



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΚΡΗΤΗΣ**

**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

Σχολή Χημικών Μηχανικών και

Μηχανικών Περιβάλλοντος

**Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος**

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ CHITOSAN ΠΑΡΟΥΣΙΑ  
ΤΟΥ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟΥ SPINOSAD ΣΕ ΠΟΡΩΔΗ ΜΕΣΑ ΥΠΟ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ  
ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΗΣ  
ΓΕΩΡΓΙΑΣ-ΗΡΩΣ ΓΟΥΤΟΥΛΗ**

*ΧΑΝΙΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ, 2023*

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

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΑΣ-ΗΡΩΣ ΓΟΥΤΟΥΛΗ

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)

ΜΑΛΑΝΔΡΑΚΗΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ

ΚΑΡΑΤΖΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, με τίτλο "Μελέτη της συμμεταφοράς του πολυμερούς Chitosan παρουσία του εντομοκτόνου Spinosad 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 2022-2023, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, κ. Κωνσταντίνου Β. Χρυσικόπουλου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους συνέβαλαν στην εκπώνηση της διπλωματικής μου εργασίας και πιο συγκεκριμένα :

- Αρχικά και πάνω από όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Καθηγητή Κωνσταντίνο Β. Χρυσικόπουλο για την επιστημονική του καθοδήγηση και τη διαρκή επίβλεψή του από την αρχή έως το τέλος της εργασίας. Σας είμαι ευγνώμων για όλα.
- Ιδιαίτερες ευχαριστίες στην υπεύθυνη του εργαστηρίου Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος (Tuceel) κ.Σαρόικα Ροίκα Ευαγγελία και τον κύριο Αναστάσιο Μαλανδράκη, ΕΔΙΠ του τμήματος ΧΗΜΗΠΕΡ, για την άριστη καθοδήγηση και συνεργασία.
- Τον Διδάκτορα του τμήματος Πολιτικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών κ. Βασίλειο Κατζουράκη, για τη βοήθεια που μου προσέφερε στην κατανόηση και χρήση του λογισμικού ColloidFit.
- Τον Κωνσταντίνο, για τη διαρκή ψυχολογική υποστήριξη και φροντίδα.
- Τις φίλες μου Ζωή Φιλοκώστα, Αθηνά Νικολάου, Αλεξάνδρα Φαναράκη, Κωνσταντίνα Καψάλη και Αλεξία Ζαβού για τις υπέροχες στιγμές που έχουμε περάσει μαζί και θα συνεχίσουμε για πολύ ακόμα και για τη συνεχή στήριξή τους.
- Τέλος, οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στους γονείς μου, Βάνια και Χριστόφορο, για τις αξίες που μου έδωσαν και την διαρκή ώθησή και στήριξή τους για να καταφέρω ότι έχω στο μυαλό μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Διαχρονικά οι επιπτώσεις στο περιβάλλον από την ανθρώπινη παρέμβαση προκάλεσαν φλέγοντα προβλήματα που απασχόλησαν την επιστημονική κοινότητα. Η αξιοποίηση της επιστημονικής σοφίας σε συνδυασμό με τη σύγχρονη τεχνολογία οδήγησαν στην υιοθέτηση νέων μεθόδων αντιμετώπισης της ρύπανσης, ιδιαίτερα στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα από αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Όμως ένα νέο πρόβλημα, το οποίο οξύνθηκε τα τελευταία χρόνια, έρχεται να προστεθεί στα ήδη συσσωρευμένα περιβαλλοντικά προβλήματα. Η λειψυδρία. Κρίνεται επομένως επιτακτική η ανάγκη, η επιστήμη να επικεντρωθεί στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων προκειμένου αυτά να καταστούν δυνατά να εμπλουτίσουν τον υδροφόρο ορίζοντα με στόχο την ενίσχυση του υδατικού ισοζυγίου.

Τα φυτοφάρμακα, με διευρυμένη και πολλές φορές αλόγιστη χρήση τους στις αγροτικές καλλιέργειες, οδηγούνται στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα και τα ρυπαίνουν. Η έρευνα και η μελέτη των ευρημάτων με σκοπό την αντιμετώπιση της ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα από τα φυτοφάρμακα αποτελεί μια από τις προτεραιότητες στην αντιμετώπιση της ρύπανσης των υδάτων. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εξυγίανση των υδάτων από τους ρύπους των φυτοφαρμάκων είναι η προσρόφηση.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η εφαρμογή του πολυμερούς Chitosan και η αλληλεπίδρασή του με το εντομοκτόνο Spinosad, η χρήση του οποίου είναι ευρεία στις αγροτικές καλλιέργειες. Οι παράγοντες που οδήγησαν στην επιλογή του Chitosan είναι η διευρυμένη χρήση του, τα φυσικοχημικά του χαρακτηριστικά, η ικανότητα προσρόφησης, η αποτελεσματικότητα και το προσιτό κόστος. Το εντομοκτόνο Spinosad επιλέχθηκε εξαιτίας των διευρυμένων εφαρμογών του στη γεωργία, αφού χρησιμοποιείται στην αντιμετώπιση πολλών επιβλαβών εντόμων (καρπόκαψα, ψύλλα, πράσινο σκουλήκι, ευδεμίδα κ.α.). Μέσω της διαδικασίας της προσρόφησης μελετάται η συρρίκνωση ή η απαλοιφή των τοξικών ρύπων από το περιβάλλον, εδαφικό και υδατικό, με σκοπό τα ύδατα να διατεθούν στον υδροφόρο ορίζοντα καθαρά, επεξεργασμένα και ασφαλή.

Αρχικά, μελετήθηκε η αλληλεπίδραση του Chitosan και του Spinosad μέσα από τρεις σειρές πειραμάτων. Στις δύο πρώτες σειρές μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του πολυμερούς ως προς το φυτοφάρμακο μέσω της εκτέλεσης πειραμάτων διαλείποντος έργου (Batch) σε στατικές και δυναμικές. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο σειρές είναι η παρουσία της χαλαζιακής άμμου στη δεύτερη σειρά, η οποία ως το πιο κοινό ορυκτό της επιφάνειας της γης χρησιμοποιήθηκε ως προσομοιωτής του εδάφους. Μελετήθηκε ένα εύρος παραμέτρων που περιελάμβανε τρεις τιμές συγκεντρώσεων του Spinosad (100 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L), τρεις τιμές pH (7, 9, 4) και τρεις τιμές ιοντικής ισχύος (1mM, 50mM, 100mM). Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με χρήση vials σε θερμοκρασία 25°C διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση του Chitosan. Στην τρίτη σειρά πειραμάτων, μελετήθηκε η μεταφορά του Chitosan και του Spinosad μέσα από στήλη με άμμο και κορεσμένη με νερό καθώς και η επίδραση της άμμου στη διεργασία της προσρόφησης. Μελετήθηκε τόσο η συμμεταφορά των δύο ενώσεων μαζί όσο και κάθε μιας ξεχωριστά.

Η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων έγινε με χρήση του προγράμματος ColloidFit, όπου τα αποτελέσματα προσομοιάστηκαν σε μεγάλο βαθμό μέσω κινητικής ψευδοδεύτερης τάξης, γεγονός που αποδεικνύει ότι στα πειράματα υπερίσχυσε το φαινόμενο της χημικής ρόφησης (χημειορρόφηση).

## ABSTRACT

Throughout time, the effects on the environment from human intervention have been a major concern for the scientific community. The use of scientific wisdom combined with modern technology has led to the adoption of new methods of dealing with pollution, particularly in surface and groundwater from urban and industrial waste. However, a new problem, which has become more acute in recent years, is adding to the already accumulated environmental problems. Dehydration. It is therefore imperative that science should focus on the treatment of waste water in order to enable it to enrich the aquifer, with the aim of improving the water balance.

Pesticides, with their widespread and often indiscriminate use in agricultural crops, are discharged into surface and groundwater and pollute it. Research and study of the findings in order to address the pollution of the aquifer by pesticides is one of the priorities in addressing water pollution. The method used to clean up water from pesticide pollutants is adsorption.

In this paper, the application of the polymer Chitosan and its interaction with the insecticide Spinosad, whose use is widespread in agricultural crops, is studied. The factors that led to the choice of Chitosan are its extended use, its physicochemical characteristics, adsorption capacity, efficacy and affordability. The insecticide Spinosad was chosen because of its extended applications in agriculture, since it is used in the control of many insect pests (fruit fly, flea beetle, green worm, needleworm, etc.). The adsorption process is used to reduce or remove toxic pollutants from the soil and water environment, so that the water is clean, treated and safe for the aquifer.

First, the interaction of Chitosan and Spinosad was studied through three series of experiments. In the first two series, the adsorptive capacity of the polymer towards the pesticide was studied by performing intermittent work (batch) experiments in static and dynamic. The difference between the two series is the presence of quartz sand in the second series, which as the most common mineral of the earth's surface was used as a soil simulator. A range of parameters was studied including three Spinosad concentration values (100 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L), three pH values (7, 9, 4) and three ionic strength values (1mM, 50mM, 100mM). All experiments were performed using vials at 25°C while keeping the concentration of Chitosan constant. In the third set of experiments, the transport of Chitosan and Spinosad through a sand column saturated with water and the effect of sand on the adsorption process were studied. The participation of the two compounds together and each of them separately were both studied.

The experimental results were processed using the ColloidFit program, where the results were simulated to a large extent by means of pseudo-second order kinetics, which proves that chemical sorption (chemisorption) predominated in the experiments.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	4
ABSTRACT.....	5
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	15
2. CHITOSAN.....	17
2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ CHITOSAN.....	17
2.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ CHITOSAN.....	18
2.3 ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΟΥ CHITOSAN .....	20
2.3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH.....	20
2.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ.....	21
2.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ CHITOSAN.....	22
3. SPINOSAD.....	26
3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ SPINOSAD.....	27
3.2 ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ SPINOSAD.....	28
3.3 ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ.....	29
3.4 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑ.....	30
3.5 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ SPINOSAD ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	30
4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	32
4.1 ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΙΔΗ.....	32
4.1.1 ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ.....	32
4.1.2 ΧΗΜΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ.....	33
4.1.3 ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ.....	33
4.2 ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	33
4.2.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΨΕΥΔΟ-ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ.....	34
4.2.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ.....	34
5. ΛΟΓΙΣΜΙΚΑ.....	35
5.1 COLLOIDFIT.....	35
5.2 IGOR PRO.....	35
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	36
6.1 ΥΛΙΚΑ.....	36
6.1.1 ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ CHITOSAN.....	36

6.1.2	ENTOMOKTONO SPINOSAD.....	36
6.1.3	ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟΣ (QUARTZ SAND).....	36
6.2	ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ.....	37
6.2.1	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΜΜΟΥ.....	37
6.2.2	ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ VIALS ΚΑΙ ΣΤΗΛΗΣ.....	37
6.2.3	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ CHITOSAN.....	38
6.2.4	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ SPINOSAD.....	38
6.2.5	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH).....	38
6.2.6	ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH).....	39
6.2.7	ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ.....	40
6.2.8	ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ.....	40
6.3	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH) CHITOSAN ΚΑΙ SPINOSAD.....	42
6.4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH) CHITOSAN, SPINOSAD ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ.....	43
6.5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ CHITOSAN ΚΑΙ SPINOSAD.....	43
6.6	ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	44
6.6.1	ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ CHITOSAN.....	44
6.6.2	ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ SPINOSAD.....	45
6.6.3	ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ BATCH CHITOSAN ΚΑΙ SPINOSAD.....	46
6.6.4	ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ BATCH CHITOSAN, SPINOSAD ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ.....	47
6.6.5	ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ.....	48
7.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	50
7.1	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH).....	50
7.1.1	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH) CHITOSAN ΚΑΙ SPINOSAD.....	50
i.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ BATCH CHITOSAN ΚΑΙ SPINOSAD.....	50
ii.	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ SPINOSAD .....	54
iii.	ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ SPINOSAD.....	58

7.1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH) CHITOSAN, SPINOSAD ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ.....	63
i. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ BATCH CHITOSAN,SPINOSAD ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ.....	63
ii. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ SPINOSAD ΣΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ.....	68
iii. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ SPINOSAD ΣΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ.....	72
7.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ.....	77
i. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ.....	77
ii. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ.....	80
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	83
9. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	84
10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	85



## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 2.1 : Καμπύλες TG και DTG του Chitosan [Dotto et al.,2011] .....	21
Διάγραμμα 2.2: Επιστημονικές Δημοσιεύσεις για τη χρήση χιτοζάνης στη γεωργία και την ρύπανση των καλλιεργήσιμων εκτάσεων τη δεκαετία 2010-2020 [Yahya et al., 2021].....	23
Διάγραμμα 2.3 : Αριθμός Εφαρμογών της χιτοζάνης στον τομέα των τροφίμων τα τελευταία 73 χρόνια [Venkatesan ....et al., 2017].....	25
Διάγραμμα 6.1: Καμπύλη Βαθμονόμησης Chitosan.....	45
Διάγραμμα 6.2: Καμπύλη Βαθμονόμησης Spinosad.....	46
Διάγραμμα 7.1 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad συναρτήσει του χρόνου στα στατικά πειράματα 1.α, 1.β, 1.γ για συγκεντρώσεις 100 mg/L, 50 mg/L και 25 mg/L.....	55
Διάγραμμα 7.2 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad συναρτήσει του χρόνου στα δυναμικά πειράματα 1.α, 1.β, 1.γ για συγκεντρώσεις 100 mg/L, 50 mg/L και 25 mg/L.....	55
Διάγραμμα 7.3 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad συναρτήσει του χρόνου στα στατικά πειράματα 2.α, 2.β, 2.γ για pH 7, 9 και 4.....	56
Διάγραμμα 7.4 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad συναρτήσει του χρόνου στα δυναμικά πειράματα 2.α, 2.β, 2.γ για pH 7, 9 και 4.....	56
Διάγραμμα 7.5 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad συναρτήσει του χρόνου στα στατικά πειράματα 3.α, 3.β, 3.γ για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.....	57
Διάγραμμα 7.6 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad συναρτήσει του χρόνου στα δυναμικά πειράματα 3.α, 3.β, 3.γ για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.....	57
Διάγραμμα 7.7 : Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Spinosad για συγκεντρώσεις 100 mg/L, 50 mg/L και 25 mg/L, σταθερή συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L και θερμοκρασία 25°C. Με σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα ενώ με καμπύλη τα αποτελέσματα του μοντέλου προσομοίωσης.....	60
Διάγραμμα 7.8 : Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Spinosad για pH 7, 9, 4, σταθερή συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L και θερμοκρασία 25°C. Με σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα ενώ με καμπύλη τα αποτελέσματα του μοντέλου προσομοίωσης.....	61
Διάγραμμα 7.9 : Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Spinosad για Is 1mM, 50mM,100mM, σταθερή συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L και θερμοκρασία 25°C. Με σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα ενώ με καμπύλη τα αποτελέσματα του μοντέλου προσομοίωσης.....	62

Διάγραμμα 7.10 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου στα στατικά πειράματα 4.α, 4.β, 4.γ για συγκεντρώσεις 100 mg/L, 50 mg/L και 25 mg/L.....	68
Διάγραμμα 7.11 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου στα δυναμικά πειράματα 4.α, 4.β, 4.γ για συγκεντρώσεις 100 mg/L, 50 mg/L και 25 mg/L.....	69
Διάγραμμα 7.12 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου στα στατικά πειράματα 5.α, 5.β, 5.γ για pH 7, 9 και 4.....	69
Διάγραμμα 7.13 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου στα δυναμικά πειράματα 5.α, 5.β, 5.γ για pH 7, 9 και 4.....	70
Διάγραμμα 7.14 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου στα στατικά πειράματα 6.α, 6.β, 6.γ για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.....	70
Διάγραμμα 7.15 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου στα δυναμικά πειράματα 6.α, 6.β, 6.γ για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.....	71
Διάγραμμα 7.16 : Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Spinosad για συγκεντρώσεις 100 mg/L, 50 mg/L και 25 mg/L, σταθερή συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L, παρουσία χαλαζιακής άμμου και θερμοκρασία 25°C. Με σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα ενώ με καμπύλη τα αποτελέσματα του μοντέλου προσομοίωσης.....	74
Διάγραμμα 7.17 : Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Spinosad για pH 7, 9, 4, σταθερή συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L, παρουσία χαλαζιακής άμμου και θερμοκρασία 25°C. Με σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα ενώ με καμπύλη τα αποτελέσματα του μοντέλου προσομοίωσης.....	75
Διάγραμμα 7.18 : Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Spinosad για Is 1mM, 50mM, 100mM, σταθερή συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L, παρουσία χαλαζιακής άμμου και θερμοκρασία 25°C. Με σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα ενώ με καμπύλη τα αποτελέσματα του μοντέλου προσομοίωσης.....	76
Διάγραμμα 7.19: Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς των πειραματικών αποτελεσμάτων (ρόμβοι) και των μοντελοποιημένων (καμπύλη) με Chitosan 100 mg/L, pH 7 και Spinosad 25 mg/L (Chitosan).....	80
Διάγραμμα 7.20: Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς των πειραματικών αποτελεσμάτων (ρόμβοι) και των μοντελοποιημένων (καμπύλη) με Chitosan 100 mg/L, pH 7 και Spinosad 25 mg/L (Spinosad).....	81
Διάγραμμα 7.21: Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς των πειραματικών αποτελεσμάτων (ρόμβοι) και των μοντελοποιημένων (καμπύλη) με Chitosan 50 mg/L pH 7.....	81

Διάγραμμα 7.22: Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς των πειραματικών αποτελεσμάτων (ρόμβοι) και των μοντελοποιημένων (καμπύλη) με Spinosad 12,5 mg/L.....	82
---	----

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1 : Χημική Δομή χιτίνης και Chitosan [Bouroumand et al., 2021].....	18
Εικόνα 2.2 : Δραστικές Ομάδες Χιτοζάνης [Παπακωνσταντίνου, 2018].....	19
Εικόνα 2.3 : Μοριακή Δομή χιτοζάνης στο μικροσκόπιο σε χαμηλό και υψηλό pH [Xu et al., 2017].....	20
Εικόνα 2.4 : Διάγραμμα ροής της παραγωγής μονομερών και πολυμερών παραγώγων χιτοζάνης [Fereidoon et al., 1999].....	24
Εικόνα 3.1 : Απεικόνιση του Saccharopolyspora Spinosa σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο [Williams et al., 2021].....	27
Εικόνα 3.2 : Χημική Δομή Spinosad [Islam, 2015].....	28
Εικόνα 3.3 : Μηχανισμός Δράσης Spinosad [Govind et al., 2022].....	29
Εικόνα 4.1 : Σχηματική Απεικόνιση της φυσικής προσρόφησης (α), της χημικής προσρόφησης (β) και την ανταλλαγής ιόντων (γ) [Χρυσικόπουλος, 2020].....	32
Εικόνα 6.1 : Πειραματική Διάταξη Πειραμάτων Διαλείποντος Έργου (Batch).....	40
Εικόνα 6.2 : Πειραματική Διάταξη Κορεσμού της Στήλης.....	41
Εικόνα 6.3 : Διάταξη πειραμάτων στήλης.....	42

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1 : Τιμές δείκτη τοξικότητας $LD_{50}$ σε διάφορους οργανισμούς [Schoonover et Larson, 1995].....	30
Πίνακας 6.1 : Πειράματα διαλείποντος έργου (Batch) Chitosan και Spinosad.....	42
Πίνακας 6.2 : Πειράματα διαλείποντος έργου (Batch) Chitosan, Spinosad και χαλαζιακής άμμου.....	43
Πίνακας 6.3 : Πειράματα στήλης Chitosan και Spinosad.....	44
Πίνακας 6.4 : Πειρατικά δεδομένα απορρόφησης Chitosan για την καμπύλη βαθμονόμησης.....	44
Πίνακας 6.5 : Πειρατικά δεδομένα απορρόφησης Spinosad για την καμπύλη βαθμονόμησης.....	45
Πίνακας 6.6 : Παράμετροι Στήλης.....	48
Πίνακας 6.7 : Παράμετροι Κόκκων.....	49
Πίνακας 7.1 : Αποτελέσματα Πειράματος 1.α.....	50
Πίνακας 7.2 : Αποτελέσματα Πειράματος 1.β.....	50
Πίνακας 7.3 : Αποτελέσματα Πειράματος 1.γ.....	51
Πίνακας 7.4 : Αποτελέσματα Πειράματος 2.α.....	51
Πίνακας 7.5 : Αποτελέσματα Πειράματος 2.β.....	52
Πίνακας 7.6 : Αποτελέσματα Πειράματος 2.γ.....	52
Πίνακας 7.7 : Αποτελέσματα Πειράματος 3.α.....	53
Πίνακας 7.8 : Αποτελέσματα Πειράματος 3.β.....	53
Πίνακας 7.9 : Αποτελέσματα Πειράματος 3.γ.....	54
Πίνακας 7.10 : Παράμετροι Προσομοίωσης $K_{p2}$ και $C_{eq}^*$ για τα πειράματα διαφορετικών συγκεντρώσεων Spinosad (1.α, 1.β, 1.γ).....	58
Πίνακας 7.11 : Παράμετροι Προσομοίωσης $K_{p2}$ και $C_{eq}^*$ για τα πειράματα διαφορετικών τιμών pH (2.α, 2.β, 2.γ).....	59
Πίνακας 7.12 : Παράμετροι Προσομοίωσης $K_{p2}$ και $C_{eq}^*$ για τα πειράματα διαφορετικών τιμών ιοντικής ισχύος (3.α, 3.β, 3.γ).....	59
Πίνακας 7.13 : Αποτελέσματα Πειράματος 4.α.....	63
Πίνακας 7.14 : Αποτελέσματα Πειράματος 4.β.....	64

Πίνακας 7.15 : Αποτελέσματα Πειράματος 4.γ.....	64
Πίνακας 7.16 : Αποτελέσματα Πειράματος 5.α.....	65
Πίνακας 7.17 : Αποτελέσματα Πειράματος 5.β.....	65
Πίνακας 7.18 : Αποτελέσματα Πειράματος 5.γ.....	66
Πίνακας 7.19 : Αποτελέσματα Πειράματος 6.α.....	66
Πίνακας 7.20 : Αποτελέσματα Πειράματος 6.β.....	67
Πίνακας 7.21 : Αποτελέσματα Πειράματος 6.γ.....	67
Πίνακας 7.22 : Παράμετροι Προσομοίωσης $K_{p2}$ και $C_{eq}^*$ για τα πειράματα διαφορετικών συγκεντρώσεων Spinosad (4.α, 4.β, 4.γ) παρουσία χαλαζιακής άμμου.....	72
Πίνακας 7.23 : Παράμετροι Προσομοίωσης $K_{p2}$ και $C_{eq}^*$ για τα πειράματα διαφορετικών τιμών pH (5.α, 5.β, 5.γ) παρουσία χαλαζιακής άμμου.....	72
Πίνακας 7.24 : Παράμετροι Προσομοίωσης $K_{p2}$ και $C_{eq}^*$ για τα πειράματα διαφορετικών τιμών ιοντικής ισχύος (6.α, 6.β, 6.γ) παρουσία χαλαζιακής άμμου.....	73
Πίνακας 7.25 : Αποτελέσματα Πειράματος 1 Στήλης.....	77
Πίνακας 7.26 : Αποτελέσματα Πειράματος 2 Στήλης.....	78
Πίνακας 7.27 : Αποτελέσματα Πειράματος 3 Στήλης.....	79
Πίνακας 7.28 : Τιμές Παραμέτρων Μεταφοράς Στήλης.....	82

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ίσως ένα από τα πιο οξυμένα προβλήματα των σύγχρονων κοινωνιών όπως αυτό καταγράφεται τόσο στο δυτικό κόσμο όσο και στις αναπτυσσόμενες και λιγότερο ανεπτυγμένες χώρες είναι η ρύπανση του περιβάλλοντος και στην αιχμή του δόρατος του προβλήματος η ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Τα ανεπεξέργαστα ή πλημελώς επεξεργασμένα αστικά ή βιομηχανικά απόβλητα και η εναπόθεσή τους στον υδροφόρο ορίζοντα (ρυάκια, ποτάμια, κανάλια, λίμνες κλπ) επιφέρουν καταστροφικές και σε αρκετές περιπτώσεις ανεπανόρθωτες βλάβες στο περιβάλλον. Η εντατική εκμετάλλευση των υδατικών πόρων που χρησιμοποιούνται από τα αγροτικά οικοσυστήματα έχουν αντίκτυπο όχι μόνο στην υγεία των ανθρώπων αλλά δύναται να δημιουργήσει μη αναστρέψιμες καταστροφές σε ολόκληρη την οικολογία. Διότι η αύξηση των συγκεντρώσεων τόσο σε οργανικό φορτίο όσο και σε παθογόνους μικροοργανισμούς συνεπάγεται διείσδυσή τους τόσο στους επιφανειακούς όσο και στους υπόγειους αποδέκτες. Συνεπώς η συνεχόμενη και αλόγιστη χρήση προϊόντων φυτοπροστασίας, λιπασμάτων και απορρυπαντικών, τα οποία η γεωργία απαιτεί, δημιουργούν το κατάλληλο υπόστρωμα για την συγκέντρωση σύνθετων ενώσεων, οργανικών και ανόργανων, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση των υδατικών πόρων.

Η μείωση των αποθεμάτων νερού και η παρατεταμένη ανομβρία σε συνδυασμό με την αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού αλλά και τη διεύρυνση των χρήσεων του έχουν δημιουργήσει ίσως το μεγαλύτερο πρόβλημα των ημερών, το οποίο τείνει να μεταβληθεί σε κρίση. Όλα τα παραπάνω μαζί με την έλλειψη πολιτικών ανακύκλωσης τα προηγούμενα χρόνια και επανεμπλουτισμού του υδροφόρου ορίζοντα συνέβαλαν στη διαμόρφωση των σημερινών αρνητικών δεδομένων. Μόνη λύση κρίνεται η εφαρμογή πολιτικών εξοικονόμησης αλλά και επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων υδάτων μέσω εκτεταμένων εφαρμογών κυκλικής οικονομίας.

Η επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υδάτων αποτελεί σήμερα την ουσιαστικότερη απάντηση στην ανάγκη εμπλουτισμού του υδροφόρου ορίζοντα. Πρέπει απαραίτητα να εγκαταληφθούν οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας και η επιστημονική κοινότητα να επικεντρωθεί στην εξεύρεση νέων επιστημονικών μεθόδων πιο αποτελεσματικών με το μικρότερο δυνατό κόστος εφαρμογής. Ανάμεσα στις μεθόδους που έχουν μελετηθεί για την εξυγίανση των υδάτων από τους ρύπους, η προσρόφηση έχει απορροφήσει μεγάλη μερίδα του επιστημονικού δυναμικού. Οι λόγοι που προκαλούν το επιστημονικό ενδιαφέρον είναι η ύπαρξη υλών και υλικών προσρόφησης αρκετά διαδεδομένων, ευέλικτων ως προς το χειρισμό, αποτελεσματικών και σε προσιτές τιμές.

Τα φυσικά πολυμερή αποτέλεσαν το αντικείμενο παγκόσμιων ερευνών και οι μελέτες που έχουν εκπονηθεί αναπτύσσουν διάφορες μεθοδολογίες για να βελτιώσουν την αποτελεσματικότητα των τεχνικών αντιμετώπισης. Διάφοροι παράμετροι όπως το pH, η συγκέντρωση διαφόρων μετάλλων, τα εναλλασσόμενα ιόντα και το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζουν τη διαδικασία προσρόφησης. Για τη συγκράτηση, απορρόφηση και απομάκρυνση οποιασδήποτε επιβαρυντικής ουσίας από τα μολυσμένα ύδατα, προκειμένου αυτά να διατεθούν για τον εμπλουτισμό του υδροφόρου ορίζοντα, επιλέχθηκε το φυσικό πολυμερές Chitosan. Η συγκεκριμένη επιλογή λήφθηκε λαμβάνοντας υπόψη τη χρήση υλών και υλικών που συνδυάζουν όλα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω (προσιτό κόστος, αποτελεσματικότητα, ευελιξία, διάδοση και διαθεσιμότητα).

Η εξέλιξη των μεθόδων καλλιέργειας και της αντιμετώπισης ζιζανίων και ασθενειών επέβαλλαν την εφαρμογή σύγχρονων υλικών αντιμετώπισης. Η φυτοπροστασία αποτελεί το συνεχές πονοκέφαλο των αγροτών αλλά και το αντικείμενο συνεχούς δράσης των παραγωγών φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα σε μεγάλες ποσότητες ψεκάζονται καθημερινά για την αντιμετώπιση αναρίθμητων παραγόντων σε κάθε είδους προϊόν σε κάθε γωνιά του πλανήτη. Μεγάλες ποσότητες αυτών καταλήγουν μετά τους ψεκασμούς στον υδροφόρο ορίζοντα, τον οποίο ρυπαίνουν τις περισσότερες φορές με επιβλαβή συστατικά. Ιδιαίτερα αυτοί που στη σύνθεσή τους περιλαμβάνουν ενώσεις οι οποίες δεν είναι υδατοδιαλυτές. Ένα από τα προϊόντα φυτοπροστασίας είναι το Spinosad. Το Spinosad είναι ένα εντομοκτόνο ευρείας χρήσης και χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση της καρπόκαψας, της ψύλλας, του βλαστορύκτης, της ευδεμίδας, της θρίπας, του φυλλορρύκτη, του πράσινου σκουληκιού, του δορυφόρου, του κύνταρου ελαιοκράμβης και έχει εφαρμογές στη δένδροκομία, στην αμπελουργία και στη βαμβακοκαλλιέργεια. Έχει τη μορφή πυκνού εναιωρήματος περιεκτικότητας 48% σε Spinosad και 48% σε βοηθητικές ουσίες. Εντομοκτόνα σκευάσματα, όπως το Spinosad, απορροφώνται από το έδαφος και ρυπαίνουν τόσο τα επιφανειακά όσο και τα υπόγεια ύδατα. Για την αντιμετώπιση των επιπτώσεων του εντομοκτόνου εξετάζεται μέσω της προσρόφησης η αποτελεσματική απομάκρυνση των ρύπων από τα ύδατα.

Για την περιβαλλοντική ισορροπία, η αποκατάσταση αποτελεί καθοριστικό παράγοντα. Ένα υλικό ανάλογα με τις ιδιότητές του είναι λιγότερο ή περισσότερο σημαντικό ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιείται ως προσροφητικό υλικό στην αποκατάσταση.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η αλληλεπίδραση του πολυμερούς Chitosan με το εντομοκτόνο Spinosad και χαλαζιακής άμμου, σε ορισμένα από αυτά, σε πειράματα διαλείποντος έργου (Batch) σε δυναμικές και στατικές συνθήκες. Μελετάται επίσης η επίδραση της συγκέντρωσης, του pH και της ιοντικής ισχύος στις σχέσεις προσρόφησης μεταξύ τους. Εξετάζεται επίσης, η ταυτόχρονη μεταφορά του Chitosan και του Spinosad σε στήλη με χαλαζιακή άμμο υπό συνθήκες κορεσμού.

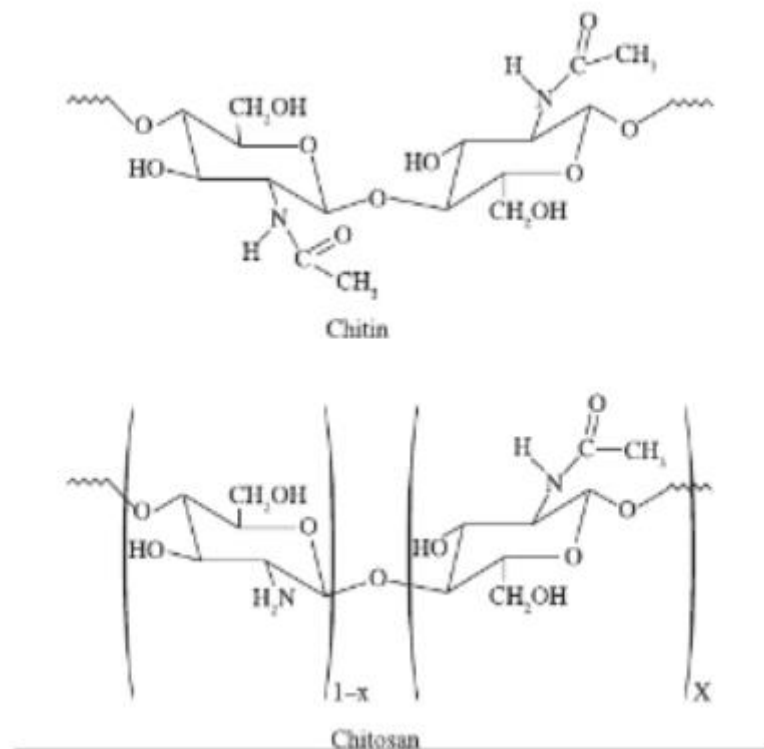


## 2. CHITOSAN

### 2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ CHITOSAN

Η χιτίνη (πολυ(β-(1→4)-N-ακετυλο-D-γλυκοζαμίνη), προερχόμενη από την ελληνική λέξη χιτών, αποτελεί έναν φυσικό πολυσακχαρίτη ζωικής προέλευσης και πιο συγκεκριμένα μαζί με την κυτταρίνη αποτελούν τα βιοπολυμερή με την μεγαλύτερη επάρκεια στον πλανήτη. Ο πολυσακχαρίτης αυτός δομεί σε πολύ μεγάλο βαθμό το κυτταρικό τοίχωμα μυκήτων και ενζύμων όπως και τον εξωσκελετό αρθρόποδων, εντόμων και καρκινοειδών, όπως η γαρίδα, η καραβίδα, το καβούρι, ο αστακός και το κριλ. Εκτός όμως από δομικό υλικό, συμμετέχει καθοριστικά στην αύξηση, ανάπτυξη και αναπαραγωγή των συγκεκριμένων οργανισμών. Η χιτίνη έχοντας ως μόνη πηγή προέλευσης και παραγωγής τους παραπάνω οργανισμούς, αποτελεί θελκτικό στόχο για τα εντομοκτόνα και αντιμυκητιακά φάρμακα [Chen et al., 2023]. Μέσω ενζυμικής ή χημικής υδρόλυσης, η χιτίνη μετατρέπεται σε χιτοζάνη (πολυ(β-(1→4)-D-γλυκοζαμίνη), με κοινά χαρακτηριστικά τη μη-τοξικότητα, τη βιοσυμβατότητα, τη βιοαποικοδομησιμότητα και βιωσιμότητα, τις αντιμικροβιακές ιδιότητες [Ali,2022]. Διαφορά ωστόσο της χιτίνης και της χιτοζάνης είναι η μικρή ύπαρξη της δεύτερης σε φυσική μορφή στη φύση καθώς παρατηρείται μόνο στα κυτταρικά τοιχώματα ορισμένων μυκήτων [Yen et al., 2009].

Η χιτοζάνη είναι ένα μερικώς αποακετελειωμένο προϊόν της χιτίνης με μοριακό τύπο  $(C_6H_{11}NO_4)_n$ , όπου n, ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων μονομερών στην αλυσίδα της χιτίνης και εξαρτάται από την πηγή και τον τρόπο επεξεργασίας της. Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της είναι η μεγάλη προσροφητικότητα, λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται πλέον στην επεξεργασία του νερού και υγρών αποβλήτων, στην παραγωγή χαρτιού και τροφίμων, ως συστατικό συμπληρωμάτων διατροφής, στη φωτογραφία και την οινολογία, στο γεωργικό τομέα και στον έλεγχο της περιβαλλοντικής ρύπανσης [Cheba, 2011]. Πρόσφατες μελέτες του τομέα της φαρμακολογίας έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια του Chitosan λόγω του μικρού μεγέθους τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως θεραπευτική μέθοδος των ιογενών λοιμώξεων [Ingle et al., 2008].



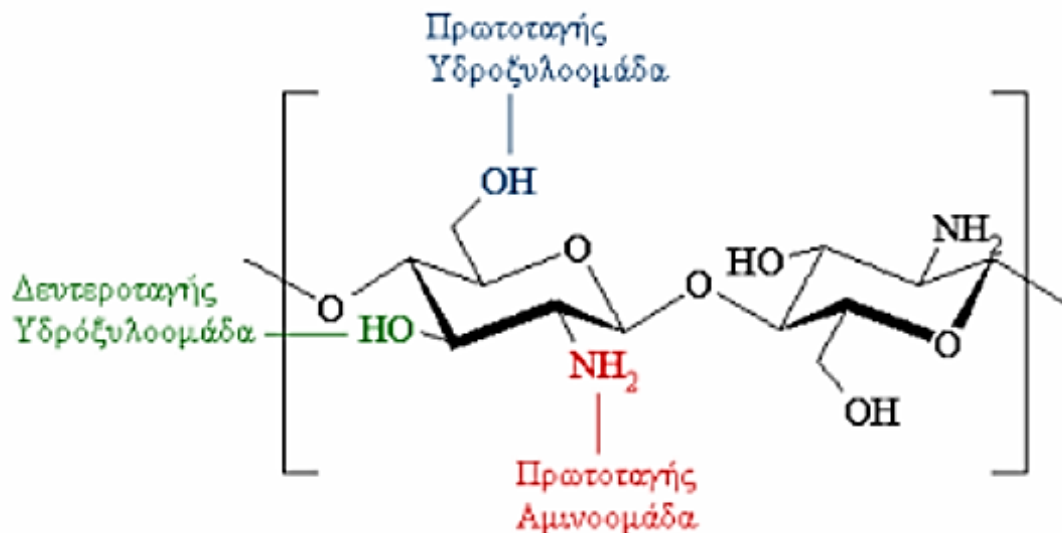
Εικόνα 2.1 : Χημική Δομή χιτίνης και Chitosan [Bouroumand et al., 2021]

## 2.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ CHITOSAN

Η μετατροπή της χιτίνης σε χιτοζάνη γίνεται είτε με χημική υδρόλυση είτε με ενζυμική υδρόλυση. Για το λόγο αυτό η χιτοζάνη, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής της, διακρίνεται σε 3 διαφορετικούς τύπους: i) τη χιτοζάνη προερχόμενη από χιτίνη σε ετερογενείς συνθήκες, ii) τη χιτοζάνη προερχόμενη από χιτίνη σε ομογενείς συνθήκες και iii) τη χιτοζάνη προερχόμενη από χιτίνη με N-ακετυλίωση σε ομογενείς συνθήκες [Πετρούλιας, 2011].

Η χιτοζάνη συναντάται σε μορφή σκόνης ή νυφάδων, χρώματος υπόλευκου, και έχει σημείο τήξεως  $102,5^\circ\text{C}$ . Πρόκειται για ασθενή βάση, ευδιάλυτη σε αραιά υδατικά όξινα διαλύματα με τη διαλυτότητά της να εξαρτάται κυρίως από το βαθμό ακετυλίωσής της και το μοριακό της βάρος [Μπελιώκα, 2017]. Το μοριακό της βάρος κυμαίνεται από 10 έως 100.000 kDa, ανάλογα με την πηγή προέλευσης της χιτίνης καθώς και τον τρόπο παρασκευής της χιτοζάνης. Ο βαθμός ακετυλίωσης είναι δηλαδή ο λόγος των μονάδων γλυκοζαμίνης προς τις μονάδες N-ακετυλογλυκοζαμίνης και η τιμή του κυμαίνεται από 70-95% [Tsai et al., 2003]. Έτσι, η αύξηση του βαθμού ακετυλίωσης είναι ανάλογη της αύξησης των πρωτονίων των αμινομάδων, διευκολύνοντας τη διάσπαση και μετατροπή της χιτοζάνης σε θετικά φορτισμένο πολυηλεκτρολύτη ενώ αντίθετα, το μεγάλο μοριακό βάρος συνεπάγεται την αύξηση των δεσμών υδρογόνου της πολυμερικής αλυσίδας δυσχεραίνοντας έτσι τη διάλυση της χιτοζάνης, γεγονός που την καθιστά σταθερότερη. Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι η επίδραση του μοριακού βάρους είναι σημαντικότερη από αυτή του βαθμού ακετυλίωσης [Sekiguchi et al., 2001]. Η διαλυτότητα της χιτοζάνης μόνο σε όξινες συνθήκες ήταν ένα σημαντικό πρόβλημα το οποίο επιλύθηκε μέσω της

χημικής τροποποίησής της. Η ύπαρξη δύο υδροξυλοομάδων και μιας αμινομάδας, βοήθησε ώστε η διαδικασία τροποποίησης στο μόριο της χιτοζάνης να καταστεί απλή. Ορισμένες δοκιμασμένες επιδιορθώσεις του μορίου είναι η αλκυλίωση μέσω εμβολιασμού των αλκυλομάδων της αλυσίδας, η υδροξυαλκυλίωση μέσω αντίδρασης της χιτοζάνης με εποξειδία και η ακυλίωση μέσω αντιδράσεων στις αμινομάδες, στα υδροξύλια ή και στις δύο προαναφερθείσες ομάδες. Μέσω των αλλαγών αυτών, εκτός από την αύξηση της διαλυτότητας, επιτεύχθηκε τόσο αύξηση της αντιμικροβιακής της δράσης όσο και βελτίωση της αλληλεπίδρασής της με άλλες ενώσεις [Παπακωνσταντίνου, 2018].



Εικόνα 2.2 : Δραστικές Ομάδες Χιτοζάνης [Παπακωνσταντίνου, 2018]

Η αντιμικροβιακή δράση της χιτοζάνης, απέναντι σε οργανισμούς όπως τα βακτήρια, τα άλγη και οι μούχλες, οφείλεται στην αντίδραση που πραγματοποιείται ανάμεσα στα θετικά φορτισμένα μόρια χιτοζάνης και στα αρνητικά φορτισμένα μόρια των κυτταρικών μεμβρανών των οργανισμών αυτών. Μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης, οι λειτουργίες της κυτταρικής μεμβράνης παύουν να υφίστανται και επέρχεται κυτταρικός θάνατος [Xie et al., 2002]. Εκτός από την αντιμικροβιακή, παρατηρείται και αντιμυκητιακή δράση της χιτοζάνης η οποία είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική διαταράσσοντας τη δομή του κυτταρικού τοιχώματος, όπως και στα βακτήρια, προκαλώντας ταχεία μείωση των κυττάρων [El Ghaouth et al., 1992]. Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι η αντιμυκητιακή δράση της χιτοζάνης είναι ταχύτερη της αντιμικροβιακής [Je, 2006].

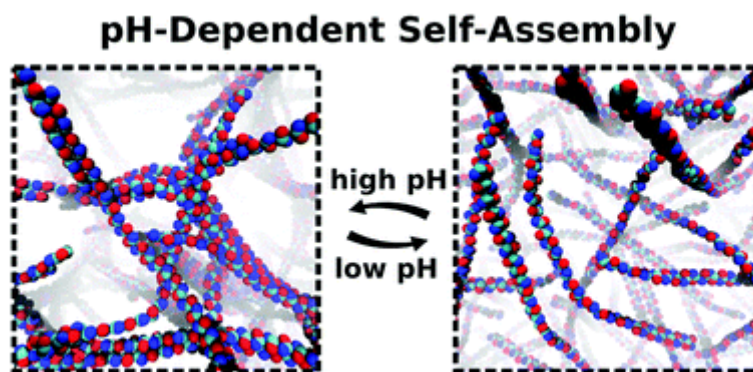
## 2.3 ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΟΥ CHITOSAN

### 2.3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH

Η τιμή του pH μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη δράση της χιτοζάνης ως προς τη διαλυτότητα και την αντιμικροβιακή δράση. Σε χαμηλό pH, δηλαδή σε όξινο περιβάλλον, οι ελεύθερες αμινομάδες της χιτοζάνης αποκτούν περισσότερα πρωτόνια με αποτέλεσμα να παρατηρείται ηλεκτροστατική απώθηση των αλυσίδων, οδηγώντας έτσι στη διαλυτοποίηση της χιτοζάνης. Στις συνθήκες αυτές, η αντιμικροβιακή δράση της χιτοζάνης αυξάνεται λόγω της ύπαρξης θετικά φορτισμένων αμινοξέων των οποίων η αποτελεσματικότητα είναι μεγαλύτερη σε όξινο περιβάλλον. Επίσης, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο συνδυασμός χαμηλού pH και χαμηλής ιοντικής ισχύος προκαλεί ραγδαία αύξηση του ιξώδους [Szymańska et al., 2015].

Αντίθετα, σε υψηλή τιμή pH, δηλαδή σε αλκαλικό περιβάλλον, καθώς τα αμινοξέα αποκτούν λιγότερα πρωτόνια, η χιτοζάνη γίνεται λιγότερο ή καθόλου φορτισμένη. Σε υψηλό pH, η απώλεια φορτίου των αμινοξέων έχει ως αποτέλεσμα το Chitosan να γίνεται αδιάλυτο [Du et al., 2015].

Η χιτοζάνη πρόκειται για μια ασθενή πολυβάση, καθώς η αμινομάδα έχει τιμή pKa από περίπου 6,3 έως 6,5. Λόγω της τιμής αυτής, η χιτοζάνη χαρακτηρίζεται ως θετικά φορτισμένη και είναι διαλυτή σε όξινά και ουδέτερα διαλύματα, με αποτέλεσμα η μετάβασή της από την αδιάλυτη στη διαλυτή φάση να πραγματοποιείται σε pH που κυμαίνεται από 6 έως 6,5. Εξαιτίας αυτού, η χιτοζάνη συνδέεται με αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες και χαρακτηρίζεται ως βιοπροσκολλούμενη [Τσουρουνάκη, 2007].



Εικόνα 2.3 : Μοριακή Δομή χιτοζάνης στο μικροσκόπιο σε χαμηλό και υψηλό pH [Xu et al., 2017]

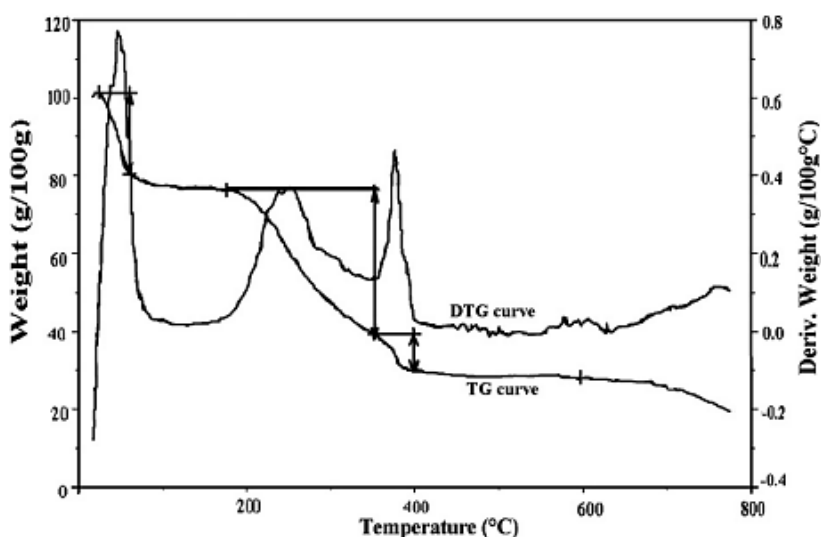
### 2.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ

Για την διεύρυνση των πεδίων χρήσης της χιτοζάνης, απαραίτητη κρίνεται η μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας. Πρόκειται για έναν παράγοντα, η επίδραση του οποίου εξαρτάται από παράγοντες όπως η διάρκεια έκθεσης, η αρχική δομή της χιτοζάνης καθώς και η προοριζόμενη χρήση της.

Η ύπαρξη υψηλών θερμοκρασιών προκαλεί σημαντικές μεταβολές στη δομή των μορίων χιτοζάνης, επηρεάζοντας ιδιότητες όπως τη διαλυτότητα και την ικανότητά της να δεσμεύει μέταλλα και ιόντα [Grzabka-Zasadzińska et al., 2017]. Κατά την έκθεση της χιτοζάνης σε θερμοκρασία περίπου 40°C παρατηρείται σημαντική μείωση της σκληρότητάς της, δημιουργώντας έτσι ευνοϊκές συνθήκες για τη διάσπαση των αλυσίδων της. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 220°C, το μόριο της χιτοζάνης πυρολύεται μέσα από μια διαδικασία πολλών σταδίων με σημαντικότερο το στάδιο μεταξύ 268°C και 312°C όπου παρατηρείται διάσπαση της πολυμερούς αλυσίδας.

Αντίθετα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, η διαλυτότητα της χιτοζάνης μειώνεται καθώς το μόριό της σκληραίνει, γεγονός που δυσχαιρένει τη διάλυσή της στο νερό και την ικανότητά της να δημιουργεί υδρογέλες και μεμβράνες. Πειραματικά δεδομένα αποδεικνύουν μικρή υδρόλυση της πολυμερούς αλυσίδας σε θερμοκρασία περίπου 5°C. Για το λόγο αυτό, τα υδατικά διαλύματα που περιλαμβάνουν χιτοζάνη ενδείκνυται να αποθηκεύονται στο ψυγείο σε θερμοκρασία 2°C - 8°C [Szymbalska et al., 2015].

Στο ακόλουθο διάγραμμα, παρουσιάζεται η θερμοανάλυση (TG) της χιτοζάνης, η οποία απεικονίζει την απώλεια μάζας του με βάση τη μεταβολή της θερμοκρασίας, καθώς και η διαφορική θερμοανάλυση (DTG) της χιτοζάνης, η οποία παρουσιάζει την ταχύτητα διάσπασης της χιτοζάνης καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία. Από το διάγραμμα συμπεραίνεται ότι η απώλεια μάζας συμβαίνει σε τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο, η επιφάνεια και οι πόροι της χιτοζάνης προσροφούν το υπάρχον νερό σε θερμοκρασιακό εύρος θερμοκρασίας 25°C - 175°C. Από τους 175°C έως περίπου τους 400°C, η χιτοζάνη αποσυντίθεται (πυρόλυση) ενώ στους 400°C το υλικό μετατρέπεται σε άνθρακα [Dotto et al., 2011].



Διάγραμμα 2.1 : Καμπύλες TG και DTG του Chitosan [Dotto et al., 2011]

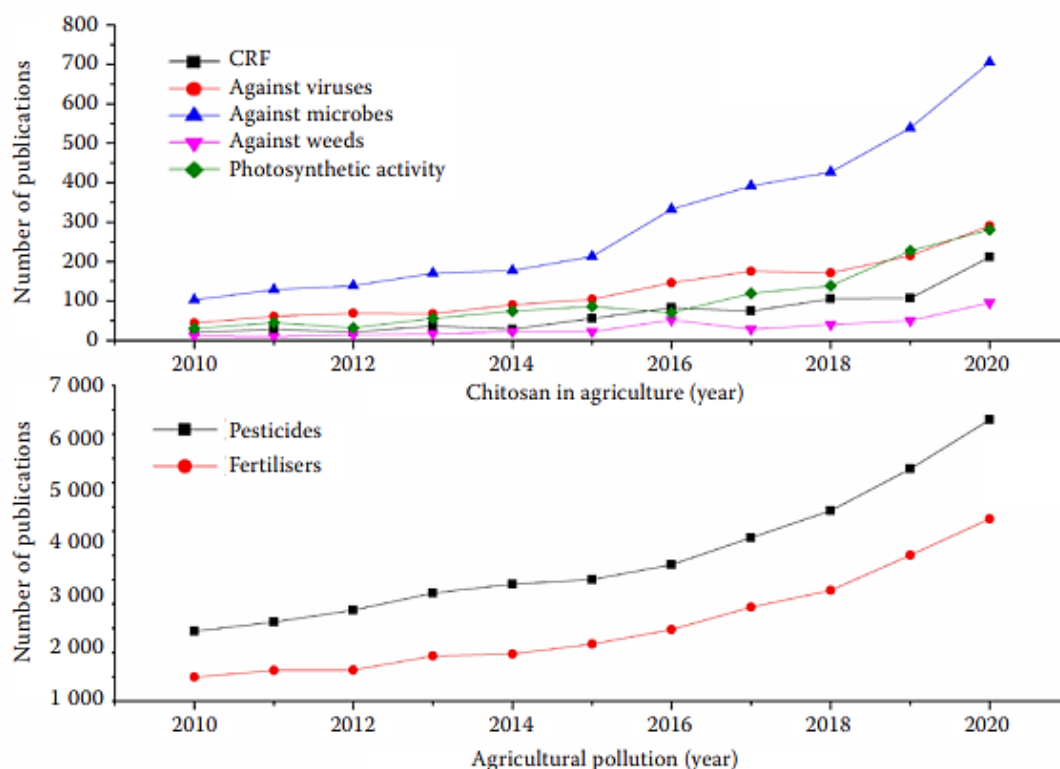
## 2.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ CHITOSAN

Λόγω των ιδιοτήτων της, όπως η βιοαποικοδομησιμότητα, η μη-τοξικότητα και η προσροφητικότητα, η χιτοζάνη αποτελεί στις μέρες μας ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο πολυμερές που βρίσκει εφαρμογή σε πολλούς τομείς της επιστήμης. Η χρήση της εντοπίζεται σε τομείς όπως η βιοϊατρική, η φαρμακευτική, η γεωργία, η βιομηχανία τροφίμων, η βιοτεχνολογία και η αισθητική. Ιδιαίτερα σημαντική θεωρείται η συμβολή της χιτοζάνης στην επεξεργασία των υδάτων και των υγρών αποβλήτων.

Στη βιοϊατρική τεχνολογία και φαρμακευτική, η χιτοζάνη αποτελεί ένα βιοσυμβατό πολυμερές που χρησιμοποιείται στην εύρεση αντιβιοτικών καθώς και θεραπείας του καρκίνου. Τα νανοσωματίδια χιτοζάνης, έχοντας χαμηλό μοριακό βάρος και υψηλή διαλυτότητα στο νερό, είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στη μεταφορά φαρμάκων [Kandasamy et al., 2018]. Η διάλυση της χιτοζάνης σε χαμηλό pH, εξαιτίας της αύξησης των πρωτονίωσης των αμινομάδων της, και η υψηλή αντιμικροβιακή της δράσης, προκαλούν ταχύτερη απελευθέρωση και απορρόφηση των φαρμάκων στο στομάχι. Η χρήση της χιτοζάνης ως κύριο συστατικό φαρμάκων που καταπολεμούν εντερικά προβλήματα βρίσκεται σε ερευνητικό στάδιο καθώς πρέπει το σκεύασμα αυτό να διατηρεί σταθερή τη δομή του στο εξαιρετικό όξινο pH του στομάχου (1,5 - 3,5) και στη συνέχεια να απελευθερώνουν το περιεχόμενό τους στην ελαφρώς αλκαλική τιμή pH του λεπτού εντέρου (7,5 - 8) [Du et al., 2015]. Επιπλέον, η μη-τοξικότητα σε συνδυασμό με την βιοδιασπασιμότητά της καθιστούν την χιτοζάνη το σημαντικότερο βιοϋλικό στην επούλωση δερματικών τραυμάτων όπως και στην κατασκευή τεχνητού δέρματος. Η δυνατότητα συγκόλλησης του διαταραγμένου επιδερμικού φραγμού οφείλεται στα θετικά φορτία που διαθέτει σε φυσιολογική τιμή pH [Mohammad et al., 2023].

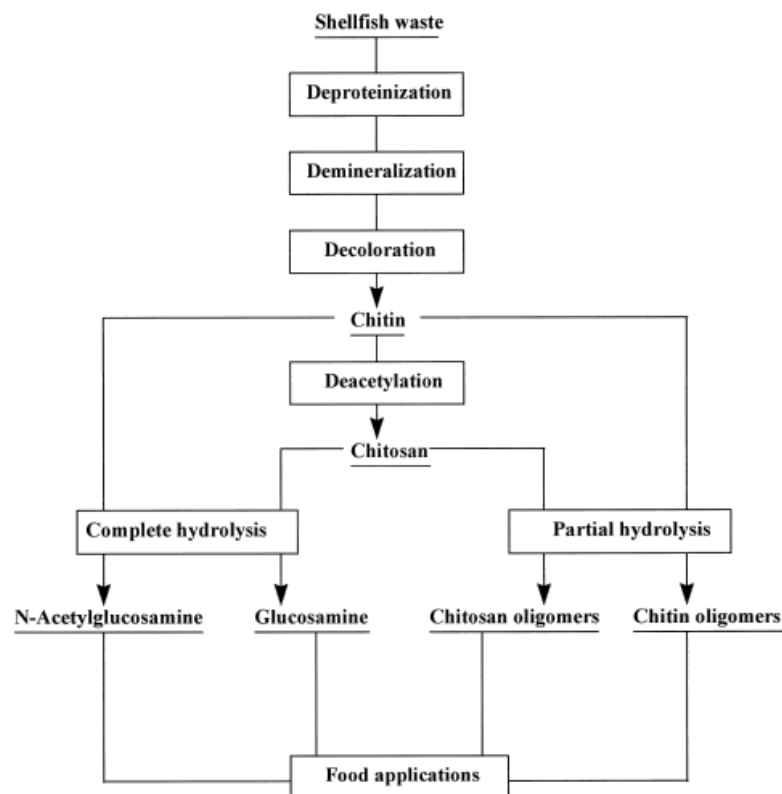
Η ξηρασία και η λειψυδρία που παρατηρείται σε πολλές περιοχές του πλανήτη επιβάλλουν την ανεύρεση νέων υδατικών πόρων, όπως οι θάλασσες, οι λίμνες, ακόμη και το μη-συμβατικό νερό, για την άρδευση των καλλιεργήσιμων εκτάσεων. Ως μη-συμβατικό νερό χαρακτηρίζονται τα λύματα προερχόμενα από οικίες και βιομηχανίες, όπως επίσης και το αλμυρό νερό θαλασσών και αλμυρών λιμνών. Για τη χρήση του νερού αυτού, επιβάλλεται η κατάλληλη επεξεργασία του ώστε να αφαιρεθούν ενώσεις που θα διαταρράξουν την υγεία των εδαφών και των ανθρώπων και θα προκαλέσουν σε αυτή ανεπανόρθωτες βλάβες. Η επεξεργασία αυτή περιλαμβάνει τη χρήση υλικών χαμηλού κόστους, υψηλής ενεργειακής απόδοσης και υψηλής προσροφητικής ικανότητας όπως ο ενεργός άνθρακας, η χιτοζάνη και η κυτταρίνη. Τα νανοσωματίδια χιτοζάνης χρησιμοποιούνται κυρίως ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση θολότητας (έως 99%), αλατότητας, οργανικών και ανόργανων ρύπων, με σημαντικότερους: τα φυτοφάρμακα, τα φωσφορικά και τα ιόντα βαρέων μετάλλων Pb (II), Hg (II), Cd (II), Cr(III), Cr (VI), Cu (II), Co(II), Ni (II) και τις χρωστικές ουσίες, και ως βιοκροκιδωτικό για τη δέσμευση των σωματιδιακών ρύπων στο στάδιο της κροκίδωσης [Subhani et al., 2020]. Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, ορισμένες μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων χρησιμοποιούν τα νανοσωματίδια χιτοζάνης στις μεμβράνες υπερδιήθησης και νανοδιήθησης για την ελάττωση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου και την αύξηση των αντιρρυπαντικών ιδιοτήτων [Rahimi et al., 2018]. Η χιτοζάνη εφαρμόζεται επίσης και ως πηκτικό κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν έλαια και λίπη, βαρέα μέταλλα, υψηλές συγκεντρώσεις BOD και COD και αιωρούμενων στερεών.

Λόγω της κατιοντικής της φύσης, της μη τοξικότητάς της και της μεγάλης προσροφητικής της ικανότητας, η χιτοζάνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή λιπασμάτων βραδείας αποδέσμευσης είτε μόνη της είτε με άλλα υλικά όπως το κάλιο [Yahya et al., 2021]. Σύμφωνα με έρευνες που πραγματοποιήθηκαν τα τελευταία χρόνια, προκύπτει ότι η διαχείριση του αβιοτικού στρες των φυτών μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση νανοϋλικών με υψηλή περιεκτικότητα σε χιτοζάνη [Subhani et al., 2020]. Σημαντικός παράγοντας της αύξησης αβιοτικού στρες των φυτών είναι η υψηλή περιεκτικότητα των εδαφών σε αλατότητα διότι αυτή μειώνει τη διαθέσιμη ποσότητα νερού των φυτικών κυττάρων και οδηγεί σε ωσμωτική ξήρανση. Η απελευθέρωση μονοξειδίου του αζώτου (NO) από τα νανοσωματίδια χιτοζάνης συνέβαλλε στη μείωση των επιπτώσεων της αλατότητας. Η παρατεταμένη ξηρασία και ανομβρία μειώνουν σημαντικά τόσο την ανάπτυξη των φυτών όσο και την απόδοσή τους, μέσω της καταστροφής των χλωροπλαστών, το κλείσιμο των στομάτων στα φύλλα εμποδίζοντας την είσοδο του διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και της ραγδαίας ελάττωσης των ενζύμων που συμμετέχουν στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης. Η χρήση της χιτοζάνης στην περίπτωση αυτή, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, καταπολεμά το στρες ξηρασίας λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας της χιτοζάνης σε νερό [Khoradadi et al., 2018]. Στα ακόλουθα διαγράμματα, παρουσιάζεται ο αριθμός των επιστημονικών δημοσιεύσεων σχετικά με τη χρήση της χιτοζάνης στη γεωργία, όπως επίσης και των δημοσιεύσεων που αφορούν την ρύπανση των καλλιεργήσιμων εκτάσεων τη δεκαετία 2010-2020.



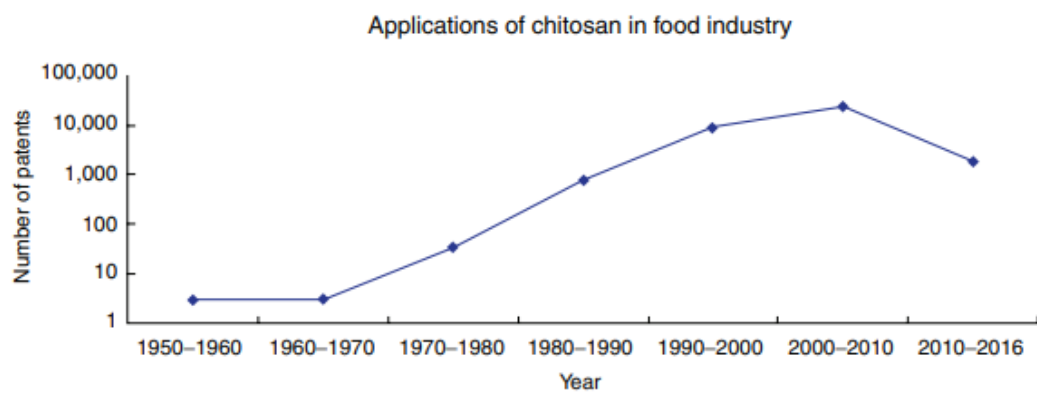
Διάγραμμα 2.2 : Επιστημονικές Δημοσιεύσεις για τη χρήση χιτοζάνης στη γεωργία και την ρύπανση των καλλιεργήσιμων εκτάσεων τη δεκαετία 2010-2020 [Yahya et al., 2021]

Σε χώρες όπως οι ΗΠΑ, η Ιαπωνία και η Κορέα, η χιτοζάνη χρησιμοποιείται ως συστατικό ή συντηρητικό τροφίμων αλλά και ως διαιτητικό προϊόν για τη μείωση της χοληστερόλης λόγω της μεγάλης προσροφητικής του ικανότητας και της αντιμικροβιακής-αντιμυκητιακής δράσης. Ευρέως διαδομένη είναι η χρήση της χιτοζάνης ως επίστρωση τροφίμων όπως φρούτων, λαχανικών, χοιρινού κρέατος και αλλειυμάτων, η οποία επιτυγχάνεται με εμφύσηση ή ψεκασμό και η χρήση της ως υλικό συσκευασίας τροφίμων. Συχνότερος τρόπος εφαρμογής είναι ο ψεκασμός λόγω της ευκολίας στη χρήση και της γρήγορης κάλυψης προϊόντος μεγάλης επιφάνειας. Στα φρούτα και στα λαχανικά, η χρήση βρώσιμης επίστρωσης ενός συνδυασμού χιτοζάνης και μιας φυσικής μεθόδου, όπως η βραχεία θέρμανση, συμβάλλει στον αποτελεσματικό έλεγχο της φθοράς και τη μείωση της κυτταρικής τους αναπνοής. Στο χοιρινό κρέας, η χιτοζάνη σε υγρό μέσο μειώνει σημαντικά την ανάπτυξη ορισμένων βακτηρίων αλλοίωσης, όπως E.coli, την οξείδωση των λιπιδίων και διατηρεί το κόκκινο χρώμα του κρέατος για αποθήκευση έως και 10 μέρες στους 4°C. Τέλος, μελετάται η χρήση της χιτοζάνης στην αύξηση του χρόνου συντήρησης και αποθήκευσης των αλλειυμάτων [Τσαγγάρη, 2019].



Εικόνα 2.4 : Διάγραμμα ροής της παραγωγής μονομερών και πολυμερών παραγώγων χιτοζάνης [Fereidoon et al., 1999]





Διάγραμμα 2.3 : Αριθμός Εφαρμογών της χιτοζάνης στον τομέα των τροφίμων τα τελευταία 73 χρόνια [Venkatesan et al., 2017]

### 3. SPINOSAD

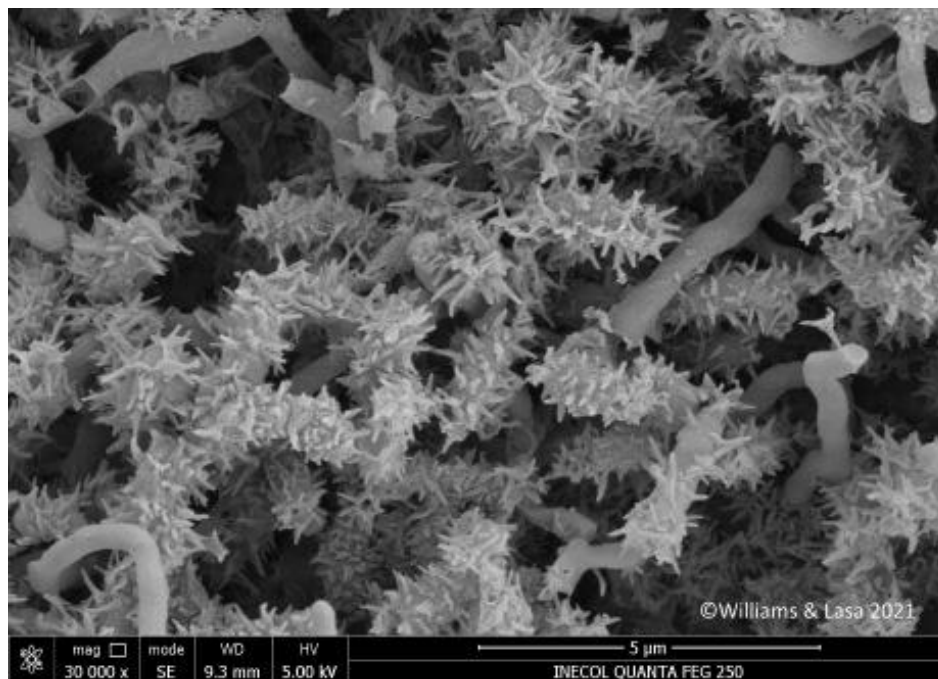
#### 3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ SPINOSAD

Το Spinosad, με μοριακό τύπο  $C_{83}H_{132}N_2O_{20}$ , είναι ένα βιολογικό εντομοκτόνο, δευτερογενής μεταβολίτης του ακτινομύκητα *Saccharopolyspora Spinosi*. Το γένος *Saccharopolyspora* ανακαλύφθηκε το 1985 σε θρυμματισμένα τμήματα ζαχαροκάλαμων και έτσι το 1990, οι επιστήμονες Mertz και Yao απομονώνοντας το εδαφικό βακτηριακό στέλεχος και μέσω τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης, δημιούργησαν το spinosad. Εισήλθε στην αγορά το 1997 από την εταιρεία Dow AgroSciences, ως ένα μείγμα δύο χημικών ουσιών, της spinosyn A κατά 60-70%, μοριακού τύπου  $C_{41}H_{65}NO_{10}$ , και της spinosyn D κατά 30-40%, μοριακού τύπου  $C_{42}H_{67}NO_{10}$ . Οι κυριότερες μορφές που συναντάται στο εμπόριο είναι το συμπυκνωμένο εναιώρημα με βάση το νερό και διασπειρώμενοι στο νερό κόκκοι [Fulton et al., 2013].

Είναι ένα πολύ αποτελεσματικό εντομοκτόνο, καθώς είναι ιδιαίτερα τοξικό για ένα μεγάλο εύρος παρασίτων, μερικά από τα οποία είναι η καρπόκαψα, ο φυλλορύκτης και οι θρίπες, ενώ για κάποια άλλα είναι ελάχιστα έως και καθόλου τοξικό. Τα δύο κύρια συστατικά του είναι ιδιαίτερα δραστικοί μεταβολίτες που αποικοδομούνται ταχύτατα σε υγρό έδαφος, λόγω της φωτόλυσης ή ενός συνδυασμού φωτόλυσης και μεταβολισμού [Miles et al., 2002]. Λόγω της ιδιαίτερα χαμηλής τοξικότητάς του στα θηλαστικά, χρησιμοποιείται σε φάρμακα ως μέρος της αποπαρασίτωσής τους από έντομα όπως οι ψύλλοι σε σκύλους και γάτες και οι ψείρες στον άνθρωπο [Parich, 2016].

Στις ΗΠΑ, έχει καταχωρηθεί στη λίστα των ευρέως εφαρμοζόμενων φυτοφαρμάκων της Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) ήδη από το 1997 ενώ το 2018 κυκλοφόρησε από την εταιρεία Bayer Corporation εναιώρημα Spinosad συγκέντρωσης 1 mg/L. Το προϊόν αυτό χρησιμοποιείται πλέον στην πλειονότητα της σιτοπαραγωγής που παράγεται και αποθηκεύεται στις Ηνωμένες Πολιτείες [Arthur, 2022].

Σήμερα το Spinosad, αποτελεί συστατικό τουλάχιστον 80 εμπορικών φυτοφαρμάκων μεταξύ αυτών του Laser. Εξαιτίας του ευρέους φάσματος εφαρμογών του φυτοφαρμάκου αυτού, εκφράζεται ιδιαίτερη ανησυχία από την επιστημονική κοινότητα για τη συνεχώς αυξανόμενη συγκέντρωση του Spinosad τόσο στο έδαφος και τα ύδατα. Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια ολοένα και αυξάνονται οι έρευνες που στοχεύουν στη χρήση προσροφητικών υλικών για την ελάττωση εμφάνισης των υπολειμμάτων αυτών.



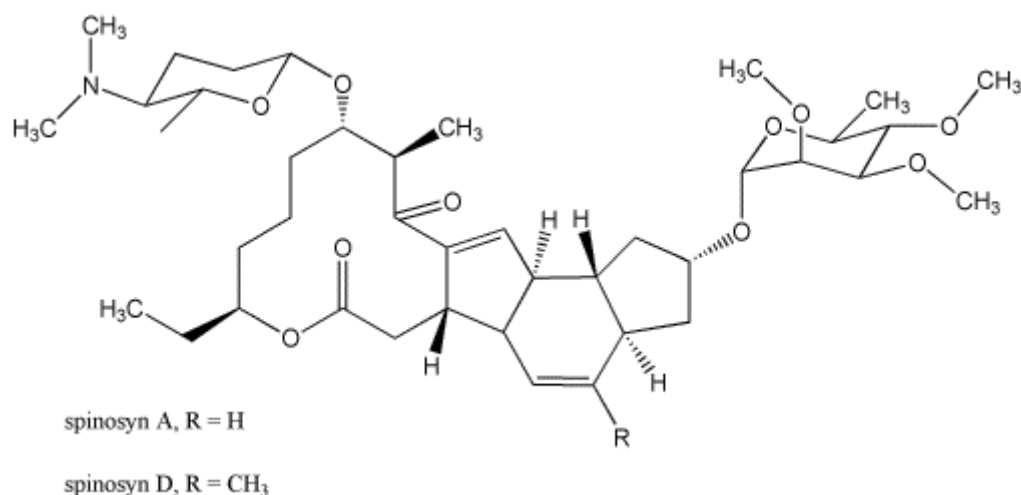
Εικόνα 3.1 : Απεικόνιση του *Saccharopolyspora spinosa* σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο [Williams et al., 2021]

### 3.2 ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ SPINOSAD

Ο ακτινομύκτης *Saccharopolyspora Spinosa* παράγει περισσότερες από 25 σπινωσίνες διαφορετικών χημικών δομών. Οι σπινωσίνες είναι μια ομάδα μακροκυκλικών λακτόνων, η χημική δομή των οποίων αποτελείται από έναν τετρακυκλικό μητρικό πυρήνα 21 ατόμων άνθρακα συνδεδεμένο εξίσου με ραμνόζη και φαμολόζη. Η παραγωγή του Spinosad γίνεται μέσω αναερόβιας χώνευσης και στη συνέχεια εκχύλισης και επεξεργασίας του ακτινομύκτη αυτού. Ως μείγμα της Spinosyn A και της Spinosyn D, στη γενικευμένη του μορφή το Spinosad αποτελείται από ένα μοναδικό τετρακυκλικό σύστημα δακτυλίων συνδεδεμένο με ένα αμινοσάκχαρο (D-φοροζαμίνη) και ένα ουδέτερο σάκχαρο (τρι-O-μεθυλ-L-ραμνόζη). Οι δύο αυτές σπινωσίνες, ως οι πιο δραστικοί μεταβολίτες με χρόνο ημιζωής 0,3 – 0,5 μέρες, αποικοδομούνται εξαιρετικά εύκολα και γρήγορα σε υγρό αερόβιο έδαφος, γεγονός που οφείλεται στη φωτόλυση ή σε μια σειρά αντιδράσεων μεταβολισμού και φωτόλυσης [Miyang et al., 2021].

Το εντομοκτόνο, χρώματος ανοιχτού γκρι έως υπόλευκου, έχει έντονη οσμή που παρομοιάζεται με αυτή του στάσιμου νερού. Η αποτελεσματικότητά του εντοπίζεται ακόμη και με χρήση πολύ μικρών δόσεων, λόγος για τον οποίο ξεχωρίζει από άλλα χημικά εντομοκτόνα του εμπορίου. Έχοντας τιμή pH ίση με 7,74 και σημείο τήξης 136°C είναι ιδιαίτερα σταθερό σε μέταλλα και μεταλλικά ιόντα έως και ένα μήνα. Είναι ένα μη πτητικό υλικό λόγω χαμηλών πιέσεων ατμών περίπου 10 g Υδραργύρου (Hg) και πολύ μικρής τιμής σταθεράς του Henry στους 25°C ( $1.89 \cdot 10^{-7}$ ). Ως μόριο, το Spinosad είναι σχετικά μη πολικό, δηλαδή διαλύεται με δυσκολία στο νερό καθώς για τη διάλυση 15 mL Spinosad απαιτούνται περίπου 4 λίτρα νερού [Ujváry, 2010]. Επίσης, το εντομοκτόνο παρουσιάζει υψηλή τιμή του συντελεστή οκτανόλης – νερού ( $K_{ow}$ ), κάτι το οποίο με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία συνεπάγεται υψηλή ικανότητα προσρόφησης σε σωματίδια με

πιθανότερο αποτελέσμα τη βιοσυγκέντρωσή του [Χρυσικόπουλος, 2020]. Τέλος, ο συνδυασμός της τιμής του συντελεστή  $K_d$ , που κυμαίνεται από 5 έως 323, της χαμηλής υδατοδιαλυτότητας και της μικρής υπολειμματικότητας στο περιβάλλον έχουν ως αποτέλεσμα το Spinosad να μην αποτελεί απειλή για τα υπόγεια ύδατα [Saunders et al., 1997].



Εικόνα 3.2 : Χημική Δομή Spinosad [Islam, 2015]

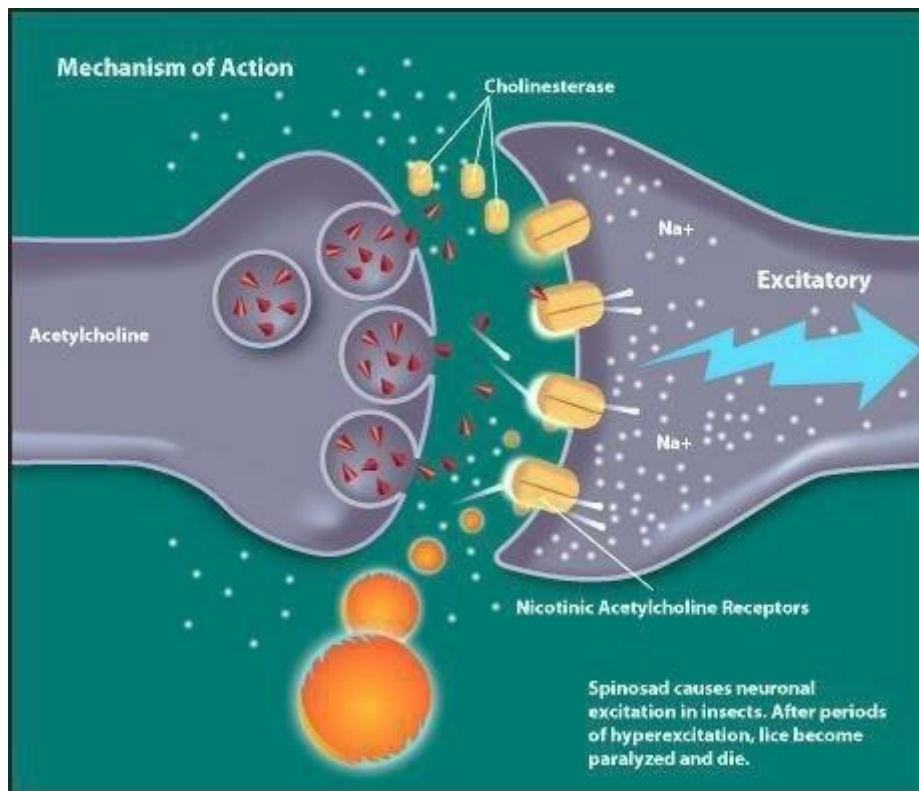
### 3.3 ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ

Η εφαρμογή του Spinosad στα φύλλα ή σε οποιοδήποτε άλλο σημείο του φυτού συμβάλλει στην ταχύτατη είσοδο του εντομοκτόνου στον οργανισμό του εντόμου. Η είσοδος επιτυγχάνεται μέσω επαφής ή μέσω κατανάλωσης. Το φυτοφάρμακο επιδρά είτε στο στομάχι και παχύ έντερο είτε στο νευρικό σύστημα των εντόμων.

Μετά την κατανάλωση του Spinosad, το φυτοφάρμακο οδηγείται αρχικά στο στομάχι και έπειτα στο παχύ έντερο των εντόμων. Λόγω του μικρού χρόνου ημιζωής των συστατικών του, διαλύεται ταχύτατα προκαλώντας αφυδάτωση και μεγάλη απώλεια αλάτων, που οδηγεί σε θάνατο των εντόμων σε διάστημα δύο ημερών.

Το Spinosad επηρεάζει και το νευρικό σύστημα των εντόμων, καθώς μετά την είσοδο του φυτοφαρμάκου στον οργανισμό του εντόμου ακολουθεί η δέσμευσή του από τους νικοτινικούς υποδοχείς ακετυλοχολίνης και έπειτα από τους υποδοχείς GABA, οδηγώντας σε διακοπή της νευροδιαβίβασης της ακετυλοχολίνης. Η διακοπή της σταματά την επικοινωνία μεταξύ κινητικού νεύρου και μυός, με αποτέλεσμα τις ανεγξέλεκτες μυϊκές συσπάσεις του εντόμου. Οι σπάσεις αυτές οδηγούν ταχύτατα σε παράλυση και ακολούθως σε θάνατο του εντόμου [Islam, 2015].

Στην παρακάτω εικόνα, απεικονίζεται ο τρόπος δράσης του Spinosad στο νευρικό σύστημα των εντόμων, όπως αυτό αναλύθηκε προηγουμένως.



Εικόνα 3.3 : Μηχανισμός Δράσης Spinosad [Govind et al., 2022]

### 3.4 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑ

Τοξικότητα χαρακτηρίζεται η φυσικοχημική ιδιότητα μια ένωσης να προκαλέσει βλάβη στον οργανισμό. Σημαντική τιμή τοξικότητας είναι η θανατοφόρα δόση που προκαλεί εξόντωση του μισού πληθυσμού ( $LD_{50}$ ).

Το Spinosad χαρακτηρίζεται ως επιλεκτικό εντομοκτόνο καθώς σε άλλους οργανισμούς είναι ιδιαίτερα τοξικό ενώ σε άλλους η τοξικότητα είναι μηδενική. Για παράδειγμα, ενώ η τοξικότητά του στα θηλαστικά, τα πτηνά και ορισμένα υδρόβια ασπόνδυλα είναι ιδιαίτερα χαμηλή, με τιμή  $LD_{50}$  μεγαλύτερη από 5000 mg/kg, στα οστρακοειδή και ορισμένα είδη ψαριών παρουσιάζει υψηλές τιμές τοξικότητας. Η εφαρμογή του φαρμάκου πρέπει να γίνεται σύμφωνα με την αναγραφόμενη δόση, δηλαδή 3 ψεκασμούς σε διάστημα 21 – 30 ημερών και όχι περισσότερα από 830 g σε κάθε φυτό ετησίως για την αποφυγή ανθεκτικότητας των εντόμων σε αυτό. Η υπέρβαση της συνιστώμενης δοσολογία προκαλεί σημαντικά προβλήματα σε έντομα όπως οι μέλισσες για τις οποίες είναι ιδιαίτερα τοξικό. Τα τελευταία χρόνια, η εκτεταμένη χρήση των φυτοφαρμάκων και η παγκόσμια περιβαλλοντική κρίση έχουν οδηγήσει σε σημαντική μείωση του πληθυσμού των μελισσών σε πολλές χώρες. Η συμβολή των μελισσών είναι ιδιαίτερα σημαντική τόσο στην παραγωγή τροφίμων όσο και στην διατήρηση της βιοποικιλότητας και της περιβαλλοντικής ισορροπίας του πλανήτη. Η προστασία και διατήρηση του πληθυσμού των μελισσών ανέρχεται σε πρόβλημα μείζονος σημασίας για την επιβίωση των ανθρώπων και του περιβάλλοντος. Για το λόγο αυτό, ο ψεκασμός με Spinosad πρέπει να γίνεται τις περιόδους που οι μέλισσες παρουσιάζουν μειωμένη έως και μηδενική δράση ή

να ακολουθεί στέγνωμα του ψεκασμού πριν την επαφή με εντόμου - φυτοφαρμάκου [Miles et al., 2002].

Οι άνθρωποι εκτίθενται στο εντομοκτόνο αυτό κυρίως μέσω τις διατροφής τους, λόγω της ύπαρξης πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων του στα τρόφιμα. Η έκθεση όμως δεν περιορίζεται στην κατανάλωση καθώς η είσοδος του εντομοκτόνου στον οργανισμό μπορεί να επέλθει μέσω εισπνοής ή επαφής του φυτοφαρμάκου με το δέρμα και τα μάτια. Αν το φυτοφάρμακο εισέλθει στον οργανισμό, ακολουθεί γρήγορη απορρόφηση και κίνησή του σε πολλά μέρη του σώματος. Γρήγορα όμως διασπάται και αποβάλλεται από τον οργανισμό σε διάστημα δύο ημερών μέσω ούρησης ή κοπράνων. Η επαφή του φυτοφαρμάκου με το δέρμα ή τα μάτια έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση εξανθήματος ή ερυθρότητας, που αντιμετωπίζονται με ιατρική βοήθεια.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές τοξικότητας LD<sub>50</sub> διαφόρων οργανισμών.

Οργανισμός	Τιμή LD <sub>50</sub>
Ποντίκι	> 5000 mg/kg
Λαγός	> 5000 mg/kg
Δάφνια	92,7 mg/L
Αχινός	> 9,8 mg/L
Κυπρίνος	5.0 mg/L
Αγριοκότσυφας	> 2000 mg/kg
Πάπια	> 2000 mg/kg

Πίνακας 3.1 : Τιμές δείκτη τοξικότητας LD<sub>50</sub> σε διάφορους οργανισμούς [Schoonover et Larson, 1995]

### 3.5 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ SPINOSAD ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η αποικοδόμηση του Spinosad γίνεται κυρίως μέσω φωτοαποικοδόμησης ή μικροβιακής αποδόμησης.

Η φωτοαποικοδόμηση είναι μια διαδικασία διάσπασης μια οργανικής ένωσης λόγω της έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία. Ωστόσο, λόγω της υψηλής σταθερότητας του Spinosad στην ηλιακή ακτινοβολία, ο χρόνος ημιζωής του είναι σχετικά αυξημένος και ίσος με 9 – 10 μέρες για τη φωτόλυση στο έδαφος και με 1,5 – 16 μέρες για τη φωτόλυση στην επιφάνεια φύλλων. Οι τιμές αυτές χαρακτηρίζονται υψηλές λαμβάνοντας υπόψη ότι ο χρόνος

ημιζωής του εντομοκτόνου που αποδομείται από το έδαφος, χωρίς την παρουσία φωτός είναι 9 – 17 μέρες. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η υδατική φωτόλυση του Spinosad η οποία γίνεται ταχύτατα και μειώνει τον χρόνο ημιζωής σε 2 μέρες κατά την καλοκαιρινή περίοδο. Η αποικοδόμηση πραγματοποιείται μέσω απώλειας του σακχάρου φορλοσάμης και της μείωσης του δεσμού 13,14 στον δακτύλιο του μακρολιδίου υπό υδατικές φωτολυτικές συνθήκες. Ο τρόπος αυτός αποτελεί την κύρια μέθοδο αποικοδόμησης του Spinosad στα υδρόβια συστήματα [Cheryl et al., 2002].

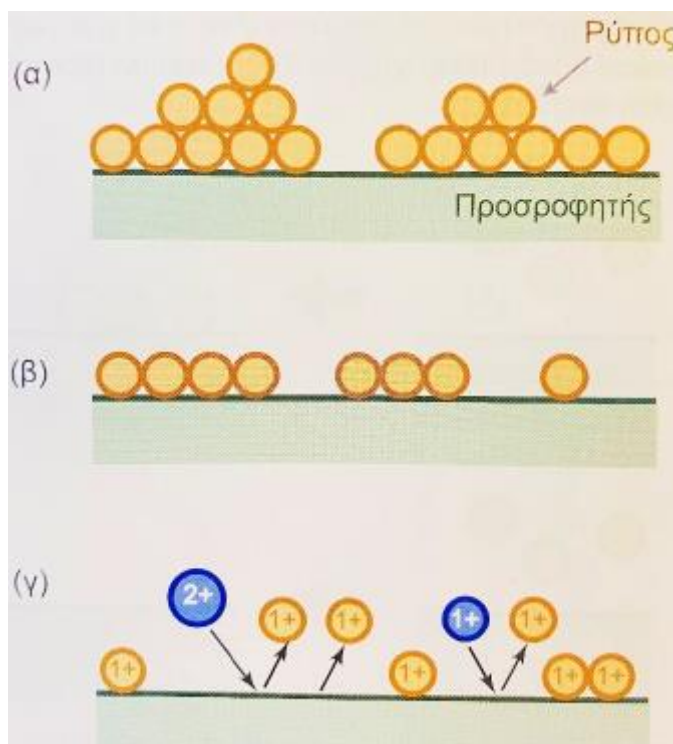
Εναλλακτικός τρόπος αποικοδόμησης του Spinosad είναι η μικροβιακή αποδόμηση των δομικών του στοιχείων όπως ο άνθρακας (C), το υδρογόνο (H), το οξυγόνο (O) και το άζωτο (N). Μέσω της διαδικασίας αυτής, το εντομοκτόνο διασπάται σε απλούστερες ενώσεις από μύκητες ή βακτήρια του εδάφους με δυνατότητα μεταβολισμού του φαρμάκου [Huang et al., 2017]. Η αποδόμηση του Spinosad σε απλούστερες και λιγότερο τοξικές για το περιβάλλον ενώσεις αποτελεί μια διεργασία ζωτικής σημασίας για τους μικροοργανισμούς. Αυτό συμβαίνει γιατί οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τα δομικά στοιχεία του φαρμάκου ως πηγή ενέργειας προκειμένου να εκτελεστούν οι αντιδράσεις των βιοχημικών κύκλων, όπως ο κύκλος του άνθρακα όπου μέσω της αναπνοής οδηγεί στην παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ) και ο κύκλος του αζώτου.

Οι παραπάνω τρόποι κρίνονται πολλές φορές αναποτελεσματικοί λόγω της ύπαρξης υπολειμμάτων στο έδαφος. Οι επιστημονικές έρευνες τα τελευταία χρόνια για την εύρεση υλικών με μεγάλη προσροφητική ικανότητα για την προσρόφηση φυτοφαρμάκων αυξάνονται συνεχώς.

## 4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

### 4.1 ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΙΔΗ

Προσρόφηση ή απλά ρόφηση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο τα μόρια μίας ρευστής φάσης έρχονται σε επαφή με μία στερεή επιφάνεια και αλληλεπιδρούν με αυτή με αποτέλεσμα τη συγκράτηση των μορίων της ρευστής φάσης στη στερεή επιφάνεια. Η προσρόφηση οφείλεται στις ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του ρευστού και της στερεής επιφάνειας και είναι φαινόμενο εκλεκτικό, δηλαδή η ένταση με την οποία ροφούν τις διάφορες ουσίες και η έκταση της προσρόφησης διαφορετικών οντοτήτων είναι διαφορετική. Η ιδιότητα αυτή βρίσκει εφαρμογή στις διεργασίες διαχωρισμού (καθαρισμός, ανάκτηση), στην ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης (αέρια χρωματογραφία) και στην κατάλυση. Τα είδη της ρόφησης διαχωρίζονται με βάση το μηχανισμό δράσης του και διακρίνονται σε φυσική προσρόφηση, χημική προσρόφηση και ανταλλαγή ιόντων [Γεντεκάκης, 2010].



Εικόνα 4.1 : Σχηματική Απεικόνιση της φυσικής προσρόφησης (α), της χημικής προσρόφησης (β) και την ανταλλαγής ιόντων (γ) [Χρυσικόπουλος, 2020]

#### 4.1.1 ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ

Ως φυσική προσρόφηση χαρακτηρίζεται το είδος ρόφησης που πραγματοποιείται λόγω της ύπαρξης και επίδρασης ασθενών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals ανάμεσα στο ρευστό και στη στερεή επιφάνεια ή τον προσροφητή. Πρόκειται για μια μη εξειδικευμένη και αναστρέψιμη διαδικασία, δηλαδή οι ρύποι από την προσροφημένη επιφάνεια επιστρέφουν ξανά στην υδατική φάση όταν υπάρξει ελάττωση της συγκέντρωσής τους στο νερό (εκρόφηση). Όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.1 στο σχήμα α, οι προσροφώμενοι



ρύπτοι μετακινούνται διαρκώς στην επιφάνεια του προσροφητή σχηματίζοντας ακόμη και δημιουργούν μονοστρωματική ή πολυστρωματική κάλυψη στην επιφάνεια του προσροφητή. Ο προσροφητής πάει να προσροφά τους ρύπους όταν ο ρυθμός προσρόφησης ισούται με το βαθμό εκρόφησης [Χρυσικόπουλος, 2017].

#### 4.1.2 ΧΗΜΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ

Η χημική προσρόφηση ή χημειορόφηση είναι το είδος της προσρόφησης που οφείλεται σε ισχυρές δυνάμεις έλξης, όμοιες με εκείνες που απαιτούνται για το σχηματισμό χημικών ενώσεων. Πρόκειται για μια εξειδικευμένη διεργασία, όπου οι προσροφώμενοι ρύποι καλύπτουν μονοστρωματικά την προσροφητική επιφάνεια, όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.1 σχήμα β. Είναι μια διαδικασία μη αντιστρεπτή, δηλαδή δεν γίνεται ανάκτηση των αρχικών ειδών κατά την εκρόφηση. Η προσροφητική ικανότητα του προσροφητή διακόπτεται με την κάλυψη ολόκληρης της επιφάνειάς του [Χρυσικόπουλος, 2017].

#### 4.1.3 ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ

Ανταλλαγή ιόντων ονομάζεται το είδος προσρόφησης στο οποίο παρατηρείται ανταλλαγή ενός ιόντος με ένα ή περισσότερα ιόντα της προσροφητικής επιφάνειας. Από την εικόνα 4.1 σχήμα γ, συμπεραίνουμε ότι για να γίνει η ανταλλαγή αυτή, θα πρέπει το συνολικό ηλεκτρικό φορτίο ή το σθένος να είναι κοινό. Η ιοντοανταλλαγή πραγματοποιείται λόγω της ύπαρξης ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ ρύπου και προσροφητικής επιφάνειας λόγω αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου [Χρυσικόπουλος, 2017].

#### 4.2 ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η χρήση του φαινομένου της προσρόφησης σε ένα μεγάλο φάσμα διεργασιών οδήγησε στην ανάγκη περαιτέρω διερεύνησης και ερμηνείας τόσο των μηχανισμών που χρησιμοποιεί όσο και των αποτελεσμάτων της. Έτσι, εκτός από την προσροφητική χωρητικότητα της επιφάνειας των προσροφητών, σημαντικός μηχανισμός είναι και η κινητική απόδοση. Μέσω αυτής, υπολογίζονται αρκετά σημαντικές παράμετροι όπως ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της προσρόφησης. Για την ταξινόμηση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων του φαινομένου, χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια αρκετά μοντέλα, τα οποία χωρίζονται σε προσροφητικά μοντέλα αντίδρασης και προσροφητικά μοντέλα διάχυσης [Στεφανάρου, 2020]. Σύμφωνα με τους Lazaridis & Asouhidou, τα προσροφητικά μοντέλα διάχυσης πραγματοποιούνται μέσα από τρία σταθερά στάδια : εξωτερική διάχυση κατά μήκος ή μέσω της μεμβράνης ή του φιλμ, ενδοσωματιδιακή διάχυση με κατάληψη των πόρων και των τοιχωμάτων της υγρής φάσης και τέλος δράση μαζών, δηλαδή προσρόφηση και εκρόφηση [Lazaridis et Asouhidou, 2003].

#### 4.2.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΨΕΥΔΟ-ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ

Το παλαιότερο μοντέλο που παρουσιάζει τη σχέση του ρυθμού απορρόφησης και της προσροφητικής ικανότητας είναι αυτό του Lagergren που προτάθηκε το 1898. Σε διαφορική μορφή παρουσιάζεται ως :

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

Όπου :

- $q_t$  : η προσροφημένη ποσότητα της ουσίας τη χρονική στιγμή  $t$  (mg/L)
- $k_1$  : η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης ( $h^{-1}$ )
- $q_e$  : η προσροφημένη ποσότητα της ουσίας σε συνθήκες ισορροπίας (mg/L)

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση, για οριακές τιμές χρόνου  $t = 0$  και  $t = t$  και τιμή  $q_0$  ίση με το μηδέν προκύπτει:

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

Τέλος, λογαριθμώντας τη σχέση αυτή προκύπτει η γραμμικοποιημένη μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για την προσρόφηση ρύπων από λύματα.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{t}$$

#### 4.2.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ

Το μοντέλο αυτό προτάθηκε από τον Ho το 1999 και χρησιμοποιείται ευρέως στην πρόβλεψη πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμό των σταθερών του ρυθμού προσρόφησης κατά το φαινόμενο της χημειορρόφησης. Σε διαφορική μορφή εκφράζεται ως :

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

Όπου :

- $q_t$  : η προσροφημένη ποσότητα της ουσίας τη χρονική στιγμή  $t$  (mg/L)
- $k_2$  : η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης για κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης ( $h^{-1}$ )
- $q_e$  : η προσροφημένη ποσότητα της ουσίας σε συνθήκες ισορροπίας (mg/L)

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση, για οριακές τιμές χρόνου  $t = 0$  και  $t = t$  και τιμή  $q_0$  ίση με το μηδέν προκύπτει το μοντέλο :

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

## 5. ΛΟΓΙΣΜΙΚΑ

### 5.1 COLLOIDFIT

Το ColloidFit είναι ένα ανεξάρτητο λογισμικό προσαρμογής πολλαπλών θέσεων για τη μελέτη της μεταφοράς των κολλοειδών σε πορώδη μέσα, το οποίο συνοδεύεται από μια γραφική διεπαφή με αρκετή εύκολη χρήση. Χρησιμοποιείται στη μοντελοποίηση της μεταφοράς και εγκατάστασης κολλοειδών ή σωματιδίων βιοκολλοειδών σε κορεσμένα με νερό μονοδιάστατα μέσα, σε ομοιογενή πορώδη μέσα με ομοιόμορφη ροή και παρουσιάζει τη σύνδεση μη ισορροπίας στη στερεά μήτρα. Στο ColloidFit, χρησιμοποιείται το κορυφαίο λογισμικό τοποθέτησης Pest. Το συγκεκριμένο λογισμικό εκτίμησης παραμέτρων, παρότι είναι ανεξάρτητο από το μοντέλο, συμβάλλει στην προσομοίωση των παραμέτρων του μοντέλου ή των δεδομένων διέγερσης με σκοπό στη μείωση σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερο βαθμό των σφαλμάτων ανάμεσα στους σχετικούς αριθμούς που παράγονται από το μοντέλο και στις αντίστοιχες μετρήσεις. Έτσι, το ColloidFit καθίσταται ικανό να υπολογίσει τόσο τις τιμές άγνωστων παραμέτρων του μοντέλου όσο και τα διαστήματα εμπιστοσύνης κατά 95%.

Ακόμη, οι εξελιγμένες δυνατότητες του ColloidFit παρέχουν τη δυνατότητα γραφικής απεικόνισης των δεδομένων και των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης κατά τη διάρκεια της τοποθέτησης, ώστε ο χρήστης μέσα από κριτική παρατήρηση να κατανοήσει πώς οι διάφορες τιμές συντελεστών επηρεάζουν τη διαδικασία της εγκατάστασης. Οι παράμετροι του μοντέλου καθώς και όλα τα απαραίτητα δεδομένα εισόδου και εξόδου εμφανίζονται στη γραφική διεπαφή. Μετά από αίτημα του χρήστη, η διαδικασία τοποθέτησης μπορεί να σταματήσει και να συνεχιστεί σε οποιοδήποτε σημείο. Κατά την ολοκλήρωση της εκτέλεσης εκτίμησης των παραμέτρων, οι βέλτιστες τιμές παραμέτρων παρουσιάζονται μαζί με τα όρια βεβαιότητάς του κατά 95%. Απαιτείται μεγάλη προσοχή στον τρόπο χειρισμού των αρχικών δεδομένων, που θα χρησιμοποιηθούν από το πρόγραμμα αυτό, ώστε οι στήλες δεδομένων που θα εμφανιστούν στην επιφάνεια του χρήστη να μπορούν να αντιγραφούν και να επικολληθούν άμεσα και εύκολα σε ένα υπολογιστικό φύλλο του Excel. Αξίζει να επισημανθεί ότι για τη μεγιστοποίηση της συμβατότητας του ColloidFit με τα διάφορα λειτουργικά συστήματα, στη μορφή του αριθμού των δεδομένων εισόδου μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε "τελεία" είτε "κόμμα" ως δεκαδικά διαχωριστικά διότι δεν υπάρχει διαφοροποίηση μεταξύ αυτών των δύο. Ωστόσο, κατά την αντιγραφή από το ColloidFit η μορφή των εξαγόμενων αριθμών θα χρησιμοποιεί λειτουργικά συστήματα δεκαδικά διαχωριστικά [Katzourakis et Chrysikopoulos, 2019].

### 5.2 IGOR PRO

Το Igor Pro αποτελεί ένα ολοκληρωμένη πρόγραμμα το οποίο οπτικοποιεί, αναλύει και παρουσιάζει τα πειραματικά δεδομένα. Αποτελεί σημαντικό εργαλείο για επιστήμονες και μηχανικούς καθώς κατασκευάζει γραφικές παραστάσεις έπειτα από ανάλυση των δεδομένων, τα οποία γίνονται μέσω του ενσωματωμένου προγραμματιστικού περιβάλλοντος WaveMetrics.

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 6.1 ΥΛΙΚΑ

#### 6.1.1 ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ CHITOSAN

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έγινε χρήση του πολυμερούς Chitosan, η προμήθεια του οποίου έγινε από την εταιρεία Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Chitosan medium molecular weight, CAS No 9012-76-4, Product No 448877, Molecular Formula  $C_{12}H_{24}N_2O_9$ ). Το πολυμερές διατίθεται από τον προμηθευτή σε ασφαλή συσκευασία (δοχείο) των 250 γραμμαρίων με σχετική πυκνότητα  $1 \text{ g/cm}^3$ , σημείο ανάφλεξης μη εφαρμόσιμο, σημείο τήξεως  $102,5^\circ\text{C}$  και είναι αποακετυλιωμένο σε ποσοστό περίπου 75-85%. Έχει τη μορφή σκόνης χρώματος υπόλευκου προς ελαφρύ κιτρινωπό και δεν περιλαμβάνει ανθεκτικά, βιοσυσσωρεύσιμα και τοξικά συστατικά. Η χρήση του ορίζεται ως εργαστηριακή και απαιτείται ασφαλής φύλαξή του σε ξηρό μέρος και με τη συσκευασία ερμητικά κλειστή.

#### 6.1.2 ENTOMOKTONO SPINOSAD

Το εντομοκτόνο Spinosad, που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα, αποκτήθηκε από την εταιρεία Agicenter (CAS No 168316-95-8, Product No 901519). Από τον προμηθευτή διατίθεται σε μορφή πυκνού εναιωρήματος, περιεκτικότητας 48% w/v σε Spinosad και 48% w/w σε βοηθητικές ουσίες, σε ασφαλές δοχείο των 100 χιλιοστόλιτρων. Πρόκειται για ρευστή ουσία, χρώματος υπόλευκου, με έντονη μυρωδιά που εφαρμόζεται με ψεκασμό καλύψεως φυλλώματος. Ενδείκνυται για οπωροφόρα δέντρα, αμπέλια, βαμβάκι, φοινικοειδή, λαχανικά, βατόμουρα, σμέουρα και μύρtila. Τα παράσιτα που αντιμετωπίζει είναι τα ακόλουθα: καρπόκαψα των μήλων, ψύλλα της αχλαδιάς, βλαστορύκτης της ροδακινιάς, ευδεμίδα, θρίπας της Καλιφόρνιας, φυλλορρύκτης, πράσινο σκουλήκι, δορυφόρος, δίπτερα, σιφονάπτερα, θυσανόπτερα, ψύλλα της φυσιτιάς, προνύμφες λεπιδόπτερων και κάνθαρος ελαιοκράμβης. Σύμφωνα με τους κανονισμούς της Ευρωπαϊκής Ένωσης, είναι εγκεκριμένη η χρήση του εντομοκτόνου Spinosad στη βιολογική γεωργία.

#### 6.1.3 ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟΣ (QUARTZ SAND)

Ως προσροφητικό υλικό, στα πειράματα που εκτελέστηκαν, χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος της εταιρείας Strouboulis S.A. (Strouboulis S.A., Πειραιάς, Ελλάδα), η οποία αποτελεί προϊόν της εταιρείας Filcom του ομίλου Sibelco Co (Silica Sands & Gavel for Filtration, Wessem, Netherlands). Η χαλαζιακή άμμος προέρχεται από τον χαλαζίτη (ορυκτό του πυριτίου), το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο ορυκτό στην επιφάνεια της Γης και διαθέτει την ακόλουθη χημική ανάλυση: 0.15%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.02%  $\text{MgO}$ , 1.75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 96.2%  $\text{SiO}_2$ , 0.03%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0.06%  $\text{SO}_3$ , 0.78%  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.11%  $\text{CaO}$ , 0.05%  $\text{TiO}_2$  και 0.46%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Πρόκειται για φυσικό χαλαζία με μέγεθος κόκκων 400  $\mu\text{m}$  και 800  $\mu\text{m}$ , ειδική πυκνότητα  $2.6 \text{ g/cm}^3$ , σκληρότητα 7 Mohs και μαζική πυκνότητα  $1.6 \text{ t/m}^3$ . Ο συγκεκριμένος τύπος άμμου κατέχει πιστοποίηση καταλληλότητας για την επεξεργασία νερού που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση, προερχόμενη από το ινστιτούτο KIWA της Ολλανδίας.

## 6.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

### 6.2.1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΜΜΟΥ

Πριν την εκτέλεση κάθε πειράματος, πραγματοποιούνται ο καθαρισμός της άμμου ώστε να αποτραπούν σφάλματα κατά τη μέτρηση. Αρχικά, σε μια κωνική φιάλη των 2 L τοποθετούνται 300 g άμμου και 800 mL απιονισμένου νερού ( $\text{dH}_2\text{O}$ ). Αφού το στόμιο της φιάλης σκεπάστηκε με ένα μικρό κομμάτι αλουμινόχαρτο, τοποθετήθηκε στην τράπεζα ανάδευσης (orbital shaker) για 1 ώρα με ρυθμό ανάδευσης στα 150 rpm (κυκλική ανάδευση). Για τη σωστή ανάδυσή της, είναι απαραίτητη η τοποθέτησή της στην τράπεζα με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται η ισορροπία της. Αν υπάρχει μόνο 1 κωνική φιάλη, τότε τοποθετείται στο κέντρο της τράπεζας. Διαφορετικά αν υπάρχουν περισσότερες φυάλες, τότε τοποθετούνται με συμμετρικό τρόπο (να μην είναι σε επαφή με τις γειτονικές φυάλες), εξασφαλίζοντας έτσι την ομαλότητα στην ανάδευση χωρίς πιθανή σύγκρουσή τους. Στη συνέχεια, το ακάθατο νερό αφαιρείται, η άμμος ξεπλένεται ξανά με απιονισμένο νερό και έπειτα προστίθενται στην κωνική φιάλη 800 mL απιονισμένο νερό και 5,2 mL νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ). Η ανάδευση διαρκεί αυστηρά 3 ώρες στα 150 rpm και στοχεύει στην απομάκρυνση των ακαθαρσιών από την επιφάνεια των κόκκων της άμμου. Η διαδικασία ξεπλύματος της άμμου με απιονισμένο νερό επαναλαμβάνεται και έπειτα προστίθενται 800 mL απιονισμένο νερό και 3,2 g NaOH σε μορφή pellet. Ακολουθεί ανάδευση για αυστηρά 3 ώρες στα 150 rpm και αφού η άμμος ξεπλυθεί, τοποθετείται με την προσθήκη απιονισμένου νερού στην τράπεζα για μια τελευταία πλύση διάρκειας 1 τουλάχιστον ώρας. Τέλος, η άμμος συλλέγεται, τοποθετείται για ξήρανση στο φούρνο σε θερμοκρασία  $105^\circ\text{C}$  για 24 ώρες και αποθηκεύεται σε αεροστεγώς κλεισμένο γυάλινο δοχείο μέχρι την επόμενη χρήση της. Πρέπει να τονιστεί ότι η αναλογία άμμου-απιονισμένου νερού διατηρείται σταθερή (300 g άμμου/800 mL  $\text{dH}_2\text{O}$ ) σε όλη τη διάρκεια της προαναφερθείσας διαδικασίας.

### 6.2.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ VIALS ΚΑΙ ΣΤΗΛΗΣ

Μετά την ολοκλήρωση κάθε πειράματος, το υπερκείμενο υγρό από τα vials (δοκιμαστικοί σωλήνες) και τη στήλη τοποθετείται σε ένα σκουρόχρωμο γυάλινο δοχείο με ένδειξη «WASTE» ενώ η άμμος συλλέγεται ώστε να ακολουθήσει η παραπάνω διαδικασία καθαρισμού της. Τα vials καθαρίζονται σχολαστικά με κοινό καθαριστικό πιάτων, καθώς τα γυάλινα τοιχώματα δεν προσροφούν τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην εκτέλεση των πειραμάτων και έτσι δεν απαιτείται η χρήση ειδικών χημικών προϊόντων. Ακολουθεί ξέπλυμα με νερό βρύσης, έπειτα με απιονισμένο νερό και τοποθέτησή τους στο φούρνο στους  $60^\circ\text{C}$  για 12 ώρες για να απομακρυνθεί πλήρως η υγρασία που προήλθε από το πλύσιμο. Ίδια διαδικασία ακολουθείται και για τον καθαρισμό της στήλης. Ο καθαρισμός των vials και της στήλης πραγματοποιείται μετά το τέλος κάθε πειράματος.

### 6.2.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ CHITOSAN

Για την Παρασκευή των διαλυμάτων του πολυμερούς συγκέντρωσης 100 mg/L, αρχικά σε μια ζυγαριά ακριβείας ζυγίστηκαν 0,025 g Chitosan σε μορφή σκόνης, σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο μετρήθηκαν 250 mL υπερκάθαρου νερού (milli-Q water) και με μια γυάλινη πιπέτα μετρήθηκαν 0,6 mL πυκνού οξικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), η προσθήκη του οποίου επιταχύνει τη διάλυση του πολυμερούς στο νερό. Τα παραπάνω εισήχθησαν σε μια γυάλινη φιάλη και με τη χρήση ενός πεχάμετρου, η τιμή του pH βρέθηκε ίση με 3. Για τη ρύθμιση της επιθυμητής σε κάθε πείραμα τιμής pH, η φιάλη με έναν μαγνήτη τοποθετήθηκε σε έναν αναδευτήρα συνεχούς ανάδευσης με ταχύτητα 1000 rpm, το πεχάμετρο λάμβανε διαρκώς μετρήσεις και προστίθονταν pellet και σταγόνων διαλυμένου pellet σε υπερκάθαρο νερό καυστικού νατρίου ( $\text{NaOH}$ ). Σε όλα τα πειράματα παρασκευής του Chitosan χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό (milli-Q water).

### 6.2.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ SPINOSAD

Για την παρασκευή των διαλυμάτων του εντομοκτόνου, σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο μετρήθηκαν 250 mL υπερκάθαρου νερού (milli-Q water) και προστίθονταν σε μια γυάλινη φιάλη. Το Spinosad τοποθετούνταν στο δοχείο με τη χρήση μηχανικής πιπέτας, σε διαφορετική ποσότητα κάθε φορά ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη συγκέντρωση κάθε πειράματος.

### 6.2.5 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH)

Τα πειράματα διαλείποντος έργου αποτελούν τις δύο πρώτες σειρές πειραμάτων. Το διάλυμα όγκου 500 mL που χρησιμοποιήθηκε περιελάμβανε ένα διάλυμα 250 mL πολυμερούς Chitosan 100 mg/L και ένα διάλυμα 250 mL εντομοκτόνου Spinosad στις εκάστοτε παραλλαγές.

Η πρώτη παράμετρος που εξετάστηκε ήταν η μεταβολή της συγκέντρωσης (C) του Spinosad, διατηρώντας το Chitosan σε σταθερή συγκέντρωση 100 mg/L και pH ίσο με 5. Πιο συγκεκριμένα:

- Το πρώτο πείραμα περιελάμβανε ένα τελικό διάλυμα με συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L και Spinosad 100 mg/L. Για το εντομοκτόνο, αραιώθηκαν 52  $\mu\text{L}$  Spinosad σε 250 mL υπερκάθαρο νερό.
- Το δεύτερο πείραμα περιελάμβανε ένα τελικό διάλυμα με συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L και Spinosad 50 mg/L. Για το εντομοκτόνο, αραιώθηκαν 26  $\mu\text{L}$  Spinosad σε 250 mL υπερκάθαρο νερό.
- Το τρίτο πείραμα περιελάμβανε ένα τελικό διάλυμα με συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L και Spinosad 25 mg/L. Για το εντομοκτόνο, αραιώθηκαν 13  $\mu\text{L}$  Spinosad σε 250 mL υπερκάθαρο νερό.

Η δεύτερη παράμετρος που εξετάστηκε, αφορούσε στην αλλαγή του pH στο διάλυμα του Chitosan, διατηρώντας ωστόσο σταθερή τη συγκέντρωσή του (100 mg/L) όπως και αυτή του Spinosad (50 mg/L). Η παρασκευή των διαλυμάτων έγινε με τον τρόπο που αναφέρεται στο τρίτο πείραμα και ανάλογα με το επιθυμητό pH, προστέθηκε σε κάθε

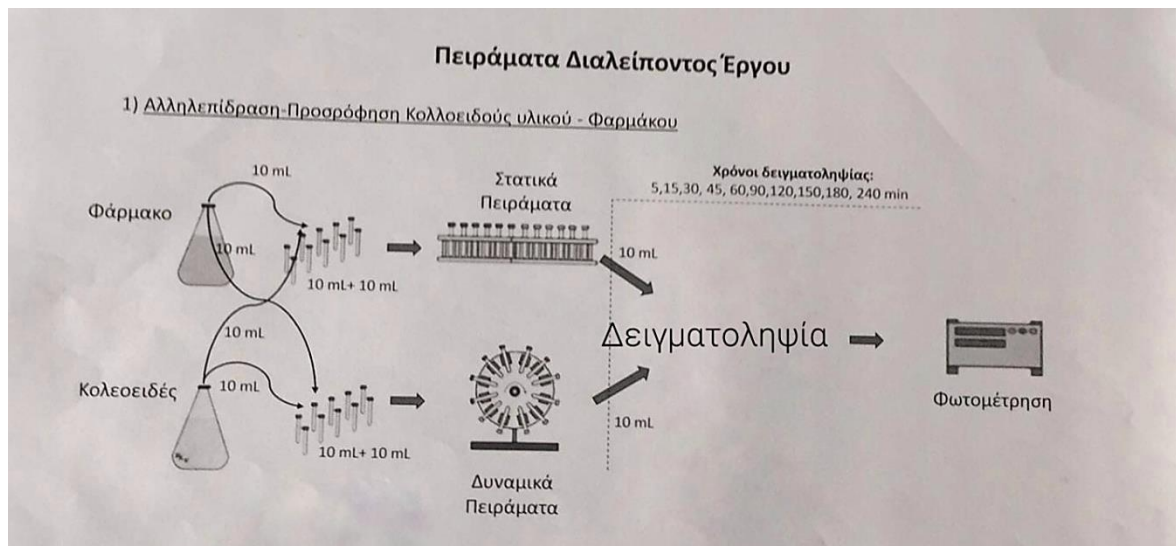
περίπτωση η απαιτούμενη ποσότητα pellet NaOH. Οι τιμές pH που εξετάστηκαν ήταν 7, 9 και 4.

Η τρίτη παράμετρος που εξετάστηκε ήταν η μεταβολή της ιοντικής ισχύος (Is), διατηρώντας σταθερές τις δύο συγκεντρώσεις (Chitosan 100 mg/L και Spinosad 50 mg/L) και το pH του Chitosan ίσο με 5. Πιο αναλυτικά:

- Το πρώτο πείραμα περιέλαμβανε ένα τελικό διάλυμα με συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L, Spinosad 50 mg/L και ιοντική ισχύ 1 mM. Σε κάθε ένα από τα δύο διαλύματα έγινε προσθήκη 0,0146 g NaCl.
- Το δεύτερο πείραμα περιέλαμβανε ένα τελικό διάλυμα με συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L, Spinosad 50 mg/L και ιοντική ισχύ 50 mM. Σε κάθε ένα από τα δύο διαλύματα έγινε προσθήκη 0,7305 g NaCl.
- Το τρίτο πείραμα περιέλαμβανε ένα τελικό διάλυμα με συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L, Spinosad 50 mg/L και ιοντική ισχύ 100 mM. Σε κάθε ένα από τα δύο διαλύματα έγινε προσθήκη 1,461 g NaCl.

#### 6.2.6 ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH)

Αρχικά, βρέθηκε με τη χρήση φασματοφωτόμετρου το μέγιστο μήκος κύματος στο οποίο παρατηρείται η απορρόφηση κάθε διαλύματος και στη συνέχεια παρασκευάστηκε μια σειρά αραιώσεων για κάθε διάλυμα ώστε να κατασκευαστεί η καμπύλη βαθμονόμησης του καθενός. Για το Chitosan η τιμή του μέγιστου μήκους κύματος αντιστοιχεί σε 205 nm ενώ για το Spinosad αντιστοιχεί σε 227 nm. Η εκτέλεση των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε σταθερή θερμοκρασία 25°C και περιελάμβανε 10 vials για τα δυναμικά πειράματα, 10 vials για τα στατικά πειράματα και 3 vials για τη μέτρηση και επαλήθευση των αρχικών συγκεντρώσεων ( $C_0$ ) του Chitosan και του Spinosad τόσο μαζί όσο και ξεχωριστά στο αντίστοιχο μέγιστο μήκος κύματος κάθε διαλύματος. Στις δύο πρώτες σειρές πειραμάτων, οι χρόνοι λήψης μετρήσεων ήταν 5, 15, 30, 45, 60, 80, 120, 150, 180 και 240 λεπτά. Με τη χρήση πιπέτας γινόταν η δειγματοληψία ενός vial στατικού πειράματος και ενός vial δυναμικού πειράματος κάθε φορά και για κάθε δείγμα πάρθηκαν από το φασματοφωτόμετρο δύο μετρήσεις απορρόφησης για να κρατηθεί ο μέσος όρος τους, και στα δύο μέγιστα μήκη κύματος (205 nm και 227 nm). Έπειτα, με τη χρήση των καμπυλών βαθμονόμησης κάθε υλικού, η μέτρηση της απορρόφησης μετατράπηκε σε τιμή συγκέντρωσης (C).



Εικόνα 6.1 : Πειραματική Διάταξη Πειραμάτων Διαλείποντος Έργου (Batch)

#### 6.2.7 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ

Στα πειράματα στήλης, τα δύο υλικά εξετάστηκαν τόσο μαζί όσο και ξεχωριστά. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν όπως περιγράφεται στις παραγράφους 6.2.3 και 6.2.4 σε σταθερή θερμοκρασία 25°C και σταθερή τιμή pH 7. Πιο συγκεκριμένα:

- Το πρώτο πείραμα περιέλαμβανε ένα τελικό διάλυμα με συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L και Spinosad 25 mg/L.
- Το δεύτερο πείραμα περιέλαμβανε ένα διάλυμα με συγκέντρωση Chitosan 50 mg/L.
- Το τρίτο πείραμα περιέλαμβανε ένα διάλυμα με συγκέντρωση Spinosad 12,5 mg/L.

#### 6.2.8 ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ

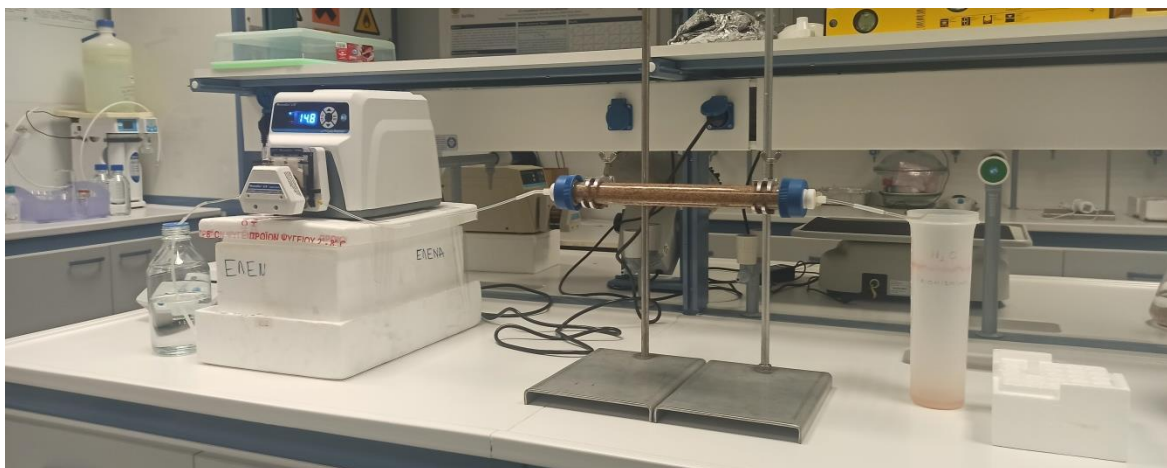
Η πειραματική διάταξη των συγκεκριμένων πειραμάτων αποτελείται από μια συσκευή ανάδευσης, μια περισταλτική αντλία, μια στήλη, μια κυψελίδα και λαστιχάκια συνδεσμολογίας. Αρχικά, η ζυγαριά ακριβείας μηδενίζεται με τη χρήση ενός φελιζόλ και στη συνέχεια η άδεια γυάλινη στήλη μαζί με τα καπάκια και τα σωληνάκια στα άκρα της ζυγίζεται οριζόντια, κάθετα και διαγώνια παίρνοντας τρεις μετρήσεις κάθε φορά, προκειμένου να κρατηθεί ο μέσος όρος τους. Έπειτα η κάτω διατομή της στήλης (έξοδος) σφραγίζεται και τοποθετώντας τη στήλη κατακόρυφα, με την έξοδο προς το κάτω, με τη χρήση ενός vortex mixer πληρώνεται με τη χαλαζιακή άμμο. Το vortex mixer χρησιμοποιήθηκε καθώς με τις δονήσεις που προκαλεί, η άμμος κατανέμεται ομοιόμορφα στη στήλη χωρίς την ύπαρξη κενών. Ακολούθως η άνω άκρη της στήλης κλείνεται προσεκτικά και η στήλη ανακινείται ώστε να ελεγχθεί η πιθανή ύπαρξη κενού χώρου μεταξύ άμμου και του καπακιού της άνω διατομής. Σε περίπτωση ύπαρξης του χώρου αυτού, προστίθεται επιπλέον άμμος μέχρι το σημείο όπου παρά τη δόνηση η κόκκοι της άμμου δεν κινούνται. Η στήλη ζυγίζεται ξανά με τον τρόπο που προαναφέρθηκε. Μετά το



ζύγισμα, η στήλη στερεώνεται κατακόρυφα με τη βοήθεια stands, στην είσοδό της συνδέεται η περισταλτική αντλία με το σωληνάκι της στήλης ώστε αυτή να πληρωθεί με υπερκάθαρο νερό σταθερής ροής (1 mL/min). Η παροχή της αντλίας ρυθμίστηκε με τη χρήση ενός ογκομετρικού σωλήνα όγκου 5 mL και ενός χρονομέτρου, αυξομειώνοντας τις στροφές της αντλίας ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή ροή του 1 mL/min. Μέσω της ροής του νερού, οι φυσαλίδες πιέζονται και ακολουθώντας ανοδική πορεία εξέρχονται από τη στήλη. Όταν σταματήσουν να υπάρχουν φυσαλίδες, σημαίνει ότι έχει καλυφθεί πλέον ολόκληρη η στήλη, δηλαδή από ακόρεστη έχει μετατραπεί σε κορεσμένη. Εφόσον η στήλη είναι πλέον κορεσμένη, η αντλία σταματάει, η στήλη αποσυνδέεται με προσοχή (για να μην υπάρξει απώλεια νερού) και ζυγίζεται εκ νέου σύμφωνα με τον τρόπο που αναφέρθηκε νωρίτερα. Τέλος, η στήλη τοποθετείται σε οριζόντια θέση χρησιμοποιώντας αλφάδι και συνδέεται ξανά με την περισταλτική αντλία. Ο χρόνος λήψης των μετρήσεων υπολογίζεται βάσει των χαρακτηριστικών της στήλης του κάθε πειράματος. Το δείγμα τοποθετούνταν σε μια κυψελίδα και με τη χρήση του φασματοφωτόμετρου πάρθηκαν δύο μετρήσεις απορρόφησης, ώστε να κρατηθεί ο μέσος όρος που στη συνέχεια μετατράπηκε σε τιμή συγκέντρωσης (C).



Εικόνα 6.2 : Πειραματική Διάταξη Κορεσμού της Στήλης



Εικόνα 6.3 : Διάταξη πειραμάτων στήλης

### 6.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH) CHITOSAN ΚΑΙ SPINOSAD

Η πρώτη σειρά πειραμάτων Batch προετοιμάστηκε και εκτελέστηκε σύμφωνα με όσα αναφέρονται στις παραγράφους 6.2.5 και 6.2.6. Στα πειράματα αυτά μελετήθηκε η προσρόφηση του εντομοκτόνου Spinosad στο πολυμερές Chitosan σε συνθήκες δυναμικές και στατικές υπό ορισμένες μεταβολές ως προς τη συγκέντρωση (C), το pH και την ιοντική ισχύ (Is). Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται η κατανομή των πειραμάτων ανάλογα με τη μεταβολή του καθενός.

Πείραμα	C <sub>CHITOSAN</sub> (mg/L)	C <sub>SPINOSAD</sub> (mg/L)	pH	Is (mM)	T <sub>exp</sub> (°C)	Experimental Conditions
1.α	100	100	5	-	25	static & dynamic
1.β	100	50	5	-	25	static & dynamic
1.γ	100	25	5	-	25	static & dynamic
2.α	100	50	7	-	25	static & dynamic
2.β	100	50	9	-	25	static & dynamic
2.γ	100	50	4	-	25	static & dynamic
3.α	100	50	5	1	25	static & dynamic
3.β	100	50	5	50	25	static & dynamic
3.γ	100	50	5	100	25	static & dynamic

Πίνακας 6.1 : Πειράματα διαλείποντος έργου (Batch) Chitosan και Spinosad

#### 6.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH) CHITOSAN, SPINOSAD ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων Batch προετοιμάστηκε και εκτελέστηκε σύμφωνα με όσα αναφέρονται στις παραγράφους 6.2.5 και 6.2.6, προσθέτοντας επιπλέον σε κάθε φιαλίδιο (vial) χαλαζιακή άμμο. Στα πειράματα αυτά προστέθηκαν 14 g χαλαζιακής άμμου στα vials και έπειτα γέμιζαν μέχρι το στόμιο με το τελικό διάλυμα Chitosan – Spinosad. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η μελέτη προσρόφησης του εντομοκτόνου Spinosad στο πολυμερές Chitosan παρουσία χαλαζιακής άμμου σε συνθήκες δυναμικές και στατικές υπό τις ίδιες μεταβολές, όπως και στην πρώτη σειρά πειραμάτων. Κατά τη μέτρηση των αρχικών απορροφήσεων, στα τρία φιαλίδια δεν υπήρχε άμμος. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται η κατανομή των πειραμάτων ανάλογα με τη μεταβολή του καθενός.

Πείραμα	C <sub>CHITOSAN</sub> (mg/L)	C <sub>SPINOSAD</sub> (mg/L)	pH	Is (mM)	T <sub>exp</sub> (°C)	Experimental Conditions
4.α	100	100	5	-	25	static & dynamic
4.β	100	50	5	-	25	static & dynamic
4.γ	100	25	5	-	25	static & dynamic
5.α	100	50	7	-	25	static & dynamic
5.β	100	50	9	-	25	static & dynamic
5.γ	100	50	4	-	25	static & dynamic
6.α	100	50	5	1	25	static & dynamic
6.β	100	50	5	50	25	static & dynamic
6.γ	100	50	5	100	25	static & dynamic

Πίνακας 6.2 : Πειράματα διαλείποντος έργου (Batch) Chitosan, Spinosad και χαλαζιακής άμμου

#### 6.5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ CHITOSAN ΚΑΙ SPINOSAD

Τα πειράματα στήλης προετοιμάστηκαν και εκτελέστηκαν σύμφωνα με όσα αναφέρονται στις παραγράφους 6.2.7 και 6.2.8. Στο πρώτο πείραμα περνά μέσα από τη στήλη ένα διάλυμα αποτελούμενο και από τις δύο ενώσεις (Chitosan και Spinosad), στο δεύτερο πείραμα περνάει από τη στήλη μόνο το διάλυμα του Chitosan ενώ στην τρίτη στήλη περνάει μόνο το διάλυμα του Spinosad. Η δειγματοληψία γινόταν σε χρόνο που υπολογιζόταν βάσει των μετρήσεων της στήλης και άλλων παραμέτρων με τη χρήση Excel. Από το φασματοφωτόμετρο λήφθηκαν δύο μετρήσεις για κάθε ένα από τα δύο μήκη κύματος (205 nm και 227 nm) ώστε να κρατηθεί ο μέσος όρος τους στο πρώτο

πείραμα ενώ στα πειράματα 2 και 3 οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο μήκος κύματος του διαλύματος που υπήρχε στη στήλη. Σκοπός τους ήταν η μελέτη της επίδρασης της ταχύτητας του νερού στη μεταφορά των βιοκολλοειδών, τόσο με την ύπαρξη και των δύο ενώσεων όσο και με την ύπαρξη κάθε ένωσης ξεχωριστά. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται η κατανομή των πειραμάτων.

Πείραμα	C <sub>CHITOSAN</sub> (mg/L)	C <sub>SPINOSAD</sub> (mg/L)	pH
1	100	25	7
2	50	-	7
3	-	12,5	-

Πίνακας 6.3 : Πειράματα στήλης Chitosan και Spinosad

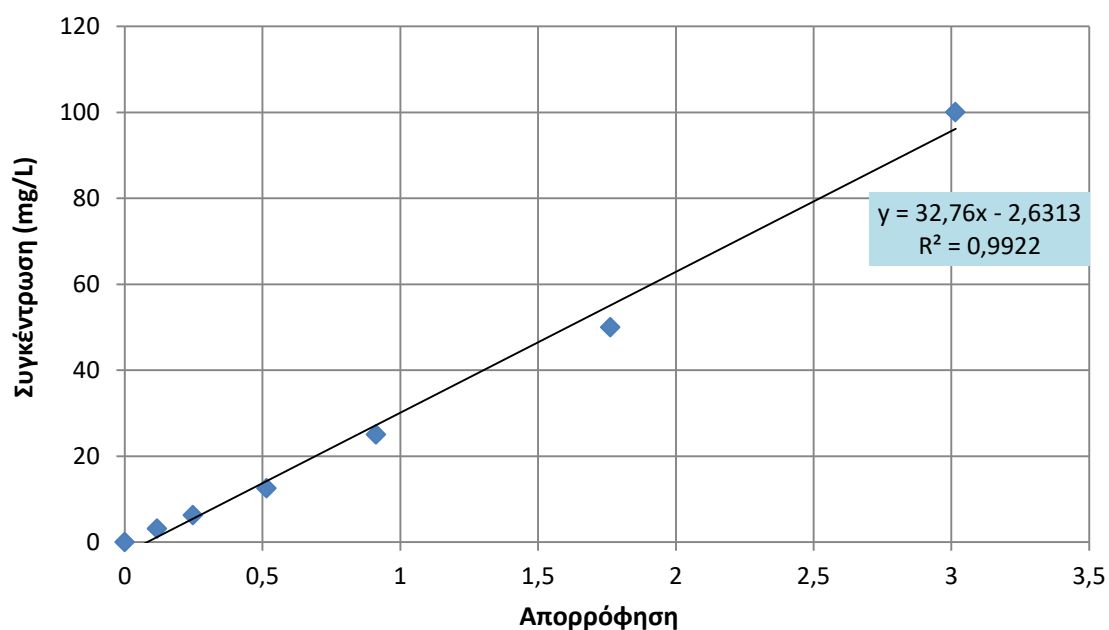
## 6.6 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 6.6.1 ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ CHITOSAN

Η κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης είναι ένα ιδιαίτερα σημαντικό εργαλείο καθώς μέσω του γραφήματος αυτού η τιμή απορρόφησης ενός διαλύματος που μετρήθηκε στο φασματοφωτόμετρο μπορεί να μετατραπεί σε τιμή συγκέντρωσης. Γνωρίζοντας ότι το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) στο οποίο παρατηρείται η μέγιστη απορρόφηση του Chitosan είναι 205 nm, παρασκευάστηκε ένα διάλυμα με συγκέντρωση 100 mg/L και 5 διαδοχικές αραιώσεις του και μετρήθηκαν οι απορροφήσεις τους ξεκινώντας από το πιο αραιό διάλυμα. Οι μετρήσεις πάρθηκαν δύο φορές ώστε να κρατηθεί ο μέσος όρος τους και έπειτα κατασκευάστηκε το ακόλουθο γράφημα, που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των άγνωστων συγκεντρώσεων στα πειράματα που ακολούθησαν.

C <sub>CHITOSAN</sub> (mg/L)	Απορρόφηση
3,125	0,1177
6,25	0,2476
12,5	0,5157
25	0,9124
50	1,7632
100	3,0154

Πίνακας 6.4 : Πειρατικά δεδομένα απορρόφησης Chitosan για την καμπύλη βαθμονόμησης



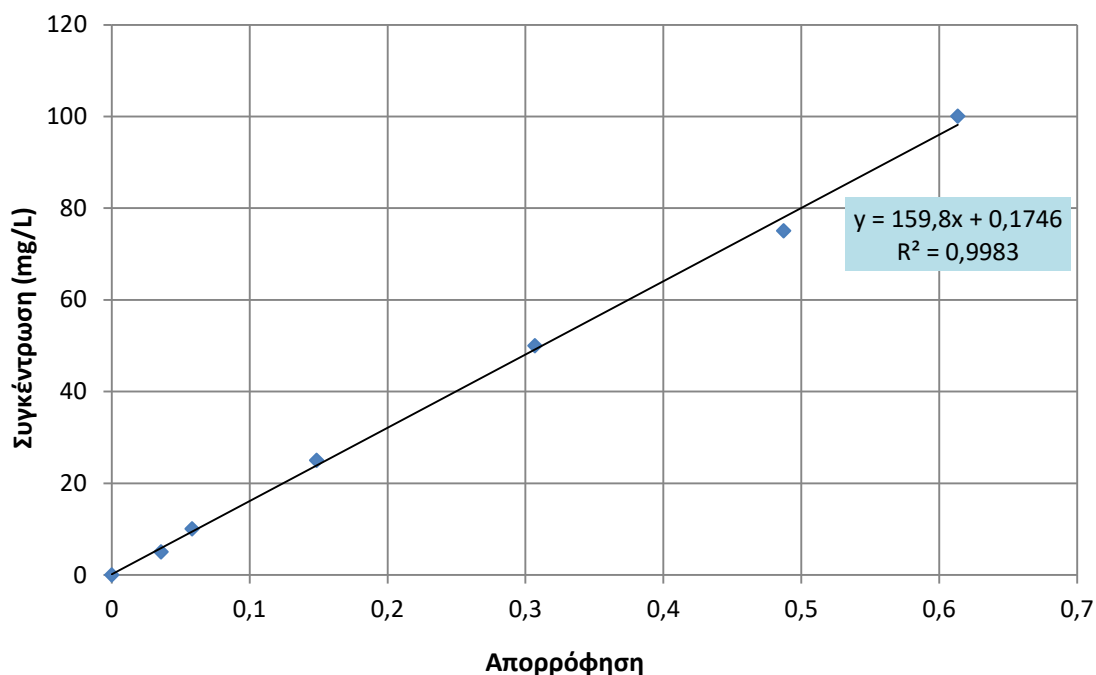
Διάγραμμα 6.1: Καμπύλη Βαθμονόμησης Chitosan

#### 6.6.2 ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ SPINOSAD

Η πρότυπη καμπύλη του εντομοκτόνου κατασκευάστηκε με τον τρόπο που αναφέρεται στην παράγραφο 6.6.1, δηλαδή με διαδοχικές αραιώσεις, με μοναδική διαφορά την τιμή του μήκους κύματος που παρατηρείται η μέγιστη απορρόφηση η οποία ήταν 227 nm.

C <sub>SPINOSAD</sub> (mg/L)	Απορρόφηση
5	0,0359
10	0,0583
25	0,1487
50	0,3070
75	0,4874
100	0,6135

Πίνακας 6.5 : Πειρατικά δεδομένα απορρόφησης Spinosad για την καμπύλη βαθμονόμησης



Διάγραμμα 6.2: Καμπύλη Βαθμονόμησης Spinosad

#### 6.6.3 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ BATCH CHITOSAN ΚΑΙ SPINOSAD

Στα πειράματα της πρώτης σειράς (1.α – 3.γ), μετρήθηκε στο φασματοφωτόμετρο η απορρόφηση του Spinosad και στη συνέχεια με τη χρήση της εξίσωσης της καμπύλης βαθμονόμησης του εντομοκτόνου, αντικαθιστώντας όπου x την τιμή της απορρόφησης, υπολογίστηκε η τιμή της συγκέντρωσης (C) σε mg/L. Σκοπός ήταν ο υπολογισμός της συγκέντρωσης της προσροφημένης ουσίας (C\*) σε μονάδα μάζα ουσίας ανά γραμμάριο προσροφητή (mg/g).

##### ▪ Παράδειγμα Πείραμα 1.α :

Αρχικά υπολογίστηκε η  $C_0$  του μίγματος Spinosad – Chitosan, με βάση την πρότυπη καμπύλη του Spinosad και τη μέτρηση της απορρόφησης. Αντικαθιστώντας όπου x την απορρόφηση που ισούται με 1,4913 προκύπτει:

$$C_0 = 159,8 * 1,4913 + 0,1746 \rightarrow C_0 = 238,48 \text{ mg/L}$$

Για χρόνο  $t = 5 \text{ min}$  και τιμή απορρόφηση του στατικού πειράματος ίση με 1,1315 προκύπτει ότι η συγκέντρωση αυτή τη χρονική στιγμή ( $C_5$ ) είναι :

$$C_5 = 159,8 * 1,1315 + 0,1746 \rightarrow C_5 = 180,99 \text{ mg/L}$$

Άρα, η συγκέντρωση του στατικού πειράματος μειώθηκε κατά:

$$C_0 - C_5 = (238,48 - 180,99) \text{ mg/L} = 57,49 \text{ mg/L}$$

Η συγκέντρωση του Chitosan στο διάλυμα αυτό ήταν 100 mg/L, δηλαδή 100 mg Chitosan σε 1 L διαλύματος, και μετατρέποντας τα mg σε g προκύπτουν 0,1 g Chitosan στο διάλυμα. Άρα η  $C^*$  ισούται με:

$$C^* = \frac{C_0 - C_5}{0,1 \text{ g}} = \frac{(238,48 - 180,99) \text{ mg/L}}{0,1 \text{ g}} = 574,96 \text{ mg/g}$$

Το ποσοστό απομάκρυνσης, δηλαδή η απόδοση της διεργασίας, υπολογίστηκε μέσω σύγκρισης της  $C_0$  και της αντίστοιχης συγκέντρωσης  $C$ . Δηλαδή:

$$\% \text{ Απομάκρυνση στατικού} = \frac{C_0 - C_5}{C_0} * 100\% = \frac{(238,48 - 180,99) \text{ mg/L}}{238,48 \text{ mg/L}} * 100\% = 24,11\%$$

Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε για όλα τα πειράματα της σειράς αυτής, στατικά και δυναμικά, και παρουσιάζεται στους πίνακες 1 έως 9 του κεφαλαίου 7. Στη συνέχεια, ακολούθησε επεξεργασία των αποτελεσμάτων ( $C^*$ ) με χρήση του προγράμματος Colloidfit, όπου η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων έγινε με τη χρήση του κινητού μοντέλου προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης. Τέλος, οι τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης και χρόνου εισήχθησαν στο λογισμικό Igor Pro και κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα (1-6) ξεχωριστά για κάθε στατικό και δυναμικό πείραμα Batch, τα οποία παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 7.

#### 6.6.4 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ BATCH CHITOSAN, SPINOSAD ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Στα πειράματα της δεύτερης σειράς (4.α – 6.γ), ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία επεξεργασίας με την πρώτη σειρά πειραμάτων, με μοναδική τη διαφορά ότι στη σειρά αυτή μελετάται η απορρόφηση του Spinosad στη χαλαζιακή άμμο.

##### ■ Παράδειγμα Πείραμα 4.α :

Αρχικά υπολογίστηκε η  $C_0$  του μίγματος Spinosad – Chitosan, με βάση την πρότυπη καμπύλη του Spinosad και τη μέτρηση της απορρόφησης. Αντικαθιστώντας όπου  $x$  την απορρόφηση που ισούται με 1,2447 προκύπτει:

$$C_0 = 159,8 * 1,2447 + 0,1746 \rightarrow C_0 = 199,08 \text{ mg/L}$$

Για χρόνο  $t = 5 \text{ min}$  και τιμή απορρόφηση του στατικού πειράματος ίση με 1,189 προκύπτει ότι η συγκέντρωση αυτή τη χρονική στιγμή ( $C_5$ ) είναι :

$$C_5 = 159,8 * 1,189 + 0,1746 \rightarrow C_5 = 190,17 \text{ mg/L}$$

Άρα, η συγκέντρωση του στατικού πειράματος μειώθηκε κατά:

$$C_0 - C_5 = (199,08 - 190,17) \text{ mg/L} = 8,91 \text{ mg/L}$$

Θεωρώντας  $V$  τον όγκο του διαλύματος Chitosan-Spinosad σε κάθε vial, ο οποίος ισούται με 25,67 mL δηλαδή  $25,67 * 10^{-3} \text{ L}$ , και  $W$  την ξηρή μάζα του προσροφητικού υλικού, η

οποία ισούται με 14 g, προκύπτει ότι η συγκέντρωση ισορροπίας του Spinosad  $C^*$  που απορροφήθηκε από τη χαλαζιακή άμμο σε mg/g είναι :

$$C^* = \frac{(C_0 - C_5) * V}{W} = \frac{8,91 \text{ mg/L} * 0,02567 \text{ L}}{14 \text{ g}} = 16,34 * 10^{-3} \text{ mg/g}$$

Το ποσοστό απομάκρυνσης, δηλαδή η απόδοση της διεργασίας, υπολογίστηκε μέσω σύγκρισης της  $C_0$  και της αντίστοιχης συγκέντρωσης  $C$ . Δηλαδή:

$$\% \text{ Απομάκρυνση στατικού} = \frac{C_0 - C_5}{C_0} * 100\% = \frac{(199,08 - 190,17) \text{ mg/L}}{199,08 \text{ mg/L}} * 100\% = 4,48 \%$$

Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε για όλα τα πειράματα της σειράς αυτής, στατικά και δυναμικά, και παρουσιάζεται στους πίνακες 10 έως 18 του κεφαλαίου 7. Στη συνέχεια, ακολούθησε επεξεργασία των αποτελεσμάτων ( $C^*$ ) με χρήση του προγράμματος Colloidfit, όπου η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων έγινε με τη χρήση του κινητού μοντέλου προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης. Τέλος, οι τιμές των ποσοστών απομάκρυνσης και χρόνου εισήχθησαν στο λογισμικό Igor Pro και κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα (7-12) ξεχωριστά για κάθε στατικό και δυναμικό πείραμα Batch, τα οποία παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 7.

#### 6.6.5 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ

Αρχικά, για κάθε πείραμα σε ένα φύλλο Excel με βάση τις μετρήσεις από τη ζύγιση της στήλης συμπληρώνονται οι ακόλουθοι δύο πίνακες που αφορούν τις παραμέτρους της στήλης (Πίνακας 6.6) και των κόκκων (Πίνακας 6.7) και υπολογίζονται μέσω μαθηματικών σχέσεων οι τιμές των παραμέτρων που απεικονίζονται στον πίνακα με έντονο κόκκινο χρώμα. Έπειτα, βάση των δύο αυτών πινάκων υπολογίζονται και οι χρόνοι δειγματοληψίας του πειράματος.

- Παράδειγμα Πείραμα 2 :

Παράμετροι Στήλης	Μονάδα Μέτρησης	Τιμή
Εσωτερική Διάμετρος (ID)	cm	2,5
Μήκος Στήλης (L)	cm	30
Όγκος Νερού	mL	<b>147,19</b>
Πυκνότητα Νερού	g/cm <sup>3</sup>	1
Όγκος Πόρων (PV)	mL	<b>55,03</b>
Ολική Πυκνότητα	g/cm <sup>3</sup>	<b>1,74</b>
Ογκομετρική Παροχή (Q)	mL/min	1
Ταχύτητα Darcy (q)	cm/min	<b>0,204</b>
Μέση Ταχύτητα Διατομής (U)	-	<b>0,545</b>

Πίνακας 6.6 : Παράμετροι Στήλης



Παράμετροι Κόκκων	Μονάδα Μέτρησης	Τιμή
Διάμετρος Χαλαζιακής Άμμου	mm	0,425 - 0,600
Πορώδες (θ)	-	0,37
Βάρος Πορώδους Μέσου	g	255,57
Βάρος Κενής Στήλης	g	312,06
Βάρος Ακόρεστης Στήλης με Ξηρή Άμμο	g	<b>567,63</b>
Βάρος Κορεσμένης Στήλης	g	<b>622,66</b>

Πίνακας 6.7 : Παράμετροι Κόκκων

Το πείραμα αυτό περιέλαμβανε μόνο το διάλυμα του Chitosan συγκέντρωσης 50 mg/L και pH 7. Αρχικά, υπολογίστηκε η  $C_0$ , με βάση την πρότυπη καμπύλη του Chitosan και τη μέτρηση της απορρόφησης στα 205 nm. Αντικαθιστώντας όπου x την απορρόφηση που ισούται με 1,9556 προκύπτει:

$$C_0 = 32,76 * 1,9556 - 2,6313 \rightarrow C_0 = 61,43 \text{ mg/L}$$

Σε όλα τα πειράματα στήλης, με τη χρήση Excel και της πρότυπης καμπύλης, υπολογίστηκε ο λόγος  $C/C_0$  κάθε μέτρησης (Πίνακες 7.19 – 7.22). Στη συνέχεια, ακολούθησε επεξεργασία των αποτελεσμάτων ( $C^*$ ) με χρήση του προγράμματος Colloidfit και οι καταγεγραμμένες τιμές των συντελεστών μεταφοράς παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 7 (Πίνακας 7.23).

## 7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 7.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH)

#### 7.1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH) CHITOSAN ΚΑΙ SPINOSAD

##### ι. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ BATCH CHITOSAN ΚΑΙ SPINOSAD

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα αποτελέσματα της πρώτης σειράς πειραμάτων διαλείποντος έργου (Batch) με διάλυμα Chitosan και Spinosad.

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	1,13	1,00	180,99	160,33	574,96	781,50	24,11	32,77
15	1,21	1,02	193,80	163,44	446,80	750,42	18,74	31,47
30	1,14	1,04	182,66	166,25	558,26	722,30	23,41	30,29
45	1,11	1,02	177,17	162,72	613,15	757,61	25,71	31,77
60	1,21	1,02	193,16	163,61	453,27	748,74	19,01	31,40
90	1,13	1,05	181,36	168,24	571,29	702,40	23,95	29,45
120	1,17	1,12	186,69	179,62	517,99	588,62	21,72	24,68
150	1,23	1,09	196,16	174,19	423,23	642,96	17,75	26,96
180	1,23	1,16	196,82	185,10	416,60	533,81	17,47	22,38
240	1,35	1,11	215,31	177,77	231,71	607,16	9,72	25,46

Πίνακας 7.1 : Αποτελέσματα Πειράματος 1.α

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,58	0,50	93,47	80,35	163,08	294,19	14,86	26,80
15	0,58	0,56	92,63	89,41	171,39	203,59	15,61	18,55
30	0,58	0,52	93,27	83,03	164,99	267,43	15,03	24,36
45	0,56	0,50	89,75	80,56	200,23	292,11	18,24	26,61
60	0,59	0,50	94,22	80,40	155,57	293,71	14,17	26,76
90	0,55	0,47	88,02	74,94	217,49	348,36	19,81	31,73
120	0,54	0,51	86,69	81,58	230,83	281,89	21,03	25,68
150	0,57	0,51	92,00	81,08	177,70	286,92	16,19	26,14
180	0,59	0,59	94,95	94,77	148,21	150,05	13,50	13,67
240	0,61	0,57	97,31	90,92	124,64	188,56	11,35	17,18

Πίνακας 7.2 : Αποτελέσματα Πειράματος 1.β

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,37	0,35	59,59	55,43	26,93	14,70	4,73	2,58
15	0,39	0,33	61,71	53,39	48,10	35,08	8,45	6,16
30	0,36	0,34	58,22	54,76	13,26	21,33	2,33	3,75
45	0,39	0,38	62,96	60,46	60,64	35,64	10,66	6,26
60	0,38	0,34	60,16	54,76	32,68	21,33	5,74	3,75
90	0,37	0,34	59,78	55,14	28,84	17,58	5,07	3,09
120	0,38	0,35	60,72	55,98	38,27	9,19	6,73	1,61
150	0,40	0,36	64,00	57,12	71,03	2,24	12,48	0,39
180	0,41	0,34	65,13	54,59	82,30	23,09	14,46	4,06
240	0,46	0,38	73,10	60,11	162,04	32,12	28,48	5,65

Πίνακας 7.3 : Αποτελέσματα Πειράματος 1.γ

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,16	0,08	25,24	13,33	486,75	605,80	65,85	81,96
15	0,10	0,05	16,78	7,73	571,36	661,89	77,30	89,55
30	0,11	0,01	18,26	1,33	556,58	725,81	75,30	99,50
45	0,05	0,04	8,16	7,10	657,50	668,12	88,95	90,39
60	0,06	0,03	9,62	4,87	642,96	690,42	86,99	93,41
90	0,02	0,09	2,57	13,81	713,43	601,09	96,52	81,32
120	0,01	0,10	1,40	15,76	725,17	581,59	98,11	78,68
150	0,01	0,12	1,93	19,09	719,82	548,19	97,39	74,17
180	0,00	0,08	0,39	13,45	735,24	604,68	98,47	81,81
240	0,00	0,12	0,35	19,08	735,64	548,35	98,20	74,19

Πίνακας 7.4 : Αποτελέσματα Πειράματος 2.α

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,70	0,57	111,92	91,29	278,61	72,31	33,14	8,60
15	0,68	0,60	108,12	96,45	240,58	123,92	28,62	14,74
30	0,65	0,55	104,82	87,70	207,58	36,35	24,69	4,32
45	0,67	0,54	106,90	86,91	228,35	28,44	27,17	3,38
60	0,68	0,54	108,11	86,59	240,50	25,33	28,61	3,01
90	0,64	0,54	102,52	87,19	184,57	31,32	21,96	3,73
120	0,62	0,53	99,10	84,99	150,37	9,27	17,89	1,10
150	0,62	0,51	99,84	81,10	157,80	29,64	18,77	3,53
180	0,64	0,55	102,80	87,61	187,37	35,48	22,29	4,22
240	0,57	0,58	90,97	92,90	69,11	88,37	8,22	10,51

Πίνακας 7.5 : Αποτελέσματα Πειράματος 2.β

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,57	0,52	91,48	83,47	46,82	33,24	5,39	3,83
15	0,51	0,44	81,90	71,05	48,98	157,48	5,64	18,14
30	0,50	0,46	80,64	73,94	61,52	128,56	7,09	14,81
45	0,60	0,46	96,05	73,23	92,60	135,67	10,67	15,63
60	0,52	0,45	83,47	72,42	33,24	143,74	3,83	16,56
90	0,54	0,47	86,13	75,96	6,63	108,34	0,76	12,48
120	0,53	0,47	84,32	75,39	24,77	114,02	2,85	13,14
150	0,53	0,47	84,97	75,13	18,22	116,65	2,10	13,44
180	0,52	0,52	82,82	82,70	39,71	40,91	4,58	4,71
240	0,62	0,49	98,96	77,72	121,69	90,77	14,02	10,46

Πίνακας 7.6 : Αποτελέσματα Πειράματος 2.γ

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,49	0,42	78,25	67,52	9,43	97,88	1,22	12,66
15	0,52	0,41	82,87	66,20	55,61	111,06	7,19	14,37
30	0,54	0,41	86,53	66,13	92,20	111,78	11,93	14,46
45	0,48	0,41	77,67	66,28	3,60	110,26	0,47	14,26
60	0,50	0,41	80,02	65,36	27,09	119,53	3,50	15,46
90	0,51	0,40	80,88	64,65	35,72	126,56	4,62	16,37
120	0,48	0,40	77,12	64,02	1,92	132,87	0,25	17,19
150	0,48	0,41	77,11	65,74	2,00	115,70	0,26	14,97
180	0,52	0,41	83,02	65,83	57,13	114,82	7,39	14,85
240	0,51	0,42	81,60	66,76	42,91	105,55	5,55	13,65

Πίνακας 7.7 : Αποτελέσματα Πειράματος 3.α

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,68	0,53	108,42	85,48	184,09	45,22	20,45	5,02
15	0,65	0,53	103,41	85,44	134,07	45,62	14,90	5,07
30	0,65	0,53	104,01	84,60	140,06	54,01	15,56	6,00
45	0,66	0,54	105,33	86,46	153,25	35,48	17,03	3,94
60	0,63	0,54	100,28	86,69	102,75	33,16	11,42	3,68
90	0,66	0,54	106,43	85,94	164,27	40,67	18,25	4,52
120	0,65	0,53	103,81	85,25	138,07	47,54	15,34	5,28
150	0,64	0,53	102,62	85,52	126,16	44,90	14,02	4,99
180	0,65	0,54	104,12	85,99	141,10	40,19	15,68	4,47
240	0,67	0,53	107,54	85,25	175,38	47,54	19,49	5,28

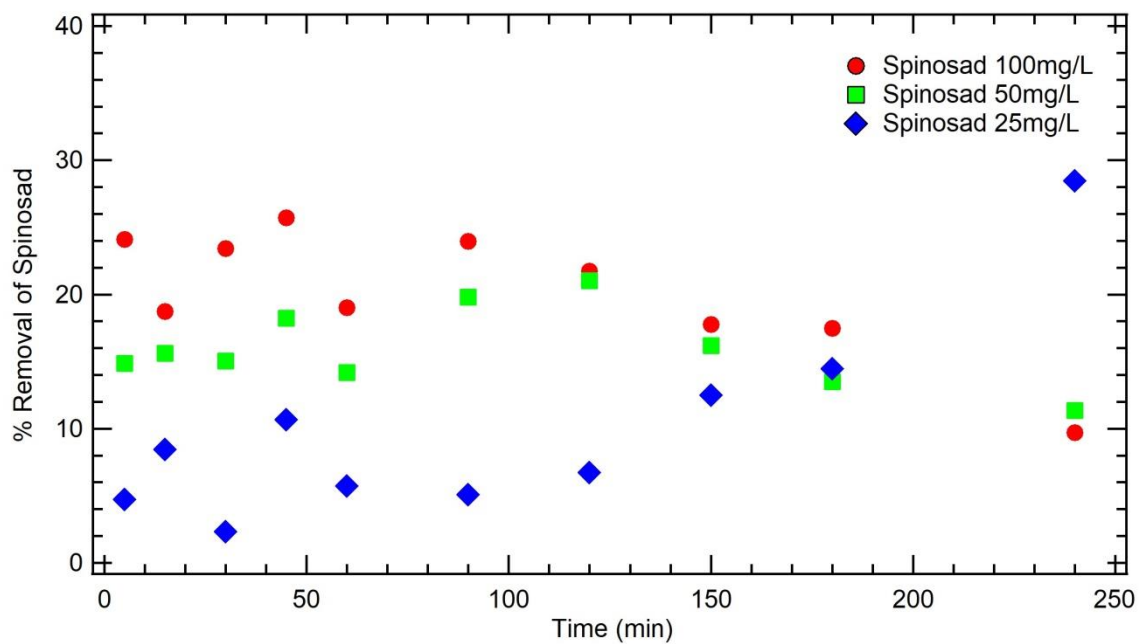
Πίνακας 7.8 : Αποτελέσματα Πειράματος 3.β

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,65	0,49	104,72	78,20	113,06	152,21	12,10	16,29
15	0,64	0,49	103,13	78,29	97,08	151,25	10,39	16,19
30	0,57	0,49	91,80	78,88	16,22	145,42	1,74	15,57
45	0,61	0,50	97,54	79,44	41,23	139,75	4,41	14,96
60	0,56	0,48	89,90	77,41	35,16	160,12	3,76	17,14
90	0,58	0,51	92,67	81,65	7,43	117,69	0,80	12,60
120	0,58	0,48	92,88	77,65	5,35	157,72	0,57	16,88
150	0,57	0,49	91,64	77,99	17,82	154,29	1,91	16,52
180	0,59	0,49	94,66	78,60	12,38	148,21	1,33	15,87
240	0,60	0,51	95,80	82,10	23,81	113,22	2,55	12,12

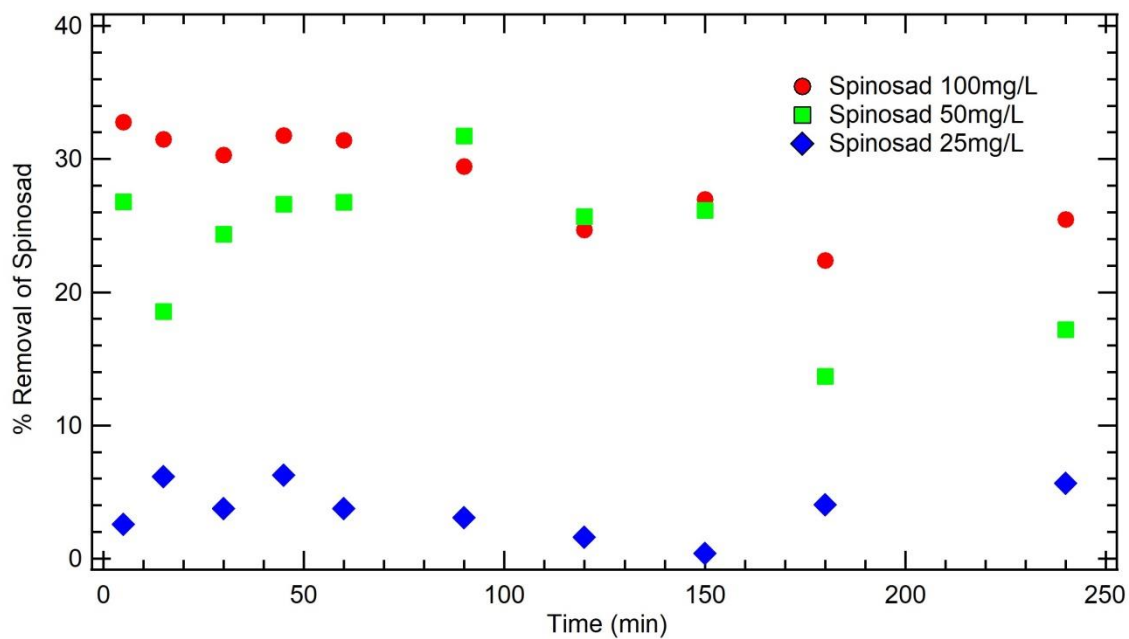
Πίνακας 7.9 : Αποτελέσματα Πειράματος 3.γ

## ii. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ SPINOSAD

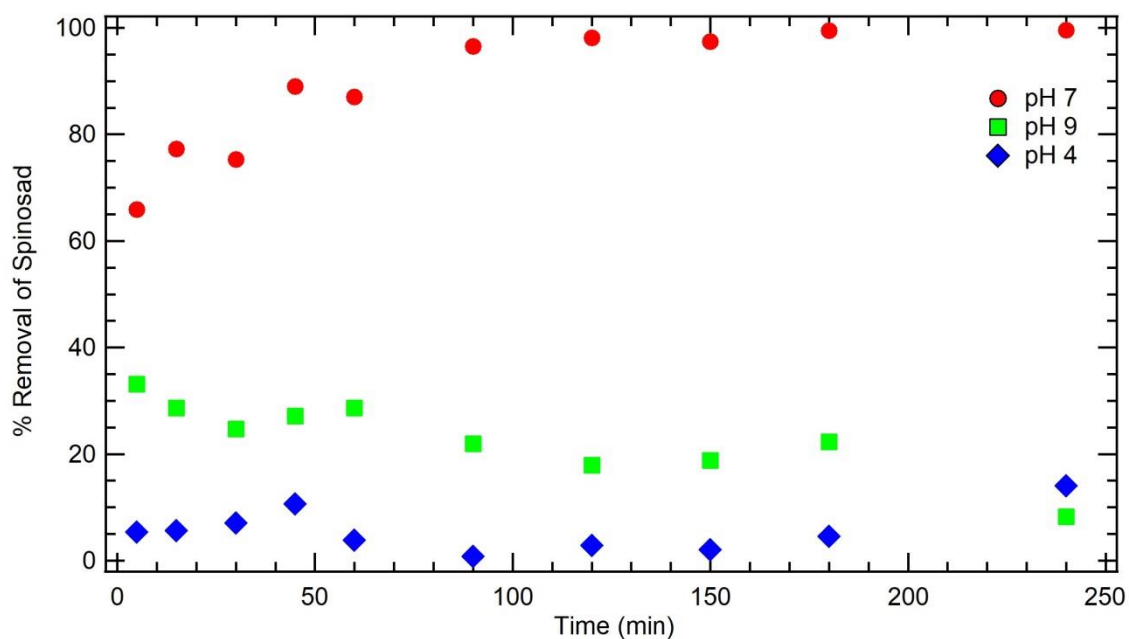
Μετά την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων της πρώτης σειράς πειραμάτων στο πρόγραμμα Colloidfit και την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων, κατασκευάστηκαν μέσω του προγράμματος Igor τα ακόλουθα διαγράμματα που παρουσιάζουν το ποσοστό απομάκρυνσης του εντομοκτόνου Spinosad συναρτήσει του χρόνου δειγματοληψίας, κάθε στατικού και δυναμικού πειράματος ξεχωριστά. Στα διαγράμματα 7.1 και 7.2 παρουσιάζεται το ποσοστό απομάκρυνσης για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του Spinosad (Πειράματα 1.α – 1.γ), στα διαγράμματα 7.3 και 7.4 το ποσοστό απομάκρυνσης για τις τρεις μεταβολές του pH του Chitosan (Πειράματα 2.α – 2.γ) και στα διαγράμματα 7.5 και 7.6 το ποσοστό απομάκρυνσης για τις μεταβολές της ιοντικής ισχύος (Πειράματα 3.α – 3.γ).



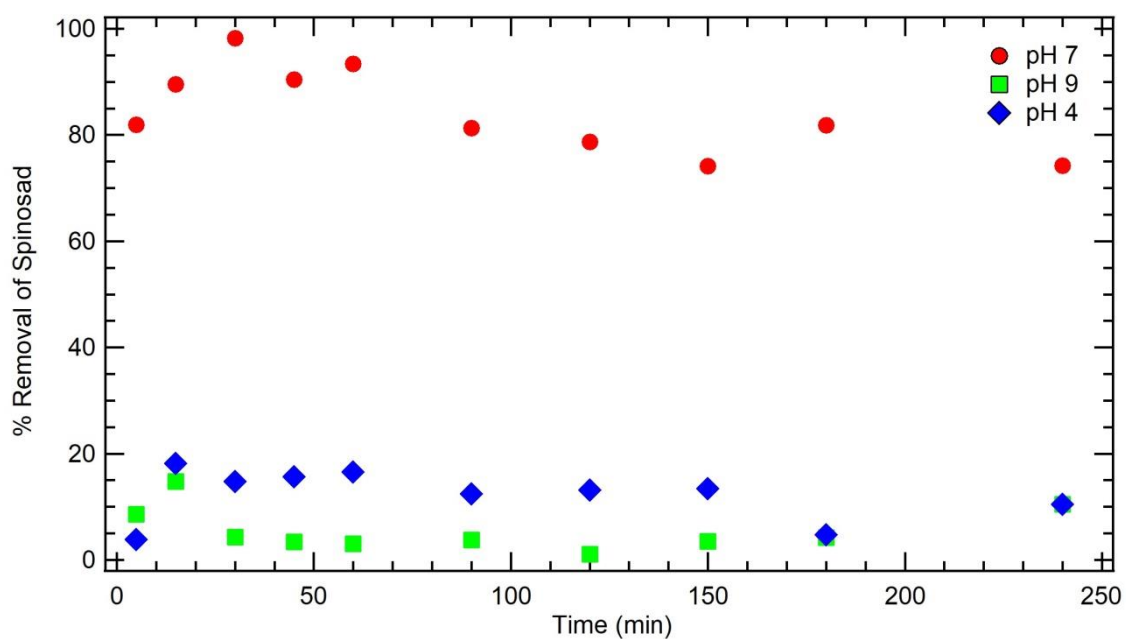
Διάγραμμα 7.1 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad συναρτήσει του χρόνου στα στατικά πειράματα 1.α, 1.β, 1.γ για συγκεντρώσεις 100 mg/L, 50 mg/L και 25 mg/L



Διάγραμμα 7.2 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad συναρτήσει του χρόνου στα δυναμικά πειράματα 1.α, 1.β, 1.γ για συγκεντρώσεις 100 mg/L, 50 mg/L και 25 mg/L

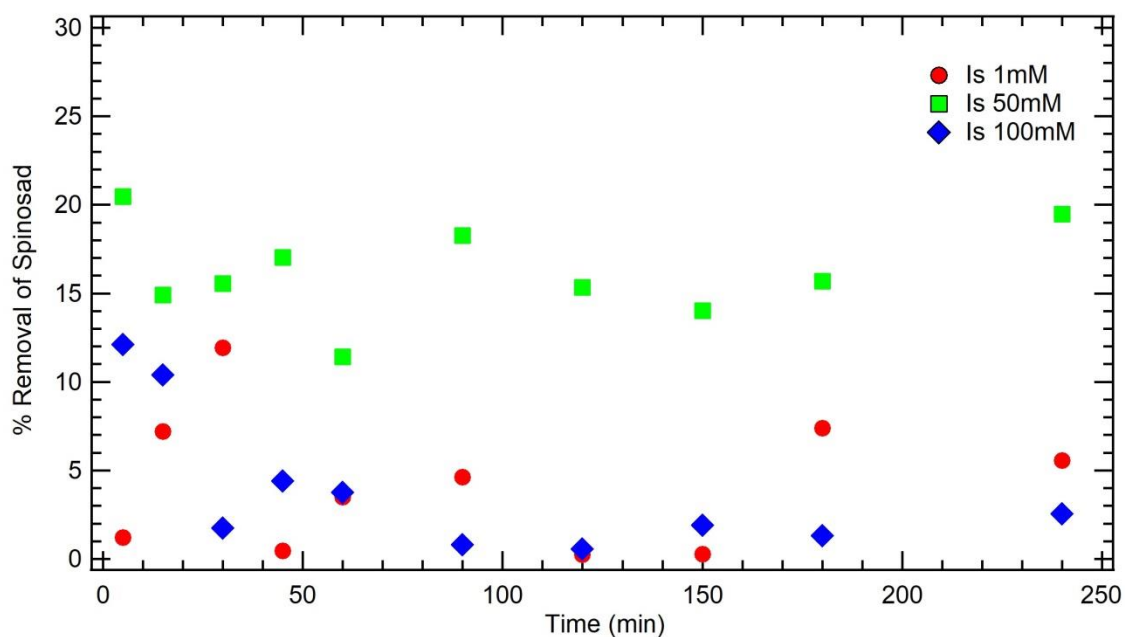


Διάγραμμα 7.3 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad συναρτήσει του χρόνου στα στατικά πειράματα 2.α, 2.β, 2.γ για pH 7, 9 και 4

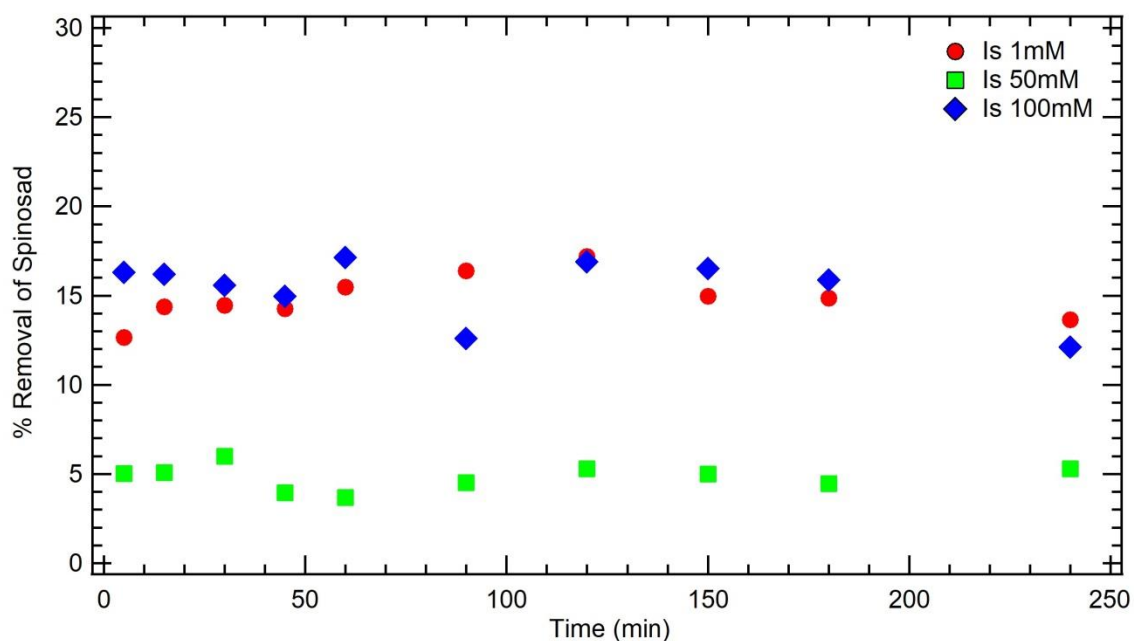


Διάγραμμα 7.4 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad συναρτήσει του χρόνου στα δυναμικά πειράματα 2.α, 2.β, 2.γ για pH 7, 9 και 4





Διάγραμμα 7.5 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad συναρτήσει του χρόνου στα στατικά πειράματα 3.α, 3.β, 3.γ για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM



Διάγραμμα 7.6 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad συναρτήσει του χρόνου στα δυναμικά πειράματα 3.α, 3.β, 3.γ για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα (7.1 – 7.6) εύκολα διαπιστώνεται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad παρουσιάζει έντονες διακυμάνσεις ανάλογα με τις συνθήκες του πειράματος.

Πιο συγκεκριμένα, για τις διαφορετικές τιμές συγκεντρώσεων (πειράματα 1.α – 1.γ), το ποσοστό απομάκρυνσης του εντομοκτόνου μειώνεται σημαντικά τόσο στα στατικά όσο και στα δυναμικά πειράματα, φτάνοντας ακόμη και τη μηδενική απομάκρυνση, όταν χρησιμοποιήθηκε η ελάχιστη συγκέντρωση του Spinosad (25 mg/L). Αντίθετα, στα πειράματα με συγκέντρωση Spinosad 50 mg/L και 100 mg/L, η απομάκρυνση ακολουθεί αυξητικές τάσεις στα δυναμικά πειράματα αγγίζοντας το ποσοστό του 33%.

Για τα πειράματα διαφορετικών τιμών pH (πειράματα 2.α – 2.γ), το ποσοστό απομάκρυνσης παρουσιάζει ιδιαίτερα αυξητικές τάσεις στα στατικά και δυναμικά πειράματα όταν το pH ισούται με 7, αγγίζοντας το 99,5%, ενώ στα πειράματα όπου οι τιμές pH είναι 9 και 4 η απομάκρυνση μειώνεται σημαντικά φτάνοντας το 34%.

Για τις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος (πειράματα 3.α – 3.γ), φαίνεται ότι παρουσιάζεται μεγαλύτερη απομάκρυνση του εντομοκτόνου όταν η συγκέντρωση της ιοντικής ισχύος είναι 50mM σε στατικές συνθήκες και 100mM σε δυναμικές συνθήκες, ενώ σε ιοντική ισχύ 1mM παρατηρείται ελάχιστη έως μηδενική απομάκρυνση.

Το γεγονός ότι το ποσοστό απομάκρυνσης είναι μεγαλύτερο στα δυναμικά πειράματα δείχνει ότι η ανάδευση των φυαλιδίων αυξάνει την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού ενισχύοντας την προσρόφηση του εντομοκτόνου στο πολυμερές. Η μέγιστη απομάκρυνση του Spinosad είναι 99,5% και παρατηρείται στο δυναμικό πείραμα 2.α ενώ η ελάχιστη απομάκρυνση είναι 0,25% στο στατικό πείραμα 3.α.

### iii. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ SPINOSAD

Μέσω της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων στο Colloidfit, υπολογίστηκαν οι παράμετροι  $K_{p2}$  και  $C_{eq}^*$  κάθε στατικού και δυναμικού πειράματος και βάσει των αποτελεσμάτων προσομοίωσης κατασκευάστηκαν στο Igor τα ακόλουθα διαγράμματα που απεικονίζουν τόσο τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης όσο και τα πειραματικά δεδομένα.

ΠΕΙΡΑΜΑ		$K_{p2}$	$C_{eq}^*$
1.α	ΣΤΑΤΙΚΟ	24,30	50,06
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	7,57	68,29
1.β	ΣΤΑΤΙΚΟ	0,13	17,81
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	6,57	25,76
1.γ	ΣΤΑΤΙΚΟ	$10^{-4}$	28,12
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	0,16	21,40

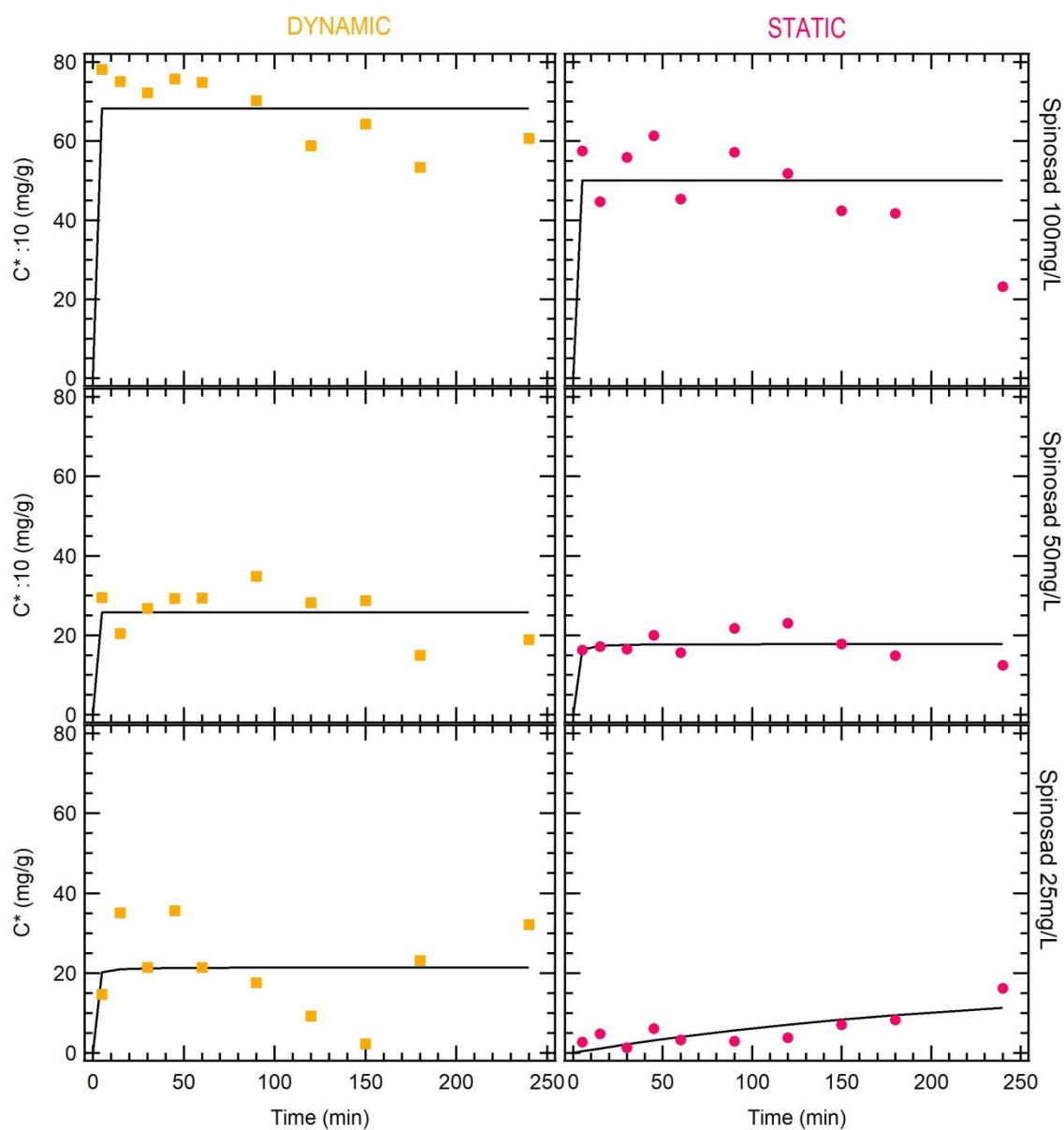
Πίνακας 7.10 : Παράμετροι Προσομοίωσης  $K_{p2}$  και  $C_{eq}^*$  για τα πειράματα διαφορετικών συγκεντρώσεων Spinosad (1.α, 1.β, 1.γ)

ΠΕΙΡΑΜΑ		$K_{p2}$	$C_{eq}^*$
2.α	ΣΤΑΤΙΚΟ	$4,21 \cdot 10^{-3}$	72,31
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	2,12	62,39
2.β	ΣΤΑΤΙΚΟ	10,64	19,42
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	27,09	4,68
2.γ	ΣΤΑΤΙΚΟ	1,27	4,96
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	$3,67 \cdot 10^{-2}$	11,53

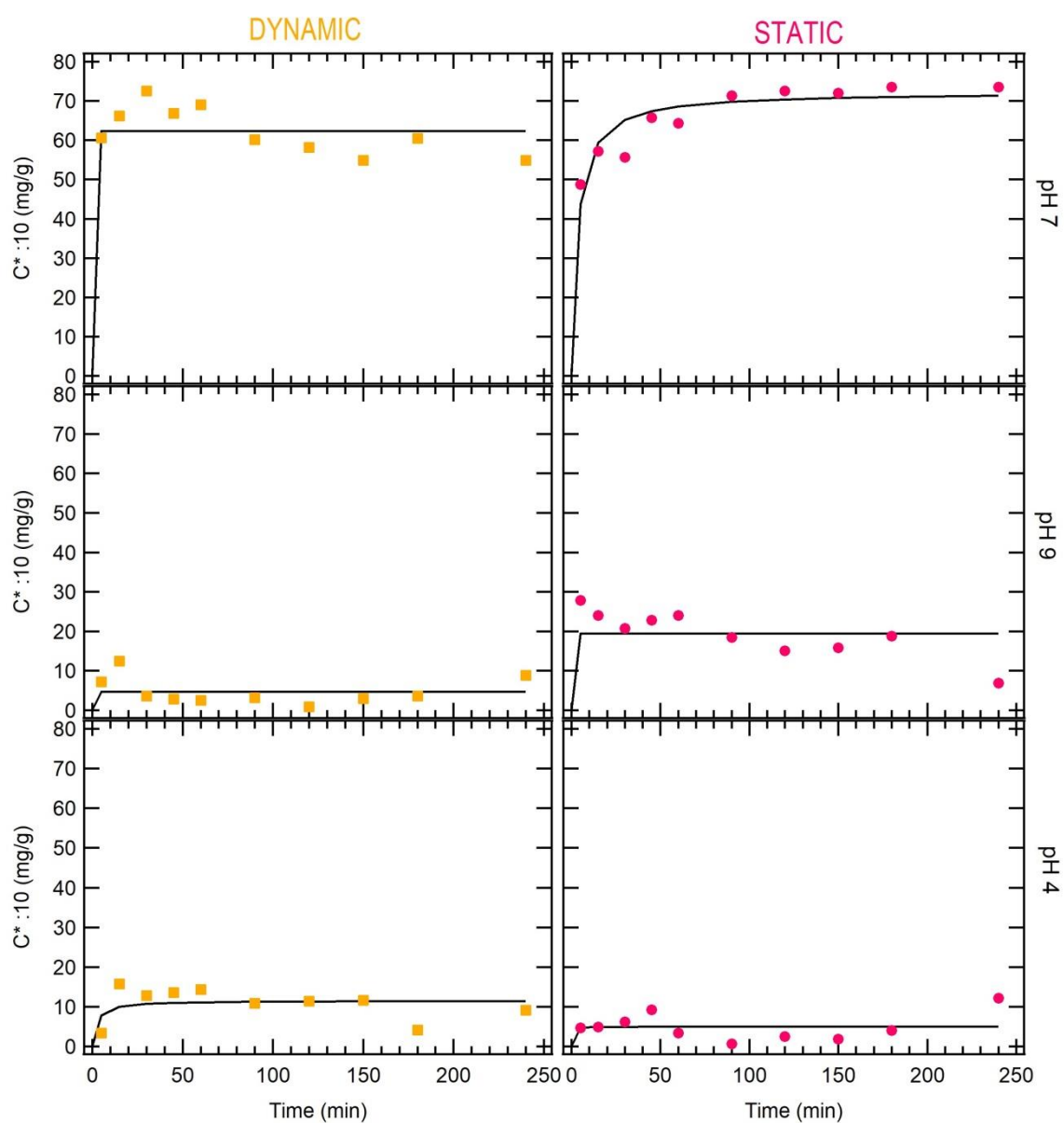
Πίνακας 7.11 : Παράμετροι Προσομοίωσης  $K_{p2}$  και  $C_{eq}^*$  για τα πειράματα διαφορετικών τιμών pH (2.α, 2.β, 2.γ)

ΠΕΙΡΑΜΑ		$K_{p2}$	$C_{eq}^*$
3.α	ΣΤΑΤΙΚΟ	$2,43 \cdot 10^{-2}$	33,95
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	$7,76 \cdot 10^{-2}$	11,89
3.β	ΣΤΑΤΙΚΟ	24,30	14,45
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	7,01	43,41
3.γ	ΣΤΑΤΙΚΟ	40,36	3,60
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	22,47	14,40

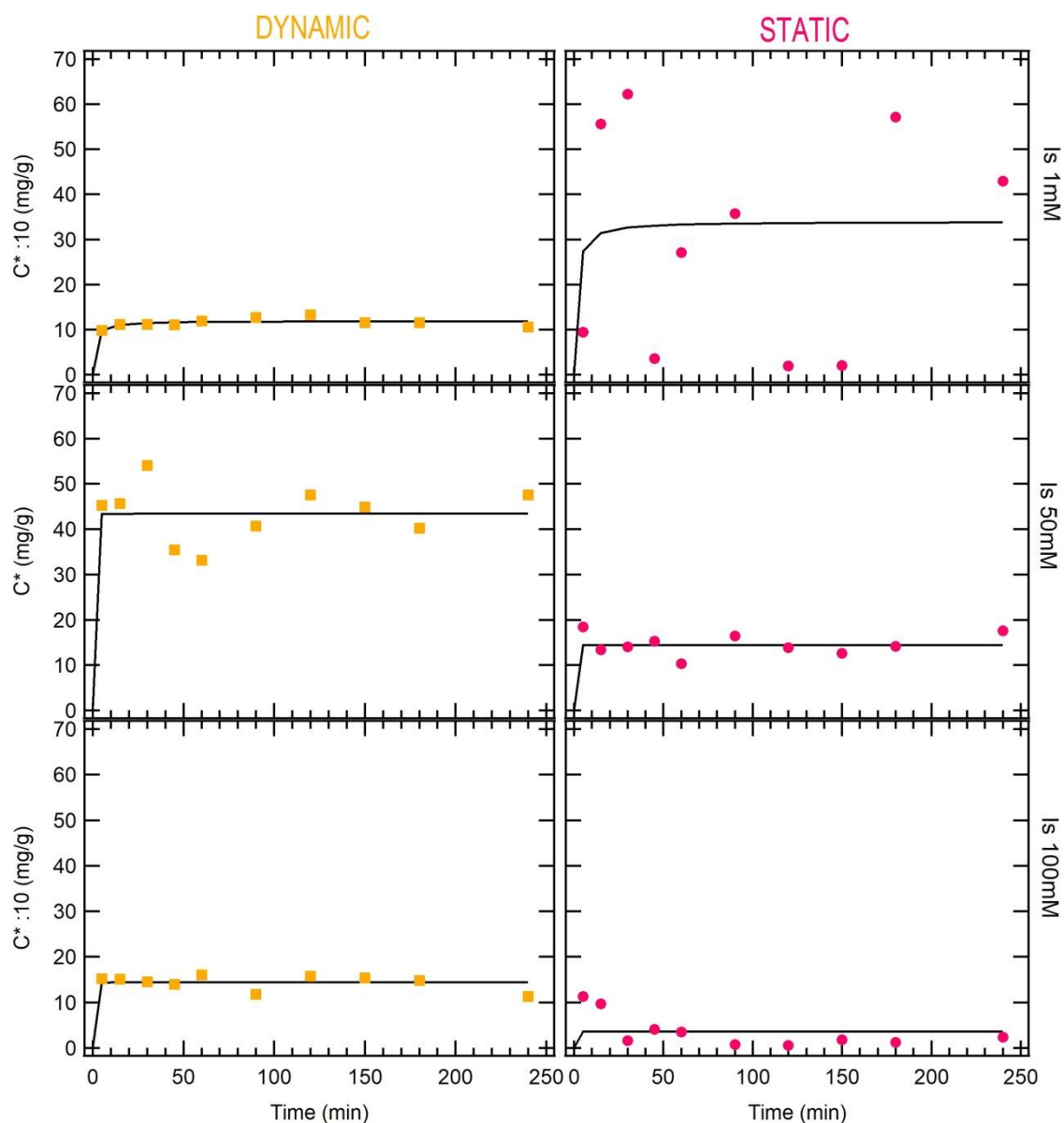
Πίνακας 7.12 : Παράμετροι Προσομοίωσης  $K_{p2}$  και  $C_{eq}^*$  για τα πειράματα διαφορετικών τιμών ιοντικής ισχύος (3.α, 3.β, 3.γ)



Διάγραμμα 7.7 : Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Spinosad για συγκεντρώσεις 100 mg/L, 50 mg/L και 25 mg/L, σταθερή συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L και θερμοκρασία 25°C. Με σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα ενώ με καμπύλη τα αποτελέσματα του μοντέλου προσομοίωσης.



Διάγραμμα 7.8 : Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Spinosad για pH 7, 9, 4, σταθερή συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L και θερμοκρασία 25°C. Με σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα ενώ με καμπύλη τα αποτελέσματα του μοντέλου προσομοίωσης.



Διάγραμμα 7.9 : Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης του Spinosad για Is 1mM, 50mM, 100mM, σταθερή συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L και θερμοκρασία 25°C. Με σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα ενώ με καμπύλη τα αποτελέσματα του μοντέλου προσομοίωσης.

Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται αρκετά καλή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης.

Στο διάγραμμα 7.7, η βέλτιστη προσρόφηση παρατηρείται στο πείραμα 1.α όπου η συγκέντρωση του εντομοκτόνου ήταν η μεγαλύτερη (100 mg/L), το οποίο μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση επηρεάζει την προσρόφηση.

Στο διάγραμμα 7.8, η μεγαλύτερη προσρόφηση είναι αυτή του πειράματος 2.α, όπου η τιμή του pH ήταν ίση με 7.

Στο διάγραμμα 7.9, η προσρόφηση ήταν μεγαλύτερη στο πείραμα 3.β, όπου η ιοντική ισχύς ήταν 50mM. Ωστόσο, παρατηρούνται έντονες διακυμάνσεις στα πειραματικά δεδομένα κυρίως των στατικών πειραμάτων.

#### 7.1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH) CHITOSAN, SPINOSAD ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

##### i. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ BATCH CHITOSAN, SPINOSAD ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα αποτελέσματα της δεύτερης σειράς πειραμάτων διαλείποντος έργου (Batch) με χαλαζιακή άμμο και διάλυμα Chitosan, Spinosad.

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	1,19	0,95	190,17	151,75	$1,63 \cdot 10^{-2}$	$8,68 \cdot 10^{-2}$	4,48	23,77
15	1,19	0,93	189,65	148,45	$1,73 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-2}$	4,74	25,43
30	1,19	0,88	190,81	140,39	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	4,15	29,48
45	1,21	0,92	192,88	146,59	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$9,62 \cdot 10^{-2}$	3,11	26,36
60	1,31	0,94	209,14	151,04	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$8,81 \cdot 10^{-2}$	5,05	24,13
90	1,17	0,87	186,95	139,10	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	6,09	30,13
120	1,14	0,86	182,71	137,28	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	8,22	31,04
150	1,10	0,83	176,63	132,53	$4,12 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	11,27	33,43
180	1,17	0,91	186,35	145,39	$2,33 \cdot 10^{-2}$	$9,84 \cdot 10^{-2}$	6,39	26,97
240	1,09	0,81	174,12	130,03	$4,58 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-2}$	12,53	34,68

Πίνακας 7.13 : Αποτελέσματα Πειράματος 4.α

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,60	0,61	96,02	97,82	8,52	$4,39 \cdot 10^{-2}$	21,13	19,65
15	0,66	0,53	104,88	84,61	8,50	$6,81 \cdot 10^{-2}$	13,85	30,50
30	0,62	0,51	99,26	81,68	8,51	$7,35 \cdot 10^{-2}$	18,47	32,91
45	0,56	0,51	90,21	81,54	8,53	$7,37 \cdot 10^{-2}$	25,90	33,02
60	0,61	0,49	97,49	79,20	8,52	$7,80 \cdot 10^{-2}$	19,92	34,94
90	0,55	0,49	87,50	78,90	8,54	$7,86 \cdot 10^{-2}$	28,13	35,19
120	0,58	0,50	93,17	80,57	8,53	$7,55 \cdot 10^{-2}$	23,47	33,82
150	0,57	0,50	91,94	80,34	8,53	$7,59 \cdot 10^{-2}$	24,48	34,01
180	0,58	0,50	92,17	79,84	8,53	$7,68 \cdot 10^{-2}$	24,29	34,42
240	0,61	0,49	97,42	77,77	8,52	$8,06 \cdot 10^{-2}$	19,98	36,12

Πίνακας 7.14 : Αποτελέσματα Πειράματος 4.β

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,27	0,35	42,83	56,15	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$4,40 \cdot 10^{-2}$	20,33	4,46
15	0,24	0,30	38,68	48,77	$2,76 \cdot 10^{-2}$	$9,14 \cdot 10^{-2}$	28,05	9,27
30	0,24	0,32	37,73	51,25	$2,94 \cdot 10^{-2}$	$4,59 \cdot 10^{-2}$	29,82	4,65
45	0,24	0,29	37,91	46,79	$2,91 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$	29,47	12,96
60	0,24	0,29	37,83	46,30	$2,92 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	29,62	13,87
90	0,24	0,31	38,09	49,02	$2,87 \cdot 10^{-2}$	$8,69 \cdot 10^{-2}$	29,15	8,81
120	0,23	0,30	37,68	47,56	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	29,91	11,53
150	0,23	0,30	37,55	47,86	$2,97 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	30,14	10,97
180	0,24	0,27	37,79	44,02	$2,93 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$	29,70	18,12
240	0,24	0,32	37,95	51,05	$2,90 \cdot 10^{-2}$	$4,97 \cdot 10^{-2}$	29,40	5,04

Πίνακας 7.15 : Αποτελέσματα Πειράματος 4.γ



Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,57	0,37	91,70	59,32	$2,67 \cdot 10^{-2}$	$6,20 \cdot 10^{-2}$	1,56	36,32
15	0,58	0,39	92,54	63,18	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$5,50 \cdot 10^{-2}$	0,66	32,18
30	0,57	0,40	91,36	64,81	$3,30 \cdot 10^{-2}$	$5,20 \cdot 10^{-2}$	1,93	30,43
45	0,57	0,40	90,89	63,90	$4,16 \cdot 10^{-2}$	$5,36 \cdot 10^{-2}$	2,44	31,40
60	0,56	0,39	89,65	62,46	$6,43 \cdot 10^{-2}$	$5,63 \cdot 10^{-2}$	3,77	32,95
90	0,54	0,39	86,56	63,01	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$5,53 \cdot 10^{-2}$	7,08	32,36
120	0,51	0,38	81,44	61,33	$2,15 \cdot 10^{-2}$	$5,84 \cdot 10^{-2}$	12,57	34,16
150	0,51	0,37	81,53	59,65	$2,13 \cdot 10^{-2}$	$6,14 \cdot 10^{-2}$	12,48	35,96
180	0,52	0,37	83,50	58,78	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$6,30 \cdot 10^{-2}$	10,36	36,90
240	0,41	0,37	65,40	59,28	$5,09 \cdot 10^{-2}$	$6,21 \cdot 10^{-2}$	29,80	36,36

Πίνακας 7.16 : Αποτελέσματα Πειράματος 5.α

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,47	0,39	75,76	62,42	$7,05 \cdot 10^{-2}$	$3,15 \cdot 10^{-2}$	4,83	21,59
15	0,45	0,38	72,73	61,47	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$3,32 \cdot 10^{-2}$	8,63	22,77
30	0,44	0,38	70,61	60,11	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$3,57 \cdot 10^{-2}$	11,29	24,49
45	0,45	0,36	72,84	58,05	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$3,95 \cdot 10^{-2}$	8,49	27,07
60	0,47	0,37	74,92	59,85	$8,59 \cdot 10^{-2}$	$3,62 \cdot 10^{-2}$	5,88	24,81
90	0,41	0,39	65,20	61,95	$2,64 \cdot 10^{-2}$	$3,24 \cdot 10^{-2}$	18,10	22,17
120	0,41	0,36	65,13	57,90	$2,65 \cdot 10^{-2}$	$3,98 \cdot 10^{-2}$	18,19	27,26
150	0,40	0,36	64,45	58,17	$2,78 \cdot 10^{-2}$	$3,93 \cdot 10^{-2}$	19,04	26,93
180	0,40	0,35	64,41	55,79	$2,79 \cdot 10^{-2}$	$4,37 \cdot 10^{-2}$	19,08	29,92
240	0,38	0,32	61,56	51,63	$3,31 \cdot 10^{-2}$	$5,13 \cdot 10^{-2}$	22,66	35,14

Πίνακας 7.17 : Αποτελέσματα Πειράματος 5.β

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,65	0,60	104,21	95,71	$6,27 \cdot 10^{-2}$	$2,19 \cdot 10^{-2}$	3,18	11,08
15	0,65	0,57	104,15	91,41	$6,39 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{-2}$	3,24	15,07
30	0,65	0,58	103,77	92,44	$7,08 \cdot 10^{-2}$	$2,79 \cdot 10^{-2}$	3,59	14,11
45	0,64	0,55	103,21	88,80	$8,10 \cdot 10^{-2}$	$3,45 \cdot 10^{-2}$	4,11	17,50
60	0,63	0,55	101,55	88,33	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$3,54 \cdot 10^{-2}$	5,65	17,94
90	0,63	0,56	100,45	89,33	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$3,36 \cdot 10^{-2}$	6,67	17,01
120	0,63	0,55	100,62	88,10	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$3,58 \cdot 10^{-2}$	6,52	18,15
150	0,63	0,55	100,51	87,55	$1,31 \cdot 10^{-2}$	$3,68 \cdot 10^{-2}$	6,62	18,66
180	0,62	0,55	99,76	87,63	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$3,67 \cdot 10^{-2}$	7,31	18,59
240	0,62	0,58	99,74	92,07	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$2,85 \cdot 10^{-2}$	7,33	14,46

Πίνακας 7.18 : Αποτελέσματα Πειράματος 5.γ

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,48	0,46	77,66	73,02	$6,18 \cdot 10^{-2}$	$7,04 \cdot 10^{-2}$	30,28	34,45
15	0,47	0,43	75,80	69,41	$6,53 \cdot 10^{-2}$	$7,70 \cdot 10^{-2}$	31,95	37,69
30	0,47	0,43	75,13	68,69	$6,65 \cdot 10^{-2}$	$7,83 \cdot 10^{-2}$	32,55	38,33
45	0,47	0,42	75,01	66,94	$6,67 \cdot 10^{-2}$	$8,15 \cdot 10^{-2}$	32,66	39,90
60	0,46	0,42	74,11	66,71	$6,84 \cdot 10^{-2}$	$8,19 \cdot 10^{-2}$	33,47	40,11
90	0,47	0,44	76,00	69,75	$6,49 \cdot 10^{-2}$	$7,63 \cdot 10^{-2}$	31,77	37,38
120	0,47	0,41	74,96	66,36	$6,68 \cdot 10^{-2}$	$8,26 \cdot 10^{-2}$	32,70	40,42
150	0,46	0,42	74,15	67,04	$6,83 \cdot 10^{-2}$	$8,13 \cdot 10^{-2}$	33,43	39,81
180	0,47	0,46	74,54	72,92	$6,76 \cdot 10^{-2}$	$7,05 \cdot 10^{-2}$	33,08	34,54
240	0,46	0,43	74,46	68,62	$6,77 \cdot 10^{-2}$	$7,84 \cdot 10^{-2}$	33,15	38,39

Πίνακας 7.19 : Αποτελέσματα Πειράματος 6.α

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,53	0,51	84,44	82,13	$3,53 \cdot 10^{-2}$	$7,03 \cdot 10^{-2}$	2,33	0,46
15	0,53	0,51	84,67	81,43	$3,96 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \cdot 10^{-2}$	2,61	1,31
30	0,52	0,50	83,88	79,93	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$4,73 \cdot 10^{-2}$	1,66	3,13
45	0,53	0,50	84,55	79,76	$3,74 \cdot 10^{-2}$	$5,04 \cdot 10^{-2}$	2,47	3,33
60	0,52	0,50	83,99	80,31	$2,71 \cdot 10^{-2}$	$4,04 \cdot 10^{-2}$	1,79	2,67
90	0,53	0,49	84,29	78,97	$3,25 \cdot 10^{-2}$	$6,49 \cdot 10^{-2}$	2,15	4,29
120	0,53	0,48	84,67	76,97	$3,96 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	2,61	6,71
150	0,53	0,48	84,97	76,85	$4,51 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	2,98	6,87
180	0,51	0,50	81,98	80,17	$9,67 \cdot 10^{-2}$	$4,29 \cdot 10^{-2}$	0,64	2,84
240	0,51	0,48	82,34	76,42	$3,08 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	0,20	7,39

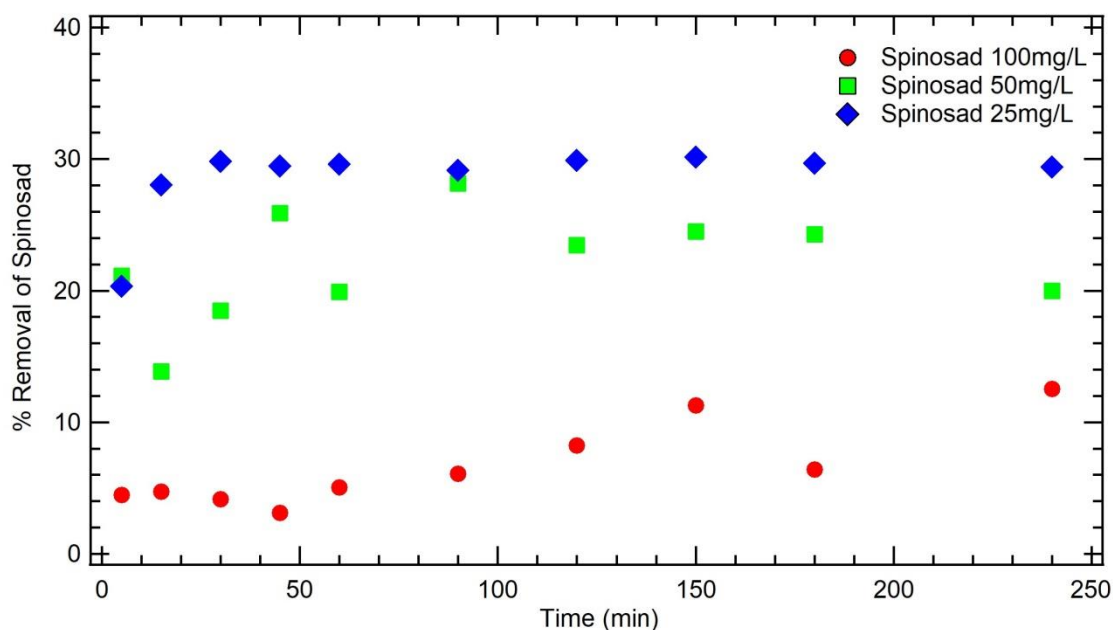
Πίνακας 7.20 : Αποτελέσματα Πειράματος 6.β

Time (min)	Static absorbance	Dynamic absorbance	C static (mg/L)	C dynamic (mg/L)	C* static (mg/g)	C* dynamic (mg/g)	% removal static	% removal dynamic
5	0,43	0,43	69,14	69,48	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$	13,29	12,86
15	0,42	0,43	67,69	69,10	$2,21 \cdot 10^{-2}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$	15,10	13,33
30	0,41	0,42	66,35	66,52	$2,45 \cdot 10^{-2}$	$2,42 \cdot 10^{-2}$	16,79	16,57
45	0,40	0,42	63,40	67,43	$2,99 \cdot 10^{-2}$	$2,26 \cdot 10^{-2}$	20,48	15,43
60	0,39	0,40	62,68	64,10	$3,13 \cdot 10^{-2}$	$2,87 \cdot 10^{-2}$	21,39	19,60
90	0,39	0,39	62,58	63,10	$3,14 \cdot 10^{-2}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$	21,51	20,86
120	0,39	0,38	62,13	60,77	$3,23 \cdot 10^{-2}$	$3,48 \cdot 10^{-2}$	22,08	23,78
150	0,39	0,37	62,22	59,98	$3,21 \cdot 10^{-2}$	$3,62 \cdot 10^{-2}$	21,97	24,77
180	0,38	0,37	61,69	58,88	$3,31 \cdot 10^{-2}$	$3,82 \cdot 10^{-2}$	22,63	26,16
240	0,38	0,36	61,43	57,73	$3,36 \cdot 10^{-2}$	$4,03 \cdot 10^{-2}$	22,96	27,59

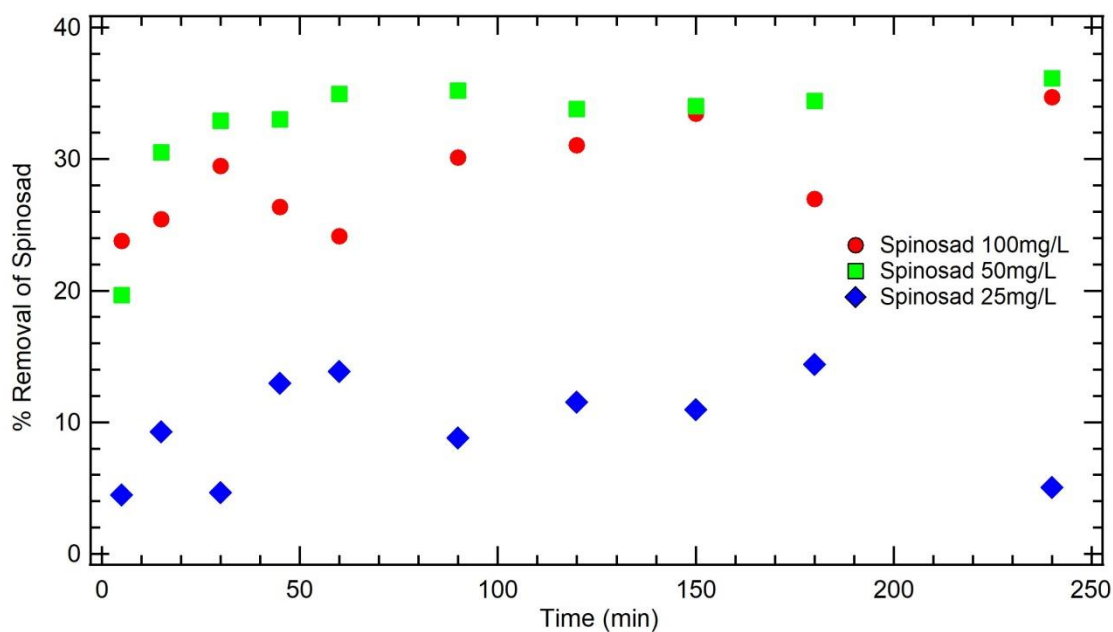
Πίνακας 7.21 : Αποτελέσματα Πειράματος 6.γ

ii. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ SPINOSAD ΣΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ

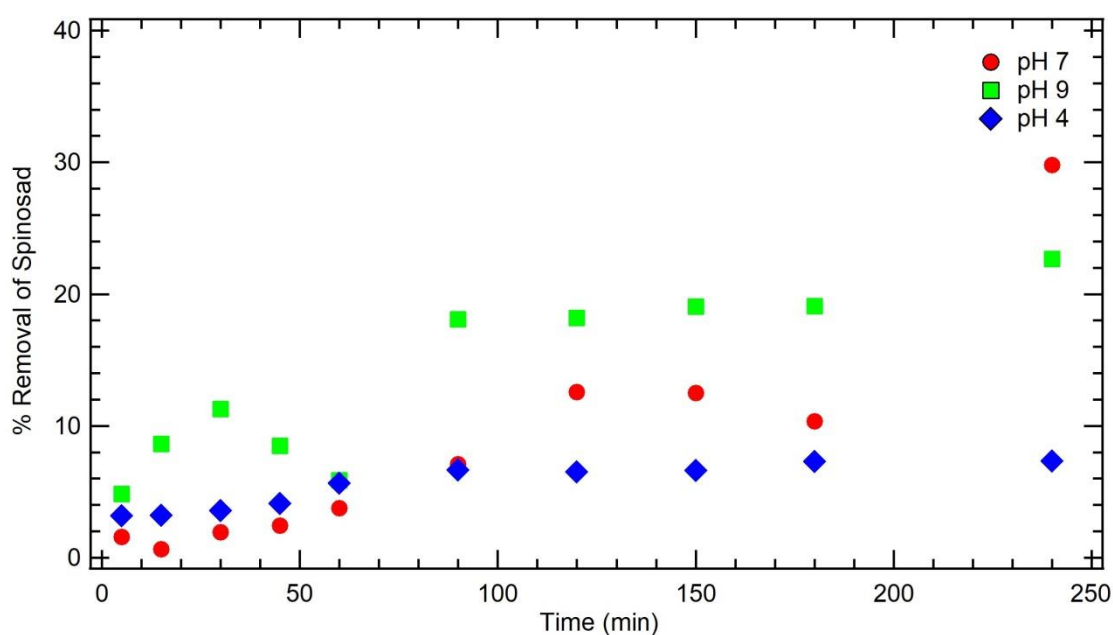
Μετά την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων της δεύτερης σειράς πειραμάτων στο πρόγραμμα Colloidfit και την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων, κατασκευάστηκαν μέσω του προγράμματος Igor τα ακόλουθα διαγράμματα που παρουσιάζουν το ποσοστό απομάκρυνσης του εντομοκτόνου Spinosad συναρτήσει του χρόνου δειγματοληψίας, κάθε στατικού και δυναμικού πειράματος ξεχωριστά. Στα διαγράμματα 7.10 και 7.11 παρουσιάζεται το ποσοστό απομάκρυνσης για τις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις του Spinosad (Πειράματα 4.α – 4.γ), στα διαγράμματα 7.12 και 7.13 το ποσοστό απομάκρυνσης για τις τρεις μεταβολές του pH του Chitosan (Πειράματα 4.α – 4.γ) και στα διαγράμματα 7.14 και 7.15 το ποσοστό απομάκρυνσης για τις μεταβολές της ιοντικής ισχύος (Πειράματα 4.α – 4.γ) παρουσία χαλαζιακής άμμου.



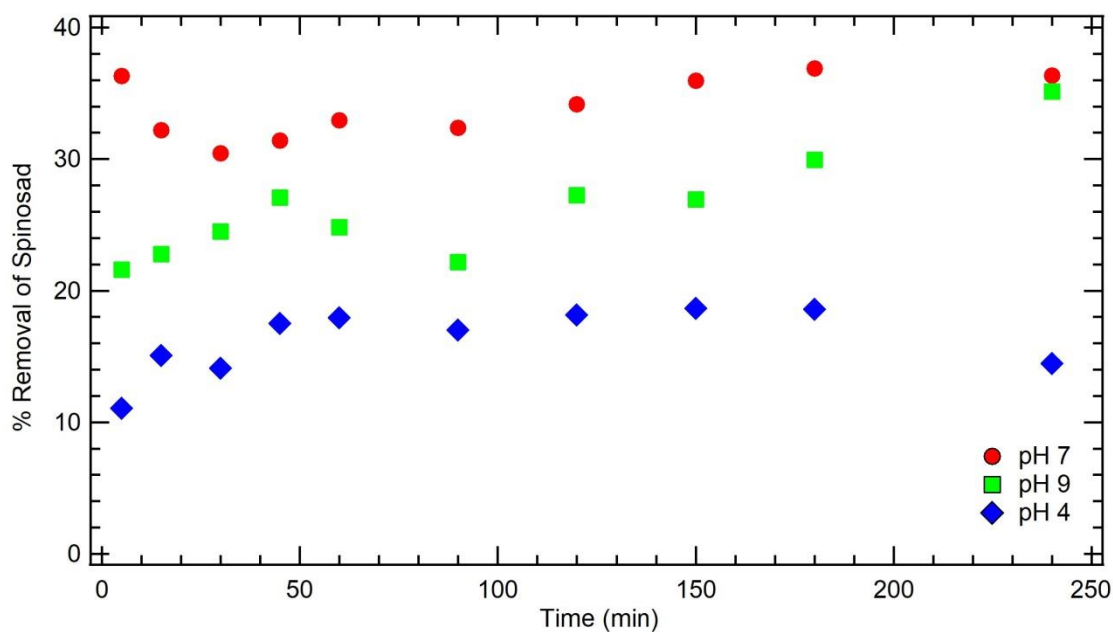
Διάγραμμα 7.10 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου στα στατικά πειράματα 4.α, 4.β, 4.γ για συγκεντρώσεις 100 mg/L, 50 mg/L και 25 mg/L



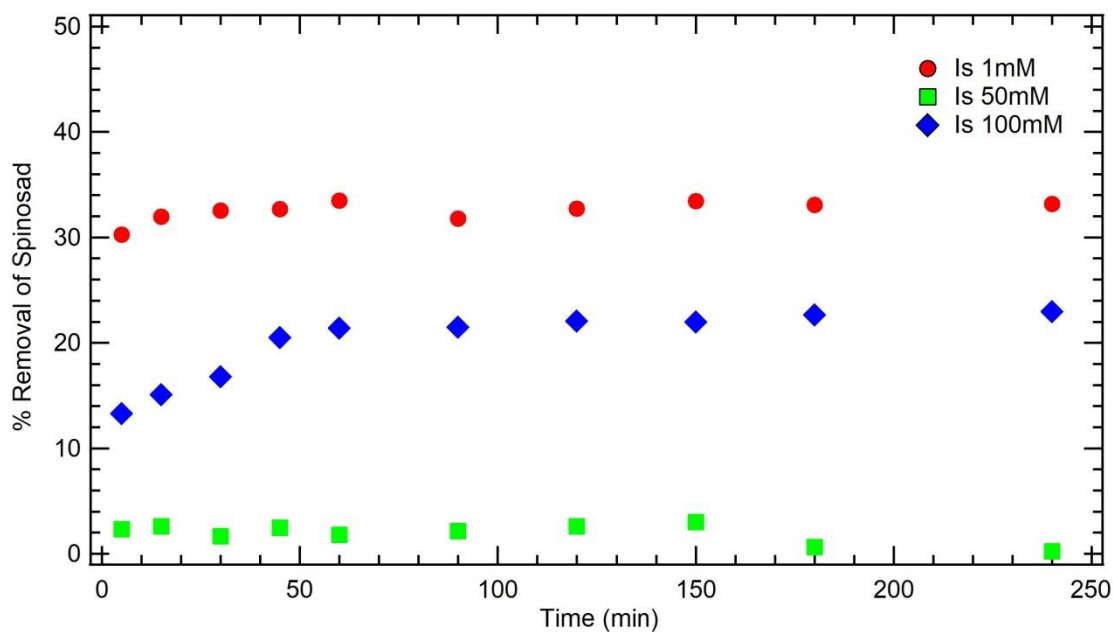
Διάγραμμα 7.11 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου στα δυναμικά πειράματα 4.α, 4.β, 4.γ για συγκεντρώσεις 100 mg/L, 50 mg/L και 25 mg/L



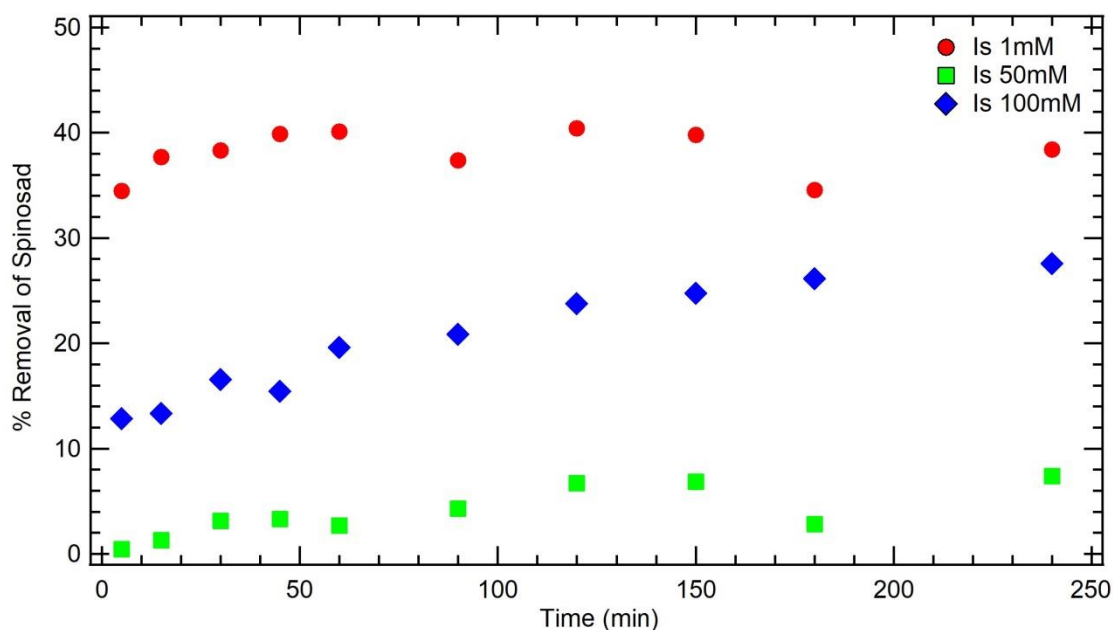
Διάγραμμα 7.12 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου στα στατικά πειράματα 5.α, 5.β, 5.γ για pH 7, 9 και 4



Διάγραμμα 7.13 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου στα δυναμικά πειράματα 5.α, 5.β, 5.γ για pH 7, 9 και 4



Διάγραμμα 7.14 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου στα στατικά πειράματα 6.α, 6.β, 6.γ για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM



Διάγραμμα 7.15 : Ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου στα δυναμικά πειράματα 6.α, 6.β, 6.γ για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα (7.10 – 7.15) εύκολα διαπιστώνεται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του Spinosad παρουσία χαλαζιακής άμμου αλλάζει αισθητά ανάλογα με τις συνθήκες του πειράματος.

Για τις τρεις διαφορετικές τιμές συγκεντρώσεων (πειράματα 4.α – 4.γ), το ποσοστό απομάκρυνσης του εντομοκτόνου είναι μεγαλύτερο όταν η συγκέντρωση του Spinosad ισούται με 50 mg/L τόσο στα στατικά όσο και στα δυναμικά πειράματα, φτάνοντας σε ποσοστό το 36%. Αντίθετα, στα πειράματα των άλλων δύο συγκεντρώσεων Spinosad, παρουσιάζεται έντονη διακύμανση μεταξύ της απομάκρυνσης στα στατικά και στα δυναμικά, καθώς η μεγαλύτερη συγκέντρωση εντομοκτόνου (100 mg/L) απομακρύνεται περισσότερο σε δυναμικές συνθήκες ενώ η μικρότερη συγκέντρωση (25 mg/L) παρουσιάζει μεγαλύτερη απομάκρυνση σε στατικές συνθήκες. Οι μικρότερες τιμές απομάκρυνσης, σε σύγκριση με την πρώτη σειρά πειραμάτων όπου δεν υπήρχε χαλαζιακή άμμος, πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω ανάδευσης προσροφάται και το Chitosan στην άμμο. Έτσι το πολυμερές, έχοντας προσροφήσει άμμο και εντομοκτόνο έχει μειωμένη προσροφητική επιφάνεια και έτσι η απομάκρυνση του φυτοφαρμάκου είναι μικρή.

Για τα πειράματα διαφορετικών τιμών pH (πειράματα 5.α – 5.γ), το ποσοστό απομάκρυνσης παρουσιάζεται αυξημένο στα δυναμικά πειράματα έναντι των στατικών καθώς σε δυναμικές συνθήκες αγγίζει το 37%, ενώ σε στατικές μειώνεται, παρουσιάζοντας ως μέγιστη τιμή το 29%.

Για τις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος (πειράματα 6.α – 6.γ), φαίνεται ότι παρουσιάζεται ότι οι τιμές απομάκρυνσης είναι παρόμοιες και στις δύο συνθήκες εκτέλεσης το πειραμάτων, με μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης 40% σε τιμή ιοντικής

ισχύος 1mM. Αυτό αποδεικνύει ότι η ιοντική ισχύς επηρεάζει σημαντικά τη διεργασία της προσρόφησης.

iii. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ SPINOSAD ΣΕ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟ

Μέσω της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων στο Colloidfit, υπολογίστηκαν οι παράμετροι  $K_{p2}$  και  $C^*_{eq}$  κάθε στατικού και δυναμικού πειράματος και βάσει των αποτελεσμάτων προσομοίωσης κατασκευάστηκαν στο Igor τα ακόλουθα διαγράμματα που απεικονίζουν τόσο τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης όσο και τα πειραματικά δεδομένα.

ΠΕΙΡΑΜΑ		$K_{p2}$	$C^*_{eq}$
4.α	ΣΤΑΤΙΚΟ	0,12	$6,36 \cdot 10^{-2}$
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	5,21	0,11
4.β	ΣΤΑΤΙΚΟ	21,39	8,52
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	3,47	$8,04 \cdot 10^{-2}$
4.γ	ΣΤΑΤΙΚΟ	15,44	$3,01 \cdot 10^{-2}$
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	11,29	$1,18 \cdot 10^{-2}$

Πίνακας 7.22 : Παράμετροι Προσομοίωσης  $K_{p2}$  και  $C^*_{eq}$  για τα πειράματα διαφορετικών συγκεντρώσεων Spinosad (4.α, 4.β, 4.γ) παρουσία χαλαζιακής άμμου

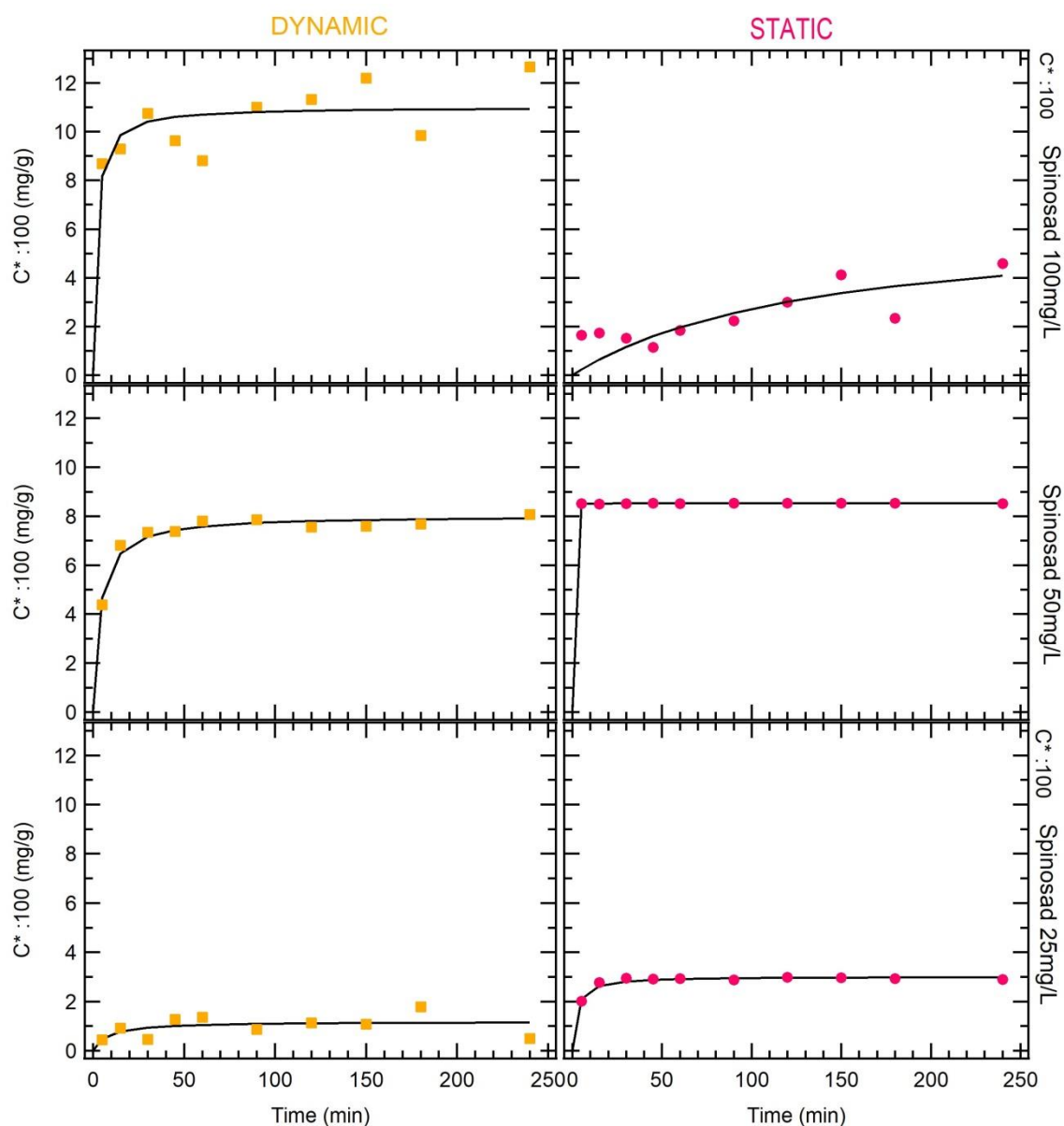
ΠΕΙΡΑΜΑ		$K_{p2}$	$C^*_{eq}$
5.α	ΣΤΑΤΙΚΟ	$1,11 \cdot 10^{-3}$	0,39
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	$5 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
5.β	ΣΤΑΤΙΚΟ	0,32	$4,17 \cdot 10^{-2}$
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	11,64	$4,08 \cdot 10^{-2}$
5.γ	ΣΤΑΤΙΚΟ	2,63	$1,56 \cdot 10^{-2}$
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	9,26	$3,51 \cdot 10^{-2}$

Πίνακας 7.23 : Παράμετροι Προσομοίωσης  $K_{p2}$  και  $C^*_{eq}$  για τα πειράματα διαφορετικών τιμών pH (5.α, 5.β, 5.γ) παρουσία χαλαζιακής άμμου

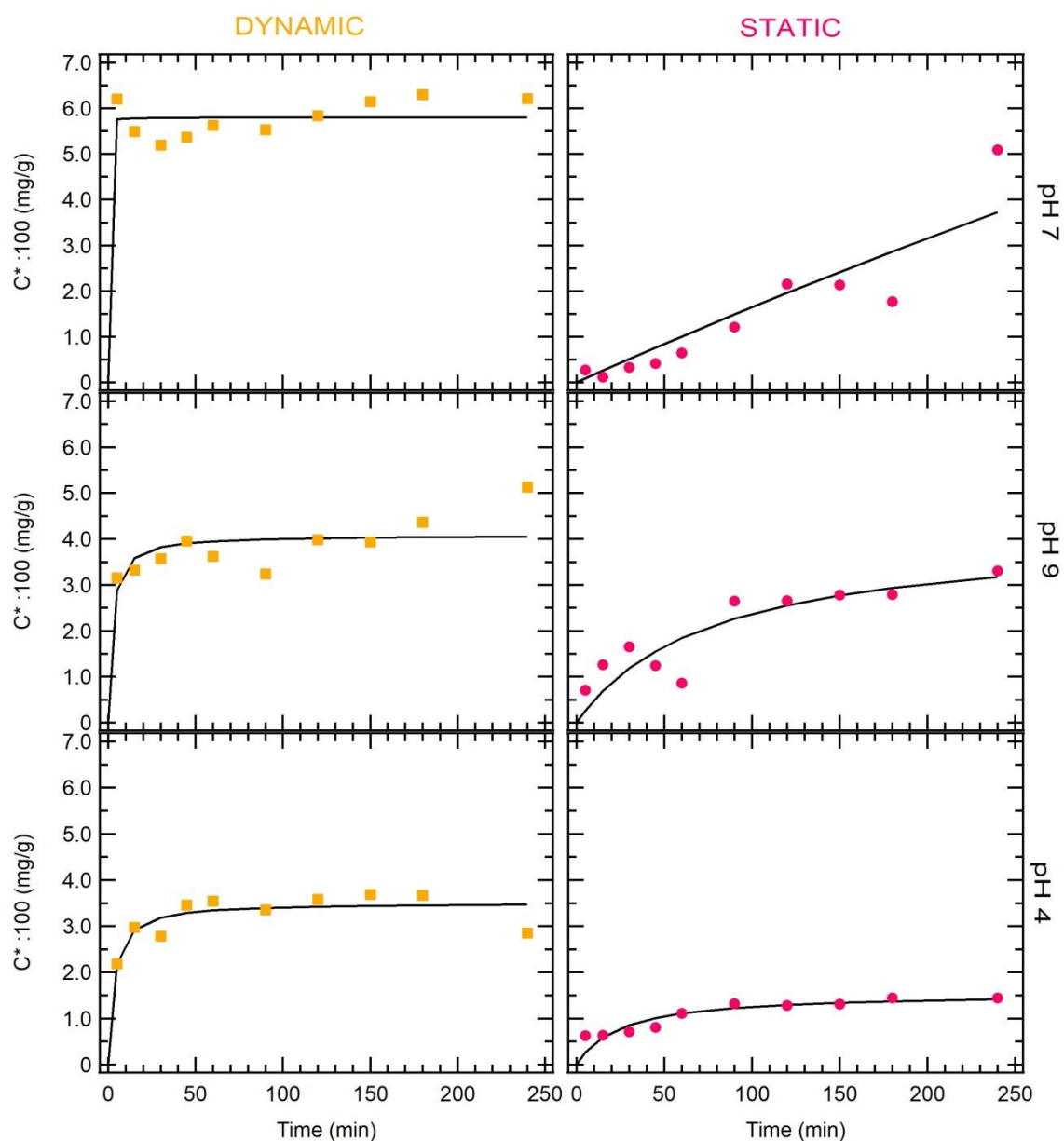


ΠΕΙΡΑΜΑ		$K_{p2}$	$C^*_{eq}$
6.α	ΣΤΑΤΙΚΟ	31,92	$6,75 \cdot 10^{-2}$
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	21,57	$7,94 \cdot 10^{-2}$
6.β	ΣΤΑΤΙΚΟ	$5 \cdot 10^5$	$3,01 \cdot 10^{-3}$
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	1,15	$1,24 \cdot 10^{-2}$
6.γ	ΣΤΑΤΙΚΟ	5,78	$3,32 \cdot 10^{-2}$
	ΔΥΝΑΜΙΚΟ	1,76	$3,85 \cdot 10^{-2}$

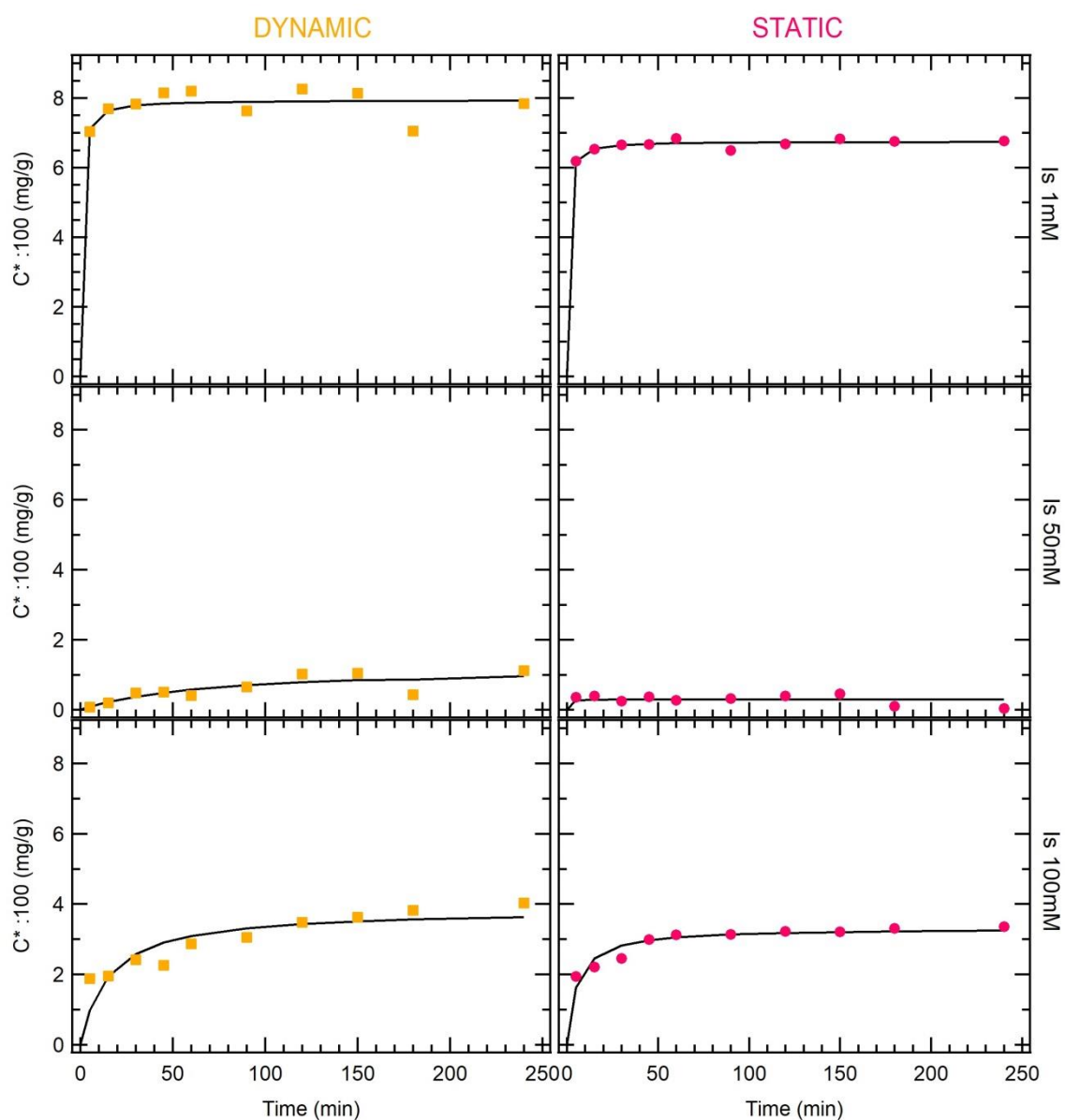
Πίνακας 7.24 : Παράμετροι Προσομοίωσης  $K_{p2}$  και  $C^*_{eq}$  για τα πειράματα διαφορετικών τιμών ιοντικής ισχύος (6.α, 6.β, 6.γ) παρουσία χαλαζιακής άμμου



Διάγραμμα 7.16 : Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Spinosad για συγκεντρώσεις 100 mg/L, 50 mg/L και 25 mg/L, σταθερή συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L, παρουσία χαλαζιακής άμμου και θερμοκρασία 25°C. Με σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα ενώ με καμπύλη τα αποτελέσματα του μοντέλου προσομοίωσης.



Διάγραμμα 7.17 : Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Spinosad για pH 7, 9, 4, σταθερή συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L, παρουσία χαλαζιακής άμμου και θερμοκρασία 25°C. Με σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα ενώ με καμπύλη τα αποτελέσματα του μοντέλου προσομοίωσης.



Διάγραμμα 7.18 : Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του Spinosad για Is 1mM, 50mM, 100mM, σταθερή συγκέντρωση Chitosan 100 mg/L, παρουσία χαλαζιακής άμμου και θερμοκρασία 25°C. Με σημεία απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα ενώ με καμπύλη τα αποτελέσματα του μοντέλου προσομοίωσης.

Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται καλύτερη προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης, από ότι στα διαγράμματα των πειραμάτων που δεν υπήρχε χαλαζιακή άμμος.

Στο διάγραμμα 7.16, η βέλτιστη προσρόφηση παρατηρείται στο πείραμα 4.α όπου η συγκέντρωση του εντομοκτόνου ήταν η μεγαλύτερη (100 mg/L) σε δυναμικές συνθήκες, επιβεβαιώνοντας το ρημαντικό ρόλο της συγκέντρωσης στην προσρόφηση.

Στο διάγραμμα 7.17, η μεγαλύτερη προσρόφηση είναι αυτή του πειράματος 5.α σε δυναμικές συνθήκες, όπου η τιμή του pH ήταν ίση με 7. Στις δυναμικές συνθήκες των πειραμάτων 5.β και 5.γ, οι τιμές προσρόφησης ήταν περίπου ίδιες, κάτι που δεν παρατηρείται στις στατικές συνθήκες που εμφανίζονται έντονες διακυμάνσεις και στις τρεις τιμές pH.

Στο διάγραμμα 7.18, η προσρόφηση ήταν μεγαλύτερη στο πείραμα 6.α, όπου η ιοντική ισχύς ήταν 1mM. Αξίζει να τονιστεί η εξαιρετική προσομοίωση των στατικών πειραμάτων του διαγράμματος αυτού.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο βαθμός προσρόφησης μιας ουσίας αυξάνεται όταν αυξηθεί η συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού. Αυτό συμβαίνει διότι αυξάνεται η διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης. Αντιθέτως, η συνολική απορρόφηση ενός διαλύματος ανά μονάδα βάρους του προσροφητικού υλικού μειώνεται λόγω της αυξημένης επιφάνειας προσρόφησης [Das et Das, 2013]. Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων, προστέθηκε ένα επιπλέον προσροφητικό μέσω, η χαλαζιακή άμμος, ενώ η συγκέντρωση του Chitosan παρέμεινε σταθερή και ίση με 100 mg/L.

## 7.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ

### i. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΗΛΗΣ

Στους πίνακες 7.26 έως 7.28 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των πειραμάτων στήλης.

PORE VOLUME	C/C <sub>0</sub> CHITOSAN	C/C <sub>0</sub> SPINOSAD
0	0	0,00261
10,903	0	0,00678
27,258	0	0
38,162	0	0
54,517	0,10423	0
65,42	0,79620	0,30774
81,775	0,82726	0,32815
92,678	0,82687	0,33627
109,033	0,82934	0,34450
119,937	0,83085	0,34772
136,292	0,83311	0,35202
147,195	0,83429	0,35381

163,55	0,83697	0,35488
179,905	0,84736	0,37899
190,808	0,84727	0,38054
201,712	0,85025	0,38293
218,067	0,86521	0,43901
228,97	0,85534	0,41192
245,325	0,84292	0,40834
256,228	0,84310	0,39689
272,583	0,80758	0,37660
283,487	0,07916	0,12755
299,842	0	0,00583
310,745	0	0
327,1	0	0
338,003	0	0
354,358	0	0
381,617	0	0

Πίνακας 7.25 : Αποτελέσματα Πειράματος 1 Στήλης

PORE VOLUME	C/C <sub>0</sub> CHITOSAN
0	0
11,006	0,053
27,515	0,03268
38,521	0,02556
55,03	0,03753
66,036	0,79149
82,545	0,92110
93,551	0,91473
110,06	0,92132
121,066	0,92809
137,575	0,93278
148,581	0,93665
165,09	0,92985
181,599	0,93134
192,605	0,94227
203,611	0,94731
220,12	0,94713
231,126	0,95299
247,635	0,95625
258,641	0,97504
275,15	0,94003
286,156	0,14136

302,665	0
313,671	0
330,18	0
341,186	0
357,695	0
385,21	0

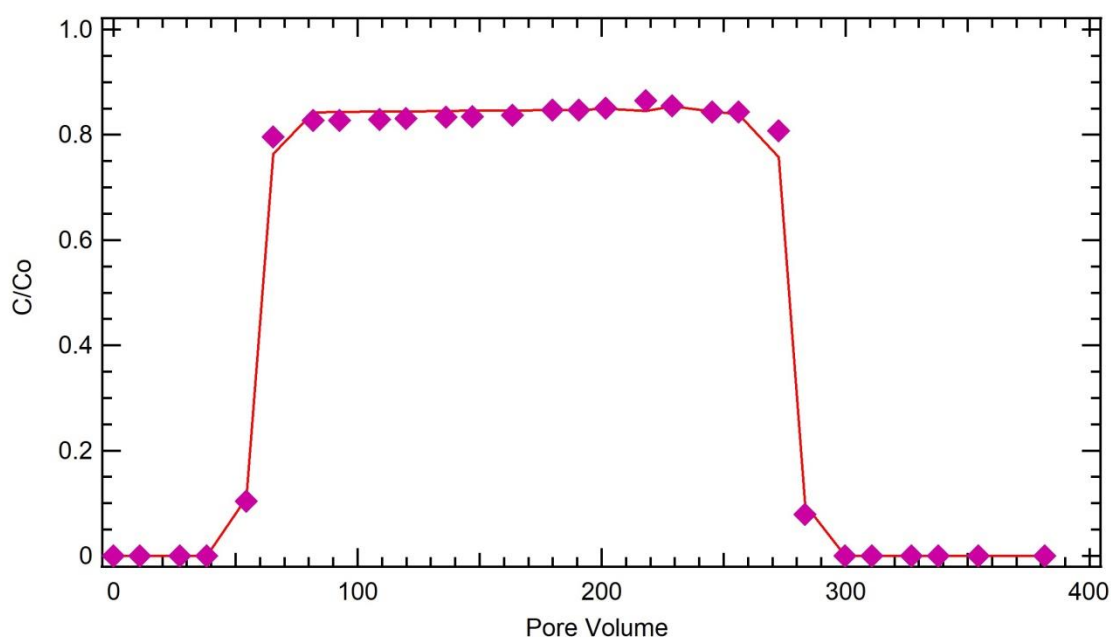
Πίνακας 7.26 : Αποτελέσματα Πειράματος 2 Στήλης

PORE VOLUME	C/C <sub>0</sub> SPINOSAD
0	0,00627
10,705	0
26,762	0
37,466	0
53,523	0,06311
64,228	0,36364
80,285	0,41014
90,990	0,45807
107,047	0,42248
117,751	0,39349
133,808	0,39808
144,513	0,39578
160,57	0,40411
176,627	0,41789
187,332	0,41674
198,036	0,45434
214,093	0,45721
224,798	0,45750
240,855	0,48706
251,560	0,49338
267,617	0,38746
278,321	0
294,378	0
305,083	0
321,14	0
331,845	0
347,902	0
374,663	0

Πίνακας 7.27 : Αποτελέσματα Πειράματος 3 Στήλης

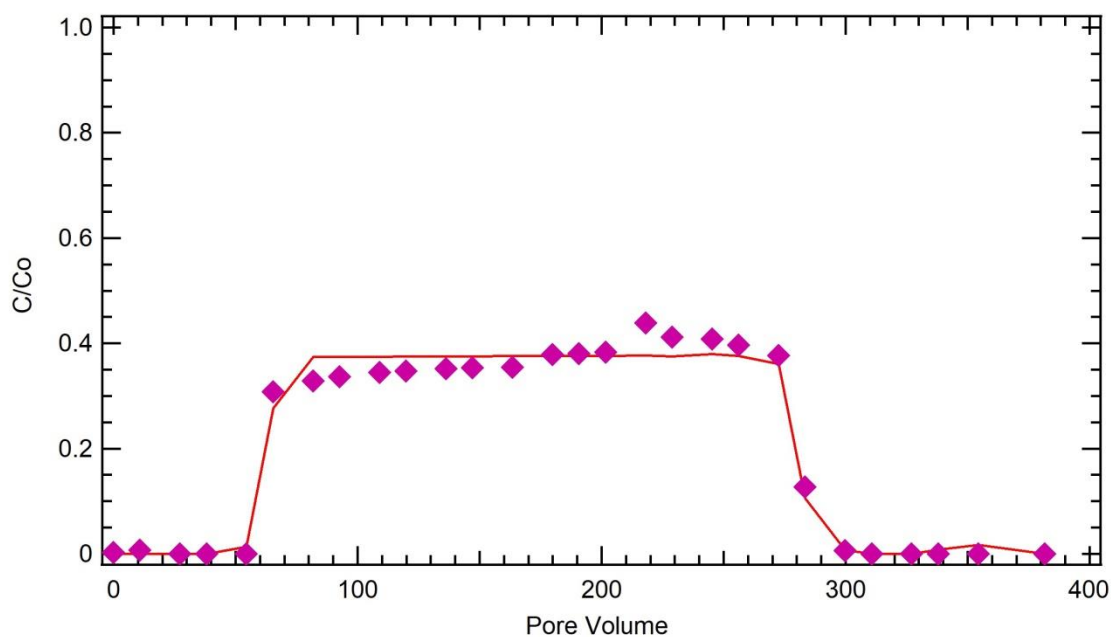
## ii. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

Στα τρία πειράματα στήλης, αρχικά έγινε επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων με το πρόγραμμα Colloidfit, από όπου προέκυψαν οι τιμές των συντελεστών του πίνακα 7.28 και στη συνέχεια μέσω του προγράμματος Igor κατασκευάστηκε η καμπύλη συμμεταφοράς κάθε πειράματος που περιλαμβάνει τόσο τα πειραματικά αποτελέσματα όσο και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Στο πρώτο πείραμα, λόγω της συνύπαρξης Chitosan και Spinosad, κατασκευάστηκε μια καμπύλη για κάθε συστατικό.

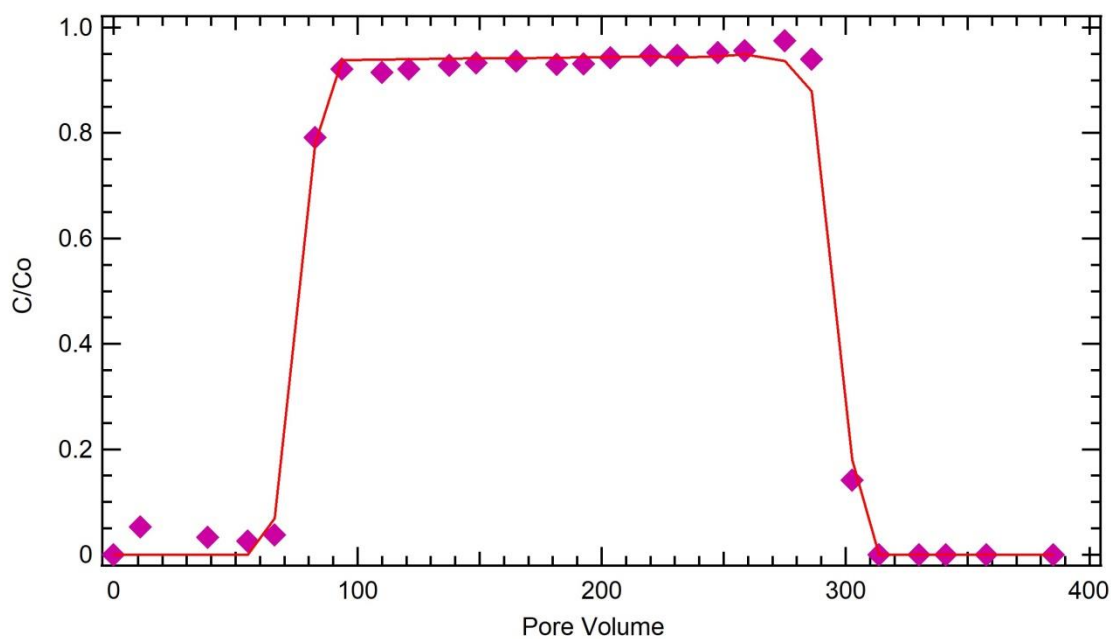


Διάγραμμα 7.19 : Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς των πειραματικών αποτελεσμάτων (ρόμβοι) και των μοντελοποιημένων (καμπύλη) με Chitosan 100 mg/L, pH 7 και Spinosad 25 mg/L (Chitosan)

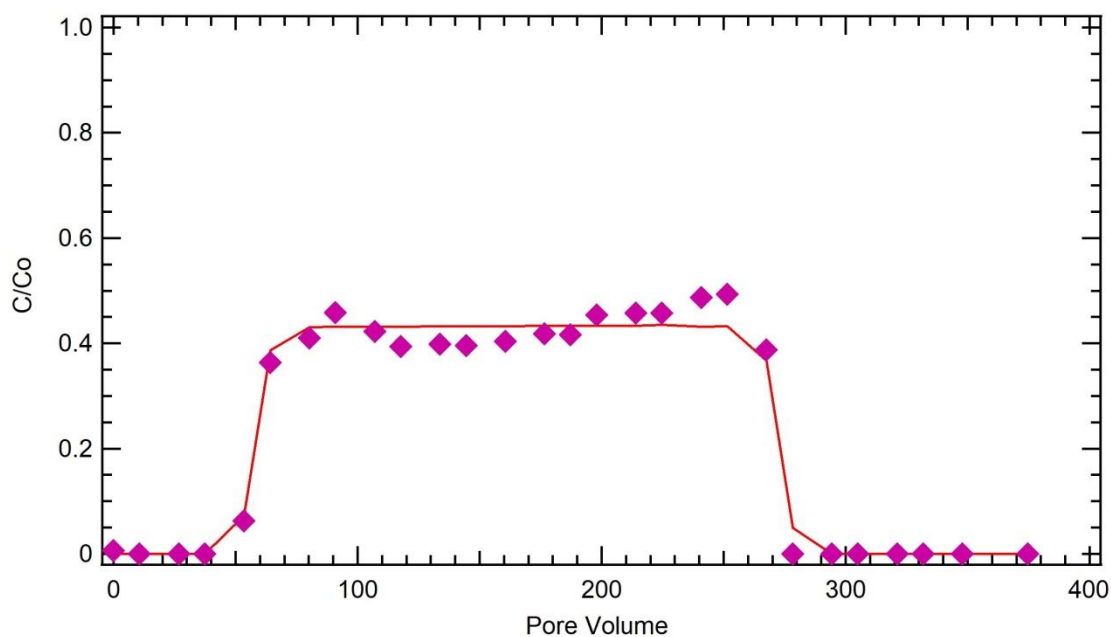




Διάγραμμα 7.20 : Πειραματικά δεδομένα συµµεταφοράς των πειραµατικών αποτελεσµάτων (ρόµβοι) και των µοντελοποιηµένων (καµπύλη) µε Chitosan 100 mg/L, pH 7 και Spinosad 25 mg/L (Spinosad)



Διάγραμμα 7.21 : Πειραµατικά δεδοµένα συµµεταφοράς των πειραµατικών αποτελεσµάτων (ρόµβοι) και των µοντελοποιηµένων (καµπύλη) µε Chitosan 50 mg/L pH 7



Διάγραμμα 7.22 : Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς των πειραματικών αποτελεσμάτων (ρόμβοι) και των μοντελοποιημένων (καμπύλη) με Spinosad 12,5 mg/L

ΠΕΙΡΑΜΑ		$D_x$ (cm <sup>2</sup> /min)	$k_r$ (1/min)	$U$ (cm/min)	$t_p$ (min)	$Mr$ (%)	$\theta$
1	Chitosan	0,422	0,0262	5,057	218,07	89,8%	0,400
	Spinosad	0,403	0,1543	4,787	218,07	37,7%	0,400
2	Chitosan	0,421	0,0077	4,884	220,12	94,8%	0,400
3	Spinosad	0,513	0,1418	5,150	214,09	48,9%	0,400

Πίνακας 7.28 : Τιμές Παραμέτρων Μεταφοράς Στήλης

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η μικρότερη ανάκτηση μάζας αντιστοιχεί στη στήλη όπου πέρασε μαζί το Spinosad και το Chitosan, καθώς η ανάκτηση μάζας του Spinosad στην περίπτωση αυτή αγγίζει το 37,7%. Το υψηλό αυτό ποσοστό αποδεικνύει ότι η παρουσία του Chitosan επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη συγκράτηση των σωματιδίων του Spinosad.

## 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε για να ερευνηθεί περαιτέρω η προσροφητική συμπεριφορά του πολυμερούς Chitosan και η δυνατότητά του να προσροφά στην επιφάνειά του εντομοκτόνα όπως το Spinosad.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων διαλείποντος έργου (Batch) τόσο σε στατικές όσο και σε δυναμικές συνθήκες. Η πρώτη σειρά περιελάμβανε ένα διάλυμα Chitosan και Spinosad για το οποίο εξετάστηκε μια σειρά μεταβολών στη συγκέντρωση του πολυμερούς, την τιμή του pH και την τιμή της ιοντικής ισχύος ώστε να φανεί ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζουν την απομάκρυνση του εντομοκτόνου. Μέσω της προσομοίωσης των πειραματικών αποτελεσμάτων με μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης μέσω του προγράμματος Colloidfit και της ακόλουθης κατασκευής των διαγραμμάτων απομάκρυνσης-χρόνου στο πρόγραμμα Igor, φάνηκε ότι στο διάλυμα με τιμή pH ίση με 7 η απομάκρυνση του Spinosad αγγίζει το 99,5%. Οι συνθήκες στις οποίες επιτεύχθηκε η απομάκρυνση αυτή ήταν δυναμικές και οφείλεται στην αυξημένη επιφάνεια προσρόφησης στο Chitosan που προκαλείται από την ανάδευση των φυαλιδίων. Αξίζει να επισημανθεί ότι οι συγκεντρώσεις του εντομοκτόνου και του πολυμερούς στο πείραμα αυτό ήταν οι μέγιστες, δηλαδή 100 mg/L για το Chitosan και 50 mg/L για το Spinosad. Στη συγκεκριμένη τιμή pH παρατηρήθηκαν εξίσου υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης σε στατικές συνθήκες (98%). Σημαντική προσρόφηση του Spinosad παρατηρήθηκε κατά τη χρήση της μέγιστης ποσότητας του Chitosan (100 mg/L) καθώς και όταν η ιοντική ισχύς ήταν 50mM. Έτσι συμπεράνθηκε ότι η συγκέντρωση και το pH έχουν μεγαλύτερη επιρροή στην προσρόφηση του εντομοκτόνου.

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων, πραγματοποιήθηκαν σε στατικές και δυναμικές οι ίδιες μεταβολές όπως και στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων με τη διαφορά ότι στη σειρά αυτή υπήρχε χαλαζιακή άμμος στον πυθμένα τον φυαλιδίων. Ακολουθώντας την ίδια σειρά επεξεργασίας των πειραματικών αποτελεσμάτων, παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση του Spinosad ήταν η μέγιστη όταν η συγκέντρωσή του ήταν 50 mg/L, αγγίζοντας μόλις το 36% αλλά και όταν η τιμή του pH ήταν 7 με ποσοστό απομάκρυνσης 37%. Η μεταβολή της ιοντικής ισχύος είχε σημαντικά αποτελέσματα στην απομάκρυνση του εντομοκτόνου καθώς η μέγιστη τιμή ήταν 40% για τιμή ιοντικής ισχύος 1mM. Η μειωμένη απομάκρυνση που παρατηρείται στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων οφείλεται στην αύξηση της επιφάνειας προσρόφησης που προκάλεσε η προσθήκη της χαλαζιακής άμμου.

Έπειτα, ακολούθησαν τα πειράματα μεταφοράς του Chitosan και του Spinosad σε κορεσμένη στήλη παρουσία χαλαζιακής άμμου. Ελέγχθηκε τόσο η συμεταφορά των δύο όσο και η μεταφορά κάθε συστατικού ξεχωριστά στη στήλη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μικρότερη ανάκτηση μάζας ήταν στη στήλη που υπήρχαν ταυτόχρονα το εντομοκτόνο και το πολυμερές γεγονός που αποδεικνύει τη μεγάλη επίδραση του Chitosan στην προσρόφηση του Spinosad. Η μεταφορά καθενός ξεχωριστά επέφερε αποτελέσματα ανάκτησης μάζας 94,8% για το Chitosan και 48,9% για το Spinosad. Η τιμή της σταθεράς του ρυθμού αντίδρασης του μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης ( $K_{p2}$ ) ήταν πολύ μεγαλύτερη στα πειράματα αυτά λόγω της ταχύτερης ρόφησης, σε αντίθεση με τις τιμές της χωρητικότητας προσρόφησης ( $C^*_{eq}$ ) που παρουσίαζε υψηλότερες τιμές στην πρώτη σειρά πειραμάτων όπου δεν υπήρχε χαλαζιακή άμμος.

Η ικανοποιητική απεικόνιση των αποτελεσμάτων με μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης δείχνει ότι το είδος της προσρόφησης μεταξύ του εντομοκτόνου και του πολυμερούς είναι η χημιορρόφηση.

Με βάση όλα τα παραπάνω, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η χρήση του πολυμερούς Chitosan για την απομάκρυνση του εντομοκτόνου Spinosad είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική. Πρόκειται για έναν οικονομικό και εύκολα εφαρμόσιμου τρόπου που θα συμβάλλει στην απομάκρυνση των εντομοκτόνων από το έδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα. Απαιτείται ωστόσο περαιτέρω μελλοντική έρευνα με εξέταση περισσότερων παραμέτρων ώστε να διευρυνθούν οι γνώσεις στο πεδίο αυτό.

## **9. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ**

Στο μέλλον, κρίνεται αναγκαία η περαιτέρω διερεύνηση στον τομέα της απομάκρυνσης των εντομοκτόνων, όπως του Spinosad, από το έδαφος με χρήση προσροφητικών υλικών. Πιο συγκεκριμένα, η διεξαγωγή πειραμάτων Batch και κορεσμένης στήλης σε διαφορετικές μεταβλητές, όπως η θερμοκρασία, η υγρασία ή ακόμη και η διαφορετική αναλογία διαλυμάτων, η εξέταση προσροφητικότητας του Spinosad σε άλλα προσροφητικά υλικά και αντίστροφα η εξέταση του Chitosan στην απορρόφηση άλλων εντομοκτόνων είναι ορισμένοι τομείς που θα μπορούσαν να ερευνηθούν.

## 10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Bin Bin Huang, Shao Fei Zhang, Peng Hao Chen & Gang Wu, 2017, Release and Degradation of Microencapsulated Spinosad and Emamectin Benzoate, *Scientific Report*, 7, 1-3

Bouroumand H, Badie F, Mazaheri S, Seyedi ZS, Nahand JS, Nejati M, Baghi HB, Abbasi-Kolli M, Badehnoosh B, Ghandali M, Hamblin MR and Mirzaei H, 2021, Chitosan-Based Nanoparticles Against Viral Infections, *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, March 2021 Volume 11, 2 – 3

Cheba, B. A., 2011, Chitin and chitosan: marine biopolymers with unique properties and versatile applications, *Global J. Biotechnol, Biochem.* 6, 149–153

Cheryl B Cleveland, Gary A Bormett, Donald G Saunders, Fred L Powers, Alec S McGibbon, Graham L Reeves, Laura Rutherford, Jesse L Balcer, 2002, Environmental fate of spinosad. 1. Dissipation and degradation in aqueous systems, *J Agric Food Chem*, 50, 3244-56

Chrysikopoulos, C.V., and Aravantinou, 2012, 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

Dan-Dan Chen, Zhao-Bin Wang, Le-Xuan Wang, Peng Zhao, Cai-Hong Yun & Lin Bai, 2023, Structure, catalysis, chitin transport, and selective inhibition of chitin synthase, *Nature Communications*, 14, 1

Das N., Das D., 2013, Recovery of rare earth metals through biosorption: an overview, *Rare Earths*, 31, 933-943

El Ghaouth A. Arul, Grenier J., Asselin A., 1992, Antifungal activity of chitosan on two postharvest pathogens of strawberry fruits, *Phytopathology*, 82, 398-402

Fereidoon Shahidi, Janak Kamil Vidana Arachchi and You-Jin Jeon, 1999, Food applications of chitin and chitosans, *Trends in Food Science & Technology*, 10, 38

Frank H. Arthur, 2022, Control of insect pests during storage, *Storage of Cereal Grains and Their Products*, 5<sup>η</sup> Έκδοση, 659

Fulton M.H., Key P.B., DeLorenzo M.E., 2013, Insecticide Toxicity in Fish, *Fish Physiology*, 33, 351

Gomaa A. M. Ali, Abdel Salam H. Makhlof, 2022, Biodegradation, Biosynthesis, Isolation, and Applications of Chitin and Chitosan, *Handbook of Biodegradable Materials*, Springer Cham, 4 -12

Govind Kumar Yadav, Sunil Kumar Dadhich, 2022, Recent Innovative Approaches in Agricultural Science Volume II, 128

- Grzabka-Zasadzińska, A., Amietszajew T. & Borysiak S., 2017, Thermal and mechanical properties of chitosan nanocomposites with cellulose modified in ionic liquids, *Thermal analysis and Calorimetry*, 130, 143–154
- Guilherme L. Dotto, Vanderlei C. Souza, Luiz A.A. Pinto, 2011, Drying of chitosan in a spouted bed: The influences of temperature and equipment geometry in powder quality, *LWT - Food Science and Technology*, 44, 1786-1792
- Hongcheng Xu, Silvina M., 2017, Effect of pH on chitosan hydrogel polymer network structure, *Chemical Communications*, 53, 7374
- Hongliang Du, Mengrui Liu, Xiaoye Yang and Guangxi Zhai, 2015, The design of pH-sensitive chitosan-based formulations for gastrointestinal delivery, *Drug Discovery Today*, Volume 20 Number 8, 1-3
- Ingle A., Gade, A., Pierrat, S., Sonnichsen, C., and Rai, M. , 2008, Mycosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium acuminatum* and its activity against some human pathogenic bacteria, *Curr. Nanosci.* 4, 141–144
- István Ujváry, 2010, Pest Control Agents from Natural Products, *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology*, Έκδοση 3<sup>η</sup> , 122
- Je J. Y., Kim S. K., 2006, Chitosan derivatives killed bacteria by disrpyting the outer and inner membrane, *Journal of agricultural and food chemistry*, 54, 6629-6633
- Kandasamy Saravanakumar, Ramachandran Chelliah,, Davoodbasha MubarakAli, Elango Jeevithan, Deog-Hwan Oh, Kandasamy Kathiresan and Myeong-Hyeon Wang, 2018, Fungal enzyme-mediated synthesis of chitosan nanoparticles and its biocompatibility, antioxidant and bactericidal properties, *Biological Macromolecules*, 118, 1542-1549
- Katzourakis, V.E. and Chrysikopoulos, C.V., 2017, Fitting the transport and attachment of dense biocolloids in one-dimensional porous media: ColloidFit, *Groundwater*, 55, 156–159
- Khordadi Varamin J., Fanoodi F., Sinaki J.M., Rezvan S., Damavandi A., 2018, Physiological response of sesame (*Sesamum indicum* L.) to application of chitosan and magnesium-nano fertilizers under irrigation cut-off in a sustainable agriculture system, *Plant Physiology*, 9, 2629–2639
- Lazaridis N.K., Asouhidou D.D., 2003, Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite, *Water Research*, 37, 2875-2882
- Miles M, Mayes M, Dutton R., 2002, The effects of spinosad, a naturally derived insect control agent, to the honeybee (*Apis mellifera*), *Meded Rijksuniv Gent Fak Landbouwkd Toegep Biol Wet.*, 67(3), 611
- Miyang Wan, Cheng Peng, Wenxin Ding, Mengran Wang, Jinfeng Hu, Jiyang Li, Calcium-Phosphate Combination Enhances Spinosad Production in *Saccharopolyspora Spinosa* via Regulation of Fatty Acid Metabolism, 2-3
- Mohammad Haki, Amir Shamloo, Sara-Sadat Eslami, Fatemeh Mir-Mohammad-Sadeghi , Sasan Maleki, Arman Hajizadeh, 2023, Fabrication and characterization of an

antibacterial chitosan-coated allantoin-loaded NaCMC/SA skin scaffold for wound healing applications, *Biological Macromolecules*, 253, 127051

Papich Mark G., 2016, Spinosad - Indications and clinical uses, *Saunders Handbook of Veterinary Drugs*, Saunders, 4th Edition, 737-738

Rahimi Z., Zinatizadeh A.A., Zinadini S, 2018, Membrane bioreactors troubleshooting through the preparation of a high antifouling PVDF ultrafiltration mixed-matrix membrane blended with O-carboxymethyl chitosan-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Environ. Technol*, 40, 3523–3533

Ravi Kumar M. N. V., Muzzarelli R. A. A., Muzzarelli C., Sashiwa H., Domb A. J. , 2004, Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives, *Chemical Reviews*, 104, 6017-6084

Rinaudo M., 2006, Chitin and Chitosan properties and applications, *Progress in polymer science*, 31, 603-632

Saunders D.G. and Bret B.L., 1997, Fate of Spinosad in the Environment, *Down to Earth*, 52, 14-20

Sekiguchi S., Miura Y., Kaneko H., Nishimura S. I., Nishi N., Iwase M., Tokura S., 1994, Molecular weight dependency of antimicrobial activity by chitosan oligomers in food hydrocolloids, 71-76

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

Subhani Bandara, Hongbo Du, Laura Carson, Debra Bradford, Raghava Kommalapati, 2020, Agricultural and Biomedical Applications of Chitosan-Based Nanomaterials, *Nanomaterials*, 10, 1903

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

Syngouna V.I., and Chrysikopoulos C.V., 2011, 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

Szymańska E., and Winnicka K., 2015, Stability of Chitosan – A challenge for pharmaceutical and biomedical applications, *Marine drugs*, 13 (4), 1819 - 1846

Tarikul Islam, 2015, Efficacy of Microbial and IGR-based Biopesticides Against Brinjal Shoot and Fruit Borer, *Leucinodes orbonalis*, 44

Tsaih M.L., Chen R.H., 2003, The effect of reaction time and temperature during heterogenous alkali deacetylation on degree of deacetylation and molecular weight of resulting chitosan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 2917–2923

Venkatesan Manigandan, Ramachandran Karthik, Saravanan Ramachandran, Senthilkumar Rajagopal, 2017, Chitosan Applications in Food Industry, *Biopolymers for Food Design*, 15, 480

Xie W., Xu P., Wang W., Liu Q., 2002, Preparation and antibacterial activity of a water soluble chitosan derivative, *Carbohydrate polymers*, 50, 35-40

Yahya Faqir, Jiahua Ma, Yunlong Chai, 2021, Chitosan in modern agriculture production, *Plant, Soil and Environment*, 67, 680-681

Yen M.-T., Yang, J.-H., and Mau, J.-L., 2009, Physicochemical characterization of chitin and chitosan from crab shells. *Carbohydr. Polymers* 75, 15 – 21

## ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Γεντεκάκης Ι., 2010, *Φυσικές Διεργασίες*, Κλειδάριθμος, 319-354

Μπελιώκα Μ., 2017, Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσύνθετων χιτοζάνης και πολυβινυλικής αλκοόλης με νατριούχο μονιμοριλλονίτη, 12-15

Ξένου Ε., 2022, Μελέτη της συμμεταφοράς του πολυμερούς chitosan παρουσία του εντομοκτόνου λ-Cyhalothrin σε πορώδη μέσα υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες, 16-25

Παπακωνσταντίνου Ζ., 2018, Ενθυλάκωση νανοσωματιδίων αργύρου σε νανοσωματίδια τροποποιημένης χιτοζάνης με αργινίνη, 25-29

Πετρούλιας Π., 2011, Σύνθετα μικροπορώδη υλικά από μικροένθεση γαλακτωμάτων σε μήτρες χιτοζάνης, 10-13

Τσαγγάρη Ε., 2019, Αντιμικροβιακές ιδιότητες της χιτοζάνης και μηχανισμοί δράσης, 5-24

Τσουρουνάκη Κ., 2007, Τροποποιημένα ηλεκτρόδια με λεπτές στρώσεις μίγματος κυτταρίνης-chitosan για τη συσσώρευση και ανίχνευση του triclosan, 16-18

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

## ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διάφοροι, <https://stroumboulis.gr/chalaziaka/chalaziaki-ammos-xaliki-nero/> , [08/2023]

Διάφοροι, <https://www.wavemetrics.net/doc/igorman/I-01%20Intro.pdf> , [06/2023]

Διάφοροι, [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/5dbc4471](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/5dbc4471)



[299bf1a47b0a24c0/ColloidFit-A-multipurpose-fitting-software-for-colloid-fate-and-transport-phenomena-in-porous-media-User-Manual-v131.pdf](#) , [07/2023]

Διάφοροι, <https://www.sigmaaldrich.com/GR/el/sds/aldrich/448877> , [08/2023]

Διάφοροι, <https://www.lgcstandards.com/DE/en/Spinosad/p/DRE-C16972830#:~:text=Spinosad%20%7C%20CAS%20Number%20168316%2D95%2D8%20%7C%20LGC%20Standards> , [08/2023]

Διάφοροι, <https://www.elanco.gr/%CE%B3%CE%B5%CF%89%CF%81%CE%B3%CE%B9%CE%BA%CE%AC-%CE%B5%CF%86%CF%8C%CE%B4%CE%B9%CE%B1/%CE%B1%CE%B3%CF%81%CE%BF%CF%87%CE%B7%CE%BC%CE%B9%CE%BA%CE%AC/%CE%B5%CE%BD%CF%84%CE%BF%CE%BC%CE%BF%CE%BA%CF%84%CF%8C%CE%BD%CE%B1/32-laser-480sc> , [08/2023]

Διάφοροι, <https://www.spectrumchemical.com/cas/9012-76-4#:~:text=CAS%20Number%209012%2D76%2D4%20%7C%20Chitosan> , [08/2023]

Διάφοροι, <https://www.chembk.com/en/chem/Chitosan> , [07/2023]

Διάφοροι, <http://www.gaiapedia.gr/gaiapedia/index.php/%CE%91%CE%BB%CE%B1%CF%84%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1%CE%BA%CE%B1%CE%B9%CE%B1%CE%BD%CE%AC%CF%80%CF%84%CF%85%CE%BE%CE%B7%CF%84%CF%89%CE%BD%CF%86%CF%85%CF%84%CF%8E%CE%BD> , [08/2023]

Διάφοροι, <http://npic.orst.edu/factsheets/spinosadgen.html#:~:text=However%2C%20spinosad%20is%20very%20highly,very%20highly%20toxic%20to%20bees> , [08/2023]

Διάφοροι, <https://www.missouribotanicalgarden.org/gardens-gardening/your-garden/help-for-the-home-gardener/advice-tips-resources/pests-and-problems/pesticides/spinosad#:~:text=The%20spray%20formulation%20of%20Spinosad,t%20birds%2C%20wildlife%20or%20fish> , [08/2023]

Διάφοροι, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/bpdb/Reports/596.htm> , [07/2023]

Διάφοροι, <https://ipm.cahnr.uconn.edu/spinosad-the-first-selective-broad-spectrum-insecticide/#:~:text=Spinosad%20has%20a%20broad%2Dspectrum,hornworms%2C%20thrips%2C%20and%20leafminers> , [07/2023]

Διάφοροι, <https://www.who.int/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/spinosad-background-document.pdf> , [07/2023]