



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΝΑΝΟΧΙΤΟΣΑΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ
ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟΥ ΔΙΦΕΝΟΚΟΝΑΖΟΛΕ ΣΕ ΠΟΡΩΔΕΣ ΜΕΣΑ ΥΠΟ ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ
ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Διπλωματική Εργασία

Ελένη Καρδαμάκη

Εξεταστική Επιτροπή

Κωνσταντίνος Χρυσικόπουλος

Πέτρος Γκίκας

Αναστάσιος Μαλανδράκης

Χανιά, Φεβρουάριος 2024

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΝΑΝΟCHITOSAN ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟΥ DIFENOCONAZOLE ΣΕ ΠΟΡΩΔΕΣ ΜΕΣΑ ΥΠΟ ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΕΛΕΝΗΣ ΚΑΡΔΑΜΑΚΗ

"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".

Ευχαριστίες

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία δημιουργήθηκε στο σύνολό της στο Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, το έτος 2023. Το θέμα της είναι «Μελέτη της μεταφοράς του πολυμερούς Nanochitosan παρουσία του εντομοκτόνου Difenoconazole σε πορώδες μέσα υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες». Τα πειράματα και η εργασία επιβλέφθηκαν από τον καθηγητή της σχολής των Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, κ. Κωνσταντίνο Β. Χρυσικόπουλο.

Για την διεξαγωγή και την ολοκλήρωση της εργασίας και των πειραμάτων χρειάστηκαν πολλές ώρες στους εργαστηριακούς χώρους της σχολής.

Γι' αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν στην επιτυχή πραγματοποίηση των πειραμάτων αλλά και της διπλωματικής μελέτης. Πιο συγκεκριμένα:

Τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο, για την βοήθεια και την καθοδήγηση που μου παρείχε αλλά και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου τη μελέτη του συγκεκριμένου θέματος.

Τον κ. Αναστάσιο Μαλανδράκη, ΕΔΙΠ του ΧηΜηπερ, για την βοήθεια και τις υποδείξεις του στο κομμάτι των πειραμάτων, την καθοδήγηση του σε αυτά αλλά και τις συμβουλές του για την επιτυχή αποπεράτωση της εργασίας.

Την υπεύθυνη του εργαστηρίου Τεχνολογίας και Περιβάλλοντος κ. Ροίκα Σαρίκα για την συνεργασία μας και την συνεισφορά της στην πειραματική διαδικασία.

Τις φίλες και τους φίλους μου για τις όμορφες στιγμές που περάσαμε στα φοιτητικά μας χρόνια αλλά και την στήριξη τους.

Τον φίλο μου Κωνσταντίνο Παπαϊωάννου που περάσαμε μαζί όλα τα φοιτητικά μας χρόνια και ήμασταν μαζί στα εργαστήρια της εργασίας παρέχοντας βοήθεια και στήριξη ο ένας στον άλλο όποτε χρειαζόταν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Στέφανο και Χρύσα οι όποιοι ήταν το σημαντικότερο στήριγμα για εμένα όλα τα χρόνια της φοιτητικής μου πορείας καθώς επίσης και τον αδελφό μου Γιάννη που μου έδινε δύναμη και με βοηθούσε να συνεχίσω.

Περίληψη

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν δημιουργηθεί ποικίλα προβλήματα σε ολόκληρο τον κόσμο τα οποία καλούνται το περιβάλλον και το οικοσύστημα να αντιμετωπίσουν. Ένα από τα βασικότερα προβλήματα που κυριαρχεί στην σημερινή εποχή είναι η ρύπανση των επιφανειακών και των υπόγειων υδάτων. Οι ανάγκες για καθαρό και πόσιμο νερό αυξάνονται συνεχώς, καθώς αυξάνεται ταυτόχρονα με την ραγδαία αύξηση του πληθυσμού της Γης, όπου τα ύδατα είναι απαραίτητα. Ταυτόχρονα όμως με την ανάγκη αυτή, αυξάνεται και η ρύπανση των υδάτων από διάφορους εσωτερικούς και εξωτερικούς παράγοντες. Επομένως, τα αποθέματα καθαρού νερού που εμφανίζονται πλέον στη Γη μειώνονται συνεχώς εξαιτίας της ρύπανσης αυτής. Έτσι, είναι σημαντικό να αναπτύσσονται συνεχώς νέες τεχνολογίες οι οποίες βοηθάνε στον καθαρισμό των υδάτων αυτών. Οι περισσότερες όμως από τις τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί είναι ανεπαρκείς ώστε να απομακρυνθούν φυτοφάρμακα και άλλες ουσίες από καλλιεργήσιμες εκτάσεις, ενώ στη συνέχεια οδηγούνται στο υπέδαφος μέσα από τα ύδατα. Είναι σημαντικό λοιπόν, να χρησιμοποιηθεί ένα πολύ-λειτουργικό σκεύασμα με στόχο να ανακουφίσει και να μειώσει την συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον και στους υδάτινους πόρους και έτσι την ρύπανση τους.

Για την μείωση των φυτοφαρμάκων έχει δοθεί μεγάλο ενδιαφέρον στα πολυμερή. Στην κατηγορία των πολυμερών ανήκει το Chitosan και η δράση του έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλους τομείς της επιστήμης. Οι ιδιαίτερες ιδιότητες που διαθέτει, φυσικοχημικές, βιολογικές, οικολογικές και υψηλές ιδιότητες απορρόφησης, αιτιολογούν την διαδεδομένη χρήση του chitosan σε πολλές διεργασίες. Το πολυμερές αυτό ανήκει στην κατηγορία των υδρόφοβων εντομοκτόνων που ανήκουν στα πυρεθροειδή και εμφανίζεται συχνά στον τομέα της γεωργίας καθώς έχει αρκετά μεγάλες αποδόσεις. Παρ'ολ'αυτά η χρήση του μπορεί να προκαλέσει μικρή τοξικότητα σε άλλες οχλήσεις που εμφανίζονται στο περιβάλλον.

Η χρήση των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον αυξάνεται συνεχώς, καθώς όμως και οι επιπτώσεις που προκαλούν στο έδαφος και στο νερό. Επομένως, συνεχίζεται ακόμα η μελέτη μηχανισμών που έχουν ως στόχο την μείωση των προβλημάτων αυτών και κατά κύριο λόγο την μείωση της ρύπανσης. Μια βασική τεχνολογία είναι η προσρόφηση η οποία απομακρύνει τους ρύπους και τα φυτοφάρμακα. Η προσρόφηση είναι αποτέλεσμα ελκτικών δυνάμεων και ασκούνται είτε μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών είτε του προσροφητή. Πρόκειται για μία διαδικασία η οποία είναι πιθανό να παράγει λίγους ή καθόλου τοξικούς ρύπους. Έτσι, σε σχέση με άλλες φυσικές, χημικές και βιολογικές μεθόδους είναι η πιο διαδεδομένη και χρησιμοποιείται περισσότερο.

Στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε εξετάστηκε η δυνατότητα της προσρόφησης του Chitosan σε σχέση με το Difenoconazole διαμέσου πορώδους μέσου. Η συγκεκριμένη διεργασία αποτελεί μία καινοτόμα εναλλακτική λύση ως προς την εξυγίανση του περιβάλλοντος, καθώς εξηγείται και η συμμεταφορά του ρύπου στο υπέδαφος. Για να πραγματοποιηθεί η σωστή διαδικασία του πειράματος και να γίνει η εξαγωγή των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν, πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων. Αρχικά, τα πρώτα πειράματα που έλαβαν χώρα ήταν τα πειράματα Διαλείποντος Έργου (Batch), τα οποία εφαρμόστηκαν τόσο σε στατικές όσο και σε δυναμικές συνθήκες προκειμένου να πραγματοποιηθεί η μελέτη της αλληλεπίδρασης του Chitosan με το Difenoconazole. Στην συνέχεια με την ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν παραπάνω, έγινε και η δεύτερη σειρά πειραμάτων με την προσθήκη χαλαζιακής άμμου. Τα πειράματα αυτά της δεύτερης σειράς με την χρήση

της χαλαζιακής άμμου είχαν ως στόχο να παρομοιάσουν το έδαφος στο πείραμα. Για να διεξαχθούν οι δύο αυτές σειρές πειραμάτων έγιναν αρκετές αλλαγές παραμέτρων ώστε να προσομοιαστεί ένα εύρος συνδυασμών που συναντάται στη φύση. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις συγκεντρώσεις του Difenoconazole σε διαφορετικά πειράματα (15μL, 30μL, 60μL, 120μL), όπου και στα τέσσερα πειράματα η συγκέντρωση του Chitosan ήταν 0.015g και το pH του ρυθμισμένο στο 6.5. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν δύο πειράματα στα οποία έγινε διαφοροποίηση του pH (4, 8). Επίσης προστέθηκαν 15μL Difenoconazole και 0.015g Chitosan. Επομένως, τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικό pH ήταν τρία καθώς είχε πραγματοποιηθεί το ίδιο πείραμα με pH 6.5. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν αλλαγές και στην ιοντική ισχύ (1mM, 50mM, 100mM) και χρησιμοποιήθηκαν 15μL Difenoconazole και 0.015g Chitosan ενώ το pH έμεινε σταθερό 6.5. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τα ίδια στατικά και δυναμικά πειράματα με την προσθήκη χαλαζιακής άμμου, υλικό που προσομοιάζει σε μεγάλο μέρος του εδαφικού στρώματος. Από τα πειράματα αυτά βρέθηκαν με την χρήση του φασματοφωτόμετρου δεδομένα σχετικά με την απορρόφηση ώστε να πραγματοποιηθεί σύγκριση των παραμέτρων. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν και τέσσερα πειράματα Πληρωμένης Στήλης, η οποία βρισκόταν σε συνθήκες κορεσμού. Τα πειράματα αυτά είχαν ως στόχο να πραγματοποιηθεί μία μελέτη σχετικά με την επίδραση της χαλαζιακής άμμου και την ταχύτητα του νερού των πόρων στην μεταφορά του Difenoconazole και του Chitosan. Πραγματοποιήθηκαν ένα πείραμα ξεχωριστά για το κάθε υλικό καθώς και ένα που περιείχε και τα δύο υλικά μαζί. Το πείραμα που απαρτιζόταν και από τα δύο υλικά είχε καλύτερο αποτέλεσμα. Ένα αποτέλεσμα που δείχνει πόσο σημαντικός είναι ο ρόλος του πολυμερές Chitosan ως προσροφητή του εντομοκτόνου.

Τέλος, τα πειραματικά δεδομένα τοποθετήθηκαν στο λογισμικό ColloidFit ώστε να προσομοιαστούν με το κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν στο Igor Pro ώστε να κατασκευαστούν τα διαγράμματα.

Abstract

In recent decades, a variety of problems have been created around the world that the environment and the ecosystem have to deal with. One of the main problems that dominates today is the pollution of surface and groundwater. The needs for clean and potable water is constantly increasing as it grows in tandem with the rapid increase of the Earth's population, where water is essential. But at the same time with this need, water pollution from various internal and external factors is also increasing. Therefore, the supplies of clean water that exist now on Earth are constantly decreasing due to this pollution. Thus, it is important to constantly develop new technologies to assist in the purification of these waters. However, most of the technologies that have been developed are insufficient to remove pesticides and other substances from arable land, and these substances are then carried underground through the water. It is therefore important to use a multi-functional formulation to alleviate and reduce the concentration of pesticides in the environment and water resources and thus their pollution.

For the reduction of pesticides, a great deal of interest has been given to polymers. Chitosan belongs to the class of polymers and its action is of particular importance as it can be used in various fields of science. Its special properties, physicochemical, biological, ecological and high absorption properties can justify the widespread use of chitosan in many processes. This polymer belongs to the class of hydrophobic insecticides belonging to the pyrethroids and is frequently used in the agricultural sector as it has quite high effectiveness. However, its use may cause slight toxicity to other nuisances occurring in the environment.

The use of pesticides in the environment is constantly increasing, but so is the impact on soil and water. Therefore, research is still ongoing in the development of mechanisms to reduce these problems and, above all, to reduce pollution. One key technology is adsorption, which removes pollutants and pesticides. Adsorption is the result of attractive forces exerted either between the pollutants and the surface of the solids or the adsorbent. It is a process which is likely to produce little or no toxic pollutants. Thus, compared to other physical, chemical and biological methods, it is the most widespread and most widely used.

The experiment carried out examined the possibility of adsorption of Chitosan to Difenoconazole through a porous medium. This process is an innovative alternative in terms of environmental remediation, as it also explains the transfer of the contaminant in the subsurface. In order to carry out the correct procedure of the experiment and to extract the data used, three series of experiments were carried out. Initially, the first experiments that took place were the Intermittent Batch experiments, which were applied under both static and dynamic conditions to study the interaction of Chitosan with Difenoconazole. Subsequently, using the same procedure followed for the experiments conducted above, the second set of experiments was performed with the addition of quartz sand. These second series experiments using quartz sand were designed to simulate the soil in the experiment. To conduct these two sets of experiments, several parameter changes were made to simulate a range of combinations found in nature. In particular, four concentrations of Difenoconazole were used in dosing experiments (15 μ L, 30 μ L, 60 μ L, 120 μ L), where in all four experiments the concentration of Chitosan was 0.015g and its pH was adjusted to 6.5. Two experiments were then performed in which the pH was varied (4, 8). Also 15 μ L of Difenoconazole and 0.015g of Chitosan were added. Therefore, there were three experiments performed at different pH as the same experiment was performed at pH 6.5. Finally, changes in ionic strength (1mM,

50mM, 100mM) were also performed and 15 μ L Difenoconazole and 0.015g Chitosan were used while the pH was kept constant at 6.5. Then the same static and dynamic experiments were performed with the addition of quartz sand, a material that simulates large part of the soil layer. From these experiments, data on absorption were found using spectrophotometer in order to compare the parameters. Finally, four full column experiments in saturation conditions were also carried out. These experiments were aimed to perform a study on the effect of quartz sand and pore water velocity on the transport of Difenoconazole and Chitosan. An experiment was conducted separately for each material as well as one containing both materials together. The experiment consisting of both materials had a better result. A result that shows how important the role of the Chitosan polymer as an adsorbent of the insecticide is.

Finally, the experimental data were placed in ColloidFit software to simulate the pseudo-second order adsorption kinetic model and then placed in Igor Pro to construct the diagrams.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	3
Περίληψη.....	4
Abstract	6
Ευρετήριο εικόνων	10
Ευρετήριο πινάκων	11
Ευρετήριο σχημάτων.....	13
1. Εισαγωγή	15
2. Difenoconazole	17
2.1 Γενικά για το Difenoconazole	17
2.2 Ιδιότητες του Difenoconazole.....	18
2.3 Τρόπος δράσης του Difenoconazole	19
2.4 Τοξικότητα	19
2.5 Διαχείριση στην έκθεση του Difenoconazole	20
2.6 Μεταφορά του Difenoconazole στο περιβάλλον	21
2.7 Απομάκρυνση του Difenoconazole από το περιβάλλον.....	22
3. Chitosan	24
3.1 Γενικά για το Chitosan	24
3.2 Σύνθεση nano-Chitosan	25
3.3 Χρήση nano-Chitosan	26
3.4 Ιδιότητες του Chitosan.....	27
3.5 Επίδραση pH.....	28
3.6 Θερμική κινητική και μεταφορά μάζας.....	28
3.7 Γενικές εφαρμογές.....	29
3.8 Εφαρμογές στην προστασία του περιβάλλοντος.....	30
3.9 Εφαρμογές στην επεξεργασία νερού	32
4. Προσρόφηση.....	34
4.1 Είδη προσρόφησης	34
4.1.1 Φυσική προσρόφηση.....	35
4.1.2 Χημική προσρόφηση.....	35
4.1.3 Εναλλαγή ιόντων.....	36
4.2 Κινητικά μοντέλα προσρόφησης	37
4.2.1 Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης.....	37

4.2.2	Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.....	38
5.	Λογισμικά.....	40
5.1	ColloidFit	40
5.2	Igor Pro.....	40
6.	Πειραματική διαδικασία.....	42
6.1	Υλικά	42
6.1.1	Πολυμερές Chitosan	42
6.1.2	Εντομοκτόνο Difenoconazole	42
6.1.3	Χαλαζιακή άμμος (quartz sand).....	42
6.2	Μέθοδοι προετοιμασίας πειραμάτων	43
6.2.1	Καθαρισμός δοκιμαστικών σωλήνων vials	43
6.2.2	Καθαρισμός χαλαζιακής άμμου.....	43
6.2.3	Παρασκευή διαλυμάτων.....	43
6.2.4	Προετοιμασία πειράματος σε δοκιμαστικούς σωλήνες vials.....	45
6.2.5	Προετοιμασία πειράματος στήλης	47
7.	Πειραματικά αποτελέσματα.....	50
7.1	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης Chitosan	50
7.2	Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης Difenoconazole	51
7.3	Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων αλληλεπίδρασης Chitosan με Difenoconazole	52
7.3.1	Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων αλληλεπίδρασης Chitosan με Difenoconazole χωρίς χαλαζιακή άμμο	53
7.3.2	Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων αλληλεπίδρασης Chitosan με Difenoconazole με χαλαζιακή άμμο	67
7.4	Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων στήλης	81
8.	Συμπεράσματα.....	90
9.	Μελλοντική έρευνα	92
10.	Βιβλιογραφία	93

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση του Difenoconazole [National Library of Medicine].	18
Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση χιτίνης [Hosun et al., 2014]	25
Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση χιτοζάνης [Hosun et al., 2014].....	25
Εικόνα 4: Απεικόνιση συσκευής υπέρηχου.....	44
Εικόνα 5: Απεικόνιση πειραμάτων στήλης.....	49

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1: Απεικόνιση δεδομένων πειραμάτων διαλείποντος έργου nanochitosan και difenoconazole.	46
Πίνακας 2: Απεικόνιση δεδομένων πειραμάτων διαλείποντος έργου nanochitosan, difenoconazole και χαλαζιακή άμμος.	47
Πίνακας 3: Απεικόνιση δεδομένων πειραμάτων στήλης.	49
Πίνακας 4: Δεδομένα πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης Chiosan.	50
Πίνακας 5: Δεδομένα πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης Difenoconazole.	51
Πίνακας 6: Αποτελέσματα πειράματος A1 με pH=6,5, 0,015g chitosan σε 300mL νερό, 30μL Difenoconazole σε 300mL νερό, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα vials προστίθεται 10ml chitosan και 10ml difenoconazole.	53
Πίνακας 7: Αποτελέσματα πειράματος A2 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα vials προστίθεται 10ml chitosan και 10ml difenoconazole.	54
Πίνακας 8: Αποτελέσματα πειράματος A3 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 60μL Difenoconazole σε 300mL νερό, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 10ml Chitosan και 10ml Difenoconazole.	54
Πίνακας 9: Αποτελέσματα πειράματος A4 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 120μL Difenoconazole σε 300mL νερό, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 10ml Chitosan και 10ml Difenoconazole.	55
Πίνακας 10: Αποτελέσματα πειράματος B1 με pH=4, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 10ml Chitosan και 10ml Difenoconazole.	55
Πίνακας 11: Αποτελέσματα πειράματος B2 με pH=8, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 10ml Chitosan και 10ml Difenoconazole.	56
Πίνακας 12: Αποτελέσματα πειράματος Γ1 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 0,05844g NaCl για IS=1mM σε 1L, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 10ml Chitosan και 10ml Difenoconazole.	56
Πίνακας 13: Αποτελέσματα πειράματος Γ2 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 2,922g NaCl για IS=50mM σε 1L, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 10ml Chitosan και 10ml Difenoconazole.	57
Πίνακας 14: Αποτελέσματα πειράματος Γ3 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 5,844g NaCl για IS=100mM σε 1L, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 10ml Chitosan και 10ml Difenoconazole.	57
Πίνακας 15: Αποτελέσματα της μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων για κάθε πείραμα στατικό και δυναμικό της συγκέντρωσης του difenoconazole.	62
Πίνακας 16: Αποτελέσματα της μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων pH για κάθε πείραμα στατικό και δυναμικό του difenoconazole.	62
Πίνακας 17: Αποτελέσματα της μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων ιοντικής ισχύς για κάθε πείραμα στατικό και δυναμικό του difenoconazole.	62
Πίνακας 18: Αποτελέσματα πειράματος A5 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 30μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.	67

Πίνακας 19: Αποτελέσματα πειράματος A6 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.....	67
Πίνακας 20: Αποτελέσματα πειράματος A7 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 60μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.....	68
Πίνακας 21: Αποτελέσματα πειράματος A8 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 120μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.....	68
Πίνακας 22: Αποτελέσματα πειράματος B3 με pH=4, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.....	69
Πίνακας 23: Αποτελέσματα πειράματος B4 με pH=8, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.....	69
Πίνακας 24: Αποτελέσματα πειράματος Γ4 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 0,05844g NaCl για IS=1mM σε 1L, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.	70
Πίνακας 25: Αποτελέσματα πειράματος Γ5 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 2,922g NaCl για IS=50mM σε 1L, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.....	70
Πίνακας 26: Αποτελέσματα πειράματος Γ6 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 5,844g NaCl για IS=100mM σε 1L, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.	71
Πίνακας 27: Αποτελέσματα της μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων για κάθε πείραμα στατικό και δυναμικό της συγκέντρωσης του difenoconazole με χρήση χαλαζιακής άμμου.	76
Πίνακας 28: Αποτελέσματα της μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων pH για κάθε πείραμα στατικό και δυναμικό του difenoconazole με χρήση χαλαζιακής άμμου.	76
Πίνακας 29: Αποτελέσματα της μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων ιοντικής ισχύς για κάθε πείραμα στατικό και δυναμικό του difenoconazole με χρήση χαλαζιακής άμμου.	76
Πίνακας 30: Παράμετροι στήλης.....	81
Πίνακας 31: Παράμετροι κόκκων.....	82
Πίνακας 32: Αποτελέσματα πειράματος Δ1.	83
Πίνακας 33: Αποτελέσματα πειράματος Δ2.	84
Πίνακας 34: Αποτελέσματα πειράματος Δ3.....	86
Πίνακας 35: Αποτελέσματα πειράματος Δ4.	87
Πίνακας 36: Αποτελέσματα από το Λογισμικό ColloidFit για τις παραμέτρους μεταφοράς.	89

Ευρετήριο σχημάτων

Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση προσρόφησης.....	34
Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση απορρόφησης.....	35
Σχήμα 3: (α)Φυσική προσρόφηση όπου σχηματίζονται πολλαπλές στρώσεις πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή (β)Χημική προσρόφηση όπου σχηματίζεται μία στρώση ρύπων στην επιφάνεια του προσροφητή (γ)Εναλλαγή ιόντων όπου γίνεται ανταλλαγή ιόντων με άλλα ίσου φορτίου.	36
Σχήμα 4: Πρότυπη καμπύλη chitosan.	50
Σχήμα 5: Πρότυπη καμπύλη Difenoconazole.....	51
Σχήμα 6: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole συναρτήσει του χρόνου για τα Στατικά Πειράματα A1, A2, A3, A4 για 15μL, 30μL, 60μL και 120μL.	58
Σχήμα 7: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole συναρτήσει του χρόνου για τα Δυναμικά Πειράματα A1, A2, A3, A4 για 15μL, 30μL, 60μL και 120μL.	58
Σχήμα 8: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole 15μL συναρτήσει του χρόνου για Στατικά Πειράματα για A2, B1, B2 για pH 4, 6,5 και 8.....	59
Σχήμα 9: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole 15μL συναρτήσει του χρόνου για Δυναμικά Πειράματα για A2, B1, B2 για pH 4, 6,5 και 8.....	59
Σχήμα 10: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole συναρτήσει του χρόνου για τα Στατικά Πειράματα Γ1, Γ2 και Γ3 για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.....	60
Σχήμα 11: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole συναρτήσει του χρόνου για τα Δυναμικά Πειράματα Γ1, Γ2 και Γ3 για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100m.	60
Σχήμα 12: Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του difenoconazole για συγκεντρώσεις 15μL, 30μL, 60μL και 120μL για στατικά και δυναμικά πειράματα A1, A2, A3, A4.	63
Σχήμα 13: Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του difenoconazole για pH 4, 6.5, 8 για στατικά και δυναμικά πειράματα A1, B1, B2.	64
Σχήμα 14: Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του difenoconazole για ιοντικές ισχύεις 1mM, 50mM και 100mM για στατικά και δυναμικά πειράματα Γ1, Γ2 και Γ3.....	65
Σχήμα 15: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole συναρτήσει του χρόνου για τα Στατικά Πειράματα A5, A6, A7, A8 για 15μL, 30μL, 60μL και 120μL και χαλαζιακή άμμο 14g.	72
Σχήμα 16: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole συναρτήσει του χρόνου για τα Δυναμικά Πειράματα A5, A6, A7, A8 για 15μL, 30μL, 60μL και 120μL και χαλαζιακή άμμο 14g.	72
Σχήμα 17: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole 15μL συναρτήσει του χρόνου για Στατικά Πειράματα για A6, B3, B4 για pH 4, 6,5 και 8 και χαλαζιακή άμμο 14g.....	73
Σχήμα 18: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole 15μL συναρτήσει του χρόνου για Δυναμικά Πειράματα για A6, B3, B4 για pH 4, 6,5 και 8 και χαλαζιακή άμμο 14g.....	73
Σχήμα 19: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole συναρτήσει του χρόνου για τα Στατικά Πειράματα Γ4, Γ5 και Γ6 για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM και χαλαζιακή άμμο 14g.	74
Σχήμα 20: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole συναρτήσει του χρόνου για τα Δυναμικά Πειράματα Γ4, Γ5 και Γ6 για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM και χαλαζιακή άμμο 14g.	74
Σχήμα 21: Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του difenoconazole για συγκεντρώσεις 15μL, 30μL, 60μL και 120μL με χρήση χαλαζιακής άμμου για στατικά και δυναμικά πειράματα A5, A6, A7, A8.....	77
Σχήμα 22: Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του difenoconazole για pH 4, 6,5, 8 με χρήση χαλαζιακής άμμου για στατικά και δυναμικά πειράματα A5, B3, B4.	78

Σχήμα 23: Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του difenoconazole για ιοντικές ισχύεις 1mM, 50mM και 100mM με χρήση χαλαζιακής άμμου για στατικά και δυναμικά πειράματα Γ4, Γ5 και Γ6.	79
Σχήμα 24: Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων difenoconazole (κυκλικά σύμβολα) και των μοντελοποιημένων δεδομένων που προέκυψαν από το λογισμικό ColloidFit (συνεχείς καμπύλη), difenoconazole 240μL.	84
Σχήμα 25: Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων chitosan (κυκλικά σύμβολα) και των μοντελοποιημένων δεδομένων που προέκυψαν από το λογισμικό ColloidFit (συνεχείς καμπύλη), chitosan 0,03g στα 600mL.	85
Σχήμα 26: Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων chitosan και difenoconazole (κυκλικά σύμβολα) και των μοντελοποιημένων δεδομένων που προέκυψαν από το λογισμικό ColloidFit (συνεχείς καμπύλη), chitosan 0,03g στα 600mL και difenoconazole 240μL.....	87
Σχήμα 27: Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων chitosan και difenoconazole (κυκλικά σύμβολα) και των μοντελοποιημένων δεδομένων που προέκυψαν από το λογισμικό ColloidFit (συνεχείς καμπύλη), chitosan 0,03g στα 600mL και difenoconazole 240μL.....	88

1. Εισαγωγή

Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα που αντιμετωπίζονται σήμερα είναι η έλλειψη καθαρού νερού στα επιφανειακά και στα υπόγεια ύδατα αλλά καθώς επίσης και η μεγάλη δυσκολία που υπάρχει στην επεξεργασία τους με στόχο στο μέλλον να υπάρχει δυνατότητα να επαναχρησιμοποιηθούν. Τα ύδατα μολύνονται σε καθημερινή βάση από εσωτερικούς και εξωτερικούς παράγοντες. Για παράδειγμα το νερό μέσα από βιομηχανίες, βυρσοδεψεία και εξορύξεις μολύνουν το περιβάλλον με βαρέα μέταλλα που τις περισσότερες φορές προκαλούν θανατηφόρα αποτελέσματα, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, σε όλες τις μορφές ζωής του πλανήτη. Μία βασική τεχνολογία που έχει αναπτυχθεί και χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση των προβλημάτων αυτών είναι η προσρόφηση. Η προσρόφηση απομακρύνει τους ρύπους και τα φυτοφάρμακα. Είναι αποτέλεσμα ελκτικών δυνάμεων και ασκούνται είτε μεταξύ της επιφάνειας των στερεών και των ρύπων είτε του προσροφητή και των ρύπων. Η διαδικασία της προσρόφησης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η συγκέντρωση μετάλλων, το pH, και τα εναλλασσόμενα ιόντα.

Το difeniconazole που χρησιμοποιείται στην συγκεκριμένη μελέτη αποτελεί φυτοφάρμακο και χρησιμοποιείται όπως όλα τα υπόλοιπα σε μεγάλο βαθμό στη γεωργία με στόχο της προστασίας των φυτών και την μείωση που μπορεί να προκληθεί στην παραγωγή. Όμως, παρά την σημαντική λειτουργία των φυτοφαρμάκων, με τη χρήση τους αναπτύσσονται υπολείμματα στα τρόφιμα, στο έδαφος και στα υδάτινα στρώματα με αποτέλεσμα τη μείωση της βιοποικιλότητας και την πρόκληση οικολογικών και περιβαλλοντικών προβλημάτων. Πολλές φορές επίσης, η χρήση των φυτοφαρμάκων πραγματοποιείται σε υπερβολικό βαθμό καθώς δεν δίνει τα επιθυμητά αποτελέσματα η αρχική συγκέντρωση. Η υπερβολή αυτή οδηγεί σε μεγαλύτερες βλάβες στο περιβάλλον αλλά και στην υγεία των ανθρώπων. Το difeniconazole αποτελεί συνηθισμένο φάρμακο και ανήκει στην κατηγορία των μυκητοκτόνων τριαζόλης. Αποτελεί ένα φυτοφάρμακο ευρέως διαδεδομένο το οποίο χρησιμοποιείται ως εντομοκτόνο σε καθημερινή βάση καθώς προκαλεί υψηλά ποσοστά τοξικότητας σε πολλά παράσιτα. Η απορρόφηση των φυτοφαρμάκων στο έδαφος είναι ο βασικός παράγοντας για τη μείωση της βιοδιαθεσιμότητας τους και εμποδίζει τις ενέργειες βιοαποκατάστασης. Είναι σημαντικό ο άνθρωπος να κατανοήσει την αλληλεπίδραση που πραγματοποιείται μεταξύ των χημικών ουσιών και του εδάφους, καθώς και όλους τους παράγοντες που συμβάλουν στην απορρόφηση είτε αυτοί είναι φυσικοί είτε χημικοί, γιατί επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ρύπανση του περιβάλλοντος.

Η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε με στόχο την εύρεση ενός πολυμερούς που συμβάλει στην μείωση των φυτοφαρμάκων και συγκεκριμένα του difeniconazole αλλά και την μείωση της ρύπανσης στα ύδατα. Το πολυμερές που μελετήθηκε στα πειράματα ήταν το chitosan, του οποίου η δράση έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλους τομείς της επιστήμης και διαθέτει ιδιαίτερες ιδιότητες που αιτιολογούν την διαδεδομένη χρήση του σε πολλές διεργασίες. Το πολυμερές αυτό συνδυάζει τρία βασικά στοιχεία, τη βιωσιμότητα, την διαθεσιμότητα και τη προσβασιμότητα σε μειωμένου κόστους διεργασίες απαραίτητες για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Η παρούσα μελέτη θα παρουσιάσει την προσροφητική ικανότητα που διαθέτει το chitosan ως προς την απομάκρυνση του εντομοκτόνου difeniconazole από το έδαφος και από τον υδροφόρο ορίζοντα.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων στατικών και δυναμικών Διαλείποντος Έργου (Batch) στα οποία εξετάστηκαν τρεις βασικοί παράμετροι, η ποσότητα του difeniconazole, η διαφορά στην ρύθμιση του pH και η διαφορά στην ιοντική ισχύ. Σε κάθε παράμετρο έγιναν αρκετές αλλαγές ώστε να γίνει κατανοητή η διαφορά στις αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν και ποιες αλλαγές έχουν καλύτερα

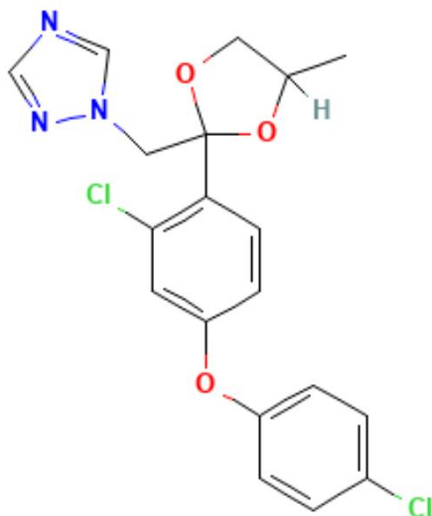
αποτελέσματα στην απομάκρυνση του difeniconazole. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μία δεύτερη σειρά πειραμάτων Διαλείποντος Έργου (Batch) στην οποία έγιναν ίδιες διαφοροποιήσεις με τα παραπάνω πειράματα, με τη διαφορά πως στην περίπτωση αυτή προστέθηκε και χαλαζιακή άμμος, υλικό που προσομοιάζει σε μεγάλο μέρος του εδαφικού στρώματος. Τα πειράματα αυτά έχουν ως στόχο να δείξουν τα αποτελέσματα των αλλαγών που πραγματοποιήθηκαν στις διάφορες παραμέτρους σε σχέση με το έδαφος. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν και τέσσερα πειράματα Πληρωμένης Στήλης σε συνθήκες κορεσμού, ώστε να πραγματοποιηθεί μία ολοκληρωμένη μελέτη της επίδρασης της χαλαζιακής άμμου και της ταχύτητας του νερού των πόρων στη μεταφορά chitosan και difeniconazole. Τα πειράματα στήλης βοήθησαν ώστε να δημιουργηθεί μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την απομάκρυνση του difeniconazole. Εκτός από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν και με τα δύο υλικά συγχρόνως, έγιναν και ξεχωριστά πειράματα για το κάθε υλικό ώστε να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά μεταφοράς τους.

2. Difenoconazole

2.1 Γενικά για το Difenoconazole

Η εκτεταμένη χρήση φυτοφαρμάκων στις καλλιέργειες και στην γεωργία ωθούν τους ανθρώπους στο να δίνουν όλο και περισσότερη προσοχή στην τοξικότητα και τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Η ρύπανση αυτή μπορεί να προκαλέσει προβλήματα εκτός από το περιβάλλον και στους ανθρώπινους οργανισμούς με την επαφή, την εισπνοή και την συνεχή πρόσληψη. Η τριαζόλη είναι μία από τις πιο βασικές κατηγορίες φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται καθημερινά και αποτελεί ένα βασικό μυκητοκτόνο. Τα μυκητοκτόνα τριαζόλης είναι απαραίτητα, καθώς καταφέρνουν να ελαττώσουν τη βιοσύνθεση της εργοστερόλης μειώνοντας έτσι τη δραστηριότητα του ενζύμου κυτόχρωμα P450 (CYP450) και τελικά εμποδίζουν την ανάπτυξη των μυκήτων.

Το Difenconazole αποτελεί συνηθισμένο φάρμακο, το οποίο ανήκει στην κατηγορία των μυκητοκτόνων τριαζόλης. Το μυκητοκτόνο αυτό, μπορεί να χρησιμοποιηθεί με προσοχή από τους χρήστες του χρησιμοποιώντας γάντια και σε κάποιες περιπτώσεις μάσκες ώστε να μην έρθουν σε επαφή με αυτό, καθώς μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα σε αυτούς. Είναι αρκετά εύκολο στην χρήση του και βρίσκεται εύκολα στην αγορά. Η ζήτηση του αυξήθηκε αρκετά στην αγορά εξαιτίας της μεγάλης αποτελεσματικότητάς που είχε κατά την χρήση του, καθώς επίσης και τους χαμηλούς κινδύνους της ανθεκτικότητάς του. Η χρήση του είναι σημαντική καθώς συμβάλει στην προστασία των φυτών από μύκητες και την θεραπεία τους, καθώς αυτά είναι σημαντικά στην καθημερινότητα του ανθρώπου, όπως για παράδειγμα τα φρούτα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως οι ενώσεις τριαζόλης έχουν την δυνατότητα να εισέρχονται στο περιβάλλον και στο έδαφος μέσω του ψεκασμού αλλά και μέσα από βροχοπτώσεις που οδηγούν στην επιφανειακή απορροή και με την βοήθεια αυτής το μυκητοκτόνο οδηγείται στις ρίζες των φυτών. Το Difenconazole όπως και τα υπόλοιπα μυκητοκτόνα τριαζόλης, διαθέτει κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, όπως αρκετά υψηλή χημική και φωτοχημική σταθερότητα, χαμηλή αποδομησιμότητα και εύκολη μεταφορά στο περιβάλλον. Είναι πιθανό βέβαια οι ενώσεις τριαζόλης να δημιουργήσουν προβλήματα και βλάβες στους περιβαλλοντικούς οργανισμούς, επομένως είναι σημαντικό να δίνεται μεγάλη προσοχή κατά τη χρήση τους. Το μυκητοκτόνο Difenconazole χρησιμοποιείται κυρίως για να πραγματοποιηθεί έλεγχος για τυχόν μυκητίαση σε προϊόντα που προορίζονται για κατανάλωση από τον κόσμο, όπως λαχανικά, δημητριακά καθώς και άλλες καλλιέργειες που μπορεί να πραγματοποιούνται στην κάθε περιοχή. Με τη δράση του το φάρμακο αυτό έχει τη δυνατότητα να διακόψει την ενέργεια της μυκητιακής λανοστερόλης και να εμποδίσει την δημιουργία των οργανικών ενώσεων της εργοστερόλης. Η δράση αυτή έχει ως βασικό αποτέλεσμα τον παρεμποτισμό της παραγωγής της χιτίνης και την υπερχειλίση του κυτταροπλάσματος.



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση του Difenoconazole [National Library of Medicine].

2.2 Ιδιότητες του Difenoconazole

Το Difenoconazole όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ανήκει στην κατηγορία των μυκητοκτόνων τριαζόλης. Αποτελεί ένα συνηθισμένο φάρμακο το οποίο είναι απλό και αρκετά εύκολο στη χρήση του. Αρχικά, το Difenoconazole πρόκειται για ένα αρκετά υψηλής απόδοσης φάρμακο και αρκετά ασφαλές κατά την χρήση του καθώς έχει χαμηλή τοξικότητα. Είναι ένα μυκητοκτόνο ευρέος φάσματος που απορροφάται εύκολα από τα φυτά και έχει ένα αρκετά καλό αποτέλεσμα ως προς τη δράση του.

Το Difenoconazole είναι ένα αρκετά ισχυρό φάρμακο το οποίο έχει την ιδιότητα να μειώνει την ανάπτυξη των παθογόνων φυτών και την δημιουργία κωνιδίων, καταφέροντας έτσι να ελέγχει την αύξηση της νόσου στα φυτά. Το φάρμακο αυτό καταφέρει να μειώσει τη βιοσύνθεση της εργοστερόλης συμβάλλοντας στην απομεθυλίωση των παθογόνων βακτηριακών κυττάρων, με στόχο η στερόλη να παραμένει στην κυτταρική μεμβράνη, καθώς η στερόλη αυτή καταστρέφει την λειτουργία της μεμβράνης και καταστρέφει τον μύκητα. Επίσης, η απορρόφηση που επιτυγχάνει το συγκεκριμένο φάρμακο είναι συστηματική καθώς και η διεξαγωγή του σε ένα μεγάλο φάσμα. Έχει την ικανότητα να απορροφάται εύκολα από τα φυτά και από τις καλλιέργειες σε ένα χρονικό διάστημα σχεδόν δύο ωρών αφού γίνει η εφαρμογή του, καθώς επίσης οδηγεί σε ένα ισχυρό ωσμωτικό αποτέλεσμα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως προστατεύει σε μεγάλο βαθμό τα φυτά από βλάβες που μπορούν να προκαλέσουν ασθένειες καθώς έχουν χαρακτηριστικά ανοδικής αγωγιμότητας. Μπορεί να θεραπεύσει αρκετά εύκολα με χρήση μικρής ποσότητας φαρμάκου ασθένειες καθώς έχει αρκετά καλή δράση σε αυτές. Επίσης, το Difenoconazole είναι ανθεκτικό στη βροχή και στην διάβρωση που αυτή μπορεί να προκαλέσει. Εξατμίζεται ελάχιστα από τα φύλλα και πρόκειται για βακτηριοκτόνο μεγάλης διάρκειας ακόμα και σε μεγάλες θερμοκρασίες, ενώ η δράση του σε τέτοιες θερμοκρασίες μπορεί να διαρκέσει τρεις έως τέσσερις ημέρες περισσότερες από τα υπόλοιπα κοινά μυκητοκτόνα. Επίσης, το Difenoconazole πρόκειται για ανεπτυγμένο φάρμακο το οποίο είναι ασφαλές για τις καλλιέργειες. Οι κόκκοι οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την διασπορά του νερού έχουν δημιουργηθεί από διάφορα δραστικά συστατικά,

όπως διασκορπιστές, παράγοντες διαβροχής και άλλα απαραίτητα για την σωστή λειτουργία του φαρμάκου. Το μυκητοκτόνο αυτό μπορεί γρήγορα και εύκολα να αποσυντεθεί και να διαλυθεί στο νερό ώστε να δημιουργήσει ένα σύστημα διασποράς υψηλής-αναστολής, το οποίο δεν έχει καμία επίδραση σκόνης και είναι ασφαλές στην χρήση του για τους χρήστες και στο περιβάλλον στο οποίο χρησιμοποιείται, καθώς και για τις καλλιέργειες διότι δεν περιλαμβάνει οργανικούς διαλύτες. Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως έχει καλή ικανότητα ανάμιξης, καθώς μπορεί να αναμιχθεί με διάφορα μυκητοκτόνα και να παραχθούν άλλα σύνθετα τω οποίων η δράση τους είναι απαραίτητη για το περιβάλλον.

2.3 Τρόπος δράσης του Difenoconazole

Όσων αφορά την δράση του, το Difenoconazole, εισέρχεται σχετικά γρήγορα στον ρύπο έχοντας μία αποτελεσματική διεγερτική ικανότητα καθώς επίσης και τοπική δια συστηματική δράση. Η δια συστηματική δράση, δίνει την δυνατότητα στα φυτά να απορροφούν εύκολα το φάρμακο και στην συνέχεια καθιστά όλα τα μέρη του φυτού δηλητηριώδη για κάθε εισβολέα που προσπαθεί να εισέλθει στο συγκεκριμένο φυτό. Κάποια δια συστηματικά φάρμακα μένουν αμετάβλητα μέσα στο φυτό άλλα αυτά καθιστούν τα φυτά δηλητήρια αμέσως μετά την εισχώρησή τους στο φυτό. Επομένως, ένα φυτό το οποίο έχει επεξεργαστεί με δια συστηματικό φάρμακο, δεν στοχοποιείται από χημικά άλλα βοηθάει στην δημιουργία δυσάρεστων συνθηκών για τους εισβολείς. Επιπλέον, το Difenoconazole προφυλάσσει και θεραπεύει το φυτό που έχει ψεκάστεί από το φάρμακο αυτό, από παθογόνους μικροοργανισμούς οι οποίοι βρίσκονται αρκετά κοντά στην επιφάνεια του φυτού. Ακόμα, το Difenoconazole διαθέτει μία αντισπορογόνος δράση με την βοήθεια της οποίας καταφέρνει να εμποδίσει την εξάπλωση της ασθένειας που έχει δημιουργηθεί στο φυτό. Είναι σημαντικό να αναφερθεί επίσης, πως ο ψεκασμός του difenoconazole στα φυτά θα πρέπει να διακοπεί όταν το φάρμακο κορεστεί και πέσει από το φυτό. Από την παραπάνω μελέτη βγαίνει το συμπέρασμα πως η ποσότητα του difenoconazole που θα τοποθετηθεί στο κάθε φυτό μετριέται σε σχέση με το βάρος της ουσίας που δρα ανά λίτρο και όχι σύμφωνα με την δραστική ουσία ανά εκτάριο. Τέλος, για να χρησιμοποιηθεί το difenoconazole σαν φάρμακο για την καταστροφή των ρύπων πραγματοποιήθηκαν αρκετές μελέτες και πολλές επαναλήψεις πειραμάτων σε πολλά είδη φυτών και σε πολλές περιοχές αντίστοιχα.

2.4 Τοξικότητα

Μεγάλες ποσότητες των μυκητοκτόνων χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια για την αύξηση της παραγωγής στην γεωργία και στις καλλιέργειες. Η χρήση αυτή όμως των φαρμάκων έχει ανησυχήσει ένα μεγάλο μέρος του πληθυσμού εξαιτίας της μόλυνσης που μπορεί να προκαλέσουν στο περιβάλλον αλλά και στα τρόφιμα. Το μυκητοκτόνο difenoconazole είναι αρκετά σημαντικό για να μειωθούν και να αντιμετωπισθούν οι σκουριές και ωιδή, οι κηλιδώσεις των φύλλων Septoria, του Rhynchosporium και του Fusarium. Επίσης, έχει την δυνατότητα να συμπυκνώνεται στους οργανισμούς καθώς και στο οικοσύστημα (φυτά), με δυνητικά μεταλλαξιγόνα, καρκινογόνα ή τερατογόνα αποτελέσματα. Έτσι, τις τελευταίες δεκαετίες έχει σημειωθεί η σημασία της αποσαφήνισης της επίδρασης της τοξικής ουσίας στους οργανισμούς και το κατά πόσο τοξική είναι. Εάν συγκρίνει κάποιος τα φυτά με ζωικά μοντέλα παρουσιάζεται ένα ποσοστό ευαισθησίας 82%, ένα αποτέλεσμα που δείχνει πως οι δοκιμές μεταλλαξιγένεσης και γονοτοξικότητας που πραγματοποιούνται στα φυτά μπορούν να συγκριθούν με τα αποτελέσματα των ζώων. Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες σχετικά με το φάρμακο

difenoconazole. Μικροσκοπικές όσων αφορά τον μιτωτικό δείκτη, τα χρωμοσώματα και τις πυρηνικές ανωμαλίες, καθώς επίσης και μακροσκοπικές όσων αφορά το σύνολο των φυτικών ειδών και τις ρίζες τους. Οι μελέτες και τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν ώστε να βρεθεί κατά πόσο τοξικός είναι ο συγκεκριμένος ρύπος και οι επιπτώσεις που μπορεί να έχει. Ύστερα από αλληπάλληλες μελέτες ξεχώρισαν μεγάλες συχνότητες χρωμοσωμικών και πυρηνικών ανωμαλιών στις επεξεργασμένες ρίζες. Κάτι τέτοιο αποδεικνύει τις γονοτοξικές, κυτταροτοξικές και φυτοτοξικές επιδράσεις του φαρμάκου στις κορυφές των ριζών του αντίστοιχου φυτού που ψεκάζεται. Επίσης, στην συνέχεια έχουν χρησιμοποιηθεί ορισμένοι δείκτες για τις κυτταρογενετικές και μοριακές αναλύσεις. Οι δείκτες επομένως που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραπάνω διαδικασία είναι οι απλές επαναλήψεις αλληλουχίας (SSR) και οι διαπλήρεις επαναλήψεις αλληλουχίας (ISSR). Οι δείκτες αυτοί έχουν την δυνατότητα να ταυτοποιούν τα γονίδια που στοχεύονται ειδικά από γενοτοξικούς παράγοντες και θεωρούνται αποτελεσματικοί στην αξιολόγηση της γενοτοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων. Τα αποτελέσματα από έρευνες έχουν δείξει μία σχετικά μεγάλη μεταβολή στα προφίλ ενίσχυσης των απλών επαναλήψεων αλληλουχίας SSR και των επαναλήψεων αλληλουχίας μεταξύ απλών αλληλουχιών ISSR που λαμβάνονται ύστερα από της έκθεση του φαρμάκου στις εξεταζόμενες ενώσεις. Οι λεπτομερείς αναλύσεις των ISSR και SSR είχαν ως αποτέλεσμα να αποτελούν σημαντικά μέσα για την εκτίμηση των μεταβολών που πραγματοποιούνται στο DNA των φυτών ως αποτέλεσμα της χρήσης του difenoconazole. Οι μικροσκοπικές και μακροσκοπικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν αποτελούν μια κατατοπιστική προσέγγιση για την μελέτη του difenoconazole. Επίσης, έχει γίνει συζήτηση για μελέτες οικοτοξικολογικές και μεταλλαξιγένεσης που έχουν ως στόχο να γίνει γνωστή η χημική σύνθεση του ρύπου καθώς επίσης και η δράση των συστατικών. Οι μετρήσεις αυτές είναι απαραίτητες ώστε να βρεθούν οι κίνδυνοι που μπορεί να προκαλέσουν οι ρύποι στο περιβάλλον και στους οργανισμούς, καθώς επίσης γίνεται εκτίμηση της ακεραιότητας του γενετικού υλικού των δοκιμαστικών συστημάτων-μοντέλων. Έτσι, μέσα από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν προέκυψε πως οι μακροσκοπικές και μικροσκοπικές αλλοιώσεις που εντοπίστηκαν στα φυτά και ιδιαίτερα στις ρίζες τους ήταν δοσοεξαρτώμενες. Επίσης, το difenoconazole έχει χαμηλή κυτταροτοξική δράση. Το γονιδιωματικό DNA που χρησιμοποιήθηκε από την επεξεργασία του difenoconazole εμφάνισε αποικοδόμηση και κατακερματισμό. Τέλος, παρατηρήθηκαν μεταβολές όπως κέρδος και απώλεια ζωνών και στους δύο μοριακούς δείκτες καθώς επίσης και μία σχετικά μικρή μεταβολή στο DNA αλλά όχι μεγάλη. Άρα το difenoconazole επάγει οξειδωτική βλάβη του DNA, μπορεί να μειώσει τη βιωσιμότητα των κυττάρων και να αναστείλει τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό, να επιταχύνει τον προγραμματισμένο κυτταρικό θάνατο και την απόπτωση με μεσολάβηση μιτοχονδρίων.

2.5 Διαχείριση στην έκθεση του Difenoconazole

Είναι γνωστό πως το difenoconazole αφήνει αρκετά υψηλά υπολείμματα, επομένως ο κίνδυνος έκθεσης στο μυκητοκτόνο αυτό είναι αρκετά μεγάλος καθώς επίσης δεν μπορεί να αγνοηθεί. Το φάρμακο αυτό μπορεί να εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό είτε μέσω της άμεσης επαφής είτε μέσω της εισπνοής. Επομένως είναι αρκετά σημαντικό οι κάτοχοι του συγκεκριμένου μυκητοκτόνου να γνωρίζουν την διαδικασία που πρέπει να ακολουθήσουν στην περίπτωση έκθεσης σε αυτό. Σε περίπτωση ατυχήματος, το θύμα πρέπει να ζητήσει απευθείας ιατρική βοήθεια και συμβουλές, καθώς επίσης να δείξει στον ιατρό το αντίστοιχο δοχείο που χρησιμοποιήθηκε η αλλιώς την ετικέτα κατάποσης. Αν το ατύχημα έχει πραγματοποιηθεί εξαιτίας της εισπνοής είναι σημαντικό το θύμα να απομακρυνθεί από τον χώρο και να του δοθούν οι πρώτες βοήθειες να έρθει σε επαφή με τον καθαρό αέρα και να ηρεμήσει, καθώς επίσης

ο ίδιος δεν πρέπει να προκαλέσει εμετό διότι μπορεί να προκαλέσει μεγαλύτερο πρόβλημα στην υγεία του. Στην περίπτωση αυτή, επίσης, πρέπει να εφαρμοστεί στο θύμα τεχνική αναπνοή εάν το θύμα παρουσιάσει κατά την διάρκεια δυσκολία στην αναπνοή και να έρθει σε επαφή απευθείας με τον ιατρό. Εάν το ατύχημα πραγματοποιηθεί με άμεση επαφή με το δέρμα, τότε το θύμα πρέπει να αφαιρέσει άμεσα από πάνω του τα λερωμένα ρούχα που έχουν βραχεί με το μυκητοκτόνο. Μετά την επαφή με το δέρμα, πρέπει να πλυθεί το θύμα απευθείας με άφθονο νερό και σαπούνι ώστε να απομακρυνθεί από πάνω του. Τέλος, σε περίπτωση που η επαφή πραγματοποιηθεί με τα μάτια, πρέπει να πλυθούν αυτά απευθείας με άφθονο νερό για αρκετά λεπτά και να ζητηθεί ιατρική συμβουλή. Είναι σημαντικό όλα τα παραπάνω να γίνουν άμεσα ώστε να μην δημιουργηθούν σοβαρά προβλήματα στην υγεία του θύματος τα οποία θα οδηγήσουν στην δημιουργία άλλων νέων σοβαρών προβλημάτων καθώς δεν υπάρχει κάποιο αντίδοτο για τις περιπτώσεις μόλυνσης από το difenoconazole.

2.6 Μεταφορά του Difenoconazole στο περιβάλλον

Το έδαφος μαζί με το νερό αποτελούν δύο από τους βασικότερους περιβαλλοντικούς παράγοντες, ενώ αποτελούν συγχρόνως τη βάση του οικοσυστήματος. Το έδαφος, αποτελεί πιο σημαντικό και άμεσο αντικείμενο δράσης του φυτοφαρμάκου στο περιβάλλον, θα επηρεαστεί από τα υπολείμματα του φυτοφαρμάκου και οι οικολογικοί παράγοντες στο έδαφος, συμπεριλαμβανομένων των ενζύμων, των μικροβίων και των ζώων, θα απειληθούν επίσης από αυτά. Έτσι, η σταθερότητα του φυτοφαρμάκου στο έδαφος συνδέεται στενά με την υγεία του εδάφους και την οικολογική κατάσταση. Η διφαινοκοναζόλη είναι λιποδιαλυτή και σταθερή στο έδαφος, γεγονός που της προσδίδει σχετικά μεγάλο χρόνο ημιζωής. Σύμφωνα με αναφορές στη βιβλιογραφία ο χρόνος ημιζωής της διφαινοκοναζόλης είναι συνήθως περίπου 5-10 ημέρες και ποικίλλει αξιοσημείωτα ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η μεταφορά είναι επίσης μία από τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές συμπεριφορές των φυτοφαρμάκων, η οποία καθορίζει την κατανομή τους στη γεωργική οικολογία. Τα υπολείμματα μυκητοκτόνων μπορούν να μεταφερθούν από τα φυτά και το έδαφος σε ποτάμια, χόρτα, δάση καθώς και σε άλλα σημεία του περιβάλλοντος, γεγονός που είναι επίσης κρίσιμο για την οικολογική υγεία. Η διφαινοκοναζόλη στο έδαφος μπορεί επίσης να μεταφερθεί από τη βροχή και τη γεωργική δραστηριότητα, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται επιπτώσεις σε πολλές πτυχές της γεωργικής οικολογίας. Είναι σημαντικό επίσης να αναφερθεί πως ένας ακόμα τρόπος μεταφοράς του difenoconazole στο περιβάλλον είναι μέσα από την ατμόσφαιρα. Κατά τον ψεκασμό υπάρχει το ενδεχόμενο μία μικρή ποσότητα του φυτοφαρμάκου να διασπαστεί με τον ατμοσφαιρικό αέρα και να μεταφερθεί μέσα από αυτόν. Ως εκ τούτου, η αποικοδόμηση και η μεταφορά είναι κρίσιμες για την αξιολόγηση της επίδρασης της διφαινοκοναζόλης στο γεωργικό περιβάλλον και την οικολογία.

Είναι σημαντικό, πως στις τροπικές γεωργικές εκτάσεις οι έντονες βροχές επιταχύνουν τις διαδικασίες. Επομένως πρέπει να γίνει γνωστή η πραγματική αποικοδόμηση και μεταφορά των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στις γεωργικές εκτάσεις, από την οποία θα μπορούσαν να προκύψουν πρωτογενή δεδομένα για τη συμπεριφορά των υπολειμμάτων και μια θεωρητική βάση για μέτρα προστασίας του οικοσυστήματος.

Ως εκ τούτου, οι τεχνικές και οι μέθοδοι δειγματοληψίας είναι κρίσιμες για την παρακολούθηση της συμπεριφοράς των φυτοφαρμάκων στο έδαφος, ιδίως της μεταφοράς από το έδαφος στο νερό και αυτής στην οριζόντια κατεύθυνση, η οποία καθορίζει τον τρόπο με τον οποίο το φυτοφάρμακο μεταφέρεται σε ολόκληρο το οικοσύστημα. Ωστόσο, είναι δύσκολο να διεξαχθούν τεχνικές σε γεωργικές εκτάσεις και

υπάρχουν επίσης λίγες αναφορές σχετικά με τη μεταφορά φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον του αγρού και ιδιαίτερα από το έδαφος στο νερό. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη τις περιβαλλοντικές επιδράσεις, αναπτύχθηκε μια έγκυρη και φτηνή μέθοδος πεδίου για τη συλλογή υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων. Αποσαφηνίστηκαν τα πραγματικά χαρακτηριστικά της αποικοδόμησης και της μεταφοράς των υπολειμμάτων διφαινοκοναζόλης στον αγρό. Τα ακριβή και πραγματικά δεδομένα για τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων θα ήταν χρήσιμα για την αξιολόγηση των επιπτώσεών τους στο οικοσύστημα, πράγμα σημαντικό για την προστασία του γεωργικού περιβάλλοντος και της οικολογίας.

2.7 Απομάκρυνση του Difenoconazole από το περιβάλλον

Τα φυτοφάρμακα και συγκεκριμένα το difenoconazole είναι σημαντικές γεωργικές χημικές ουσίες που εξασφαλίζουν την παραγωγή τροφίμων. Ωστόσο, η χρήση φυτοφαρμάκων φέρνει αναπόφευκτα το πρόβλημα των υπολειμμάτων. Τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων όχι μόνο μολύνουν τα οικοσυστήματα στο περιβάλλον αλλά και μολύνουν τα τρόφιμα [Gomes et al., 2021]. Ακόμη και σε χαμηλότερη συγκέντρωση, τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων ενέχουν σοβαρούς κινδύνους για την υγεία των καταναλωτών [Qin et al., 2021]. Τα φρούτα και τα υπόλοιπα προϊόντα της γεωργικής παραγωγής μπορούν να καταναλωθούν απευθείας ή να χρησιμοποιηθούν για την Παρασκευή διαφόρων άλλων επεξεργασμένων προϊόντων. Η απομάκρυνση των διαφόρων υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων μπορεί να πραγματοποιηθεί με την προσθήκη ενός νέου ροφητικού υλικού κατά τη διαδικασία διαύγασης για τη βελτίωση της ασφάλειας των προϊόντων.

Οι συμβατικές τεχνολογίες επεξεργασίας για την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων περιλαμβάνουν την προσρόφηση, πήξη και κροκίδωση, φωτοδιάσπαση, ανταλλαγή ιόντων, οξειδωτικά μέσα, μεμβράνες και ηλεκτροχημικές μεθόδους. Μεταξύ αυτών, η προσρόφηση είναι μια αποτελεσματική μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως για την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων στο νερό. Λόγω της εφαρμογής της στην επεξεργασία τροφίμων, οι μελέτες θα πρέπει να εξετάσουν πιο προσεκτικά την τοξικότητα και την ασφάλεια των προσροφητικών μέσων. Η χιτοζάνη είναι ένα πολυσακχαριδικό υλικό που έχει αποακετυλιωθεί από τη χιτίνη. Έχει υψηλή απόδοση και είναι φθηνή, βιοαποικοδομείται εύκολα, δεν είναι τοξική, μπορεί να αναστέλλει τα βακτήρια και έχει άλλες πράσινες ιδιότητες. Υπάρχουν πολλά υδροξύλια και αμινομάδες στη χιτοζάνη που προκαλούν την αμφοτερική ιδιότητα της προσρόφησης της χιτοζάνης. Επιπλέον, η χιτοζάνη είναι αποτελεσματική στο διαχωρισμό των αιωρούμενων σωματιδίων στο χυμό φρούτων λόγω της πολυκατιονικής της φύσης. Ως εκ τούτου, η χιτοζάνη χρησιμοποιείται συχνά ως διαυγαστικός παράγοντας σε χυμούς φρούτων λόγω της ασφάλειας και της υψηλής αποτελεσματικότητάς της. Επίσης, η χιτοζάνη επιλέχθηκε ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων κατά το στάδιο της διαύγασης, ώστε να αποφευχθούν πρόσθετα δαπανηρά στάδια.

Η χιτοζάνη μπορεί να επικαλυφθεί σφαιρίδια αλγινικού ασβεστίου ώστε να έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη και εύκολη ανάκτηση των υλικών και να εξασφαλίζει την ασφάλεια της εφαρμογής. Η αντίδραση διασύνδεσης είναι απαραίτητη για τη διασφάλιση της σταθερότητας της επικάλυψης χιτοζάνης. Ο πιο συνηθισμένος διασυνδέτης είναι η γλουταραλδεΐδη, η οποία είναι τοξική και δεν εφαρμόζεται για χρήση σε τρόφιμα. Τα τελευταία χρόνια, η γενιπίνη έχει αντικαταστήσει τον παραδοσιακό διασυνδέτη σε πολλές προηγούμενες μελέτες λόγω της χαμηλής τοξικότητάς της. Η γενιπίνη απομονώνεται από καρπούς γαρδένιας και είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στη διασταύρωση. Η γενιπίνη υιοθετήθηκε επίσης για τη βελτίωση της σταθερότητας του σύνθετου της χιτοζάνης. Επιπλέον, για την περαιτέρω βελτίωση της σταθερότητας και της ικανότητας προσρόφησης των σφαιριδίων, χρησιμοποιήθηκε

ντοπαμίνη για τον σχηματισμό μεμβράνης πολυδοπαμίνης που κάλυπτε την επιφάνεια των σφαιριδίων. Η ντοπαμίνη είναι μια φυσικά μικρή πρωτεΐνη που μπορεί να αυτοοξειδωθεί και στη συνέχεια να αυτοπολυμεριστεί για να σχηματίσει μια λεπτή μεμβράνη σε ασθενώς αλκαλικό περιβάλλον. Ταυτόχρονα, η πολυδοπαμίνη μπορεί να βελτιώσει το αποτέλεσμα προσρόφησης των φυτοφαρμάκων λόγω του μεγάλου αριθμού των ομάδων κατεχόλης και αμίνης που περιέχει.

Η απομάκρυνση του φυτοφαρμάκου μπορεί να πραγματοποιηθεί επίσης μέσα από την διάσπασή του από φυσικούς παράγοντες. Η συγκεκριμένη διαδικασία ονομάζεται φωτοδιάσπαση (μέσα από την ακτινοβολία) και βοηθάει στην μείωση της συγκέντρωσης του difenococonazole στο περιβάλλον. Τέλος, είναι εφικτό να απομακρυνθεί μέσα από αποτέφρωση, μία διαδικασία που μπορεί να εφαρμοστεί σε ορισμένες περιπτώσεις.

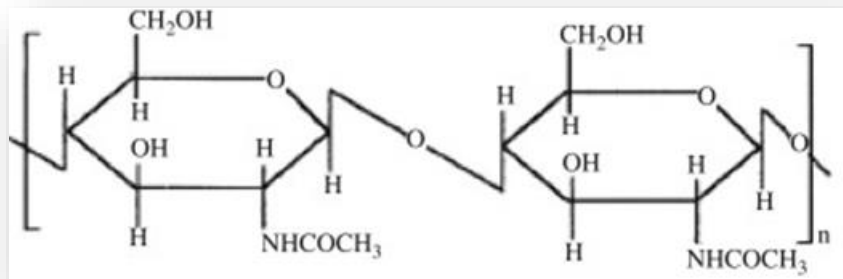
Παρασκευάστηκε έτσι, το νέο υλικό των σύνθετων σφαιριδίων αλγινικού που περιέχει ασβέστιο, χιτοζάνη και πολυδοπαμίνη (g-Alg/CS/PDA) και αξιολογήθηκε η ικανότητά του να απομακρύνει υπολείμματα φυτοφαρμάκων.

3. Chitosan

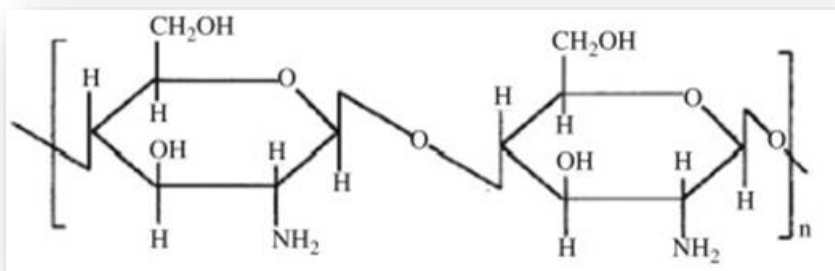
3.1 Γενικά για το Chitosan

Η χιτίνη είναι ένας από τους πιο άφθονους και διαδεδομένους πολυσακχαρίτες τις τελευταίες δεκαετίες μετά την κυτταρίνη. Είναι ένα δομικό υλικό που βρίσκεται στον εξωτερικό σκελετό των θαλάσσιων καρκινοειδών και διαφόρων εντόμων και εμφανίζεται ως «η τελευταία βιομάζα». Ο πόρος αυτός εμφανίζεται σε φυσικούς οργανισμούς, όπως μύκητες και ζύμες. Παρ'όλα αυτά η χρήση της χιτίνης είναι ελεγχόμενη και περιορισμένη καθώς διαλύεται δύσκολα έως και καθόλου σε εμπορικούς διαλύτες. Η χιτοζάνη με μοριακό τύπο $C_{56}H_{103}N_9O_{39}$, πολυ[1→4]-β-συνδεδεμένη 2-αμινο-2-δεοξυ-d-γλυκόζη, κατασκευάζεται με την βοήθεια της χιτίνης με N-ακετυλίωση και είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης. Η διαφορά της χιτοζάνης από την χιτίνη είναι πως η χιτοζάνη διαλύεται αρκετά εύκολα σε διαλύματα τα οποία είναι υδατικά και αφορούν πολλά ανόργανα και οργανικά οξέα. Ακόμα, η χημική καθώς επίσης και η βιοχημική αντιδραστικότητα της χιτοζάνης είναι αρκετά υψηλή και πολύ πιο υψηλή από εκείνη της χιτίνης, αφού η χιτοζάνη έχει ελεύθερες πρωτοταγείς αμινομάδες κατανεμημένες κανονικά στη μοριακή αλυσίδα της. Η χιτοζάνη επομένως εξαιτίας της χρήσεώς της ως αντιμικροβιακά, βιοϊατρικά υλικά, καλλυντικά, πρόσθετα τροφίμων, διαχωριστές, διάθεση λυμάτων, γεωργικά υλικά κλπ., έχει αποκτήσει ένα μεγάλο ενδιαφέρον σε όλο τον κόσμο. Οι ποικίλοι τρόποι και εφαρμογές που μπορεί να χρησιμοποιηθεί η χιτοζάνη απαιτεί αρκετές πληροφορίες οι οποίες έχουν σχέση με την διαμόρφωση της χιτοζάνης. Είναι σημαντικό για να πραγματοποιηθούν οι παραπάνω εφαρμογές να δωθούν πληροφορίες σχετικά με την μοριακή διαμόρφωση της χιτοζάνης, διαμορφώσεις που έχουν αναλυθεί κυρίως με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων Χ. Τέλος, σε αντίθεση με την χιτίνη που βρίσκεται στη φύση σε μεγάλες ποσότητες καθώς εμφανίζεται σε πολλές πηγές, η χιτοζάνη συναντάται μόνο σε ορισμένους μύκητες με περιορισμένες ποσότητες.

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει γίνει μεγάλη αναφορά και έχει δοθεί έμφαση στο κολλοειδές Chitosan, διότι είναι μία απαραίτητη και εύκολη πηγή χρήσης από τους πολυσακχαρίτες. Το Chitosan έχει πολλές βιολογικές ιδιότητες καθώς αποτελείται από φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά όπως η διαλυτότητα, το μοριακό βάρος κλπ. Χαρακτηρίζεται επίσης από βιοαποικοδομησιμότητα, βιοσυμβατότητα ενώ ταυτόχρονα είναι μη τοξικό και μη αλλεργιογενές. Τα παραπάνω σε συνδιασμό με τη βιοδραστικότητα και τις σημαντικές προσροφητικές τάσεις που διαθέτει, το κάνουν βασική λύση έναντι των τεχνητών πολυμερών [Crognalet et al., 2022]. Έτσι, το κολλοειδές Chitosan χρησιμοποιείται ως βασικό στοιχείο στην επεξεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων. Επίσης, χρησιμοποιείται ως βοηθητική ουσία για τα τρόφιμα και ως συστατικό διαφόρων μεθόδων χορήγησης φαρμάκων. Το Chitosan χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό πλέον στη φαρμακευτική βιομηχανία αφού συμβάλει στο σχηματισμό δισκίων και χρησιμοποιείται ως ενισχυτής απορρόφησης, για τη διάλυση φαρμάκων σε προϊόντα επούλωσης πληγών. Ενώ τέλος χρησιμοποιείται και σε άλλους κλάδους όπως για παράδειγμα στη βιοτεχνολογία, στη οδοντιατρική, στη γεωργία και στην ανάπτυξη νανοσωματιδίων.



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση χιτίνης [Hosun et al., 2014].



Εικόνα 3: Σχηματική απεικόνιση χιτοζάνης [Hosun et al., 2014].

3.2 Σύνθεση nano-Chitosan

Στο πείραμα που πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιήθηκε το nano-chitosan το οποίο αποτελεί μια κατηγορία του chitosan, έχει τις ίδιες ιδιότητες με αυτό και παρασκευάζεται σύμφωνα με την διαδικασία που αναφέρεται παρακάτω. Το nano-chitosan αποτελεί ένα υβριδικό σύνθετο υλικό το οποίο παρασκευάστηκε σύμφωνα με μία διαδικασία που παρουσίασαν οι Haldorai και Shim ενώ έγιναν ορισμένες τροποποιήσεις. Με λίγα λόγια το nano-chitosan παρασκευάστηκε με την αντίδραση η οποία ξεκίνησε με την διασπορά 1g ZnONPs σε 100mL διαλύματος οξικού οξέος με περιεκτικότητα 1% (v/v) σε θερμοκρασία δωματίου έτσι ώστε το ZnONPs να ιοντιστεί σε Zn^{+2} ιόντα. Ύστερα από το παραπάνω βήμα η αντίδραση συνεχίστηκε με την προσθήκη 1g χιτοζάνης καθώς επίσης χρειάστηκε και ηχοβολισμός για 30 λεπτά και συνεχή ανάδευση ώστε να δημιουργηθεί ένα διαυγές διάλυμα. Μετά από τα βήματα αυτά πραγματοποιήθηκε η προσθήκη διαλύματος 1M NaOH με την χρήση σταγονόμετρου ώστε να ρυθμιστεί το pH του διαλύματος και να πάρει την τιμή 10. Στο βήμα αυτό το διάλυμα που προέκυψε ήταν ένα λευκό ίζημα το οποίο επώαστηκε στους 80°C για 5 ώρες, διανεμήθηκε σε σωληνάριο Eppendorf 2mL με θερμοκρασία δωματίου και υποβλήθηκε σε φυγοκέντρηση για 10min στα 2700rpm και 10000rpm για τις δύο φυγοκεντρήσεις που ακολούθησαν. Ύστερα από τις φυγοκεντρήσεις που πραγματοποιήθηκαν απορρίφθηκαν τα υπερκείμενα και στην συνέχεια αντικαταστάθηκαν με απιονισμένο νερό και

μικροπιπέτα (το στάδιο αυτό είναι της επανασυσσωμάτωσης). Στο επόμενο βήμα, το δείγμα από τα παραπάνω βήματα υποβλήθηκε ξανά σε ηχοβολισμό για περίπου 15 λεπτά ώστε να πραγματοποιηθεί η αποσυγκόλληση των νανοσωματιδίων. Οι παραπάνω διαδικασίες, δηλαδή αυτή της φυγοκέντρωσης, της επαναιώρησης και του ηχητικού καθαρισμού πραγματοποιήθηκαν για άλλες τρεις φορές. Στην συνέχεια, μετρήθηκε το pH του υγρού από την τρίτη φυγοκέντρωση καθώς πρέπει να επαληθευτεί πως είναι μικρότερο από 7. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως αυτό αφορά ένα αρκετά σημαντικό βήμα το οποίο έχει ως στόχο να εξασφαλίσει την απομάκρυνση της περίσσειας NaOH και να μην γίνει η συσσωμάτωση των νανοπηκτών. Τελικά, το nano-chitosan χωρίστηκε σε δοχεία και αποθηκεύτηκε στους -20°C κατά την διάρκεια της νύχτας και στην συνέχεια λυοφιλοποήθηκε (Christ freeze dryer alpHa 1-4 ld plus) και διατηρήθηκε στο ψυγείο (4 °C) ώστε να χρησιμοποιηθεί στο μέλλον.

3.3 Χρήση nano-Chitosan

Η νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό καθώς έχει τεράστια ικανότητα στην επίλυση προβλημάτων που έχουν δημιουργηθεί στην γεωργία καθώς και στις βιομηχανίες. Η νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται αρκετά, καθώς μπορεί να βοηθήσει σημαντικά σε πολλά στάδια, όπως η παραγωγή, η επεξεργασία, η αποθήκευση, η συσκευασία και η μεταφορά ποικίλων γεωργικών αγαθών.

Η χρήση της νανοτεχνολογίας, δηλαδή του nano-chitosan προσφέρει πολλά οφέλη στο περιβάλλον και στην γεωργία μίας περιοχής. Αυτό συμβαίνει διότι τα λιπάσματα που κατασκευάζονται χρησιμοποιούνται ως ανόργανα λιπάσματα τα οποία σχεδιάζονται σε τέτοιες συγκεντρώσεις απαραίτητες ώστε να παραχθούν τρία στοιχεία. Τα στοιχεία αυτά είναι: το άζωτο, ο φωσφόρος και το κάλιο (N, P και K), τα οποία είναι απαραίτητα για διάφορες καλλιέργειες ανάλογα με τις συνθήκες. Το άζωτο (N) με τις ιδιότητες του καταφέρει να διεγείρει την ανάπτυξη των φύλλων και βρίσκεται κυρίως σε πρωτεΐνες και χλωροφύλλη. Στην συνέχεια, ο φωσφόρος (P) συμβάλει στην βελτίωση της ανάπτυξης των ριζών, των ανθών και των καρπών. Τέλος, το κάλιο (K) ενισχύει το στέλεχος και τη ρίζα του φυτού και βοηθάει στην παραγωγή πρωτεϊνών [Mandal et al., 2009].

Ωστόσο, ένα μεγάλο ποσοστό των στοιχείων αυτών (80-90% φώσφορο, 40-70% άζωτο και 50-70% κάλιο) δε απορροφούνται από τα φυτά στον βαθμό που θα έπρεπε με αποτέλεσμα να εξαφανίζονται στο περιβάλλον και να προκαλούν μεγάλες οικονομικές απώλειες καθώς και μεγάλες απώλειες στους πόρους και αρκετά μεγάλη ρύπανση στο περιβάλλον [Saigusa, 2000]. Πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει πως η χρήση αργής απελευθέρωσης λιπασμάτων (SRF) ή λιπασμάτων ελεγχόμενης αποδέσμευσης λιπασμάτων (CRF) έχουν δείξει πως πρόκειται για μια νέα προσέγγιση που είναι σημαντική για την μείωση της κατανάλωσης λιπασμάτων, την αύξηση της αποδοτικότητας της χρήσης των θρεπτικών συστατικών και τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος [Wu και Liu, 2008].

Η χιτοζάνη, όπου η νανοχιτοζάνη έχει παρόμοιες ιδιότητες με αυτή προέρχεται από έντομα, καρκινοειδή και μύκητες και βοηθάει στην ανάπτυξη διαφόρων φυτών και χρησιμοποιείται επίσης σε πολλές καλλιέργειες. Ωστόσο, σε πολλά πειράματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε η χιτοζάνη είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσής τους περίπου 20% σε πειράματα τομάτας καθώς επίσης δεν υπήρξε σημαντική διαφορά στην απόδοση και στο μέσο βάρος του καρπού. Ακόμα, μέσα από πειράματα διαπιστώθηκε πως δεν υπήρχε κάποια διαφορά μεταξύ της πιπεριάς, του αγγουριού, του μπιζελιού και του παντζαριού. Επίσης, πειράματα έδειξαν ότι η χρήση της χιτοζάνης στα φυλλώματα των φυτών είχε ως αποτέλεσμα την βελτίωση της απόδοσης σε σημαντικό βαθμό.

Η χρήση της νανοχιτοζάνης είναι σημαντική και έχει αυξηθεί καθώς βοηθάει την βλάστηση των πόρων και το ριζικό μήκος των φυτών μέσα από την πίεση που ασκείται από το αλάτι. Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα NPK με στόχο να εξασφαλιστεί η μεταφορά και η πρόσληψη διαφόρων στοιχείων που χρειάζονται από τα φυτά και έχουν ως κύριο σκοπό την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων που δημιουργούνται από την χρήση λιπασμάτων [Abdel-Aziz et al., 2016]. Η νανοχιτοζάνη χρησιμοποιείται συνεχώς καθώς ψεκάζονται με αυτή τα φυλλώματα των φυτών σιταριού. Τα φυλλώματα αυτά καλλιεργούνται σε αμμώδες εδάφη και η νανοχιτοζάνη βοηθάει ώστε να βελτιωθούν σε μεγάλο βαθμό οι μεταβλητές ανάπτυξης του σιταριού και η απόδοση του σε σχέση με την χρήση λιπασμάτων. Η νανοχιτοζάνη που παρασκευάστηκε από το μεθακρυλικό οξύ με NPK χρησιμοποιήθηκε ως «λίπασμα» για τα φυλλώματα διαφόρων φυτών και βελτίωσε σημαντικά την απόδοση καρπών που παράγονται σε σύγκριση με ένα κανονικό ανόργανο λίπασμα.

3.4 Ιδιότητες του Chitosan

Η χιτοζάνη έχει πολλές αντιμικροβιακές δράσεις, οι οποίες έχουν να κάνουν με τον τύπο της, αν είναι δηλαδή εγγενής ή τροποποιημένη, τον πολυμερισμό και ιδιαίτερα τον βαθμό του, τον ξενιστή, τη χημική και τη θρεπτική σύνθεση των υποστρωμάτων καθώς επίσης σε μεγάλο βαθμό και τις συνθήκες που επικρατούν στο αντίστοιχο περιβάλλον. Μελέτες έχουν δείξει πως ολιγομερείς χιτοζάνες έχουν αρκετά καλύτερη αντιμυκητιακή δράση από αυτές με μεγαλύτερες μονάδες, καθώς επίσης η δράση αυτή έχει την δυνατότητα να αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους της χιτίνης και είναι πιο αποτελεσματική στους μύκητες και τα φύκια σε σχέση με τα βακτήρια.

Η χιτοζάνη έχει αποδειχθεί πως μειώνει σημαντικά την μεταφορά των ιών και των υοειδών σε ολόκληρο το φυτό και βοηθάει το φυτό στην ευαίσθητη αντίδραση που έχει ο ξενιστής με την μόλυνση. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ξανά πως το μοριακό βάρος της χιτοζάνης είναι απαραίτητο καθώς σε σχέση με αυτό ποικίλλουν τα επίπεδα μείωσης των υικών λοιμώξεων. Παρόμοιες παρατηρήσεις με την παραπάνω εμφανίστηκαν και με τον ιό X της πατάτας, τους ιούς του μωσαϊκού και νέκρωσης του καπνού, τον ιό του μωσαϊκού της μηδικής, τον ιό της καχεξίας των αραχίδων και τον ιό του μωσαϊκού του αγγουριού.

Η χιτοζάνη χρησιμοποιείται επίσης σε μεγάλο βαθμό κατά των βακτηρίων. Η χιτοζάνη καταφέρνει να μειώσει αρκετά την ανάπτυξη ενός μεγάλου φάσματος βακτηρίων. Χρειάζονται μικρές συγκεντρώσεις χιτοζάνης της τάξεως 10-1.000ppm ώστε να φανεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Επίσης, τα τεταρτοταγή αμμωνιακά άλατα της χιτοζάνης είχαν μεγάλη αποτελεσματικότητα στον εμποτισμό της ανάπτυξης και της αύξησης *Escherichia coli*, κυρίως σε όξινα μέσα. Ακόμα, πολλά παράγωγα της χιτίνης και της χιτοζάνης εμποδίζουν την ανάπτυξη του βακτηρίου *E. coli*, τον *Staphylococcus aureus*, ορισμένων ειδών *Bacillus* και διαφόρων βακτηρίων που μολύνουν τα ψάρια.

Επίσης, η χιτοζάνη χρησιμοποιείται αρκετά ώστε να μειωθούν οι μύκητες και οι ωομύκητες. Η μυκητοκτόνος δράση της χιτοζάνης καταφέρνει να μειώσει σημαντικά τους μύκητες και τους ωομύκητες καθώς δεν χρειάζονται μεγάλες συγκεντρώσεις του μυκητοκτόνου αλλά μόλις 10 έως 5000ppm. Η μέγιστη δράση του μυκητοκτόνου παρατηρείται συνήθως γύρω από την pKa της χιτοζάνης με pH=6. Οι Rabea et al έδειξαν την δράση 24 νέων παραγώγων της χιτοζάνης και έδειξαν, χρησιμοποιώντας μια βιοδοκιμή ανάπτυξη ακτινικών υφών των *B. cinerea* και *P. grisea*, παράγωγα της χιτοζάνης έχουν μία υψηλότερη μυκητοκτόνο δράση από την ίδια την χιτοζάνη. Η N-δωδεκυλοχιτοζάνη, η N-(p-ισοπροπυλοβενζυλο) χιτοζάνη και η N-(2,6-διχλωροβενζυλο) χιτοζάνη είναι οι πιο δραστικές χιτοζάνες που συναντιούνται

σήμερα, με την N-(m-nitrobenzyl) χιτοζάνη να είναι η πιο δραστική. Επίσης, η χιτοζάνη καταφέρνει να μειώσει σε μεγάλο βαθμό τον σχηματισμό σπορίων σε μεγάλες συγκεντρώσεις, καθώς ακόμα έχει την δυνατότητα να περάσει την πλασματική μεμβράνη του *Neurospora crassa* και να καταστρέψει τα κύτταρα με την βοήθεια της ενέργειας. Η χιτοζάνη η οποία χρησιμοποιείται σε ποσοστό 1 mg/mL έχει την δυνατότητα να μειώσει σημαντικά την *in vitro* ανάπτυξη πολλών μυκήτων και ωομυκήτων εκτός από τους Ζυγομύκητες που έχουν οι ίδιοι την χιτοζάνη ως συστατικό στα τοιχώματά τους. Το ίδιο ισχύει και για τους νηματο-/εντομοπαθογόνους μύκητες που διαθέτουν εξωκυτταρική χιτοζανιολυτική δραστηριότητα και έτσι καταφέρνουν να είναι ανθεκτικοί στην δράση της χιτοζάνης.

Τέλος, η δράση της χιτοζάνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και κατά των εντόμων. Η χιτοζάνη έχει σημαντική εντομοκτόνο δράση ενώ χορηγείται σε ποσοστό 5g-kg-1. Η χιτοζάνη διαθέτει 24 παράγωγα τα οποία καταφέρνουν να καταστρέφουν να έντομα με βασικότερο το N-(2-χλωρο-6-φθοροβενζυλ) χιτοζάνη. Όλα τα παράγωγα της χιτοζάνης καθώς και η ίδια η χιτοζάνη, καταφέρνουν να μειώσουν σημαντικά την ανάπτυξη των προνυμφών και η LC50 του υπολογίστηκε σε 0,32 g.kg-1.

3.5 Επίδραση pH

Η χιτοζάνη έχει την δυνατότητα να μεταβάλλει το εύρος του pH και την διαλυτότητα καθώς επίσης βοηθάει σε σημαντικό βαθμό την συμπολοκοποίηση και την προσρόφηση. Με την βοήθεια του pH δίνεται η δυνατότητα αλλαγής της θέσης των φορτίων της χιτοζάνης καθώς επίσης και των ιδιοτήτων που έχει. Όταν το pH έχει χαμηλή τιμή, τότε οι αμίνες αποτελούνται από πρωτόνια και έχουν θετικό φορτίο με αποτέλεσμα η χιτοζάνη να εμφανίζεται ως ένας υδατοδιαλυτός πολυηλεκτρολύτης. Επίσης, εξαιτίας της κατιονικής φύσης της χιτοζάνης, δίνεται η δυνατότητα να αναπτυχθούν σύμπλοκα τα οποία έχουν αρνητικό φορτίο, επιτρέποντας έτσι την αλληλεπίδραση με τις κυτταρικές μεμβράνες, μια αλληλεπίδραση αρκετά σημαντική για την χρήση του pH έναντι των βακτηρίων. Επίσης, το pH σε χαμηλές μονάδες μαζί με την χαμηλή ιοντική ισχύ έχουν την δυνατότητα να αυξάνουν αρκετά το ιξώδες της ταχύτητας. Κάτι τέτοιο είναι αποτέλεσμα των ηλεκτροστατικών δυνάμεων διπλής στιβάδας που κυριαρχούν σε περιβάλλον που έχει σχετικά χαμηλό pH. Επιπρόσθετα, σε περιπτώσεις όπου το pH είναι υψηλό, οι ηλεκτροστατικές απωθήσεις της χιτοζάνης μειώνονται, το πολυμερές γίνεται ηλεκτρικά ουδέτερο και αδιάλυτο. Παρ'όλα αυτά με το πέρασμα του χρόνου τα πρωτόνια γίνονται πιο σταθερά και έτσι καταφέρνουν να σχηματίσουν ενδοπολυμερικές ενώσεις και να ελευθερωθούν βιομόρια. Έτσι, το κατά πόσο σταθερά είναι τα συσκευάσματα που δημιουργούνται έχει να κάνει με την χιτοζάνη και ιδιαίτερα τον τύπο της.

Η σταθερά ισορροπίας pK_a είναι ουδέτερη καθώς οι τιμές που παίρνει κυμαίνονται μεταξύ 6,3-7,3. Σύμφωνα με τη σταθερά ισορροπίας επομένως βγαίνει το συμπέρασμα πως η μετατροπή από μία διαλυτή μορφή σε αδιάλυτη γίνεται με την βοήθεια του pH και σε τιμές οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 6-6,5, ένα εύρος το οποίο χρησιμοποιείται αρκετά εύκολα. Τέλος, με βάση την έρευνα Claesson, η καλύτερη τιμή pH για τη προσρόφηση βαρέων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα είναι 4,5.

3.6 Θερμική κινητική και μεταφορά μάζας

Ένα από τα σημαντικότερα στάδια για την κατανόηση της χρήσης του chitosan είναι η μελέτη της θερμικής αποικοδόμησης του και της χιτοζάνης. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη ώστε να βρεθεί η βέλτιστη χρήση του υλικού και η ενέργειά του.

Η συμπεριφορά της θερμικής αποικοδόμησης της χιτίνης και της χιτοζάνης έχει μελετηθεί με βάση τρεις τεχνικές ανάλυσης, μέσα στις οποίες βρίσκεται και η πυρόλυση της μάζας, δίνοντας έτσι πληροφορίες για την φύση των διεργασιών. Τα παραπάνω στάδια πραγματοποιούνται με βάση την διάσπαση του πολυμερούς, με το βασικότερο εξώθερμο φαινόμενο να πραγματοποιείται σε θερμοκρασία εύρους 268-312°C. Η θερμική ανάλυση και η μεταφορά μάζας αποτελούν σημαντικά στοιχεία για την μελέτη, καθώς με βάση αυτά μπορούν να χαρακτηριστούν τα πολυμερή υλικά και να βρεθεί ο μηχανισμός της αντίδρασης. Ο προσδιορισμός της κινητικής και θερμικής αποικοδόμησης συμβάλει στην κατανόηση και στον σχηματισμό διεργασιών με στόχο την ανάκτηση μετάλλων και οξειδίων που μπορεί να είχαν απορροφηθεί σε προηγούμενα στάδια.

Επιπρόσθετα, η αποσύνθεση της χιτοζάνης δεν ακολουθεί ένα ενιαίο μηχανισμό. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης που πραγματοποιείται, οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και του προεκθετικού παράγοντα μεταβάλλονται. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης εκτείνονται από 185,7 έως 95,6 kJ/mol και του προεκθετικού παράγοντα κυμαίνονται μεταξύ 2,37-1014 και 2,45-106 s⁻¹. Αυτές οι μεταβολές δείχνουν ότι η διάσπαση της χιτοζάνης αποτελεί μία αρκετά πολύπλοκη αντίδραση που δεν μπορεί να περιγραφεί με ένα ζεύγος παραμέτρων Arrhenius και με ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο σύνολο μοντέλων αντίδρασης.

Τέλος, χρησιμοποιούνται διάφοροι μέθοδοι για την θερμική ανάλυση, όπως η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) και η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) που είναι σημαντικές για τον έλεγχο της πυρόλυσης των πολυμερών. Συγκεκριμένα, η πυρόλυση της χιτοζάνης μελετάται σε θερμοκρασία 823K και σε δυναμική ατμόσφαιρα αζώτου.

3.7 Γενικές εφαρμογές

Τις τελευταίες δεκαετίες είναι γνωστό πως πολλά νέα φάρμακα όπως η χιτοζάνη προσφέρουν τα απαραίτητα μέσα για μία εξειδικευμένη και ελεγχόμενη χορήγηση θεραπευτικών παραγόντων και για αυτό χρησιμοποιούνται πλέον σε μεγάλο βαθμό ως δοχεία φαρμάκων ή ως συστήματα ελέγχου του ρυθμού απελευθέρωσης. Η χιτοζάνη αποτελεί ένα πορώδες μέσω και μπορεί να απελευθερώσει το φάρμακο με έναν συγκεκριμένο ρυθμό. Η χιτοζάνη αποτελεί έναν πολυσακχαρίτη ο οποίος αποτελείται από συμπολυμερή γλυκοζαμίνης (β(1→4)-συνδεδεμένη 2-αμινο-2-δεοξυ-D-γλυκόζη) και N-ακετυλογλυκοζαμίνη (2-ακεταμιδο-2-δεοξυ-D-γλυκόζη) καθώς επίσης μπορεί προέρχονται από τη μερική αποακετυλίωση της χιτίνης από το κέλυφος καρκινοειδών. Η χιτοζάνη εμφανίστηκε πρώτη φορά από τον Rouget το 1859, καθώς διαπίστωσε ότι το βράσιμο της χιτίνης σε υδροξείδιο του καλίου καθιστούσε το υλικό διαλυτό σε οργανικά οξέα και ο Horpe-Seyler το ονόμασε χιτοζάνη το 1894. Επίσης, το βασικό συστατικό της χιτοζάνης είναι η γλυκοζαμίνη, η οποία είναι μία ουσία η οποία μπορεί να παραχθεί από την γλυκόζη και είναι απαραίτητη για την παρασκευή της γλυκοζαμινογλυκάνης καθώς σχηματίζει χόνδρους. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η χιτοζάνη χρησιμοποιείται όταν ο βαθμός αποακετυλίωσης είναι πάνω από 70%. Η χιτοζάνη χρησιμοποιείται ευρέως και βρίσκεται σε διάφορα φαρμακευτικά προϊόντα και συσκευάσματα. Η χιτοζάνη επίσης βοηθάει τον άνθρωπο καθώς χρησιμοποιείται ως συμπλήρωμα διατροφής σε παρασκευάσματα για την παχυσαρκία και την υπερχοληστερολαιμία.

Η χιτοζάνη εμφανίζει έναν σχετικά μεγάλο βαθμό αποακετυλίωσης και κρυσταλλικότητας, χαρακτηριστικά τα οποία είναι απαραίτητα για την διαλυτότητα της χιτοζάνης σε υδατικά μέσα καθώς επίσης και για την δυνατότητα δημιουργίας συμπλόκων. Μία από τις βασικές εφαρμογές της χιτοζάνης είναι αποτέλεσμα της δυνατότητας που έχει να συντονίζει ισχυρά τα μεταλλικά ιόντα. Καθώς η

χιτοζάνη διαθέτει αρκετά μεγάλη υδροφιλικότητα και έναν μεγάλο αριθμό υδροξυλομάδων γίνεται σύμφωνη με την προσρόφηση μεταλλικών ιόντων. Η χιτοζάνη διαθέτει περίσσεια χημικών ενεργών αμινομάδων και αρκετά εύκαμπτη δομή με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές ενέργειες που αφορούν το περιβάλλον, όπως είναι ο καθαρισμός υγρών αποβλήτων.

Ένας βασικός τομέας της ιατρικής είναι η μηχανική ισχύς και η μεταμόσχευση δέρματος, καθώς πρόκειται για έναν τομέα ο οποίος αναπτύσσεται καθημερινά και μπορεί να βοηθήσει τραύματα τα οποία επουλώνονται σπάνια και δύσκολα. Έτσι, με την βοήθεια της τεχνολογίας και πειράματα που πραγματοποιήθηκαν αποκαλύφθηκε πως η χιτοζάνη διαθέτει ιδιότητες βιοενεργού πολυμερούς. Η χιτοζάνη δείχνει να έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον από τους χρήστες. Αυτό το ενδιαφέρον προκύπτει από τις ιδιότητες που διαθέτει και είναι σπάνιες. Οι ιδιότητες που διαθέτει είναι η μη τοξικότητα, η βιοσυμβατότητα και η βιοαποικοδομησιμότητα. Η αντοχή και η διαλυτότητα που διαθέτει η χιτοζάνη είναι αρκετά περιορισμένες, αλλά αν συνδυαστεί με άλλα πολυμερή μπορεί να φέρει καλύτερα αποτελέσματα. Επίσης, η χιτοζάνη με τη δράση της βοηθάει στην επούλωση τραυμάτων καθώς επιταχύνει την ινοβλαστική σύνθεση του κολλαγόνου ενώ χρησιμοποιείται και ως επίδεσμος για αυτά. Ακόμα, η χιτοζάνη είναι από τα πιο απαραίτητα βιοϋλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να αποκατασταθεί ο ιστός. Με το φιλμ χιτοζάνης σε συνδυασμό με την υδροχλωρική μινουκυκλίνη, δημιουργήθηκε ένας άλλος επίδεσμος ο οποίος χρησιμοποιείται ως καταπραϋντικό μέσο που εξαρτάται από τη χιτοζάνη που χρησιμοποιείται και το ποσοστό της υδροχλωρικής μινουκυκλίνης.

Η χιτοζάνη διαθέτει πολλές λειτουργικές ικανότητες ως πολυκατιονίτης ως αντιμικροβιακός και ως αντιοξειδωτικός φορέας και έτσι δίνεται η δυνατότητα στους χρήστες να την εφαρμόσουν σε πολλούς τομείς. Προσθέτει επίσης χρόνο ζωής στις τροφές, καθώς μέχρι κάποιες συγκεκριμένες στρώσεις φιλμ μπορούν να καταναλωθούν. Ταυτόχρονα η χιτοζάνη μπορεί να καταναλωθεί από τους χρήστες και ως συμπλήρωμα διατροφής. Έχει επίσης την δυνατότητα μαζί με τα φυσικά βιομόρια να βλέπει τις μολύνσεις που σχετίζονται με την διατροφή καθώς και τα προβλήματα που δημιουργούν συσκευασίες όπως τα πλαστικά. Η χιτοζάνη παρουσιάζει σημαντικές δυνατότητες εφαρμογής στη βιομηχανία διατροφής λόγω των ειδικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της, της βιοσυμβατότητας με τους ανθρώπινους ιστούς και των αντιμικροβιακών και αντιμυκητιακών δράσεων. Τα φιλμ που βασίζονται στη χιτοζάνη έχουν προσελκύσει σημαντική προσοχή στο τομέα της διατροφής. Λόγω της υψηλής αντιμικροβιακής δράσης της κατά παθογόνων και αποσυνθετικών μικροοργανισμών καθώς και θετικών και αρνητικών κατά Gram μικροβίων αναμένεται να συνεχίσουν να χρησιμοποιούνται ευρέως δυναμικά βιοφίλμ με βάση τη χιτοζάνη.

3.8 Εφαρμογές στην προστασία του περιβάλλοντος

Η χιτοζάνη διαθέτει ποικίλες ιδιότητες όπου οι περισσότερες είναι σημαντικές για το περιβάλλον, όπως η βιοσυμβατότητα, η βιοαποικοδομησιμότητα, η σταθερότητα στο φυσικό περιβάλλον, η μη τοξικότητα, η υψηλή βιολογική δραστηριότητα, η οικονομική προσιτότητα και η χηλοποίηση μεταλλικών ιόντων. Τέτοιες εφαρμογές είναι απαραίτητες καθώς οι οργανισμοί οι οποίοι αναπτύσσονται στο περιβάλλον προσβάλλονται και κινδυνεύουν από την ρύπανση του περιβάλλοντος με βαρέα τοξικά μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα που αναπτύσσονται στο περιβάλλον καταστρέφονται και απομακρύνονται από αυτό με την βιοαπορρόφηση, την εκχύλιση με διαλύτες καθώς επίσης μπορεί να γίνει και αντικατάσταση με άλλα φυτά, ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες διεργασίες. Έχουν ανακαλυφθεί επίσης, τεχνολογίες οι οποίες περιορίζουν τα βαρέα μέταλλα και την τοξικότητά τους στο έδαφος στον αέρα και

το νερό, καθώς είναι ιδιαίτερα σημαντικό και για την προστασία την υγείας, καθώς οι άνθρωποι διαμέσου της τροφικής αλυσίδας απορροφούν τα μέταλλα.

Η χιτοζάνη διαθέτει υψηλό μοριακό βάρος και μερικά στερεά σωματίδια και μικροοργανισμούς, όπου δημιουργούνται με την υδρόλυσή της με υψηλό μοριακό βάρος, δίνει την δυνατότητα να δημιουργηθούν σύμπλοκα με λεπτή σκόνη αέρα. Επιπρόσθετα, σε νοσοκομεία και ιατρεία χρησιμοποιούνται κυρίως μάσκες και φίλτρα που προστατεύουν τους ανθρώπους από την σκόνη, μία κατασκευή η οποία έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιήσει και να αξιοποιήσει τις παραπάνω πληροφορίες για την κατασκευή τους. Στην συνέχεια, κατά την επεξεργασία του νερού σε πολλές εγκαταστάσεις, χρησιμοποιούνται συχνά νανο-σωλήνες άνθρακα και τα νανο-υλικά από χιτοζάνη καθώς πρόκειται για βακτηριακούς απολυμάντες για διάφορους πιθανούς μολυσματικούς παράγοντες. Είναι σημαντικό να αναφερθεί η έλλειψη που εμφανίζεται στα παραπροϊόντα επεξεργασίας, η οποία έχει έρθει στο φως με την σύγκριση της χρήσης που γίνεται των υλικών αυτών με τον οξονισμό, τη χλωρίωση και άλλες τεχνικές απολύμανσης. Έτσι, πραγματοποιείται μία ανεπιθύμητη προσρόφηση βιομορίων η οποία είναι απαραίτητο να μειωθεί. Για να μειωθεί η προσρόφηση αυτή και να ενισχυθεί η αντιβακτηριακή δράση, οι έρευνες πρέπει να στραφούν σε διάφορα υλικά τα οποία έχουν αυξημένη σταθερότητα και χαμηλή τοξικότητα [Wenshui et al., 2011]. Ο σχεδιασμός των νανοϋλικών πρέπει, επίσης να πραγματοποιηθεί με προσοχή καθώς τα νανοϋλικά έχουν αρνητικό αποτέλεσμα στις ιδιότητες και την λειτουργία των υλικών. Η χρήση της χιτοζάνης στο περιβάλλον και κυρίως στην προστασία του έχει απασχολήσει αρκετούς μελετητές, καθώς φαίνεται να έχει ελπιδοφόρα αποτελέσματα στην προστασία του, στην δημιουργία φαρμάκων με ακτινοπροστατευτικές ιδιότητες και στην εύρεση προσροφητικών ουσιών που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό ραδιονουκλιδίων. Η διασύνδεση της χιτοζάνης με τριτολυσφορικά δημιουργεί κόκκους χιτοζάνης, οι οποίοι έχουν σημαντικές και αποτελεσματικές ιδιότητες προσρόφησης σε ιόντα μετάλλων και έχουν επίσης την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σήμερα στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Η χιτοζάνη με την κατιονική της φύση βοηθάει στον μηχανισμό αλληλεπίδρασης καθώς προσροφούνται στο φιλμ κατιόντα με την ακόλουθη σειρά $Cu < Ni < Zn < Mn < Pb < Co < Cd < Ag$ [Utkarsh et al., 2021].

Η χιτοζάνη διαθέτει μία δραστική ικανότητα κατά των ιόντων, βακτηρίων και άλλων παρασίτων που υπάρχουν και έχουν δημιουργηθεί. Τα θραύσματα χιτοζάνης διαθέτουν διεγερτικές δραστηριότητες οι οποίες έχουν την δυνατότητα να διαθέτουν αμυντικές αποκρίσεις στα φυτά ξενιστές ώστε να μπορούν να αντιμετωπίσουν μικροβιακές μολύνσεις, καθώς επίσης και τη συσσώρευση πρωτεϊνών που είναι αποτέλεσμα του παθογόνου (PR) και αναστολέων πρωτεϊνών, της σύνθεσης λιγνίνης και του σχηματισμού καλλόζης. Με βάση τις παραπάνω ιδιότητες της χιτοζάνης που ενισχύουν την άμυνα των φυτών, έχει αυξηθεί και η χρήση τους στην γεωργία για την εξάλειψη επιπτώσεων στην απόδοση καθώς και την ποιότητα των καλλιεργειών. Μελέτες και πειράματα έχουν δείξει πως η χιτίνη και η χιτοζάνη έχουν τέτοιες ιδιότητες οι οποίες καταστρέφουν μικροοργανισμούς και χρησιμοποιούνται και από τους αγρότες με στόχο να βοηθήσουν στην αναβάθμιση της κατάστασης των φυτών. Επίσης, χρησιμοποιούνται με στόχο μείωση των ασθενειών και της εξάπλωσής τους, ώστε να πραγματοποιηθεί η χηλική σύνδεση συμπληρωμάτων και μετάλλων, με σκοπό την αποφυγή της προσβολής των φυτικών οργανισμών από παθογόνα μικρόβια.

3.9 Εφαρμογές στην επεξεργασία νερού

Η επεξεργασία του νερού εξελίσσεται και αναπτύσσεται συνεχώς καθώς συμβάλουν σε αυτό οι εξελίξεις στην νανοτεχνολογία και οι εφαρμογές της που έχουν πραγματοποιηθεί σε ποικίλους τομείς και έχουν βοηθήσει στην βελτίωση της επεξεργασίας αυτής. Τα νανοαπορροφητικά έχουν βοηθήσει σημαντικά, καθώς διαθέτουν αρκετά μεγάλη επιφάνεια και μεγάλη ικανότητα στην προσρόφηση. Συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια της χιτοζάνης αποτελούν ένα από τα βασικότερα υλικά που επιλέγονται εξαιτίας του αρκετά μικρού τους μεγέθους, την μεγάλη επιφάνεια που διαθέτουν, την κβαντική τους σταθερότητα και την μείωση της διάχυσης. Επίσης, διαθέτουν και άλλα θετικά σε αντίθεση με άλλα υλικά μικρού μεγέθους, όπως είναι η ταχύτητά τους και η ικανότητα που διαθέτουν στην προσρόφηση [Divya et al., 2018]. Κατασκευάστηκαν μεμβράνες νανοϊνών ώστε να γίνει πιο εύκολη η χρήση των νανοσωματιδίων και είχαν ως βασικό στόχο την προσθήκη των απαραίτητων ιδιοτήτων των νανοϋλικών σε ποικίλα προσροφητικά μέσα. Οι νανοϊνες της χιτοζάνης παρασκευάζονται με ηλεκτροκλάση και αυτό διότι διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας και μεγάλο πορώδες με σχετικά μικρούς πόρους. Επίσης διαθέτουν μία σημαντική συμβατότητα των λειτουργικών ομάδων στα μεταλλικά ιόντα και γίνονται βασικοί υποψήφιοι για την προσρόφηση Pb^{2+} και Cu^{2+} . Αφού πραγματοποιηθεί η διεργασία οι νανοϊνες συνεχίζουν να έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά που είχαν στην αρχή, μη τοξικότητα, βιοσυμβατότητα και βιοδραστικότητα [Olivera et al., 2016].

Η χιτοζάνη, διαθέτει επίσης ορισμένα σημαντικά χαρακτηριστικά όπως, μεγάλη υδροφιλικότητα, γρήγορο σχηματισμό μεμβράνης και σημαντικές ιδιότητες αντίστασης. Επομένως το πολυμερές αυτό χρησιμοποιείται αρκετά σε διάφορες εφαρμογές μεμβρανών εξαιτίας των παραπάνω χαρακτηριστικών που αναφέρθηκαν. Έχουν βρεθεί αρκετές μέθοδοι παρασκευής μεμβρανών που χρησιμοποιούνται ώστε να βελτιωθεί η απόδοση διαχωρισμού. Ανάμεσα σε αυτές περιλαμβάνονται, η διαμόρφωση της συγκεκριμένης επιφάνειας, ο συμπολυμερισμός, η ανάμειξη και ο εμβολιασμός που πραγματοποιείται σε ένα επιλεκτικό είδος μίας αδρανής μεμβράνης. Έχουν γίνει μελέτες στις μεμβράνες ώστε ανάλογα με την χιτοζάνη που χρησιμοποιούν να μπορούν να εφαρμοστούν και να πραγματοποιηθεί η αφυδάτωση σε ορισμένους οργανικούς διαλύτες, όπως για παράδειγμα στις αλκοόλες, στο τετραϋδροφουράνιο, και στην ισοπροπανόλη. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός οργανικών μιγμάτων, καθώς και για την διήθηση, την υπερδιήθηση βιοϋλικών και για πρωτεϊνική προσρόφηση [Honarkar et al., 2009].

Οι μεμβράνες UF αποτελούν μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές μεμβρανών στην βιομηχανία καθαρισμού νερού, καθώς διαθέτουν μεγάλα μεγέθη πόρων σε σχέση με τα μεταλλικά ιόντα που βρίσκονται διαλυμένα και είναι ενυδατωμένα ή εμφανίζονται ως σύμπλοκα με μικρό μοριακό βάρος και περνάνε απλό τρόπο μέσα από τις μεμβράνες. Επίσης, με την διαδικασία αυτή διαχωρίζονται από τα λύματα βαρέα μέταλλα. Επίσης, η UF σε συνδυασμό με την χρήση υδατοδιαλυτών πολυμερών δέσμευσης μετάλλων δημιουργεί μία διαδικασία που ονομάζεται PEUF η οποία έχει βελτιώσει σημαντικά την απόρριψη ιόντων μετάλλων [Sanjari et al., 2016]. Είναι σημαντικό βέβαια για να είναι σωστή και αποτελεσματική η λειτουργία της PEUF να εξεταστούν οι παράμετροι λειτουργίας καθώς και τα χαρακτηριστικά που διαθέτει το νερό. Επομένως, εάν κατανοηθούν σωστά τα χαρακτηριστικά του νερού και χρησιμοποιηθεί το κατάλληλο προσροφητικό στη συζευγμένη διαδικασία, η UF έχει τη δυνατότητα να παρέχει ροή νερού με καλή οικονομική απόδοση και ικανοποιητική απόδοση απόρριψης [Cheng et al., 2008].

Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων επιτυγχάνεται η απομάκρυνση χρωστικών ουσιών και αρνητικά φορτισμένων στερεών χάρις τη χιτοζάνη και τις φυσικές ιδιότητές της που έχει. Η χιτοζάνη έχει την δυνατότητα να τροποποιείται με τέτοιο τρόπο ώστε να δίνει αμιδοξυλιωμένο, ένα παράγωγο

που έχει μεγαλύτερη απορρόφηση για Cu^{2+} , Mn^{3+} και Pb^{2+} . Επίσης, σημαντικό είναι να αναφερθεί πως οι αντιδραστικές λειτουργικές ομάδες της χιτοζάνης, συμπεριλαμβανομένων των αμινο- και υδροξυλικών στη δομή τους, την καθιστούν αποτελεσματικό βιοαπορροφητικό για τους υδάτινους ρύπους [Crini, 2005].

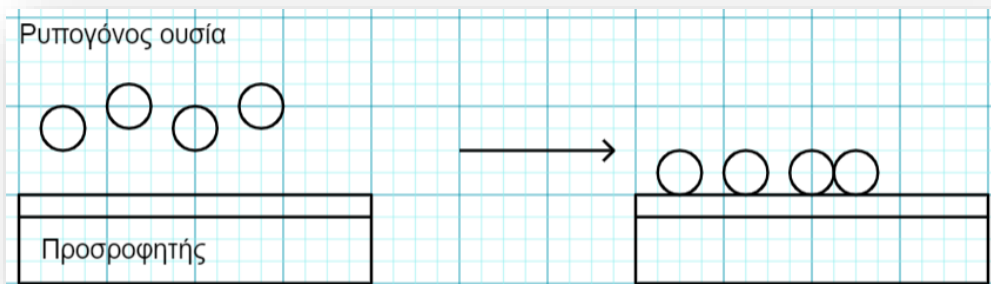
Μέσα από διάφορες μελέτες, έχει αποδειχθεί ότι τα βιομηχανικά λύματα είναι πολύπλοκα ως προς τη σύνθεσή τους παρουσιάζοντας διαφορετικούς ρύπους σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η απομάκρυνση των ιόντων βαρέων μετάλλων από αυτά τα σύνθετα βιομηχανικά λύματα αποτελεί μεγάλη πρόκληση, καθώς οι ρύποι αυτοί μπορεί να παρουσιάζουν ποικίλες συγκεντρώσεις από πολύ χαμηλές έως πολύ υψηλές τιμές. Η χρήση χιτοζάνης αποτελεί μία εναλλακτική επιλογή για την επεξεργασία αυτών των λυμάτων, καθώς μπορεί να επεξεργαστεί οργανικά ακάθαρτες ουσίες. Η χρήση βιοπολυμερούς για την επεξεργασία αυτών των ουσιών οδηγεί στην παραγωγή λιγότερο τοξικών αποβλήτων σε σύγκριση με άλλα υλικά [Sheth et al., 2019]. Επιπλέον, η χρήση χιτοζάνης σε διαλυμένη μορφή στην κροκίδωση βελτιώνει τον ρυθμό αντίδρασης, καθώς η πρωτονιωμένες ομάδες αμινών είναι προσβάσιμες και αλληλεπιδρούν με χρωστικές ουσίες ή για συμπλοκοποίηση μεταλλικών ιόντων. Η χρήση αυτού του βιοπολυμερούς είναι αποτελεσματική, διαθέσιμη, βιώσιμη και οικονομική για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων [Desbrières et al., 2017].

4. Προσρόφηση

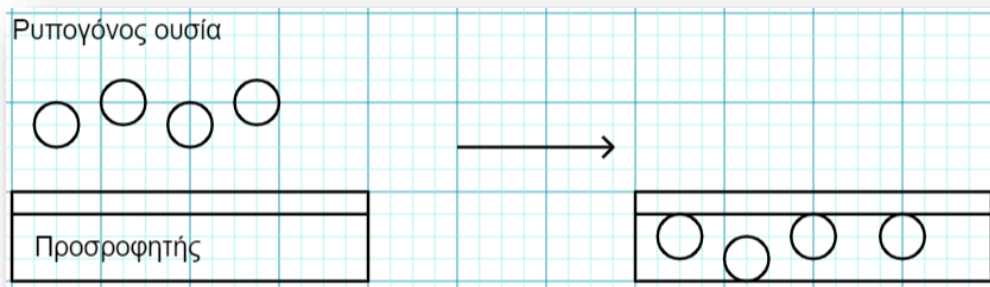
4.1 Είδη προσρόφησης

Η ρόφηση (sorption) αποτελεί τον γενικό όρο καθώς περιλαμβάνει την απορρόφηση (absorption) και την προσρόφηση (adsorption). Ρόφηση είναι η διεργασία σύμφωνα με την οποία ρύπος σε μορφή ιόντων ή μορίων μίας διαλυμένης ουσίας ή αιωρούμενων σωματιδίων στο νερό (π.χ. βακτήρια) κινείται από μία φάση με στόχο να συγκεντρωθεί σε κάποια άλλη. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω υπάρχουν δύο κατηγορίες ρόφησης, η προσρόφηση και η απορρόφηση. Προσρόφηση, είναι η διεργασία η οποία έχει ως σκοπό την απομάκρυνση μιας ουσίας από το ρευστό μέσο, καθώς πραγματοποιείται η μεταφορά και η συσσώρευση μιας ουσίας από το ρευστό (υγρό ή αέριο) στην διεπιφάνεια κάποιου άλλου μέσου καθώς προσκολλάται στην επιφάνεια του προσροφητή. Οι προσροφητές μπορεί να είναι είτε φυσικά συστήματα (π.χ. ιζήματα, εδάφη) είτε μηχανικά συστήματα (π.χ. ενεργός άνθρακας). Επίσης, η προσρόφηση χωρίζεται στις παρακάτω τρεις κατηγορίες, την φυσική προσρόφηση, την χημική προσρόφηση και την εναλλαγή ιόντων. Σύμφωνα με την απορρόφηση, τα μόρια ή αλλιώς τα άτομα από μία φάση εισέρχονται ανάμεσα στα μόρια κάποιας άλλης φάσης με σκοπό να δημιουργήσουν ένα διάλυμα με την φάση αυτή, καθώς διαπερνά την επιφάνεια και διεισδύει στον προσροφητή.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η προσρόφηση μπορεί να εφαρμοστεί για την καλύτερη ποιότητα του πόσιμου νερού, καθώς συμβάλει στην απομάκρυνση οργανικής ύλης, στην απομάκρυνση οσμών, γεύσης και χρώματος καθώς επίσης και στην αποχλωρίωση του. Επιπρόσθετα μπορεί να εφαρμοστεί και στην βιομηχανία, καθώς συμβάλει στην απομάκρυνση τοξικών ουσιών από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα και στην ανάκτηση οργανικών διαλυτών από τα απαέρια. Οι προσροφητές που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι φυσικά συστήματα (ιζήματα, εδάφη) καθώς και μηχανικά (ενεργός άνθρακας, οξειδία μετάλλων, ρητίνες ιοντοανταλλαγής και βιοστερεά).



Σχήμα 1: Σχηματική απεικόνιση προσρόφησης.



Σχήμα 2: Σχηματική απεικόνιση απορρόφησης.

4.1.1 Φυσική προσρόφηση

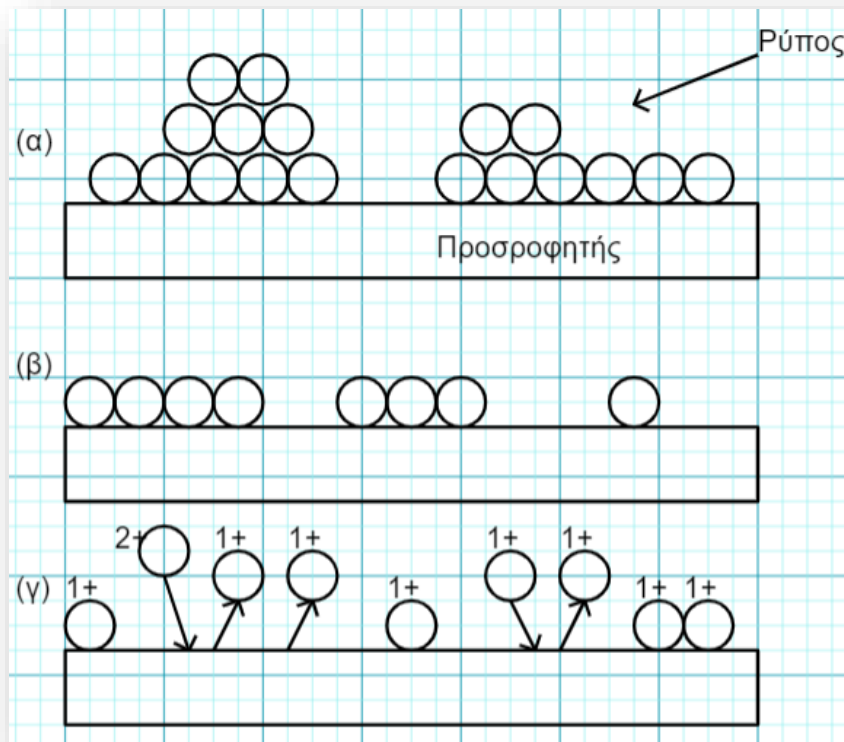
Η φυσική προσρόφηση είναι αποτέλεσμα των δυνάμεων van der Waals είτε παρεμφερών αυτών οι οποίες είναι ελκτικές δυνάμεις και ασκούνται είτε μεταξύ των ρύπων και την επιφάνεια των στερεών είτε του προσροφητή. Οι ρύποι οι οποίοι προσροφούνται δεν βρίσκονται ακίνητοι σε ένα σημείο αλλά έχουν την δυνατότητα κίνησης σχετικά ελεύθερα πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Επίσης, εκτός από την μία στρώση που μπορούν να δημιουργήσουν οι ρύποι αυτοί έχουν την δυνατότητα να δημιουργούν και πολλές στρώσεις ρύπων στη επιφάνεια των στερεών. Επομένως, η φυσική προσρόφηση αποτελεί μια πολυστρωματική ρόφηση καθώς δημιουργούνται στρώσεις οι οποίες κατακάθονται η μία πάνω στην άλλη. Πρόκειται για μία μη εξειδικευμένη και πλήρως ανατρέψιμη διεργασία. Πιο συγκεκριμένα, οι ρύποι οι οποίοι προσροφούνται μετατρέπονται από στερεή φάση ξανά σε υδατική και αυτό πραγματοποιείται όταν μειωθεί η συγκέντρωσή τους στο νερό. Το παραπάνω φαινόμενο ονομάζεται εκρόφηση. Αν ο ρυθμός της εκρόφησης είναι ίσος με τον βαθμό της προσρόφησης αναφέρεται ως εξαντλημένος, δηλαδή δεν μπορεί να προσροφήσει άλλους ρύπους. [Χρυσικόπουλος, 2020]

4.1.2 Χημική προσρόφηση

Η χημική προσρόφηση ανήκει στις κατηγορίες της ρόφησης και είναι αποτέλεσμα ισχυρών ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών προσροφητών. Οι δυνάμεις αυτές με την δράση τους οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων. Επομένως, σε αυτή την κατηγορία της προσρόφησης οι ρύποι δεν μετακινούνται πάνω στην επιφάνεια του στερεού καθώς επίσης έχουν την δυνατότητα να σχηματίζουν μόνο μία στρώση πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Η χημική προσρόφηση επομένως αποτελεί μία κατηγορία προσρόφησης μονοστρωματική. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως όταν η επιφάνεια του προσροφητή καλυφθεί εντελώς τότε σταματάει η διαδικασία της προσρόφησης. Τέλος, η χημική προσρόφηση είναι μη ανατρέψιμη εκτός εάν η θερμοκρασία της επιφάνειας του προσροφητή αυξηθεί. [Χρυσικόπουλος, 2020]

4.1.3 Εναλλαγή ιόντων

Η εναλλαγή των ιόντων αποτελεί έναν μηχανισμό προσρόφησης σύμφωνα με τον οποίο πραγματοποιείται εναλλαγή ενός ιόντος με ένα ή περισσότερα ιόντα από την επιφάνεια του προσροφητή, όπου τα ιόντα τα οποία εναλλάσσονται πρέπει να έχουν ίδιο συνολικό φορτίο ή σθένος. Δηλαδή, το φορτίο των ιόντων που έλκονται πρέπει να είναι ίδιο με το φορτίο των ιόντων που αποθύνονται. Η εναλλαγή αυτή των ιόντων είναι αποτέλεσμα των ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων οι οποίες είναι αποτέλεσμα του αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου που έχουν οι ρύποι και οι στερεές επιφάνειες του προσροφητή. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως τα πολυσθενή ιόντα έχουν την δυνατότητα να έλκονται περισσότερο από τα μονοσθενή από την επιφάνεια και οι δυνάμεις είναι πιο μεγάλες για μικρότερα ιόντα μεγέθους. Επίσης, τα ιόντα τα οποία έχουν προσροφηθεί στις επιφάνειες στερεών μέσω ασθενών ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων είναι αναμενόμενο να αντικαθίστανται από ιόντα τα οποία έχουν υποστεί μεγαλύτερες ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις από αυτά, καθώς έτσι πραγματοποιείται η εναλλαγή των ιόντων. Η διαφορά της φυσικής προσρόφησης και της εναλλαγής ιόντων είναι πως στην φυσική προσρόφηση παρατηρούνται μεταβολές στα διαλυμένα στερεά ενώ αντίθετα στην εναλλαγή ιόντων δεν γίνεται ουσιαστική μετατροπή. Αυτό συμβαίνει διότι πραγματοποιείται εναλλαγή ιόντων που βρίσκονται στην επιφάνεια των στερεών προσροφητών με τα ιόντα των ρύπων. [Χρυσικόπουλος, 2020]



Σχήμα 3: (α)Φυσική προσρόφηση όπου σχηματίζονται πολλαπλές στρώσεις πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή (β)Χημική προσρόφηση όπου σχηματίζεται μία στρώση ρύπων στην επιφάνεια του προσροφητή (γ)Εναλλαγή ιόντων όπου γίνεται ανταλλαγή ιόντων με άλλα ίσου φορτίου.

4.2 Κινητικά μοντέλα προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι μία ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική με στόχο την απομάκρυνση ρύπων από μολυσμένα μέσα. Όταν πραγματοποιηθεί η προσρόφηση μεταξύ προσροφητικού και ρύπου θα πρέπει να ληφθούν υπόψη θερμοδυναμικές αλλά και κινητικές πτυχές. Είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη οι κινητικές πτυχές ώστε να γίνουν γνωστές περισσότερες λεπτομέρειες σχετικές με τους μηχανισμούς και την κινητική απόδοση της προσρόφησης. Η κινητική απόδοση ενός συγκεκριμένου προσροφητικού μέσου είναι αρκετά σημαντική καθώς έχει μεγάλη σημασία για την πιλοτική εφαρμογή. Ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται η πρόσληψη της διαλυμένης ουσίας, μέσα από τον οποίο καθορίζεται ο χρόνος παραμονής που χρειάζεται για την ολοκλήρωση της αντίδρασης της προσρόφησης, μπορεί να βρεθεί μέσα από την κινητική ανάλυση. Επίσης, σε κάποιον μπορεί να γίνει γνωστή η κλίμακα μιας συσκευής προσρόφησης μέσα από τις κινητικές πληροφορίες που δίνονται για την προσρόφηση. Επομένως, η κινητική της προσρόφησης είναι χρήσιμη καθώς προσδιορίζεται η απόδοση της προσρόφησης, δηλαδή η ροή και η διέλευση των συστημάτων. Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν γίνει γνωστά πολλά μαθηματικά μοντέλα χρήσιμα για την περιγραφή των δεδομένων της προσρόφησης και την αποτελεσματικότητά της, τα οποία μπορούν να χωριστούν σε μοντέλα αντίδρασης προσρόφησης και μοντέλα διάχυσης προσρόφησης. Οι δύο αυτές κατηγορίες μοντέλων χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της κινητικής διαδικασίας της προσρόφησης, ωστόσο έχουν διαφορές ως προς την φύση τους. Τα μοντέλα διάχυσης της προσρόφησης κατασκευάζονται με τα εξής βήματα: (1) Αρχικά, πραγματοποιείται διάχυση διαμέσου του υγρού φιλμ που περιβάλλει τα προσροφητικά σωματίδια. (2) Στη συνέχεια, γίνεται διάχυση στο υγρό που βρίσκεται στους πόρους ή κατά μήκος των τοιχωμάτων των πόρων και ονομάζεται εσωτερική διάχυση ή ενδοσωματιδιακή διάχυση. (3) Τέλος, πραγματοποιείται προσρόφηση και εκρόφηση μεταξύ του προσροφημένου και των ενεργών κέντρων. Από την άλλη τα μοντέλα αντίδρασης προσρόφησης είναι αποτέλεσμα της κίνησης των χημικών αντιδράσεων και βασίζονται στην ολοκλήρωση της διαδικασίας της προσρόφησης χωρίς να ακολουθεί τα παραπάνω βήματα του μοντέλου διάχυσης προσρόφησης. Τέλος, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, έχουν αναπτυχθεί αρκετά μοντέλα ώστε να βρεθεί η κινητική διαδικασία υγρού-στερεού. Δύο από αυτά τα μοντέλα είναι το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης και το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.

4.2.1 Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

Το μοντέλο της ψευδο-πρώτης τάξης αναπτύχθηκε από τον Lagergren το 1898. Το μοντέλο αυτό είναι πρώτης τάξης και αναλύει την κινητική διεργασία υγρής με στερεή φάση προσρόφησης οξαλικού οξέος και μηλονικού οξέος σε άνθρακα. Πρόκειται για το πιο παλιό μοντέλο προσρόφησης το οποίο έχει να κάνει με την πρόοδο της προσρόφησης σε σχέση με την ικανότητα της προσρόφησης. Το μοντέλο αυτό ακολουθεί τις παρακάτω εξισώσεις [Wong et al., 2004]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{p1}(q_e - q_t)$$

Όπου η παραπάνω εξίσωση έχουμε:

q_e , q_t σε (mg/g): αντιστοιχούν στις δυνατότητες της προσρόφησης σε συνθήκες ισορροπίας και σε χρόνο t . Συγκεκριμένα q_t : η προσροφημένη ποσότητα του προσροφητικού υλικού τη χρονική στιγμή t και q_e : η δυνατότητα της προσρόφησης σε θέση ισορροπίας.

K_{p1} (h^{-1}): η σταθερά ρυθμού της προσρόφησης ψευδο-πρώτης τάξης για το μοντέλο.

Στην συνέχεια, ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση για $q_0=0$ προκύπτει:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_{p1}t$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γίνει:

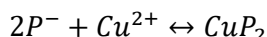
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1}}{2,303}t$$

Για να πραγματοποιηθεί η διάκριση των κινητικών εξισώσεων, στηρίζεται στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης από την συγκέντρωση του διαλύματος. Η παραπάνω εξίσωση ρυθμού ονομάστηκε ψευδο-πρώτης τάξης. Η εξίσωση αυτή έχει χρησιμοποιηθεί σημαντικά για την αναπαράσταση της προσρόφησης ρύπων από υγρά απόβλητα ποικίλα τμήματα, όπως η προσρόφηση του μπλε του μεθυλενίου από το υγρό μίγμα στο οποίο βρίσκεται και την αφαίρεση του πράσινου του μαλαχίτη από υγρό μίγμα με την βοήθεια λαδιού.

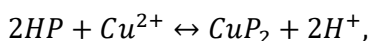
4.2.2 Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης αναπτύχθηκε από τον Ho το 1995. Το μοντέλο αυτό αναφέρει την διεργασία της προσρόφησης ιόντων δισθενούς μετάλλου στην τύρφη, σύμφωνα με την οποία ο χημικός δεσμός μεταξύ των ιόντων δισθενούς μετάλλου και των πολικών λειτουργικών ομάδων στην τύρφη, φέρουν την ευθύνη για την κατιοντοεναλλαγή, η οποία είναι αποτέλεσμα της ικανότητας της τύρφης. Επομένως η αντίδραση τύρφης-μετάλλου μπορεί να παρουσιαστεί όπως φαίνεται παρακάτω.

Αρχικά, πραγματοποιούνται οι εξής δύο αντιδράσεις [Plazinski et al., 2014]:



και



όπου, P^- και HP , αποτελούν τα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια της τύρφης.

Από τις παραπάνω δύο εξισώσεις μπορεί κάποιος να καταλήξει σε δύο βασικά συμπεράσματα. Αρχικά, η προσρόφηση γίνεται να είναι δεύτερης τάξης καθώς επίσης, το παρεμποδισμένο βήμα του ρυθμού μπορεί να είναι η χημική προσρόφηση, η οποία διαθέτει τις δυνάμεις των δυαδικών μέσω της ανταλλαγής ή της ανταλλαγής ηλεκτρονίων μεταξύ της τύρφης και των δισθενών ιόντων μετάλλων. Ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η προσρόφηση και περιγράφεται από τις δύο παραπάνω εξισώσεις είναι αποτέλεσμα του ποσού του δισθενούς μετάλλου των ιόντων στην επιφάνεια της τύρφης σε χρόνο t καθώς επίσης εξαρτάται και από το αν το προσροφημένο βρίσκεται σε ισορροπία.

Η έκφραση του ρυθμού είναι η εξής:

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k_{p2}[(P)_0 - (P)_t]^2,$$

ή

$$\frac{d(HP)_t}{dt} = k_{p2}[(HP)_0 - (HP)_t]^2$$

όπου, $(P)_0$ και $(HP)_0$ αφορούν την ποσότητα των διαθέσιμων θέσεων ισορροπίας στην τύρφη, $(P)_t$ και $(HP)_t$ αφορούν την ποσότητα των ενεργών θέσεων που καταλαμβάνονται στην τύρφη σε χρόνο t , k_{p2} η σταθερά ρυθμού προσρόφησης της ψευδο-δεύτερης τάξης.

Στη συνέχεια, αναφέρεται πως η κινητήρια δύναμη ($q_e - q_t$) είναι ανάλογη με το διαθέσιμο κλάσμα ενεργών κέντρων και η εξίσωση μπορεί να δοθεί με την μορφή [Plazinski et al., 2014]:

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

Επίσης, με την ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης προκύπτει η εξής:

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

Είναι σημαντικό, για να υπολογιστούν οι παράμετροι του μοντέλου η μη γραμμική εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης να παίρνει γραμμική μορφή:

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

όπου, η σταθερά k_2 ψευδο-δεύτερης τάξης περιγράφει τον ρυθμό ισορροπίας της προσρόφησης.

Το κινητικό αυτό μοντέλο περιλαμβάνει τα συστήματα που περιέχουν διάφορα είδη ροφητικών ουσιών (βαρέα μέταλλα σε κατιονική και ανιονική μορφή, οργανικές χρωστικές, φαινόλες).

5. Λογισμικά

5.1 ColloidFit

Το πρώτο πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το ColloidFit το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τους χρήστες και πρόκειται για ένα λογισμικό το οποίο χρησιμοποιείται για την προσαρμογή πολλαπλών χρήσεων για την τύχη των κολλοειδών και πως αυτά μπορούν να μεταφερθούν σε πορώδη μέσα. Το πρόγραμμα αυτό αποτελείται από ένα εύχρηστο γραφικό περιβάλλον για τον χρήστη. Το λογισμικό ColloidFit έχει την ιδιότητα να εμφανίσει και να παρομοιάσει τη μετανάστευση των κολλοειδών και των βιοκολλοειδών σωματιδίων σε διάφορα μονοδιάστατα κορεσμένα μέσα με νερό και ομοιογενή πορώδη μέσα με ομοιόμορφη ροή, λαμβάνοντας επίσης υπόψη τη μη ισορροπημένη προσκόλληση τους στη στερεή μήτρα. Το πρόγραμμα αυτό αποτελείται από ένα σύγχρονο λογισμικό το οποίο ονομάζεται Pest. Το πρόγραμμα αυτό έτσι, έχει την δυνατότητα να αξιολογεί παραμέτρους οι οποίες είναι άγνωστες καθώς επίσης, μπορεί και υπολογίζει τα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης.

Το Pest πρόκειται για ένα λογισμικό το οποίο καταφέρνει να εκτιμήσει μία παράμετρο και είναι ανεξάρτητο από το μοντέλο. Αλλά μπορεί ταυτόχρονα να προσαρμόσει διάφορες παραμέτρους του μοντέλου και τα δεδομένα διέγερσης, με στόχο να περιορίζονται οι αποκλίσεις που μπορεί να υπάρχουν μεταξύ των παραμέτρων του μοντέλου και των δεδομένα διέγερσης και να μειώνονται στο ελάχιστο.

Επιπλέον, εκτός από τα παραπάνω το ColloidFit δίνει την δυνατότητα στους χρήστες να πάρουν τα αποτελέσματα τους και γραφικά με στόχο ο χρήστης να έχει μια ολοκληρωμένη εικόνα σχετικά με τις τιμές και τα δεδομένα που έχουν χρησιμοποιηθεί και μπορεί να επηρεάζουν την διαδικασία προσαρμογής. Ακόμα, όλες οι πληροφορίες εισόδου και εξόδου του μοντέλου και οι παράμετροι του εμφανίζονται και γραφικά στην οθόνη του χρήστη. Επίσης, η διαδικασία που ακολουθεί το πρόγραμμα έχει την δυνατότητα διακοπής και μπορεί να συνεχιστεί κάποια άλλη στιγμή, όταν ο ίδιος ο χρήστης το θελήσει. Τα δεδομένα εισέρχονται στο πρόγραμμα με σκοπό της προσαρμογής τους και την εκτίμηση τους. Στο τέλος της διαδικασίας η καλύτερη προσαρμογή των τιμών που έχουν εισαχθεί στο πρόγραμμα εμφανίζονται στην οθόνη μαζί με το 95% των διαστημάτων εμπιστοσύνης. Τέλος, το πρόγραμμα αυτό δίνει μεγάλη βάση στον τρόπο με τον οποίο τα ακατέργαστα δεδομένα θα εμφανιστούν στην οθόνη ώστε να μπορούν αυτά να τοποθετηθούν με αντιγραφή στο Excel με την απλή διαδικασία της αντιγραφής-επικόλλησης.

Επίσης, για να γίνει πιο εύκολη η διαδικασία της αντιγραφής-επικόλλησης των δεδομένων από το ColloidFit, τα νούμερα που εισέρχονται στο Excel μπορούν να έχουν είτε κόμμα είτε τελεία ώστε να πραγματοποιείται εύκολα ο διαχωρισμός των δεκαδικών ψηφίων. Βέβαια, κατά την αντιγραφή από το ColloidFit η διάταξη των εξαγόμενων αριθμών θα χρησιμοποιεί Λειτουργικά Συστήματα δεκαδικά διαχωριστικά [Katzourakis, V.E. and C.V. Chrysikopoulos, Fitting the transport and attachment of dense biocolloids in one-dimensional porous media: ColloidFit, Groundwater, 55(2), 156-159, doi:10.1111/gwat.12501, 2017].

5.2 Igor Pro

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε επίσης το πρόγραμμα Igor Pro. Πρόκειται για ένα λογισμικό επιστημονικής ανάλυσης των δεδομένων που εισέρχονται, περιβάλλον αριθμητικών υπολογισμών και γλώσσα προγραμματισμού που εκτελείται σε λειτουργικά συστήματα όπως τα Windows. Το πρόγραμμα

αυτό δημιουργήθηκε από την WaveMetrics Inc. και είχε ως αρχικό στόχο την πλήρη ανάλυση χρονοσειρών που εισέρχονται στο λογισμικό. Με το πέρασμα των χρόνων η χρήση και η λειτουργία του Igor Pro έχει αναπτυχθεί και χρησιμοποιείται και για άλλες εφαρμογές όπως η δημιουργία και η προσαρμογή καμπυλών και η επεξεργασία εικόνων. Περιλαμβάνει μία λειτουργική γλώσσα προγραμματισμού και μεταγλωττιστή καθώς επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλες λειτουργίες και προγράμματα μέσα από το μενού του λογισμικού. Ο βασικός λόγος που χρησιμοποιείται σήμερα το Igor Pro από τους χρήστες είναι λόγω των γραφικών που έχει και δίνει την δυνατότητα κατασκευής γραφικών παραστάσεων για επιστημονικές και άλλων κλάδων δημοσιεύσεις. Τέλος, το λογισμικό αυτό δίνει επίσης την δυνατότητα επέκτασης των ενσωματωμένων συναρτήσεων με εξωτερικές λειτουργίες (ΧΟΡ) που επιτρέπουν στον χρήστη την απόκτηση δεδομένων, χειρισμού και ανάλυσης καθώς επίσης και την επικοινωνία με άλλες εξωτερικές συσκευές και άλλες εργασίες που μπορούν να προγραμματιστούν με C και C++.

6. Πειραματική διαδικασία

6.1 Υλικά

6.1.1 Πολυμερές Chitosan

Το nano-chitosan είναι μία κατηγορία του chitosan και παρασκευάστηκε με την βοήθεια ψευδαργύρου. CAS No=1314-13-2. Το Chitosan που χρησιμοποιήθηκε ώστε να παρασκευαστεί το nano-chitosan στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην συνέχεια, είναι της εταιρίας Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Chitosan-medium molecular weight, CAS-No 9012-76-4). Το προϊόν το προμηθευτήκαμε από την εταιρία σε μπουκαλάκια των 250g, είναι σε μορφή λευκής προς κιτρινωπή σκόνη καθώς επίσης δεν περιέχονται μέσα σε αυτό συστατικά τα οποία θεωρούνται ανθεκτικά, βιοσυσσωρεύσιμα και τοξικά. Το προϊόν αυτό χρησιμοποιείται σε εργαστήρια και είναι σημαντικό να διατηρείται σε ερμητικά κλειστό και ξηρό μέρος. Έχει σχετική πυκνότητα 1 gr/cm^3 , το σημείο τήξεως του είναι στους $102,5^\circ \text{C}$, ο βαθμός αποκετυλίωσης του είναι $\geq 75\%$ και το σημείο ανάφλεξης είναι μη εφαρμόσιμο.

6.1.2 Εντομοκτόνο Difenoconazole

Το εντομοκτόνο difenoconazole παραχωρήθηκε από την εταιρία που παρασκευάζεται. Το συγκεκριμένο μυκητοκτόνο ανήκει στην κατηγορία Score 25EC (όπου EC αποτελεί γαλακτοποιημένο υγρό) το οποίο είναι διασυστηματικό προϊόν και ανήκει στην ομάδα των τριαζολών. Η δραστική ουσία που περιέχει το difenoconazole, εμποδίζει την ανάπτυξη του μυκηλίου και μειώνει τη ζωτικότητα των κονιδίων. Η φιάλη που χρησιμοποιήθηκε και περιλάμβανε το μυκητοκτόνο ήταν των 100mL με σύνθεση 25% difenoconazole. Η χρήση του προορίζεται για εργαστηριακές μελέτες και πρέπει να φυλάσσεται σε κλειστό καθώς έχει έντονες οσμές και κατά την χρήση του να χρησιμοποιείται η απαραίτητη προφύλαξη.

6.1.3 Χαλαζιακή άμμος (quartz sand)

Σε ορισμένα από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος ως προσροφητικό υλικό, αφού αποτελεί το πιο διαδεδομένο ορυκτό στην γη μιας και το 60% της γης περιέχει κλάματα χαλαζιακής άμμου. Η άμμος αυτή προέρχεται από τον χαλαζίτη ο οποίος αποτελεί ορυκτό του πυριτίου και αποτελείται από πυρίτιο και οξυγόνο. Η άμμος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προμηθεύτηκε από την εταιρεία Strouboulis S.A. (Strouboulis S.A, Πειραιάς, Ελλάδα) και είναι προϊόν της εταιρείας Filcom. Η συγκεκριμένη άμμος ήταν φυσικός χαλαζίας με κόκκους οι οποίοι είχαν μέγεθος 400μm και 800μm.

Η άμμος είχε συγκεκριμένα φυσικά χαρακτηριστικά τα οποία αφορούν την σκληρότητα 7 Mohs, την ειδική πυκνότητα $2,6 \text{ gr/cm}^3$ και την μαζική πυκνότητα $1,6 \text{ t/m}^3$.

6.2 Μέθοδοι προετοιμασίας πειραμάτων

6.2.1 Καθαρισμός δοκιμαστικών σωλήνων vials

Πριν από κάθε πείραμα που χρησιμοποιήθηκαν οι δοκιμαστικοί σωλήνες Vials πραγματοποιήθηκε ο καθαρισμός τους που ήταν απαραίτητος καθώς είχαν χρησιμοποιηθεί οι ίδιοι σωλήνες στα προηγούμενα πειράματα. Πριν από κάθε πείραμα οι δοκιμαστικοί σωλήνες ξεπλύθηκαν με σαπούνι πιάτων με χαμηλή συγκέντρωση φωσφορικών ώστε το σαπούνι να μη μένει στα τοιχώματα των σωλήνων και να επηρεάζει τις μετρήσεις. Καθώς είναι σημαντικό να μη παραμείνει σαπούνι στους σωλήνες ώστε να μην επηρεάζονται οι επόμενες μετρήσεις, ξεπλένονται με άφθονο νερό που χρησιμοποιείται από την βρύση αλλά και με απιονισμένο νερό στη συνέχεια. Πρόκειται για σχετικά μικρούς και στενούς σωλήνες οι οποίοι είναι δύσκολο να στεγνώσουν και να αποβάλλουν την υγρασία που μπορεί να έχει δημιουργηθεί και τις σταγόνες νερού που μπορεί να έχουν παραμείνει στον σωλήνα. Επομένως, οι σωλήνες πρέπει να τοποθετούνται στον κλίβανο για 1h ώστε να εξατμίζεται το νερό και η υγρασία ώστε να μην επηρεάζονται οι επόμενες μετρήσεις.

6.2.2 Καθαρισμός χαλαζιακής άμμου

Σε ορισμένα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος. Σε κάθε ένα από τα πειράματα αυτά, ήταν απαραίτητος ο καθαρισμός της άμμου καθώς είχε προηγηθεί η χρήση της σε άλλα αντίστοιχα πειράματα. Αν η χαλαζιακή άμμος δεν καθαριστεί θα επηρεαστούν σημαντικά οι μετρήσεις στα επόμενα πειράματα καθώς θα χρησιμοποιηθεί άμμος η οποία έχει χρησιμοποιηθεί σε προηγούμενα πειράματα. Για να πραγματοποιηθεί ο καθαρισμός της άμμου γίνεται η παρακάτω διαδικασία καθώς χρησιμοποιείται και η εξής αναλογία: η άμμος που καθαρίζεται πρέπει να είναι 300g και να ανακατεύεται με 800mL απιονισμένου νερού. Η άμμος τοποθετείται σε δοκιμαστικό σωλήνα με όγκο 2L μαζί με το νερό. Στην συνέχεια, προστίθεται στην άμμο και στο απιονισμένο νερό 5,2mL HNO_3 και αναδεύεται στην τράπεζα ανάδευσης για 3 ώρες. Μετά το πέρασμα των 3 ωρών αλλάζει το νερό και αντικαθίσταται με καθαρό και τοποθετείται το μίγμα νερό-άμμος στην τράπεζα ανάδευσης για 1 ώρα ώστε να ανακατευθεί η βάση που έχει παραμείνει στην άμμο καλά με το καθαρό νερό. Στη συνέχεια ξεπλένεται καλά, καθώς αλλάζει ξανά το νερό και προστίθεται ξανά απιονισμένο νερό 800mL. Αμέσως μετά προστίθεται στην άμμο και στο απιονισμένο νερό 3,2g NaOH τα οποία ζυγίζονται στην ζυγαριά ακριβείας και αναδεύεται ξανά το μίγμα για 3 ώρες στην τράπεζα ανάδευσης. Μετά το πέρασμα των 3 ωρών αλλάζει το νερό και για 1 ώρα τοποθετείται στην τράπεζα ανάδευσης ώστε να ανακατευθεί καλά. Αφού ξεπλυθεί καλά η άμμος από το NaOH και γίνει αλλαγή του απιονισμένου νερού, τοποθετείται η άμμος χωρίς απιονισμένο νερό σε ένα ταψί και στη συνέχεια τοποθετείται στον φούρνο σε θερμοκρασία 105°C για 24 ώρες. Τέλος, αφού περάσουν 24 ώρες η άμμος τοποθετείται σε στεγανό, κλειστό δοχείο ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία υγρασίας με την επαφή του αέρα, μέχρι να χρησιμοποιηθεί ξανά.

6.2.3 Παρασκευή διαλυμάτων

Η παρασκευή του μίγματος nanochitosan με υπερκάθαρο νερό έγινε με τον ίδιο τρόπο σε όλα τα πειράματα. Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκαν 0,015g nanochitosan το οποίο είναι σε μορφή σκόνης και βρίσκεται τοποθετημένο σε ψυγείο. Το nanochitosan ζυγίστηκε στην ζυγαριά ακριβείας ώστε να μην γίνει κάποιο λάθος στη μέτρηση, καθώς το νούμερο είναι αρκετά μικρό, και στη συνέχεια αναμίχθηκε

με 300mL υπερκάθαρο νερό. Μετά την παρασκευή του διαλύματος, το διάλυμα τοποθετήθηκε στον υπέρηχο και υπόκεινται σε κατεργασία για μισή ώρα ώστε να διαλυθεί το nanochitosan και η διασπορά να είναι ομοιόμορφη. Επίσης, πριν την τοποθέτηση του μίγματος στον υπέρηχο, πραγματοποιήθηκε προσθήκη οξικού οξέος ώστε να βοηθήσει στην καλύτερη διάλυση του nanochitosan. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο ο Elmasonic S 30/(H) (Model NoElmasonic S 30/(H), Ultrasonic Cleaner Elmasonic S, Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Germany). Στη συνέχεια, μετά το πέρας των 30 λεπτών, σε κάθε μίγμα με την βοήθεια του πεχαμέτρου δημιουργήθηκε το αντίστοιχο pH που χρειαζόταν για το κάθε πείραμα (4, 6,5, 8). Τέλος, σε κάποια από τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε στο διάλυμα του Chitosan με το υπερκάθαρο νερό NaCl σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (0,05844, 2,922, 5,844g) σε 6 πειράματα.



Εικόνα 4: Απεικόνιση συσκευής υπέρηχου.

Η προετοιμασία του Difenoconazole έγινε με τον παρακάτω τρόπο. Χρησιμοποιήθηκε Difenoconazole 25% w/v με την κατάλληλη ποσότητα που χρειαζόταν σε κάθε πείραμα κάθε φορά με την βοήθεια πιπέτας. Η ποσότητα του Difenoconazole αναμίχθηκε με 300mL υπερκάθαρο νερό σε κάθε πείραμα που πραγματοποιήθηκε, εκτός από τις στήλες που αναμίχθηκε με 600mL. Η ποσότητα του Difenoconazole ήταν διαφορετική στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, καθώς χρησιμοποιήθηκαν σε διαφορετικές περιπτώσεις 15μL, 30μL, 60μL και 120μL, ενώ στα πειράματα στήλης χρησιμοποιήθηκε η διπλάσια ποσότητα καθώς διαλύθηκε σε 600mL υπερκάθαρου νερού.

6.2.4 Προετοιμασία πειράματος σε δοκιμαστικούς σωλήνες vials

Αρχικά, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με την χρήση των σωλήνων vials καθώς και η προετοιμασία των πειραμάτων αυτών.

- Στα πρώτα τέσσερα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, η πρώτη παράμετρος που μελετήθηκε ήταν ο όγκος του difenoconazole. Στο πρώτο πείραμα που πραγματοποιήθηκε (A1) χρησιμοποιήθηκαν 0,015g Chitosan σε 300mL νερού με pH= 6,5, και 30μL difenoconazole σε 300mL. Στο δεύτερο πείραμα που πραγματοποιήθηκε (A2) το pH και η συγκέντρωση του nanochitosan παρέμειναν ίδια και έγινε διαφοροποίηση στη συγκέντρωση του difenoconazole, καθώς χρησιμοποιήθηκαν 15μL. Επίσης, στο τρίτο πείραμα (A3) αντίστοιχα το pH και η συγκέντρωση του nanochitosan είχαν τις ίδιες τιμές με τα παραπάνω και χρησιμοποιήθηκαν 60μL difenoconazole. Τέλος, στο τέταρτο πείραμα που πραγματοποιήθηκε (A4) το pH και η συγκέντρωση του nanochitosan είχαν τις ίδιες τιμές με τα παραπάνω και χρησιμοποιήθηκαν 120μL difenoconazole.
- Στη συνέχεια, στα επόμενα δύο πειράματα πραγματοποιήθηκε μεταβολή στο pH του nanochitosan και έγιναν πειράματα πάνω στην αλλαγή αυτή. Χρησιμοποιήθηκαν 15μL difenoconazole διαλυμένα σε 300mL νερού και 0,015g nanochitosan σε 300mL νερού. Στα δύο αυτά πειράματα έγινε διαφοροποίηση στο pH, χρησιμοποιώντας pH= 4 για το πρώτο πείραμα (B1) και pH= 8 για το δεύτερο πείραμα (B2).
- Τέλος, η τελευταία παράμετρος η οποία μελετήθηκε ήταν η μεταβολή της ιοντικής ισχύος. Στα επόμενα τρία πειράματα διαλύθηκαν 15μL difenoconazole σε 300mL νερού με NaCl, 0,015g nanochitosan σε 300mL νερού με NaCl, με το μίγμα να έχει pH=6,5. Σε κάθε ένα από τα πειράματα αυτά δεν χρησιμοποιήθηκε νερό αλλά ένα μίγμα νερού με NaCl όπου το NaCl είχε τις παρακάτω συγκεντρώσεις: το πρώτο πείραμα (Γ1) 0,05844, το δεύτερο πείραμα (Γ2) 2,922, και το τρίτο πείραμα (Γ3) 5,844g. Οι συγκεντρώσεις NaCl που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα αυτά αντιστοιχούν σε 1L νερού.

Στον κάθε σωλήνα vials τοποθετήθηκαν 10mL από το κάθε ένα (nanochitosan, difenoconazole) με την χρήση πιπέτας και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν τα δυναμικά σε ένα σύστημα ώστε να ανακινούνται προσεκτικά και να αναμιγνύονται ο ρύπος με το φάρμακο, ενώ τα στατικά παρέμειναν χωρίς να αναδεύονται.

Πίνακας 1: Απεικόνιση δεδομένων πειραμάτων διαλείποντος έργου *nanochitosan* και *difenoconazole*.

Πείραμα	Nano-chitosan (mg/L)	Dofenoconazole (μL)	pH	Is (mM)
A1	50	30	6,5	-
A2	50	15	6,5	-
A3	50	60	6,5	-
A4	50	120	6,5	-
B1	50	15	4	-
B2	50	15	8	-
Γ1	50	15	6,5	1
Γ2	50	15	6,5	50
Γ3	50	15	6,5	100

Στη συνέχεια έγιναν πειράματα ακριβώς ίδια με τα παραπάνω αλλά χρησιμοποιήθηκε επιπλέον και χαλαζιακή άμμος. Η χαλαζιακή άμμος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 14g για τον κάθε σωλήνα η οποία ζυγίστηκε σε κανονική ζυγαριά καθώς δεν χρειάστηκε ακριβείας. Στη συνέχεια μαζί με την χαλαζιακή άμμο προστέθηκαν από το μίγμα νερό, *difenoconazole* και *nano-chitosan* 7mL στον κάθε σωλήνα.

- Στο πρώτο πείραμα που πραγματοποιήθηκε (A5) χρησιμοποιήθηκαν 0,015g Chitosan σε 300mL νερού με pH= 6,5, 30μL *difenoconazole* σε 300mL καθώς και χαλαζιακή άμμος 14g στον κάθε δοκιμαστικό σωλήνα. Στο δεύτερο πείραμα που πραγματοποιήθηκε (A6) το pH, η συγκέντρωση του *nanochitosan* και η ποσότητα της χαλαζιακής άμμου παρέμειναν ίδια και έγινε διαφοροποίηση στη συγκέντρωση του *difenoconazole*, καθώς χρησιμοποιήθηκαν 15μL. Επίσης, στο τρίτο πείραμα (A7) αντίστοιχα το pH, η συγκέντρωση του *nanochitosan* και η χαλαζιακή άμμος είχαν τις ίδιες τιμές με τα παραπάνω και χρησιμοποιήθηκαν 60μL *difenoconazole*. Ακόμα, στο τέταρτο πείραμα που πραγματοποιήθηκε (A8) το pH, η συγκέντρωση του *nanochitosan* και η χαλαζιακή άμμος είχαν τις ίδιες τιμές με τα παραπάνω και χρησιμοποιήθηκαν 120μL *difenoconazole*.
- Στη συνέχεια, στα επόμενα δύο πειράματα χρησιμοποιήθηκαν 15μL *difenoconazole* διαλυμένα σε 300mL νερού και 0,015g *nanochitosan* σε 300mL νερού και 14g χαλαζιακής άμμου. Στα δύο αυτά πειράματα έγινε διαφοροποίηση στο pH, χρησιμοποιώντας pH= 4 για το πρώτο πείραμα (B3) και pH= 8 για το δεύτερο πείραμα (B4).
- Τέλος, στα επόμενα τρία πειράματα διαλύθηκαν 15μL *difenoconazole* σε 300mL νερού με NaCl, 0,015g *nanochitosan* σε 300mL νερού με NaCl, χρησιμοποιήθηκαν 14g χαλαζιακής άμμου και το μίγμα είχε pH=6,5 και 14g χαλαζιακής άμμου. Σε κάθε ένα από τα πειράματα αυτά δεν χρησιμοποιήθηκε νερό αλλά ένα μίγμα νερού με NaCl όπου το NaCl είχε τις παρακάτω

συγκεντρώσεις: το πρώτο πείραμα (Γ4) 0,05844, το δεύτερο πείραμα (Γ5) 2,922, και το τρίτο πείραμα (Γ6) 5,844g. Οι συγκεντρώσεις NaCl που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα αυτά αντιστοιχούν σε 1L νερού.

Πίνακας 2: Απεικόνιση δεδομένων πειραμάτων διαλείποντος έργου nanochitosan, difenoconazole και χαλαζιακή άμμος.

Πείραμα	Nano-chitosan (mg/L)	Dofenoconazole (μL)	pH	Is (mM)
A5	50	30	6,5	-
A6	50	15	6,5	-
A7	50	60	6,5	-
A8	50	120	6,5	-
B3	50	15	4	-
B4	50	15	8	-
Γ4	50	15	6,5	1
Γ5	50	15	6,5	50
Γ6	50	15	6,5	100

Η διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε ήταν η ίδια σε όλα τα πειράματα και ήταν η εξής: Σε κάθε πείραμα, χρησιμοποιήθηκαν 20 σωλήνες vials. Οι 10 από αυτούς (δυναμικά) τοποθετήθηκαν στο σύστημα, με στόχο και αυτά να ανακινηθούν ώστε να αναμιχθούν ο ρύπος με το φάρμακο και την χαλαζιακή άμμο συνεχώς, ενώ οι άλλοι 10 σωλήνες παρέμειναν ακίνητοι. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως στα πειράματα με την χαλαζιακή άμμο αφού τοποθετήθηκαν και η άμμος και το difenoconazole με το chitosan πραγματοποιήθηκε με το χέρι μία κίνηση ώστε να διεισδύσει το difenoconazole και το chitosan στην χαλαζιακή άμμο, ενώ στην συνέχεια τα δυναμικά τοποθετήθηκαν στο σύστημα και τα στατικά έμειναν σε ηρεμία. Στη συνέχεια μετά την προετοιμασία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Με την βοήθεια του φασματοφωτόμετρου ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα γινόντουσαν οι μετρήσεις της απορρόφησης για το στατικό και το δυναμικό σε δύο φάσματα. Τα φάσματα αυτά ήταν του Difenoconazole και του nanochitosan 292 και 199 αντίστοιχα. Οι μετρήσεις ήταν πάντα δύο ώστε να μειωθεί το περιθώριο σφάλματος βρίσκοντας το μέσο όρο των δύο μετρήσεων.

6.2.5 Προετοιμασία πειράματος στήλης

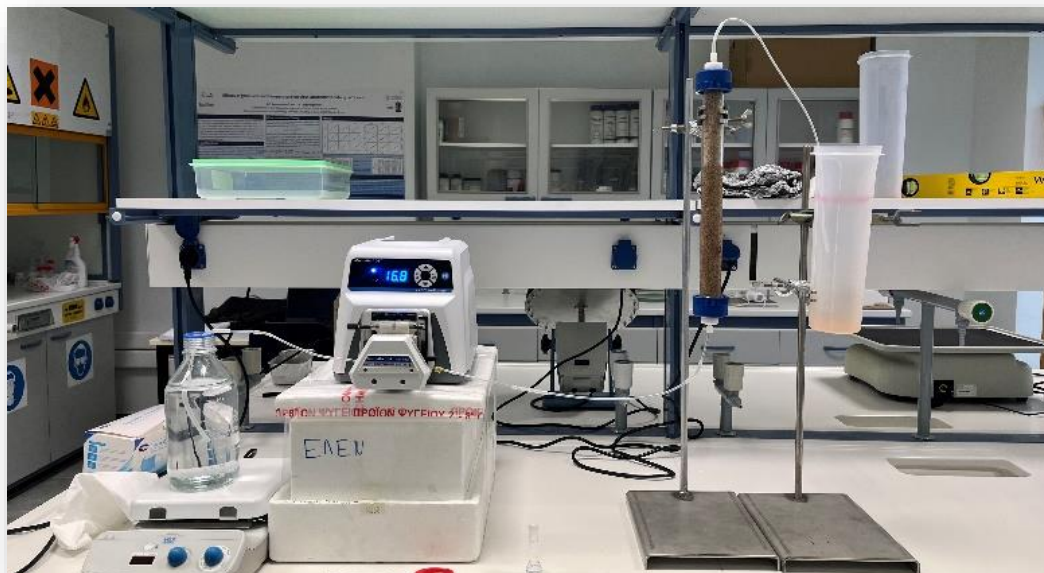
Τα πειράματα με τις στήλες πραγματοποιήθηκαν για να εξεταστεί η μεταβολή της συγκέντρωσης του Difenoconazole με το Chitosan, με σταθερό pH για το Chitosan. Πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα

καθώς μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις στο καθένα ξεχωριστά και στο τρίτο πείραμα και τα δύο μαζί. Στο πρώτο πείραμα (Δ1) μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του difenococonazole όπου διαλύθηκαν 240μL σε 600mL υπερκάρου νερού. Στο δεύτερο πείραμα (Δ2) μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του nanochitozan όπου διαλύθηκαν 0,03g σε 600mL και τέλος μετρήθηκε το difenococonazole μαζί με το nanochitozan με pH=6,5 και δημιουργήθηκαν δύο ξεχωριστά πειράματα, ένα για το difenococonazole (Δ3) και ένα για το chitosan (Δ4).

Στην αρχή του πειράματος τοποθετείται στη ζυγαριά η στήλη άδεια μαζί με τα δύο καπάκια που περιλαμβάνει και τους μικρούς σωλήνες στα δύο άκρα της. Η στήλη τοποθετείται οριζόντια στη ζυγαριά και ζυγίζεται στη συνέχεια κάθετα και μετά διαγώνια, ώστε να μειωθεί το περιθώριο σφάλματος. Στη συνέχεια αφαιρείται από τη μία μεριά το καπάκι και ο σωλήνας και η στήλη τοποθετείται σε ένα vortex mixer ώστε να αναδεύεται συνέχεια ενώ προστίθεται χαλαζιακή άμμος. Ενώ η στήλη αναδεύεται η χαλαζιακή άμμος προτίθεται αργά ώστε να κατανεμηθεί ομοιόμορφα και να μη δημιουργούνται κενά μεταξύ των κόκκων. Όταν η άμμος φτάσει κοντά στην πάνω άκρη τότε πακτώνεται ώστε να μειωθούν όσο το δυνατόν περισσότερο τα κενά που μπορεί να έχουν δημιουργηθεί μεταξύ των κόκκων. Είναι σημαντικό να προστίθεται άμμος μέχρι να σταματήσει να μετακινείται κατά την διάρκεια της ανάδευσης η άμμος ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία των κενών. Αφού η άμμος σταματήσει να μετακινείται, τότε ζυγίζεται η στήλη μαζί με την άμμο, τα καπάκια και τους σωλήνες στις άκρες της. Η στήλη ζυγίζεται και σε αυτή τη περίπτωση οριζόντια, κάθετα και διαγώνια για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε παραπάνω. Αμέσως μετά η στήλη μαζί με την χαλαζιακή άμμο τοποθετείται κάθετα σε stand και ενώνεται με σωλήνες με περισταλτική αντλία. Η αντλία αυτή τροφοδοτεί τη στήλη με υπερκάρου νερό μέσα από τους σωλήνες με χαμηλές σχετικά στροφές, οι οποίοι συνδέουν τη φιάλη νερού με το μηχάνημα και στη συνέχεια με τη στήλη. Σκοπός της διαδικασίας αυτής είναι να γεμίσει η στήλη με νερό και να γίνει υπερχειλίση, δηλαδή να εξέλθει νερό από τον πάνω σωλήνα. Όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία αυτή τότε στήλη ζυγίζεται ξανά μαζί με το νερό, την άμμο, τα καπάκια και τους σωλήνες. Η στήλη ζυγίζεται κάθετα, οριζόντια και διαγώνια, για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε στις παραπάνω περιπτώσεις. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία αυτή η στήλη τοποθετείται σε δύο stands οριζόντια και συνδέεται ξανά με την περισταλτική αντλία. Στη συνέχεια ρυθμίζονται οι στροφές της περισταλτικής αντλίας (αυξάνονται ή μειώνονται) ώστε το νερό να έχει την απαραίτητη παροχή στην έξοδο και να γεμίζει 1mL φιάλης σε 1min. Έστερα, αντικαθίσταται η φιάλη του νερού με το αντίστοιχο μίγμα. Μετά το πέρας συγκεκριμένων χρονικών διαστημάτων με τη βοήθεια του φασματοφωτόμετρου μετρούνται οι απορροφήσεις. Οι απορροφήσεις μετατρέπονται σε συγκεντρώσεις με την βοήθεια της καμπύλης όπου στον άξονα y τοποθετείται το C/Co και στον άξονα x το pore volume.

Πίνακας 3: Απεικόνιση δεδομένων πειραμάτων στήλης.

Πείραμα	Nano-chitosan (mg/L)	Dofenoconazole (μL)	pH
Δ1	-	240	-
Δ2	50	-	6,5
Δ3	50	240	6,5
Δ4	50	240	6,5



Εικόνα 5: Απεικόνιση πειραμάτων στήλης.

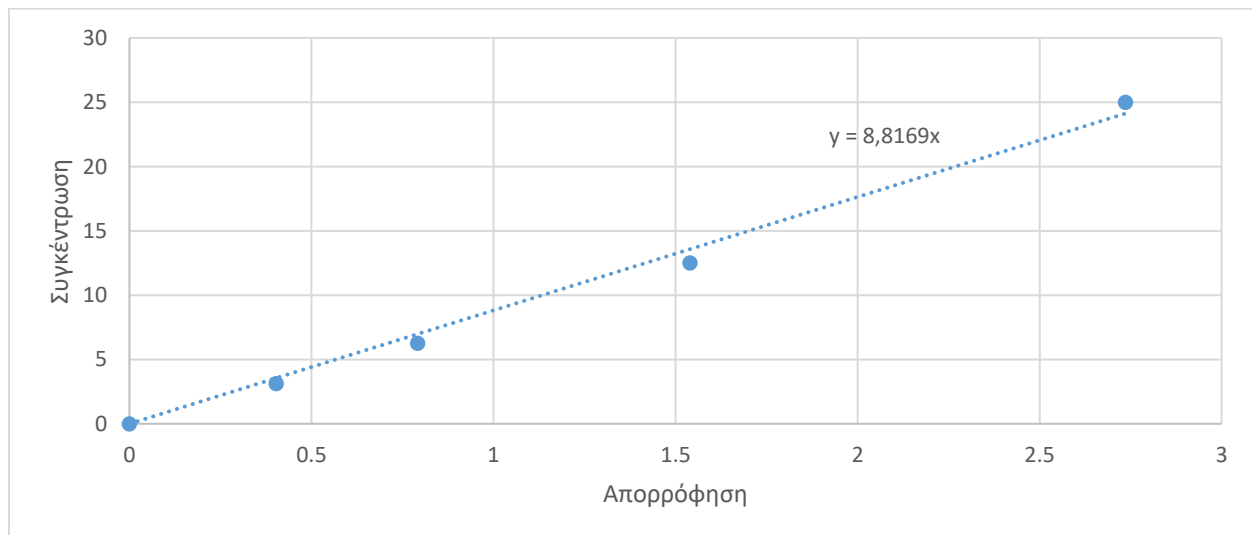
7. Πειραματικά αποτελέσματα

7.1 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης Chitosan

Η κατασκευή της πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης του ρύπου Nanochitosan είναι σημαντική διαδικασία ώστε να βρεθεί η συγκέντρωση, (η κατασκευή της πραγματοποιήθηκε στο Excel). Με το φασματοφωτόμετρο μετρείται η απορρόφηση ενός συγκεκριμένου διαλύματος και έτσι στη συνέχεια προσδιορίζεται η συγκέντρωση του αντιδραστηρίου. Το μέγιστο σημείο απορρόφησης του Chitosan στο πείραμα μετρήθηκε 199nm, παρασκευάστηκε το Co=100ppm και με διαδοχικές αραιώσεις, 5mL Nanochitosan αραιωμένο με 5mL νερού σε κάθε μία από τις παρακάτω συγκεντρώσεις, σημειώθηκαν με την βοήθεια του φασματοφωτόμετρου οι απορροφήσεις. Με τα αποτελέσματα αυτά σχεδιάστηκε η πρότυπη καμπύλη μεταξύ της συγκέντρωσης και της απορρόφησης και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό τυφλών διαλυμάτων.

Πίνακας 4: Δεδομένα πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης Chitosan.

Απορρόφηση (nm)	Συγκέντρωση (mg/L)
0	0
0,4032	3,125
0,79135	6,25
1,54	12,5
2,7356	25
3,0011	37,5



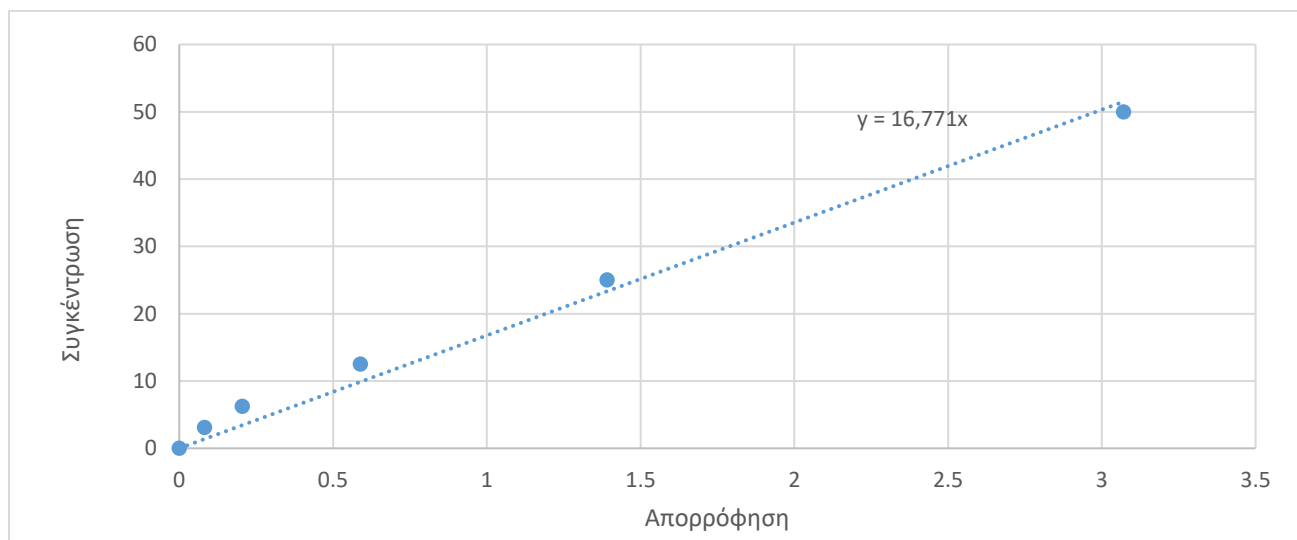
Σχήμα 4: Πρότυπη καμπύλη chitosan.

7.2 Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης Difenoconazole

Με την ίδια διαδικασία που σχεδιάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης του Chitosan σχεδιάστηκε και η καμπύλη του φαρμάκου Difenoconazole. Το μέγιστο σημείο απορρόφησης του Difenoconazole που μετρήθηκε από το φασματοφωτόμετρο ήταν 292nm. Στη συνέχεια με την ίδια διαδικασία που πραγματοποιήθηκε για το Chitosan πραγματοποιήθηκε και για το Difenoconazole ώστε να βρεθούν οι απορροφήσεις.

Πίνακας 5: Δεδομένα πρότυπης καμπύλης βαθμονόμησης Difenoconazole.

Απορρόφηση (nm)	Συγκέντρωση (mg/L)
0	0
0,08185	3,125
0,2052	6,25
0,5891	12,5
1,39125	25
3,07035	37,5



Σχήμα 5: Πρότυπη καμπύλη Difenoconazole.

7.3 Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων αλληλεπίδρασης Chitosan με Difenoconazole

Κατά την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε ήταν ίδια σε κάθε πείραμα. Αρχικά, σε φάσμα 292nm όπου το Difenoconazole είχε την καλύτερη απορρόφηση, μετρήθηκε ανα συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα η απορρόφηση του στο φάσμα αυτό. Στην συνέχεια από την πρότυπη καμπύλη του Difenoconazole αντικαταστάθηκε στην εξίσωση και συγκεκριμένα στο x η αντίστοιχη απορρόφηση που προέκυψε την κάθε χρονική στιγμή. Έτσι με την παρακάτω διαδικασία βρέθηκε το Co, C, C* και η %Ποσοστιαία απομάκρυνση.

- Για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χωρίς την χαλαζιακή άμμο έγιναν οι εξής υπολογισμοί:

Στο πρώτο πείραμα που πραγματοποιήθηκε το Co= 1,04285, επίσης η εξίσωση της πρότυπης καμπύλης του Difenoconazole βρέθηκε $y=16,771x$, επομένως η κλίση της καμπύλης είναι 16,771.

Για να βρεθεί το Co της κάθε μέτρησης αντικαταστάθηκε το x της εξίσωσης της πρότυπης καμπύλης με το αντίστοιχο Co που βρέθηκε σε κάθε πείραμα: $y=16,771x \Rightarrow y=16,771 \cdot 1,04285 \Rightarrow y=17,48964 \text{ mg/L}$.

Στη συνέχεια σε χρόνο $t=5 \text{ min}$ βρέθηκε το C σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο: $C=16,771 \cdot 0,9185 \Rightarrow C=15,404164 \text{ mg/L}$, όπου 0,9185 είναι η απορρόφηση την συγκεκριμένη χρονική στιγμή, ο ίδιος τύπος χρησιμοποιήθηκε σε κάθε χρονική στιγμή.

Άρα η συγκέντρωση του διαλύματος μειώθηκε $\text{Co}-C=17,48964-15,404164= 2,085476 \text{ mg/L}$.

Το Chitosan προστέθηκε στο διάλυμα με συγκέντρωση 50mg/L, επομένως σε 1L υδατικού διαλύματος περιέχονται 50mg Chitosan δηλαδή 0,05g. Με τον παρακάτω τύπο μετριέται το C*: $C^* = \frac{C_0 - C}{0,05} = \frac{2,085476 \text{ mg}}{0,05 \text{ g}} \Rightarrow C^* = \frac{41,70948 \text{ mg}}{\text{g}}$

Τέλος με τη χρήση του παρακάτω τύπου βρέθηκε η %Ποσοστιαία απομάκρυνση συγκρίνοντας την C με την Co του κάθε χρόνου: $\% \text{Απομάκρυνση} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% = 11,92405\%$.

Με την ίδια διαδικασία βρέθηκαν τα Co, C, C* και η %Ποσοστιαία απομάκρυνση των υπόλοιπων απορροφήσεων στα στατικά άλλα και στα δυναμικά πειράματα.

- Για το πείραμα που πραγματοποιήθηκε με την χαλαζιακή άμμο έγιναν οι εξής υπολογισμοί:

Στο πρώτο πείραμα που πραγματοποιήθηκε με την χαλαζιακή άμμο το Co= 1,29945, επίσης η εξίσωση της πρότυπης καμπύλης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ίδια με τα πειράματα χωρίς χαλαζιακή άμμο $y=16,771x$, επομένως η κλίση της καμπύλης είναι 16,771.

Το Co βρέθηκε με τον ίδιο τρόπο που βρέθηκε και παραπάνω, δηλαδή αντικαταστάθηκε το x της εξίσωσης της πρότυπης καμπύλης με το αντίστοιχο Co που βρέθηκε σε κάθε πείραμα: $y=16,771x \Rightarrow y=16,771 \cdot 1,29945 \Rightarrow y=21,793076 \text{ mg/L}$.

Στη συνέχεια σε $t=5 \text{ min}$ βρέθηκε το C σύμφωνα με τον τύπο που χρησιμοποιήθηκε και στα παραπάνω πειράματα: $C=16,771 \cdot 0,7556 \Rightarrow C=12,67211667 \text{ mg/L}$, όπου 0,7556 είναι η απορρόφηση την συγκεκριμένη χρονική στιγμή, ο ίδιος τύπος χρησιμοποιήθηκε σε κάθε χρονική στιγμή.

Άρα η συγκέντρωση του διαλύματος μειώθηκε $\text{Co}-C=21,793076-12,67211667=9,1209594 \text{ mg/L}$.

Ο όγκος διαλύματος που περιέχεται σε κάθε σωλήνα Vial είναι 25,67mL δηλαδή 0,02567L, καθώς επίσης ο κάθε σωλήνας περιέχει 14g χαλαζιακής άμμου. Επομένως για να βρεθεί το C^* σε κάθε μέτρηση χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος: $C^* = \frac{(C_o - C) \cdot V}{W} = \frac{(9,1209594) \cdot 0,02567}{14g} \Rightarrow C^* = \frac{0,016724mg}{g}$

Τέλος και σε αυτά τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος για να βρεθεί η %Ποσοστιαία απομάκρυνση συγκρίνοντας την C με την C_o του κάθε χρόνου: $\%Ποσοστιαία απομάκρυνση = \frac{C_o - C}{C_o} \cdot 100\% = 41,85232\%$

7.3.1 Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων αλληλεπίδρασης Chitosan με Difenoconazole χωρίς χαλαζιακή άμμο

Από την παραπάνω διαδικασία προκύπτουν οι παρακάτω πίνακες για το κάθε πείραμα με την χρήση σωλήνων Vials, πειράματα χωρίς χαλαζιακή άμμο:

Πίνακας 6: Αποτελέσματα πειράματος A1 με pH=6,5, 0,015g chitosan σε 300mL νερό, 30μL Difenoconazole σε 300mL νερό, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα vials προστίθεται 10mL chitosan και 10mL difenoconazole.

time	STATIC	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	0,9185	0,68565	15,404164	11,49904	41,70948	119,812	11,92405	34,25229
15	0,9036	0,71405	15,154276	11,97533	46,70724	110,2861	13,35283	31,52898
30	0,9562	0,7113	16,03643	11,92921	29,06414	111,2085	8,308961	31,79268
45	0,9835	0,75745	16,494279	12,70319	19,90718	95,72887	5,691135	27,36731
60	0,7868	0,5897	13,195423	9,889859	85,88429	151,9956	24,55291	43,45304
90	0,7616	0,5398	12,772794	9,052986	94,33688	168,733	26,96936	48,238
120	0,7709	0,5278	12,928764	8,851734	91,21747	172,7581	26,07758	49,38869
150	0,7051	0,4952	11,825232	8,304999	113,2881	183,6928	32,38721	52,51474
180	0,954	0,5218	15,999534	8,751108	29,80207	174,7706	8,519921	49,96404
240	0,5437	0,5437	9,1183927	9,118393	167,4249	167,4249	47,86403	47,86403

Πίνακας 7: Αποτελέσματα πειράματος Α2 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα vials προστίθεται 10mL chitosan και 10mL difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	0,45805	0,4023	7,681957	6,746973	12,91367	31,61334	7,753499	18,98097
15	0,49205	0,40115	8,252171	6,727687	1,50939	31,99907	0,906253	19,21257
30	0,478	0,4156	8,016538	6,970028	6,222041	27,15225	3,735777	16,30249
45	0,4539	0,4159	7,612357	6,975059	14,30566	27,05162	8,589266	16,24207
60	0,4624	0,40305	7,75491	6,759552	11,45459	31,36177	6,877454	18,82993
90	0,4428	0,3891	7,426199	6,525596	18,02883	36,04088	10,82469	21,63931
120	0,4838	0,40725	8,11381	6,82999	4,276605	29,95301	2,567717	17,98409
150	0,4366	0,37535	7,322219	6,294995	20,10843	40,6529	12,07331	24,40842
180	0,4958	0,38825	8,315062	6,511341	0,251565	36,32599	0,151042	21,81049
240	0,47035	0,38835	7,88824	6,513018	8,788004	36,29244	5,276407	21,79035

Πίνακας 8: Αποτελέσματα πειράματος Α3 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 60μL Difenoconazole σε 300mL νερό, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 10mL Chitosan και 10mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	2,3204	1,41605	38,91543	23,74857	2,716902	306,054	0,347863	39,18617
15	1,2096	1,395	20,2862	23,39555	375,3014	313,1146	48,05239	40,09019
30	1,7753	1,445	29,77356	24,2341	185,5543	296,3436	23,75778	37,94288
45	1,9154	1,3362	32,12317	22,40941	138,562	332,8373	17,74104	42,61542
60	2,0448	1,4148	34,29334	23,72761	95,15865	306,4733	12,18381	39,23985
90	1,9586	1,3521	32,84768	22,67607	124,0719	327,5041	15,88576	41,93257
120	1,9598	1,3136	32,86781	22,03039	123,6694	340,4178	15,83423	43,586
150	1,7848	1,1915	29,93288	19,98265	182,3679	381,3725	23,3498	48,82972
180	1,8806	1,2015	31,53954	20,15036	150,2346	378,0183	19,23556	48,40026
240	1,8288	1,0799	30,6708	18,111	167,6094	418,8054	21,46017	53,6225

Πίνακας 9: Αποτελέσματα πειράματος A4 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 120μL Difenoconazole σε 300mL νερό, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 10mL Chitosan και 10mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	4,0408	2,8321	67,76826	47,49715	238,9197	166,5025	21,40003	14,91362
15	2,4192	2,79	40,5724	46,79109	304,9974	180,6237	27,31861	16,17846
30	3,5506	2,89	59,54711	48,46819	74,49678	147,0817	6,672675	13,1741
45	3,8308	2,6724	64,24635	44,81882	168,4815	220,0691	15,09088	19,71158
60	4,0896	2,8296	68,58668	47,45522	255,2882	167,341	22,86616	14,98873
90	3,9172	2,7042	65,69536	45,35214	197,4618	209,4027	17,68665	18,7562
120	3,9196	2,6272	65,73561	44,06077	198,2668	235,23	17,75875	21,06955
150	3,5696	2,383	59,86576	39,96529	80,86976	317,1396	7,243503	28,40619
180	3,7612	2,403	63,07909	40,30071	145,1362	310,4312	12,99985	27,80532
240	3,6576	2,1598	61,34161	36,22201	110,3867	392,0054	9,887337	35,11191

Πίνακας 10: Αποτελέσματα πειράματος B1 με pH=4, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 10mL Chitosan και 10mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	0,61695	0,5346	10,34687	8,965777	4,980987	32,60282	2,350427	15,38462
15	0,5774	0,50625	9,683575	8,490319	18,24685	42,11198	8,61032	19,87179
30	0,5763	0,5175	9,665127	8,678993	18,61581	38,33851	8,784425	18,09117
45	0,5976	0,51095	10,02235	8,569142	11,47136	40,53551	5,413105	19,12789
60	0,58165	0,50115	9,754852	8,404787	16,82131	43,82262	7,937638	20,67901
90	0,58335	0,4955	9,783363	8,310031	16,2511	45,71775	7,668566	21,57328
120	0,5775	0,50395	9,685253	8,451745	18,21331	42,88345	8,594492	20,23583
150	0,5664	0,4904	9,499094	8,224498	21,93647	47,42839	10,35138	22,3805
180	0,5591	0,49855	9,376666	8,361182	24,38503	44,69472	11,50681	21,09053
240	0,55185	0,48965	9,255076	8,21192	26,81683	47,67995	12,65432	22,49921

Πίνακας 11: Αποτελέσματα πειράματος B2 με pH=8, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 10mL Chitosan και 10mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	0,62845	0,4345	10,53973	7,287	24,31795	89,37266	10,34311	38,0127
15	0,62965	0,42755	10,55986	7,170441	23,91545	91,70383	10,17191	39,00421
30	0,5993	0,3891	10,05086	6,525596	34,09544	104,6007	14,50175	44,48962
45	0,62535	0,43725	10,48774	7,33312	25,35775	88,45025	10,78536	37,62037
60	0,64275	0,38425	10,77956	6,444257	19,52144	106,2275	8,303017	45,18154
90	0,601	0,42015	10,07937	7,046336	33,52523	94,18594	14,25922	40,05992
120	0,5433	0,36755	9,111684	6,164181	52,87896	111,829	22,49091	47,56402
150	0,5648	0,37185	9,472261	6,236296	45,66743	110,3867	19,42364	46,95057
180	0,571	0,3792	9,576241	6,359563	43,58783	107,9214	18,53913	45,90199
240	0,55625	0,38865	9,328869	6,518049	48,53527	104,7517	20,64341	44,55382

Πίνακας 12: Αποτελέσματα πειράματος Γ1 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 0,05844g NaCl για IS=1mM σε 1L, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 10mL Chitosan και 10mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	1,6305	1,21615	27,34512	20,39605	193,7051	54,72377	54,8433	15,49383
15	1,6911	1,25455	28,36144	21,04006	214,0315	67,6039	60,59829	19,14055
30	1,6728	1,4712	28,05453	24,6735	207,8933	140,2726	58,8604	39,7151
45	1,7634	1,3031	29,57398	21,85429	238,2824	83,88854	67,46439	23,75119
60	1,7137	1,255	28,74046	21,04761	221,612	67,75484	62,74454	19,18329
90	1,7114	1,1636	28,70189	19,51474	220,8405	37,09745	62,52612	10,50332
120	1,6904	1,2	28,3497	20,1252	213,7967	49,30674	60,53181	13,96011
150	1,6543	1,1986	27,74427	20,10172	201,688	48,83715	57,10351	13,82716
180	1,6761	1,3696	28,10987	22,96956	209,0002	106,194	59,17379	30,06648
240	1,4211	1,3036	23,83327	21,86268	123,4681	84,05625	34,95726	23,79867

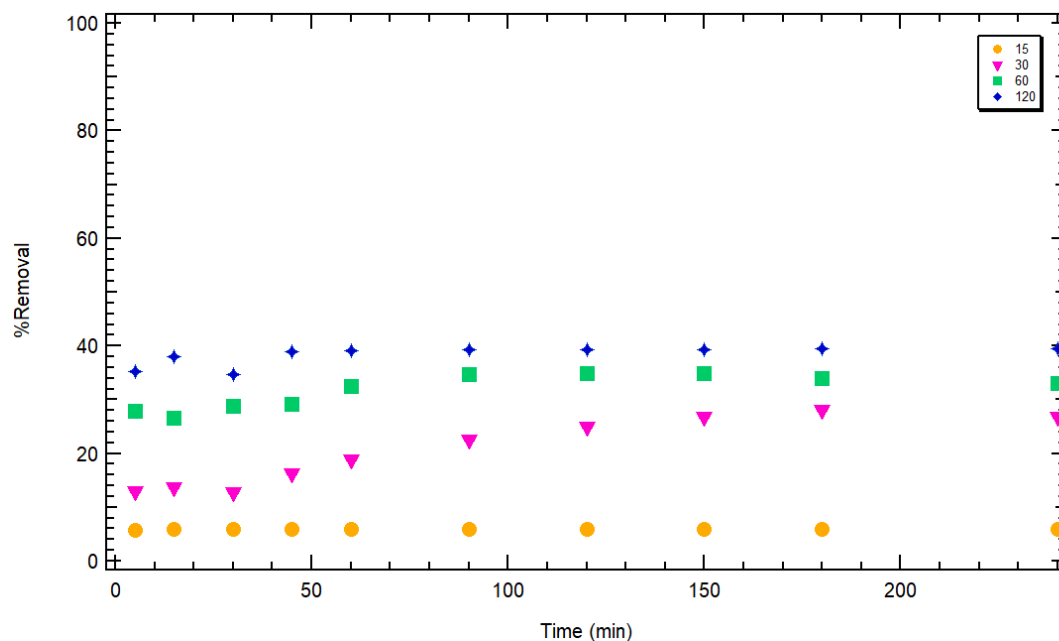
Πίνακας 13: Αποτελέσματα πειράματος Γ2 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 2,922g NaCl για IS=50mM σε 1L, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 10mL Chitosan και 10mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	0,88825	0,5647	14,89684	9,470584	2,633047	111,1582	0,876018	96,24247
15	0,8853	0,5551	14,84737	9,309582	3,622536	114,3782	1,205223	96,30635
30	0,7072	0,4468	11,86045	7,493283	63,36084	150,7042	21,08024	97,02698
45	0,6206	0,4944	10,40808	8,291582	92,40821	134,7382	30,74434	96,71025
60	0,7105	0,4817	11,9158	8,078591	62,25395	138,998	20,71197	96,79476
90	0,7041	0,3897	11,80846	6,535659	64,40064	169,8567	21,42618	97,40693
120	0,6249	0,3678	10,4802	6,168374	90,9659	177,2024	30,26448	97,55265
150	0,6077	0,3969	10,19174	6,65641	96,73513	167,4417	32,18391	97,35902
180	0,705	0,3785	11,82356	6,347824	64,09876	173,6134	21,32574	97,48145
240	0,5919	0,2577	9,926755	4,321887	102,0348	214,1321	33,9471	98,28526

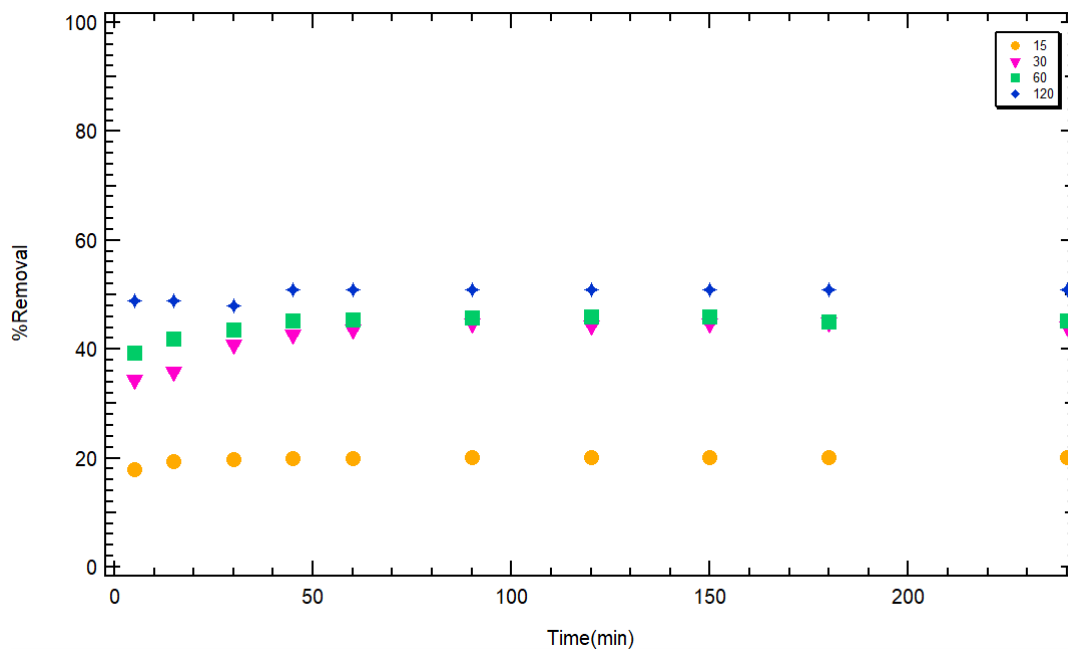
Πίνακας 14: Αποτελέσματα πειράματος Γ3 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 5,844g NaCl για IS=100mM σε 1L, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 10mL Chitosan και 10mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	0,7446	0,5133	12,48769	8,608554	75,4695	2,113146	43,30254	1,212471
15	0,6247	0,4799	10,47684	8,048403	35,25264	13,31617	20,2271	7,640493
30	0,7449	0,4814	12,49272	8,073559	75,57013	12,81304	43,36028	7,351809
45	0,7559	0,5171	12,6772	8,672284	79,25975	0,83855	45,47729	0,481139
60	0,7755	0,5134	13,00591	8,610231	85,83398	2,079604	49,24942	1,193226
90	0,7161	0,4595	12,00971	7,706275	65,91003	20,15874	37,81755	11,56659
120	0,7292	0,4496	12,22941	7,540242	70,30403	23,4794	40,33872	13,4719
150	0,8393	0,4581	14,0759	7,682795	107,2338	20,62833	61,5281	11,83603
180	0,8043	0,4669	13,48892	7,83038	95,49407	17,67663	54,79215	10,14242
240	0,6311	0,41	10,58418	6,87611	37,39933	36,76203	21,45881	21,09315

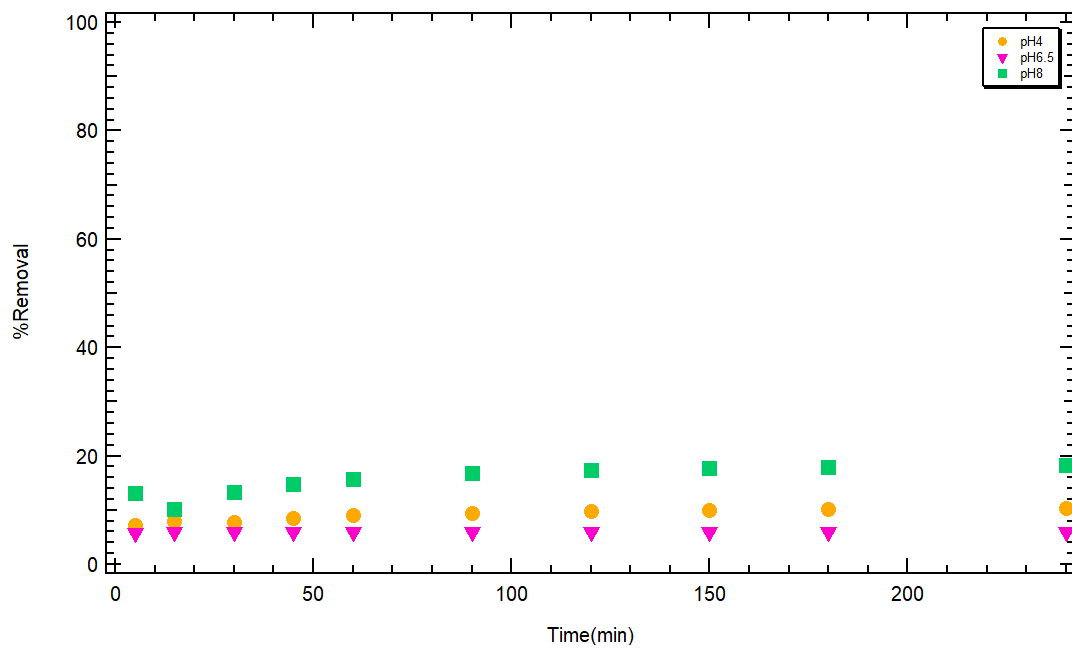
7.3.1.1 Διαγράμματα ποσοστών απομάκρυνσης Difenoconazole



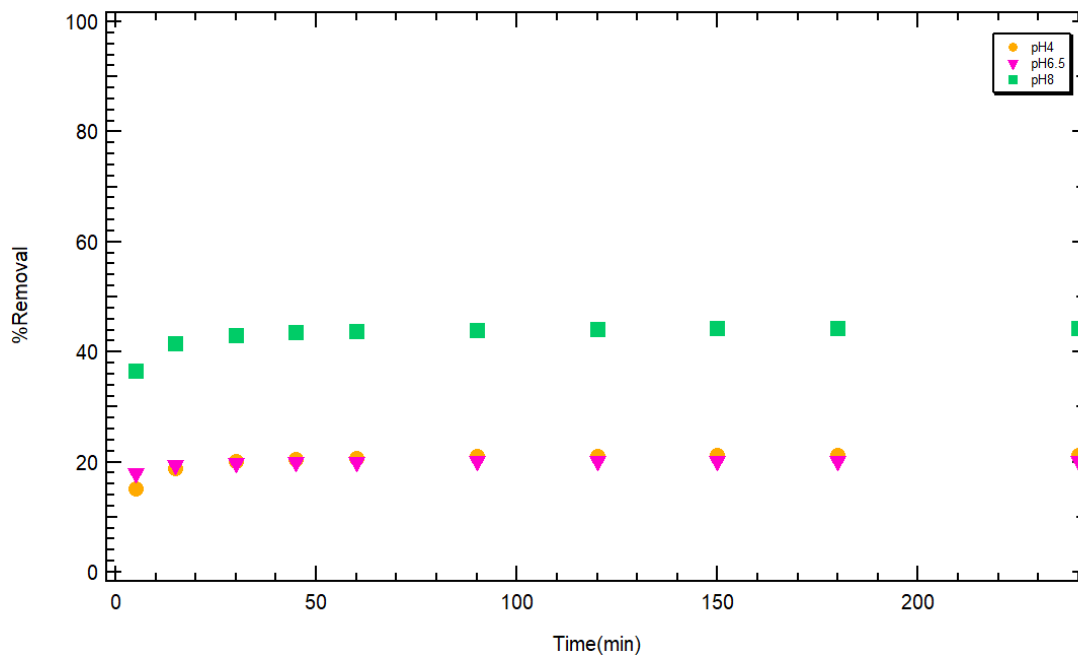
Σχήμα 6: %Ποσοστιαία απομάκρυνση *Difenoconazole* συναρτήσει του χρόνου για τα Στατικά Πειράματα A1, A2, A3, A4 για 15μL, 30μL, 60μL και 120μL.



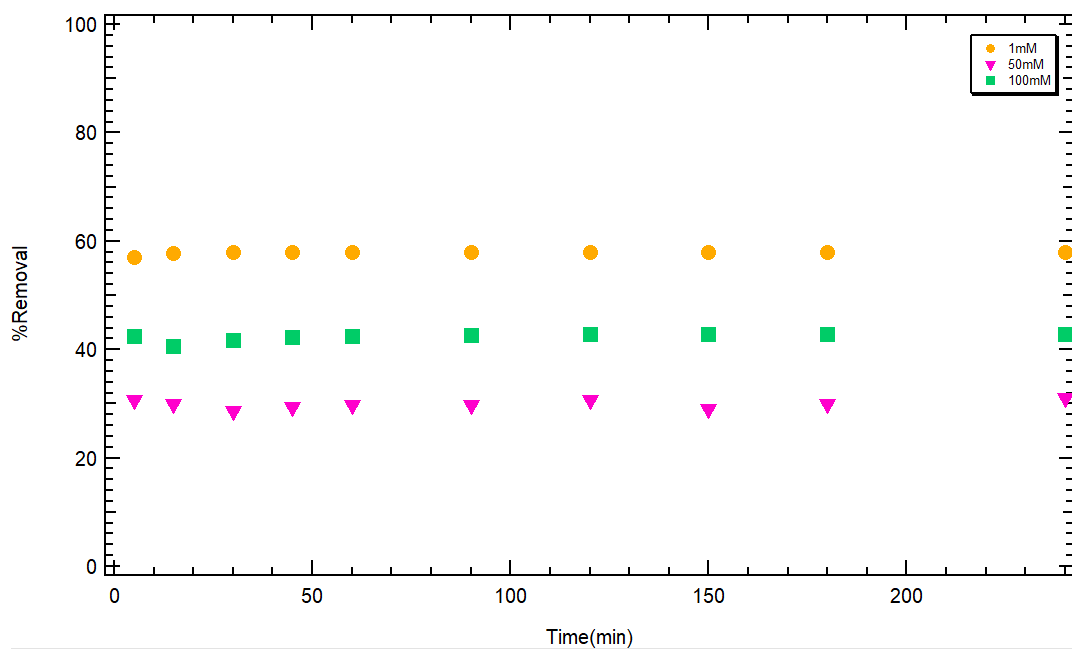
Σχήμα 7: %Ποσοστιαία απομάκρυνση *Difenoconazole* συναρτήσει του χρόνου για τα Δυναμικά Πειράματα A1, A2, A3, A4 για 15μL, 30μL, 60μL και 120μL.



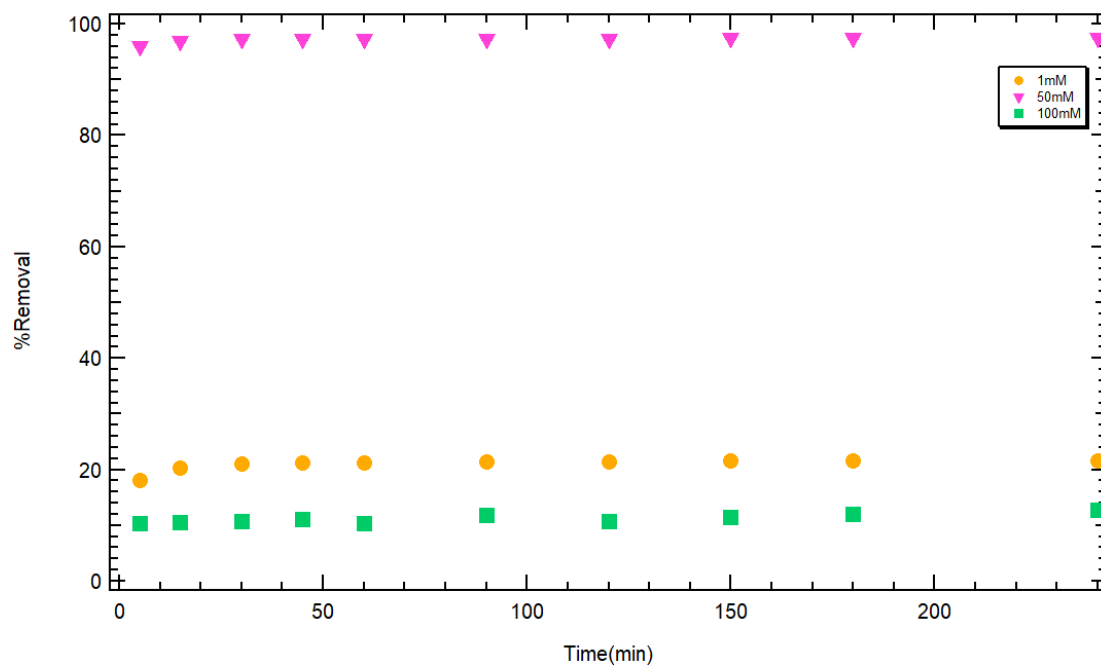
Σχήμα 8: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole 15μL συναρτήσει του χρόνου για Στατικά Πειράματα για A2, B1, B2 για pH 4, 6.5 και 8.



Σχήμα 9: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole 15μL συναρτήσει του χρόνου για Δυναμικά Πειράματα για A2, B1, B2 για pH 4, 6,5 και 8.



Σχήμα 10: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole συναρτήσει του χρόνου για τα Στατικά Πειράματα Γ1, Γ2 και Γ3 για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.



Σχήμα 11: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole συναρτήσει του χρόνου για τα Δυναμικά Πειράματα Γ1, Γ2 και Γ3 για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.

Τα παραπάνω διαγράμματα προέκυψαν με την τοποθέτηση των δεδομένων που αναγράφονται στους παραπάνω πίνακες στο ColloidFit και στην συνέχεια με την χρήση του Igor Pro και σχεδιάστηκαν τα δυναμικά και τα στατικά πειράματα διαλείποντος έργου.

Με βάση τα παραπάνω σχήματα φαίνεται πως η μεγαλύτερη απορρόφηση πραγματοποιήθηκε στα δυναμικά πειράματα ενώ στα στατικά ήταν μικρότερη, καθώς βρίσκονται σε ανάδευση όλη την διάρκεια. Εξαιτίας αυτής της συνεχής κίνησης των δυναμικών πειραμάτων πραγματοποιείται η ανακίνηση φυσαλίδων με αποτέλεσμα ο αριθμός των χώρων που δημιουργούνται για προσρόφηση του difeniconazole στο chitosan να είναι αρκετά μεγαλύτερος στα δυναμικά πειράματα από ότι στα στατικά τα οποία δεν ανακινούνται. Η επαφή των σωματιδίων ενισχύεται και μειώνεται η αντίσταση στην μεταφορά μάζας. Επομένως, στα στατικά πειράματα η απορρόφηση είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με τα δυναμικά.

Η μεγαλύτερη απομάκρυνση που σημειώθηκε ήταν 97,35% στο δυναμικό πείραμα Γ2. Το πείραμα αυτό περιείχε 0,015g chitosan, 15μL difeniconazole και 2,922g NaCl για IS=50mM σε 1L καθώς επίσης το pH ήταν 6,5. Το μικρότερο ποσοστό απορρόφησης που καταγράφηκε στα πειράματα αυτά ήταν 5,72% στο στατικό πείραμα Α1. Το πείραμα αυτό περιείχε 0,015g chitosan και 15μL difeniconazole καθώς επίσης το pH ήταν 6,5.

7.3.1.2 Διαγράμματα κινητικών καμπύλων προσρόφησης Difenoconazole

Πίνακας 15: Αποτελέσματα της μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων για κάθε πείραμα στατικό και δυναμικό της συγκέντρωσης του difenoconazole.

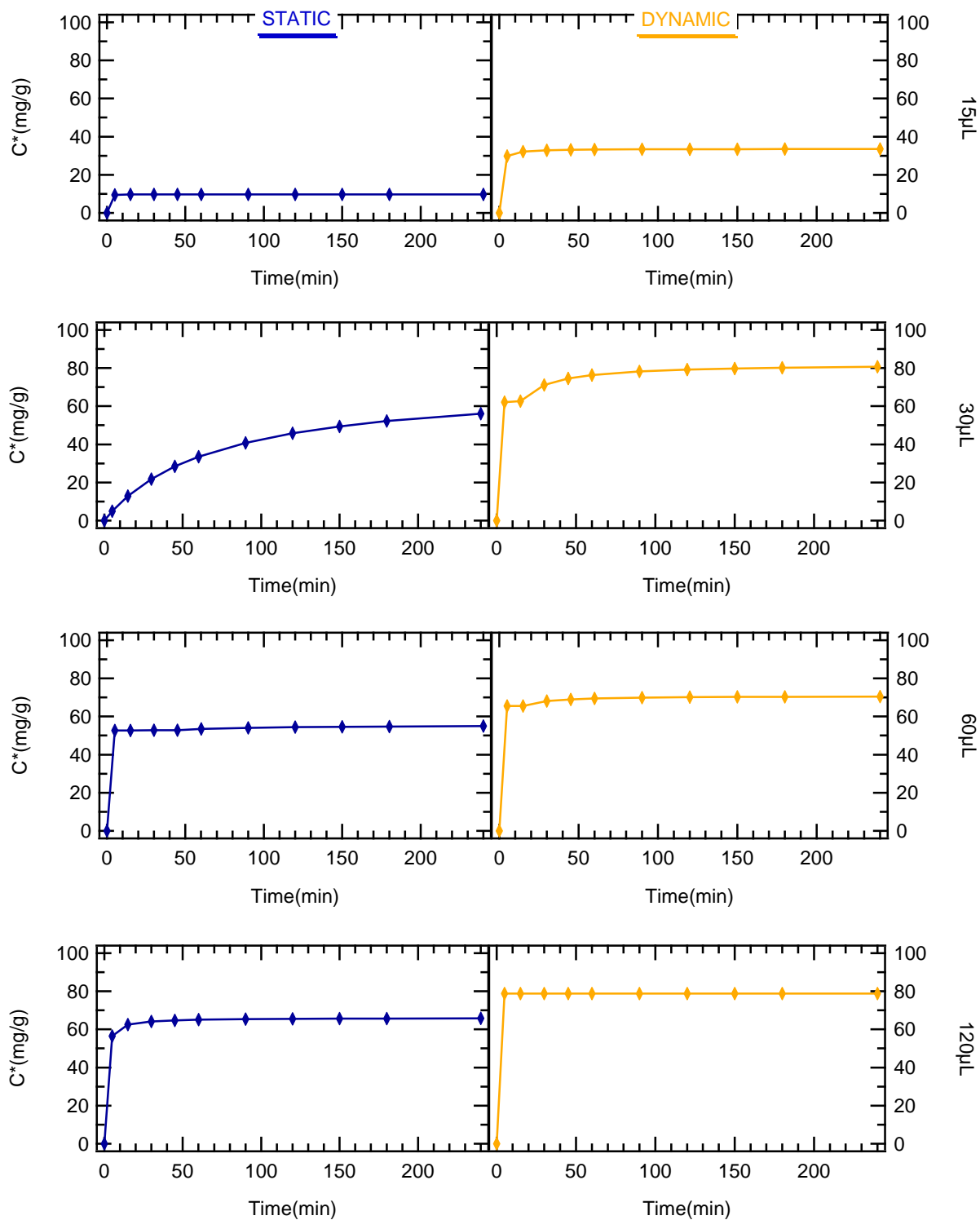
ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ	
Πείραμα	K_{p2}	C^*_{eq}	K_{p2}	C^*_{eq}
A1	$7,71 \times 10^{-1}$	9,74041	$4,67 \times 10^{-2}$	33,5858
A2	$5,15 \times 10^{-5}$	72,247	$6,46 \times 10^{-4}$	82,277
A3	$1,35 \times 10^{-3}$	55,437	$4,60 \times 10^{-4}$	70,8566
A4	$7,21 \times 10^{-4}$	65,973	2,59	78,8324

Πίνακας 16: Αποτελέσματα της μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων pH για κάθε πείραμα στατικό και δυναμικό του difenoconazole.

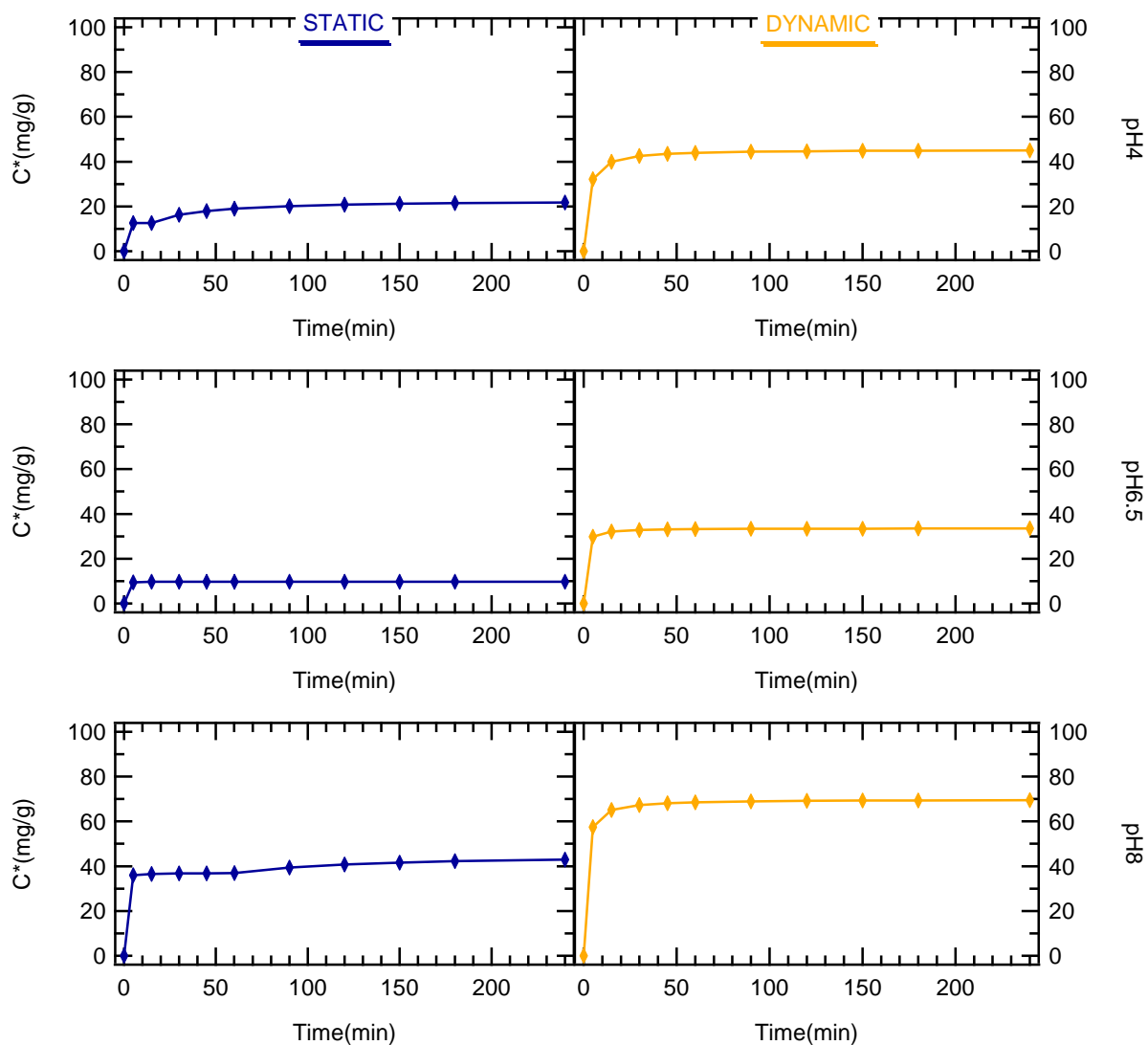
ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ	
Πείραμα	K_{p2}	C^*_{eq}	K_{p2}	C^*_{eq}
A1	$7,71 \times 10^{-1}$	9,740	$4,67 \times 10^{-2}$	33,586
B1	$3,55 \times 10^{-3}$	22,885	$1,07 \times 10^{-2}$	45,422
B2	$1,57 \times 10^{-3}$	45,507	$5,90 \times 10^{-3}$	69,796

Πίνακας 17: Αποτελέσματα της μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων ιοντικής ισχύς για κάθε πείραμα στατικό και δυναμικό του difenoconazole.

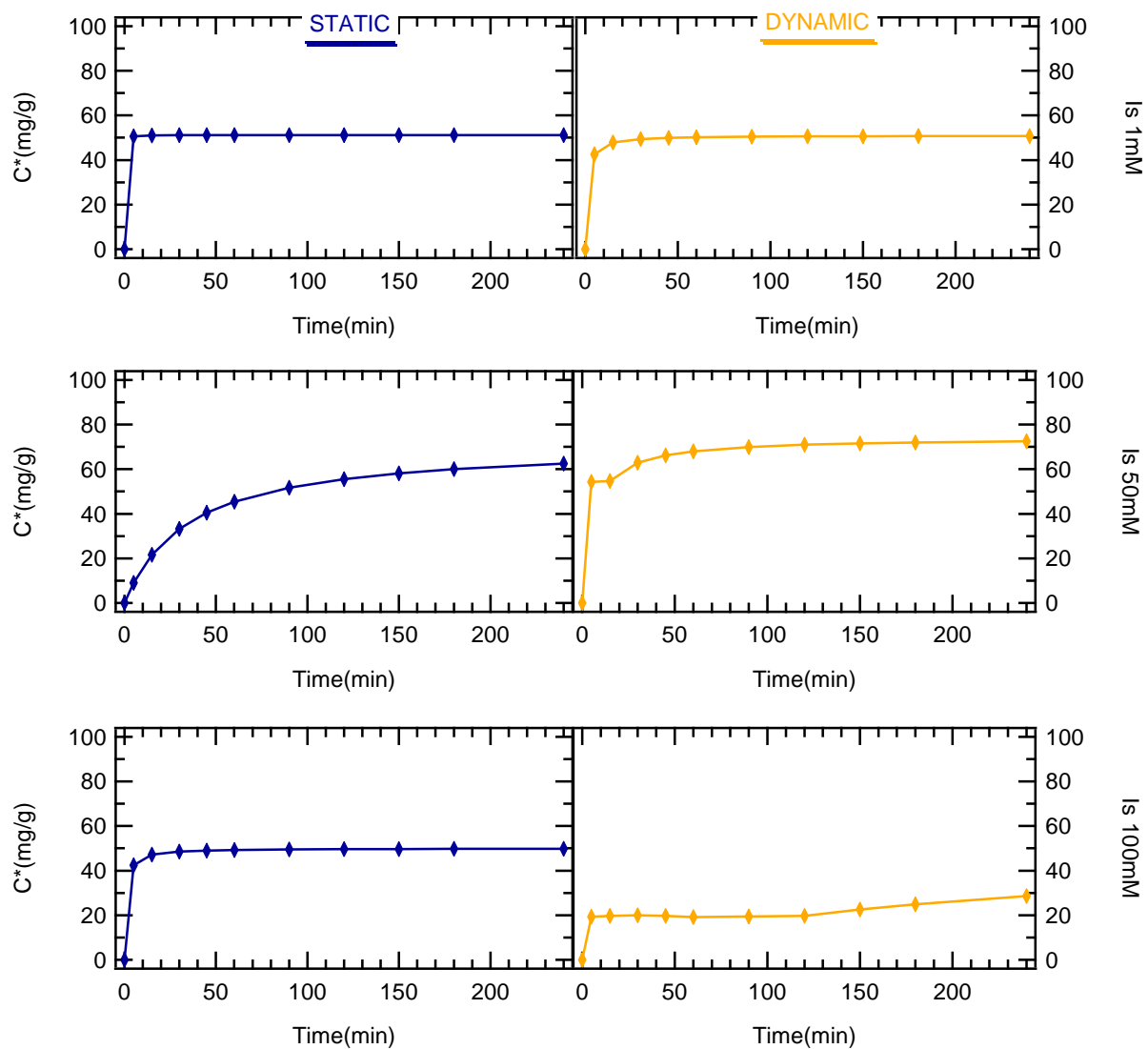
ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ	
Πείραμα	K_{p2}	C^*_{eq}	K_{p2}	C^*_{eq}
Γ1	$1,98 \times 10^{-2}$	51,216	$8,79 \times 10^{-3}$	51,008
Γ2	$1,79 \times 10^{-4}$	71,560	$4,23 \times 10^{-4}$	71,122
Γ3	$9,97 \times 10^{-3}$	49,999	$1,00 \times 10^{-4}$	51,594



Σχήμα 12: Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του difenococonazole για συγκεντρώσεις 15μL, 30μL, 60μL και 120μL για στατικά και δυναμικά πειράματα A1, A2, A3, A4.



Σχήμα 13: Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του *difenococonazole* για pH 4, 6,5, 8 για στατικά και δυναμικά πειράματα A1, B1, B2.



Σχήμα 14: Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του *difenicosopazole* για ιοντικές ισχύεις 1mM, 50mM και 100mM για στατικά και δυναμικά πειράματα Γ1, Γ2 και Γ3.

Όλα τα παραπάνω δεδομένα, πριν περάσουν στο Igor Pro ώστε να δημιουργηθούν τα διαγράμματα επεξεργάστηκαν στο λογισμικό ColloidFit και εξάχθηκαν από αυτό. Στα παραπάνω τρία σχήματα, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν προσομοιώθηκαν με βάση το κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης, το οποίο ακολουθεί τον παρακάτω τύπο [Plazinski et al., 2014].:

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

Στον παραπάνω τύπο, C^* αφορά την συγκέντρωση των προσροφούμενων στην στερεά φάση ρύπων (mg/g), C_{eq}^* πρόκειται για την συγκέντρωση που βρέθηκε από τη χρήση του ColloidFit και είναι η συγκέντρωση του ρύπου στην υδατική φάση σε ισορροπία (mg/L) και K_{p2} ο συντελεστής ρυθμού της αντίδρασης.

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει το συμπέρασμα πως η απορρόφηση που πραγματοποιείται είναι μεγαλύτερη στα περισσότερα δυναμικά πειράματα σε σχέση με τα στατικά.

Στο σχήμα 12 η μεγαλύτερη προσρόφηση που πραγματοποιείται είναι στο δυναμικό πείραμα A2, το οποίο περιλαμβάνει από 30μL difeniconazole, 0,015g chitosan και το pH είναι ρυθμισμένο στο 6,5 και η μέγιστη προσρόφηση είναι 80,6965. Η προσρόφηση στο πείραμα αυτό είναι αρκετά κοντά και με το πείραμα A4 όπου περιλαμβάνει 120μL difeniconazole.

Στο σχήμα 13 απεικονίζονται τα διαγράμματα των καμπυλών προσρόφησης με διαφορετικό pH. Η μεγαλύτερη απορρόφηση που πραγματοποιείται συμβαίνει στο πείραμα B2 όπου το pH είναι ρυθμισμένο στο 8 και περιλαμβάνει και στις τρεις περιπτώσεις 15μL difeniconazole. Η απορρόφηση φτάνει την τιμή 69,484. Επομένως όσο μεγαλύτερο είναι το pH τόσο μεγαλύτερη είναι και η απορρόφηση.

Στο σχήμα 14 φαίνεται πως η ιοντική ισχύ δεν έχει τόσο σημαντικό ρόλο στην απορρόφηση καθώς οι καμπύλες είναι παρόμοιες στα δυναμικά και στα στατικά πειράματα με μικρές αποκλίσεις. Η μεγαλύτερη απορρόφηση παρουσιάζεται στο διάγραμμα Γ2 στο δυναμικό πείραμα όπου η ιοντική ισχύ είναι 1s 50mM και περιλαμβάνει και στις τρεις περιπτώσεις 15μL difeniconazole. Η μεγαλύτερη τιμή απορρόφησης φτάνει στο 72,47792.

Τέλος, με βάση τα παραπάνω διαγράμματα η μεγαλύτερη απορρόφηση που πραγματοποιείται είναι αυτή στο πείραμα A2 ενώ είναι αρκετά κοντά και η απορρόφηση στο A4.

7.3.2 Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων αλληλεπίδρασης Chitosan με Difenoconazole με χαλαζιακή άμμο

Από την δεύτερη διαδικασία προκύπτουν οι παρακάτω πίνακες για το κάθε πείραμα με την χρήση σωλήνων Vials, πειράματα με χαλαζιακή άμμο:

Πίνακας 18: Αποτελέσματα πειράματος Α5 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 30μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	0,6194	0,4151	10,38796	6,961642	0,003129	0,003153	19,65614	19,81068
15	0,674525	0,3802	11,31246	6,376334	0,004824	0,004227	30,30523	26,55269
30	0,65	0,3196	10,90115	5,360012	0,00407	0,00609	25,56747	38,25944
45	0,64715	0,2423	10,85335	4,063613	0,003982	0,008467	25,0169	53,19231
60	0,546175	0,2362	9,159901	3,96131	0,000877	0,008655	5,51048	54,37071
90	0,343225	0,3287	5,756226	5,512628	0,005364	0,00581	33,69555	36,5015
120	0,60575	0,1979	10,15903	3,318981	0,002709	0,009833	17,01922	61,76954
150	0,5428	0,22665	9,103299	3,801147	0,000773	0,008948	4,858495	56,21559
180	0,6208	0,26815	10,41144	4,497144	0,003172	0,007672	19,92659	48,19859
240	0,4802	0,2009	8,053434	3,369294	0,001152	0,00974	7,234618	61,18999

Πίνακας 19: Αποτελέσματα πειράματος Α6 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	0,22045	0,2557	3,697167	4,288345	0,001205	0,000121	15,09725	1,521279
15	0,2311	0,25405	3,875778	4,260673	0,000878	0,000172	10,99557	2,156749
30	0,22725	0,18905	3,81121	3,170558	0,000996	0,002171	12,47834	27,19045
45	0,22805	0,18555	3,824627	3,111859	0,000972	0,002279	12,17023	28,53842
60	0,22395	0,1336	3,755865	2,240606	0,001098	0,003876	13,74928	48,54612
90	0,23405	0,10335	3,925253	1,733283	0,000787	0,004806	9,859426	60,19642
120	0,216	0,10235	3,622536	1,716512	0,001342	0,004837	16,81109	60,58155
150	0,2364	0,20765	3,964664	3,482498	0,000715	0,001599	8,954362	20,02696
180	0,2358	0,09795	3,954602	1,642719	0,000733	0,004972	9,185442	62,27614
240	0,21315	0,08445	3,574739	1,416311	0,00143	0,005388	17,90872	67,47545

Πίνακας 20: Αποτελέσματα πειράματος A7 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 60μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	0,7556	1,2758	12,67217	21,39644	0,016724	0,000727	41,85232	1,820001
15	0,7556	1,1577	12,67217	19,41579	0,016724	0,004359	41,85232	10,90846
30	0,7102	1,2446	11,91076	20,87319	0,01812	0,001687	45,34611	4,221017
45	0,8216	1,1648	13,77905	19,53486	0,014694	0,004141	36,77325	10,36208
60	0,8168	0,9799	13,69855	16,4339	0,014842	0,009826	37,14264	24,59117
90	0,7854	1,2043	13,17194	20,19732	0,015807	0,002926	39,55904	7,322329
120	0,671	0,8137	11,25334	13,64656	0,019325	0,014937	48,36277	37,3812
150	0,65	0,1747	10,90115	2,929894	0,019971	0,034587	49,97884	86,55585
180	0,6638	0,1421	11,13259	2,383159	0,019547	0,035589	48,91685	89,0646
240	0,5706	0,0792	9,569533	1,328263	0,022413	0,037524	56,08911	93,90511

Πίνακας 21: Αποτελέσματα πειράματος A8 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 120μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	1,5112	2,5516	25,34434	42,79288	0,033448	0,001455	41,85232	1,820001
15	1,5112	2,3154	25,34434	38,83157	0,033448	0,008718	41,85232	10,90846
30	1,4204	2,4892	23,82153	41,74637	0,03624	0,003373	45,34611	4,221017
45	1,6432	2,3296	27,55811	39,06972	0,029389	0,008281	36,77325	10,36208
60	1,6336	1,9598	27,39711	32,86781	0,029684	0,019653	37,14264	24,59117
90	1,5708	2,4086	26,34389	40,39463	0,031615	0,005852	39,55904	7,322329
120	1,342	1,6274	22,50668	27,29313	0,038651	0,029874	48,36277	37,3812
150	1,3	0,3494	21,8023	5,859787	0,039942	0,069174	49,97884	86,55585
180	1,3276	0,2842	22,26518	4,766318	0,039094	0,071179	48,91685	89,0646
240	1,1412	0,1584	19,13907	2,656526	0,044825	0,075047	56,08911	93,90511

Πίνακας 22: Αποτελέσματα πειράματος Β3 με pH=4, ,.015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	0,4294	0,43435	7,201467	7,284484	0,000335	0,000183	2,475585	1,351351
15	0,3655	0,3629	6,129801	6,086196	0,0023	0,00238	16,98842	17,57892
30	0,3147	0,3469	5,277834	5,81786	0,003862	0,002872	28,526	21,21281
45	0,2896	0,3434	4,856882	5,759161	0,004634	0,00298	34,22666	22,00772
60	0,3324	0,3713	5,57468	6,227072	0,003318	0,002122	24,50602	15,67113
90	0,3219	0,2851	5,398585	4,781412	0,003641	0,004773	26,89076	35,24869
120	0,3135	0,3094	5,257709	5,188947	0,003899	0,004025	28,79855	29,72973
150	0,3142	0,3347	5,269448	5,613254	0,003878	0,003247	28,63956	23,98365
180	0,3092	0,2925	5,185593	4,905518	0,004031	0,004545	29,77515	33,56802
240	0,3303	0,3103	5,539461	5,204041	0,003383	0,003998	24,98297	29,52532

Πίνακας 23: Αποτελέσματα πειράματος Β4 με pH=8, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	0,4423	0,4563	7,417813	7,652607	0,000829	0,000398	5,743207	2,759723
15	0,4582	0,4279	7,684472	7,176311	0,00034	0,001272	2,354822	8,8119339
30	0,3609	0,3292	6,052654	5,521013	0,003332	0,004307	23,09004	29,845498
45	0,3588	0,3378	6,017435	5,665244	0,003396	0,004042	23,53756	28,012786
60	0,3898	0,3201	6,537336	5,368397	0,002443	0,004586	16,93127	31,784763
90	0,36	0,3129	6,03756	5,247646	0,00336	0,004808	23,28183	33,319126
120	0,3395	0,289	5,693755	4,846819	0,00399	0,005543	27,65051	38,41236
150	0,3255	0,233	5,458961	3,907643	0,00442	0,007265	30,63399	50,346297
180	0,4488	0,2473	7,526825	4,147468	0,000629	0,006825	4,358018	47,298881
240	0,4606	0,2436	7,724723	4,085416	0,000266	0,006939	1,843367	48,087373

Πίνακας 24: Αποτελέσματα πειράματος Γ4 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 0,05844g NaCl για IS=1mM σε 1L, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	0,3389	0,2972	5,683692	4,984341	0,003169	0,004451	23,31712	32,75257
15	0,3215	0,2634	5,391877	4,417481	0,003704	0,005491	27,25421	40,4005
30	0,3692	0,2993	6,191853	5,01956	0,002237	0,004387	16,46114	32,27741
45	0,356	0,2312	5,970476	3,877455	0,002643	0,006481	19,4479	47,68639
60	0,3603	0,2258	6,042591	3,786892	0,002511	0,006647	18,47494	48,90825
90	0,3726	0,1795	6,248875	3,010395	0,002133	0,008071	15,69182	59,38455
120	0,3535	0,1871	5,928549	3,137854	0,00272	0,007837	20,01358	57,66489
150	0,3587	0,2654	6,015758	4,451023	0,00256	0,005429	18,83697	39,94796
180	0,4268	0,1845	7,157863	3,09425	0,000466	0,007917	3,42799	58,2532
240	0,4302	0,1632	7,214884	2,737027	0,000361	0,008572	2,658672	63,07275

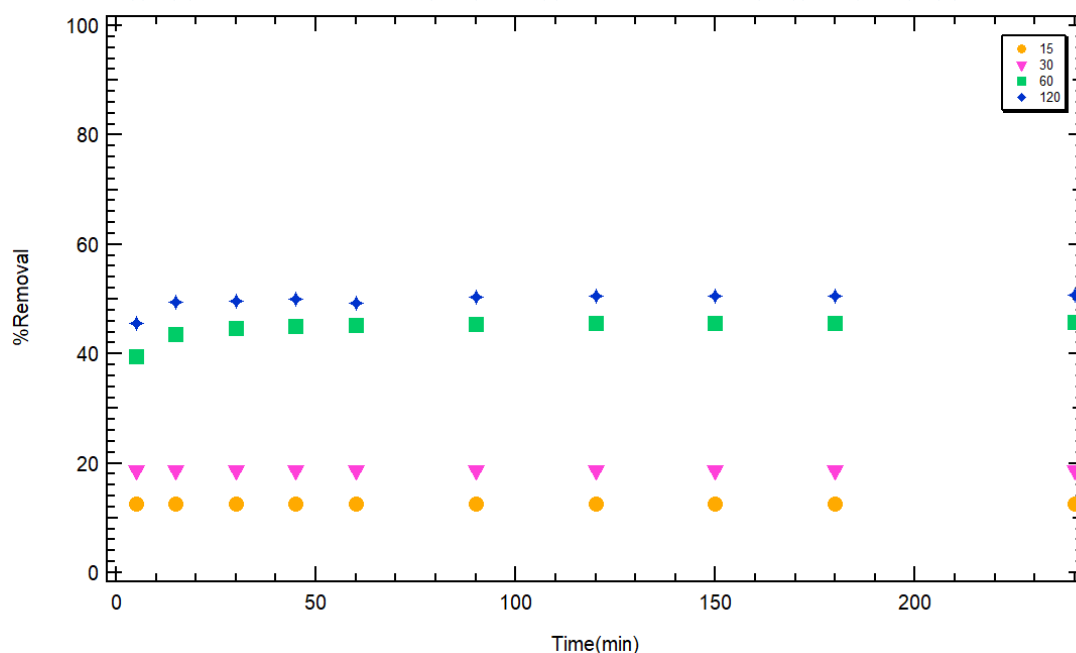
Πίνακας 25: Αποτελέσματα πειράματος Γ5 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 2,922g NaCl για IS=50mM σε 1L, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	0,3188	0,2477	5,346595	4,154177	0,003375	0,005561	25,60961	42,20044
15	0,3111	0,2288	5,217458	3,837205	0,003612	0,006142	27,40637	46,61066
30	0,3162	0,2247	5,30299	3,768444	0,003455	0,006269	26,21631	47,56738
45	0,2972	0,2235	4,984341	3,748319	0,004039	0,006305	30,64987	47,84739
60	0,3318	0,2286	5,564618	3,833851	0,002975	0,006149	22,57613	46,65733
90	0,3285	0,265	5,509274	4,444315	0,003077	0,005029	23,34617	38,16357
120	0,3133	0,2466	5,254354	4,135729	0,003544	0,005595	26,89301	42,45712
150	0,312	0,218	5,232552	3,656078	0,003584	0,006475	27,19636	49,13079
180	0,3234	0,2219	5,423741	3,721485	0,003233	0,006355	24,53623	48,22074
240	0,3163	0,2165	5,304667	3,630922	0,003452	0,006521	26,19298	49,48081

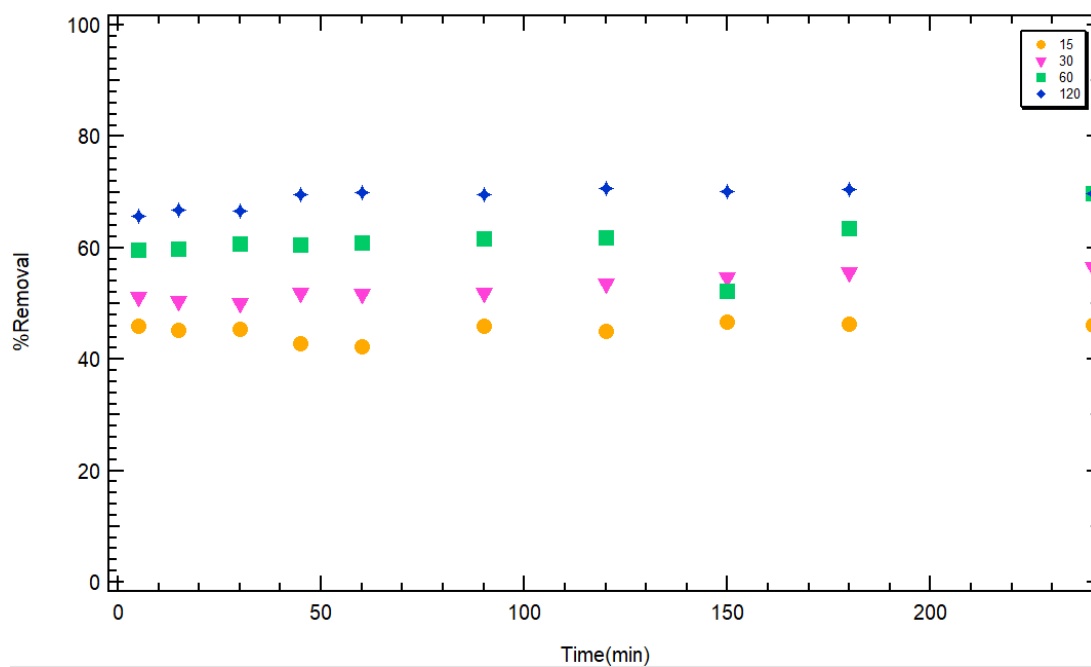
Πίνακας 26: Αποτελέσματα πειράματος Γ6 με pH=6,5, 0,015g Chitosan σε 300mL νερό, 15μL Difenoconazole σε 300mL νερό, 5,844g NaCl για IS=100mM σε 1L, 14g χαλαζιακή άμμο, καθώς επίσης στον κάθε σωλήνα Vials προστίθεται 7mL Chitosan και 7mL Difenoconazole.

time	STATIC abs	DYNAMIC	C (mg/l) static	C (mg/l) dynamic	C* (mg/g) static	C* (mg/g) dynamic	%απομάκρυνση static	%απομάκρυνση dynamic
5	0,4652	0,3616	7,801869	6,064394	0,002148	0,005334	13,05485	32,41753
15	0,4441	0,3676	7,448001	6,16502	0,002797	0,005149	16,99841	31,29614
30	0,4922	0,4083	8,254686	6,847599	0,001318	0,003898	8,008597	23,68937
45	0,4662	0,4149	7,81864	6,958288	0,002117	0,003695	12,86796	22,45585
60	0,4413	0,3855	7,401042	6,465221	0,002883	0,004599	17,52173	27,95066
90	0,4582	0,482	7,684472	8,083622	0,002363	0,001631	14,36314	9,914961
120	0,4441	0,3613	7,448001	6,059362	0,002797	0,005343	16,99841	32,4736
150	0,4302	0,3765	7,214884	6,314282	0,003224	0,004876	19,5963	29,63274
180	0,4227	0,361	7,089102	6,054331	0,003455	0,005352	20,99804	32,52967
240	0,4176	0,3591	7,00357	6,022466	0,003612	0,005411	21,95122	32,88478

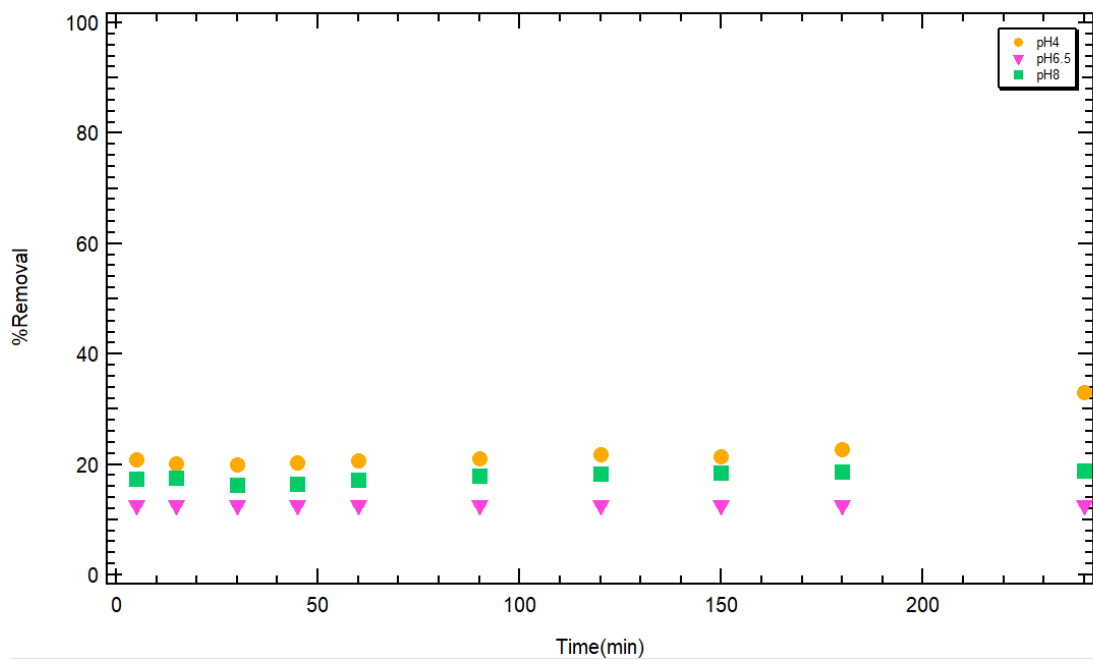
7.3.2.1 Διαγράμματα ποσοστών απομάκρυνσης Difenoconazole με χαλαζιακή άμμο



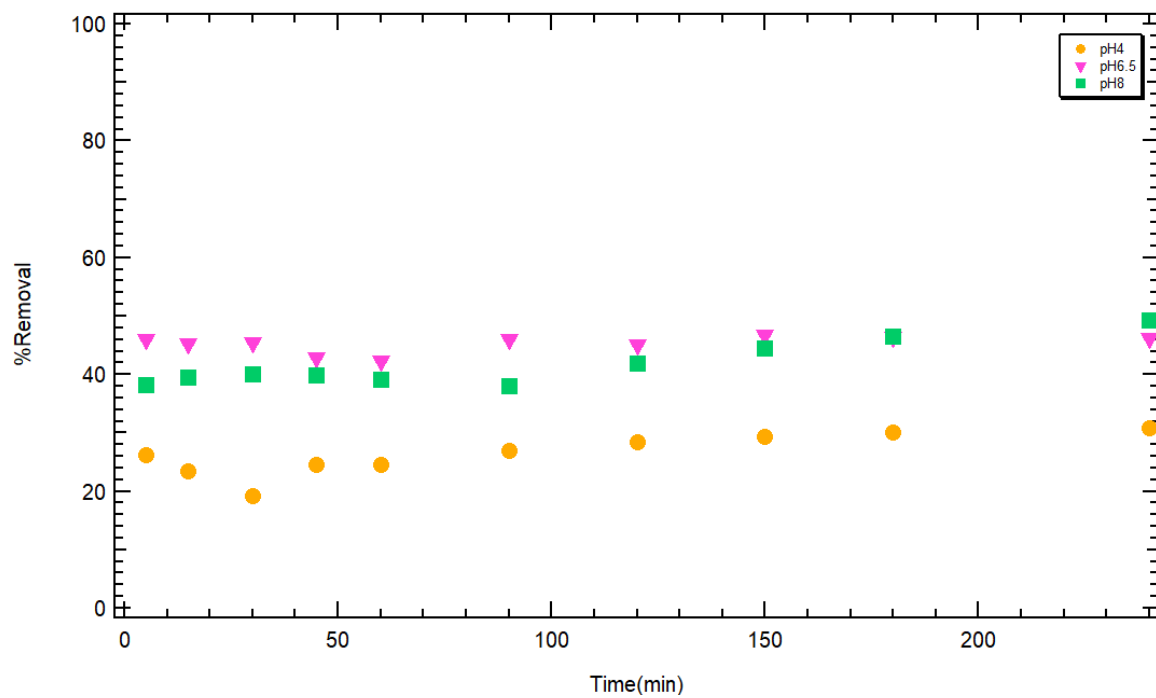
Σχήμα 15: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole συναρτήσει του χρόνου για τα Στατικά Πειράματα A5, A6, A7, A8 για 15μL, 30μL, 60μL και 120μL και χαλαζιακή άμμο 14g.



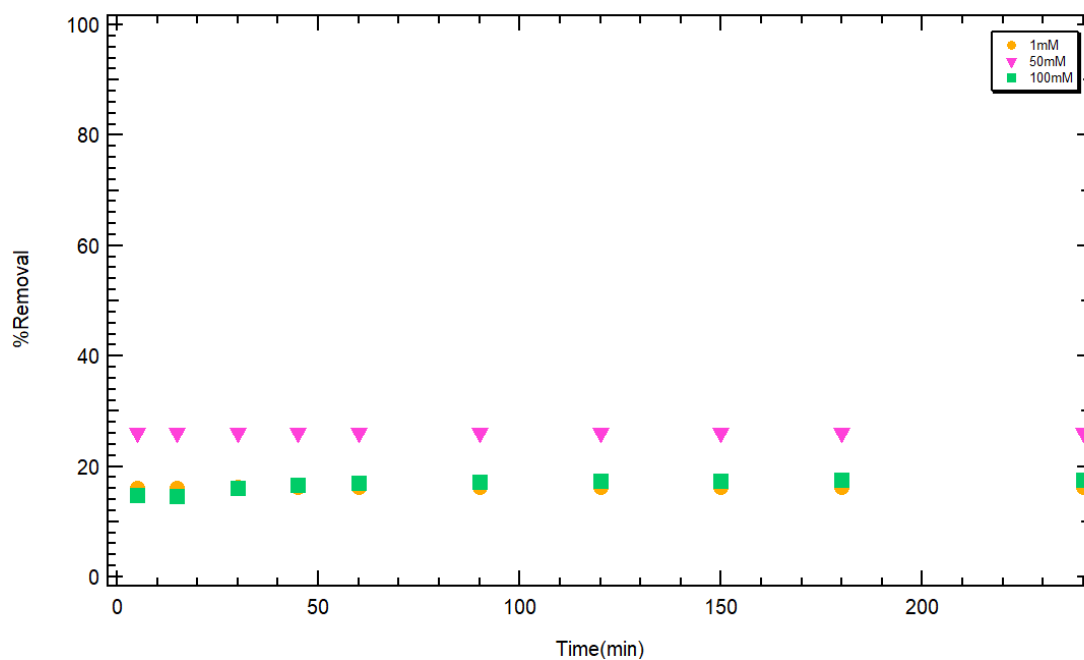
Σχήμα 16: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole συναρτήσει του χρόνου για τα Δυναμικά Πειράματα A5, A6, A7, A8 για 15μL, 30μL, 60μL και 120μL και χαλαζιακή άμμο 14g.



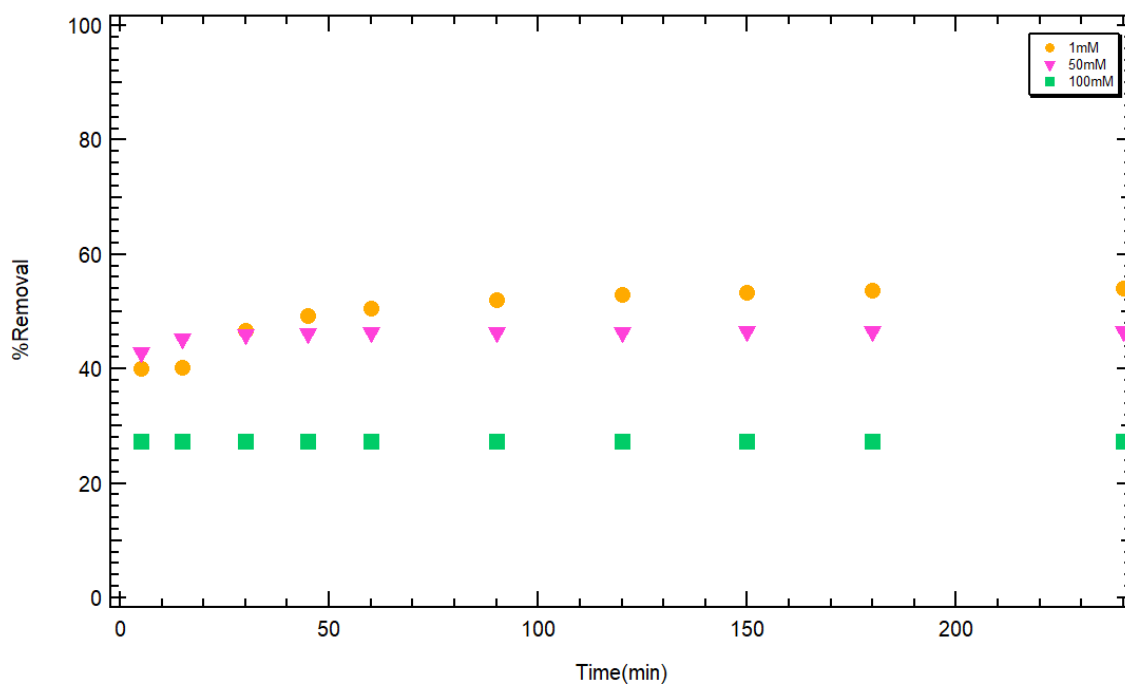
Σχήμα 17: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole 15μL συναρτήσει του χρόνου για Στατικά Πειράματα για A6, B3, B4 για pH 4, 6,5 και 8 και χαλαζιακή άμμο 14g.



Σχήμα 18: %Ποσοστιαία απομάκρυνση Difenoconazole 15μL συναρτήσει του χρόνου για Δυναμικά Πειράματα για A6, B3, B4 για pH 4, 6,5 και 8 και χαλαζιακή άμμο 14g.



Σχήμα 19: %Ποσοστιαία απομάκρυνση *Difenoconazole* συναρτήσει του χρόνου για τα Στατικά Πειράματα Γ4, Γ5 και Γ6 για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM και χαλαζιακή άμμο 14g.



Σχήμα 20: %Ποσοστιαία απομάκρυνση *Difenoconazole* συναρτήσει του χρόνου για τα Δυναμικά Πειράματα Γ4, Γ5 και Γ6 για ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM και χαλαζιακή άμμο 14g.

Τα παραπάνω διαγράμματα προέκυψαν με την τοποθέτηση των δεδομένων που αναγράφονται στους παραπάνω πίνακες στο ColloidFit και στην συνέχεια με την χρήση του Igor Pro και σχεδιάστηκαν τα δυναμικά και τα στατικά πειράματα διαλείποντος έργου.

Με βάση τα παραπάνω σχήματα στα οποία προστέθηκε χαλαζιακή άμμος φαίνεται πως τα μεγαλύτερα ποσοστά απορρόφησης πραγματοποιούνται στα δυναμικά πειράματα σε σχέση με τα στατικά όπως έγινε και στα προηγούμενα πειράματα όπου δεν χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος, καθώς βρίσκονται σε ανάδευση όλη την διάρκεια. Εξαιτίας αυτής της συνεχής κίνησης των δυναμικών πειραμάτων πραγματοποιείται η ανακίνηση φσαλίδων με αποτέλεσμα ο αριθμός των χωρών που δημιουργούνται για προσρόφηση του difeniconazole στο chitosan να είναι αρκετά μεγαλύτερος στα δυναμικά πειράματα από ότι στα στατικά τα οποία δεν ανακινούνται. Η επαφή των σωματιδίων ενισχύεται και μειώνεται η αντίσταση στην μεταφορά μάζας. Επομένως, και εδώ στα στατικά πειράματα η απορρόφηση είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με τα δυναμικά.

Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης στα πειράματα με προσθήκη χαλαζιακής άμμου ήταν 70,74% στο δυναμικό πείραμα A8. Το πείραμα αυτό περιείχε 0,015g chitosan, 120μL difeniconazole και 14g χαλαζιακής άμμου καθώς επίσης το pH ήταν 6,5. Το μικρότερο ποσοστό απορρόφησης που καταγράφηκε στα παραπάνω πειράματα αυτά ήταν 12,46% στο στατικό πείραμα A5. Το πείραμα αυτό περιείχε 0,015g chitosan, 15μL difeniconazole και 14g χαλαζιακής άμμου καθώς επίσης το pH ήταν 6,5.

Σε σύγκριση με όλα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν φαίνεται πως η απορρόφηση είναι μεγαλύτερη στο πείραμα Γ2 καθώς αγγίζει σχεδόν το μέγιστο 100% ενώ η μικρότερη απορρόφηση καταγράφεται στο πείραμα A1 και είναι αρκετά μικρή, σχεδόν δεν υπάρχει.

7.3.2.2 Διαγράμματα κινητικών καμπύλων προσρόφησης Difenoconazole με την παρουσία χαλαζιακής άμμου

Πίνακας 27: Αποτελέσματα της μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων για κάθε πείραμα στατικό και δυναμικό της συγκέντρωσης του difenoconazole με χρήση χαλαζιακής άμμου.

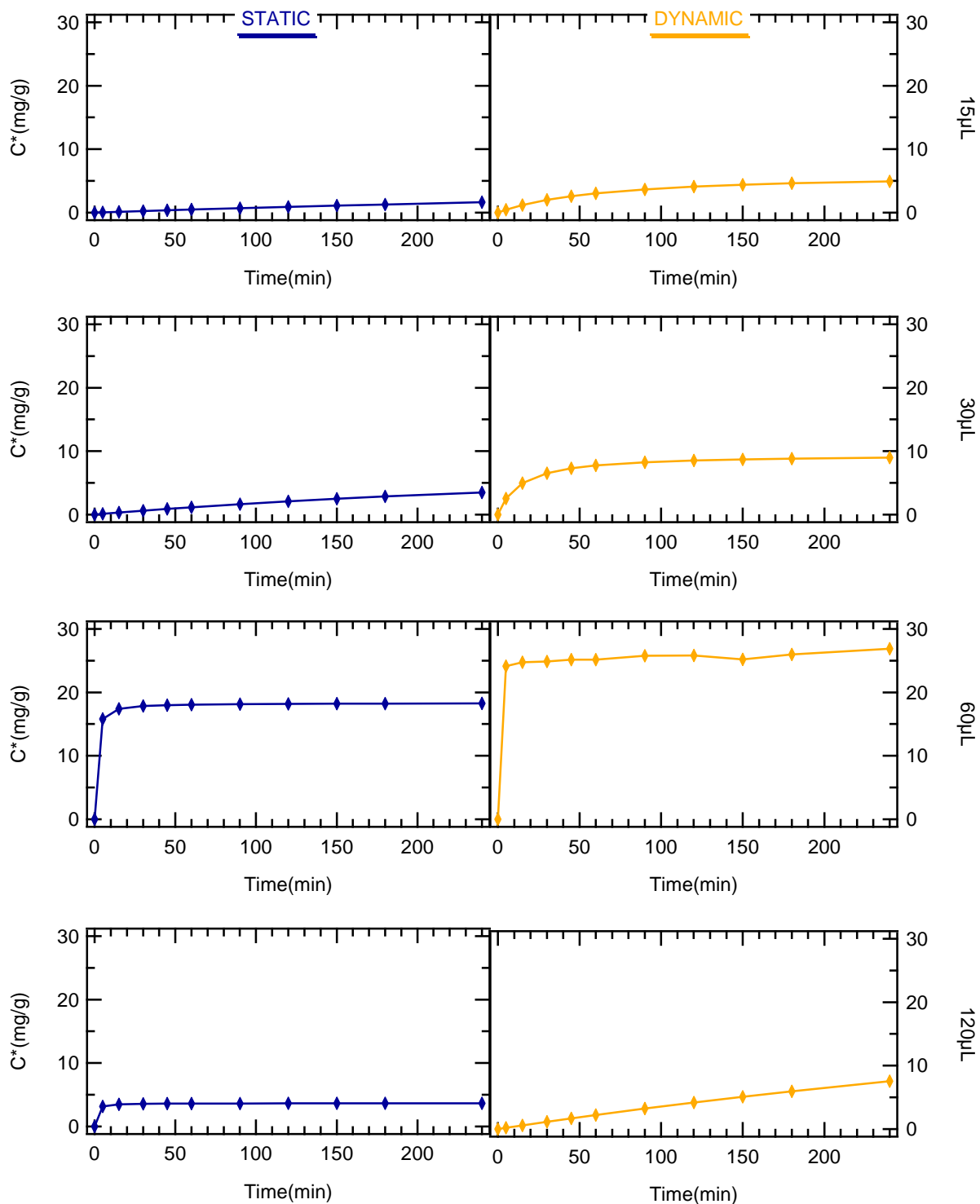
ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ	
Πείραμα	K_{p2}	C^*_{eq}	K_{p2}	C^*_{eq}
A5	$1,29 \times 10^{-1}$	$8,12 \times 10^{-3}$	2,494	$6,26 \times 10^{-3}$
A6	$1,95 \times 10^{-1}$	$1,06 \times 10^{-2}$	7,753	$9,50 \times 10^{-3}$
A7	69,304	$1,83 \times 10^{-2}$	$2,31 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-1}$
A8	34,592	$3,66 \times 10^{-2}$	$2,76 \times 10^{-3}$	$3,77 \times 10^{-1}$

Πίνακας 28: Αποτελέσματα της μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων pH για κάθε πείραμα στατικό και δυναμικό του difenoconazole με χρήση χαλαζιακής άμμου.

ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ	
Πείραμα	K_{p2}	C^*_{eq}	K_{p2}	C^*_{eq}
A5	$1,29 \times 10^{-1}$	$8,12 \times 10^{-3}$	2,494	$6,26 \times 10^{-3}$
B3	21,334	$4,26 \times 10^{-3}$	9,678	$4,58 \times 10^{-3}$
B4	42,325	$2,82 \times 10^{-3}$	2,235	$8,65 \times 10^{-3}$

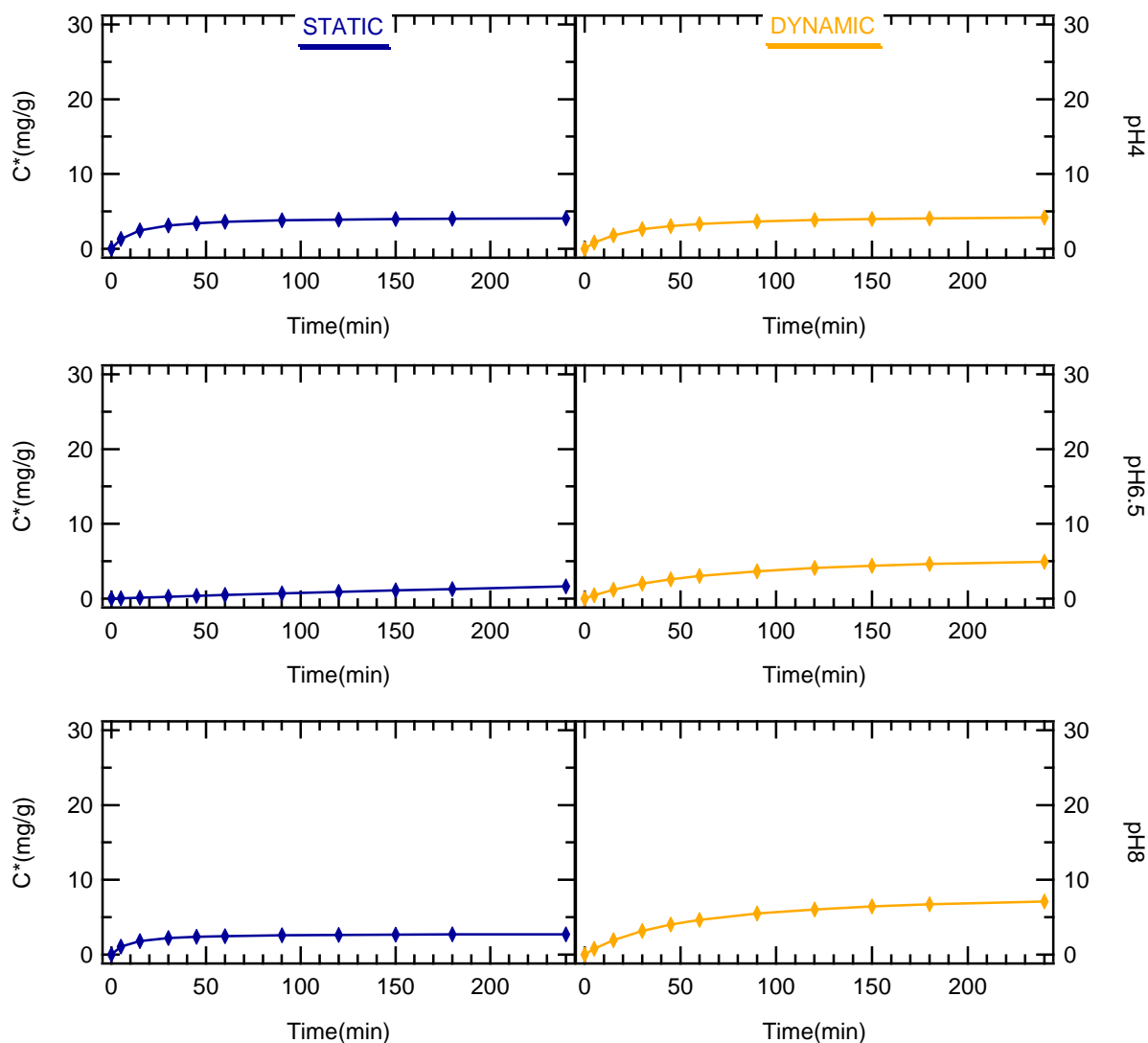
Πίνακας 29: Αποτελέσματα της μοντελοποίησης κινητικής ψευδό-δεύτερης τάξης των πειραματικών δεδομένων ιοντικής ισχύς για κάθε πείραμα στατικό και δυναμικό του difenoconazole με χρήση χαλαζιακής άμμου.

ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ			ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΠΕΙΡΑΜΑ	
Πείραμα	K_{p2}	C^*_{eq}	K_{p2}	C^*_{eq}
Γ4	100	$2,47 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-1}$	$7,53 \times 10^{-3}$
Γ5	100	$3,71 \times 10^{-3}$	100	$6,35 \times 10^{-3}$
Γ6	100	$2,94 \times 10^{-3}$	100	$2,93 \times 10^{-3}$



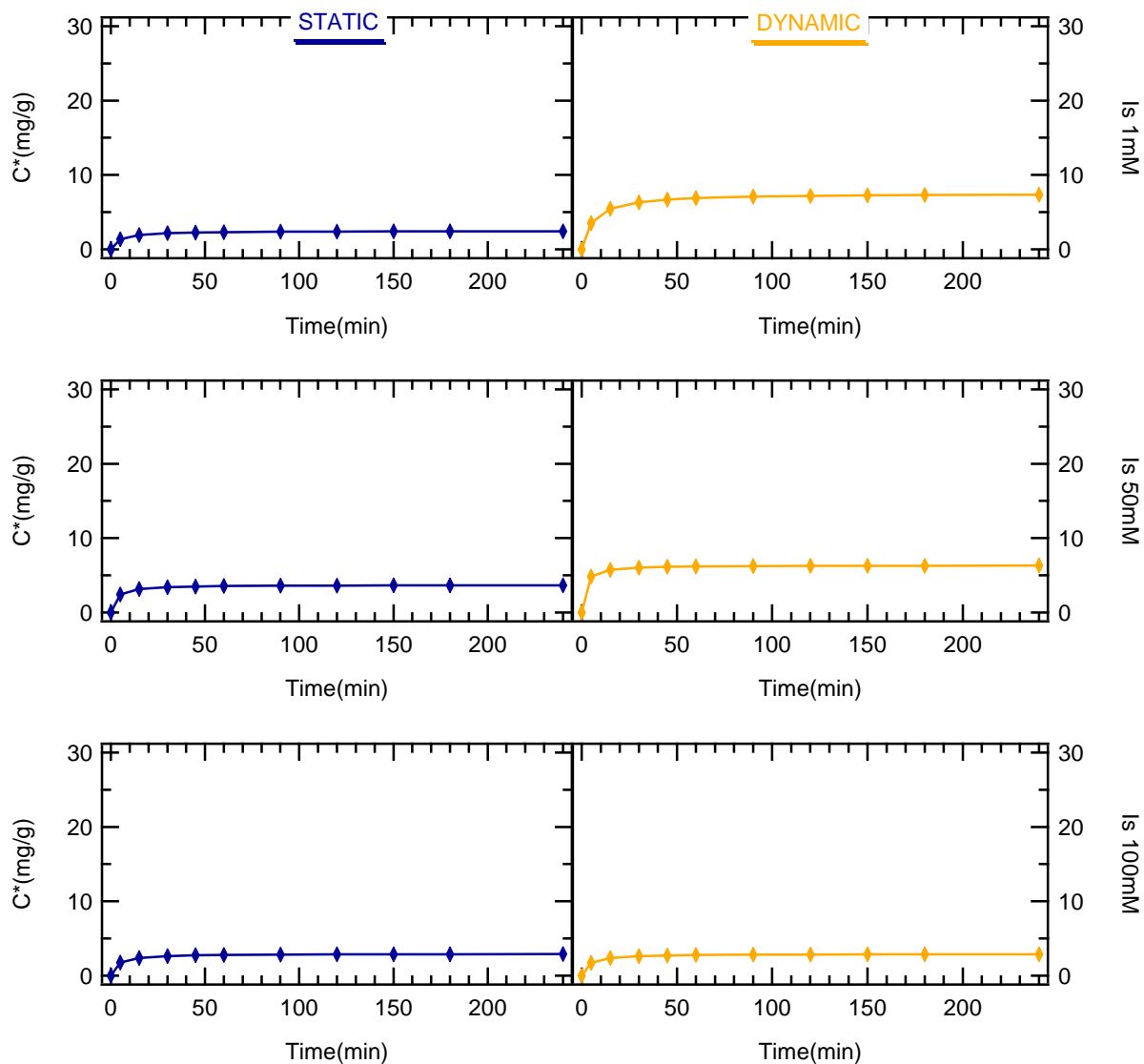
Σχήμα 21: Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του *difenicosanazole* για συγκεντρώσεις 15μL, 30μL, 60μL και 120μL με χρήση χαλαζακής άμμου για στατικά και δυναμικά πειράματα A5, A6, A7, A8.

Τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα για στατικά και δυναμικά πειράματα πολλαπλασιάστηκαν με 10^3 καθώς ήταν αρκετά μικρή η προσρόφηση που πραγματοποιήθηκε ενώ επίσης για 120μL πολλαπλασιάστηκαν με 10^2 .



Σχήμα 22: Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του *difenocanazole* για pH 4, 6.5, 8 με χρήση χαλαζιακής άμμου για στατικά και δυναμικά πειράματα A5, B3, B4.

Τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα για στατικά και δυναμικά πειράματα πολλαπλασιάστηκαν με 10^3 καθώς και σε αυτή την περίπτωση ήταν αρκετά μικρή η προσρόφηση που πραγματοποιήθηκε.



Σχήμα 23: Κινητικές καμπύλες προσρόφησης ψευδό-δεύτερης τάξης του *difenocsozole* για ιοντικές ισχύεις 1mM, 50mM και 100mM με χρήση χαλαζιακής άμμου για στατικά και δυναμικά πειράματα Γ4, Γ5 και Γ6.

Τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα για στατικά και δυναμικά πειράματα πολλαπλασιάστηκαν με 10^3 καθώς και σε αυτή την περίπτωση ήταν αρκετά μικρή η προσρόφηση που πραγματοποιήθηκε.

Ομοίως με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χωρίς χαλαζιακή άμμο, όλα τα παραπάνω δεδομένα, πριν περάσουν στο Igor Pro ώστε να δημιουργηθούν τα διαγράμματα επεξεργάστηκαν στο λογισμικό ColloidFit και εξάχθηκαν από αυτό. Στα παραπάνω τρία σχήματα, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως όπως και στα άλλα, τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν προσομοιώθηκαν με βάση το κινητικό μοντέλο προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης, το οποίο ακολουθεί τον παρακάτω τύπο [Plazinski et al., 2014]:

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

Στον παραπάνω τύπο, C^* αφορά την συγκέντρωση των προσροφούμενων στην στερεά φάση ρύπων (mg/g), C_{eq} πρόκειται για την συγκέντρωση που βρέθηκε από τη χρήση του ColloidFit και είναι η συγκέντρωση του ρύπου στην υδατική φάση σε ισορροπία (mg/L) και K_{p2} ο συντελεστής ρυθμού της αντίδρασης.

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνουμε ότι η απορρόφηση που πραγματοποιείται και σε αυτήν την περίπτωση με την χρήση χαλαζιακής άμμου, είναι μεγαλύτερη στα περισσότερα δυναμικά πειράματα σε σχέση με τα στατικά.

Στο σχήμα 21 η μεγαλύτερη προσρόφηση που πραγματοποιείται είναι στο δυναμικό πείραμα A8, το οποίο περιλαμβάνει από 120μL difeniconazole, 0,015g chitosan, 14g χαλαζιακής άμμου και το pH είναι ρυθμισμένο στο 6.5. Η μέγιστη προσρόφηση είναι 7.54×10^{-2} . Επομένως, η προσρόφηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συγκέντρωση του difeniconazole.

Στο σχήμα 22 απεικονίζονται τα διαγράμματα των καμπυλών προσρόφησης με διαφορετικό pH. Η μεγαλύτερη απορρόφηση που πραγματοποιείται συμβαίνει στο πείραμα B4 όπου το pH είναι ρυθμισμένο στο 8 και περιλαμβάνει και στις τρεις περιπτώσεις 15μL difeniconazole και 14g χαλαζιακής άμμου. Η απορρόφηση φτάνει την τιμή 7.11×10^{-3} . Επομένως όσο μεγαλύτερο είναι το pH τόσο μεγαλύτερη είναι και η απορρόφηση.

Στο σχήμα 23 η μεγαλύτερη απορρόφηση παρουσιάζεται στο διάγραμμα Γ4 στο δυναμικό πείραμα όπου η ιοντική ισχύ είναι 1mM και περιλαμβάνει και στις τρεις περιπτώσεις 15μL difeniconazole και 14g χαλαζιακής άμμου. Η μεγαλύτερη τιμή απορρόφησης φτάνει στο 7.36×10^{-3} .

Τέλος, με βάση τα παραπάνω διαγράμματα η μεγαλύτερη απορρόφηση που πραγματοποιείται είναι αυτή στο πείραμα A8. Όμως, σε σχέση με τα πειράματα χωρίς χαλαζιακή άμμο φαίνεται πως η απορρόφηση στα πειράματα αυτά είναι ελάχιστη. Γενικά, και στα τρία παραπάνω σχήματα, φαίνεται πως η απορρόφηση δεν έχει μεγάλες διαφορές και τα νούμερα είναι αρκετά κοντά σε όλα τα πειράματα εκτός από το πείραμα A8 και το δυναμικό στο A7 όπου παρατηρείται μεγαλύτερη απομάκρυνση σε σχέση με τα υπόλοιπα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.

7.4 Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων στήλης

Τα πειράματα στήλης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ώστε να ερευνηθεί η επιρροή της ταχύτητας του νερού και του μεγέθους των κόκκων της άμμου στην μεταφορά βιοκολλοειδών. Ουσιαστικά τα πειράματα στήλης σε σχέση με τα πειράματα διαλείποντος έργου βρίσκονται πιο κοντά στην πραγματικότητα, με αποτέλεσμα να δίνουν μία πιο ξεκάθαρη εικόνα.

Στο πείραμα Δ1 χρησιμοποιήθηκε difenconazole 240μL σε 600mL νερού και μετρήθηκε η απορρόφηση του difenconazole που πραγματοποιήθηκε στην έξοδο της στήλης ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα σε μήκος κύματος 292nm. Χρησιμοποιήθηκε η καμπύλη βαθμονόμησης του difenconazole ώστε να προκύψει ο παρακάτω πίνακας. Στη συνέχεια στο πείραμα Δ2 χρησιμοποιήθηκε chitosan 0,03g σε 600mL νερού και μετρήθηκε σε αυτό η απορρόφηση του chitosan που πραγματοποιήθηκε στην έξοδο σε μήκος κύματος 199nm. Χρησιμοποιήθηκε η καμπύλη βαθμονόμησης του chitosan ώστε να προκύψει ο αντίστοιχος πίνακας. Τέλος, στα πειράματα Δ3, Δ4 χρησιμοποιήθηκε 240μL difenconazole και 0,03g chitosan ταυτόχρονα και μετρήθηκε η απορρόφηση που πραγματοποιήθηκε στην έξοδο της στήλης για μήκη κύματος 292nm και 199nm. Έτσι, προέκυψαν δύο διαφορετικοί πίνακες καθώς στο Δ3 χρησιμοποιήθηκε η καμπύλη βαθμονόμησης του difenconazole και στο Δ4 η καμπύλη βαθμονόμησης του chitosan.

Τέλος, παρακάτω δίνονται οι παράμετροι της στήλης και των κόκκων για το πείραμα Δ1 που υπολογίστηκαν με τη χρήση Excel, ενώ ορισμένοι από αυτούς διαφοροποιούνται στα επόμενα πειράματα. Οι παράμετροι που διαφοροποιούνται στα επόμενα πειράματα σε σχέση με το παρακάτω είναι: όγκος νερού, όγκος πόρων, ολική πυκνότητα, ταχύτητα Darcy, μέση ταχύτητα διατομής, Βάρος πορώδους μέσου και ολικό πορώδες.

❖ Πείραμα Δ1:

Πίνακας 30: Παράμετροι στήλης.

Εσωτερική διάμετρος στήλης (cm)	2,5
Μήκος στήλης (cm)	30
Όγκος νερού (mL)	147,1875
Πυκνότητα νερού (g/cm ³)	1
Όγκος πόρων (mL)	55,59333333
Ολική πυκνότητα (g/cm ³)	1,708546355
Ογκομετρική παροχή (mL/min)	1
Ταχύτητα Darcy, q (cm/min)	0,203821656
Μέση ταχύτητα διατομής	0,53963305

Πίνακας 31: Παράμετροι κόκκων.

Διάμετρος χαλαζιακής άμμου (mm)	0,425-0,600
Βάρος κενής στήλης (g)	302,13
Βάρος στήλης με ξηρή άμμο (g)	553,6066667
Βάρος κορεσμένης στήλης (g)	609,2
Βάρος πορώδους μέσου (g)	251,4766667
Ολικό πορώδες, θ	0,38

Το πείραμα Δ1 περιέχει 240μL difenoconazole και έχει pH 6,5. Το C_0 του πειράματος προέκυψε από την καμπύλη βαθμονόμησης του difenoconazole $\gamma=16,771x$. Άρα, για μήκος κύματος 292nm και απορρόφηση 5,9753 βρέθηκε το C_0 :

$$C_0 = 16,771 * 5,9753 \Rightarrow C_0 = 100,212 \text{ mg/l}$$

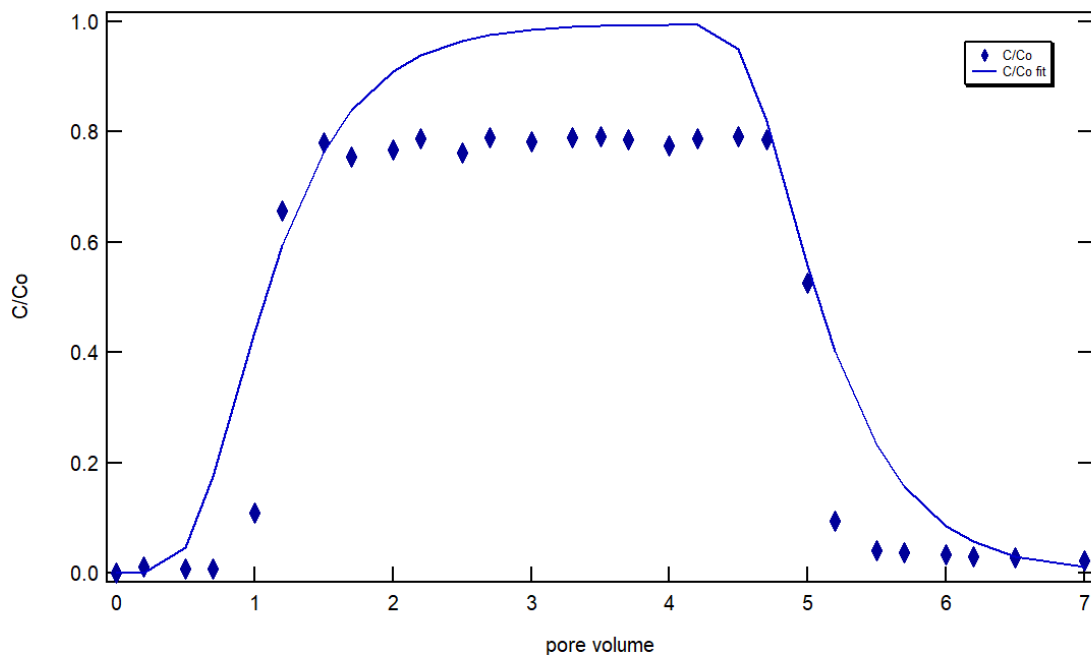
Επίσης, για το chitosan αντίστοιχα στο πείραμα Δ2 το C_0 προέκυψε από την καμπύλη βαθμονόμησης του chitosan $\gamma=8,8169x$. Άρα για μήκος κύματος 199nm και απορρόφηση 4,6962 βρέθηκε το C_0 :

$$C_0 = 8,8169 * 4,6962 \Rightarrow C_0 = 41,4059 \text{ mg/l}$$

Με τον ίδιο τρόπο βρέθηκε και στα πειράματα Δ3, Δ4. Τα αποτελέσματα του C/C_0 συναρτήσεως του αντίστοιχου χρόνου καταγράφονται στους παρακάτω πίνακες. Ύστερα, πραγματοποιήθηκε η μεταφορά των δεδομένων στο λογισμικό ColloidFit και η επεξεργασία τους και καταγράφηκαν οι συντελεστές μεταφοράς όπως φαίνεται στους πίνακες 32, 33, 34 και 35.

Πίνακας 32: Αποτελέσματα πειράματος Δ1.

Pore Volume	C/C ₀
0,0000	0
0,2000	0,01163
0,5000	0,00802
0,7000	0,00654
1,0000	0,10796
1,2000	0,65714
1,5000	0,77993
1,7000	0,75492
2,0000	0,76776
2,2000	0,78791
2,5000	0,76202
2,7000	0,78893
3,0000	0,78184
3,3000	0,78898
3,5000	0,79137
3,7000	0,78572
4,0000	0,77554
4,2000	0,78848
4,5000	0,79091
4,7000	0,78512
5,0000	0,52546
5,2000	0,0945
5,5000	0,03976
5,7000	0,03598
6,0000	0,03276
6,2000	0,02922
6,5000	0,02767
7,0000	0,02293

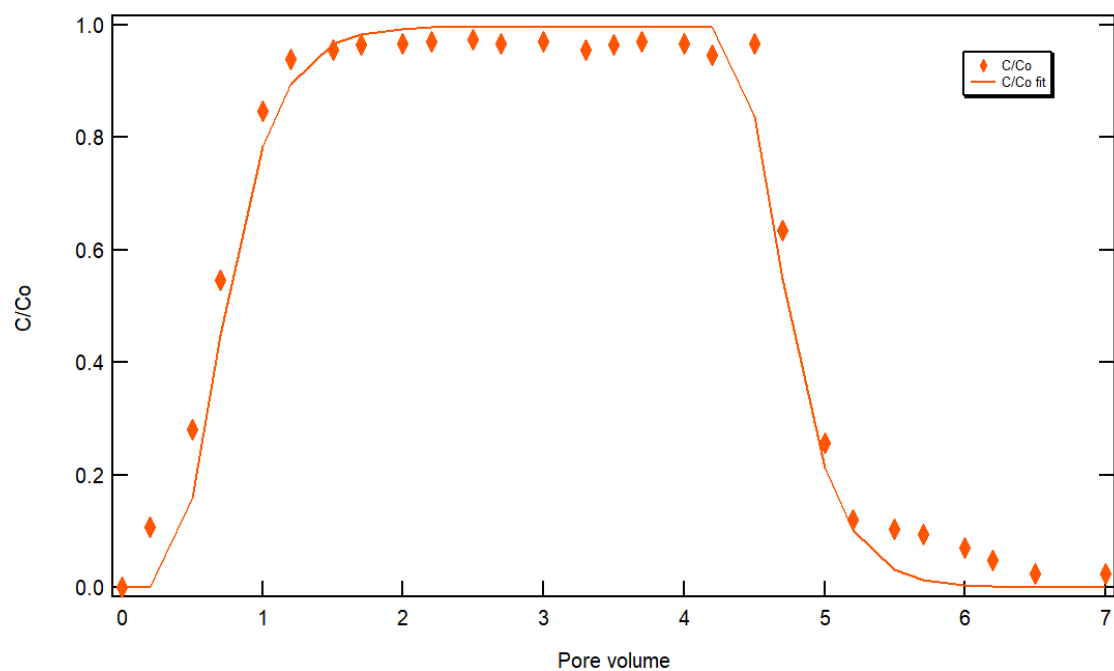


Σχήμα 24: Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων *difenocanazole* (κυκλικά σύμβολα) και των μοντελοποιημένων δεδομένων που προέκυψαν από το λογισμικό *ColloidFit* (συνεχείς καμπύλη), *difenocanazole* 240μL.

Πίνακας 33: Αποτελέσματα πειράματος Δ2.

Pore Volume	C/C ₀
0,0000	0
0,2000	0,10661
0,5000	0,28128
0,7000	0,54702
1,0000	0,84692
1,2000	0,93989
1,5000	0,95518
1,7000	0,9658
2,0000	0,96736
2,2000	0,97059
2,5000	0,97394
2,7000	0,96633
3,0000	0,97
3,3000	0,9559
3,5000	0,96474
3,7000	0,97098
4,0000	0,96599

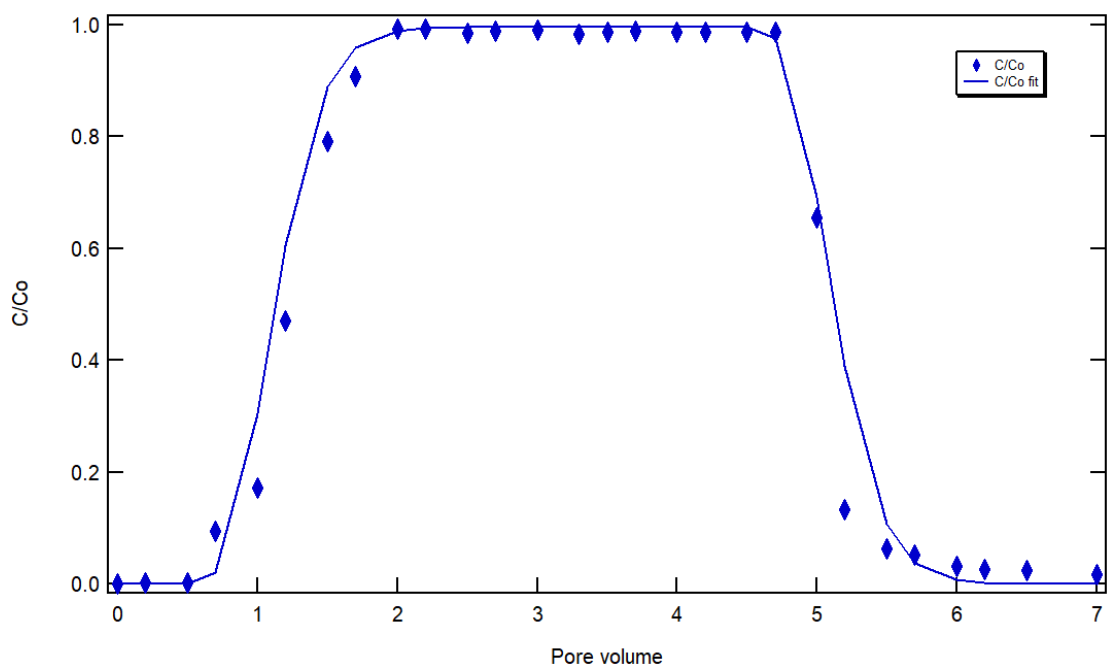
4,2000	0,94574
4,5000	0,96591
4,7000	0,63485
5,0000	0,25693
5,2000	0,11974
5,5000	0,10265
5,7000	0,09366
6,0000	0,07039
6,2000	0,04728
6,5000	0,0249
7,0000	0,024



Σχήμα 25: Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων chitosan (κυκλικά σύμβολα) και των μοντελοποιημένων δεδομένων που προέκυψαν από το λογισμικό ColloidFit (συνεχείς καμπύλη), chitosan 0,03g στα 600mL.

Πίνακας 34: Αποτελέσματα πειράματος Δ3.

Pore Volume	C/C_0
0,0000	0
0,2000	0,00199
0,5000	0,0014
0,7000	0,094337
1,0000	0,17157
1,2000	0,470355
1,5000	0,792075
1,7000	0,907211
2,0000	0,993183
2,2000	0,991886
2,5000	0,984763
2,7000	0,988165
3,0000	0,990089
3,3000	0,984295
3,5000	0,986964
3,7000	0,988016
4,0000	0,986517
4,2000	0,987027
4,5000	0,986496
4,7000	0,987219
5,0000	0,655738
5,2000	0,132484
5,5000	0,063151
5,7000	0,051392
6,0000	0,030691
6,2000	0,026023
6,5000	0,023387
7,0000	0,01689

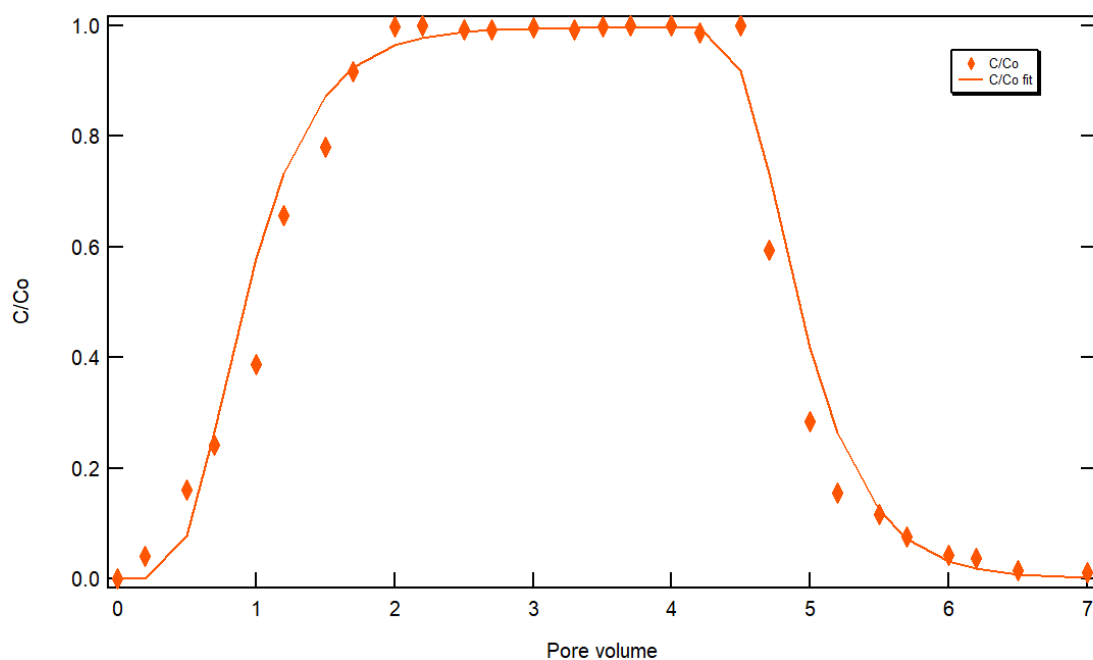


Σχήμα 26: Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων chitosan και difenoconazole (κυκλικά σύμβολα) και των μοντελοποιημένων δεδομένων που προέκυψαν από το λογισμικό ColloidFit (συνεχής καμπύλη), chitosan 0,03g στα 600mL και difenoconazole 240μL.

Πίνακας 35: Αποτελέσματα πειράματος Δ4.

Pore Volume	C/C ₀
0,0000	0
0,2000	0,041215
0,5000	0,160876
0,7000	0,241373
1,0000	0,386536
1,2000	0,657555
1,5000	0,780627
1,7000	0,916244
2,0000	0,998522
2,2000	0,999979
2,5000	0,99175
2,7000	0,993342
3,0000	0,996444
3,3000	0,993497

3,5000	0,998185
3,7000	0,999675
4,0000	0,999972
4,2000	0,986212
4,5000	0,999729
4,7000	0,593307
5,0000	0,283718
5,2000	0,155446
5,5000	0,115373
5,7000	0,075563
6,0000	0,041844
6,2000	0,036731
6,5000	0,014358
7,0000	0,011046



Σχήμα 27: Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων chitosan και difenoconazole (κυκλικά σύμβολα) και των μοντελοποιημένων δεδομένων που προέκυψαν από το λογισμικό ColloidFit (συνεχείς καμπύλη), chitosan 0,03g στα 600mL και difenoconazole 240μL.

Πίνακας 36: Αποτελέσματα από το Λογισμικό *ColloidFit* για τις παραμέτρους μεταφοράς.

Πείραμα		D_x (cm ² /min)	K_r (1/min)	U (cm/min)	T_p (min)	M_r (%)
Δ1	difenoconazole	0,659283	0,0592637	0,436779	231,982	20,8%
Δ2	chitosan	0,343212	0,0637890	0,487563	231,127	18,7%
Δ3	difenoconazole	0,591627	0,0623678	0,426378	225,876	27,5%
Δ4	chitosan	0,514309	0,0659081	0,445201	225,876	13,7%

D_x : ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς

K_r : ο συντελεστής ρυθμού αποκόλλησης

U : η ενδοπορώδης ταχύτητα

t_p : ο χρόνος που εισέρχεται το υπερκάθαρο νερό στη στήλη

M_r : το ποσοστό ανάκτησης της μάζας

Μέσα από τον πίνακα αυτό φαίνεται πως η πιο μεγάλη ανάκτηση μάζας πραγματοποιήθηκε στο πείραμα Δ3 $M_r = 27,5\%$ για 120μL difenoconazole. Το συμπέρασμα από το πείραμα αυτό είναι πως το εντομοκτόνο δεν κρατήθηκε στην άμμο όσο στο πείραμα Δ4.

Στα πειράματα Δ1 και Δ2 πραγματοποιήθηκε η εξέταση του Difenoconazole και του Chitosan χωριστά ώστε να διαμορφωθεί μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την αποτελεσματικότητα των υλικών. Συγκεκριμένα, στα πειράματα αυτά παρατηρούμε πως ανακτήθηκε μικρότερο ποσοστό μάζας 20,8% στο Δ1 και 18,7% στο Δ2, γεγονός που δείχνει πως ο συνδυασμός και των δύο υλικών είχε καλύτερα αποτελέσματα αφού πραγματοποιήθηκε η μέγιστη κατακράτηση από τη χαλαζιακή άμμο της κορεσμένης στήλης.

8. Συμπεράσματα

Μέσα από την παραπάνω μελέτη που πραγματοποιήθηκε και από τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν, προκύπτει πως η απομάκρυνση του difeniconazole είναι μεγαλύτερη ελαφρώς στα δυναμικά πειράματα σε σχέση με τα στατικά. Μεγαλύτερη διαφορά στην απομάκρυνση υπάρχει στα δυναμικά πειράματα με χαλαζιακή άμμο καθώς η ανάδευση που πραγματοποιείται βοηθάει την επαφή που έχουν τα σωματίδια μεταξύ τους και μειώνει σε μεγάλο βαθμό την αντίσταση που εμφανίζεται κατά την μεταφορά της μάζας.

Πιο συγκεκριμένα, στα δυναμικά πειράματα εμφανίζεται μεγαλύτερη απομάκρυνση διότι με την ανακίνηση των σωλήνων vials μεγαλώνει ο χώρος στον οποίο έχει πρόσβαση το chitosan, το οποίο συμβάλει στην προσρόφηση του παρασιτοκτόνου. Το παραπάνω συμπέρασμα επιβεβαιώνεται από τα διαγράμματα που έχουν δημιουργηθεί, τα οποία προσομοιώνονται από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης και δείχνουν πως η προσρόφηση έχει καλύτερα αποτελέσματα στα δυναμικά σε σχέση με τα στατικά πειράματα. Πρέπει να σημειωθεί πως στα δυναμικά πειράματα χωρίς την παρουσία χαλαζιακής άμμου οι διακυμάνσεις που παρουσιάζονται στην απομάκρυνση συναρτήσει του χρόνου είναι αρκετά μικρές ενώ αντίθετα στα πειράματα με παρουσία χαλαζιακής άμμου οι διακυμάνσεις που παρουσιάζονται είναι μεγαλύτερες. Το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται από την παραπάνω παρατήρηση είναι ότι η ανακίνηση των φιαλιδίων που περιέχουν το διάλυμα και την άμμο οδηγεί τα συσσωματώματα σε θραύση και σε συνεχή προσκόλληση και αποκόλληση τους στους κόκκους.

Επίσης, είναι σημαντικό να σημειωθεί πως και στα πειράματα που δεν χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος αλλά και σε αυτά που χρησιμοποιήθηκε, η απομάκρυνση ήταν μεγαλύτερη στο μεγαλύτερο εύρος pH. Δηλαδή το εύρος pH που εμφανίστηκε η μεγαλύτερη απομάκρυνση ήταν 8. Με την παρατήρηση αυτή φαίνεται η ευαισθησία που έχει το difeniconazole σχετικά με το pH και την αύξηση της απομάκρυνσης του με την αύξηση αυτού. Το συμπέρασμα αυτό είναι αποτέλεσμα των όξινων λειτουργικών ομάδων που περιέχονται στο φάρμακο, οι οποίες με την αύξηση του pH ιοντίζονται και προκαλούν αύξηση της προσρόφησης.

Σύμφωνα με το μέγεθος των συσσωματωμάτων που έχουν προκύψει από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, προκύπτει το συμπέρασμα πως το πολυμερές chitosan έχει πολλές προσροφητικές θέσεις. Με βάση τις παραμέτρους που εξετάστηκαν, βρέθηκαν οι καλύτερες συνθήκες που συμβάλουν στον σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων. Το pH φαίνεται πως ήταν η βασική παράμετρος, καθώς βοήθησε στον σχηματισμό μεγαλύτερων σε μέγεθος σωματιδίων, αποτέλεσμα που προκύπτει από τον κορεσμό και τη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης ανα μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού. Επομένως, η παράμετρος αυτή είναι αρκετά σημαντική στην μελέτη του πειράματος. Τα μεγέθη αυτά των συσσωματωμάτων επιτεύχθηκαν διότι τα δύο αυτά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι αντίθετα φορτισμένα και οι δυνάμεις που εμφανίζονται είναι ελκτικές.

Άλλη μια συνιστώσα που εξετάστηκε και έχει ιδιαίτερη σημασία είναι η μεταβολή της ιοντικής ισχύος. Η μεταβολή αυτή σημείωσε σημαντικές διακυμάνσεις στην προσρόφηση του εντομοκτόνου. Παρατηρήθηκε πως και στις δύο σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, η ιοντική ισχύς 50mM είχε τα καλύτερα αποτελέσματα. Έτσι, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η χαλαζιακή άμμος μαζί με τα μεταλλικά ιόντα που προσθέτονται στο μίγμα, δεν προστατεύουν τον ρύπο αλλά αυξάνουν την προσρόφηση.

Στα πειράματα Διαλείποντος Έργου η μεγαλύτερη προσρόφηση που πραγματοποιήθηκε ήταν στο πείραμα όπου περιείχε 120μL Difenoconazole ενώ αρκετά κοντά ήταν και το πείραμα που περιείχε 30μL χωρίς χαλαζιακή άμμο, με μικρή απόκλιση μεταξύ τους. Αντίστοιχα στα πειράματα με παρουσία χαλαζιακής άμμου η μεγαλύτερη απορρόφηση πραγματοποιήθηκε στο πείραμα που περιείχε 120μL difenoconazole. Έτσι, φαίνεται πως έχει ιδιαίτερη σημασία η συγκέντρωση του εντομοκτόνου difenoconazole καθώς με την αύξησή του η απομάκρυνση που πραγματοποιείται είναι συνεχώς μεγαλύτερη .

Στα πειράματα στήλης που πραγματοποιήθηκαν, έγινε αξιολόγηση στα ποσοστά της ανακτώμενης μάζας από ορισμένους συνδυασμούς συγκεντρώσεων. Τα πειράματα αυτά είχαν ως στόχο να ληφθούν δεδομένα για τη επίδραση της ταχύτητας που έχει το νερό των πόρων και της χαλαζιακής άμμου στην συμεταφορά του chitosan και difenoconazole σε μία κορεσμένη υδατική στήλη. Από τα πειράματα αυτά φαίνεται πως έχει ιδιαίτερη σημασία η συνύπαρξη του εντομοκτόνου και του πολυμερούς σε υψηλές συγκεντρώσεις, καθώς επιφέρουν αρκετά θετικά αποτελέσματα. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα που περιείχαν αρκετά μικρή συγκέντρωση difenoconazole και δεν είχαν θετικά αποτελέσματα, αφού δεν πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση. Στη συνέχεια έγιναν πειράματα με συγκεντρώσεις difenoconazole 15μL, 30μL, 60μL και η απομάκρυνση που πραγματοποιήθηκε ήταν αρκετά μικρή. Τα καλύτερα αποτελέσματα εμφανίστηκαν με την χρήση 120μL difenoconazole καθώς πραγματοποιήθηκε αρκετά υψηλή απομάκρυνση. Όταν εξετάστηκαν ξεχωριστά τα δύο υλικά (difenoconazole- chitosan) επιτεύχθηκαν και σε αυτά αρκετά υψηλά ποσοστά, καθώς η καμπύλη έφτασε και στις δύο περιπτώσεις στην πιο υψηλή τιμή που θα μπορούσε να πάρει και μέσα από την καμπύλη αυτή φαίνεται η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης. Τέλος, στα πειράματα στήλης φαίνεται πως τα αποτελέσματα ήταν πιο θετικά όταν εξετάστηκαν τα δύο υλικά μαζί, καθώς η κατακράτηση της χαλαζιακής άμμου που σημειώθηκε ήταν η μεγαλύτερη με $M_r = 27,5\%$. Το νούμερο αυτό δείχνει την αποτελεσματικότητα των πειραμάτων όταν τα δύο υλικά εξετάζονται μαζί.

9. Μελλοντική έρευνα

Στο επόμενο διάστημα πρέπει να γίνουν αλλαγές σε άλλες παραμέτρους που ενδεχομένως θα επηρεάσουν την προσροφητική ικανότητα του chitosan και να γίνουν μελέτες πάνω στις αλλαγές αυτές. Οι αλλαγές αυτές έχουν ως στόχο τη αύξηση της ικανότητας του chitosan στην προσρόφηση. Μία αλλαγή που μπορεί να γίνει για παράδειγμα είναι η αύξηση ή η μείωση της θερμοκρασίας σε τέτοιο βαθμό ώστε να βοηθάει την προσρόφηση. Επίσης, είναι σημαντικό στις παραμέτρους που έγιναν αλλαγές και εξετάστηκαν στην μελέτη αυτή, να πραγματοποιηθούν περισσότεροι συνδυασμοί ώστε να προκύψουν καλύτερα αποτελέσματα και να καλυφθεί ένα μεγαλύτερο φάσμα στα Πειράματα Διαλείποντος Έργου και στα Πειράματα Στήλης. Καθώς επίσης, να γίνουν αντίστοιχα πειράματα batch με διαφορετική αναλογία νανοσωματιδίων.

Είναι σημαντικό να δοθεί μεγάλη έμφαση στην απελευθέρωση των κολλοειδών ουσιών κατά τη διαδικασία της μεταφοράς των ρύπων σε μικροσκοπική κλίμακα. Ποικίλες παράμετροι που αφορούν τα πορώδη μέσα, όπως για παράδειγμα η επιφανειακή υδροφοβικότητα, το πορώδες δομικό δίκτυο και η ετερογένεια του φορτίου, δείχνουν την πολυπλοκότητά τους και έχουν την δυνατότητα να δώσουν κατευθύνσεις για μελλοντικές έρευνες που μπορεί να πραγματοποιηθούν. Επίσης, πρέπει να πραγματοποιηθούν και άλλες μελέτες που να αφορούν την μεταφορά τοξικών ουσιών που έχουν σχέση με τα κολλοειδή σε πραγματικές καταστάσεις πεδίου.

Η βιωσιμότητα και η σχετικά ανταγωνιστική τιμή του chitosan είναι αδιαμφισβήτητες και το καθιστούν σημαντική εναλλακτική για την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών και βαρεών μετάλλων από τα λύματα. Με βάση το chitosan μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άλλοι τρόποι προσρόφησης στην επεξεργασία νερού.

Οι προτάσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω αφορούν ορισμένες πτυχές που θεωρούνται σημαντικές, ενώ δεν έχουν στόχο την πληρότητα των πειραμάτων και της μελέτης. Για όλα τα παραπάνω πρέπει να βρεθούν τρόποι αντιμετώπισης καθώς η μεταφορά των κολλοειδών μπορεί να έχει αρνητικά αποτελέσματα σε πολλούς τομείς, όπως η γεωργία, το περιβάλλον, η ρύπανση του εδάφους και η μόλυνση υδάτων, καθώς και σε άλλους τομείς που επηρεάζονται από αυτά.

10.Βιβλιογραφία

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abdelbasset El Hadrami, Lorne R. Adam, Ismail El Hadrami, Fouad Daayf (2010). Chitosan in Plant Protection. Marine Drugs 8(4), 968-987.

Alireza Jafari Sanjari, Morteza Asghari (2016). A Review on Chitosan Utilization in Membrane Synthesis. ChemBioEng Reviews 3(3), 134-158.

Anamika R. Pandey, Upasana S. Singh, Munira Momin, Chintan Bhavsar (20 July 2017), ChitosanQ Application in tissue engineering and skin grafting, Journal of Polymer Research 24, Article number 125.

Anthi S. Stefanarou, Constantinos V. Chrysikopoulos (2021). Interaction of Titanium Dioxide with Formaldehyde in the Presence of Quartz Sand under Static and Dynamic Conditions. Water 13(10, 142).

Carlos Peniche-Covas, Waldo Argüelles-Monal, Julio San Román (1993), A kinetic study of the thermal degradation of chitosan and a mercaptan derivative of chitosan, Polymer Degradation and Stability, Volume 39, Issue 1, Pages 21-28.

Cheng-Fang Lin, Chung-Hsin Wu, Hsien-Tin Lai (2008). Dissolved organic matter and arsenic removal with coupled chitosan/UF operation. Separation and Purification Technology 60(3), 292-298.

Cong Guo, Jian-zhong Li, Bao-yuan Guo, Hui-li Wang (24 September 2010), Determination and Safety Evaluation of Difenoconazole Residues in Apples and Soils, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 85, 427-431.

Crognale Silvia, Russo Cristina, Petruccioli Maurizio, D' Annibale Alessandro (2022). Chitosan Production by Fungi: Current State of Knowledge, Future Opportunities and Constraints. Fermentation 8, 76.

Dan Yü, Chuchu Li, Yü Huang and Zhen Huang (05 October 2018), Joint Action of Trichoderma hamatum and Difenoconazole on Growth of a PHytopathogen Sclerotinia sclerotiorum under Laboratory Conditions.

Duck Weon Lee, Hosun Lim, Ha Na Chong, Woo Sub Shim (2009). Advances in Chitosan Material and its Hybrid Derivatives: A Review. The Open Biomaterials Journal 1, 10-20.

F. A. Lopez, A. L. R. Merce, F. J. Alguacil, A. Lopez Delgado (2008). A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 91, 633-639.

Fatma Sami El-bann, Magdy Elsayed Mahfouz, Stefano Leporatti, Maged El-Kemary, Nemany A. N. Hanafy (2019). Chitosan as a Natural Copolymer with Unique Properties for the Development of Hydrogels. Applied Sciences 9(11), 2193.

Foliar application of nano chitosan NPK fertilizer improves the yield of wheat plants grown on two different soils, Heba Mahmoud Mohammad Abdel-Aziz Mohammed Nagib Abdel-Ghany Hasaneen Aya Moheb Omer.

Fangfang Zhao, Jingkun Liu, Defang Xie, Daizhu Lv, Jinhui Luo (26 February 2018), A novel and actual mode for study of soil degradation and transportation of difenoconazole in a mango field.

Hengameh Honarkar, Mehdi Barikani (2009). Applications of biopolymers I: chitosan. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly 140, 1403.

Houpu Zhang, Jiajin Song, Zihan Zhang, Qianke Zhang, Shiyu Chen, Jiajia Mei, Yunlong Yu, Hua Fang (2021), Exposure to fungicide difenoconazole reduces the soil bacterial community diversity and the co-occurrence network complexity, Journal of Hazardous Materials, Volume 405.

Hui QIU, Lu LV, Bing-cai PAN, Qing-jian ZHANG, Wei-ming ZHANG, Quan-xing ZHANG (Apr. 5, 2009), Critical review in adsorption kinetic models, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Department of Environmental Engineering, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China.

Jacques Desbrieres, Eric Guibal (2017). Chitosan for wastewater treatment. Polimer International 67(1), 7-14.

K. Divya, M.S. Jisha (2018). Chitosan nanoparticles preparation and applications. Environmental Chemistry Letters 16, 101-112.

Kozo Ogawa, Toshifumi Yui, Kenji Okuyama (2004), Three D structures of chitosan, International Journal of Biological Macromolecules, Volume 34, Issues 1–2, Pages 1-8.

Lintao Zeng, Caiqin Qin, Liansheng Wang, Wei Li (2011). Volatile compounds formed from the pyrolysis of chitosan. Carbohydrate Polymers 83(4), 1553-1557.

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

Mudasir Ahmad, Shakeel Ahmed, Babu Lal Swami, Saiqa Ikram (2015). Absorption of heavy metal ions: Role of Chitosan and Cellulose for water treatment. International Journal of PHarmacognosy 2(6), 280-289.

Paula Mauri Bernardes, Larissa Fonseca Andrede-Vieira (04 June 2015), Toxicity of Difenoconazole and Tebuconazole in Allium cepa, Water Air and Soil Pollution.

Per M. Claesson, Barry W. Ninham (1992). pH -dependent interactions between adsorbed chitosan layers. American Chemical Society 8(5), 1406-1412.

Preeti Pal, Anjali Pal, Kazunori Nakashima, Brijesh Kumar Yadav (2021). Applications of chitosan in environmental remediation: A review. Chemosphere 266.

Qizhen Zhou, Wenzhuo Wang, Fengmao Liu, Rui Chen (2022), Removal of difenoconazole and nitenpyram by composite calcium alginate beads during apple juice clarification, Volume 286, Part 2.

Ran Yang, Haijiang Li, Mu Huang, Hu Yang, Aimin Li (2016). A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. Water Research 95, 59-89.

Samira Safaraliyevaa , Dilgam Tagiyeva , Nizami Zeynalova , Shamo Tapdiqovb , Sevda Fatullayevaa , Maria Rauccic (22.02.2022), Research into sorption process of levothyroxine with alkyl-substituted Chitosan Schiff-based hydrogel.

Sarbani Dey Ray, Potential aspects of Chitosan as pharmaceutical excipient, B. C. Roy College of Pharmacy & Allied Health Sciences, Bidhannagar, Durgapur, 713 206, India.

Sharon Olivera, Handanahally Basavarajaiah Muralidhara, Krishma Venkatesh, Vijay Kumar Guna, Keshavanarayana Gopalakrishna, Yogesh Kumar K. (2016). Potential applications of cellulose and chitosan nanoparticles/composites in wastewater treatment: A review. Carbohydrate Polymers 153, 600-618.

Soon Kong Yong, Manoj Shrivastava, Prashant Srivastava, Anitha Kunhikrishnan, Nanthi Bolan (2014). Environmental Applications of Chitosan and Its Derivatives. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 233, 1-43.

Tang Wanjun, Wang Cunxin, Chen Donghua (2005). Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan. Polymer Degradation and Stability 87(3), 389-394.

Utkarsh Upadhyay, I. Sreedhar, Satyapaul A. Singh, Chetan M. Patel, K.L. Anitha (2021). Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents. Carbohydrate Polymers 251.

Wenlong Liang, Aixin Yu, Guodong Wang, Feng Zheng, Pengtong Hu, Jinliang Jia, Hanhong Xu (2018). A novel water-based chitosan-La pesticide nanocarrier enhancing defense responses in rice (Oryza sativa L) growth. Carbohydrate Polymers 199, 437-444.

Wenshui Xia, Ping Liu, Jiali Zhang, Jie Chen (2011). Biological activities of chitosan and chitooligosaccharides. Food Hydrocolloids 25(2), 170-179.

Xin Wang, Hongfei Ni, Wenping Xu, Bing Wu, Te Xie, Cheng Zhang, Jiagao Cheng, Zhong Li, Liming Tao, Yang Zhang (2021), Difenoconazole induces oxidative DNA damage and mitochondria mediated apoptosis in SH-SY5Y cells, Chemosphere, Volume 283, 131160.

Xiyan Mu, Tingting Chai, Kai Wang, Lizhen Zhu, Ying Huang, Gongming Shen, Yingren Li, Xuefeng Li, Chengju Wang (2016), The developmental effect of difenoconazole on zebrafish embryos: A mechanism research, Environmental Pollution, Volume 212, Pages 18-26.

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

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

<http://gr.plant-growth-regulator.com/info/can-difenoconazole-with-a-broad-bactericidal-s-56256498.html?fbclid=IwAR2scpOd2DKdrWxAps-c3Ks5wX96-15pHznTt5uh6YWJ7CgROcwHF5w8akg>

https://www.syngenta.gr/proionta/fytoprostatia/mykitoktona/score-25-ec?fbclid=IwAR24smCbHgF0geN_vcSkIHujrx70jWGJvvX-oX5rvmtDpH1C1JhLPPyW0I

<https://blog.farmacon.gr/katigories/tehniki-arthrografia/fytoprostatia/item/1791-diasystematika-entomoktona-mykitoktona-ti-einai-kai-pos-efarmozontai>

[https://tuceel.isc.tuc.gr/BionFate_Pdfs/Software/Software%20Pdf/How to ColloidFit V.1.3.1.Beta.pdf](https://tuceel.isc.tuc.gr/BionFate_Pdfs/Software/Software%20Pdf/How_to_ColloidFit_V.1.3.1.Beta.pdf)

https://en.wikipedia.org/wiki/IGOR_Pro