβρωτικού γιασμονικού και έκφραση ειδικών ιδιοτήτων που ανταποκρίνονται νωρίς και σχετίζονται με την άμυνα [Abdelbasset et al., 2010].

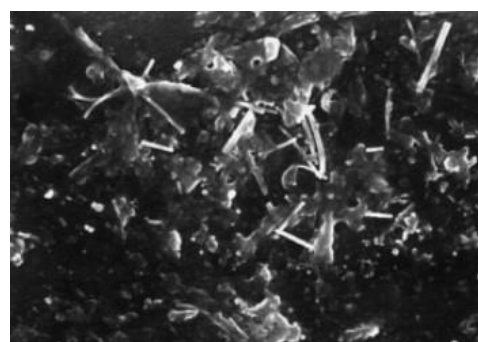
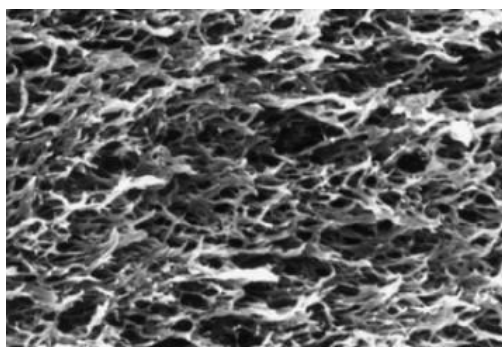
2.7 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ

Οι εξελίξεις στη νανοτεχνολογία και οι εφαρμογές της σε διάφορους τομείς έχουν εισάγει βελτιωμένες τεχνολογίες επεξεργασίας νερού με σημαντικές ιδιότητες στη νάνοκλίμακα. Τα νανοαπορροφητικά έχουν προσελκύσει την προσοχή λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειάς τους, και της υψηλότερης ικανότητας προσρόφησης. Τα νανοσωματίδια χιτοζάνης έχουν γίνει δυνητικά υλικά επιλογής για την επεξεργασία του νερού λόγω το μικρό τους μέγεθος, τη μεγάλη τους επιφάνεια, την κβαντική σταθερότητα και την απουσία περιορισμών διάχυσης. Παρουσιάζουν υπεροχή σε σύγκριση με άλλα υλικά μικρομεγέθους όσον αφορά την ταχύτητα και την ικανότητα προσρόφησης [Divya et al., 2018]. Οι μεμβράνες νανοϊνών συντέθηκαν με στόχο την ενσωμάτωση των ιδιοτήτων των νανοϋλικών σε προσροφητικά μέσα. Οι νανοϊνες χιτοζάνης που παρασκευάζονται με ηλεκτροκλώση, λόγω της υψηλής επιφάνειας ανά μονάδα μάζας, του μεγάλου

πορώδους με λεπτούς πόρους και την αξιοσημείωτη συμβατότητα των λειτουργικών ομάδων στα μεταλλικά ιόντα, γίνονται δυνητικοί υποψήφιοι για την προσρόφηση Pb^{2+} και Cu^{2+} . Οι νανοϊνες ύστερα το πέρας της διεργασίας διατήρουν τους εγγενείς χαρακτήρες τους, δηλαδή τη βιοσυμβατότητα, τη βιοδραστικότητα, και τη μη τοξικότητα [Olivera et al., 2016].

Η χιτοζάνη, ως ένα φυσικό βιοπολυμερές, χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές μεμβρανών λόγω της υψηλής υδροφιλικότητας, τον ταχύ σχηματισμό μεμβράνης και τις σημαντικές χημικές ιδιότητες αντίστασης. Για τη βελτίωση της απόδοσης διαχωρισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες μέθοδοι παρασκευής μεμβρανών, όπως η τροποποίηση της επιφάνειας, η ανάμειξη, ο συμπολυμερισμός, και εμβολιασμός ενός επιλεκτικού είδους σε μια αδρανή μεμβράνη. Η χιτοζάνη ως βιοπολυμερές περιέχει ενεργές αμίνες και υδροξυλομάδες που μπορούν να τροποποιηθούν ως προς τη σύστασή τους με διάφορες χημικές ουσίες. Οι μεμβράνες με βάση τη χιτοζάνη έχουν μελετηθεί εκτενώς όχι μόνο για την αφυδάτωση ορισμένων οργανικών διαλυτών, όπως οι αλκοόλες, το τετραϋδροφουράνιο (THF), και η ισοπροπανόλη, αλλά και για το διαχωρισμό οργανικών μιγμάτων. Έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για διήθηση, την υπερδιήθηση βιοϋλικών και για πρωτεϊνική προσρόφηση [Honarkar et al., 2009].

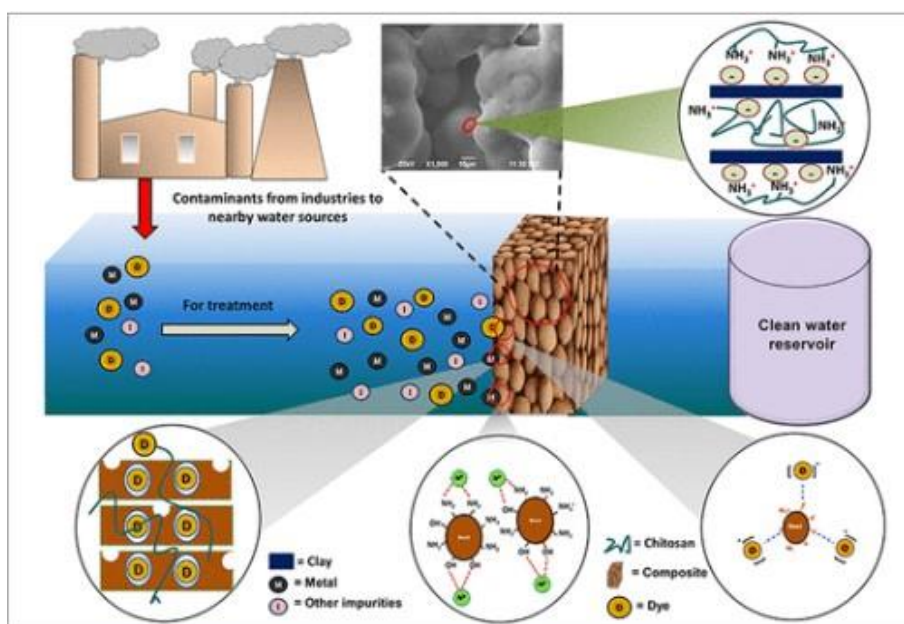
Η UF είναι μια διαδικασία μεμβρανών που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση μετάλλων από λύματα και λειτουργεί σε χαμηλές διαμεμβρανικές πιέσεις για την εξάλειψη των κολλοειδών και διαλυμένων υλικών. Γενικά, είναι μια καινοτόμα τεχνολογία στη βιομηχανία καθαρισμού νερού όπου, οι μεμβράνες UF έχουν μεγαλύτερα μεγέθη πόρων από τα διαλυμένα μεταλλικά ιόντα με τη μορφή ενυδατωμένων ιόντων ή ως σύμπλοκα χαμηλού μοριακού βάρους ώστε να περνούν απλά μέσα από αυτά. Η συμπλοκοποίηση UF αποδεικνύεται μια νέα πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για το διαχωρισμό βαρέων μετάλλων από τα λύματα. Η χρήση υδατοδιαλυτών πολυμερών δέσμευσης μετάλλων, σε συνδυασμό με τη τεχνολογία της UF είναι γνωστή ως διαδικασία υπερδιήθησης ενισχυμένης με πολυμερή (PEUF). Η διεργασία PEUF έχει οδηγήσει σε σημαντική βελτίωση της απόρριψης ιόντων μετάλλων [Sanjari et al., 2016]. Ωστόσο, η απόδοση της UF για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων εξαρτάται από τις παραμέτρους λειτουργίας καθώς και από τα χαρακτηριστικά του νερού. Η προεπεξεργασία με χιτοζάνη ως προσροφητικό μέσο μπορεί να επιβραδύνει αποτελεσματικά την ρύπανση της μεμβράνης. Με την κατανόηση των χαρακτηριστικών του νερού και με τη χρήση του κατάλληλου προσροφητικού στη συζευγμένη διαδικασία, η UF μπορεί όχι μόνο να παρέχει οικονομικά αποδοτική ροή νερού αλλά και αποδεκτή απόδοση απόρριψης [Cheng et al., 2008].



Εικόνα 5. Στα αριστερά απεικονίζονται οι μεμβράνες σε μια τυπική UF και στα δεξιά οι μεμβράνες UF παρουσία Chtiosan [Cheng et al., 2008].

Οι λειτουργικές ομάδες χιτοζάνης και οι φυσικές χηλικές ιδιότητες της, χρησιμοποιούνται επίσης για την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών και άλλων αρνητικά φορτισμένων στερεών από ρεύματα υγρών αποβλήτων στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Η χιτοζάνη εμβολιασμένη με πολύ-ακρυλονιτρίλιο τροποποιείται για να παραδώσει αμιδοξυλιωμένο, ένα παράγωγο που έχει μεγαλύτερη απορρόφηση για Cu^{2+} , Mn^{3+} και Pb^{2+} .

Τα βιομηχανικά λύματα είναι πολύ πιο πολύπλοκα ως προς τη σύνθεσή τους, καθώς περιέχουν διαφορετικούς ρύπους σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι συγκεντρώσεις των ρύπων κυμαίνονται από πολύ χαμηλές έως πολύ υψηλές. Ως εκ τούτου, η επιλεκτική απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από τέτοια σύνθετα βιομηχανικά λύματα αποτελεί μεγάλη πρόκληση σε σύγκριση με την προσρόφηση μεμονωμένων ιόντων. Η χιτοζάνη μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία εναιωρημάτων που περιέχουν οργανική ύλη. Η χρήση ενός βιοπολυμερούς για την επεξεργασία οργανικών αιωρημάτων οδηγεί στην παραγωγή λιγότερο τοξικής ιλύος απ' ό,τι όταν χρησιμοποιείται άλλο υλικό από την άποψη της απόδοσης. Όταν η χιτοζάνη χρησιμοποιείται σε διαλυμένη μορφή (υγρή) στην κροκίδωση, οι πρωτονιωμένες ομάδες αμινών είναι προσβάσιμες και διαθέσιμες να αλληλεπιδράσουν με χρωστικές ουσίες ή για συμπλοκοποίηση μεταλλικών ιόντων [Sheth et al., 2019]. Λαμβάνοντας υπόψη την κινητική, η χρήση του βιοπολυμερούς σε διαλυμένη μορφή βελτιώνει επίσης την ρυθμό αντίδρασης: για την κροκίδωση, χρειάζεται μικρότερος χρόνος επαφής για την επίτευξη ισορροπίας [Desbrières et al., 2017]. Η υψηλή απόδοση, η διαθεσιμότητα, η βιωσιμότητα και η οικονομία καθιστούν δυνατή τη χρήση αυτού του βιοπροσροφητικού για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.



Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση επεξεργασίας βιομηχανικών λυμάτων με Chitosan, για απορρόφηση μετάλλων και χρωστικών με προϊόν μη τοξική ιλύ [Biswas et al., 2021].

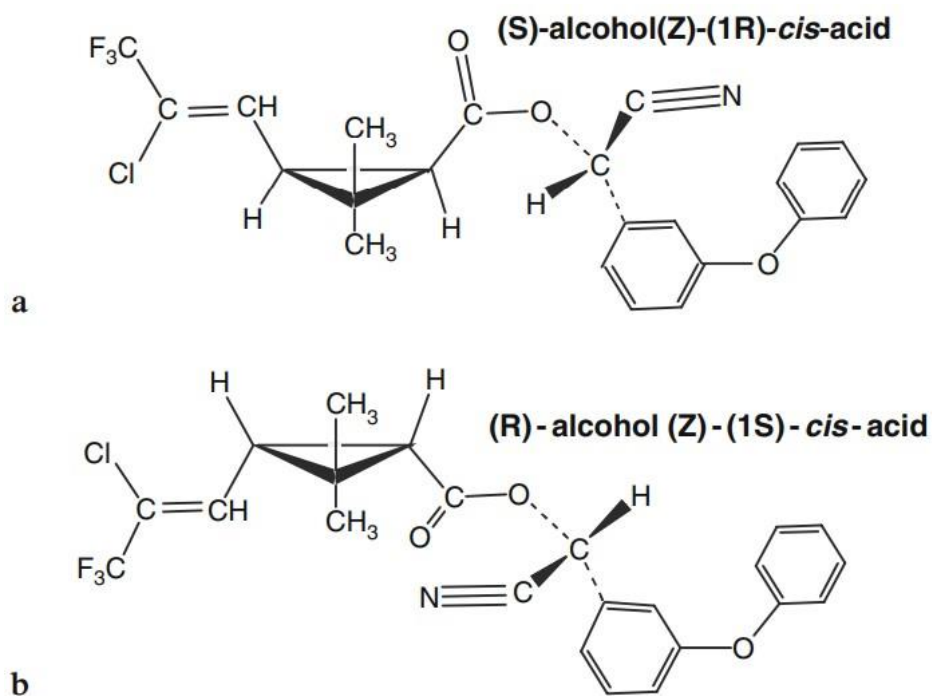
3. Λ-CYHALOTHRIN

3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ Λ-CYHALOTHRIN

Το λ-Cyhalothrin είναι ένα πυρεθροειδές εντομοκτόνο. Τα πυρεθροειδή είναι συνθετικά χημικά που ανήκουν στην ίδια κατηγορία με τις πυρεθρίνες, οι οποίες είναι φυσικές εντομοκτόνες ενώσεις που παράγονται στα άνθη των χρυσάνθεμων. Υπάρχουν δύο κατηγορίες πυρεθροειδών με αναμφισβήτητες ενδείξεις βλάβης, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως είδος I και είδος II. Το λ-Cyhalothrin ανήκει στη κατηγορία II, η οποία χημικά διαφέρει από τα πυρεθροειδή της κατηγορίας I λόγω της εγγύτητας μιας δέσμης α-κυανίων στη δομή της. Σε σύγκριση με τα πυρεθροειδή Τύπου I, τα οποία εφαρμόζουν τη νευροτοξικότητά τους κυρίως μέσω παρεμβολών στην εργασία των διαύλων νατρίου εντός του κεντρικού νευρικού συστήματος, τα πυρεθροειδή Τύπου II, μπορούν επίσης να επηρεάσουν τους διαύλους χλωρίου και ασβεστίου που είναι κρίσιμοι για την κατάλληλη νευρική εργασία. Λόγω της λιπόφιλης φύσης των πυρεθροειδών, οι φυσικές μεμβράνες και οι ιστοί τα αφομοιώνουν εύκολα. Ειδικότερα, το λ-Cyhalothrin εισέρχεται στην επιφάνεια των εντόμων, διαταράσσοντας τη νευρική αγωγιμότητα μέσα σε λίγα λεπτά.

Τα εντομοκτόνα προϊόντα που περιέχουν πυρεθρίνες χρησιμοποιούνται ευρέως στη γεωργία για τον έλεγχο των εντόμων παρασίτων, όπως των κολεόπττερων και των λεπιδοπτέρων [Amweg et al., 2005]. Τα πυρεθροειδή είναι ζωτικής σημασίας μέσα που χρησιμοποιούνται για τη προστασία της δημόσιας υγείας, όπου οι εφαρμογές γίνονται για τον έλεγχο κατσαριδών, κουνουπιών, κροτώνων και μυγών, έντομα τα οποία μπορεί να δρουν ως φορείς ασθενειών. Η χρήση των πυρεθροειδών έχει υπερισχύσει καθώς είναι πιο ασφαλές να αποφεύγεται η χρήση οργανοφωσφορικών προϊόντων που περιέχουν ουσίες όπως Chlorpyrifos ή Diazinon, διότι ενδέχεται να επιφέρουν δηλητηρίαση ή ακόμη και θάνατο [Ankush et al., 2017]. Το λ-Cyhalothrin είναι η υπερισχύουσα ουσία σε μερικά προϊόντα με εμπορικό τίτλο: Warrior, Scimitar, Karate, Request, Symbol και Bullfighter τα οποία δρουν στο νευρικό σύστημα των εντόμων, κλείνοντας τη γέφυρα επικοινωνίας με τους νευράξονες των νευρικών κυττάρων, δημιουργώντας μια συνεχή νευρομυϊκή μεταφορά μηνυμάτων, πράγμα το οποίο οδηγεί σε υπερδιέγερση, παράλυση και τέλος θάνατο. Η συσσώρευση της ουσίας αναγνωρίζεται στο σύστημα ύδρευσης, στα νερά απορροής ομβρίων και στα σχετικά απόβλητα. Επίσης, συγκεντρώσεις της ουσίας έχουν εντοπιστεί σε απορροές που προέρχονται από αγροτικές, δημόσιες υγειονομικές και ιδιωτικές εφαρμογές. Οι υπάρχουσες δοκιμές τοξικότητας που έχουν πραγματοποιηθεί σε επίπεδα συσσώρευσης του λ-Cyhalothrin που έχουν μετρηθεί στο νερό ή στη λάσπη αποδεικνύουν τη δυνατότητα επιπτώσεων σε ωκεάνια έμβια όντα όπως ψάρια και αμφίποδα. Ως εκ τούτου, έχουν εκφραστεί ανησυχίες σχετικά με την ευρεία χρήση της και τις πιθανές επιπτώσεις της στα βιολογικά συστήματα της θάλασσας [He et al., 2008].

Το λ-Cyhalothrin είναι μείγμα 1:1 δύο στερεοϊσομερών με μοριακό τύπο $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$ και σχηματίστηκε για πρώτη φορά από τους Robson και Crosby [1984].



Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση της χημικής δομής των δύο ισομερών του λ-Cyhalothrin [He et al., 2008].

3.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ λ-CYHALOTHRIN

Τα αποξηραμένα και αλεσμένα άνθη χρυσάνθεμου ήταν φημισμένα ως ισχυρά εντομοκτόνα στην αρχαία Κίνα, αλλά χρειάστηκε να φτάσουμε στα μέσα του 20^{ου} αιώνα για να συντεθούν εμπορικά τα πρώτα χημικά ανάλογα της κοινής πυρεθρίνης. Οι πυρεθρίνες που σχηματίζονται, στην πραγματικότητα είναι εστέρες και αποτελούνται από ένα όξινο συστατικό, το οποίο περιλαμβάνει ένα κέντρο κυκλοπροπανίου και μια αλκοόλη. Αρχικά, τα τροποποιημένα πυρεθροειδή δημιουργήθηκαν μέσω υποκατάστασης υγρών. Αυτή η πρώτη γενιά τεχνητών πυρεθροειδών είχε μειονεκτήματα, λόγω της ανεπαρκούς στερεότητας στο φως της ημέρας. Στη πορεία αποκαταστάθηκε η φωτοσταθερότητα με την αντικατάσταση βινυλικού λαμπτήρα πυρακτώσεως εντός του διαβρωτικού συστατικού και έτσι βοήθησε να προωθηθεί η στερεότητα στο φως και η εντομοκτόνος δράση [Yang et al., 2009]. Είναι γνωστό ότι ορισμένα ισομερή έχουν πιο αξιοσημείωτη εντομοκτόνο δράση από άλλα, και αυτό έχει οδηγήσει στη βελτίωση των διαδικασιών για την απομόνωση των πιο δραστικών ισομερών και τη μετατροπή των πιο αδύναμων σε ισχυρότερων. Η ανταλλαγή μεταξύ των ισομερών λαμβάνει χώρα στη χημική βάση, η οποία προωθεί τον καθορισμένο επιμερισμό μέσω εκκένωσης πρωτονίου στα μόρια άνθρακα που φέρει η κυανομάδα.

Το εν λόγω εντομοκτόνο, είναι μια άχρωμη ουσία, όταν βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά μπορεί να εμφανιστεί και ως κιτρινωπή. Έχει χαμηλή πίεση ατμών και μικρή τιμή σταθεράς του Νόμου Henry, γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν εξατμίζεται αβίαστα στον αέρα. Ενσωματώνει επιπλέον, έναν υψηλό συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού (K_{ow}), οπότε τείνει να κατανέμεται στα λιπίδια. Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, συντελεστής αυτός είναι ένα μέτρο υδροφοβικότητας της οργανικής ουσίας που σηματοδοτεί υψηλή πιθανότητα βιοσυγκέντρωσης [Χρυσικόπουλος, 2020]. Συγχρόνως, ο συντελεστής διαχωρισμού οργανικού άνθρακα (K_{oc}), ο οποίος είναι

ένας συντελεστής κατανομής του μείγματος άνθρακα και νερού, είναι υψηλός και υποδηλώνει ότι δεν είναι πιθανό να προκαλέσει αξιοσημείωτη μόλυνση στα υπόγεια ύδατα [He et al., 2008].

3.2.1 ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ

Το πυρεθροειδές προκαλεί βλάβες που επηρεάζει τις νευρικές απολήξεις, καθώς δεσμεύει τις πρωτεΐνες που ρυθμίζουν την είσοδο του νατρίου στο νευρικό σύστημα. Η ορθή λειτουργία συμβαίνει όταν το ερέθισμα προκαλεί διέγερση στο νεύρο ανοίγοντας την νευρική ίνα και ύστερα το πέρας κλείνει για να τερματιστεί η διεργασία. Εν συνεχεία, το πυρεθροειδές δεσμεύεται σε αυτή την είσοδο και την εμποδίζει να κλείσει κανονικά, γεγονός που οδηγεί σε επίμονη νευρική διέγερση, δηλαδή έντονη επαναλαμβανόμενη δραστηριότητα, έλλειψη συντονισμού, επιληπτικές κρίσεις και άμεσες επιδράσεις στον σκελετικό και στον καρδιακό μυ όπως και στον σιελογόνο αδένα [Vijverberg et al., 2008]. Πιο αναλυτικά, οι δίαυλοι νατρίου με πύλη τάσης είναι ζωτικής σημασίας για τη λειτουργία των περισσότερων διεργασιών στα κύτταρα, καθώς είναι υπεύθυνοι για τη δημιουργία του ρεύματος, που παράγει το δυναμικό δράσης στα περισσότερα εκ των αυτών [Soderlund et al., 2002]. Οι δίαυλοι αυτοί αποτελούνται από μια υπομονάδα, η οποία ενισχύει τη λειτουργία των πόρων και μοιάζει με εκείνες άλλων ιοντικών διαύλων. Η τοξικότητα του εντομοκτόνου πηγάζει από αυτή τη διατάραξη που συμβαίνει στον δίαυλο νατρίου. Το πυρεθροειδές μετακινείται στο παρακείμενο λιπίδιο της μεμβράνης, λόγω της υψηλής του λιποφιλικότητας, και εισχωρεί σε αυτό, εάν δεν καταστραφεί από το μεταβολισμό. Η ειδική αλληλεπίδραση του φάρμακου με τον δίαυλο νατρίου έχει ως αποτέλεσμα την επιβράδυνση τόσο των ιδιοτήτων ενεργοποίησης όσο και απενεργοποίησης του διαύλου, οδηγώντας σε μια σταθερή κατάσταση υπερδιέγερσης [Narahashi et al., 2001]. Η ενέργεια αυτή ενισχύεται από το πλήθος ύπαρξης διαύλων νατρίου στα περισσότερα διεγέρσιμα κύτταρα, πράγμα που σημαίνει ότι μόνο το 1% περίπου των διαύλων αυτών χρειάζεται να τροποποιηθεί από ένα πυρεθροειδές, ώστε το επιπλέον ρεύμα που δημιουργείται να καταστήσει ένα κύτταρο υπερένεργο. Επομένως, στη φάση πτώσης ή ενεργοποίησης του δυναμικού δράσης, ακόμη και ένα χαμηλό ποσοστό τροποποιημένων καναλιών μπορεί να παράγει αρκετό επιπλέον ρεύμα για να καθυστερήσει την φυσιολογική διαδικασία. Αυτός ο βραδύτερος ρυθμός αδρανοποίησης των τροποποιημένων καναλιών δημιουργεί ένα παρατεταμένο αποπολωτικό ρεύμα που ακολουθεί το κανονικό δυναμικό δράσης. Αυτή η δεύτερη σειρά ρεύματος μπορεί να προκαλέσει ένα επιπλέον δυναμικό δράσης και διαρκεί για 0,5-1 msec που είναι αρκετό ώστε να ανακτηθεί η διεγερσιμότητα των γειτονικών μη τροποποιημένων καναλιών νατρίου. Ως εκ τούτου, αυτό που κανονικά θα ήταν ένα ενιαίο δυναμικό δράσης μπορεί να μετατραπεί σε διπλές ή συνεχείς εκφορτίσεις είτε στο νεύρο είτε στον μυ.

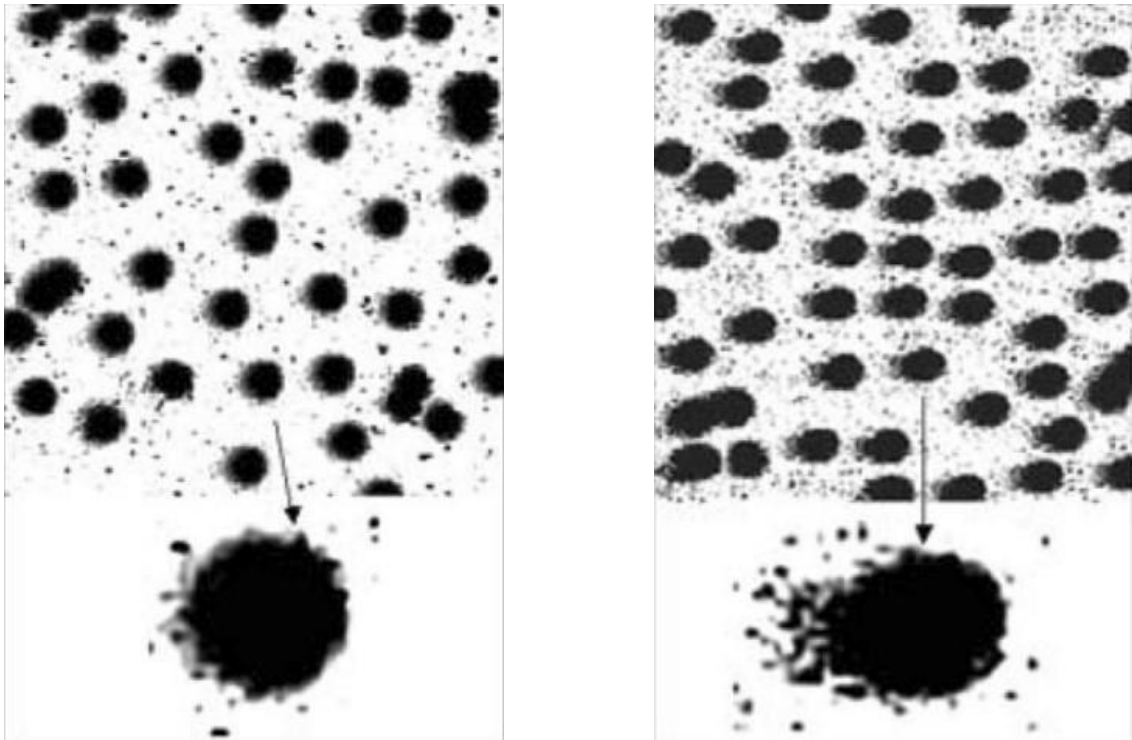
Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό είναι ότι, μετά την τροποποίηση από τα πυρεθροειδή, οι δίαυλοι νατρίου διατηρούν πολλές από τις άλλες φυσιολογικές λειτουργίες τους, όπως η εκλεκτικότητα για τα ιόντα νατρίου και την αγωγιμότητά τους. Η σύνδεσή τους με το δυναμικό της μεμβράνης διατηρείται επίσης, αλλά μετατοπίζεται έτσι ώστε να αυξάνεται η διεγερσιμότητα. Αυτό σημαίνει ότι, μετά την έκθεση σε μέτρια επίπεδα πυρεθροειδών, τα κύτταρα μπορούν να συνεχίσουν να λειτουργούν σε μια νέα και κατάσταση ανώμαλης υπερδιεγερσιμότητας.

3.2.2 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

Το λ-Cyhalothrin είναι ελαφρώς έως πολύ τοξική ουσία για χερσαίους και υδρόβιους οργανισμούς, ενώ παρουσιάζει πιο έντονη τοξικότητα στα έντομα σε χαμηλές παρά σε υψηλές θερμοκρασίες. Δυστυχώς, είναι ιδιαίτερα τοξικό ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις για διάφορους μη στοχευμένους οργανισμούς, όπως οι μέλισσες, τα ψάρια και άλλοι υδρόβιοι οργανισμοί. Ελέγχει μια μεγάλη ποικιλία εντόμων, αν και η αποτελεσματική δόση μπορεί να διαφέρει σημαντικά μεταξύ των λιγότερο ευαίσθητων ειδών. Ωστόσο, δεν είναι αποτελεσματικό στον έλεγχο εντόμων του εδάφους, πιθανώς λόγω της δέσμευσης στο έδαφος και του μεταβολισμού των ενώσεων. Καρκινοειδή και ωφέλιμα υδρόβια έντομα είναι πιθανά θύματα που δεν αποτελούν στόχο των χρήσεων του φαρμάκου για τον έλεγχο των προνυμφών κουνουπιών και άλλων δίπτερων προνυμφών [Naravaneni et al., 2005]. Είναι δυνατόν να διασφαλιστεί η ανθεκτικότητα του λ-Cyhalothrin περιορίζοντας τη χρήση του σε ελάχιστες δόσεις και αριθμούς εφαρμογών για την βέλτιστη αξιοποίηση ενός ολοκληρωμένου συστήματος διαχείρισης παρασίτων. Η συνήθης εφαρμογή του σε υψηλές δόσεις, όπως γινόταν στο παρελθόν με άλλα εντομοκτόνα, πρακτικά εγγυάται ότι η ανθεκτικότητα θα φθάσει σε επίπεδα όπου από οικονομική άποψη δεν είναι πλέον βιώσιμη.

Τα ψάρια είναι ευαίσθητα στα πυρεθροειδή γι' αυτό πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή στην επεξεργασία των γεωργικών καλλιεργειών και των δασών για να αποφευχθεί η μόλυνση στις λίμνες, στα ρέματα και στις ιχθυοκαλλιέργειες. Η υψηλή ευαισθησία των ψαριών πιθανώς σχετίζεται με την ικανότητα των βράγχιων τους να συγκεντρώνουν πυρεθροειδή τα οποία στη συνέχεια διαταράσσουν το αναπνευστικό σύστημα που ελέγχεται από τα νεύρα των αναπνευστικών μηχανισμών. Τα πτηνά παρουσιάζουν ανθεκτικότητα, καθώς έχουν επιβιώσει από υψηλές δόσεις διαφόρων συνθετικών πυρεθροειδών όμοιων του λ-Cyhalothrin. Συγχρόνως, τα θηλαστικά φαίνεται να είναι το ίδιο ανεκτικά στο πυρεθροειδές, οπότε από αυτή την άποψη, το συνθετικό εντομοκτόνο είναι μια ευπρόσδεκτη εναλλακτική λύση σε σχέση με ορισμένα δεύτερα γενιάς εντομοκτόνα. Συνεπώς, η σχετικά χαμηλή τοξικότητα στα θηλαστικά μετά από έκθεση από το στόμα, το δέρμα ή την εισπνοή οφείλεται σε μεγάλο βαθμό σε παράγοντες που εμποδίζουν την είσοδο του στο νευρικό σύστημα, όπως η μεταβολική αποτοξίνωση [Casida, 1980].

Τέλος, η υπερβολική έκθεση των ανθρώπων σε ορισμένα πυρεθροειδή μπορεί να οδηγήσει σε ερεθισμό του δέρματος. Ορισμένες από κάποιες μελέτες έχουν ολοκληρωθεί και άλλες βρίσκονται ακόμη σε εξέλιξη για κάθε πυρεθροειδές που προτείνεται ή χρησιμοποιείται για προστασία των καλλιεργειών. Για το λ-Cyhalothrin έχουν αναφερθεί σχετικά λίγες συστηματικές δηλητηριάσεις στον άνθρωπο, επειδή η χρήση κατάλληλου προστατευτικού ρουχισμού αποτρέπει τη δηλητηρίαση [Moretto, 1991]. Τα ήπια συμπτώματα δηλητηρίασης μπορεί επίσης να ενισχυθούν από το άγχος, το οποίο μπορεί να προκληθεί από το φόβο ή από την ανησυχητική παραισθησία που προκύπτει από τη δερματική επαφή [Flannigan et al., 1985]. Ο χρόνος ημιζωής του στο αίμα, είναι της τάξης των δεκάδων ωρών και η δηλητηρίαση από το στόμα είναι αντίστοιχα μικρής διάρκειας. Ορισμένοι ερευνητές έχουν βρει ακόμη μικρότερους χρόνους ημιζωής- έτσι, το πυρεθροειδές Τύπου II, λ-Cyhalothrin βρέθηκε να έχει χρόνο ημιζωής στο πλάσμα του ανθρώπου γύρω στα 19-86 λεπτά [Leng et al., 1999]. Η δερματική τοξικότητα των πυρεθροειδών περιορίζεται περαιτέρω από τη χαμηλή απορρόφηση μέσω του δέρματος και την ικανότητα μεταβολικής καταστροφής. Ως εκ τούτου, η δερματική οδός έκθεσης παρουσιάζει σχετικά μικρό κίνδυνο συστηματικής δηλητηρίασης, αν και σε περιπτώσεις πολύ σοβαρής μόλυνσης του δέρματος, η δηλητηρίαση έχει διαρκέσει αρκετές εβδομάδες [He et al., 1989].



Εικόνα 8. Σχηματική απεικόνιση ενός κυτάρου που δεν έχει έρθει σε επαφή με το λ-Cyhalothrin (αριστερά) και ενός κυτάρου που έχει έρθει σε επαφή και φαίνονται οι αλλοιώσεις στο DNA του (δεξιά) [Naravaneni et al., 2005].

3.2.3 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΣΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ λ-CYHALOTHRIN

Η βελτιστοποίηση των αεραγωγών, της αναπνοής και της κυκλοφορίας είναι ζωτικής σημασίας, όπως και για κάθε ασθενή που προσβάλλεται με οξεία δηλητηρίαση. Η γαστρική πλύση είναι καλύτερο να αποφεύγεται σε περίπτωση κατάποσης πυρεθροειδών, καθώς ο κίνδυνος πνευμονίας από αναρρόφηση είναι υψηλός. Τα στοιχεία για τη χρήση ενεργού άνθρακα είναι περιορισμένα ωστόσο, αυτό μπορεί να εξεταστεί εάν ο ασθενής προσέλθει εντός 1 ώρας από την κατάποση. Το πιο συχνά εμφανιζόμενο σημείο δηλητηρίασης από το πυρεθροειδές είναι η δερματική παραισθησία. Μπορεί να εξεταστεί το ενδεχόμενο άμεσης απολύμανσης του δέρματος με σαπούνι και νερό ωστόσο, δεν υπάρχουν αποδείξεις ότι μειώνει την τοξικότητα. Ωστόσο, μπορεί να αντιμετωπιστεί με πλύση του μολυσμένου δέρματος με λάδι [Malley et al., 1985] ή κρέμα βιταμίνης E [Ngo et al., 2009]. Η βιταμίνη E είναι αποτελεσματική όταν εφαρμόζεται στο δέρμα, ως θεραπεία παραισθησίας, δεδομένου ότι το σύμπτωμα αυτό υποχωρεί σε διάστημα 12-24 ωρών.

Η συστηματική δηλητηρίαση έχει αποδειχθεί μάλλον πιο δύσκολη στην αντιμετώπισή της, αν και, καθώς τα πυρεθροειδή απομακρύνονται γρήγορα από τον οργανισμό, απαιτείται μόνο συμπτωματική θεραπεία. Δύο προσεγγίσεις είναι δυνατές για το σκοπό αυτό: αναστολή των πρωτογενών επιδράσεων των ιοντικών διαύλων του εντομοκτόνου ή έλεγχος των δευτερογενών συνεπειών που παρεμβάλλονται από συγκεκριμένους χημικούς νευροδιαβιβαστές. Επομένως, οι περισσότερες επιτυχείς προσπάθειες θεραπείας έχουν βασιστεί σε φάρμακα που σταθεροποιούν τους ιοντικούς διαύλους στις κυτταρικές μεμβράνες. Ο βέλτιστος θεραπευτικός παράγοντας θα έθετε σε αναστολή το μη φυσιολογικό, προκαλούμενο από πυρεθροειδή ρεύμα νατρίου, και θα άφηνε το φυσιολογικό ρεύμα αμετάβλητο [Ray et al., 2006]. Πιο αναλυτικά, οι ερευνητές έχουν εξετάσει τις επιδράσεις των πυρεθροειδών στα κανάλια νατρίου και χλωρίου. Ενώ

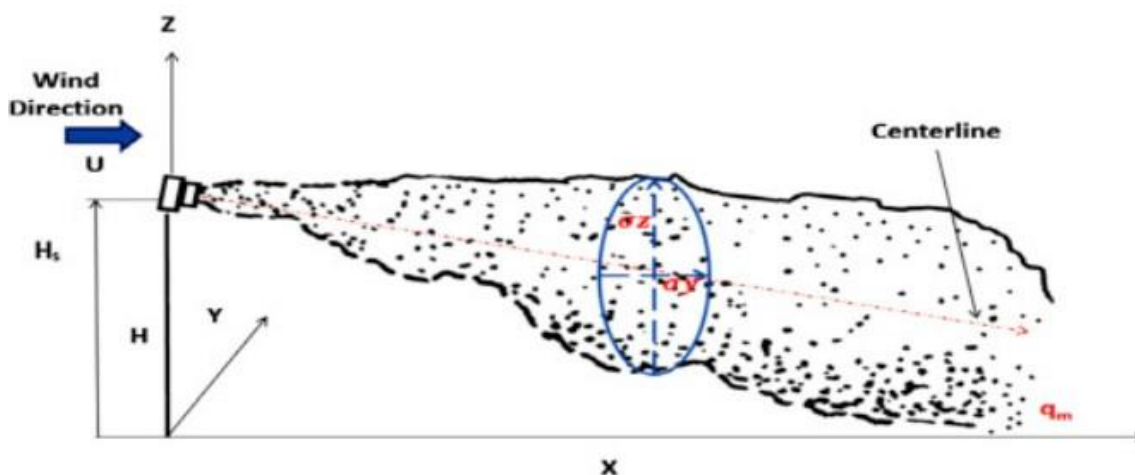
υπάρχουν δεδομένα από μελέτες σε ζώα σχετικά με τα οφέλη της λιδοκαΐνης και της τετρακαΐνης στην αναστολή των επιδράσεων στους διαύλους νατρίου, η χρήση στους ανθρώπους περιορίζεται λόγω καρδιακής τοξικότητας. Επίσης, η ατροπίνη έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι μειώνει τη σιελόρροια, υπάρχει όμως ενδεχόμενο επιβλαβούς αποτελέσματος, λόγω πιθανότητας μείωσης του κατωφλίου των σπασμών σε ασθενείς με πυρεθροειδική δηλητηρίαση. Η μεθοκαρβαμόλη, ένα παράγωγο της μεφενεσίνης, βρέθηκε να σταθεροποιεί τα κινητικά συμπτώματα των πυρεθροειδών σε μελέτες σε ζώα ωστόσο, αυτό δεν έχει μελετηθεί στον άνθρωπο, γι' αυτό δεν συνιστάται [Ramchandra et al., 2019].

3.3 ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ Λ-CYHALOTHRIN

3.3.1 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ Λ-CYHALOTHRIN ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η κατανόηση του μηχανισμού προσρόφησης είναι θεμελιώδης για την πρόβλεψη της τύχης και της κατανομής του πυρεθροειδούς ρυπαντή. Οι μετρήσεις απορρόφησης επιτρέπουν την αξιολόγηση των πυρεθροειδών σε σχέση με την ικανότητά τους να παραμένουν στο έδαφος. Δομικά χαρακτηριστικά, όπως η υδροφοβικότητα, η οργανική περιεκτικότητα και η διαλυτότητα είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τις τιμές της προσροφητικής ικανότητας [Ali M. et al., 2003]. Δεδομένου ότι τα πυρεθροειδή είναι εξαιρετικά λιπόφιλα, προσκολλώνται σε επιφάνειες, απορροφώνται εύκολα από το κηρώδες στρώμα των φυτών, και προσροφώνται έντονα από τα σωματίδια του εδάφους. Όπως υποδεικνύεται από τις υψηλές τιμές του συντελεστή διαχωρισμού οργανικού άνθρακα, K_{oc} , το φάρμακο έχει ταχεία και ισχυρή προσρόφηση στα εδάφη και στα ιζήματα. Η απορρόφηση οργανικών ενώσεων από τα εδάφη και τα ιζήματα περιγράφεται από πολλαπλές αντιδράσεις ή διεργασίες, επειδή αυτά τα στρώματα είναι εγγενώς ετερογενή, οδηγώντας σε διαφορετικές διαδικασίες απορρόφησης για κάθε τύπο επιφάνειας [Fojut, 2009]. Κατά κανόνα, η απορρόφηση υδρόφοβων και μη ιοντικών ενώσεων από την οργανική ύλη του εδάφους γενικά υπερσχύει της απορρόφησης στα ορυκτά, επειδή οι επιφάνειες των ορυκτών είναι ενυδατωμένες και σχετικά πολικές [Chaaieri et al., 2002]. Σε έρευνες έχει διερευνηθεί η προσρόφηση του λ-Cyhalothrin στο διοξείδιο του πυριτίου, το οποίο αποτελεί το κύριο ορυκτό συστατικό του εδάφους. Το πόρισμα ήταν η αξιοσημείωτη αυξημένη απορρόφηση στο ορυκτό συστατικό, γεγονός που αποδεικνύει ότι η απορρόφηση του πυρεθροειδούς σε υδάτινα σώματα, γίνεται κυρίως στην οργανική φάση του εδάφους.

Στο έδαφος, τα φυτοφάρμακα τείνουν να προσροφηθούν στο έδαφος, να απορροφηθούν από τα φυτά και τους μικροοργανισμούς ή να μεταφερθούν από τη μια περιοχή στην άλλη. Το φυτοφάρμακο εισέρχεται στο έδαφος καθώς παρασύρεται από το ψεκασμό των καλλιεργειών. Κατά την απελευθέρωση του εντομοκτόνου στο περιβάλλον μέσω των ψεκαστήρων που διαθέτουν ακροφύσιο, μελέτες έδειξαν ότι το 30% χάνεται λόγω μετακίνησης από τον αέρα. Τα φυτοφάρμακα μπορούν να μεταναστεύσουν από τα καλλιεργήσιμα χωράφια μέσω του αέρα, σε κοντινές εκτάσεις και σε υδάτινα σώματα. Για την περιγραφή της μεταφοράς και της διασποράς των σταγόνων μετά την εκτόξευσή τους από τα ακροφύσια χρησιμοποιείται το μοντέλο διασποράς πλουμίου Gauss. Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι η σχετική εναπόθεση στο έδαφος και η συγκέντρωση στον αέρα του λ-Cyhalothrin μειώνονται εκθετικά με την αύξηση της απόστασης από το σημείο εφαρμογής [Delia et al., 2016].



Εικόνα 9. Σχηματική απεικόνιση της διασποράς πλουμίου λ-Cyhalothrin [Delia et al., 2016].

Επομένως, οι πληροφορίες για την εισροή φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον είναι ζωτικής σημασίας για την ορθή εκτίμηση του κινδύνου και τον ορθολογικό σχεδιασμό των μέτρων μείωσης του κινδύνου. Η ανησυχία για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και τις επιπτώσεις στην υγεία από την αδιάκριτη χρήση φυτοφαρμάκων οδηγεί στην έρευνα για την περιβαλλοντική τύχη και τη μεταφορά των γεωργικών χημικών ουσιών.

3.3.2 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ Λ-CYHALOTHRIN ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

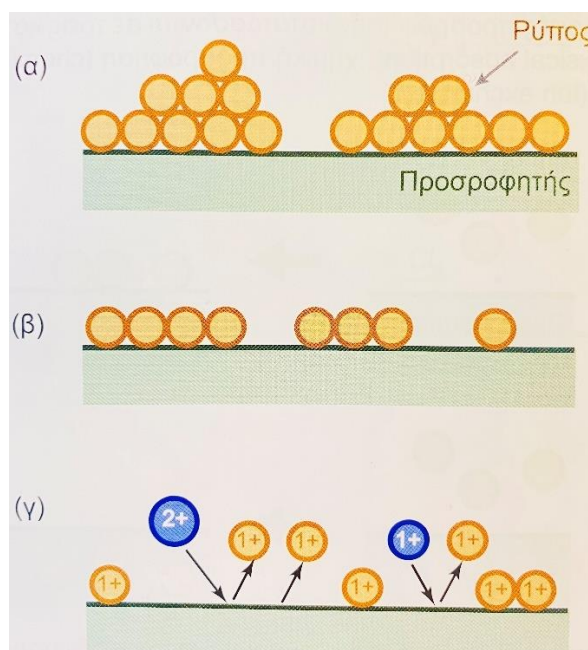
Το λ-Cyhalothrin είναι ένα υδρόφοβο εντομοκτόνο, ανθεκτικό στο εδαφικό περιβάλλον με χρόνο ημιζωής από 4 έως 12 εβδομάδες. Σε μείγματα νερού-ιζήματος ο χρόνος ημιζωής μειώνεται σε λιγότερο από 20 ημέρες. Η υδροφοβικότητά της, προκαλεί ισχυρή απορρόφηση στα σωματίδια του εδάφους και του ιζήματος, γεγονός που καθιστά την ένωση λιγότερο βιοδιαθέσιμη. Η ισχυρή απορρόφηση και η επακόλουθη αργή αποικοδόμηση του εντομοκτόνου μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες επιπτώσεις στους ωφέλιμους μικροοργανισμούς του εδάφους και στα υδρόβια είδη [Oudou et al., 2004]. Η διάσπαση του φαρμάκου στο έδαφος περιλαμβάνει φωτόλυση, χημική υδρόλυση και μικροβιακή αποικοδόμηση, μέθοδοι που μετατρέπουν ανθεκτικές ουσίες σε λιγότερο τοξικές. Σε εργαστηριακές μελέτες, η διάσπαση του λ-Cyhalothrin στο έδαφος γίνεται κυρίως μέσω βιοαποικοδόμησης. Ωστόσο, σε καλλιεργήσιμο έδαφος, η διάχυση του εντομοκτόνου είναι γρήγορη από τις πρώτες κιόλας ημέρες, γεγονός που θα μπορούσε να υποδηλώσει ότι, η αποικοδόμηση έγινε αρχικά μέσω φωτολυτικών και ύστερα μέσω υδρολυτικών χημικών διεργασιών. Ο ρυθμός διάχυσης παρουσιάζει σταθερή αργή μείωση, η οποία θα μπορούσε να είναι υπόδειξη μικροβιακής αποδόμησης. Οι ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας του εδάφους είναι χρήσιμες για τη βέλτιστη μικροβιακή αποικοδόμηση της ένωσης. Επομένως, η εξάλειψη των υπολειμμάτων του εντομοκτόνου στην ύπαιθρο, θα μπορούσε να επιτευχθεί με την παροχή ιδανικών περιβαλλοντικών συνθηκών ή με την παροχή βακτηρίων υψηλής αποδοτικότητας για την αποικοδόμηση, αφού ο ρυθμός αποικοδόμησης του πυρεθροειδούς, εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους, το κλίμα, το είδος των μικροβίων και το μέγεθος των πληθυσμών τους [Zheng et al., 2011].

Ορισμένοι ερευνητές έχουν μελετήσει τη φωτοαποικοδόμηση των φυτοφαρμάκων, που επηρεάζεται από το χουμικό οξύ. Πιο συγκεκριμένα, το χουμικό οξύ είναι ένας φυσικός οργανικός πολυηλεκτρολύτης στα περιβαλλοντικά συστήματα, που είναι διαλυτός σε αλκαλικά και σε ουδέτερα διαλύματα, αλλά αδιάλυτος σε όξινα, κυρίως για pH μικρότερο του 2. Το χουμικό οξύ διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη φωτοχημική μετατροπή των οργανικών ρύπων, επειδή δημιουργεί διεγερμένες καταστάσεις τριπλέτας, φορτισμένα ηλεκτρόνια, και δραστικά είδη οξυγόνου. Ο σχηματισμός των δραστικών ειδών συνοδεύεται από καταστροφή των χρωμοφόρων που συμμετέχουν και ως αποτέλεσμα, το οξύ μπορεί να φωτοδιασπάσει τις οργανικές ενώσεις του εντομοκτόνου σε ανόργανες [Xie et al., 2011]. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι φυσικές πυρεθρίνες είναι ασταθείς στο φως επομένως, αποικοδομούνται πολύ πιο γρήγορα από εκείνα που είναι φωτοσταθερά, και η αποικοδόμηση είναι συνήθως πολύ ταχύτερη σε αερόβια από ό,τι σε αναερόβια εδάφη [Mueller, 1990]. Φωτοχημικές μελέτες με το λ-Cyhalothrin έχουν διεξαχθεί υπό υπεριώδη και ηλιακή ακτινοβολία για την κατανόηση της κινητικής, των διαδρομών και των προϊόντων της φωτοαποικοδόμησης [Fernandez-Alvarez et al., 2007]. Η έκθεση σε υπεριώδες οδήγησε σε σχεδόν πλήρη αποικοδόμηση με απώλειες μεγαλύτερες από 95% των αρχικών ποσοτήτων που εφαρμόστηκαν. Η φωτοαποικοδόμηση του φυτοφαρμάκου ακολούθησε κινητική συμπεριφορά πρώτης τάξης και ο χρόνος ημιζωής μειώθηκε σε 4,26 λεπτά [He et al., 2008].

4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

4.1 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ

Οι διεργασίες ρόφησης περιλαμβάνουν μια σειρά φαινομένων που μπορούν να μεταβάλουν την κατανομή των ρύπων μεταξύ των φάσεων και των επιφανειών των υπόγειων συστημάτων. Οι ανταλλαγές μάζας που συνδέονται με τέτοιες διεργασίες επηρεάζουν την τύχη και τη μεταφορά πολλών ανόργανων και οργανικών ουσιών στο υπέδαφος. Οι επιδράσεις μπορεί να είναι πολύπλοκες, δεδομένης της ποικιλομορφίας, του μεγέθους, της δραστηριότητας των χημικών ειδών και των φάσεων που συνήθως υπάρχουν σε υπόγεια περιβάλλοντα. Οι ρυθμοί με τους οποίους οι εν λόγω κατανομές προσεγγίζονται, περιλαμβάνουν ξεχωριστές αλλά εξίσου σημαντικές εκτιμήσεις, που συχνά καθορίζουν τη σχετική σημασία της απορρόφησης. Η κατανόηση του φαινομένου που σχετίζεται με τις διαδικασίες ρόφησης, με γνώμονα τις μηχανικές του ιδιότητες, περιλαμβάνει τη μελέτη μοντέλων: της φυσικής ρόφησης, της χημικής ρόφησης και της εναλλαγής ιόντων. Η κατηγοριοποίηση τους μπορεί συχνά να διαθέτει πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό ελέγχου των αντιδράσεων ρόφησης σε συγκεκριμένους τύπους συστημάτων, βοηθώντας έτσι στην ανάλυση αντιδράσεων του συστήματος σε κρίσιμες συνθήκες [Weber et al., 1991].



Εικόνα 10. 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 ίσου συνολικού ηλεκτρικού φορτίου [Χρυσικόπουλος, 2020].

4.1.1 ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ

Είναι ευρέως αναγνωρισμένο ότι οι στερεές επιφάνειες έχουν την ικανότητα να επιτρέπουν σε αέρια ή υγρά να αντιδράσουν σε συνθήκες, στις οποίες δεν θα αντιδρούσαν χωρίς την παρουσία της επιφάνειας. Οι παρατηρήσεις αυτές έγιναν γρήγορα κατανοητές ότι λαμβάνανε χώρα, όταν τα μόρια ή τα άτομα "κολλούσαν" στην επιφάνεια, αλλάζοντας τόσο τις σχετικές ενέργειες αντίδρασής τους όσο και τις τοπικές συγκεντρώσεις τους. Αυτή η

διαδικασία ονομάστηκε "προσρόφηση" από τον Kayser [1881]. Αργότερα ο Langmuir εξέφρασε την κινητική των βημάτων που σχετίζονται με τις επιμέρους διαδικασίες προσρόφησης και εκρόφησης υποθέτοντας ότι κάθε άτομο/μόριο αντιδρά με μια σειρά από "θέσεις" στην επιφάνεια. Η απορρόφηση εκφράζεται συνήθως με έναν συντελεστή προσρόφησης K , ο οποίος συσχετίζει την ποσότητα μιας χημικής ουσίας που βρίσκεται στο διάλυμα με την ποσότητα που απορροφάται από το στερεά φάση, μετά την επίτευξη ισορροπίας του συστήματος. Στη φυσική προσρόφηση κυριαρχούν κυρίως αδύναμες ελκτικές δυνάμεις Van der Waals [Χρυσικόπουλος, 2020], οι οποίες προκύπτουν από αλληλεπιδράσεις μεταξύ ειδών υποκρίσιμου ρευστού, και σχεδόν οποιασδήποτε στερεάς επιφάνειας. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με διάφορες καλά αναπτυγμένες τεχνικές και ερμηνεύονται με τη χρήση ολοένα και πιο εξελιγμένων μοντέλων. Τα πειράματα φυσικής προσρόφησης διερευνούν θερμοδυναμικές ισορροπίες φάσεων μεταξύ του χύδην ρευστού και των προσροφημένων ουσιών, οι οποίες εξελίσσονται από μόρια απλού στρώματος (μονό-στρώμα) σε πολύ-στρωματικά έως τη συμπύκνωση (ή εξάχνωση). Οι αναλύσεις των δεδομένων ισορροπίας που χαρακτηρίζουν την προσρόφηση των φυσικοπροσροφητικών αερίων χρησιμοποιούνται συνήθως για την εκτίμηση της μορφολογίας του δείγματος, συμπεριλαμβανομένης της συνολικής επιφάνειας, της κατανομής των διαστάσεων πόρων και του συνολικού όγκου/κλάσματος κενών πόρων [Hammond et al., 2013].

4.1.2 ΧΗΜΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ

Η απορρόφηση των χημικών ουσιών στις επιφάνειες των εδαφικών σωματιδίων είναι μια σημαντική διαδικασία που ελέγχει τη διαθεσιμότητά τους για πρόσληψη από τους οργανισμούς και την εισχώρηση στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά της απορρόφησης καθορίζεται από έναν αριθμό φυσικών και χημικών ιδιοτήτων, όπως των επιφανειών της οργανικής ύλης του εδάφους και των χημικών ουσιών που απορροφούν [Gerstil Zev, 1990]. Η χημική απορρόφηση, ή χημειορρόφηση, περιλαμβάνει ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ συγκεκριμένων θέσεων των μορίων και της διαλυμένης ουσίας και έχουν είτε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που τις συγκρατούν κοντά στην επιφάνεια, είτε σχηματίζουν άμεσους χημικούς δεσμούς με τις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας. Οι μηχανισμοί απορρόφησης χημικών ουσιών είναι η προσρόφηση στην εσωτερική επιφάνεια και η καταβύθιση σε επιφάνειες ορυκτών. Η μονό-στρωματική δέσμη που προκύπτει μπορεί να έχει όλα τα χαρακτηριστικά ενός "πραγματικού χημικού δεσμού" [Strawn, 2021]. Η ενέργεια ενεργοποίησης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αντίδραση, επιτρέποντας την πραγματοποίησή της σε υψηλές θερμοκρασίες. Χημική απορρόφηση μπορεί συχνά να αναγνωριστεί από τον τύπο της ισόθερμης που φαίνεται να τέμνει τον άξονα της στερεάς φάσης, η οποία υποδηλώνει τη υψηλή κατανομή σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένων ουσιών [Voice et al., 1983]. Επειδή τα εδάφη είναι πολύπλοκα ετερογενή μείγματα, η μέτρηση των μηχανισμών απορρόφησης είναι δύσκολη, ωστόσο η πρόοδος των αναλυτικών μεθόδων έχει καταστήσει δυνατό τον άμεσο προσδιορισμό των μηχανισμών απορρόφησης.

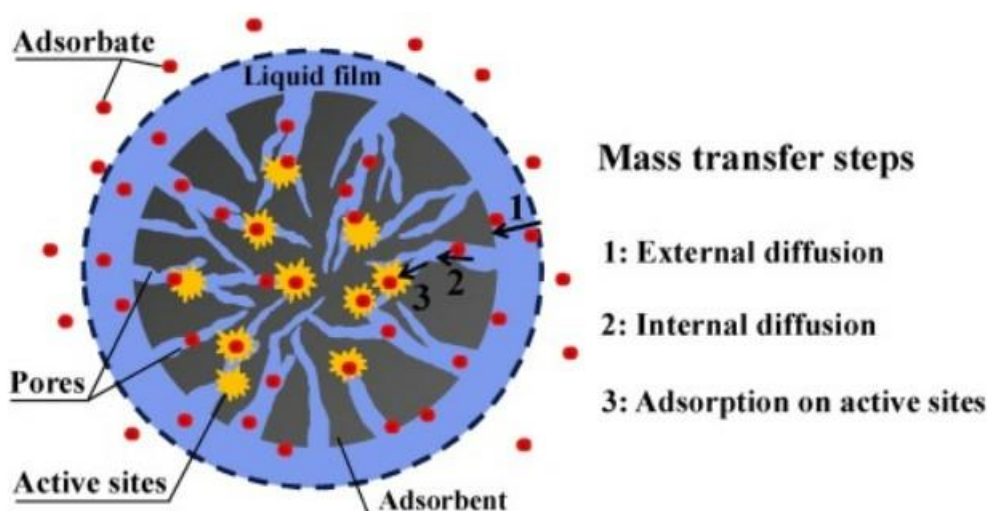
4.1.3 ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ

Τα εδαφικά υλικά περιέχουν συνήθως μια ποικιλία επιφανειών, που παρουσιάζουν χαρακτηριστικά ηλεκτρικού φορτίου, τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να ασκήσουν ισχυρή επιρροή στην απορρόφηση των ιοντικών και πολικών ειδών. Τέτοια επιφανειακά

φορτία εμφανίζονται στην απορρόφηση μεταλλικών φορτίων σε υπόγεια συστήματα. Το φορτίο στην επιφάνεια εξισορροπείται και διατηρείται η ηλεκτρό-ουδετερότητά του. Ως αποτέλεσμα, σχηματίζεται ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα, το οποίο αποτελείται από τις φορτισμένες επιφανειακές θέσεις και τη πληθώρα αντίθετων ιόντων, που συσσωρεύονται στη στερεή επιφάνεια του προσροφητή κοντά στο σωματίδιο. Τα αντίθετα ιόντα έλκονται ηλεκτροστατικά στην περιοχή της επιφάνειας, δημιουργώντας μια βαθμίδα συγκέντρωσης, η οποία δημιουργεί ένα δυναμικό με τυχαία διάχυση ιόντων μακριά από την επιφάνεια. Οι εν λόγω διαδικασίες έλξης διαχέονται στο στρώμα, όπου η συγκέντρωση των αντίθετων ιόντων είναι υψηλότερη, και αμέσως προσκολλώνται στην επιφάνεια του σωματιδίου [Xiuji et al., 2014].

4.2 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Τα κινητικά μοντέλα προσρόφησης έχουν χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της απόδοσης του προσροφητικού υλικού και για τη διερεύνηση των μηχανισμών μεταφοράς μάζας προσρόφησης. Η ορθή ερμηνεία των φυσικών εννοιών και των τυποποιημένων μεθόδων επίλυσης των κινητικών μοντέλων προσρόφησης είναι πολύ σημαντική για τις εφαρμογές των κινητικών μοντέλων και το σχεδιασμό των συστημάτων προσρόφησης. Η κινητική μελέτη της προσρόφησης παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον ρυθμό προσρόφησης, την απόδοση του χρησιμοποιούμενου προσροφητικού και τους μηχανισμούς μεταφοράς μάζας. Η κινητική μεταφοράς μάζας προσρόφησης περιλαμβάνει τρία στάδια, όπως φαίνεται στην Εικόνα 11. Το πρώτο βήμα είναι η εξωτερική διάχυση. Σε αυτό το βήμα, το προσροφητικό υλικό μεταφέρεται μέσω του υγρού φιλμ γύρω από το προσροφητικό υλικό. Η διαφορά συγκεντρώσεων μεταξύ του διαλύματος και της επιφάνειας του προσροφητικού είναι η κινητήρια δύναμη της εξωτερικής διάχυσης. Το δεύτερο βήμα είναι η εσωτερική διάχυση. Η εσωτερική διάχυση περιγράφει τη διάχυση του προσροφητικού μέσα στους πόρους του προσροφητικού μέσου. Το τρίτο και τελευταίο βήμα είναι η προσρόφηση του ρύπου στα ενεργά κέντρα του προσροφητικού [Wang et al., 2020].



Εικόνα 11. Σχηματική απεικόνιση των βημάτων μεταφοράς μάζας με βάση τα κινητικά μοντέλα απορρόφησης [Wang et al., 2020].

4.2.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΨΕΥΔΟ-ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ

Το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Lagergren [1898] με διαφορική μορφή:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t)$$

Όπου q_t : προσροφημένη ποσότητα του προσροφητικού υλικού τη χρονική στιγμή t (mg/L)

k_1 : σταθερά ρυθμού ψευδο-πρώτης τάξης (h^{-1})

q_e : ικανότητα προσρόφησης σε θέση ισορροπίας (mg/L)

q_t : προσροφημένη ποσότητα του προσροφητικού υλικού τη χρονική στιγμή t (mg/L)

Και ολοκληρώνοντας την εξίσωση για συνθήκες $q_0=0$ προκύπτει:

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

Η παράμετρος k_1 χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει πόσο γρήγορα επιτυγχάνεται η ισορροπία προσρόφησης. Ωστόσο, όπως φαίνεται στην 1^η εξίσωση, ο ρυθμός προσρόφησης dq/dt σχετίζεται τόσο με το k_1 όσο και με το $(q_e - q_t)$. Μικρή τιμή του k_1 και μεγάλη τιμή του $(q_e - q_t)$ θα μπορούσαν να εμφανιστούν όταν η προσρόφηση ήταν αργή.

Η γραμμικοποιημένη μορφή του μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης που παρουσιάζεται παρακάτω, χρησιμοποιείται συχνά για την προσαρμογή δεδομένων κινητικής και για τον υπολογισμό των παραμέτρων q_e και k_1 με τη γραφική παράσταση του $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t$$

Η παράμετρος q_e εκφράζει τη ποσότητα προσρόφησης σε κατάσταση ισορροπίας που εκτιμάται από το μοντέλο και ισοδυναμεί με το γραμμικό μοντέλο:

$$q_e = K \cdot C_e$$

Όπου C_e : συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού σε θέση ισορροπίας (mg/L)

K : συντελεστής κατανομής του γραμμικού μοντέλου (L/mg)

Η εξίσωση Lagergren είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη εξίσωση ρυθμού στην απορρόφηση ενός συστήματος υγρού/στερεού με βάση τη σχέση της χωρητικότητας του στερεού. Η εξίσωση αυτή έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον προσδιορισμό των ρυθμών προσρόφησης σε μελέτες υγρής φάσης, ιδίως για την απομάκρυνση ιόντων μετάλλων από λύματα και σε ορισμένες περιπτώσεις για την προσρόφηση χρωστικών ουσιών [Wong et al., 2004].

4.2.2 ΜΟΝΤΕΛΟ ΨΕΥΔΟΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ

Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Blanchard et al. [1984] για να περιγραφεί η κινητική της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από φυσικούς ζεόλιθους. Στη συνέχεια, το μοντέλο υιοθετήθηκε ευρέως για την περιγραφή των

διαδικασιών προσρόφησης. Οι περισσότερες δημοσιευμένες εργασίες χρησιμοποίησαν το εν λόγω κινητικό μοντέλο για την πρόβλεψη των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης και τον υπολογισμό των σταθερών ρυθμού προσρόφησης.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$$

Έπειτα την ολοκλήρωση της σχέσης προκύπτει το μοντέλο και περιγράφεται ως εξής:

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

Για τον υπολογισμό των παραμέτρων του μοντέλου, το μη γραμμική εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης μετατρέπεται στην γραμμική της μορφή:

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

Ομοίως με τη σταθερά ρυθμού ψευδο-πρώτης τάξης k_1 , η σταθερά ρυθμού ψευδο-δεύτερης τάξης k_2 χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον ρυθμό ισορροπίας της προσρόφησης [Plazinski et al., 2009].

Η εφαρμογή του κινητικού μοντέλου περιλαμβάνει τα συστήματα που περιέχουν διάφορα είδη ροφητικών ουσιών (βαρέα μέταλλα σε κατιονική και ανιονική μορφή, οργανικές χρωστικές, φαινόλες κα.) και ροφητικών ουσιών (ανόργανα ορυκτά, ενεργοποιημένοι άνθρακες, ακατέργαστη βιομάζα κα.) [Plazinski et al., 2014].

5. ΛΟΓΙΣΜΙΚΑ

5.1 COLLOIDFIT

Το ColloidFit [Katzourakis and Chrysikopoulos, 2017] είναι ένα ανεξάρτητο πρόγραμμα προσαρμογής πολλαπλών χρήσεων για την τύχη και τη μεταφορά κολλοειδών σε διαπερατά μέσα. Το πρόγραμμα συνοδεύεται από μια εύκολη στο χρήστη, γραφική διεπαφή. Το ColloidFit μπορεί να μοντελοποιήσει τη μετεγκατάσταση κολλοειδών ή βιοκολλοειδών σωματιδίων σε μονοδιάστατα βυθισμένα σε νερό, ομοιογενή διαπερατά μέσα με ομοιόμορφη ροή, σημειώνοντας τη σύνδεση μη ισορροπίας στην στερεά μήτρα. Το ColloidFit χρησιμοποιεί το κορυφαίο πρόγραμμα τοποθέτησης Pest. Με αυτόν τον τρόπο, το ColloidFit είναι σε θέση να αξιολογεί άγνωστες παραμέτρους και να υπολογίζει τα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης.

Το Pest μπορεί να είναι ένα ανεξάρτητο από το μοντέλο πρόγραμμα εκτίμησης παραμέτρων, το οποίο έχει την ικανότητα να προσομοιάζει τις παραμέτρους του μοντέλου ή τις πληροφορίες διέγερσης, έτσι ώστε τα σφάλματα μεταξύ των σχετικών αριθμών που παράγονται από το μοντέλο και των συγκριτικών εκτιμήσεων να μειώνονται στο ελάχιστο.

Επιπροσθέτως, τα δεδομένα των εξελιγμένων δυνατοτήτων του ColloidFit, και τα μοντελοποιημένα αποτελέσματα δίνονται γραφικά εν μέσω της διαδικασίας τοποθέτησης, έτσι ώστε ο χρήστης να μπορεί να σχηματίσει μια άποψη σχετικά με το πώς οι διάφορες τιμές συντελεστών επηρεάζουν τη διαδικασία εγκατάστασης. Επίσης, οι παράμετροι της παράστασης, μαζί με όλα τα αξιοσημείωτα δεδομένα εισόδου και απόδοσης εμφανίζονται στη γραφική διεπαφή. Η διαδικασία τοποθέτησης μπορεί να σταματήσει και να συνεχιστεί σε οποιοδήποτε σημείο, κατόπιν αιτήματος του χρήστη. Στο τελείωμα κάθε εκτίμησης παραμέτρων, οι τιμές με την καλύτερη προσαρμογή εμφανίζονται δίπλα στα όρια βεβαιότητάς τους κατά 95%. Τέλος, δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στον τρόπο χειρισμού των αρχικών πληροφοριών, οι οποίες ελέγχονται από το εν λόγω λογισμικό, ώστε οι στήλες δεδομένων που εμφανίζονται στην οθόνη του χρήστη να μπορούν να αντιγραφούν και να επικολληθούν άμεσα σε υπολογιστικά φύλλα του Excel.

Αξίζει να αναφερθεί ότι για να μεγιστοποιηθεί η συμβατότητα με τα διάφορα λειτουργικά συστήματα, κατά την επικόλληση των ακατέργαστων πληροφοριών στο ColloidFit, η διάταξη αριθμών μπορεί να χρησιμοποιήσει είτε "κόμμα" είτε "τελεία" ως δεκαδικά διαχωριστικά. Δεν υπάρχει καμία διαφοροποίηση μεταξύ αυτών των δύο. Βέβαια, κατά την αντιγραφή από το ColloidFit η διάταξη των εξαγόμενων αριθμών θα χρησιμοποιεί Λειτουργικά Συστήματα δεκαδικά διαχωριστικά [Katzourakis et al., 2019].

5.2 IGOR PRO

Το Igor Pro είναι ένα ολοκληρωμένο πρόγραμμα για την οπτικοποίηση, ανάλυση, μετατροπή και παρουσίαση πειραματικών δεδομένων. Είναι ένα τεχνικό λογισμικό γραφικών παραστάσεων και ανάλυσης δεδομένων για επιστήμονες και μηχανικούς. Ορισμένοι χρησιμοποιούν το Igor απλώς για να παράγουν υψηλής ποιότητας, λεπτοδουλεμένα επιστημονικά γραφικά, ενώ άλλοι ως ένα πολύ-χρηστικό εργαλείο για την ανάλυση και παρουσίαση πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιώντας το ενσωματωμένο περιβάλλον προγραμματισμού του [WaveMetrics].

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 ΥΛΙΚΑ

6.1.1 ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ CHITOSAN

Το πολυμερές Chitosan που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που υλοποιήθηκαν, είναι της εταιρίας Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Chitosan-medium molecular weight, CAS-No 9012-76-4). Βρίσκεται στο εμπόριο σε μπουκάλια των 250 γραμμαρίων, σε λευκή προς κιτρινωπή σκόνη, σαν αχνές νιφάδες και δεν περιέχει συστατικά που θεωρούνται ανθεκτικά, βιοσυσσωρεύσιμα και τοξικά. Οι προσδιοριζόμενες χρήσεις είναι εργαστηριακές, και πρέπει να φυλάσσεται ερμητικά κλειστό σε ξηρό μέρος. Η σχετική του πυκνότητα είναι 1 gr/cm^3 , το σημείο τήξεως οι $102,5^\circ \text{ C}$, ο βαθμός αποκετυλίωσης $\geq 75\%$ και το σημείο ανάφλεξης μη εφαρμόσιμο.

6.1.2 ENTOMOKTONO Λ-CYHALOTHRIN

Το εντομοκτόνο λ-Cyhalothrin (περιεκτικότητας 9,43% και 89,52% βοηθητικές ουσίες) το οποίο χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, διατίθεται στο εμπόριο σε μπουκάλια των 200 χιλιοστόλιτρων, με τρόπο εφαρμογής, σπρέι χαμηλής πίεσης. Το συμπυκνωμένο αιώρημα κατασκευάζεται από την Εταιρία Syngenta (CAS-No L1075211), είναι μια ρευστή ουσία, με λευκό προς κιτρινωπό χρώμα, με έντονη μυρωδιά, και ενδείκνυται για δενδροκαλλιέργεια, ηλιοτρόπια, κερασιές, κρεμμύδια, κριθάρι, μιλιές, πατάτες και σιτάρι. Τα παράσιτα που ελέγχει είναι τα εξής: αφίδα λάχανου, γραφιάς του καλαμποκιού, ζωύφιο σίτου, θυσανόπτερα, κάμπιες, κάνθαρος ελαιοκράμβης, πράσινο ημίπτερο, σκαθάρι πατάτας Κολοράντο, σκαθάρι φύλλων δημητριακών, σκουλήκια φρούτων, σκώρος λάχανου, σκώρος σταφυλιού. Είναι ακατάλληλο για βιο-καλλιέργειες.

6.1.3 ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟΣ

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

6.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

6.2.1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Πριν από κάθε πειραματική διαδικασία, η άμμος καθαρίζεται, ώστε να εξαχθούν ολοκληρωμένα και έγκυρα δεδομένα. Η διαδικασία απαιτεί τη τοποθέτηση 300 gr άμμου σε κωνική φιάλη των 2 L, μαζί με 800 mL απιονισμένου νερού (dH_2O). Το στόμιο της κωνικής καλύπτεται με αλουμινόχαρτο, και τοποθετείται σε μια τράπεζα ανάδευσης -orbital shaker- για 1 ώρα, με ταχύτητα 150 rpm διανύοντας κυκλική ανάδευση. Ύστερα το πέρας του χρόνου, απομακρύνεται το ακάθαρτο νερό, ξεπλένεται εκ νέου με απιονισμένο, και στη συνέχεια επανατοποθετείται στον αναδευτήρα με 800 mL απιονισμένο και 5,2 mL νιτρικό οξύ HNO_3 συγκέντρωσης 0,1 M περιεκτικότητας 70% v/v. Η συγκεκριμένη ενέργεια πραγματοποιείται ώστε να καθαριστεί η επιφάνεια των κόκκων της άμμου από επιφανειακές ακαθαρσίες. Η χρονική διάρκεια της πλύσης αυτής διαρκεί αυστηρά 3 ώρες. Αφού ανακινηθεί το μείγμα για τον απαιτούμενο χρόνο στην ίδια ταχύτητα με πριν, γίνεται μια επιπλέον πλύση με απιονισμένο νερό για 1 ώρα. Γενικά, η αναλογία άμμου και απιονισμένου νερού είναι πάντα σταθερή, δηλαδή, περίπου 300 gr χαλαζιακής άμμου σε 800 mL απιονισμένο. Αφού ξεπλυθεί, γεμίζει ξανά η κωνική με απιονισμένο νερό και 3,2 gr NaOH, όπου είναι σε μορφή pellet. Έπειτα από αυστηρά 3 ώρες συνεχόμενης ανάδευσης, η άμμος ξεπλένεται και γίνεται ένα τελευταίο πλύσιμο 1 ώρας με απιονισμένο. Τέλος, η άμμος συλλέγεται και τοποθετείται για ξήρανση στον φούρνο σε θερμοκρασία 105°C για 24 ώρες. Η πλέον καθαρή άμμος, αποθηκεύεται σε γυάλινα δοχεία έως ότου επαναχρησιμοποιηθεί, και είναι αεροστεγώς κλεισμένη, για την αποφυγή υγρασίας.

6.2.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΦΙΑΛΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗΛΗΣ

Ύστερα τη διεξαγωγή του κάθε πειράματος, το υπερκείμενο υγρό απομακρύνονταν από τα φιαλίδια (vials) και τη στήλη σε ένα σκουρόχρωμο δοχείο "WASTE" και η άμμος συλλέγονταν προκειμένου να ακολουθήσει τη παραπάνω διαδικασία καθαρισμού της. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες καθαρίζονταν πολύ καλά με κοινό σαπούνι πιάτων, καθώς τα γυάλινα τοιχώματα δεν έχουν τη τάση να προσροφούν τα υλικά της παρούσας μελέτης, επομένως δεν υπάρχει λόγος για αξιοποίηση χημικών για τον καθαρισμό των γυάλινων σωλήνων. Επιπλέον γινόταν ένα ξέβγαλμα με απιονισμένο νερό και τέλος, οδηγούνταν στον φούρνο στους 60°C για 12 ώρες, ώστε να απομακρυνθεί πλήρως η υγρασία του πλυσίματος.

6.2.3 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ CHITOSAN

Όλα τα διαλύματα του πολυμερούς Chitosan παρασκευάστηκαν με υπερκάθαρο νερό (milli-Q water). Για τη παρασκευή διαλύματος 100 mg/L, αρχικά, ζυγίζονταν στη ζυγαριά ακριβείας 0,025 gr Chitosan, και στη συνέχεια, εισέρχονταν σε γυάλινο δοχείο με 250 mL υπερκάθαρο, με προσθήκη 0,6 mL πυκνού οξικού οξέος (CH_3COOH). Η προσθήκη του οξέος, βοηθούσε να διαλυθεί ταχύτερα το πολυμερές στο νερό. Έπειτα από αυτή τη προσθήκη, το pH του διαλύματος ήταν περίπου 3. Για τη ρύθμιση του επιθυμητού pH, το γυάλινο δοχείο τοποθετούνταν σε έναν αναδευτήρα, όπου με ένα μαγνήτη επιτυγχάνονταν η ανάμειξη με ταχύτητα 1000 rpm. Με ένα όργανο μέτρησης του pH, τη προσθήκη NaOH σε μορφή pellet και τη συνεχή ανάδευση, σταθεροποιούνταν το διάλυμα στο επιθυμητό pH.

6.2.4 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ λ-CYHALOTHRIN

Για τη παρασκευή όλων των διαλυμάτων εντομοκτόνου στις διάφορες συγκεντρώσεις, χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό 250 mL (milli-Q water). Το φάρμακο εισέρχονταν με μηχανική πιπίετα στο γυάλινο δοχείο, με διαφορετικές ποσότητες κάθε φορά, για την επίτευξη της συγκέντρωσης του εκάστοτε πειράματος και αναδεύονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα, καθώς είχε τη τάση να συγκεντρώνει ίζημα στον πυθμένα.

6.2.5 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ

Στη πρώτη και δεύτερη σειρά πειραμάτων διαλείποντος έργου Batch, παρασκευάστηκε ένα τελικό διάλυμα 500 mL, το οποίο περιείχε το πολυμερές Chitosan και το εντομοκτόνο λ-Cyhalothrin. Η πρώτη παράμετρος που εξετάστηκε ήταν οι διαφορετικές συγκεντρώσεις του λ-Cyhalothrin σε συνδυασμό με 100 mg/L Chitosan σταθερού pH=5 που σταθεροποιούνταν με προσθήκη στερεών pellet NaOH .

- Το πρώτο πείραμα ήταν με τελική συγκέντρωση 100 mg/L Chitosan και 25 mg/L λ-Cyhalothrin. Για τη παρασκευή αραιώθηκαν 66,3 μ L λ-Cyhalothrin σε 250 mL υπερκάθαρο νερό.
- Το δεύτερο πείραμα ήταν με τελική συγκέντρωση 100 mg/L Chitosan και 50 mg/L λ-Cyhalothrin. Για τη παρασκευή αραιώθηκαν 132,5 μ L λ-Cyhalothrin σε 250 mL υπερκάθαρο νερό.
- Το τρίτο πείραμα ήταν με τελική συγκέντρωση 100 mg/L Chitosan και 100 mg/L λ-Cyhalothrin. Για τη παρασκευή αραιώθηκαν 265 μ L λ-Cyhalothrin σε 250 mL υπερκάθαρο νερό.

Η δεύτερη παράμετρος που μελετήθηκε, ήταν η μεταβολή του pH στο Chitosan σε σταθερή συγκέντρωση αυτού και του λ-Cyhalothrin. Επιλέχθηκε η συγκέντρωση των 100 mg/L και για τα δύο διαλύματα, με παρασκευή ίδια εκείνης του τρίτου πειράματος που αναγράφεται παραπάνω. Με τη προσθήκη στερεών pellet NaOH, μεταβαλλόταν οι τιμές του pH σε 5, 6.5 και 8.

Η τρίτη παράμετρος που μελετήθηκε, ήταν η μεταβολή της ιοντικής ισχύος, με σταθερά το pH=6,5 του Chitosan, και τις συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων σε 100 mg/L. Η παρασκευή των διαλυμάτων 100 mg/L έγινε ακριβώς όπως αναγράφεται παραπάνω στο τρίτο πείραμα και το pH του Chitosan σταθεροποιούνταν κάθε φορά με προσθήκη στερεών pellet NaOH.

- Το πρώτο πείραμα ήταν με τελική συγκέντρωση 100 mg/L Chitosan (pH=6,5) και 100 mg/L λ-Cyhalothrin με ιοντική ισχύ 1 mM. Επομένως, σε κάθε διάλυμα γινόταν η προσθήκη 0,0146 gr NaCl.
- Το δεύτερο πείραμα ήταν με τελική συγκέντρωση 100 mg/L Chitosan (pH=6,5) και 100 mg/L λ-Cyhalothrin με ιοντική ισχύ 50 mM. Επομένως, σε κάθε διάλυμα γινόταν η προσθήκη 0,7305 gr NaCl.
- Το τρίτο πείραμα ήταν με τελική συγκέντρωση 100 mg/L Chitosan (pH=6,5) και 100 mg/L λ-Cyhalothrin με ιοντική ισχύ 100 mM. Επομένως, σε κάθε διάλυμα γινόταν η προσθήκη 1,461 gr NaCl.

Τα πειράματα που διεξήχθησαν, είχαν σταθερή θερμοκρασία τους 25°C. Για τη πραγματοποίηση των πειραμάτων διαλείποντος έργου χρειαζόντουσαν 23 γυάλινα

φιαλίδια-vials. Τα 10 φιαλίδια ήταν για τα δυναμικά πειράματα, 10 για τα στατικά και τα τελευταία 3 χρειαζόντουσαν για να μετρηθούν οι αρχικές συγκεντρώσεις C_0 των Chitosan και λ-Cyhalothrin ξεχωριστά, και ύστερα μαζί. Αφού είχε διερευνηθεί το μέγιστο μήκος απορρόφησης των δύο υλικών στο φασματοφωτόμετρο (Chitosan λ peak: 205 nm και λ-Cyhalothrin λ peak: 222nm), ήταν εφικτό να επαληθευτεί η αρχική συγκέντρωση C_0 των διαλυμάτων και να γίνεται η μέτρηση στους απαιτούμενους χρόνους λήψης των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, στη πρώτη και δεύτερη σειρά πειραμάτων, οι χρόνοι λήψης ήταν ίδιοι, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 λεπτά, όπου γινόταν η δειγματοληψία των αντίστοιχων δυναμικών και στατικών πειραμάτων και καταγραφόταν η απορρόφηση από το φασματοφωτόμετρο. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των μετρήσεων, σύμφωνα με τις καμπύλες Βαθμονόμησης του κάθε υλικού, οι καταγεγραμμένες μετρήσεις απορρόφησης, μετατρέπονταν σε συγκεντρώσεις C. Σε όλα τα δείγματα, λαμβάνονταν από 2 μετρήσεις, και τελικώς υπολογίζονταν ο μέσος όρος έγκυρων αποτελεσμάτων.

ι. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ λ-CYHALOTHRIN ΚΑΙ CHITOSAN

Η πρώτη σειρά πειραμάτων Διαλείποντος Έργου, πραγματοποιήθηκε όπως αναφέρεται στη Παράγραφο 6.2.5, ως προς τη προετοιμασία των διαλυμάτων και τη πειραματική διάταξη. Μελετήθηκε η προσρόφηση του εντομοκτόνου λ-Cyhalothrin στο πολυμερές Chitosan σε Δυναμικές και Στατικές συνθήκες, με διάφορες παραμέτρους όπως η μεταβολή της συγκέντρωσης C, η μεταβολή του pH, και η μεταβολή της ιοντικής ισχύος Is. Στο παρακάτω Πίνακα έχουν κατηγοριοποιηθεί τα πειράματα σύμφωνα με τη μεταβολή των παραμέτρων τους.

Πίνακας 1. Πειράματα Διαλείποντος Έργου Chitosan και λ-Cyhalothrin.

Πείραμα	$C_{CHITOSAN}$ (mg/L)	$C_{\lambda-CYHALOTHRIN}$ (mg/L)	pH	Is (mM)
A1	100	25	5	-
A2	100	50	5	-
A3	100	100	5	-
B1	100	100	5	-
B2	100	100	6,5	-
B3	100	100	8	-
Γ1	100	100	6,5	1
Γ2	100	100	6,5	50
Γ3	100	100	6,5	100

ii. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ λ-CYHALOTHRIN, CHITOSAN ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων Διαλείποντος Έργου, πραγματοποιήθηκε όπως αναφέρεται στη Παράγραφο 6.2.5, ως προς τη προετοιμασία των διαλυμάτων και τη πειραματική διάταξη, με μόνη διαφορά τη προσθήκη χαλαζιακής άμμου. Πιο συγκεκριμένα, σε κάθε φιαλίδιο-vial εισάγονταν ζυγισμένα 14 gr χαλαζιακής άμμου και στη συνέχεια, γέμιζε μέχρι το στόμιο από τα προετοιμασμένα διαλύματα. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν ήταν για τη μελέτη της προσρόφησης του εντομοκτόνου λ-Cyhalothrin στο πολυμερές Chitosan παρουσία χαλαζιακής άμμου σε Δυναμικές και Στατικές συνθήκες, με τις ίδιες παραμέτρους των προηγούμενων πειραμάτων. Στο παρακάτω Πίνακα έχουν κατηγοριοποιηθεί τα πειράματα σύμφωνα με τη μεταβολή των παραμέτρων τους.

Πίνακας 2.Πειράματα Διαλείποντος Έργου Chitosan, λ-Cyhalothrin και χαλαζιακής άμμου.

Πείραμα	C _{CHITOSAN} (mg/L)	C _{λ-CYHALOTHRIN} (mg/L)	pH	Is (mM)
A4	100	25	5	-
A5	100	50	5	-
A6	100	100	5	-
B4	100	100	5	-
B5	100	100	6,5	-
B6	100	100	8	-
Γ4	100	100	6,5	1
Γ5	100	100	6,5	50
Γ6	100	100	6,5	100

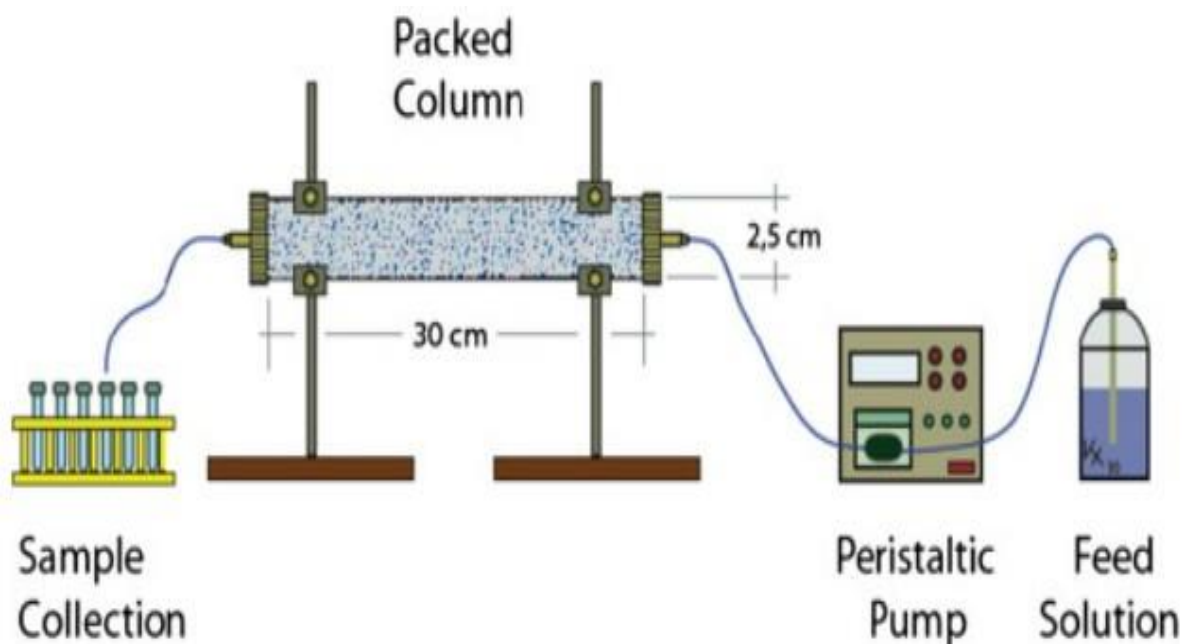
6.2.6 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ

Στα πειράματα στήλης εξετάστηκε η μεταβολή της συγκέντρωσης του λ-Cyhalothrin με σταθερή τη συγκέντρωση και το pH του Chitosan. Ο τρόπος παρασκευής των διαλυμάτων είναι όπως ακριβώς στα Πειράματα Διαλείποντος Έργου παραπάνω. Επίσης εξετάστηκαν ξεχωριστά τα δύο υλικά για να σχηματιστεί μια σφαιρική και ολοκληρωμένη άποψη στη παρούσα μελέτη.

- Το πρώτο πείραμα στήλης ήταν με συγκέντρωση 50 mg/L Chitosan (pH=5) και 50 mg/L λ-Cyhalothrin.
- Το δεύτερο πείραμα στήλης ήταν με συγκέντρωση 50 mg/L Chitosan (pH=5) και 25 mg/L λ-Cyhalothrin.
- Το τρίτο πείραμα στήλης ήταν με συγκέντρωση 50 mg/L Chitosan (pH=5) και 12,5 mg/L λ-Cyhalothrin.
- Το τέταρτο πείραμα στήλης ήταν με συγκέντρωση 50 mg/L Chitosan (pH=5).

- Το πέμπτο πείραμα στήλης ήταν με συγκέντρωση 12,5 mg/L λ-Cyhalothrin.

Πριν την έναρξη του πειράματος μεταφοράς σε κορεσμένη στήλη, αρχικά ζυγίζεται η γυάλινη στήλη κενή μαζί με τα καπάκια και τα σωληνάκια στα δύο άκρα της. Έπειτα, τοποθετείται κατακόρυφα κλείνοντας τη κάτω διατομή, που αντιστοιχεί στην έξοδο της στήλης, και γεμίζει με το πληρωτικό υλικό, δηλαδή τη χαλαζιακή άμμο. Με ένα μικρό χωνί εισέρχεται η άμμος, και με τη βοήθεια ενός vortex mixer που προκαλεί δονήσεις, κατανέμεται ομοιόμορφα. Το πληρωτικό υλικό πρέπει να φτάσει μέχρι το σημείο που αρχίζει να μεταβάλλεται η διάμετρος της γυάλινης στήλης και χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στο κλείσιμο του πώματος, καθώς είναι σημαντικό για την ορθή διεξαγωγή του πειράματος να εφαρμόζει σωστά. Στη συνέχεια, ανακινείται η στήλη, για να ελεγχθεί τυχόν κενός χώρος μεταξύ της άμμου και του καπακιού στην άνω διατομή. Εάν παρατηρηθεί κενός χώρος, γίνεται προσθήκη επιπλέον υλικού έως ότου να μην υφίσταται καθόλου κίνηση του πληρωτικού μέσου εντός της στήλης. Ύστερα την ολοκλήρωση της πλήρωσης, η στήλη ζυγίζεται, μαζί με τα καπάκια και τα σωληνάκια της όπως πρωτίστως. Αφού σημειωθούν οι μετρήσεις, η στήλη στερεώνεται με stands σε κατακόρυφη θέση, και στο κάτω άκρο της διατομής συνδέεται η αντλία με το σωληνάκι της στήλης. Με τη χρήση ενός ογκομετρικού σωλήνα 10 mL και ενός χρονομέτρου ρυθμίζουμε τη παροχή της περισταλτικής αντλίας αυξάνοντας ή μειώνοντας τις στροφές της στην επιθυμητή παροχή που είναι 1 mL/min. Από τη στιγμή που εισέρχεται το υπερκάθαρο νερό στη στήλη, οι φυσαλίδες αέρα πιέζονται και μεταφέρονται προς τα πάνω. Όταν καλυφθεί όλος ο κενός όγκος, δηλαδή όταν σταματήσουν να εξέρχονται φυσαλίδες από το σωληνάκι της άνω διατομής, τότε η στήλη είναι πλήρως κορεσμένη. Μετά το τέλος του κορεσμού, είναι απαραίτητο να μετρηθεί ξανά η παροχή της αντλίας, εφόσον οι συνθήκες από ακόρεστες έγιναν κορεσμένες. Σταματώντας την αντλία και αποσυνδέοντας τη στήλη, με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να αποφευχθούν απώλειες υγρού, ζυγίζεται και σημειώνονται οι μετρήσεις. Και στις τρεις περιπτώσεις ζυγίσματος, πάρθηκαν από τρεις μετρήσεις, και χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος αυτών. Έπειτα, η στήλη τοποθετείται σε οριζόντια θέση, χρησιμοποιώντας ένα αλφάδι, για την επιβεβαίωση της οριζοντίωσης, και επανασυνδέεται με την αντλία. Ο χρόνος δειγματοληψίας εξαρτάται από τους υπολογισμούς που θα αναλυθούν σε επόμενο κεφάλαιο, οι οποίοι εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά της στήλης του κάθε πειράματος. Οι μετρήσεις του διαλύματος που εξέρχονταν από τη στήλη γινόντουσαν στο φασματοφωτόμετρο, όπου οι απορροφήσεις στη συνέχεια μετατρέπονταν σε συγκεντρώσεις.



Εικόνα 12. Απεικόνιση Διάταξης των Πειραμάτων Στήλης [Chrysikopoulos et al., 2011].

Στον Πίνακα που ακολουθεί έχουν κατηγοριοποιηθεί τα πειράματα στήλης που υλοποιήθηκαν.

Πίνακας 3. Πειράματα Στήλης.

Πείραμα	C_{CHITOSAN} (mg/L)	$C_{\text{Λ-CYHALOTHRIN}}$ (mg/L)	pH
Σ1	100	50	5
Σ2	100	25	5
Σ3	100	12,5	5
Σ4	50	-	5
Σ5	-	12,5	-

6.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

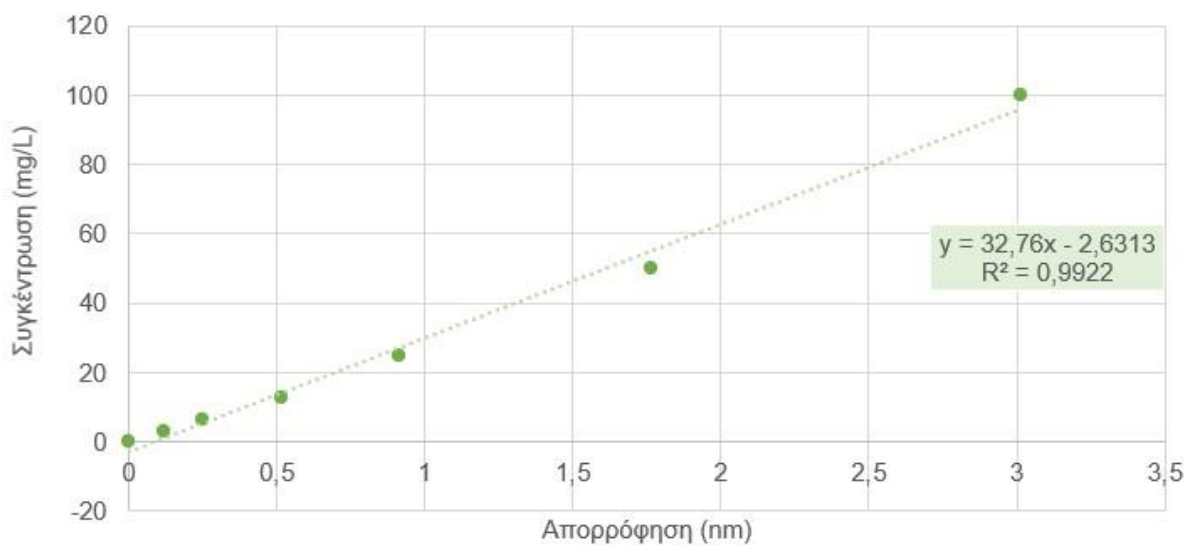
6.3.1 ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ CHITOSAN

Η εύρεση της πρότυπης καμπύλης είναι μια ιδιαίτερα σημαντική τεχνική ποσοτικής ανάλυσης, καθώς είναι ένα γράφημα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης. Μετρώντας την απορρόφηση ενός δεδομένου διαλύματος με το φασφατοφωτόμετρο, μπορεί να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του αντιδραστήριου. Γνωρίζοντας ότι η μέγιστη απορρόφηση του Chitosan είναι στα 205 nm, παρασκευάστηκε πειραματικά η συγκέντρωση $C_0=100$ mg/L, και με διαδοχικές αραιώσεις σημειώθηκαν οι απορροφήσεις τους, συγκεντρώνοντας

ένα σύνολο τυπικών δειγμάτων γνωστών συγκεντρώσεων. Έτσι σχεδιάστηκε το παρακάτω γράφημα μεταξύ της απορρόφησης και της συγκέντρωσης και χρησιμοποιήθηκε μετέπειτα και τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων τυφλών διαλυμάτων.

Πίνακας 4. Πειραματικά Δεδομένα Καμπύλης Βαθμονόμησης Chitosan.

C_{CHITOSAN} (mg/L)	Απορρόφηση (nm)
0	0
3,125	0,1177
6,25	0,2476
12,5	0,5157
25	0,9124
50	1,7632
100	3,0154



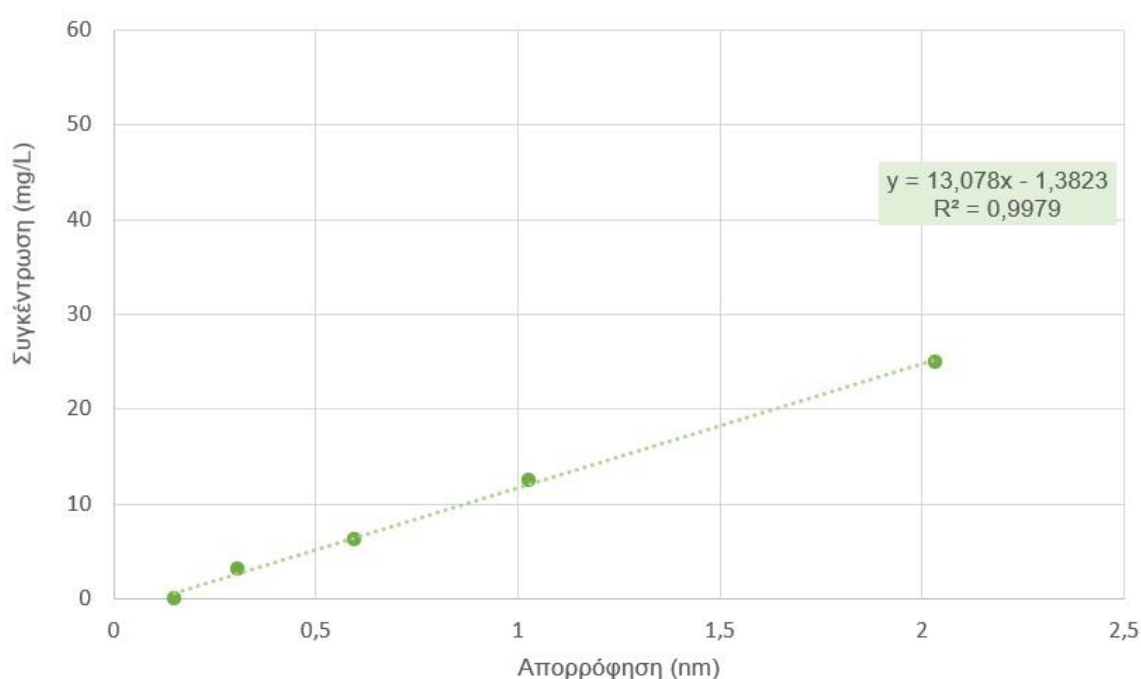
Σχήμα 1. Καμπύλη Βαθμονόμησης Chitosan.

6.3.2 ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ λ-CYHALOTHRIN

Ομοίως σχεδιάστηκε η πρότυπη καμπύλη για το εντομοκτόνο λ-Cyhalothrin για μέγιστο μήκος απορρόφησης τα 222 nm.

Πίνακας 5.Πειραματικά Δεδομένα Καμπύλης Βαθμονόμησης λ-Cyhalothrin.

C _{λ-CYHALOTHRIN} (mg/L)	Απορρόφηση (nm)
0	0
3,125	0,1496
6,25	0,306
12,5	0,5955
25	1,0287
50	2,0331



Σχήμα 2.Καμπύλη Βαθμονόμησης λ-Cyhalothrin.

6.3.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ CHITOSAN ΚΑΙ λ-CYHALOTHRIN

Για τα πειράματα A1, A2, A3, B1, B2, B3, Γ1, Γ2, Γ4 η διαδικασία επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων ήταν πανομοιότυπη. Στους χρόνους δειγματοληψίας μετρούνταν στο ηλεκτρονικό φασματοφωτόμετρο η απορρόφηση του λ-Cyhalothrin στο μήκος κύματος 222 nm. Ύστερα οι τιμές έπαιρναν τη θέση του x στην εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης $y=13,078x-1,3823$ και γινόταν εύρεση της συγκέντρωσης C. Τέλος, υπολογίζονταν η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας C* σε μονάδες μάζας ουσίας ανά μάζα στερεών (mg/g).

- Για το Πείραμα A1:

Η C_0 του αρχικού μείγματος λ-Cyhalothrin που παρασκευάστηκε βρέθηκε με απορρόφηση 1,9691. Επομένως, αντικαθιστώντας όπου x την απορρόφηση του φωτός έχουμε:

$$C_0 = 13,078 \cdot 1,9691 - 1,3823 \Rightarrow C_0 = 24,37 \text{ mg/L}$$

Η πρώτη δειγματοληψία έγινε σε χρόνο $t=5\text{min}$, και η μέτρηση στο φασφατοφωτόμετρο για το Δυναμικό Πείραμα ήταν 1,7267. Μετατρέποντας το σε συγκέντρωση, όπως έγινε για το C_0 , έχουμε:

$$C_5 = 13,078 \cdot 1,7267 - 1,3823 \Rightarrow C_5 = 21,20 \text{ mg/L}$$

Επομένως, η συγκέντρωση στο Δυναμικό Πείραμα μειώθηκε κατά $C_0 - C_5 = 3,17 \text{ mg/L}$.

Η συγκέντρωση του Chitosan στο διάλυμα ήταν 100 mg/L , δηλαδή σε 1 L υδατικού διαλύματος περιέχονται 100 mg Chitosan, και κάνοντας τη μετατροπή $0,1 \text{ gr}$. Επομένως, η συγκέντρωση C^* της προσροφημένης ουσίας είναι:

$$C^* = \frac{C_0 - C_5}{0,1} = \frac{3,17 \text{ mg/L}}{0,1 \text{ gr}} = 31,71 \text{ mg/gr}$$

Τέλος, το ποσοστό απομάκρυνσης υπολογιζόταν για κάθε δείγμα συγκρίνοντας την C_0 με τη C του αντίστοιχου χρόνου σε μορφή ποσοστού.

$$\% \text{Απομάκρυνση} = \frac{C_0 - C_5}{C_0} \cdot 100\% = \frac{24,37 - 21,20}{24,37} \cdot 100\% = 13,01\%$$

Η ίδια διαδικασία επαναλαμβανόταν για κάθε χρόνο δειγματοληψίας για τα Στατικά και Δυναμικά Πειράματα Διαλείποντος Έργου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 6-14. Στους Πίνακες 18-26 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα μέτρησης μεγέθους και φορτίου από το όργανο Zetasizer Nano, όπου οι μετρήσεις γινόντουσαν παράλληλα με τα Πειράματα Διαλείποντος Έργου. Μετρούνταν το αρχικό μέγεθος και το φορτίου του διαλύματος και ύστερα, οι τιμές συσσωματωμάτων του πολυμερούς Chitosan, όπως επίσης και το φορτίου από τη πρώτη ώρα και ύστερα.

Εφόσον ολοκληρώθηκε η μαθηματική ανάλυση των πειραματικών μετρήσεων, έγινε περαιτέρω επεξεργασία στο πρόγραμμα ColloidFit, όπου με το κινητικό μοντέλο προσρόφησης, ψευδό-δεύτερης τάξης, προσομοιώθηκαν με βέλτιστο τρόπο τα δεδομένα.

Πίνακας 6.Αποτελέσματα Πειράματος Α1.

Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	21,20	3,17	31,71	13,01	23,54	0,83	8,30	3,41
15	20,77	3,60	35,97	14,76	23,71	0,66	6,65	2,73
30	21,32	3,05	30,50	12,52	22,69	1,68	16,76	6,88
45	20,37	4,00	39,98	16,40	22,53	1,84	18,39	7,54
60	19,06	5,31	53,08	21,78	23,12	1,25	12,49	5,13
90	18,33	6,04	60,43	24,80	22,01	2,36	23,65	9,70
120	18,36	6,01	60,10	24,66	22,25	2,12	21,23	8,71
150	17,37	7,00	69,96	28,71	21,79	2,58	25,82	10,60
180	16,96	7,41	74,09	30,40	21,75	2,62	26,22	10,76
240	17,00	7,37	73,74	30,26	20,99	3,38	33,79	13,87

Πίνακας 7.Αποτελέσματα Πειράματος Α2.

Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	23,03	26,97	269,74	53,95	24,24	25,76	257,62	51,52
15	23,28	26,72	267,20	53,44	23,65	26,35	263,45	52,69
30	22,72	27,28	272,82	54,56	24,36	25,64	256,45	51,29
45	21,12	28,88	288,84	57,77	24,21	25,79	257,87	51,57
60	20,85	29,15	291,48	58,30	24,33	25,67	256,72	51,34
90	20,92	29,08	290,82	58,16	23,84	26,16	261,59	52,32
120	21,62	28,38	283,77	56,75	23,19	26,81	268,11	53,62
150	18,73	31,27	312,66	62,53	24,34	25,66	256,60	51,32
180	19,95	30,05	300,49	60,10	23,81	26,19	261,87	52,37
240	22,05	27,95	279,50	55,90	22,97	27,03	270,32	54,06

Πίνακας 8.Αποτελέσματα Πειράματος Α3.

Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	37,86	62,14	621,44	62,14	40,37	59,63	596,31	59,63
15	37,30	62,70	627,04	62,70	38,08	61,92	619,17	61,92
30	37,30	62,70	627,03	62,70	37,21	62,79	627,89	62,79
45	37,70	62,30	622,99	62,30	41,85	58,15	581,47	58,15
60	38,92	61,08	610,82	61,08	38,88	61,12	611,19	61,12
90	35,26	64,74	647,36	64,74	36,83	63,17	631,68	63,17
120	39,31	60,69	606,94	60,69	37,53	62,47	624,73	62,47
150	34,03	65,97	659,74	65,97	41,90	58,10	580,96	58,10
180	35,94	64,06	640,55	64,06	41,66	58,34	583,42	58,34
240	40,63	59,37	593,73	59,37	38,15	61,85	618,48	61,85

Πίνακας 9.Αποτελέσματα Πειράματος Β1.

Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	37,86	62,14	621,44	62,14	40,37	59,63	596,31	59,63
15	37,30	62,70	627,04	62,70	38,08	61,92	619,17	61,92
30	37,30	62,70	627,03	62,70	37,21	62,79	627,89	62,79
45	37,70	62,30	622,99	62,30	41,85	58,15	581,47	58,15
60	38,92	61,08	610,82	61,08	38,88	61,12	611,19	61,12
90	35,26	64,74	647,36	64,74	36,83	63,17	631,68	63,17
120	39,31	60,69	606,94	60,69	37,53	62,47	624,73	62,47
150	34,03	65,97	659,74	65,97	41,90	58,10	580,96	58,10
180	35,94	64,06	640,55	64,06	41,66	58,34	583,42	58,34
240	40,63	59,37	593,73	59,37	38,15	61,85	618,48	61,85

Πίνακας 10.Αποτελέσματα Πειράματος Β2.

Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	37,17	62,83	628,34	62,83	38,40	61,60	615,99	61,60
15	37,00	63,00	629,97	63,00	37,96	62,04	620,35	62,04
30	36,44	63,56	635,61	63,56	37,98	62,02	620,21	62,02
45	36,72	63,28	632,79	63,28	37,97	62,03	620,31	62,03
60	36,42	63,58	635,82	63,58	38,02	61,98	619,80	61,98
90	37,28	62,72	627,24	62,72	37,33	62,67	626,69	62,67
120	35,96	64,04	640,39	64,04	37,10	62,90	629,00	62,90
150	34,37	65,63	656,34	65,63	37,79	62,21	622,08	62,21
180	32,72	67,28	672,84	67,28	37,71	62,29	622,88	62,29
240	34,51	65,49	654,92	65,49	37,58	62,42	624,20	62,42

Πίνακας 11.Αποτελέσματα Πειράματος Β3.

Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	34,57	65,43	654,33	65,43	36,86	63,14	631,43	63,14
15	34,23	65,77	657,70	65,77	36,72	63,28	632,80	63,28
30	33,49	66,51	665,10	66,51	36,06	63,94	639,41	63,94
45	32,51	67,49	674,86	67,49	35,84	64,16	641,56	64,16
60	32,60	67,40	674,00	67,40	36,25	63,75	637,48	63,75
90	31,37	68,63	686,25	68,63	34,83	65,17	651,68	65,17
120	30,42	69,58	695,77	69,58	35,38	64,62	646,16	64,62
150	32,44	67,56	675,65	67,56	33,93	66,07	660,69	66,07
180	31,17	68,83	688,30	68,83	34,51	65,49	654,89	65,49
240	32,30	67,70	677,00	67,70	33,00	67,00	670,02	67,00

Πίνακας 12.Αποτελέσματα Πειράματος Γ1.

Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	42,28	57,72	577,23	57,72	43,27	56,73	567,27	56,73
15	42,10	57,90	578,99	57,90	43,97	56,03	560,28	56,03
30	42,01	57,99	579,93	57,99	43,19	56,81	568,09	56,81
45	42,28	57,72	577,18	57,72	43,61	56,39	563,93	56,39
60	42,18	57,82	578,21	57,82	43,77	56,23	562,32	56,23
90	41,19	58,81	588,14	58,81	42,86	57,14	571,40	57,14
120	42,09	57,91	579,05	57,91	42,55	57,45	574,53	57,45
150	41,03	58,97	589,67	58,97	42,78	57,22	572,17	57,22
180	42,54	57,46	574,55	57,46	42,18	57,82	578,23	57,82
240	41,41	58,59	585,92	58,59	43,50	56,50	565,04	56,50

Πίνακας 13.Αποτελέσματα Πειράματος Γ2.

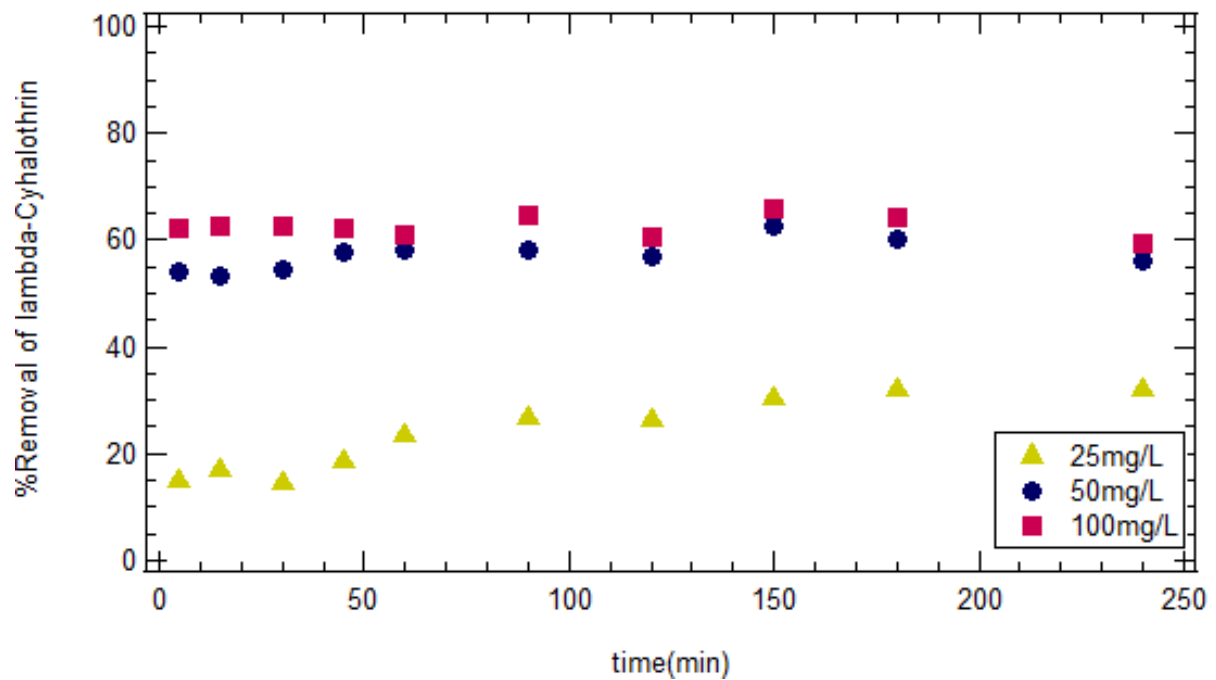
Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	41,29	58,71	587,07	58,71	43,94	56,06	560,59	56,06
15	40,40	59,60	596,04	59,60	43,12	56,88	568,84	56,88
30	40,63	59,37	593,73	59,37	43,28	56,72	567,16	56,72
45	40,44	59,56	595,64	59,56	43,61	56,39	563,93	56,39
60	41,10	58,90	589,00	58,90	43,84	56,16	561,61	56,16
90	39,95	60,05	600,47	60,05	43,59	56,41	564,07	56,41
120	39,83	60,17	601,70	60,17	42,35	57,65	576,53	57,65
150	39,91	60,09	600,88	60,09	42,74	57,26	572,55	57,26
180	38,99	61,01	610,13	61,01	42,83	57,17	571,74	57,17
240	41,34	58,66	586,56	58,66	42,16	57,84	578,44	57,84

Πίνακας 14.Αποτελέσματα Πειράματος Γ3.

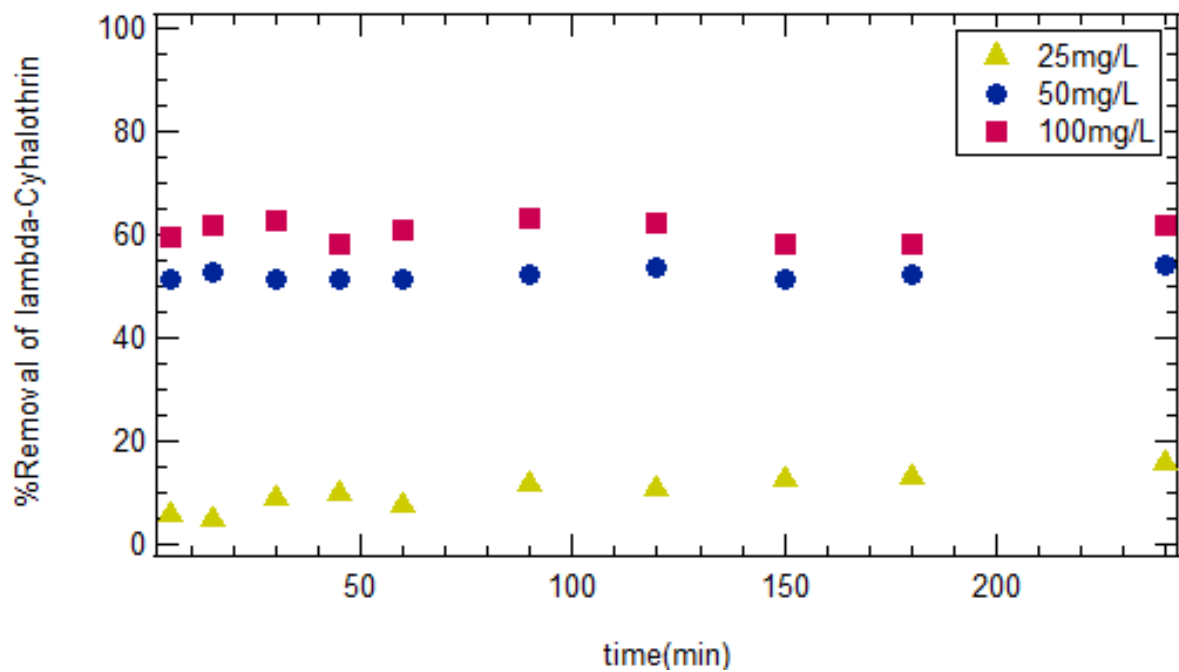
Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	33,62	66,38	663,81	66,38	35,47	64,53	645,29	64,53
15	32,70	67,30	673,04	67,30	36,08	63,92	639,25	63,92
30	32,77	67,23	672,29	67,23	36,20	63,80	638,01	63,80
45	32,96	67,04	670,36	67,04	34,94	65,06	650,58	65,06
60	32,59	67,41	674,14	67,41	35,61	64,39	643,86	64,39
90	31,31	68,69	686,87	68,69	35,41	64,59	645,91	64,59
120	32,60	67,40	673,97	67,40	35,81	64,19	641,88	64,19
150	30,09	69,91	699,11	69,91	34,67	65,33	653,30	65,33
180	31,93	68,07	680,73	68,07	34,66	65,34	653,37	65,34
240	31,41	68,59	685,88	68,59	34,49	65,51	655,14	65,51

Στη συνέχεια, τα δεδομένα των ποσοστών που αναγράφονται στους παραπάνω Πίνακες, εισάχθηκαν στο λογισμικό Igor Pro, και σχεδιάστηκαν τα Σχήματα 3-8 για τα Δυναμικά και Στατικά Πειράματα Διαλείποντος Έργου ξεχωριστά.

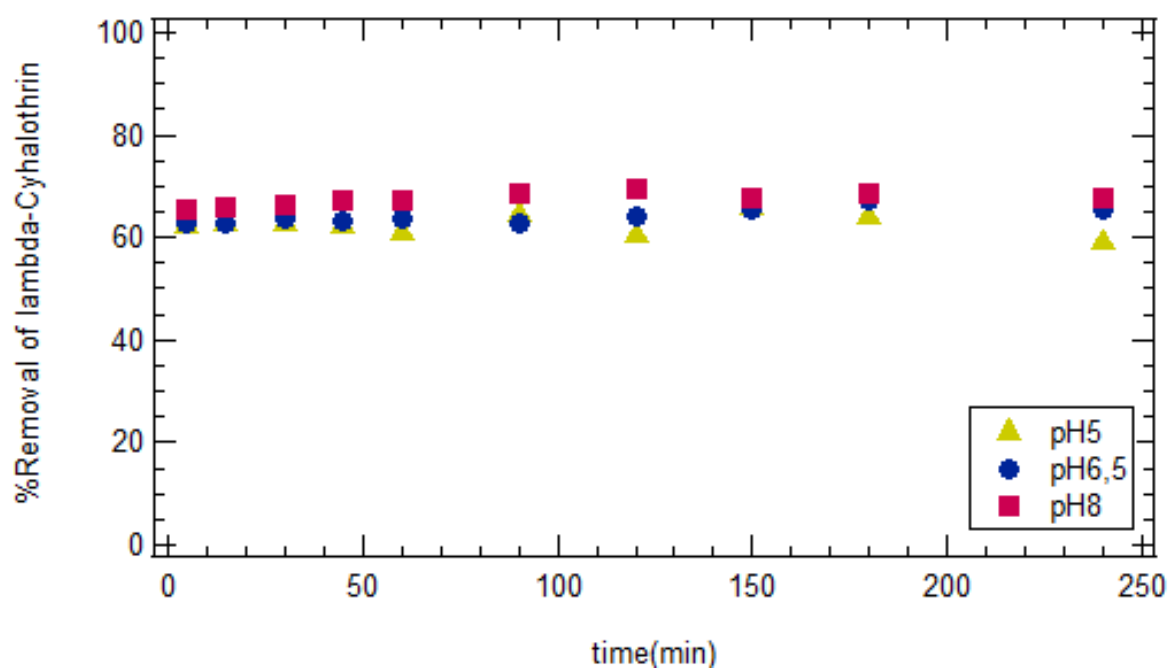
i. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-CYHALOTHRIN



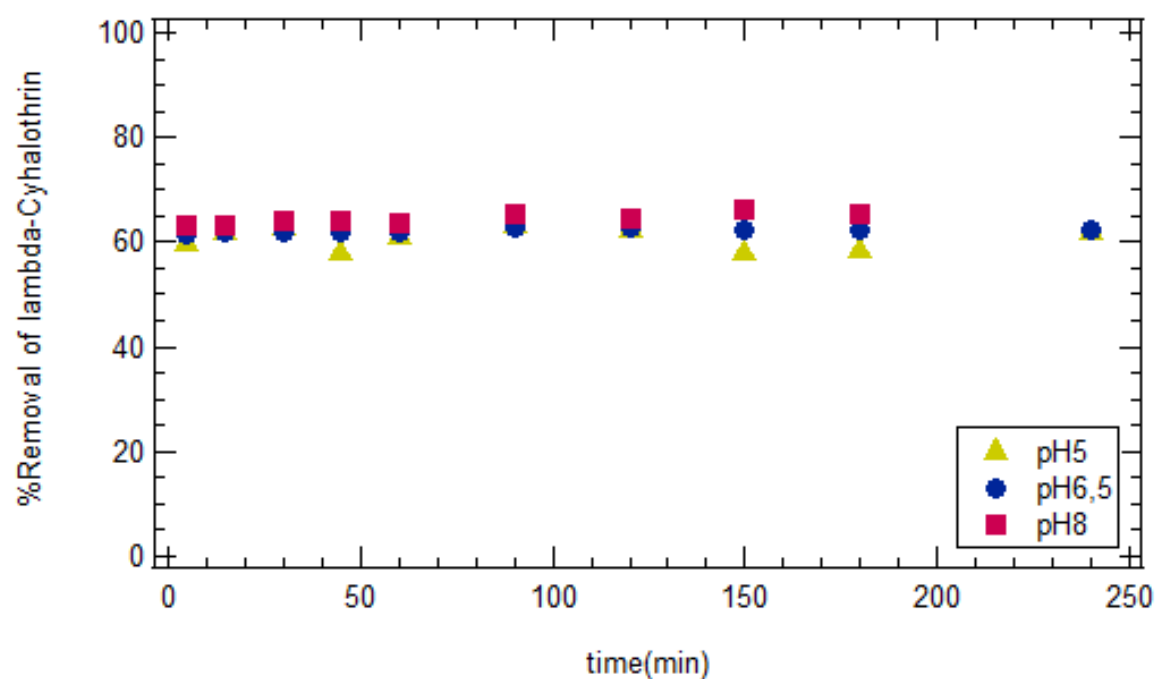
Σχήμα 3.Ποσοστό απομάκρυνσης λ-Cyhalothrin συναρτήσει του χρόνου για τα Δυναμικά Πειράματα A1, A2, A3 για C 25mg/L, 50mg/L και 100mg/L.



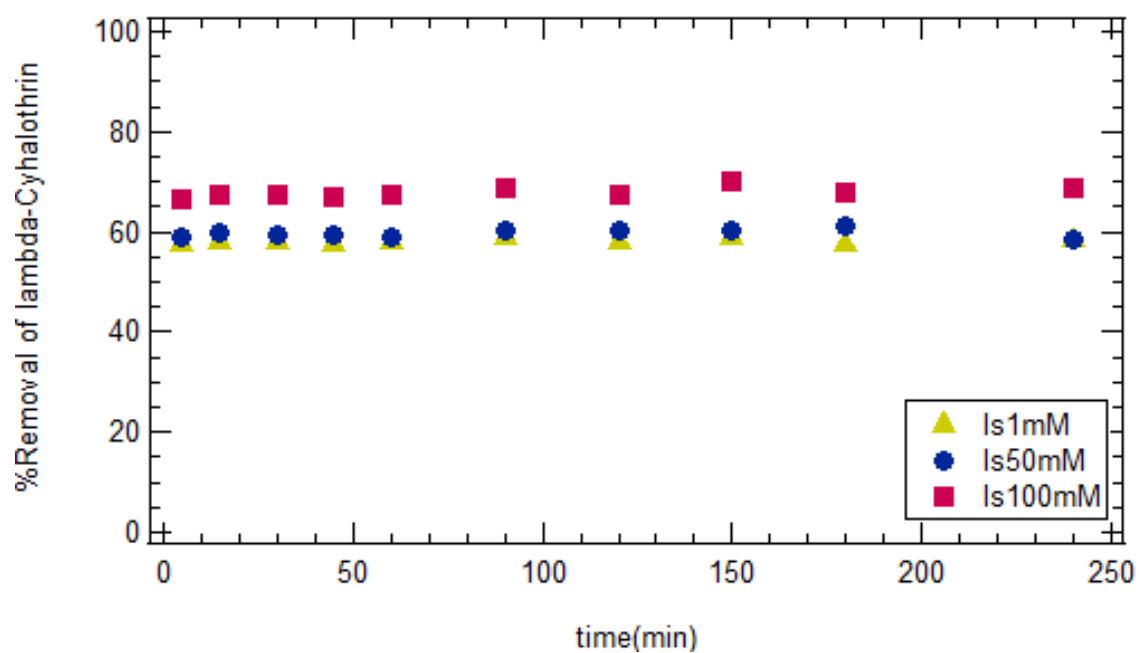
Σχήμα 4.Ποσοστό απομάκρυνσης λ-Cyhalothrin συναρτήσει του χρόνου για τα Στατικά Πειράματα A1, A2, A3 για C 25mg/L, 50mg/L και 100mg/L.



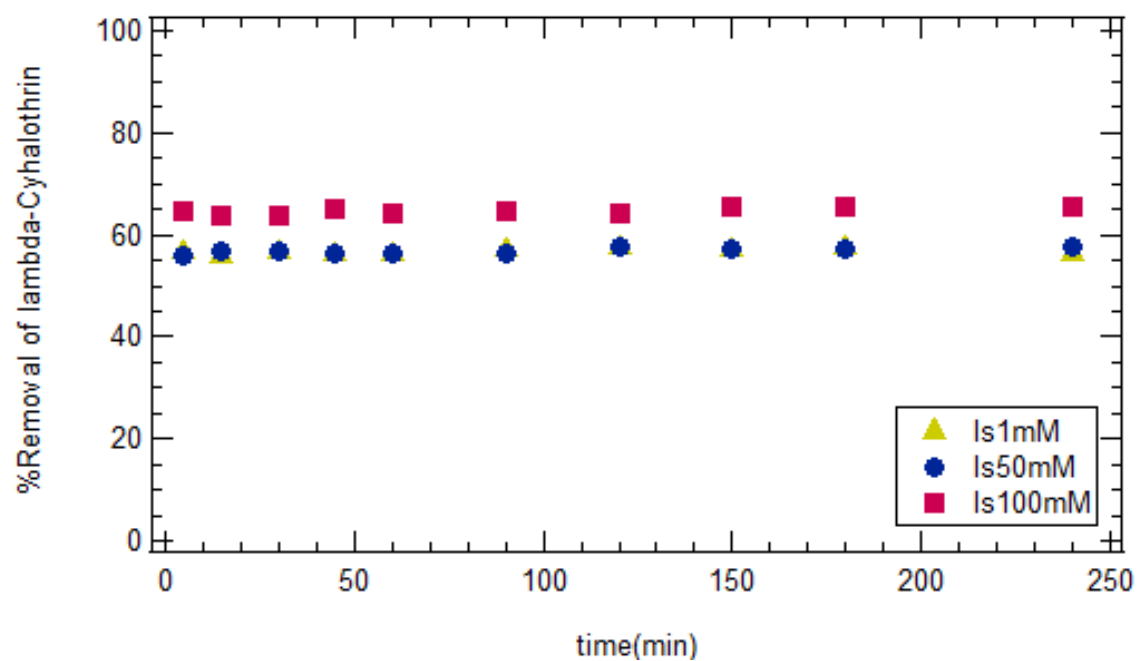
Σχήμα 5. Ποσοστό απομάκρυνσης λ-Cyhalothrin συναρτήσει του χρόνου για τα Δυναμικά Πειράματα B1, B2, B3 για pH 5, 6.5 και 8.



Σχήμα 6. Ποσοστό απομάκρυνσης λ-Cyhalothrin συναρτήσει του χρόνου για τα Στατικά Πειράματα B1, B2, B3 για pH 5, 6.5 και 8.



Σχήμα 7. Ποσοστό απομάκρυνσης λ-Cyhalothrin συναρτήσει του χρόνου για τα Δυναμικά Πειράματα B1, B2, B3 για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.



Σχήμα 8. Ποσοστό απομάκρυνσης λ-Cyhalothrin συναρτήσει του χρόνου για τα Στατικά Πειράματα B1, B2, B3 για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.

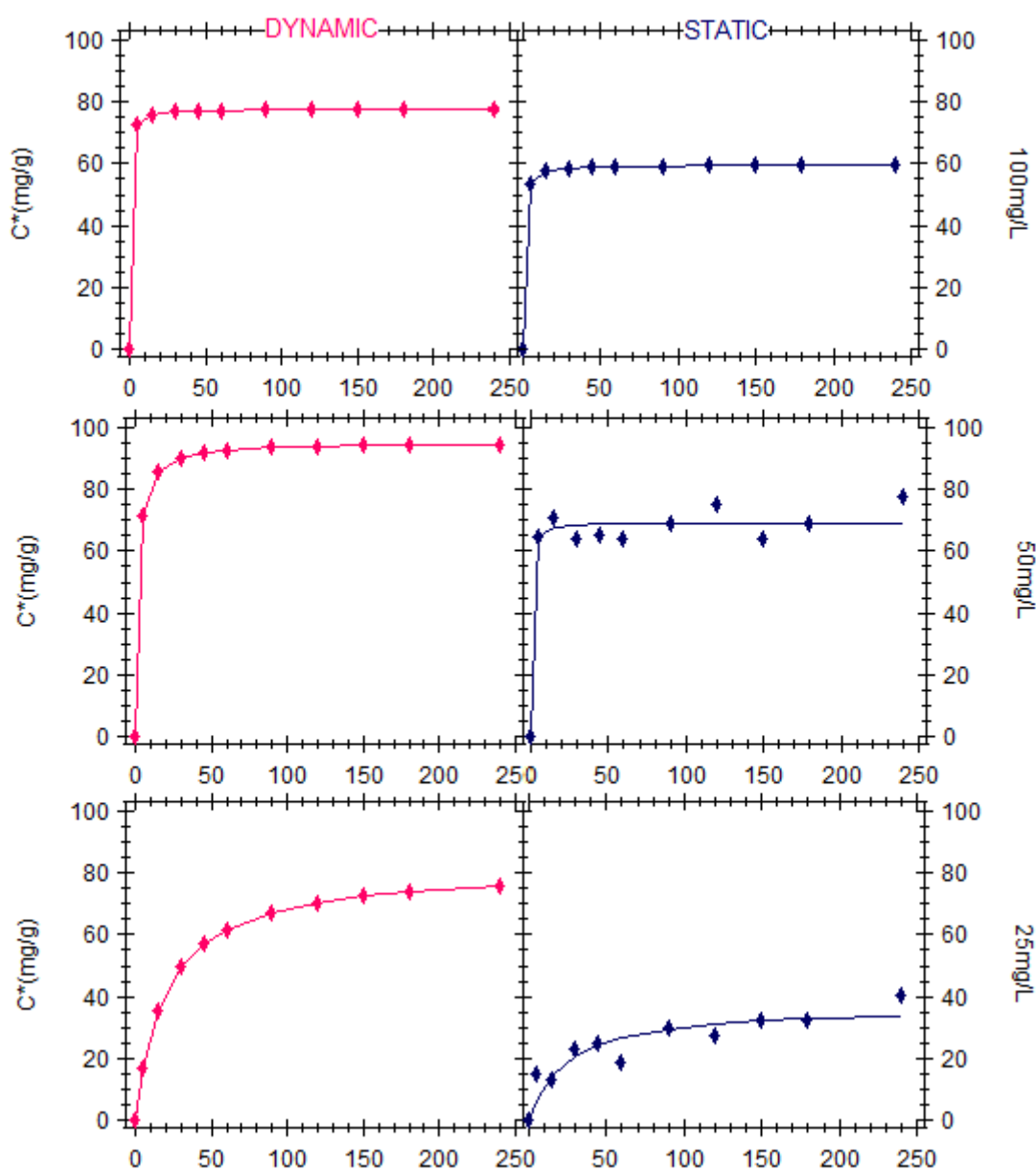
Με βάση τα παραπάνω Σχήματα, παρατηρούνται μεγαλύτερα ποσοστά απορρόφησης στα Δυναμικά πειράματα σε σχέση με εκείνα των Στατικών. Λόγω της ανακίνησης των φιαλιδίων, ο αριθμός των προσβάσιμων χώρων για προσρόφηση του λ-Cyhalothrin στο πολυμερές Chitosan, είναι πολύ μεγαλύτερος στις δυναμικές συνθήκες. Η ανάδευση ενισχύει την επαφή των σωματιδίων με το υγρό και μειώνει την αντίσταση στη μεταφορά μάζας. Συνεπώς, είναι εύλογη η παρατήρηση των χαμηλότερων ποσοστών προσκόλλησης στις στατικές συνθήκες.

Το μέγιστο ποσοστό που σημειώθηκε ήταν αυτό των 69,58% στο Δυναμικό πείραμα B3, όπου το διάλυμα περιείχε 100 mg/L Chitosan με pH=8 και 100 mg/L λ-Cyhalothrin. Το μικρότερο ποσοστό 2,73% βρέθηκε στο Στατικό Πείραμα A1, όπου το μείγμα αποτελούνταν από 100 mg/L Chitosan με pH=5 και 25 mg/L λ-Cyhalothrin. Συνεπώς το φάσμα των ποσοστών απομάκρυνσης έχει μεγάλο εύρος, για τις μελετημένες παραμέτρους.

ii. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ λ-CYHALOTHRIN

Πίνακας 15.Αποτελέσματα μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων συγκέντρωσης του λ-Cyhalothrin.

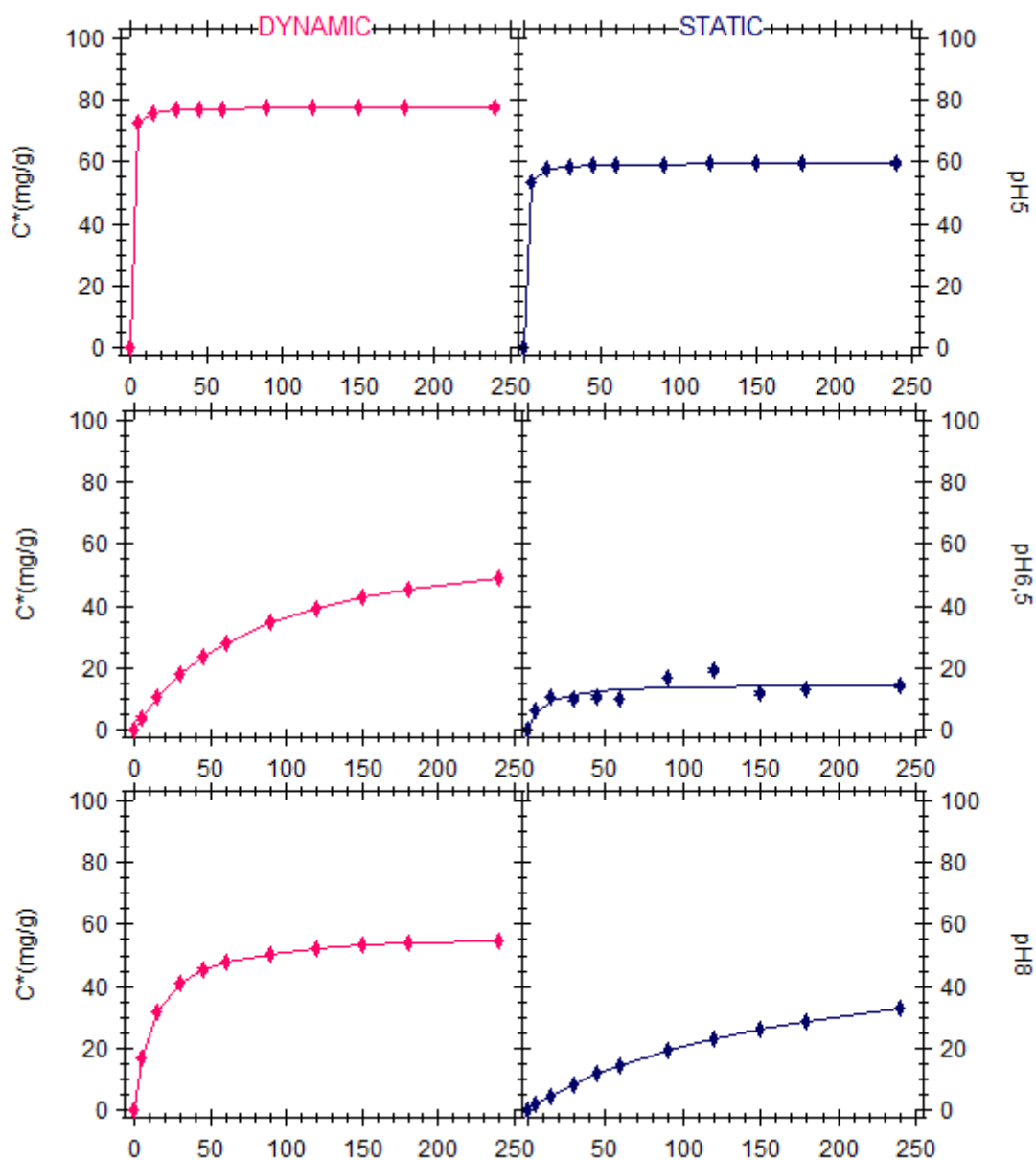
Πείραμα	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ		ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ	
	K_{p2}	C^*_{eq}	K_{p2}	C^*_{eq}
A1	$6,22 \cdot 10^{-4}$	81,86	$1,14 \cdot 10^{-3}$	37,10
A2	$6,17 \cdot 10^{-3}$	95,30	$3,98 \cdot 10^{-2}$	69,25
A3	$3,71 \cdot 10^{-2}$	77,65	$2,98 \cdot 10^{-2}$	59,66



Σχήμα 9.Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του λ-Cyhalothrin για συγκεντρώσεις 100 mg/L, 50 mg/L και 25 mg/L.

Πίνακας 16.Αποτελέσματα μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων pH.

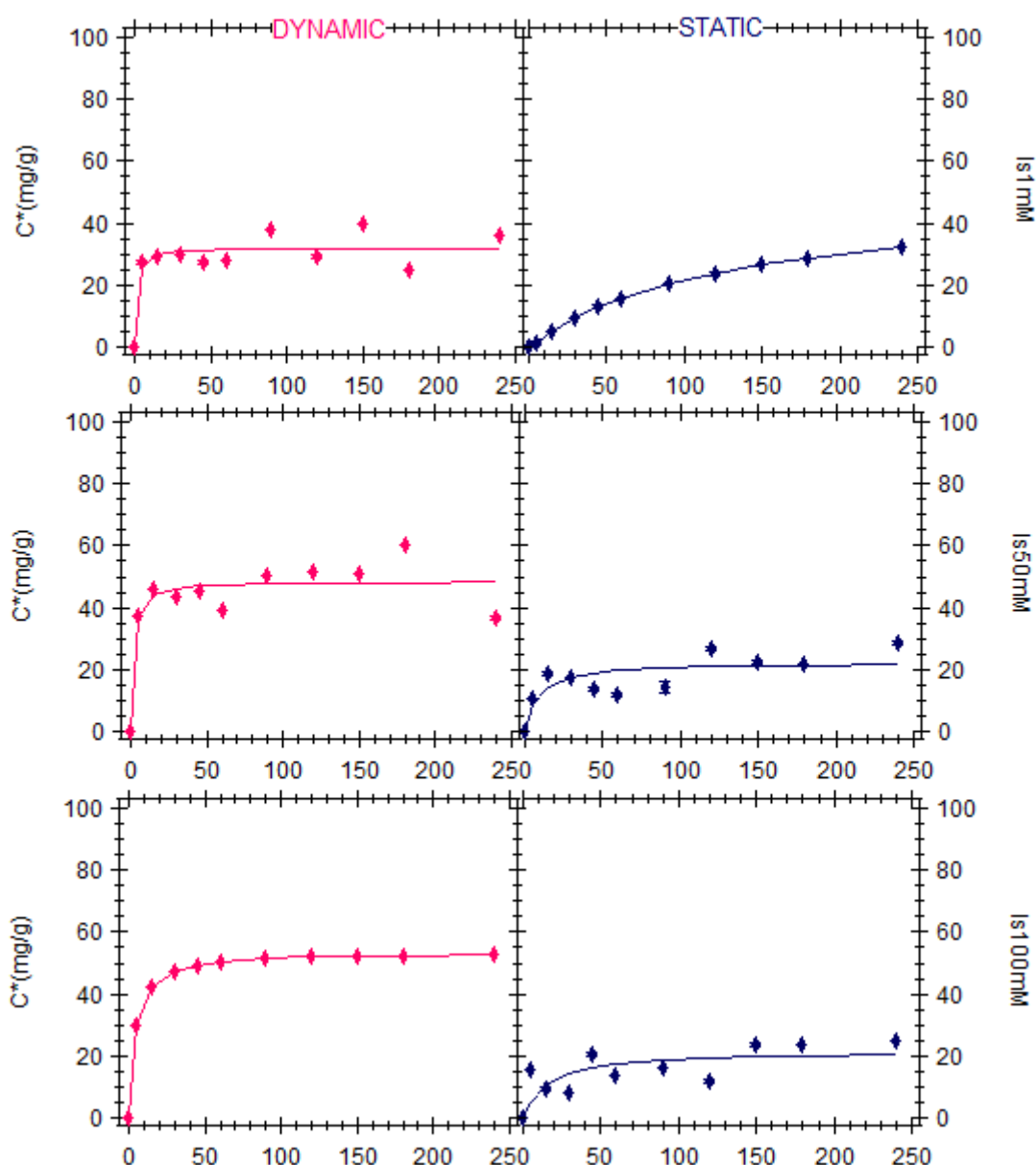
Πείραμα	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ		ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ	
	K_{p2}	C^*_{eq}	K_{p2}	C^*_{eq}
B1	$3,71 \cdot 10^{-2}$	77,65	$2,98 \cdot 10^{-2}$	59,66
B2	$1,94 \cdot 10^{-4}$	65,13	$7,24 \cdot 10^{-3}$	14,92
B3	$1,41 \cdot 10^{-3}$	57,51	$1 \cdot 10^{-4}$	56,87



Σχήμα 10.Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του διαλύματος για pH 5, 6.5 και 8.

Πίνακας 17.Αποτελέσματα μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων ιοντικής ισχύς.

Πείραμα	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ		ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ	
	K_{p2}	C^*_{eq}	K_{p2}	C^*_{eq}
Γ1	$2,74 \cdot 10^{-2}$	32,09	$1,58 \cdot 10^{-4}$	49,26
Γ2	$1,30 \cdot 10^{-2}$	48,56	$5,73 \cdot 10^{-3}$	22,19
Γ3	$4,63 \cdot 10^{-3}$	53,64	$2,69 \cdot 10^{-3}$	22,04



Σχήμα 11.Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του διαλύματος για ιοντικές ισχύεις 1mM, 50mM και 100mM.

Τα παραπάνω αποτελέσματα εξάχθηκαν από το Λογισμικό ColloidFit. Παρατηρούμε ότι στα Σχήματα 9, 10, και 11 προσομοιώνονται τα πειραματικά δεδομένα, σε πολύ μεγάλο βαθμό σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης:

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

Όπου C^* η συγκέντρωση των προσροφούμενων στη στερεά φάση ρύπων (mg/gr), C_{eq} η συγκέντρωση του ρύπου στην υδατική φάση σε θέση ισορροπίας (mg/L) και K_{p2} ο συντελεστής ρυθμού αντίδρασης.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το φαινόμενο της προσρόφησης είναι περισσότερο στα Δυναμικά Πειράματα από ότι στα Στατικά.

Επίσης, στο Σχήμα 9, η βέλτιστη προσρόφηση συμβαίνει στο Πείραμα A2, όπου περιέχονται 100mg/L Chitosan και 50mg/L λ-Cyhalothrin επομένως η ρόφηση εξαρτάται από τη τιμή της συγκέντρωσης.

Στο Σχήμα 10, απεικονίζονται οι καμπύλες απορρόφησης του pH. Οι μεγαλύτερες απορροφήσεις συμβαίνουν στο πείραμα B1, δηλαδή με pH 5.

Τέλος στο Σχήμα 11, παρατηρούμε κάποιες αποκλίσεις τόσο στα Δυναμικά όσο και στα Στατικά Πειράματα. Τα Δυναμικά διαγράμματα παρουσιάζουν σχεδόν όμοιες καμπύλες, συνεπώς η ιοντική ισχύ δεν διαδραματίζει τόσο σημαντικό ρόλο στη ρόφηση. Ομοίως οι καμπύλες στα Στατικά διαγράμματα συμπίπτουν με το συμπέρασμα των Δυναμικών, για το αντίστοιχο μειωμένο φάσμα τιμών απορρόφησης.

Πίνακας 18.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Α1.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	2137		32,2	
60	2904	2502	35,5	31,9
90	3465	1853	34,4	35,3
120	2618	1683	36,6	36,6
150	2555	2302	36,8	45,5
180	2527	1982	38,4	32,3
240	2970	2950	39,3	36,7

Πίνακας 19.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Α2.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	1361		32,9	
60	1575	34,3	1533	35,4
90	1342	32,3	2165	34,4
120	1883	34,4	2427	33,5
150	1360	32,6	2117	34,9
180	2545	31,8	3026	33,0
240	2924	31,6	3790	32,1

Πίνακας 20.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Α3.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	2381		27,7	
60	1960	32,8	2028	36,0
90	1914	33,6	1867	36,3
120	2133	36,5	1788	36,9
150	2351	37,4	2192	37,4
180	2383	36,4	3324	37,1
240	3408	35,8	2616	36,0

Πίνακας 21.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Β1.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	2381		27,8	
60	1960	2028	32,8	36,0
90	1914	1867	33,6	36,3
120	2133	1788	36,5	36,9
150	2351	2192	37,4	37,4
180	2383	3324	36,4	37,1
240	3408	2616	35,8	36,0

Πίνακας 22.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Β2.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	3011		15,7	
60	3197	2137	16,0	16,4
90	2983	2824	15,8	16,2
120	2371	3094	16,0	17,1
150	2972	2163	16,3	16,9
180	2537	2077	16,0	16,2
240	2080	2121	16,6	17,2

Πίνακας 23.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Β3.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	2827		-6,9	
60	4977	3927	3927	-9,1
90	13487	5320	5320	-6,9
120	12386	5211	5211	-12,8
150	22628	4787	4787	-2,0
180	2858	6212	6212	-4,5
240	3547	6812	6812	-5,8

Πίνακας 24.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Γ1.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	2185		16,4	
60	2233	2571	15,7	16,2
90	2397	2193	17,2	16,5
120	2246	2128	17,0	17,3
150	2155	2224	16,7	16,4
180	2302	2105	17,6	16,3
240	2393	1942	16,0	16,4

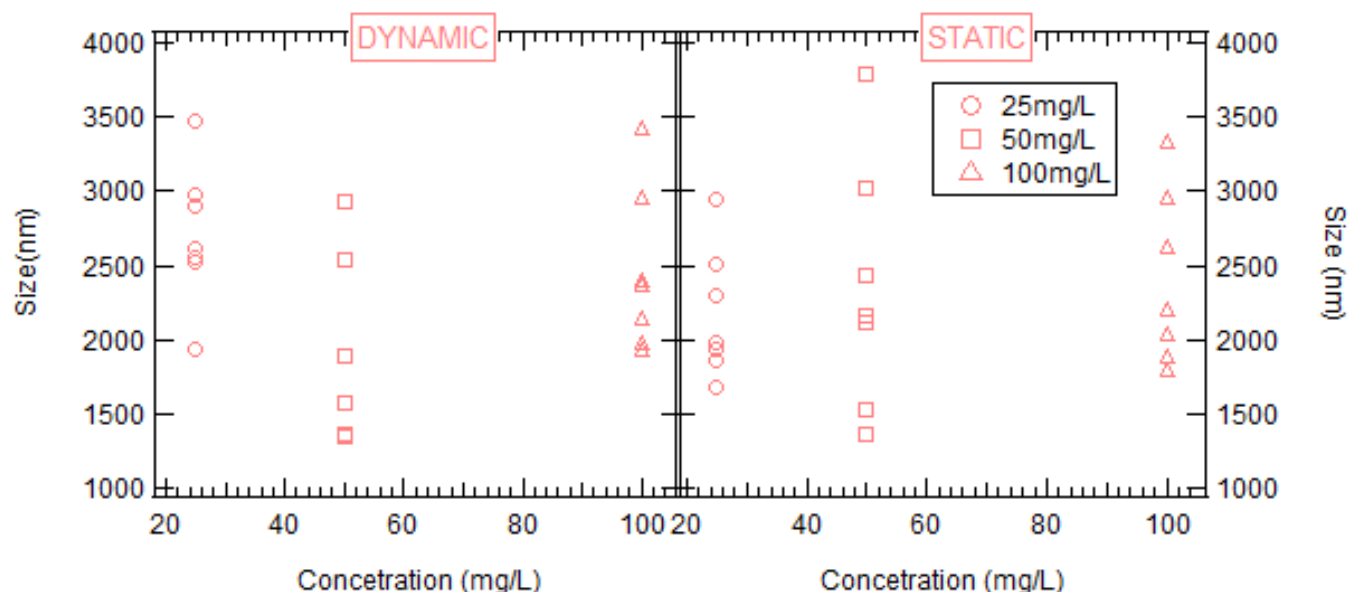
Πίνακας 25.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Γ2.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	1824		7,0	
60	2953	2424	6,8	6,8
90	2624	2489	6,7	7,3
120	2673	2465	6,8	7,1
150	2707	2545	7,4	7,0
180	2501	2304	7,0	7,5
240	2915	2245	7,1	7,1

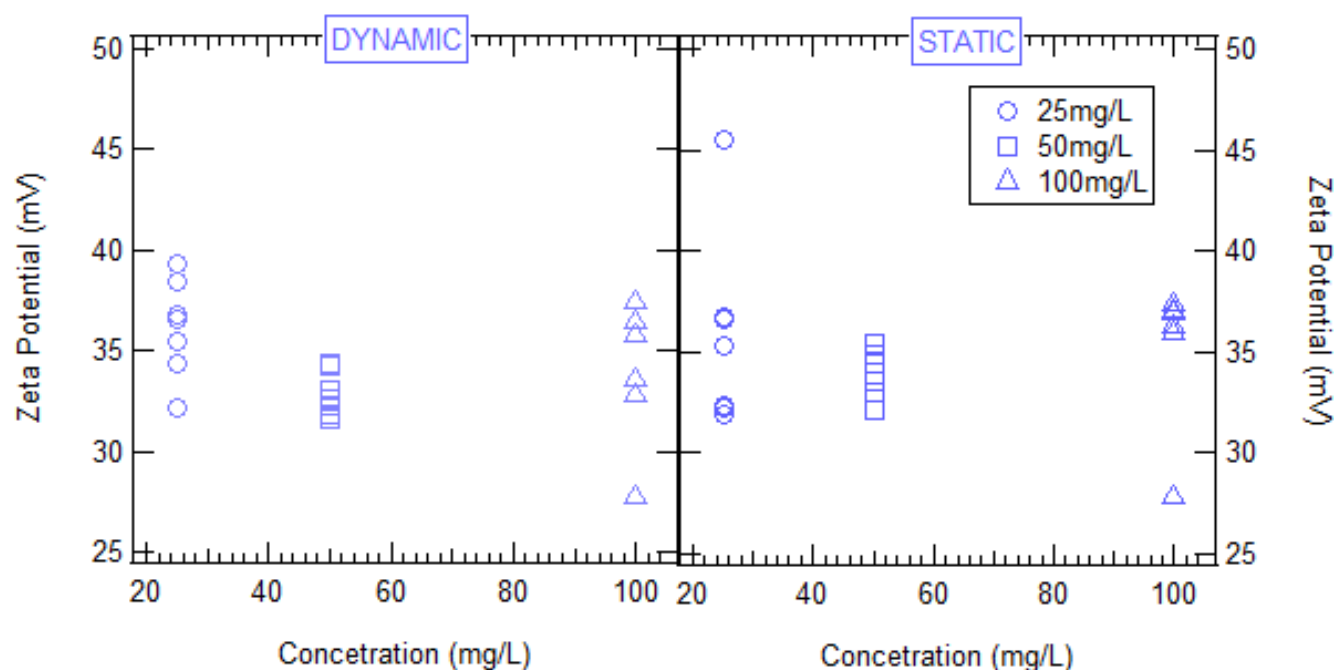
Πίνακας 26.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Γ3.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	3281		9,53	
60	2041	1989	8,6	8,9
90	2175	2908	9,0	9,1
120	2127	3028	9,6	9,0
150	1975	2946	9,7	9,6
180	2100	2238	9,3	9,1
240	2757	2876	9,1	9,8

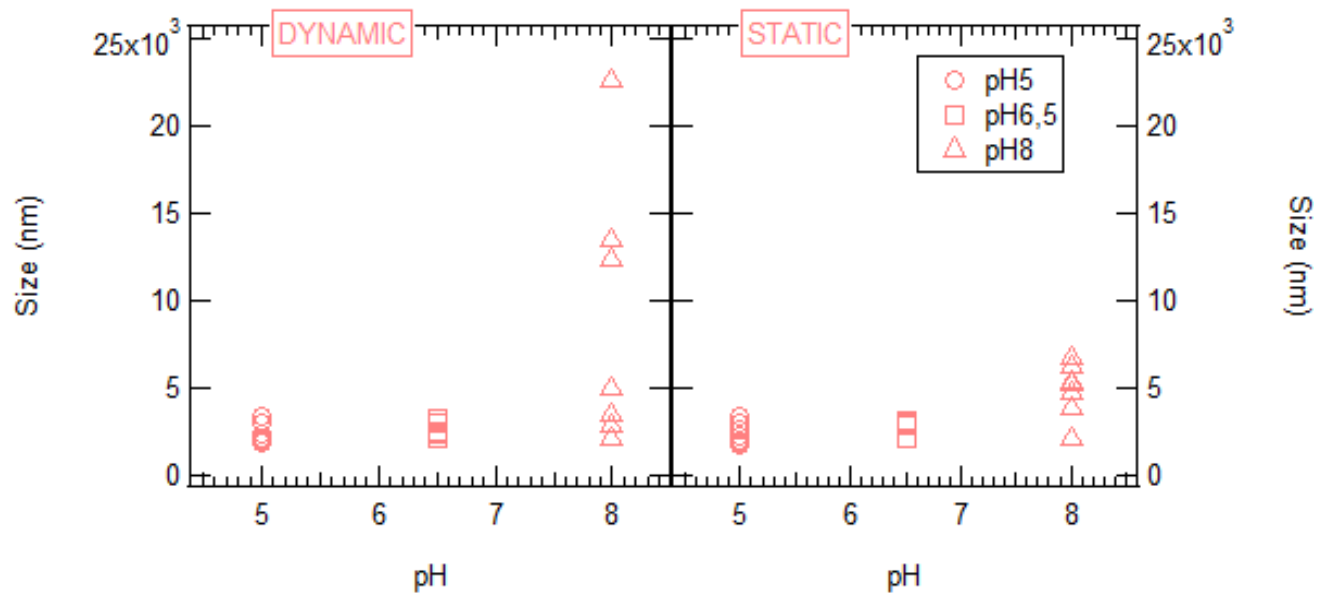
iii. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ Λ-CYHALOTHRIN ΚΑΙ CHITOSAN



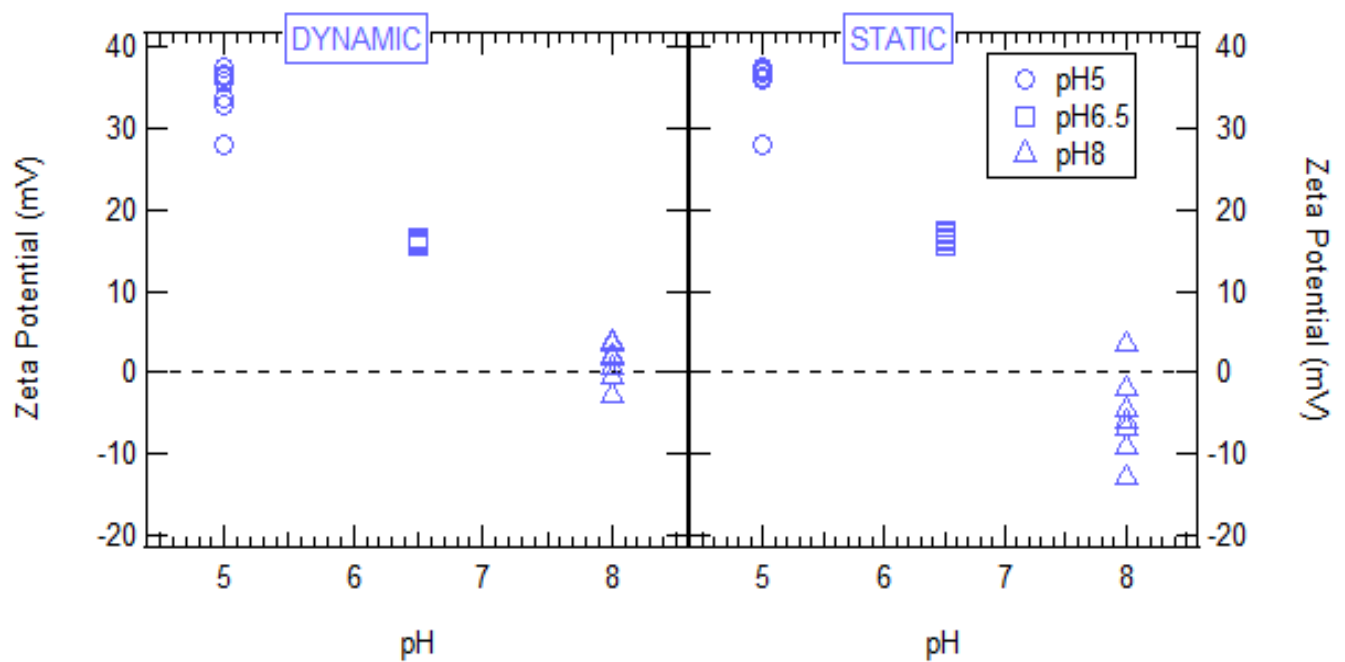
Σχήμα 12.Μεγέθη των συσσωματωμάτων Chitosan και λ-Cyhalothrin για τις συγκεντρώσεις 25 mg/L, 50mg/L και 100mg/L.



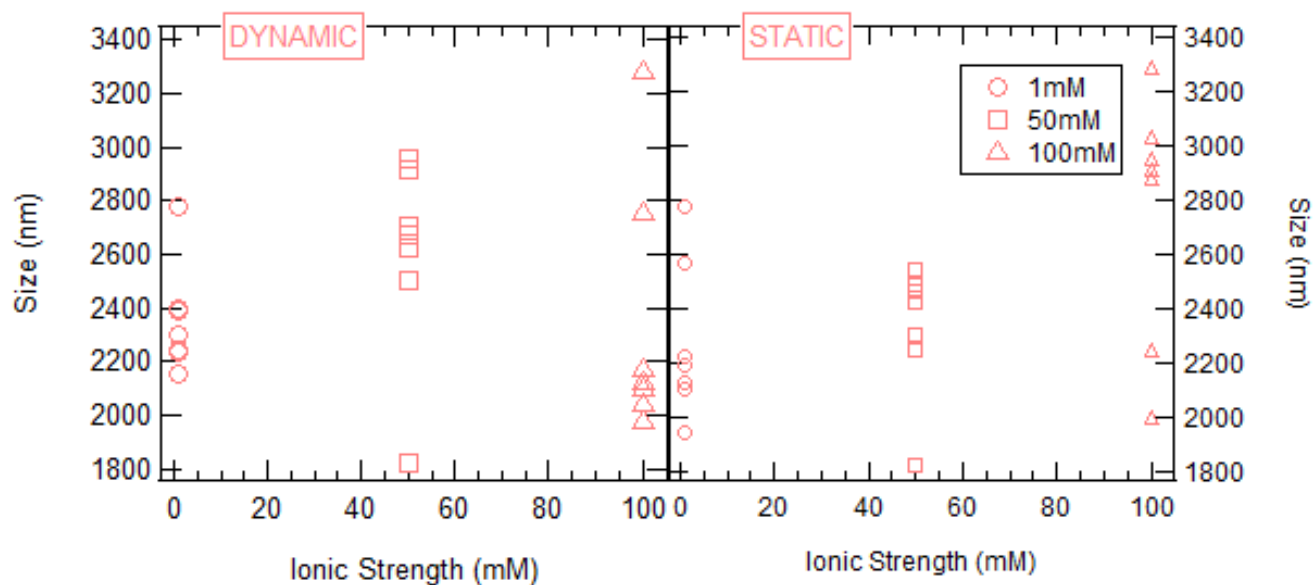
Σχήμα 13.Φορτία των συσσωματωμάτων Chitosan και λ-Cyhalothrin για τις συγκεντρώσεις 25 mg/L, 50mg/L και 100mg/L.



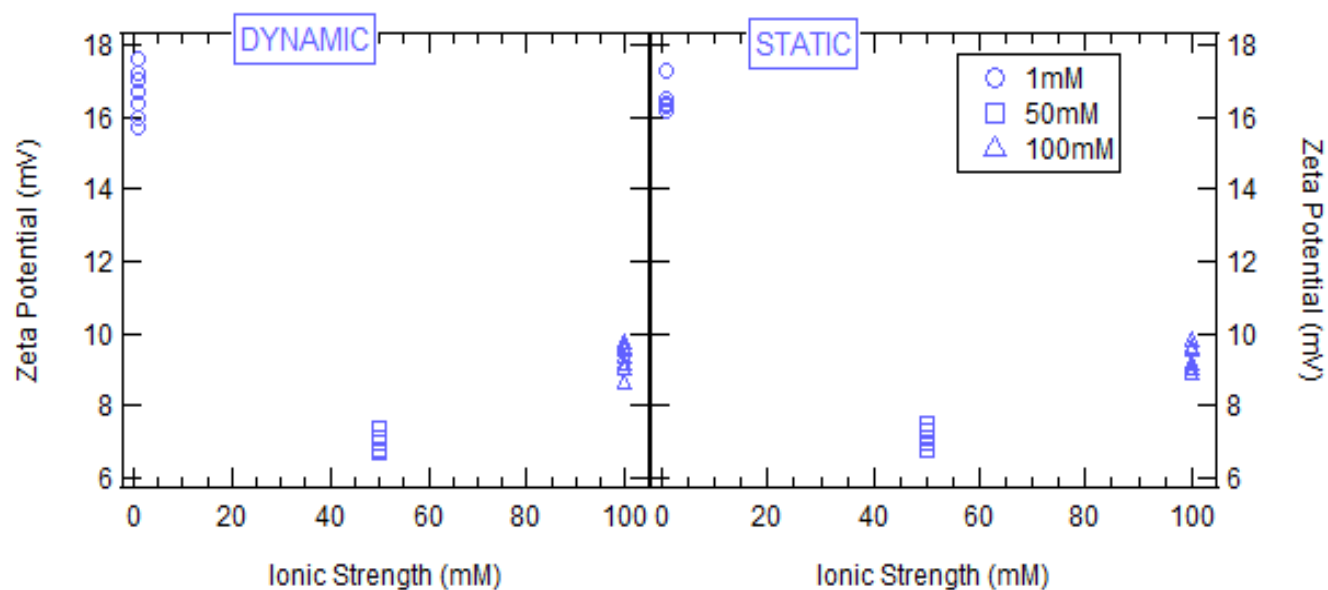
Σχήμα 14.Μεγέθη συσσωματωμάτων Chitosan και λ-Cyhalothrin για τα pH 5, 6.5 και 8.



Σχήμα 15.Φορτία των συσσωματωμάτων Chitosan και λ-Cyhalothrin για τα pH 5, 6.5 και 8.



Σχήμα 16.Μεγέθη συσσωματωμάτων Chitosan και λ-Cyhalothrin για ιοντικές ισχύς 1mM, 50mM και 100mM.



Σχήμα 17.Φορτία των συσσωματωμάτων Chitosan και λ-Cyhalothrin για τις ιοντικές ισχύς 1mM, 50mM και 100mM.

Με γνώμονα τα παραπάνω Διαγράμματα όπου τα δεδομένα εξήλθαν από το ηλεκτρονικό όργανο Zetasizer Nano, και στη συνέχεια καταγράφηκαν στο Λογισμικό Igor Pro, παρατηρούμε ότι σχηματίζονται έντονα συσσωματώματα. Επειδή σημειώνεται μεγάλο φάσμα τιμών μεγέθους, συμπεραίνουμε ότι το πολυμερές Chitosan διαθέτει ένα μεγάλο μέρος προσροφητικών θέσεων, το οποίο καθορίζεται από τις πειραματικές συνθήκες που επικρατούν (μεταβολή συγκέντρωσης, pH, ιοντική ισχύ). Όταν όλες οι ενεργές θέσεις συμμετέχουν στη διαδικασία προσρόφησης, επιτυγχάνεται ο κορεσμός και επομένως η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού [Fabian et al., 2017]. Συγχρόνως, όσο αυξάνεται το pH, μεγαλώνει και το μέγεθος των συσσωματωμάτων, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι όξινες λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν στο λ-Cyhalothrin ιοντίζονται, λόγω της αύξησης του pH, και αυξάνεται η προσρόφηση του. Επιπροσθέτως, η ιοντική ισχύς του διαλύματος αποτελεί βασικό παράγοντα για τον έλεγχο των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Οι απωστικές αλληλεπιδράσεις παρατηρείται ότι μειώθηκαν με την αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Αυτό οφείλεται στην επίδραση διαλογής του επιφανειακού φορτίου που παράγεται από το προστιθέμενο άλας [Merino et al., 2005].

Αξίζει να αναφερθεί ότι οι επιφάνειες των δύο υλικών είναι αντίθετα φορτισμένες, ευνοώντας το σχηματισμό σωματιδίων. Το δυναμικό ζήτα γίνεται αρνητικό σε μεγαλύτερα pH, υποδεικνύοντας την ευαισθησία του λ-Cyhalothrin σε αυτό.

6.3.4 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ CHITOSAN, λ-CYHALOTHIRIN ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Για τα πειράματα A4, A5, A6, B4, B5, B6, Γ4, Γ5, Γ6 η διαδικασία επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων ήταν ίδια με εκείνη που προηγήθηκε. Ωστόσο, σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, εξετάζεται η απορρόφηση του λ-Cyhalothrin στη χαλαζιακή άμμο.

- Για το Πείραμα A4:

Η C_0 του αρχικού μείγματος λ-Cyhalothrin που παρασκευάστηκε βρέθηκε με απορρόφηση 1,9901. Επομένως, αντικαθιστώντας όπου x την απορρόφηση του φωτός έχουμε:

$$C_0 = 13,078 \cdot 1,9901 - 1,3823 \Rightarrow C_0 = 24,64 \text{ mg/L}$$

Η πρώτη δειγματοληψία έγινε σε χρόνο $t=5\text{min}$, και η μέτρηση στο φασφατοφωτόμετρο για το Δυναμικό Πείραμα ήταν 1,6476. Μετατρέποντας το σε συγκέντρωση, όπως έγινε για το C_0 , έχουμε:

$$C_5 = 13,078 \cdot 1,6476 - 1,3823 \Rightarrow C_5 = 20,16 \text{ mg/L}$$

Επομένως, η συγκέντρωση στο Δυναμικό Πείραμα μειώθηκε κατά $C_0 - C_5 = 4,48 \text{ mg/L}$.

Το κάθε φιαλίδιο-vial περιείχε 25,67 mL διαλύματος και 14 gr χαλαζιακής άμμου. Υπολογίζοντας τη συγκέντρωση ισορροπίας C^* του λ-Cyhalothrin που προσροφήθηκε από την άμμο σε μονάδες μάζας ουσίας ανά μάζα στερεών (mg/g):

$$C^* = \frac{(C_0 - C_5) \cdot V}{M} = \frac{4,48 \text{ mg/L} \cdot 0,02567 \text{ L}}{14 \text{ gr}} = 8,21 \cdot 10^{-3} \text{ mg/gr}$$

Τέλος, το ποσοστό απομάκρυνσης υπολογιζόταν για κάθε δείγμα συγκρίνοντας την C_0 με τη C του αντίστοιχου χρόνου σε μορφή ποσοστού.

$$\% \text{Απομάκρυνσης} = \frac{C_0 - C_5}{C_0} \cdot 100\% = \frac{24,64 - 20,16}{24,64} \cdot 100\% = 18,17\%$$

Η ίδια διαδικασία επαναλαμβανόταν για κάθε χρόνο δειγματοληψίας για τα Στατικά και Δυναμικά Πειράματα Διαλείποντος Έργου παρουσία χαλαζιακής άμμου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 27-28. Στους Πίνακες 39-47 καταγράφονται τα δεδομένα από το μετρητή φορτίου και μεγέθους Zetasizer Nano. Εφόσον ολοκληρώθηκε η μαθηματική ανάλυση των πειραματικών μετρήσεων, έγινε περαιτέρω επεξεργασία στο πρόγραμμα ColloidFit, όπου με το κινητικό μοντέλο προσρόφησης, ψευδό-δεύτερης τάξης, προσομοιώθηκαν με βέλτιστο τρόπο τα δεδομένα.

Πίνακας 27.Αποτελέσματα Πειράματος Α4.

Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	20,16	4,48	$8,21 \cdot 10^{-3}$	18,17	20,90	3,74	$6,86 \cdot 10^{-3}$	15,19
15	19,57	5,07	$9,29 \cdot 10^{-3}$	20,57	20,99	3,66	$6,71 \cdot 10^{-3}$	14,84
30	20,61	4,04	$7,40 \cdot 10^{-3}$	16,39	20,72	3,93	$7,20 \cdot 10^{-3}$	15,93
45	19,84	4,80	$8,80 \cdot 10^{-3}$	19,48	19,79	4,86	$8,90 \cdot 10^{-3}$	19,70
60	20,61	4,04	$7,40 \cdot 10^{-3}$	16,37	20,76	3,88	$7,12 \cdot 10^{-3}$	15,75
90	19,39	5,26	$9,64 \cdot 10^{-3}$	21,33	20,00	4,64	$8,51 \cdot 10^{-3}$	18,84
120	22,02	2,62	$4,81 \cdot 10^{-3}$	10,65	20,10	4,54	$8,32 \cdot 10^{-3}$	18,42
150	17,95	6,69	$1,23 \cdot 10^{-2}$	27,17	19,48	5,16	$9,46 \cdot 10^{-3}$	20,94
180	22,54	2,10	$3,85 \cdot 10^{-3}$	8,52	19,88	4,77	$8,74 \cdot 10^{-3}$	19,35
240	24,57	0,07	$1,33 \cdot 10^{-4}$	0,29	19,35	5,29	$9,70 \cdot 10^{-3}$	21,47

Πίνακας 28.Αποτελέσματα Πειράματος Α5.

Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	25,26	24,74	$4,54 \cdot 10^{-2}$	49,47	25,50	24,50	$4,49 \cdot 10^{-2}$	49,01
15	24,64	25,36	$4,65 \cdot 10^{-2}$	50,72	25,40	24,60	$4,51 \cdot 10^{-2}$	49,19
30	24,09	25,91	$4,75 \cdot 10^{-2}$	51,83	25,58	24,42	$4,48 \cdot 10^{-2}$	48,83
45	22,43	27,57	$5,05 \cdot 10^{-2}$	55,13	25,66	24,34	$4,46 \cdot 10^{-2}$	48,68
60	26,64	23,36	$4,28 \cdot 10^{-2}$	46,72	25,64	24,36	$4,47 \cdot 10^{-2}$	48,72
90	25,71	24,29	$4,45 \cdot 10^{-2}$	48,59	24,83	25,17	$4,61 \cdot 10^{-2}$	50,34
120	27,20	22,80	$4,18 \cdot 10^{-2}$	45,60	25,01	24,99	$4,58 \cdot 10^{-2}$	49,98
150	28,30	21,70	$3,98 \cdot 10^{-2}$	43,39	25,12	24,88	$4,56 \cdot 10^{-2}$	49,77
180	23,60	26,40	$4,84 \cdot 10^{-2}$	52,80	23,82	26,18	$4,80 \cdot 10^{-2}$	52,37
240	24,40	25,60	$4,69 \cdot 10^{-2}$	51,21	24,29	25,71	$4,71 \cdot 10^{-2}$	51,41

Πίνακας 29.Αποτελέσματα Πειράματος Α6.

Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	33,36	66,64	$1,22 \cdot 10^{-1}$	66,64	33,89	66,11	$1,21 \cdot 10^{-1}$	66,11
15	34,00	66,00	$1,21 \cdot 10^{-1}$	66,00	33,94	66,06	$1,21 \cdot 10^{-1}$	66,06
30	35,58	64,42	$1,18 \cdot 10^{-1}$	64,42	33,77	66,23	$1,21 \cdot 10^{-1}$	66,23
45	34,28	65,72	$1,20 \cdot 10^{-1}$	65,72	33,82	66,18	$1,21 \cdot 10^{-1}$	66,18
60	37,68	62,32	$1,14 \cdot 10^{-1}$	62,32	33,82	66,18	$1,21 \cdot 10^{-1}$	66,18
90	37,43	62,57	$1,15 \cdot 10^{-1}$	62,57	33,33	66,67	$1,22 \cdot 10^{-1}$	66,67
120	37,11	62,89	$1,15 \cdot 10^{-1}$	62,89	33,18	66,82	$1,23 \cdot 10^{-1}$	66,82
150	40,40	59,60	$1,09 \cdot 10^{-1}$	59,60	33,23	66,77	$1,22 \cdot 10^{-1}$	66,77
180	40,22	59,78	$1,10 \cdot 10^{-1}$	59,78	32,01	67,99	$1,25 \cdot 10^{-1}$	67,99
240	39,12	60,88	$1,12 \cdot 10^{-1}$	60,88	31,61	68,39	$1,25 \cdot 10^{-1}$	68,39

Πίνακας 30.Αποτελέσματα Πειράματος Β4.

Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	33,36	66,64	$1,22 \cdot 10^{-1}$	66,64	33,89	66,11	$1,21 \cdot 10^{-1}$	66,11
15	34,00	66,00	$1,21 \cdot 10^{-1}$	66,00	33,94	66,06	$1,21 \cdot 10^{-1}$	66,06
30	35,58	64,42	$1,18 \cdot 10^{-1}$	64,42	33,77	66,23	$1,21 \cdot 10^{-1}$	66,23
45	34,28	65,72	$1,20 \cdot 10^{-1}$	65,72	33,82	66,18	$1,21 \cdot 10^{-1}$	66,18
60	37,68	62,32	$1,14 \cdot 10^{-1}$	62,32	33,82	66,18	$1,21 \cdot 10^{-1}$	66,18
90	37,43	62,57	$1,15 \cdot 10^{-1}$	62,57	33,33	66,67	$1,22 \cdot 10^{-1}$	66,67
120	37,11	62,89	$1,15 \cdot 10^{-1}$	62,89	33,18	66,82	$1,23 \cdot 10^{-1}$	66,82
150	40,40	59,60	$1,09 \cdot 10^{-1}$	59,60	33,23	66,77	$1,22 \cdot 10^{-1}$	66,77
180	40,22	59,78	$1,10 \cdot 10^{-1}$	59,78	32,01	67,99	$1,25 \cdot 10^{-1}$	67,99
240	39,12	60,88	$1,12 \cdot 10^{-1}$	60,88	31,61	68,39	$1,25 \cdot 10^{-1}$	68,39

Πίνακας 31.Αποτελέσματα Πειράματος Β5.

Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	39,78	60,22	$1,10 \cdot 10^{-1}$	60,22	40,79	59,21	$1,09 \cdot 10^{-1}$	59,21
15	38,91	61,09	$1,12 \cdot 10^{-1}$	61,09	40,46	59,54	$1,09 \cdot 10^{-1}$	59,54
30	38,49	61,51	$1,13 \cdot 10^{-1}$	61,51	40,36	59,64	$1,09 \cdot 10^{-1}$	59,64
45	37,32	62,68	$1,15 \cdot 10^{-1}$	62,68	40,53	59,47	$1,09 \cdot 10^{-1}$	59,47
60	35,65	64,35	$1,18 \cdot 10^{-1}$	64,35	40,00	60,00	$1,10 \cdot 10^{-1}$	60,00
90	31,31	68,69	$1,26 \cdot 10^{-1}$	68,69	40,05	59,95	$1,10 \cdot 10^{-1}$	59,95
120	40,29	59,71	$1,09 \cdot 10^{-1}$	59,71	39,73	60,27	$1,11 \cdot 10^{-1}$	60,27
150	42,79	57,21	$1,05 \cdot 10^{-1}$	57,21	39,78	60,22	$1,10 \cdot 10^{-1}$	60,22
180	38,53	61,47	$1,13 \cdot 10^{-1}$	61,47	39,65	60,35	$1,11 \cdot 10^{-1}$	60,35
240	41,49	58,51	$1,07 \cdot 10^{-1}$	58,51	39,35	60,65	$1,11 \cdot 10^{-1}$	60,65

Πίνακας 32.Αποτελέσματα Πειράματος Β6.

Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	40,63	59,37	$1,09 \cdot 10^{-1}$	59,37	38,78	61,22	$1,12 \cdot 10^{-1}$	61,22
15	41,04	58,96	$1,08 \cdot 10^{-1}$	58,96	38,43	61,57	$1,13 \cdot 10^{-1}$	61,57
30	43,17	56,83	$1,04 \cdot 10^{-1}$	56,83	36,99	63,01	$1,16 \cdot 10^{-1}$	63,01
45	44,04	55,96	$1,03 \cdot 10^{-1}$	55,96	37,30	62,70	$1,15 \cdot 10^{-1}$	62,70
60	46,17	53,83	$9,87 \cdot 10^{-2}$	53,83	37,33	62,67	$1,15 \cdot 10^{-1}$	62,67
90	41,16	58,84	$1,08 \cdot 10^{-1}$	58,84	36,86	63,14	$1,16 \cdot 10^{-1}$	63,14
120	46,28	53,72	$9,85 \cdot 10^{-2}$	53,72	34,75	65,25	$1,20 \cdot 10^{-1}$	65,25
150	44,11	55,89	$1,02 \cdot 10^{-1}$	55,89	33,37	66,63	$1,22 \cdot 10^{-1}$	66,63
180	32,98	67,02	$1,23 \cdot 10^{-1}$	67,02	32,60	67,40	$1,24 \cdot 10^{-1}$	67,40
240	45,41	54,59	$1,00 \cdot 10^{-1}$	54,59	33,98	66,02	$1,21 \cdot 10^{-1}$	66,02

Πίνακας 33.Αποτελέσματα Πειράματος Γ4.

Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	41,29	58,71	$1,08 \cdot 10^{-1}$	58,71	39,91	60,09	$1,10 \cdot 10^{-1}$	60,09
15	40,87	59,13	$1,08 \cdot 10^{-1}$	59,13	39,67	60,33	$1,11 \cdot 10^{-1}$	60,33
30	41,22	58,78	$1,08 \cdot 10^{-1}$	58,78	39,76	60,24	$1,10 \cdot 10^{-1}$	60,24
45	39,44	60,56	$1,11 \cdot 10^{-1}$	60,56	38,92	61,08	$1,12 \cdot 10^{-1}$	61,08
60	37,80	62,20	$1,14 \cdot 10^{-1}$	62,20	39,21	60,79	$1,11 \cdot 10^{-1}$	60,79
90	34,14	65,86	$1,21 \cdot 10^{-1}$	65,86	39,17	60,83	$1,12 \cdot 10^{-1}$	60,83
120	40,98	59,02	$1,08 \cdot 10^{-1}$	59,02	38,63	61,37	$1,13 \cdot 10^{-1}$	61,37
150	31,95	68,05	$1,25 \cdot 10^{-1}$	68,05	37,70	62,30	$1,14 \cdot 10^{-1}$	62,30
180	35,45	64,55	$1,18 \cdot 10^{-1}$	64,55	38,63	61,37	$1,13 \cdot 10^{-1}$	61,37
240	31,68	68,32	$1,25 \cdot 10^{-1}$	68,32	37,32	62,68	$1,15 \cdot 10^{-1}$	62,68

Πίνακας 34.Αποτελέσματα Πειράματος Γ5.

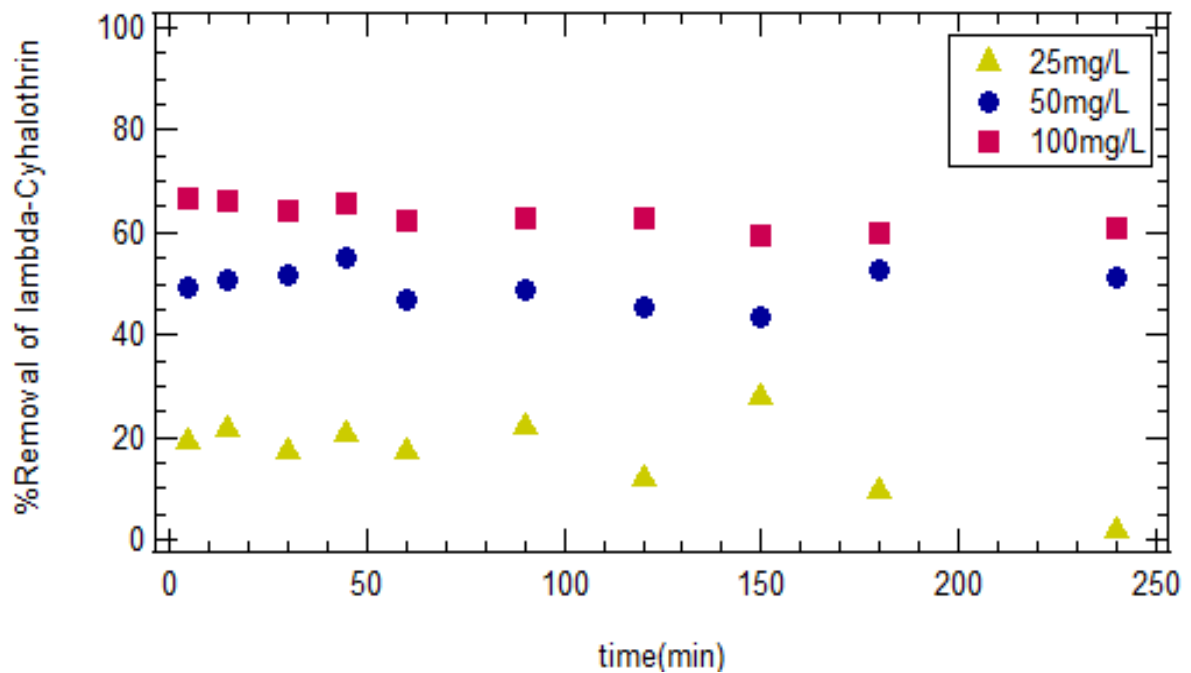
Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	34,06	65,94	$1,21 \cdot 10^{-1}$	65,94	32,30	67,70	$1,24 \cdot 10^{-1}$	67,70
15	32,10	67,90	$1,25 \cdot 10^{-1}$	67,90	31,33	68,67	$1,26 \cdot 10^{-1}$	68,67
30	33,59	66,41	$1,22 \cdot 10^{-1}$	66,41	29,75	70,25	$1,29 \cdot 10^{-1}$	70,25
45	29,49	70,51	$1,29 \cdot 10^{-1}$	70,51	28,65	71,35	$1,31 \cdot 10^{-1}$	71,35
60	26,54	73,46	$1,35 \cdot 10^{-1}$	73,46	27,45	72,55	$1,33 \cdot 10^{-1}$	72,55
90	28,99	71,01	$1,30 \cdot 10^{-1}$	71,01	26,03	73,97	$1,36 \cdot 10^{-1}$	73,97
120	18,61	81,39	$1,49 \cdot 10^{-1}$	81,39	25,38	74,62	$1,37 \cdot 10^{-1}$	74,62
150	26,42	73,58	$1,35 \cdot 10^{-1}$	73,58	23,74	76,26	$1,40 \cdot 10^{-1}$	76,26
180	23,14	76,86	$1,41 \cdot 10^{-1}$	76,86	23,60	76,40	$1,40 \cdot 10^{-1}$	76,40
240	18,97	81,03	$1,49 \cdot 10^{-1}$	81,03	22,74	77,26	$1,42 \cdot 10^{-1}$	77,26

Πίνακας 35.Αποτελέσματα Πειράματος Γ6.

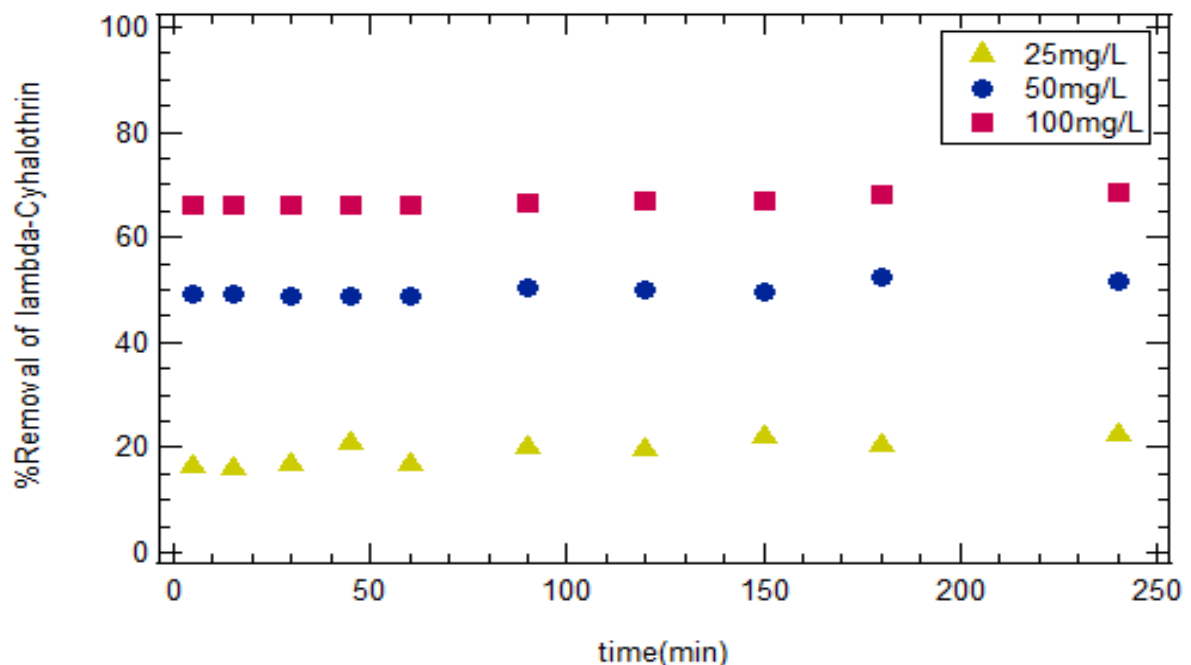
Χρόνος (min)	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ				ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			
	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης	C (mg/L)	C ₀ (mg/L)	C* (mg/gr)	% Απομάκρυνσης
5	35,60	64,40	$1,18 \cdot 10^{-1}$	64,40	34,20	65,80	$1,21 \cdot 10^{-1}$	65,80
15	32,51	67,49	$1,24 \cdot 10^{-1}$	67,49	33,34	66,66	$1,22 \cdot 10^{-1}$	66,66
30	29,96	70,04	$1,28 \cdot 10^{-1}$	70,04	32,37	67,63	$1,24 \cdot 10^{-1}$	67,63
45	30,21	69,79	$1,28 \cdot 10^{-1}$	69,79	32,15	67,85	$1,24 \cdot 10^{-1}$	67,85
60	31,10	68,90	$1,26 \cdot 10^{-1}$	68,90	32,14	67,86	$1,24 \cdot 10^{-1}$	67,86
90	31,20	68,80	$1,26 \cdot 10^{-1}$	68,80	31,61	68,39	$1,25 \cdot 10^{-1}$	68,39
120	30,32	69,68	$1,28 \cdot 10^{-1}$	69,68	31,21	68,79	$1,26 \cdot 10^{-1}$	68,79
150	27,10	72,90	$1,34 \cdot 10^{-1}$	72,90	30,12	69,88	$1,28 \cdot 10^{-1}$	69,88
180	22,04	77,96	$1,43 \cdot 10^{-1}$	77,96	30,50	69,50	$1,27 \cdot 10^{-1}$	69,50
240	26,53	73,47	$1,35 \cdot 10^{-1}$	73,47	29,63	70,37	$1,29 \cdot 10^{-1}$	70,37

Στη συνέχεια, τα δεδομένα των ποσοστών που αναγράφονται στους παραπάνω Πίνακες, εισάχθηκαν στο λογισμικό Igor Pro, και σχεδιάστηκαν τα Σχήματα 18-23 για τα Δυναμικά και Στατικά Πειράματα Διαλείποντος Έργου παρουσία χαλαζιακής άμμου ξεχωριστά.

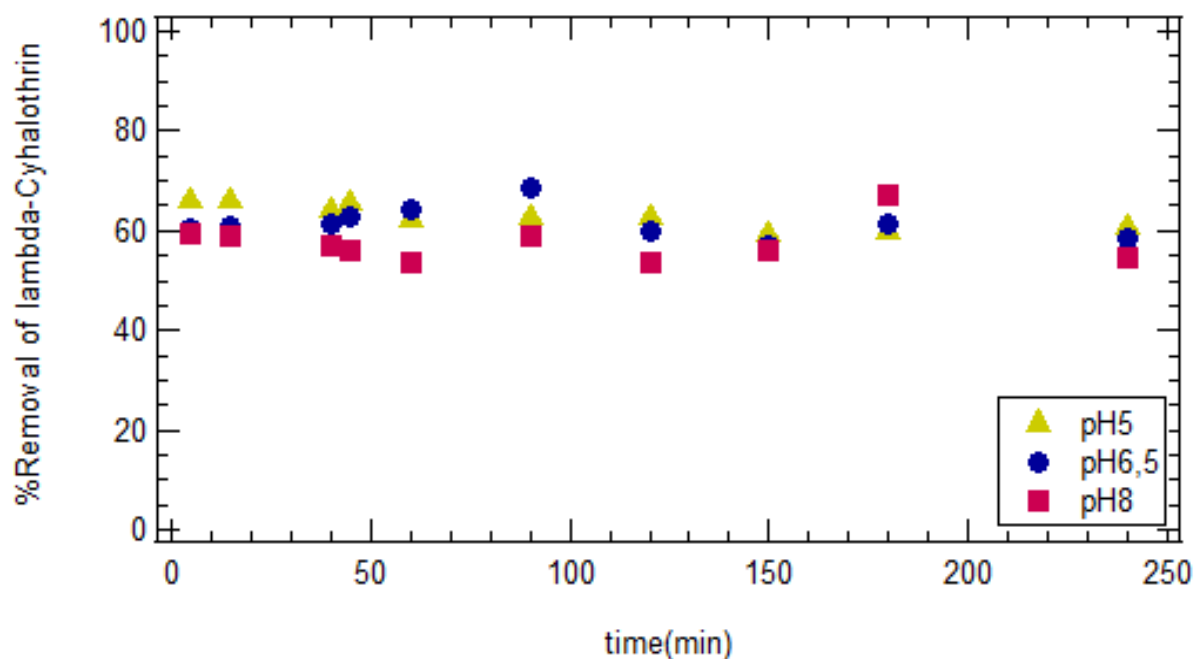
i. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Λ-ΣΥΗΑΛΟΘΗΡΙΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ



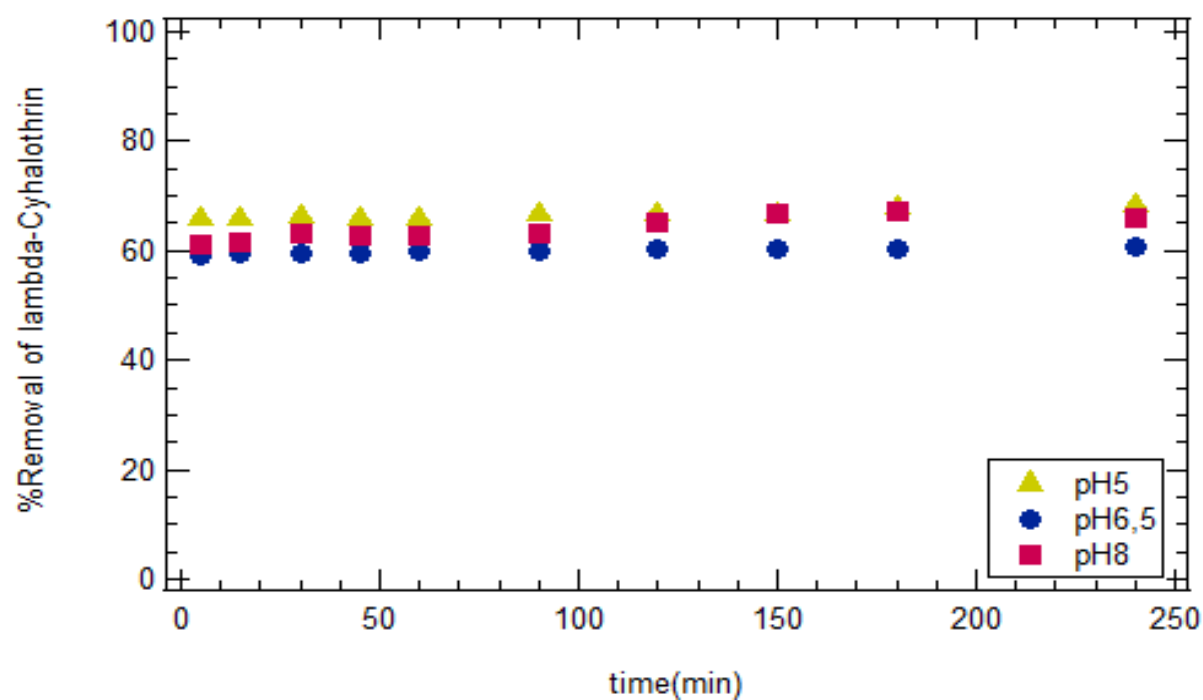
Σχήμα 18.Ποσοστό απομάκρυνσης λ-Cyhalothrin παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για τα Δυναμικά Πειράματα A4, A5, A6 για C 25mg/L, 50mg/L και 100mg/L.



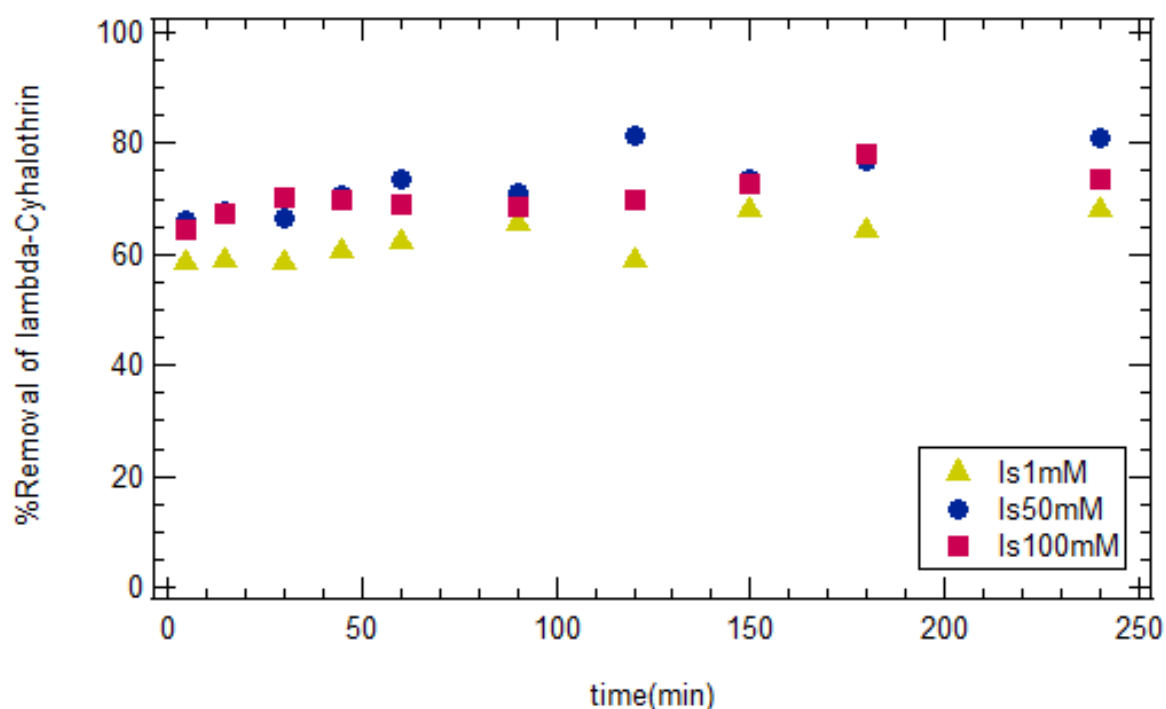
Σχήμα 19.Ποσοστό απομάκρυνσης λ-Cyhalothrin παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για τα Στατικά Πειράματα A4, A5, A6 για C 25mg/L, 50mg/L και 100mg/L.



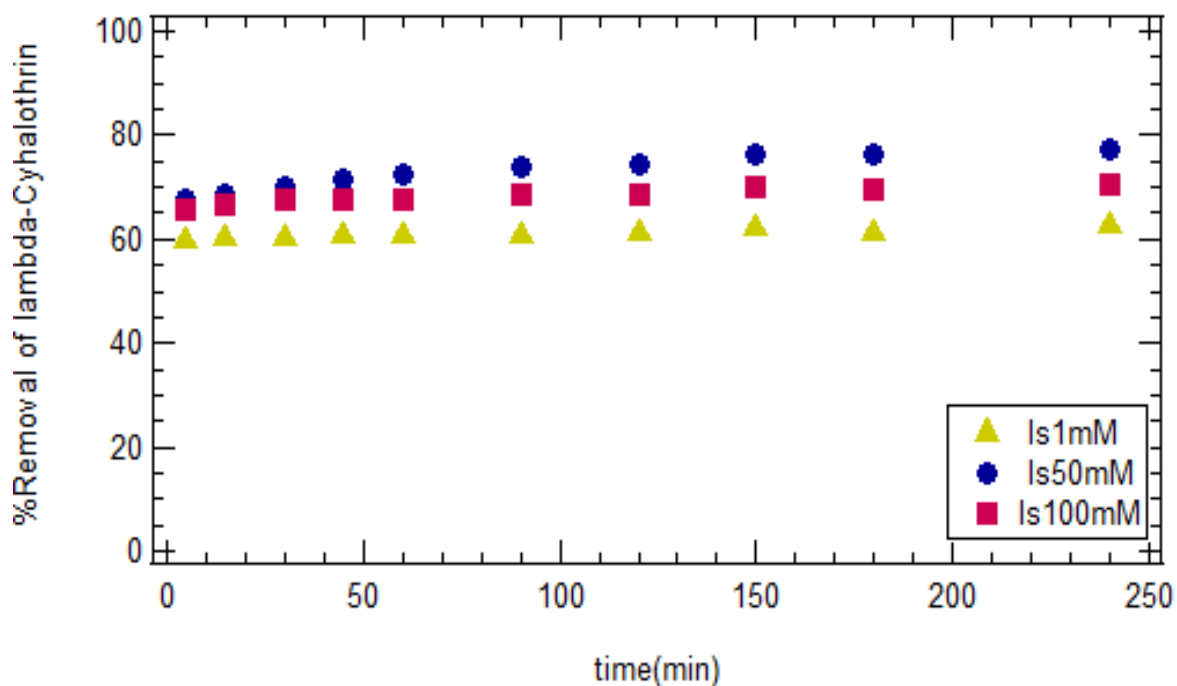
Σχήμα 20. Ποσοστό απομάκρυνσης λ-Cyhalothrin παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για τα Δυναμικά Πειράματα B4, B5, B6 για pH 5, 6.5 και 8.



Σχήμα 21. Ποσοστό απομάκρυνσης λ-Cyhalothrin παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για τα Στατικά Πειράματα B4, B5, B6 για pH 5, 6.5 και 8.



Σχήμα 22.Ποσοστό απομάκρυνσης λ-Cyhalothrin παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για τα Δυναμικά Πειράματα Γ4, Γ5, Γ6 για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.



Σχήμα 23.Ποσοστό απομάκρυνσης λ-Cyhalothrin παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για τα Στατικά Πειράματα Γ4, Γ5, Γ6 για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.

Με βάση τα παραπάνω Σχήματα, οι δυναμικές συνθήκες υπέδειξαν ότι με παρουσία της χαλαζιακής άμμου, τα ποσοστά προσρόφησης του ρύπου ήταν ελάχιστα αυξημένα σε σχέση με τα ποσοστά απομάκρυνσης υπό στατικές συνθήκες. Λόγω όμως των πολύ κοντινών αποτελεσμάτων από τα πειραματικά δεδομένα, δεν μπορούν να διαπιστωθούν με σιγουριά οι βέλτιστες συνθήκες. Επιπλέον, παρατηρούνται υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης, όπως και στη πρώτη σειρά πειραμάτων, επομένως η προσθήκη χαλαζιακής άμμου αποτελεί μια καλή προσροφητική λύση για το ρύπο.

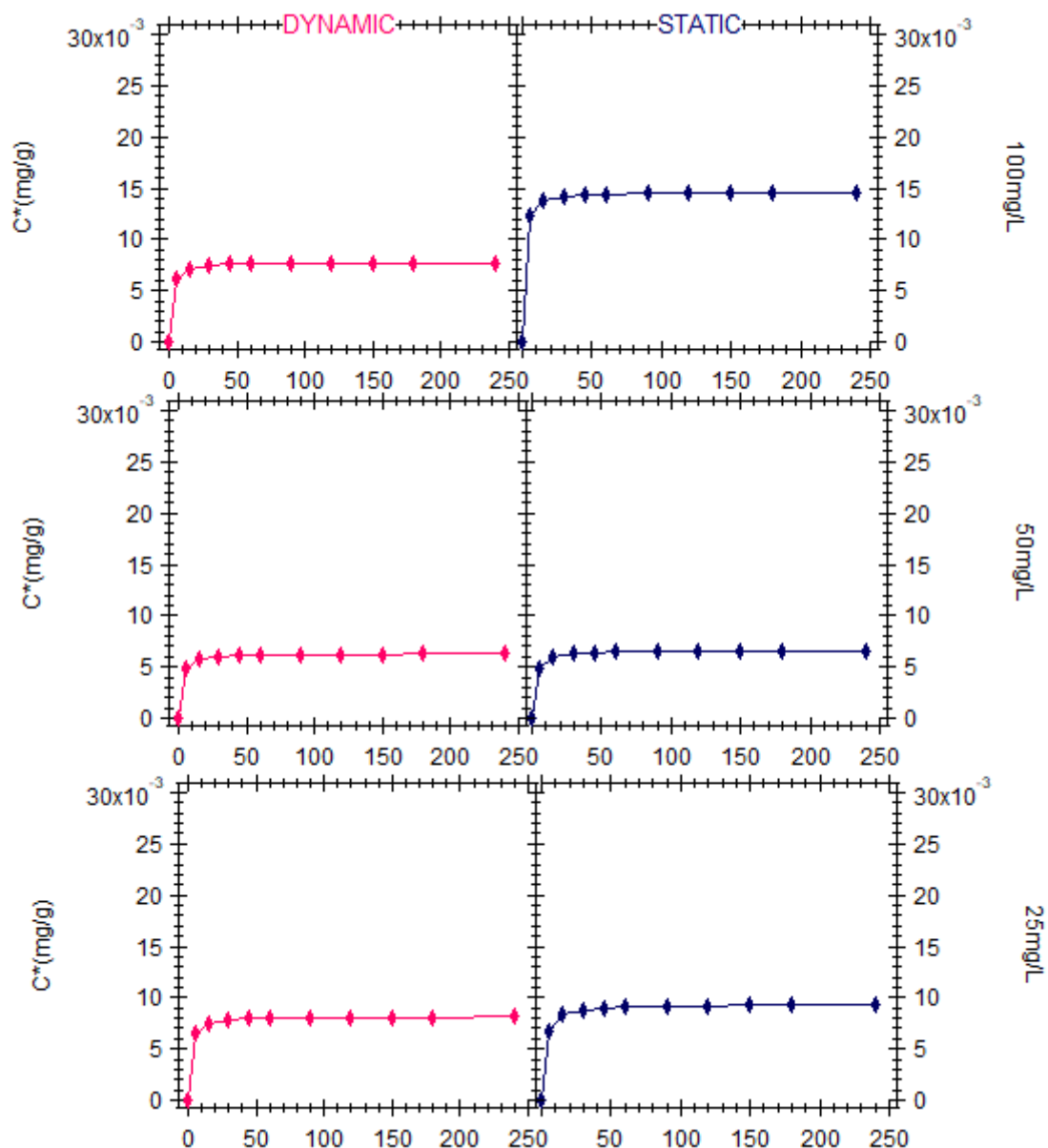
Σε όλα τα Στατικά Πειράματα παρατηρείται μια σταθερότητα στα ποσοστά απομάκρυνσης κατά τη πάροδο του χρόνου, παρόλα αυτά, τα πειράματα στις δυναμικές συνθήκες παρουσιάζουν διακυμάνσεις. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι, οι δυναμικές συνθήκες οδηγούν σε θραύση των συσσωματωμάτων του εντομοκτόνου και σε συνεχή προσκόλληση και αποκόλληση στους κινούμενους κόκκους χαλαζιακής άμμου [Chrysikopoulos et al., 2012].

Επιπροσθέτως, αξίζει να σημειωθεί ότι το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης που παρατηρήθηκε ήταν στο Δυναμικό Πείραμα Γ5 (81,39%) όπου στο διάλυμα περιέχονταν 100 mg/L Chitosan με 100 mg/L, λ-Cyhalothrin με pH=6,5 και με ιοντική ισχύ 50mM, ενώ το ελάχιστο βρέθηκε στο Δυναμικό Α4 (0,29%) όπου το μείγμα είχε παρασκευαστεί από 100 mg/L Chitosan, 25 mg/L λ-Cyhalothrin με pH=5.

ii. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Λ-CYHALOTHRIN ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Πίνακας 36.Αποτελέσματα μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων συγκέντρωσης του λ-Cyhalothrin με χαλαζιακή άμμο.

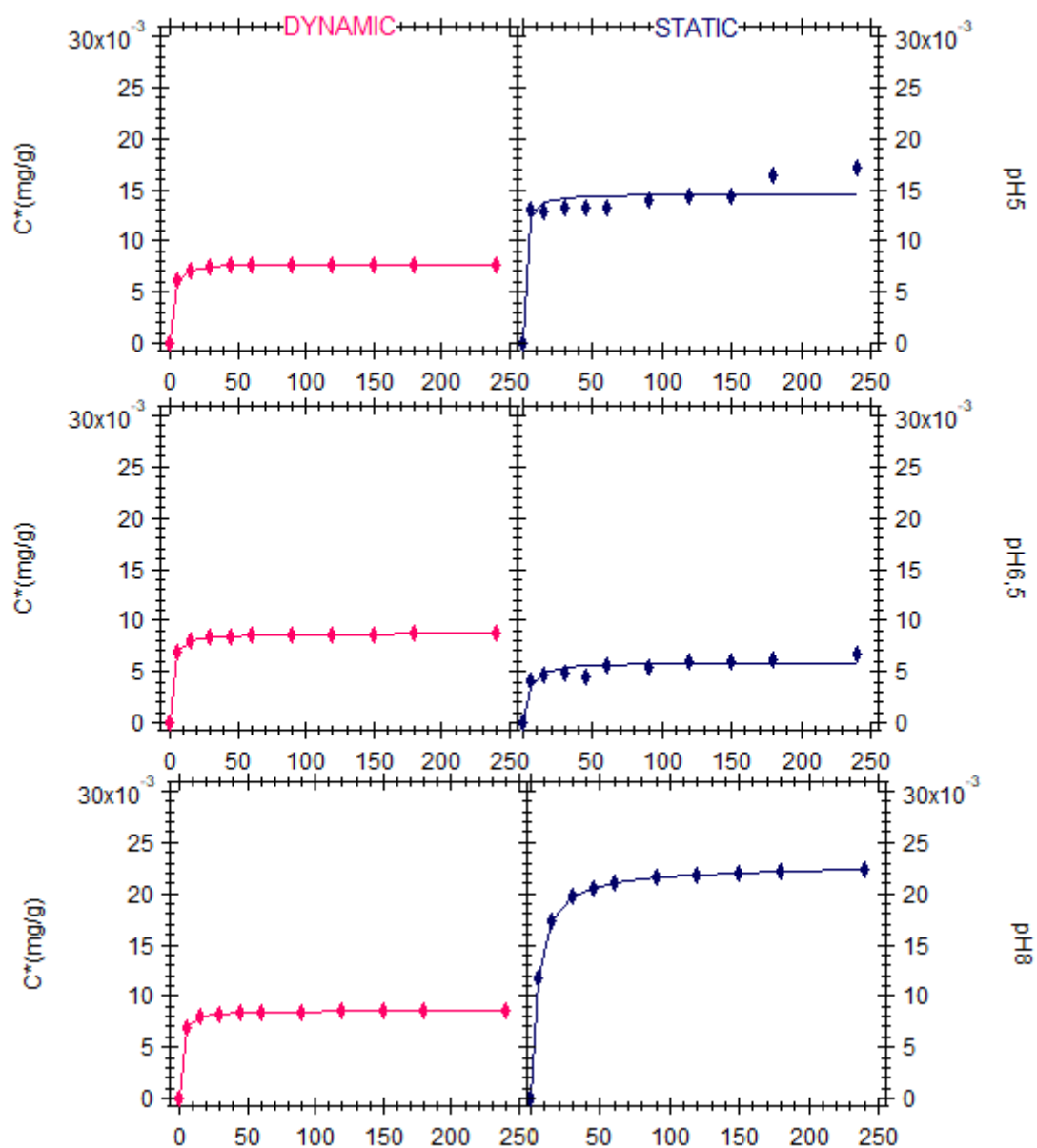
Πείραμα	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ		ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ	
	K_{p2}	C^*_{eq}	K_{p2}	C^*_{eq}
A4	100	$8,15 \cdot 10^{-3}$	56,849	$9,35 \cdot 10^{-3}$
A5	100	$6,32 \cdot 10^{-3}$	82,965	$6,63 \cdot 10^{-3}$
A6	100	$7,77 \cdot 10^{-3}$	67,668	$1,47 \cdot 10^{-2}$



Σχήμα 24.Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του λ-Cyhalothrin με χαλαζιακή άμμο για συγκεντρώσεις 100 mg/L, 50 mg/L και 25 mg/L.

Πίνακας 37.Αποτελέσματα μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων pH με χαλαζιακή άμμο .

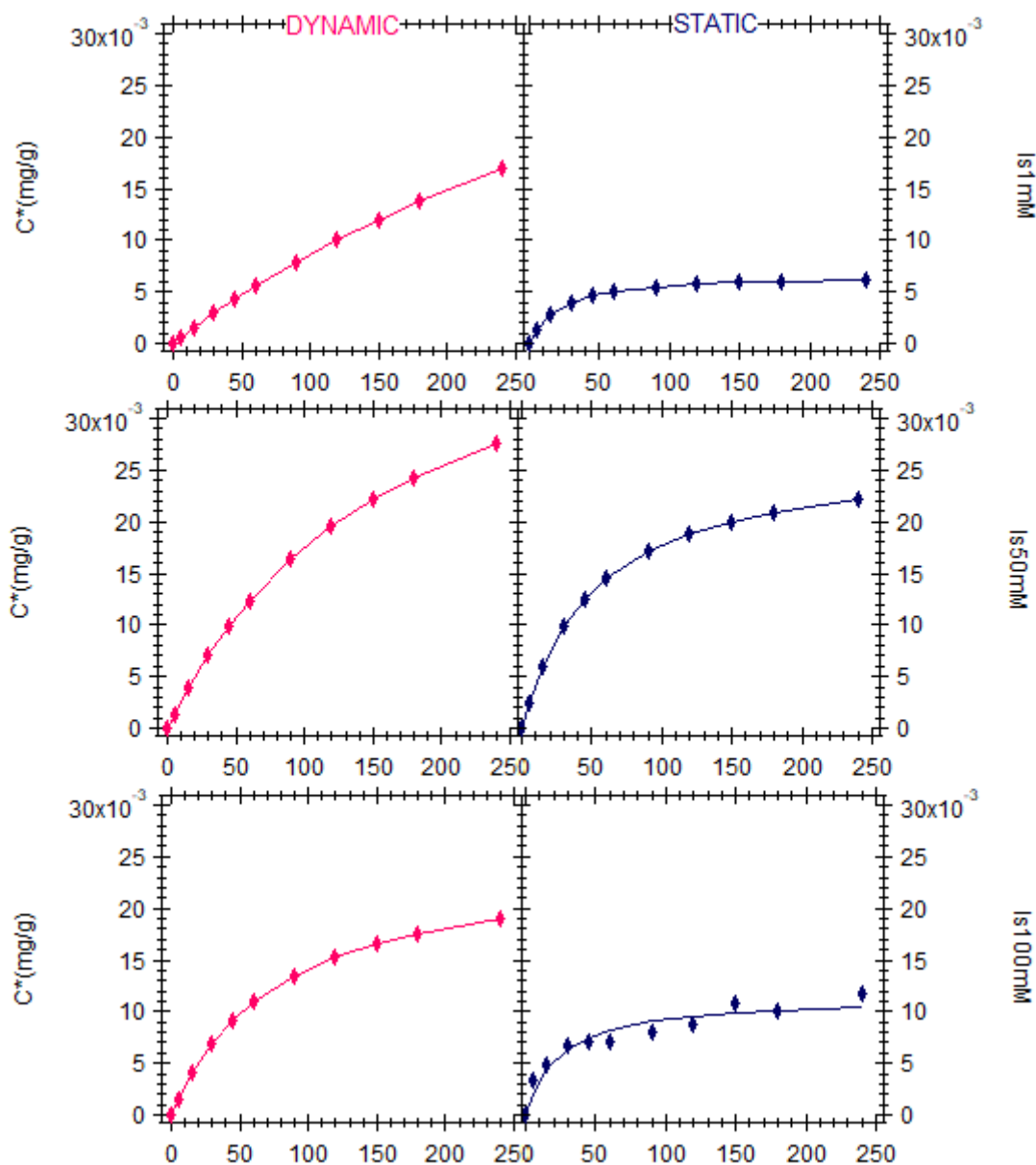
Πείραμα	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ		ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ	
	K_{p2}	C^*_{eq}	K_{p2}	C^*_{eq}
B4	100	$7,77 \cdot 10^{-3}$	67,668	$1,47 \cdot 10^{-3}$
B5	80,713	$8,74 \cdot 10^{-3}$	50,920	$5,91 \cdot 10^{-3}$
B6	100	$8,57 \cdot 10^{-3}$	9,505	$2,27 \cdot 10^{-2}$



Σχήμα 25.Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του διαλύματος με χαλαζιακή άμμο για pH 5, 6.5 και 8.

Πίνακας 38.Αποτελέσματα μοντελοποίησης κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων ιοντικής ισχύς με χαλαζιακή άμμο.

Πείραμα	ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ		ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ	
	K_{p2}	C^*_{eq}	K_{p2}	C^*_{eq}
Γ4	$3,77 \cdot 10^{-2}$	$5,24 \cdot 10^{-2}$	7,243	$6,68 \cdot 10^{-3}$
Γ5	$1,25 \cdot 10^{-1}$	$4,72 \cdot 10^{-2}$	$7,21 \cdot 10^{-1}$	$2,69 \cdot 10^{-2}$
Γ6	$5,12 \cdot 10^{-1}$	$2,51 \cdot 10^{-2}$	3,592	$1,15 \cdot 10^{-2}$



Σχήμα 26.Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης του διαλύματος με χαλαζιακή άμμο για ιοντικές ισχύεις 1mM, 50mM και 100mM.

Ομοίως με τη Παράγραφο 6.3.3 οι μοντελοποιημένες καμπύλες προσρόφησης εξάχθηκαν από το Λογισμικό ColloidFit, σύμφωνα με τη κινητική προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης:

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

Σε όλα τα διαγράμματα φαίνεται ότι το κινητικό μοντέλο της ψευδό-δεύτερης τάξης προσομοιώνει σε μεγάλο βαθμό τα πειραματικά δεδομένα. Παρατηρείται ότι εκτός από το Σχήμα 24, στο οποίο οι καμπύλες προσρόφησης στα Δυναμικά και Στατικά Πειράματα δεν εμφανίζουν ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις, στα Σχήματα 25 και 26, διαδραματίζονται αξιοσημείωτες διαφορές. Πιο αναλυτικά, στα γραφήματα που αφορούν το pH, οι στατικές συνθήκες ευνοούν σε μεγάλο βαθμό το φαινόμενο της προσρόφησης. Στο Σχήμα 26, αξίζει να αναφερθεί ότι οι τιμές προσρόφησης στις δυναμικές συνθήκες σε αντίθεση με εκείνες στις στατικές είναι μεγαλύτερες, καθώς η μεταβολή της ιοντικής ισχύος παρουσία άμμου συνεισφέρει στην απορρόφηση του λ-Cyhalothrin. Αυτό υποδηλώνει ότι οι κινούμενοι κόκκοι άμμου δεν προσφέρουν κάποια προστασία στον ρύπο, αντιθέτως αυξάνουν τις θέσεις προσρόφησης. Επιπροσθέτως, τα μονοσθενή μεταλλικά ιόντα, όπως τα Na⁺ και K⁺, επηρεάζουν την προσρόφηση δημιουργώντας νέες θέσεις προσρόφησης με ιόντα κατιονικής κατάστασης ή κατάσταση μηδενικού σθένους. Όπως φαίνεται στα Πειράματα Γ4 και Γ6 για ιοντικές ισχύεις 1mM και 100 mM αντίστοιχα, όσο μεγαλύτερη είναι η ιοντική ισχύς, τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα προσρόφησης του λ-Cyhalothrin στην άμμο χαλαζία. Πιθανώς, η αύξηση της ιοντικής ισχύος και κατά συνέπεια η αύξηση η συγκέντρωση του κατιόντος K⁺ τείνει να καταστέλλει τις ηλεκτροστατικές απωθήσεις του εντομοκτόνου και τις επιφάνειας της χαλαζιακής άμμου.

Συνεπώς η αύξηση της ιοντικής ισχύος προάγει τη προσρόφηση του λ-Cyhalothrin στην άμμο, λόγω της μειωμένης απωστικής δύναμης μεταξύ των μορίων. [Tang et al., 2010]

Πίνακας 39.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Α4.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	1843		28,3	
60	3227	3866	27,5	28,4
90	2165	3764	25,9	26,6
120	2294	3536	27,3	26,3
150	1829	3894	26,4	23,7
180	2338	11544	26,5	28,2
240	1185	3006	27,7	28,7

Πίνακας 40.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Α5.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	1638		36,1	
60	2117	2610	35,7	37,6
90	2084	2685	37,0	36,0
120	2000	2652	36,9	36,3
150	1979	2571	36,1	37,3
180	1934	1630	37,6	36,6
240	1608	2458	36,9	36,2

Πίνακας 41.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Α6.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	2085		33,5	
60	2218	2694	31,7	34,5
90	1887	3025	33,9	34,9
120	2107	2358	35,0	34,6
150	1954	3096	34,8	35,4
180	2326	2273	35,1	35,6
240	1679	2422	34,9	35,4

Πίνακας 42.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Β4.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	2085		33,5	
60	2218	2694	31,7	34,5
90	1887	3025	33,9	34,9
120	2107	2358	35,0	34,6
150	1954	3096	34,8	35,4
180	2326	2273	35,1	35,6
240	1679	2422	34,9	35,4

Πίνακας 43.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Β5.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	2019		10,3	
60	1823	2538	6,4	10,6
90	2271	2325	5,5	11,2
120	2353	2846	11,4	11,0
150	2040	2796	11,9	9,8
180	2095	2132	10,8	11,9
240	2492	2840	12,6	11,6

Πίνακας 44.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Β6.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	5791		-10	
60	1093	2859	-41,3	-29,7
90	707	5551	-42,9	-23,9
120	463	2889	-45,2	-31,1
150	735	6243	-48,9	-33,0
180	434	3304	-48,9	-30,4
240	731	3476	-46,3	-27,5

Πίνακας 45.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Γ4.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	2916,7		7,9	
60	5070	2353	-17,4	5,0
90	3743	2684	-20,3	4,8
120	3635	2503	-22,7	3,8
150	13128	2411	-30,1	6,0
180	2304	2001	-19,8	4,4
240	477	2755	-22,6	6,3

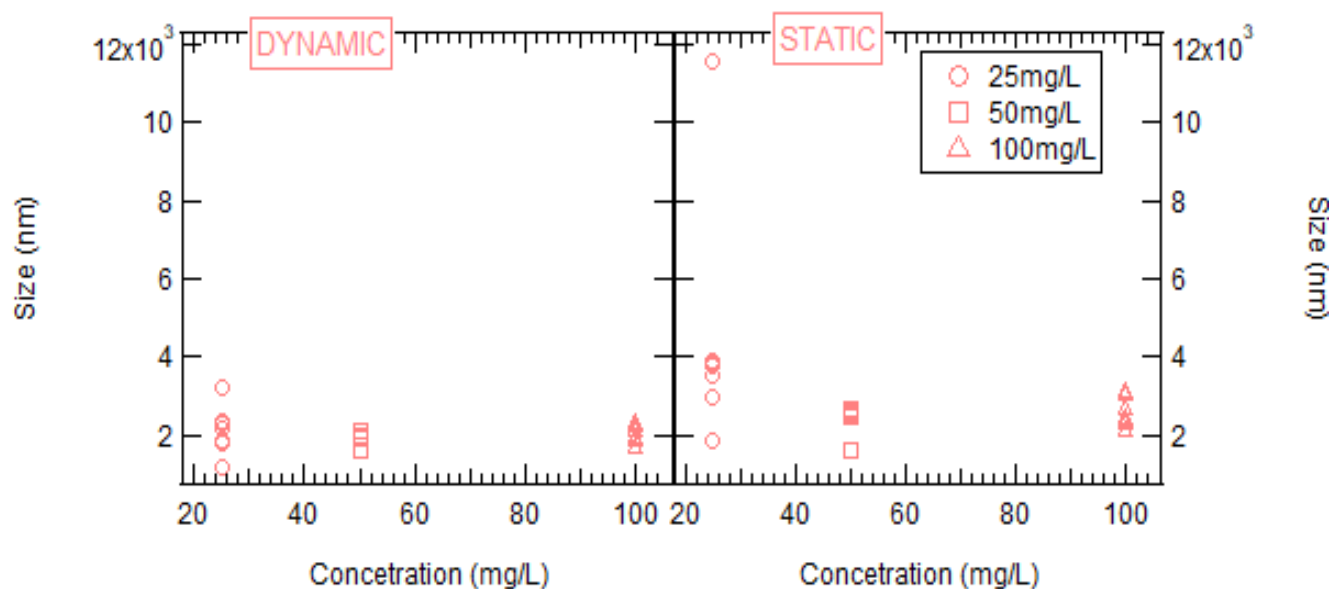
Πίνακας 46.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Γ5.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	1204,3		10,9	
60	958	2428	9,0	10,9
90	1911	2484	10,3	12,4
120	1251	1907	8,8	11,2
150	2211	2119	10,1	12,5
180	2212	1839	8,8	11,8
240	1067	1900	9,7	11,9

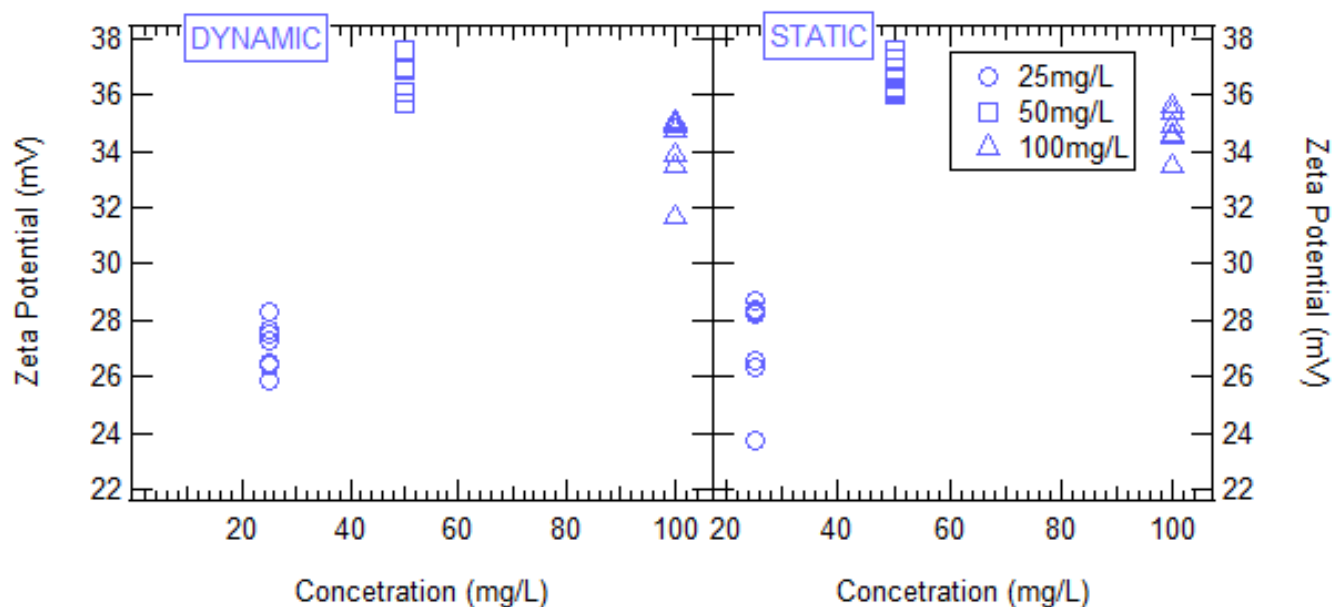
Πίνακας 47.Δεδομένα Μέτρησης του Zetasizer για το Πείραμα Γ6.

Χρόνος (min)	ΜΕΓΕΘΟΣ (nm)		ΦΟΡΤΙΟ (mV)	
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	ΣΤΑΤΙΚΟ
0	1849		9,3	
60	2567	2144	-6,4	7,4
90	9951	1921	-5,8	7,4
120	2271	2433	-5,7	6,7
150	3217	2744	-9,4	7,2
180	3345	2655	-8,9	7,8
240	1164	2588	-3,7	7,3

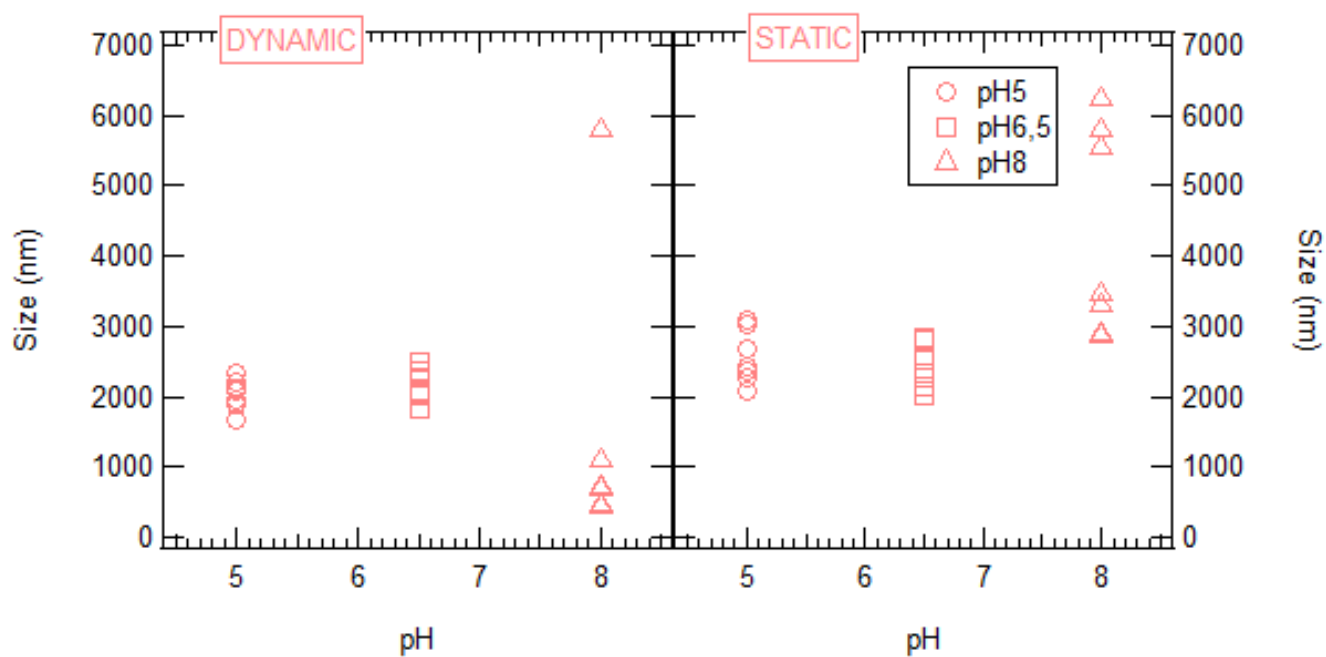
- iii. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΜΑΤΩΝ Λ-CYHALOTHRIN ΚΑΙ CHITOSAN ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ



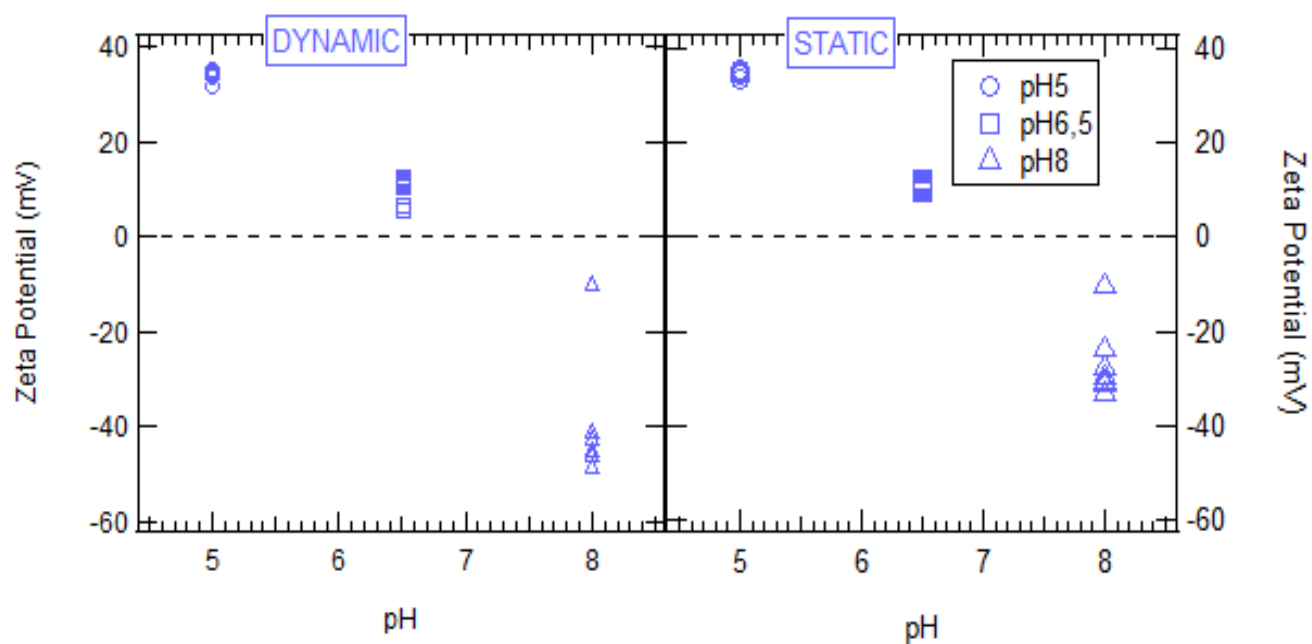
Σχήμα 27.Μεγέθη των συσσωματωμάτων Chitosan και λ-Cyhalothrin παρουσία χαλαζιακής άμμου για τις συγκεντρώσεις 25 mg/L, 50mg/L και 100mg/L.



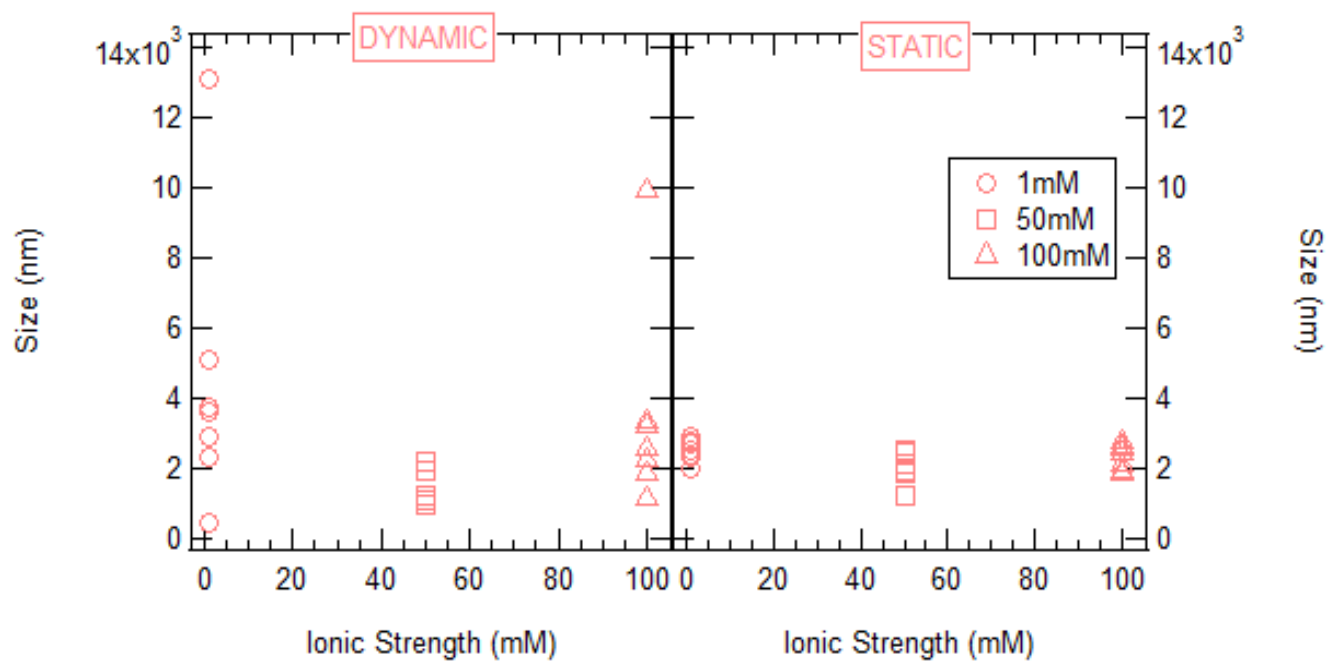
Σχήμα 28.Φορτία των συσσωματωμάτων Chitosan και λ-Cyhalothrin παρουσία χαλαζιακής άμμου για τις συγκεντρώσεις 25 mg/L, 50mg/L και 100mg/L.



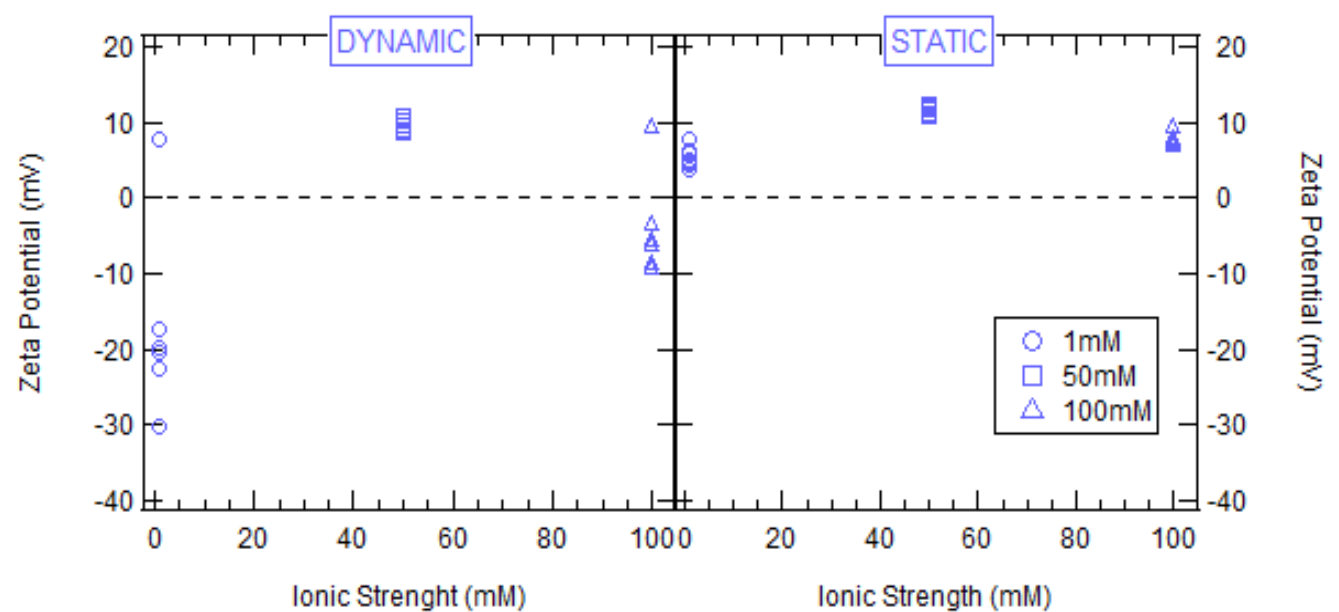
Σχήμα 29.Μεγέθη συσσωματωμάτων Chitosan και λ-Cyhalothrin παρουσία χαλαζιακής άμμου για τα pH 5, 6.5 και 8.



Σχήμα 30.Φορτία των συσσωματωμάτων Chitosan και λ-Cyhalothrin παρουσία χαλαζιακής άμμου για τα pH 5, 6.5 και 8.



Σχήμα 31.Μεγέθη συσσωματωμάτων Chitosan και λ-Cyhalothrin παρουσία χαλαζιακής άμμου για ιοντικές ισχύς 1mM, 50mM και 100mM.



Σχήμα 32.Φορτία των συσσωματωμάτων Chitosan και λ-Cyhalothrin παρουσία χαλαζιακής άμμου για ιοντικές ισχύς 1mM, 50mM και 100mM.

Ομοίως με τα δεδομένα της 1^{ης} σειράς Πειραμάτων, οι στατικές συνθήκες των τριών εξεταζόμενων συγκεντρώσεων παρουσιάζουν μεγαλύτερου μεγέθους συσσωματώματα. Με τη προσθήκη χαλαζιακής άμμου κυριαρχεί σταθερότητα στις τιμές μεγέθους, κάτι το οποίο υποδεικνύει ότι δεν υπάρχουν επαρκείς θέσεις προσρόφησης. Ωστόσο, στις μετρήσεις του ζήτα δυναμικού, οι δυναμικές και οι στατικές συνθήκες δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες διαφοροποιήσεις.

Όταν εξετάστηκε η παράμετρος του pH, τα μεγαλύτερα συσσωματώματα ανιχνεύθηκαν, όπως στον 1^ο κύκλο Πειραμάτων, στο μεγαλύτερο pH που μελετήθηκε. Αντίστοιχα στο φορτίο παρατηρήθηκαν αλλαγές στην κινητικότητα, καθώς τα σωματίδια έφεραν κυρίως αρνητικές τιμές. Οι διαφορές μεταξύ του αντίστοιχου εύρους μεταβολής του δυναμικού των τριών δειγμάτων προφανώς βασίζεται περισσότερο στην ειδική τους επιφάνεια και λιγότερο στις κρυσταλλικές τους δομές [Aydin et al., 2004]. Γεγονός που δηλώνει μια εξάρτηση από τη παράμετρο του pH για τη συμπεριφορά του ζήτα δυναμικού. Αξίζει να αναφερθεί για άλλη μια φορά ότι τα ιόντα H^+ και OH^- είναι εκείνα που καθορίζουν το δυναμικό, καθώς τα ιοντικά είδη του υδάτινου μέσου που εισέρχονται στο εσωτερικό τμήμα της ηλεκτρικής διπλής στιβάδας, υφίσταται ειδική αλληλεπίδραση με την επιφάνεια προσρόφησης [Alves Jr et al., 2014].

Τέλος, το μέγεθος των σωματιδίων στα δείγματα μεταβαλλόμενης ιοντικής ισχύος, έχουν αυξηθεί κατά πολύ μεγάλο βαθμό. Βέβαια, στα Στατικά Πειράματα παρατηρείται μια σταθερότητα στις τιμές, γεγονός που οφείλεται σε μειωμένες θέσεις προσρόφησης. Όσον αφορά το φορτίο, ένα σημαντικό εύρημα ήταν ότι στα Δυναμικά Πειράματα σημειώθηκαν αρνητικά φορτία που δεν είχαν εμφανιστεί στην Α' σειρά Πειραμάτων. Μάλλον υποδεικνύει ότι η επιφάνεια του χαλαζία ήταν αρνητικά φορτισμένη. Παρατηρώντας επίσης τα Διαγράμματα προσρόφησης, γίνεται αντιληπτό ότι η συμπίεση της διπλής στιβάδας ελαχιστοποίησε την ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ του λ-Cyhalothrin του Chitosan και της άμμου, με αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης [Ma et al., 2007].

6.3.5 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΤΗΛΗΣ

Στα Πειράματα στήλης διερευνώνται οι επιδράσεις της ταχύτητας του νερού και του μεγέθους των κόκκων της άμμου στη μεταφορά βιοκολλοειδών. Στα Πειράματα Σ1, Σ2 και Σ3, η μέθοδος διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν ίδια, καθώς μετρούσαμε από την έξοδο της στήλης στους χρόνους δειγματοληψίας την απορρόφηση του Chitosan και του λ-Cyhalothrin στο φασφατοφωτόμετρο για τα αντίστοιχα μήκη κύματος 205 nm και 222 nm. Στο Πείραμα Σ4, διερχόταν από την κορεσμένη στήλη μόνο το πολυμερές Chitosan, συνεπώς γινόταν η μέτρηση μόνο για το μήκος κύματος 205 nm. Τέλος, για το Πείραμα Σ5, διέτρεχε την στήλη μόνο το εντομοκτόνο λ-Cyhalothrin, γι' αυτό γινόταν η μέτρηση μόνο στα 222 nm.

Σε ένα φύλο εργασίας Excel τοποθετούνταν οι παράμετροι του βάρους της στήλης και υπολογίζονταν οι υπόλοιποι παράμετροι (έντοντοι χαρακτήρες στους Πίνακες 48 και 49) και οι χρόνοι δειγματοληψίας για κάθε πείραμα.

- Για το Πείραμα Σ1:

Πίνακας 48. Παράμετροι Στήλης.

Εσωτερική διάμετρος στήλης (cm)	2,5
Μήλος Στήλης (cm)	30
Όγκος νερού (mL)	147,19
Πυκνότητα νερού (gr/cm ³)	1
Όγκος Πόρων (mL)	49,35
Ολική πυκνότητα (gr/cm ³)	1,70
Ογκομετρική παροχή (mL/min)	1
Ταχύτητα Darcy, q (cm/min)	0,204
Μέση ταχύτητα διατομής	0,608

Πίνακας 49. Παράμετροι Κόκκων.

Διάμετρος χαλαζιακής άμμου (mm)	0,425-0,600
Βάρος κενής στήλης (g)	302,14
Βάρος στήλης με ξηρή άμμο (g)	552,07
Βάρος κορεσμένης στήλης (g)	601,42
Βάρος πορώδους μέσου (g)	249,93
Ολικό πορώδες, θ	0,34

Το Σ1 περιέχει 100 mg/L Chitosan με pH=5 και 50 mg/L λ-Cyhalothrin. Η C_0 του Chitosan βρέθηκε από την καμπύλη βαθμονόμησης, $y=32,76 \cdot x - 2,6313$. Επομένως για τιμή απορρόφησης στα 205 nm ίση με 2,9552 υπολογίστηκε:

$$C_0 = 32,76 \cdot 2,9552 - 2,6313 \Rightarrow C_0 = 94,18 \text{ mg/L}$$

Ομοίως η αρχική συγκέντρωση του λ-Cyhalothrin βρέθηκε για απορρόφηση 3,2672 στο μήκος κύματος 222 nm ίση με:

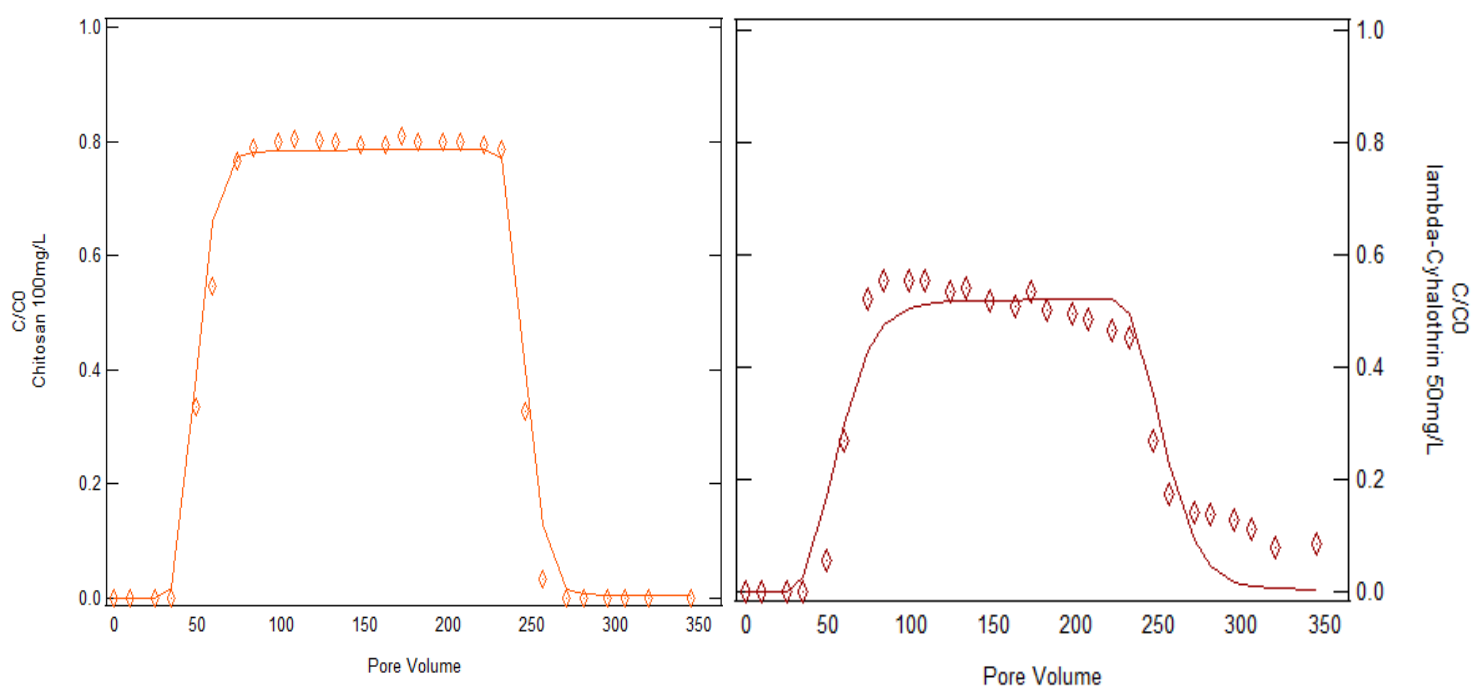
$$C_0 = 13,078 \cdot 3,2672 - 1,3823 \Rightarrow C_0 = 41,35 \text{ mg/L}$$

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

Πίνακας 50. Αποτελέσματα Πειράματος Σ1.

	Chitosan 100mg/L	λ-Cyhalothrin 50mg/L
Pore Volume	C/C_0	C/C_0
0	0	0
9,87	0	0
24,675	0	0
34,545	0	0
49,35	0,33545	0,05578
59,22	0,54678	0,26793
74,025	0,76609	0,52078
83,895	0,78806	0,55325
98,7	0,79956	0,55475
108,57	0,8037	0,55464
123,375	0,80211	0,53456
133,245	0,79794	0,5424
148,05	0,79491	0,51805
162,855	0,79392	0,50886
172,725	0,81008	0,53473
182,595	0,80003	0,50169
197,4	0,79919	0,49534

207,27	0,79832	0,4867
222,075	0,7935	0,46532
231,945	0,78655	0,45273
246,75	0,32761	0,26989
256,62	0,03316	0,17459
271,425	0	0,14182
281,295	0	0,13886
296,1	0	0,12777
305,97	0	0,11256
320,775	0	0,08017
345,45	0	0,08371

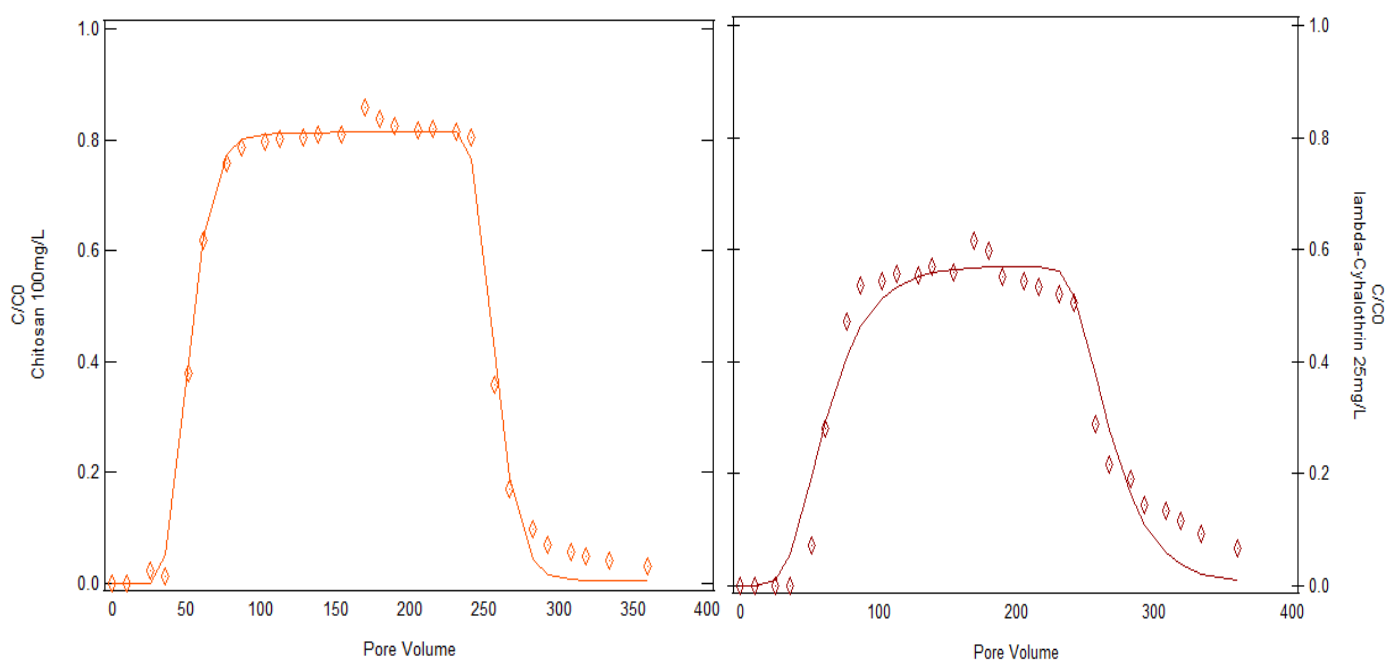


Σχήμα 33.Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων (diamonds) και των μοντελοποιημένων δεδομένων από το λογισμικό ColloidFit (συνεχείς καμπύλες), των Chitosan 100mg/L και λ-Cyhalothrin 50mg/L.

Πίνακας 51.Αποτελέσματα Πειράματος Σ2.

	Chitosan 100mg/L	λ-Cyhalothrin 25mg/L
Pore Volume	C/C ₀	C/C ₀
0	0	0
10,289	0	0
25,723	0,022451	0
36,013	0,012821	0
51,447	0,378834	0,07182
61,736	0,618543	0,28115
77,170	0,757057	0,47249
87,459	0,785311	0,53479
102,893	0,79639	0,54493
113,183	0,802009	0,55701
128,617	0,804253	0,55418

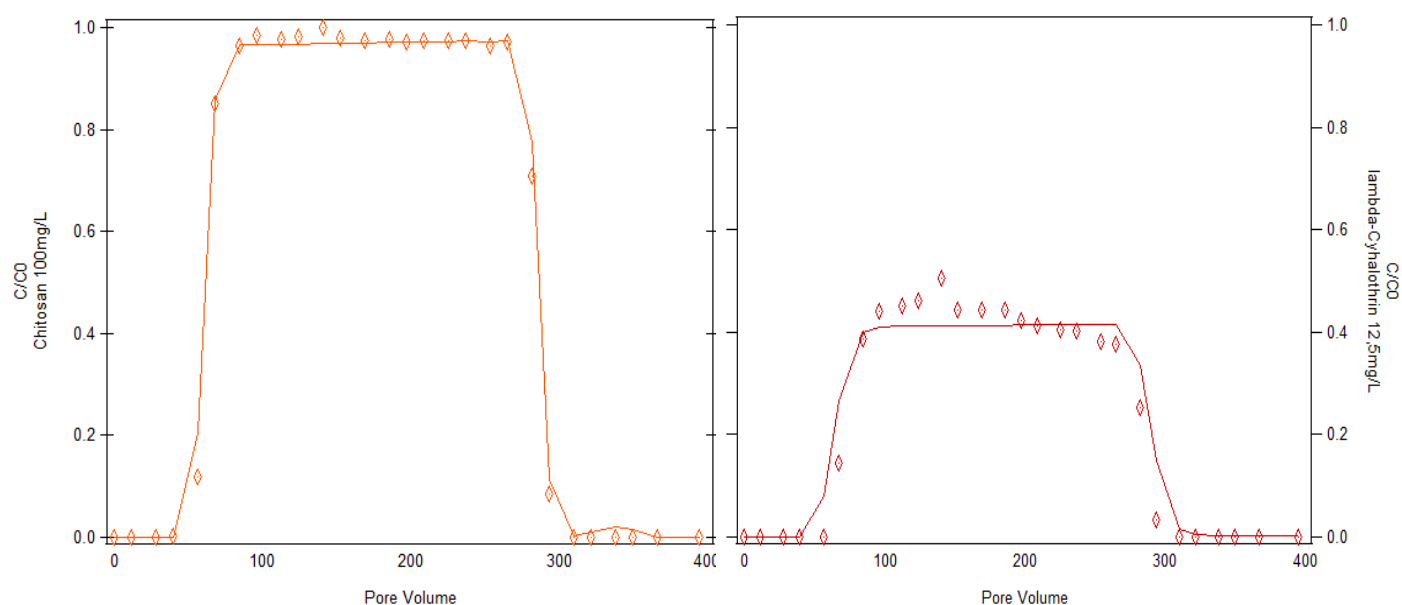
138,906	0,80853	0,56836
154,340	0,810226	0,56035
169,774	0,857546	0,61708
180,063	0,836784	0,59831
190,353	0,824927	0,5518
205,787	0,816658	0,54286
216,076	0,819662	0,53428
231,510	0,814378	0,51987
241,799	0,804589	0,50578
257,233	0,35756	0,28973
267,523	0,170648	0,2161
282,957	0,097583	0,19165
293,246	0,068322	0,14508
308,680	0,056536	0,13531
318,969	0,048974	0,11674
334,403	0,041393	0,09342
360,127	0,031003	0,06596



Σχήμα 34. Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων (diamonds) και των μοντελοποιημένων δεδομένων από το λογισμικό ColloidFit (συνεχείς καμπύλες), των Chitosan 100mg/L και λ-Cyhalothrin 25mg/L.

Πίνακας 52.Αποτελέσματα Πειράματος Σ3.

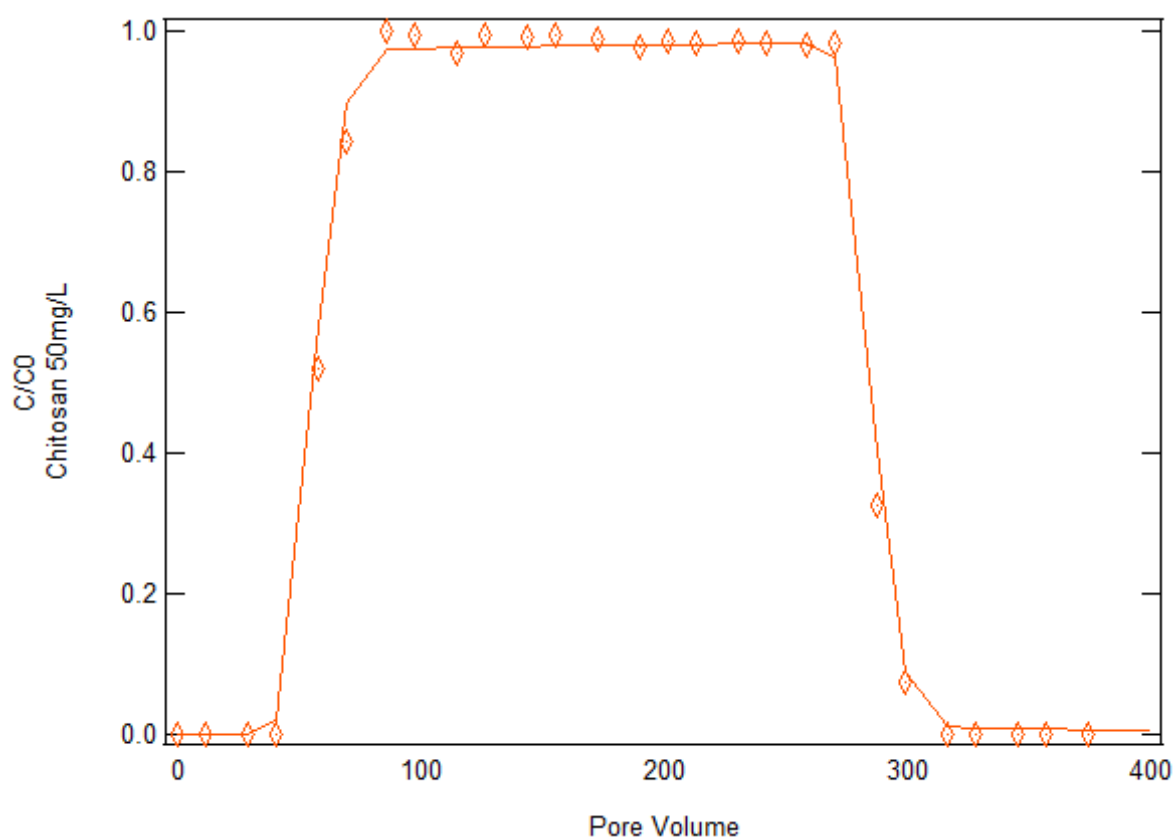
	Chitosan 100mg/L	λ-Cyhalothrin 12,5mg/L
Pore Volume	C/C ₀	C/C ₀
0	0	0
11,289	0	0
28,223	0	0
39,513	0,002987	0
56,447	0,119536	0
67,736	0,84953	0,14344
84,670	0,962782	0,38779
95,959	0,984289	0,44073
112,893	0,977769	0,45114
124,183	0,981491	0,46035
141,117	1,002198	0,50419
152,406	0,979143	0,44361
169,340	0,973997	0,44418
186,274	0,977295	0,44434
197,563	0,972049	0,42342
208,853	0,974122	0,41118
225,787	0,974322	0,40385
237,076	0,975521	0,40218
254,010	0,964456	0,38204
265,299	0,972848	0,37681
282,233	0,708952	0,25152
293,523	0,084841	0,03333
310,457	0	0
321,746	0	0
338,680	0	0
349,969	0	0
366,903	0	0
395,127	0	0



Σχήμα 35.Πειραματικά δεδομένα συµµεταφοράς, των συγκεντρώσεων (diamonds) και των μοντελοποιηµένων δεδοµένων από το λογισµικό ColloidFit (συνεχείς καµπύλες), των Chitosan 100mg/L και λ-Cyhalothrin 12,5mg/L.

Πίνακας 53.Αποτελέσματα Πειράματος Σ4.

Chitosan 50mg/L	
Pore Volume	C/C ₀
0,000	0
11,511	0
28,778	0
40,290	0
57,557	0,51948
69,068	0,84391
86,335	0,99938
97,846	0,99302
115,113	0,969
126,625	0,99499
143,892	0,9919
155,403	0,99357
172,670	0,98823
189,937	0,97633
201,448	0,98637
212,960	0,98347
230,227	0,98609
241,738	0,98143
259,005	0,97889
270,516	0,98359
287,783	0,32618
299,295	0,07419
316,562	0
328,073	0
345,340	0
356,851	0
374,118	0
402,897	0

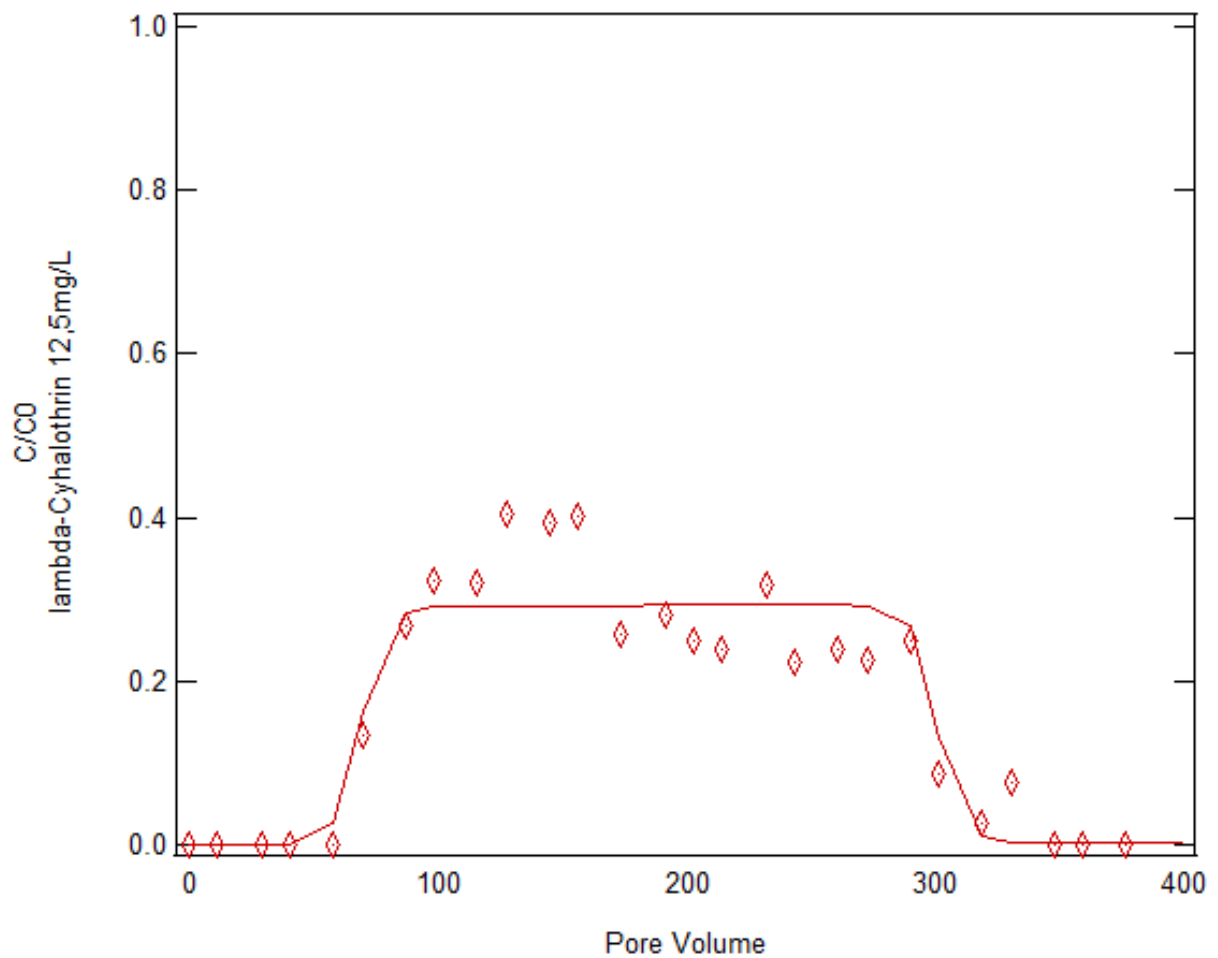


Σχήμα 36.Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων (diamonds) και των μοντελοποιημένων δεδομένων από το λογισμικό ColloidFit (συνεχείς καμπύλες), του Chitosan 50mg/L.

Πίνακας 54.Αποτελέσματα Πειράματος Σ5.

λ-Cyhalothrin 12,5mg/L	
Pore Volume	C/C ₀
0	0
11,599	0
28,998	0
40,598	0
57,997	0
69,596	0,13309
86,995	0,26863
98,594	0,32261
115,993	0,31963
127,593	0,40375
144,992	0,39444
156,591	0,4015
173,990	0,25811
191,389	0,2804
202,988	0,25058
214,588	0,2376
231,987	0,31775
243,586	0,22369
260,985	0,23876

272,584	0,22526
289,983	0,25016
301,583	0,08763
318,982	0,02506
330,581	0,07643
347,980	0
359,579	0
376,978	0
405,977	0



Σχήμα 37. Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων (diamonds) και των μοντελοποιημένων δεδομένων από το λογισμικό ColloidFit (συνεχείς καμπύλες), του λ-Cyhalothrin 12,5mg/L.

Πίνακας 55.Αποτελέσματα από το Λογισμικό ColloidFit για τις παραμέτρους μεταφοράς.

Πείραμα		D_x (cm ² /min)	k_r (1/min)	U (cm/min)	t_p (min)	M_r (%)
Σ1	Chitosan	0,297938	0,0877940	0,514872	197,4	8,2%
	λ-Cyhalothrin	0,725859	0,0604315	0,31635		13,2%
Σ2	Chitosan	0,510894	0,0768074	0,427810	205,787	9,0%
	λ-Cyhalothrin	0,138381	0,0388352	0,219845		23,6%
Σ3	Chitosan	0,598088	0,0676815	0,477846	225,787	9,7%
	λ-Cyhalothrin	0,55330	0,0504768	0,433547		32,2%
Σ4	Chitosan	0,203213	0,0665065	0,489244	230,227	19,5%
Σ5	λ-Cyhalothrin	0,991717	0,0528456	0,414752	231,987	25,4%

Όπου D_x : ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς

k_r : ο συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης

U : η ενδοπορώδης ταχύτητα

t_p : ο χρόνος που εισέρχεται το υπερκάθαρο νερό στη στήλη

M_r : το ποσοστό ανάκτησης μάζας

Από το παραπάνω πίνακα γίνεται αντιληπτό ότι η μεγαλύτερη ανάκτηση μάζας σημείωσε το Πείραμα Σ3 με $M_r=32,2\%$, για 100 mg/L Chitosan και 12,5 mg/L λ-Cyhalothrin δηλαδή δεν κατακρατήθηκε το εντομοκτόνο στην άμμο όσο στα Πειράματα Σ1 και Σ2.

Εφόσον στα Πειράματα Σ4 και Σ5 εξετάστηκαν τα δύο υλικά ξεχωριστά ώστε να διαμορφωθεί μια σφαιρική άποψη, το βέλτιστο σενάριο ήταν αυτό του συνδιασμού τους. Πιο αναλυτικά, στο Πείραμα Σ1 όπου είχαμε τη μέγιστη εξεταζόμενη συγκέντρωση για το εντομοκτόνο λ-Cyhalothrin 50 mg/L, παρατηρούμε ότι ανακτήθηκε μόνο το 13,2%, γεγονός που υποδεικνύει ότι, ο συνδιασμός των δύο υλικών σημείωσε την μέγιστη κατακράτηση από τη χαλαζιακή άμμο της κορεσμένης στήλης.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο κύριος στόχος της παρούσας ανασκόπησης ήταν να παράσχει πρόσφατες πληροφορίες σχετικά με τα αξιοσημείωτα χαρακτηριστικά του πολυμερούς Chitosan και να αναδείξει τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση του στη δέσμευση τοξικών ρύπων στο υπέδαφος.

Ως επιστέγασμα των όσων προηγήθηκαν, τα δεδομένα και των τριών κύκλων πειραμάτων προσαρμόστηκαν σε μεγάλο βαθμό στο μοντέλο κινητικής προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης. Βάσει λοιπόν αυτού του μηχανισμού, το φαινόμενο της χημικής ρόφησης είναι εκείνο που επικρατεί στις πειραματικές διατάξεις. Πιο συγκεκριμένα, σχηματίζονται ισχυρές ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα στον μελετώμενο ρύπο λ-Cyhalothrin και στην επιφάνεια της χαλαζιακής άμμου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ο ρύπος σχηματίζει μόνο μια στρώση ενάντια στην επιφάνεια του προσροφητή και εφόσον παρέμεινε σταθερή η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, η χημειορόφηση δεν ήταν αναστρέψιμη.

Η χρήση της τεχνικής πειραμάτων Διαλείποντος Έργου, αποτελεί το πρώτο βήμα για την εξέταση της τύχης ενός ρυπαντή στο περιβάλλον και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας προσρόφησης. Πραγματοποιήθηκαν Πειράματα Batch αλληλεπίδρασης Chitosan και λ-Cyhalothrin, όπου εξετάστηκε το πολυμερές ως προς την προσροφητικότητά του έναντι του φαρμάκου. Μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων, όπως η αρχική συγκέντρωση του υδρόφοβου εντομοκτόνου, η μεταβολή του pH και η ιοντική ισχύς για την απομάκρυνση του λ-Cyhalothrin. Μια αξιοσημείωτη παρατήρηση, ήταν ότι στις δυναμικές συνθήκες και τις δύο σειρές, τα ποσοστά απομάκρυνσης του εντομοκτόνου είναι εμφανώς αυξημένα, σε σχέση με τις στατικές. Ομοίως οι κινητικές προσρόφησης των δυναμικών πειραμάτων που προσομοιώθηκαν με το Λογισμικό ColloidFit, σύμφωνα με το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, παρουσιάζουν αυξημένες τιμές στη συγκέντρωση του λ-Cyhalothrin στη στερεά φάση των ρύπων, ύστερα από συνθήκες ισορροπίας. Το φαινόμενο εξηγείται, διότι τα φιαλίδια-vials όταν αναδεύονται αναγκάζουν ένα μεγάλο αριθμό προσβάσιμων χώρων που διαθέτει το Chitosan, να συμμετέχουν στη διεργασία. Συνεπώς η ανακίνηση ενισχύει την επαφή των σωματιδίων με το υγρό και μειώνει την αντίσταση στη μεταφορά μάζας. Το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης του εντομοκτόνου που σημειώθηκε ήταν περίπου 70%. Πιο συγκεκριμένα, το εξεταζόμενο διάλυμα περιείχε τις μέγιστες συγκεντρώσεις των δύο υλικών, δηλαδή 100 mg/L σε συνθήκες υψηλού pH=8. Ο παράγοντας του pH έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζει την προσρόφηση πολλών οργανικών ενώσεων, και τα παρόντα πειραματικά δεδομένα ακολουθούν το ίδιο σχήμα πορείας. Βέβαια είναι σημαντικό να υπογραμμιστεί επίσης η επίδραση της ιοντικής ισχύος. Η υψηλότερη ιοντική ισχύς που μελετήθηκε (100mM) επέφερε εξίσου υψηλά δεδομένα ποσοστού απομάκρυνσης, όμοια με εκείνο του pH. Όμως οι κινητικές καμπύλες που απεικονίζουν τη συγκέντρωση του προσροφούμενου υλικού συναρτήσει του χρόνου σε συνθήκες αυξημένης αλατότητας, παρουσιάζουν μικρότερες τιμές σε σχέση με εκείνες του pH=8. Επομένως είναι εύλογο να συμπεράνουμε ότι ο συνδυασμός υψηλών συγκεντρώσεων με υψηλό pH επιφέρει αξιοσημείωτα δεδομένα απομάκρυνσης, και αποδοτική προσρόφηση του ρύπου.

Στο διάγραμμα που απεικονίζεται το ζήτη δυναμικό συναρτήσει του pH, επικυρώνεται το συμπέρασμα ότι το pH επηρεάζει την ικανότητα προσρόφησης. Η υψηλή απορρόφηση του λ-Cyhalothrin σε υψηλό αλκαλικό pH (>8) οφείλεται στη παρουσία περίσσειας OH⁻. Αξίζει να αναφερθεί για άλλη μια φορά ότι τα ιόντα H⁺ και OH⁻ είναι εκείνα που καθορίζουν το δυναμικό, καθώς τα ιοντικά είδη του υδάτινου μέσου που εισέρχονται στο εσωτερικό τμήμα της ηλεκτρικής διπλής στιβάδας, υφίσταται ειδική αλληλεπίδραση με την επιφάνεια

προσρόφησης. Τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια που μετρήθηκαν στο όργανο Zetasizer Nano, αποδεικνύουν ότι ανάμεσα στο προσροφητικό υλικό και τον προσροφητή σχηματίζονται ηλεκτροστατικές ελκτικές δυνάμεις που ευνοούν το μελετώμενο φαινόμενο. Επιπροσθέτως παρατηρώντας το διάγραμμα που απεικονίζεται το μέγεθος των σχηματισμένων συσσωματωμάτων, στο Δυναμικό πείραμα με $pH=8$, οι τιμές που καταγράφηκαν ξεπέρασαν κάθε προσδοκία, καθώς το μέγιστο που σημειώθηκε ήταν αυτό των 22.628 nm. Το δεδομένο αυτό προκαλεί εντύπωση, διότι στα υπόλοιπα πειραματικά δεδομένα το peak του μεγέθους δεν ξεπερνούσε τα 3.408 nm.

Αν και τα πειράματα Διαλείποντος Έργου τείνουν να υπερεκτιμούν το φαινόμενο της προσρόφησης στο έδαφος, τα δεδομένα που λαμβάνονται μπορούν να παρέχουν μια εκτίμηση του τύπου προσρόφησης και μια γενική ένδειξη της συμπεριφοράς των ρύπων στο υπέδαφος. Τα ποσοστά στον Β' κύκλο πειραμάτων, επέφεραν υψηλότερες τιμές απομάκρυνσης του ρύπου, γεγονός που αποδεικνύει ότι οι κινούμενοι κόκκοι άμμου δεν προσφέρουν κάποια προστασία στο εντομοκτόνο, αντιθέτως αυξάνουν τις θέσεις προσρόφησης του. Ακόμη, στα δυναμικά πειράματα σημειώθηκαν διακυμάνσεις στις τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης. Μια ερμηνεία είναι ότι, οι δυναμικές συνθήκες οδηγούν σε θραύση των συσσωματωμάτων του εντομοκτόνου και σε συνεχή προσκόλληση και αποκόλληση στους κινούμενους κόκκους χαλαζιακής άμμου.

Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης C_0 του λ-Cyhalothrin οδήγησε σε αύξηση της ικανότητας προσρόφησης της άμμου παρουσία Chitosan σε διάφορους χρόνους επαφής. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Επίσης, στη μεσαία τιμή ιοντικής ισχύος που εξετάστηκε (50 mM), καταγράφηκε το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου (>80%). Η παρουσία χαλαζιακής άμμου προφανώς διευκόλυνε την αλληλεπίδραση των ιόντων στις θέσεις δέσμευσης, και γίνεται αντιληπτό ότι η προσρόφηση στα πειράματα αυτά εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ιοντική ισχύ του διαλύματος απ' ό,τι στα πειράματα απουσίας της άμμου. Χάρη σε αυτό, είναι απαραίτητη η επεξήγηση του κυρίαρχου παράγοντα και η κατανόηση των μηχανισμών αλληλεπίδρασης που οφείλει η απόδοση της προσρόφησης.

Η αυξημένη προσρόφηση του εντομοκτόνου που σημειώθηκε σε αλατότητα οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι η πλευρική ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ των μορίων λ-Cyhalothrin ήταν καλύτερα ελεγχόμενη. Ως αποτέλεσμα, τα μόρια ήρθαν σε καλύτερη επαφή με την επιφάνεια της άμμου και έτσι διευκολύνθηκε η διεργασία. Πράγματι, οι μοντελοποιημένες καμπύλες στα σχήματα που απεικονίζουν τη συγκέντρωση που προσροφήθηκε στην επιφάνεια του χαλαζία, παρουσιάζουν υψηλότερα νούμερα σε σχέση με εκείνα της μεταβολής των συγκεντρώσεων ή των pH . Ως επακόλουθο, τα μονοσθενή μεταλλικά ιόντα Na^+ και K^+ επηρεάζουν τη προσρόφηση δημιουργώντας νέες θέσεις και καταστέλλουν τις ηλεκτροστατικές απωθήσεις μεταξύ εντομοκτόνου και προσροφητικής επιφάνειας. Τέλος, όπως στη προηγούμενη σειρά πειραμάτων, στη πειραματική διάταξη, όπου εμφανίστηκαν αρνητικές τιμές φορτίου στο ζήτα δυναμικό, είχαμε τον σχηματισμό μεγαλύτερων συσσωματωμάτων. Όντως αξιοσημείωτο μέρος των δεδομένων φορτίου που απορρέουν από την ιοντική ισχύ παρουσιάζονται στον άξονα υπό του μηδενός. Ως αποτέλεσμα, τα σχηματισμένα σωματίδια φέρουν σημαντική αύξηση στις τιμές μεγέθους. Η συμπίεση της διπλής στιβάδας ελαχιστοποίησε την ηλεκτροστατική απώθηση των υλικών και γι' αυτό καταγράφονται έντονα συσσωματώματα. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι τιμές του ζήτα δυναμικού όσο αφορά την ιοντική ισχύ στη 1^η σειρά πειραμάτων, ήταν θετικές, ενώ παρουσία άμμου αρνητικές. Μάλλον υποδεικνύεται ότι η επιφάνεια του χαλαζία ήταν αρνητικά φορτισμένη και λόγω αυτού διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο.

Ακολουθώντας, τα εργαστηριακά πειράματα στήλης χρησιμοποιούνται για τη διερεύνηση της συμπεριφοράς της μεταφοράς και της απορρόφησης μιας συγκεκριμένης ένωσης ή ομάδας

ουσιών. Μπορούν επιπλέον να εξετάσουν πιο συγκεκριμένα ζητήματα, όπως την επίδραση της ροής στη μεταφορά διαλυμένων ουσιών, την επίδραση του εδάφους στην προσρόφηση κι την επίδραση μιας ένωσης με σκοπό την κατακράτηση μιας υδρόφοβης οργανικής χημικής ουσίας. Ύστερα το πέρας των πειραμάτων έγινε αξιολόγηση των ποσοστών ανακτώμενης μάζας από διάφορους συνδυασμούς συγκεντρώσεων, ώστε να ληφθούν δεδομένα για την επίδραση της χαλαζιακής άμμου και της ταχύτητας του νερού των πόρων στη μεταφορά Chitosan και λ-Cyhalothrin σε κορεσμένη υδατική στήλη. Ο συνδυασμός του πολυμερούς και του εντομοκτόνου στις υψηλότερες συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν, πράγματι επιφέρουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Στο Πείραμα όπου το διάλυμα περιείχε 100 mg/L Chitosan και 50 mg/L λ-Cyhalothrin καταγράφηκαν τα μικρότερα ποσοστά ανάκτησης μάζας με 13,2% για το εντομοκτόνο και 8,2% για το πολυμερές. Ακόμη και όταν εξετάστηκαν ξεχωριστά τα δύο υλικά, δεν επιτεύχθηκαν τόσο χαμηλά ποσοστά.

Ανακεφαλαιώνοντας, χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία το προσροφητικό υλικό Chitosan για τη δέσμευση του λ-Cyhalothrin από υδατικό διάλυμα με μεθόδους διαλείποντος έργου και πληρωμένης στήλης με χαλαζιακή άμμο υπό συνθήκες κορεσμού. Η μέθοδος προσφέρει ένα βολικό και οικονομικά αποδοτικό μέσο για την απομάκρυνση των παρασιτοκτόνων από το υπέδαφος και κατά επέκταση από τον υδροφόρο ορίζοντα. Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν, παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με την εφαρμογή του Chitosan ως προσροφητικό μέσο έναντι του τοξικού ρύπου λ-Cyhalothrin. Το εντομοκτόνο παρουσίασε καλή συσχέτιση με το πολυμερές, το οποίο άλλαξε το προφίλ μεταφοράς του στο έδαφος. Συνεπώς, η σύνθεση του λ-Cyhalothrin με το Chitosan παρέχει πολλές υποσχόμενες δυνατότητες για μελλοντική χρήση σε γεωργικές εφαρμογές, μειώνοντας παράλληλα τα προβλήματα περιβαλλοντικής τοξικότητας.

8. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στο μέλλον, θα πρέπει να μελετηθούν περισσότερες πειραματικές μεταβλητές προκειμένου να επεκταθούν οι τρόποι αύξησης των προσροφητικών ιδιοτήτων του Chitosan, όπως για παράδειγμα η μεταβολή της θερμοκρασίας. Επίσης, στις παραμέτρους που ήδη εξετάστηκαν μπορούν να εφαρμοστούν περισσότεροι συνδυασμοί και την κάλυψη ενός ευρύτερου φάσματος τόσο για τα Πειράματα Διαλείποντος Έργου όσο και στα Πειράματα Στήλης.

Είναι αναγκαίο να γίνει μεγαλύτερη πρόοδος όσον αφορά την απελευθέρωση των κολλοειδών στη μεταφορά ρύπων σε μικροσκοπική κλίμακα. Παράμετροι όπως η επιφανειακή υδροφοβικότητα, η ετερογένεια του φορτίου και το πορώδες δομικό δίκτυο που υποδεικνύει την πολυπλοκότητα των πορώδων μέσων μπορούν να δώσουν πολλές κατευθύνσεις για μελλοντική έρευνα. Συγχρόνως, θα πρέπει να γίνουν περισσότερες μελέτες σχετικά με τη μεταφορά τοξικών ουσιών που σχετίζονται με κολλοειδή σε πραγματικές καταστάσεις πεδίου.

Εφόσον το πολυμερές Chitosan είναι ένα οικονομικό και βιώσιμο υλικό, και αποτελεί πιθανή λύση για το διαχωρισμό βαρέων μετάλλων και χρωστικών ουσιών στα λύματα, μπορεί να αποτελέσει εφιαλτήριο για την εισαγωγή εναλλακτικών τρόπων επιλεκτικής προσρόφησης στον τομέα της επεξεργασίας νερού. Οι μελλοντικές εργασίες για την αξιολόγηση της σκοπιμότητας του βιο-απορροφητικού υλικού θα χρειαστεί να εξετάσουν ακόμη τα συστήματα προσροφούμενων συστατικών ως προς τη βιοδιαθεσιμότητα και την τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς.

Οι παραπάνω προτάσεις δεν έχουν ως στόχο τη πληρότητα, παραθέτονται μόνο επιλεγμένες πτυχές που σήμερα θεωρούνται σημαντικές. Οι προκλήσεις αυτές πρέπει να αντιμετωπιστούν επειδή η κινητή μεταφορά κολλοειδών μπορεί να έχει σημαντικό αντίκτυπο στη μηχανική πετρελαίου, όπως στην παραγωγή πετρελαίου, στη γεωχημική μηχανική, όπως στην αστοχία χωμάτων φραγμάτων, στην περιβαλλοντική μηχανική, όπως στη μόλυνση του εδάφους και των υπόγειων υδάτων και τέλος στη χημική μηχανική, όπως στη λειτουργία διήθησης.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abdelbasset, E.H., Lorne, R.A., Hadrami, I.E., and Daayf, F. Chitosan in Plant Protection, *Marine Drugs*, 8, 968-987, 2010.

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

Al-Hajri, S., Mahmood, S.M., Akbari, S., Abdulelah, H., Yekeen, N., and Saraih, N. Experimental investigation and development of correlation for static and dynamic polymer adsorption in porous media, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 189, 106864, 2020.

Ali, M.A., and Baugh, P.J. Sorption–desorption studies of six pyrethroids and mirex on soils using GC/MS-NICI, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 83, 923-933, 2003.

Alireza, J.S., and Morteza, A. (2016). A Review on Chitosan Utilization in Membrane Synthesis, *ChemBioEng Reviews*, 3, 134-158, 2016.

Álvarez-Merino, M.A., López-Ramón, V., and Moreno-Castilla, C. A study of the static and dynamic adsorption of Zn (II) ions on carbon materials from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 335-341, 2005.

Alves, J.A., and Baldo, J.B. The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions, *New Journal of Glass and Ceramics*, 4, 45415,8 p, 2014.

Amweg, E.L., Weston, D.P., and Ureda, N.M. Use and toxicity of pyrethroid pesticides in the Central Valley, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24, 966-972, 2009.

Arias, F.E., Chidichimo, A.B.F., Furia, E., and Straface, S. Study of the adsorption of mercury (II) on lignocellulosic materials under static and dynamic conditions, *Chemosphere*, 180, 11-23, 2017.

Aydin, M., Yano, T., and Kilic, S. Dependence of Zeta Potential and Soil Hydraulic Conductivity on Adsorbed Cation and Aqueous Phase Properties. *Soil Science Society of America Journal*, 68, 450-459, 2004.

Biolli, W.G., Vacondio, B., Alvarenga, N., Seleglim, M.H., and Porto, A.L. Enantioselective biodegradation of the pyrethroid (\pm)-lambda-cyhalothrin by marine-derived fungi, *Chemosphere*, 197, 651-660, 2018.

Breckenridge, C.B., Holden, L., Sturgess, N., Weiner, M., Sheets, L., Sargent, D., Soderlund, D.M., Choi, J.S., Symington, S., Clark, J.M., Burr, S., and Ray, D. Evidence for a separate mechanism of toxicity for the Type I and the Type II pyrethroid insecticides, *NeuroToxicology*, 30, 17-31, 2009.

Casida, J.E. Pyrethrum flowers and pyrethroid insecticides, *Environmental Health Perspectives*, 34, 189-202, 1980.

- Chrysikopoulos, C.V., and Aravantinou, A.F. Virus inactivation in the presence of quartz sand under static and dynamic batch conditions at different temperatures, *Journal of Hazardous Materials*, 233-234, 148-157, 2012.
- Claesson, P.M., and Ninham, B.W. pH-dependent interactions between adsorbed chitosan layers, *American Chemical Society*, 8, 1406-1412, 1992.
- Crognale, S., Russo, C., Petruccioli, M., and D' Annibale, A. Chitosan Production by Fungi: Current State of Knowledge, Future Opportunities and Constraints, *Fermentation*, 8, 76, 2022.
- Cui, B., Feng, L., Pan, Z., Yu, M., Zeng, Z., Sun, C., Zhao, X., Wang, Y., and Cui, H. Evaluation of Stability and Biological Activity of Solid Nanodispersion of Lambda-Cyhalothrin, *Plos One*, 10, 2015.
- Desbrieres, J., and Guibal, E. Chitosan for wastewater treatment, *Polymer International*, 67, 7-14, 2017.
- Dickhout, J.M., Moreno, J., Biesheuvel, P.M., Boels, L., Lammertink, R.G., and De Vos, W.M. Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective, *Journal of Colloid and Interface Science*, 487, 523-534, 2017.
- Divya, K., and Jisha, M.S. Chitosan nanoparticles preparation and applications, *Environmental Chemistry Letters*, 16, 101-112, 2018.
- El-Bann, F.S., Mahfouz, M.E., Leporatti, S., El-Kemary, M., and Hanafy, N.A. Chitosan as a Natural Copolymer with Unique Properties for the Development of Hydrogels, *Applied Sciences*, 9, 2193, 2019.
- Fairooz, N.E., Jwad, Z.A., and Zahra, M. Adsorption Isotherms and Thermodynamic Data for Removal Pesticides from Aqueous Solution on Pomegranate Peel Surface, *American Journal of Applied Chemistry*, 3, 147-152, 2015.
- Farmer, D., Hill, I.R., and Maund, S.J. A comparison of the fate and effects of two pyrethroid insecticides (lambda-cyhalothrin and cypermethrin) in pond mesocosms, *Ecotoxicology*, 4, 219-244, 1995.
- Fatullayeva, S., Tagiyev, D., Zeynalov, N., Mammadova, S., and Aliyeva, E. Recent advances of chitosan-based polymers in biomedical applications and environmental protection, *Journal of Polymer Research*, 29, 259, 2022.
- Fernández-Álvarez, M., Lores, M., Llompart, M., García-Jares, C., and Cela, R. The photochemical behaviour of five household pyrethroid insecticides and a synergist as studied by photo-solid-phase microextraction, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388, 1235-1247, 2007.
- Flannigan, S.A., Tucker, S.B., Key, M.M., Ross, C.E., Fairchild, E.J., Grimes, B.A., and Harrist, R.B. Synthetic pyrethroid insecticides: a dermatological evaluation, *Occupational and Environmental Medicine*, 42, 363-372, 1985.
- Gerstl, Z. Estimation of organic chemical sorption by soils, *Journal of Contaminant Hydrology*, 6, 357-375, 1990.

- Giorio, C., Safer, A., Sánchez-Bayo, F., Tapparo, A., Lentola, A., Girolami, V., Bijleveld van Lexmond, M., and Bonmatin, J.M. An update of the Worldwide Integrated Assessment (WIA) on systemic insecticides. Part 1: new molecules, metabolism, fate, and transport, *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 11716-11748, 2017.
- Green, R.E., and Karickhoff, S.W. Sorption Estimates for Modeling, *Pesticides in the Soil Environment: Processes*, 2, 1990.
- Hammond, K.D., and Conner, M.C.J. Chapter One - Analysis of Catalyst Surface Structure by Physical Sorption, *Advances in Catalysis*, 56, 1-101, 2013.
- He, L.M., Troiano, J., Wang, A., and Goh, K. Environmental Chemistry, Ecotoxicity, and Fate of Lambda-Cyhalothrin, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 195, 71-91, 2008.
- Honarkar, H., and Barikani, M. Applications of biopolymers I: chitosan, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 140, 1403, 2009.
- Ihsanullah, I., Abbas, A., Al-Amer, A.M., Laoui, T., Al-Marri, M.J., Nasser, M.S., Khraisheh, M., and Atieh, M.A. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications, *Separation and Purification Technology*, 157, 141-161, 2016.
- Jada, A., Akbour, A.R., and Douch, J. Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid, *Chemosphere*, 64, 1287-1295, 2006.
- Kabanov, V.L., and Novinyuk, L.V. Chitosan Application in Food Technology: A Review of Recent Advances, *Food Systems of Russian Academy of Sciences*, 3, 2020.
- Katzourakis, V.E., and Chrysikopoulos, C.V. Fitting the transport and attachment of dense biocolloids in one-dimensional porous media: ColloidFit, *Groundwater*, 55, 156–159, 2017.
- Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., and Barceló, D. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact, *Science of The Total Environment*, 458-460, 466-476, 2013.
- Köhne, J.M., Köhne, S., and Simunek, J. A review of model applications for structured soils: b) Pesticide transport, *Journal of Contaminant Hydrology*, 104, 36-60, 2009.
- Kunin, R., and McGarvey, F. Ion Exchange, *American Chemical Society*, 46, 118-125, 1954.
- Lawler, S.P., Dritz, D.A., Christiansen, J.A., and Cornel, A.J. Effects of lambda-cyhalothrin on mosquito larvae and predatory aquatic insects, *Pest Management Science*, 63, 234-240, 2006.
- Lee, D.W., Lim, H., Chong, H.N., and Shim, W.S. Advances in Chitosan Material and its Hybrid Derivatives: A Review, *The Open Biomaterials Journal*, 1, 10-20, 2009.
- Leng, G., Lewalter, L., Röhrig, B., and Idel, H. The influence of individual susceptibility in pyrethroid exposure, *Toxicology Letters*, 107, 123-130, 1999.

- Liang, W., Yu, A., Wang, G., Zheng, F., Hu, P., Jia, J., and Xu, H. A novel water-based chitosan-La pesticide nanocarrier enhancing defense responses in rice (*Oryza sativa* L) growth, *Carbohydrate Polymers*, 199, 437-444, 2018.
- Lin, C.F., Wu, C.H., and Lai, H.T. Dissolved organic matter and arsenic removal with coupled chitosan/UF operation, *Separation and Purification Technology*, 60, 292-298, 2008.
- Lopez, F.A., Merce, A.L.R., Alguacil, F.J., and Lopez-Delgado, A. A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, 633-639, 2008.
- Ma, X., Benson, C.H, McKenzie, D., Aiken, J.M., and Pedersen, J.A. Adsorption of Pathogenic Prion Protein to Quartz Sand, *American Chemical Society*, 41, 2324-2330, 2007.
- Margni, M., Rossier, D., Crettaz, P., and Jolliet, O. Life cycle impact assessment of pesticides on human health and ecosystems, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 93, 379-392, 2002.
- Morreto, A. Indoor spraying with the pyrethroid insecticide lambda-cyhalothrin: effects on spraymen and inhabitants of sprayed houses, *Bull World Health Organ*, 69, 591-594, 1991.
- Motomura, H., and Narahashi, T. Interaction of Tetramethrin and Deltamethrin at the Single Sodium Channel in Rat Hippocampal Neurons, *NeuroToxicology*, 22, 329-339, 2001.
- Mudasir, A., Shakeel, A., Babu, L.S., and Saiqa, I. Absorption of heavy metal ions: Role of Chitosan and Cellulose for water treatment, *International Journal of Pharmacognosy*, 2, 280-289, 2015.
- Mueller-Beilschmidt, D. Toxicology and Environmental Fate of Synthetic Pyrethroids, *Journal of Pesticide Reform*, 10, 32-37, 1990.
- Naravaneni, R., and Jamil, K. Evaluation of cytogenetic effects of lambda-cyhalothrin on human lymphocytes, *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*, 19, 304-310, 2005.
- Ngo, M.A., O'Malley, M., and Maibach, H.I. Percutaneous absorption and exposure assessment of pesticides, *Journal of Applied Toxicology*, 30, 91-114, 2009.
- Olivera, S., Muralidhara, H.B., Venkatesh, K., Guna, V.K., Gopalakrishna, K., and Kumar, J.K. Potential applications of cellulose and chitosan nanoparticles/composites in wastewater treatment: A review, *Carbohydrate Polymers*, 153, 600-618, 2016.
- Otalvaro, J.O., Avena, M., and Brigante, M. Adsorption of organic pollutants by amine functionalized mesoporous silica in aqueous solution. Effects of pH, ionic strength and some consequences of APTES stability, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103325, 2019.
- Oudou, H.C., Alonso, R.M., and Hansen, B. Voltammetric behaviour of the synthetic pyrethroid lambda-cyhalothrin and its determination in soil and well water, *Analytica Chimica Acta*, 523, 69-74, 2004.
- Oudou, H.C., and Hansen, B. Sorption of lambda-cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin and fenvalerate to quartz, corundum, kaolinite and montmorillonite, *Chemosphere*, 49, 1285-1294, 2002.

- Oyanedel-Craver, V.A., and Smith, J.A. Sustainable Colloidal-Silver-Impregnated Ceramic Filter for Point-of-Use Water Treatment, *American Chemical Society*, 42, 927-933, 2008.
- Pal, P., Pal, A., Nakashima, K., and Yadav, B.K. Applications of chitosan in environmental remediation: A review, *Chemosphere*, 266, 2021.
- Pandey, A.R., Singh, U.S., and Bhavsar, M.S. Chitosan: Application in tissue engineering and skin grafting, *Journal of Polymer Research*, 24, 125, 2017.
- Peng, Y., Xiao, D., Yu, G., Feng, Y., Li, J., Zhao, X., Tang, Y., Wang, L., and Zhang, Q. Effect of an eco-friendly o/w emulsion stabilized with amphiphilic sodium alginate derivatives on lambda-cyhalothrin adsorption-desorption on natural soil minerals, *Journal of Environmental Sciences*, 78, 230-238, 2019.
- Plazinski, W., Dziuba, J., and Rudzinski, W. Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity, *Adsorption*, 19, 1055-1064, 2013.
- Qin, H., Zhang, H., Li, L., Zhou, X., Li, J., and Kan, C. Preparation and properties of lambda-cyhalothrin/polyurethane drug-loaded nanoemulsions, *Royal Society of Chemistry*, 7, 52684-52693, 2017.
- Ramchandra, A.M., Chacko, B., and Victor, P.J. Pyrethroid Poisoning, *Indian J. Crit Care Med*, 23, 267-271, 2019.
- Rathod, A., and Garg, R.K. Chlorpyrifos poisoning and its implications in human fatal cases: A forensic perspective with reference to Indian scenario, *Journal of Forensic and Legal Medicine*, 47, 29-34, 2017.
- Ray, D.E., and Fry, J.R. A reassessment of the neurotoxicity of pyrethroid insecticides, *Pharmacology & Therapeutics*, 111, 174-193, 2006.
- Saguya, I.S., Marabi, A., and Wallach, R. New approach to model rehydration of dry food particulates utilizing principles of liquid transport in porous media, *Trends in Food Science & Technology*, 16, 495-506, 2005.
- Sen, T.K., and Khilar, K.C. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media, *Advances in Colloid and Interface Science*, 119, 71-96, 2006.
- Senoro, D.B., Maravillas, S.L., Ghafari, N., Rivera, C.C., Quiambao, E.C., and Lorenzo, M.C.M. Modeling of the residue transport of lambda cyhalothrin, cypermethrin, malathion and endosulfan in three different environmental compartments in the Philippines, *Sustainable Environment Research*, 26, 168-176, 2016.
- Sheth, Y., Dharaskar, S., Khalid, M., and Sonawane, S. An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent: A review, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 43, 2021.
- Soderlund, D.M., Clark, J.M., Sheets, L.P., Mullin, L.S., Piccirillo, V.J., Sargent, D., Stevens, J.T., and Weine, M.L. Mechanisms of pyrethroid neurotoxicity: implications for cumulative risk assessment, *Toxicology*, 171, 3-59, 2002.

Stefanarou, A.S., and Chrysikopoulos, C.V. Interaction of Titanium Dioxide with Formaldehyde in the Presence of Quartz Sand under Static and Dynamic Conditions, *Water*, 13, 1420, 2021.

Strawn, D.G. Sorption Mechanisms of Chemicals in Soils, *Soil Systems*, 5, 13, 2021.

Syngouna, V.I., and Chrysikopoulos, C.V. Interaction between Viruses and Clays in Static and Dynamic Batch Systems, *Environmental Science and Technology*, 44, 4539-4544, 2010.

Syngouna, V.I., and Chrysikopoulos, C.V. Transport of biocolloids in water saturated columns packed with sand: Effect of grain size and pore water velocity, *Journal of Contaminant Hydrology*, 126, 301-314, 2011.

Upadhyay, U., Sreedhar, I., Singh, S.A., Patel, C.M., and Anitha, K.L. Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents, *Carbohydrate Polymers*, 251, 2021.

Vijverberg, H.P.M., and Bercken, J.V. Neurotoxicological Effects and the Mode of Action of Pyrethroid Insecticides, *Critical Reviews in Toxicology*, 21, 105-126, 2008.

Voice, T.C., and Weber, W.J.J. Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids—I. Theory and background, *Water Research*, 17, 1433-1441, 1983.

Wang, D. Determination and Microbial Degradation of Lambda-Cyhalothrin, *Advanced Materials Research*, 343-344, 430-437, 2011.

Wang, J., and Guo, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156, 2020.

Wanjuan, T., Cunxin, W., and Donghua, C. Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan, *Polymer Degradation and Stability*, 87, 389-394, 2005.

Weber, W.J.J., McGinley, P.M., and Katz, L.E. Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport, *Water Research*, 25, 499-528, 1991.

Wong, Y.C., Szeto, Y.S., Cheung, W.H., and McKay, G. Pseudo-first-order kinetic studies of the sorption of acid dyes onto chitosan, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 1633-1645, 2004.

Xia, W., Liu, P., Zhang, J., and Chen, J. Biological activities of chitosan and chitooligosaccharides, *Food Hydrocolloids*, 25, 170-179, 2011.

Xie, J., Wang, P., Liu, J., Lv, X., Jiang, D., and Sun, C. Photodegradation of lambda-cyhalothrin and cypermethrin in aqueous solution as affected by humic acid and/or copper: Intermediates and degradation pathways, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30, 2240-2448, 2011.

Xu, C., Wang, J., Liu, W., Sheng, G.D., Tu, Y., and Ma, Y. Separation and aquatic toxicity of enantiomers of the pyrethroid insecticide lambda-cyhalothrin, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27, 174-181, 2009.

Xu, X., He, J., Li, Y., Fang, Z., and Xu, S. Adsorption and Transport of Ciprofloxacin in Quartz Sand at Different pH and Ionic Strength, *Open Journal of Soil Science*, 4, 1-9, 2014.

Yang, R., Li, H., Huang, M., Yang, H., and Li, A. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment, *Water Research*, 95, 59-89, 2016.

Yang, W., Gan, J., Hunter, W., and Spurlock, F. Effect of suspended solids on bioavailability of pyrethroid insecticides, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25, 1585-1591, 2009.

Yaron, B. General principles of pesticide movement to groundwater, *Agriculture Ecosystems & Environment*, 26, 275-297, 1989.

Yong, S.K., Shrivastava, M., Srivastava, P., Kunhikrishnan, A., and Bolan, N. Environmental Applications of Chitosan and Its Derivatives, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 233, 1-43, 2014.

Zeng, L., Qin, C., Wang, L., and Li, W. Volatile compounds formed from the pyrolysis of chitosan, *Carbohydrate Polymers*, 83, 1553-1557, 2011.

Zhuang, J., and Jin, Y. Virus retention and transport through Al-oxide coated sand columns: effects of ionic strength and composition, *Journal of Contaminant Hydrology*, 60, 193-209, 2003.

Χρυσικόπουλος Β. Κωνσταντίνος. Φαινόμενα μεταφοράς στο υπέδαφος και σε περιβαλλοντικά συστήματα, *Εκδόσεις Τζιόλα*, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 2020.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

<https://www.sigmaaldrich.com/GR/el/sds/aldrich/448877>

<https://www.syngenta.gr/sites/g/files/zhq446/f/media/2021/07/12/etiketa-karate-zeon-10cs.pdf?token=1626070451>

<https://strouboulis.gr/chalaziaka/chalaziaki-amos-xaliki-nero/>

<https://www.wavemetrics.net/doc/igorman/I-01%20Intro.pdf>

https://www.researchgate.net/profile/Vasileios-Katzourakis/publication/336956187_ColloidFit_A_multipurpose_fitting_software_for_colloid_fate_and_transport_phenomena_in_porous_media_User_Manual_v131/links/5dbc4471299bf1a47b0a24c0/ColloidFit-A-multipurpose-fitting-software-for-colloid-fate-and-transport-phenomena-in-porous-media-User-Manual-v131.pdf