



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και

Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΥΜΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΝΑΝΟΧΙΤΟΣΑΝ ΠΑΡΟΥ-
ΣΙΑ ΤΟΥ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟΥ ΣΥΑΝΤΡΑΝΙΛΙΠΡΟΛΕ ΣΕ ΠΟΡΩΔΕΣ ΜΕΣΑ ΥΠΟ
ΣΤΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ- ΠΑΝΟΥΡΓΙΑ ΠΑΠΑΙΩΑΝΝΟΥ

ΧΑΝΙΑ, ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ, 2023

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

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ- ΠΑΝΟΥΡΓΙΑ ΠΑΠΑΙΩΑΝΝΟΥ

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

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΧΡΥΣΙΚΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ)

ΓΚΙΚΑΣ ΠΕΤΡΟΣ

ΜΑΛΑΝΔΡΑΚΗΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία, με τίτλο «Μελέτη της συμμεταφοράς του πολυμερούς Nanochitosan παρουσία του εντομοκτόνου cyantraniliprole σε πορώδες μέσα υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες» έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, το ακαδημαϊκό έτος 2023, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος, κ. Κωνσταντίνου Β. Χρυσικόπουλου.

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

Ένα τεράστιο ευχαριστώ και ευγνωμοσύνη στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο για τις γνώσεις που μου πρόσφερε στο ακαδημαϊκό έτος αλλά και για την ανάθεση της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον ιδιαίτερες ευχαριστίες στον κ. Αναστάσιο Μαλανδράκη, ΕΔΙΠ του τμήματος ΧΗΜΗΠΕΡ, για τις υποδείξεις και την πολύτιμη βοήθεια που προσέφερε καθόλη την διάρκεια των πειραμάτων αλλά και της εργασίας.

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

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

Την Ελένη Καρδαμάκη για την παρέα που είχαμε σε όλη την διαδρομή των ακαδημαϊκών χρόνων αλλά και κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, Παναγιώτη και Κατερίνα, οι οποίοι με στήριξαν από την αρχή των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το νερό αποτελεί μία από τις αναγκαίες προϋποθέσεις για την επιβίωση των οργανισμών, και η ζήτησή του έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, τα ύδατα, είτε πρόκειται για επιφανειακά είτε για υπόγεια, έχουν υποστεί σοβαρή ρύπανση από βιομηχανικά απόβλητα, αστικά λύματα και απορροές από γεωργικές περιοχές. Σήμερα, οι περισσότερες τεχνολογίες που είναι διαθέσιμες δεν είναι αρκετά αποτελεσματικές για την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων και των χρωστικών από τα αγροκτήματα ώστε να αποφευχθεί η μεταφορά τους στο υπέδαφος.

Για να αποφορτιστεί η περιβαλλοντική πίεση που ασκείται λόγω της υπερβολικής χρήσης των συνηθισμένων φυτοφαρμάκων, είναι απαραίτητο να εξεταστεί η ύπαρξη ή η δημιουργία ενός νέου προϊόντος το οποίο να έχει φιλική δράση προς το περιβάλλον και να είναι πολυλειτουργικό. Το ενδιαφέρον αυξάνεται συνεχώς για πολυμερή υλικά όπως η Χιτοζάνη, καθώς και για τους τρόπους εφαρμογής του σε διάφορους τομείς της επιστήμης. Οι μοναδικές φυσικοχημικές, βιολογικές και οικολογικές ιδιότητες του συγκεκριμένου υλικού, όπως η βιοσυμβατότητα, η βιοαποικοδομησιμότητα, η μη τοξικότητα, σε συνδυασμό με τη φιλική του τιμή και την υψηλή ικανότητα απορρόφησης, καθιστούν επιβεβλημένη την εκτεταμένη χρήση του σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες.

Η ουσία cyantraniliprole (εμπορική ονομασία Exirel) είναι εντομοκτόνο το οποίο ευρέως χρησιμοποιείται στη γεωργία λόγω της αποτελεσματικότητάς του κατά των εντόμων. Ωστόσο, η διάχυσή του στο έδαφος και συνεπώς στον υδροφόρο ορίζοντα, μπορεί να προκαλέσει τοξικές επιπτώσεις στο περιβάλλον καθώς και προβλήματα στο οικοσύστημα. Η ανάγκη για την κατανόηση των βασικών διεργασιών και μηχανισμών που επιδρούν στην απορρόφηση αυτού του φυτοφαρμάκου από διάφορα εδαφικά συστήματα είναι επιτακτική. Επίσης, είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη οι επιπτώσεις της συμπεριφοράς των φυτοφαρμάκων στα εδαφικά και υδρολογικά συστήματα, με γνώμονα την προστασία του περιβάλλοντος. Η έρευνα και η ευαισθητοποίηση σχετικά με αυτά τα ζητήματα θα πρέπει να αυξηθεί σημαντικά στις μέρες μας.

Η προσρόφηση αναγνωρίζεται πλέον ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία η οποία έχει την ικανότητα να απομακρύνει τα φυτοφάρμακα, τις χρωστικές και άλλους ρύπους που περιέχουν τα λύματα. Μάλιστα η προσρόφηση συγκρινόμενη με τις υπόλοιπες μεθόδους που υπάρχουν για τον καθαρισμό και την επεξεργασία των υγρών λυμάτων δηλαδή τις φυσικοχημικές ή βιολογικές μεθόδους, προτιμάται ως τεχνική, χάριν στην απλότητα, την ευελιξία της, το μοναδικό σχεδιασμό και τη λειτουργία της. Το πλεονέκτημα της προσρόφησης έγκειται στο γεγονός ότι δύναται να μειώσει στο ελάχιστο ή και να εξαλείψει τα παραγόμενα τοξικά υποπροϊόντα ενώ ταυτόχρονα η όλη διαδικασία δεν απαιτεί υψηλά κόστη επένδυσης και λειτουργίας.

Στην τρέχουσα μελέτη εξετάζεται η ικανότητα του Nanochitosan να προσροφά cyantraniliprole (εμπορική ονομασία Exirel) μέσω ενός πορώδους υλικού, προκειμένου να αναζητηθεί μια καινοτόμα εναλλακτική λύση για τον καθαρισμό του περιβάλλοντος και να μελετηθεί η μεταφορά του ρύπου στο έδαφος. Για τη συλλογή δεδομένων πραγματοποιήθηκαν τρία σειριακά πειράματα. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα "Batch" σε στατικές και δυναμικές συνθήκες, προκειμένου να εξεταστεί η αλληλεπίδραση του Nanochitosan με το Exirel. Στη συνέχεια, επαναλήφθηκε η ίδια πειραματική διάταξη με την προσθήκη χαλαζιακής άμμου, υλικού που προσομοιάζει το εδαφικό υπόστρωμα. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων διαλείποντος έργου, επιλέχθηκαν διάφορες παράμετροι, προκειμένου να καλυφθεί μια ευρεία ποικιλία συνθηκών που συναντώνται στο φυσικό περιβάλλον.

Πιο λεπτομερώς, πραγματοποιήθηκε η παρασκευή διαφόρων διαλυμάτων Exirel σε διάφορες ποσότητες (37,5 μL , 75 μL , 150 μL) με τη συγκέντρωση του Nanochitosan να παραμένει σταθερή (50 mg/L) σε όλα τα πειράματα. Στη συνέχεια, προσαρμόστηκε η τιμή του pH (4, 6.5, 8) και παρασκευάστηκαν διαλύματα με διάφορες ιοντικές δυνάμεις (1mM, 50mM, 100mM), διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή στους 25 °C. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα υπό συνθήκες πληρωμένης στήλης με διάφορα επίπεδα χαλαζιακής άμμου και ταχύτητα νερού στους πόρους, με σκοπό να εξεταστεί η επίδραση αυτών των παραγόντων στη μεταφορά του Nanochitosan και του Exirel.

Για τη διαμόρφωση μιας ολοκληρωμένης άποψης σχετικά με το θέμα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα τόσο με τα δύο υλικά όσο και ξεχωριστά, προκειμένου να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά μεταφοράς. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το διάλυμα που περιείχε και τα δύο υλικά επέδειξε την καλύτερη απόδοση, επιβεβαιώνοντας τη σημαντική συμβολή του πολυμερούς Nanochitosan στην προσρόφηση του εντομοκτόνου Exirel (cyantraniliprole) στο έδαφος. Για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό ColloidFit (V. Kattourakis, C. Chrysikopoulos), το οποίο προσομοίωνε τα δεδομένα σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο προσρόφησης δεύτερης τάξης. Κατά συνέπεια σημειώνεται ότι το φαινόμενο το οποίο επικράτησε σε όλα τα πειράματα ήταν η χημική προσρόφηση.

ABSTRACT

Water is one of the most valuable elements for the survival of organisms, and its demand has increased significantly in recent years. During this period, water, whether surface or groundwater, has been severely polluted by industrial waste, urban sewage and run-off from agricultural areas. Currently, most technologies available are not effective enough to remove pesticides and dyes from farms to prevent their transport to the subsoil.

In order to alleviate the environmental pressure caused by the excessive use of conventional pesticides, it is necessary to consider the existence or creation of a new product that is environmentally friendly and multifunctional. There is a growing interest in polymeric materials such as Nanochitosan, as well as in ways of its application in various fields of science. The unique physicochemical, biological and ecological properties of this material, such as biocompatibility, biodegradability, non-toxicity, combined with its friendly price and high absorption capacity, make its extensive use in various industrial processes imperative.

Cyantraniliprole (trade name Exirel) is an insecticide which is widely used in agriculture because of its effectiveness against insects. However, its diffusion into the soil and thus into the water table can cause toxic effects on the environment as well as problems for the ecosystem. There is an urgent need to understand the basic processes and mechanisms involved in the uptake of this pesticide by different soil systems. It is also important to take into account the effects of the pesticide's behaviour on soil and hydrological systems, with a view to protecting the environment. Research and awareness on these issues should be significantly increased nowadays.

Adsorption is now recognized as a promising technology which has the capacity to remove pesticides, pigments and other pollutants contained in wastewater. In fact, compared to the other methods available for the purification and treatment of wastewater, physico-chemical or biological methods, adsorption is preferred as a technique due to its simplicity, flexibility, unique design and operation. The advantage of adsorption lies in the fact that it can minimize or even eliminate the toxic by-products produced while at the same time the whole process does not require high investment and operating costs.

In the current study, the ability of Nanochitosan to adsorb cyantraniliprole (trade name Exirel) through a porous material is investigated in order to seek an innovative alternative for environmental clean-up and to study the transfer of the contaminant to the soil. Three serial experiments were carried out to collect data. Initially, "Batch" experiments were conducted under static and dynamic conditions in order to investigate the interaction of Nanochitosan with Exirel. Then, the same experimental setup was repeated with the addition of quartz sand, a material that simulates the soil substrate. To conduct the intermittent work experiments, various parameters were chosen to cover a wide variety of conditions encountered in the natural environment. In more detail, various Exirel solutions were prepared at different concentrations (37.5 μ L, 75 μ L, 150 μ L) with the concentration of Nanochitosan remaining constant (50 mg/L) in all experiments. Then, the pH value (4, 6.5, 8) was adjusted and solutions with different ionic strengths (1mM, 50mM, 100mM) were prepared, keeping the temperature constant at 25 °C. Finally, experiments were carried out under packed column conditions with different levels of quartz sand and water velocity in the pores, in order to examine the effect of these factors on the transport of Nanochitosan and Exirel.

To form a comprehensive view on the subject, experiments were conducted both with the two materials and separately to study the transport characteristics. The results showed that the solution containing both materials showed the best performance, confirming the significant contribution of the polymer Nanochitosan to the adsorption of the insecticide Exirel (cyantraniliprole) in soil. ColloidFit software (V. Kattzourakis, C. Chrysikopoulos) used to process the experimental data, which simulated the data according to the second-order kinetic model of adsorption. It is therefore noted that the phenomenon that prevailed in all experiments was chemical adsorption.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT.....	7
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2.NANOCHITOSAN.....	
Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	
2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ NANOCHITOSAN	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
2.2 ΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ NANOCHITOSAN	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
2.4 ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ	17
2.5 ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	19
2.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ	20
2.7 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ	21
3.EXIREL	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ EXIREL.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
3.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ EXIREL.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
3.2.1 ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ.....	25
3.2.2 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
3.2.3 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΣΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ EXIREL	28
3.3 ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ EXIREL	28
3.3.1 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ EXIREL ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	28
3.3.2 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ EXIREL ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	29
4.ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	30
4.1 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
4.1.2 ΧΗΜΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
4.1.3 ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
4.2 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
4.2.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΨΕΥΔΟ-ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
4.2.2 ΜΟΝΤΕΛΟ ΨΕΥΔΟΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
5.ΛΟΓΙΣΜΙΚΑ.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
5.1 COLLOIDFIT.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
5.2 IGOR PRO.....	35
6.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	36
6.1 ΥΛΙΚΑ	36
6.1.1 ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ NANOCHITOSAN	36
6.1.2 ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΟ EXIREL	36
6.1.3 ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟΣ	36
6.2 ΜΕΘΟΔΟΙ.....	37
6.2.1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ	38
6.2.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΦΙΑΛΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΣΤΗΛΗΣ	38

6.2.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	38
6.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	40
6.3.1 ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ NANOCHITOSAN	40
6.3.2 ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ EXIREL	42
6.3.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ NANOCHITOSAN ΚΑΙ EXIREL.....	43
6.3.4 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ NANOCHITOSAN, EXIREL ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ.....	43
6.3.5 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΤΗΛΗΣ	44
7.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	48
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	81
9.ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	82
10.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	83

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Σχηματική απεικόνιση μοριακής δομής Chitosan.....	15
Εικόνα 2.2: Nanochitosan σε σκόνη που χρησιμοποιήθηκε σε ένα από τα πειράματα.....	15
Εικόνα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της μοριακής δομής του nano-chitosan.....	16
Εικόνα 2.4: Απεικόνιση των προφίλ πυρόλυσης TG και DSC του Chitosan σε διάφορους ρυθμούς θέρμανσης (Zeng et al., 2011).χιτοζάνης (López et al.,2007).....	18
Εικόνα 3.1: Σχηματική απεικόνιση της μοριακής δομής του Exirel.....	24
Εικόνα 4.1: Σχηματική απεικόνιση (α) προσρόφησης και (β) απορρόφησης (Χρυσικόπουλος, 2017).....	30
Εικόνα 4.2:Σχηματισμός πολλαπλών στρώσεων ρύπων επάνω στην επιφάνεια των στερεών.....	31
Εικόνα 4.3: Μονοστρωματική χημική προσρόφηση.....	31
Εικόνα 4.4: εναλλαγή ιόντων όπου διάφορα ιόντα εναλλάσσονται με άλλα του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου (Χρυσικόπουλος, 2017).....	32
Εικόνα 6.2. Απεικόνιση Διάταξης των Πειραμάτων Στήλης (Chrysikopoulos et al.,2011).....	40

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 6.2 .Πειράματα στήλης.....	ΣΦΑΛΜΑ! ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΟΡΙΣΤΕΙ ΣΕΛΙΔΟΔΕΙΚΤΗΣ.
Πίνακας 6.3.1 Πειραματικά Δεδομένα Καμπύλης Βαθμονόμησης	ΣΦΑΛΜΑ! ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΟΡΙΣΤΕΙ ΣΕΛΙΔΟΔΕΙΚΤΗΣ.
Πίνακας 6.3.2 Πειραματικά Δεδομένα Καμπύλης Βαθμονόμησης	ΣΦΑΛΜΑ! ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΟΡΙΣΤΕΙ ΣΕΛΙΔΟΔΕΙΚΤΗΣ.
Πίνακας 6.3.5 : Παράμετροι στήλης.....	ΣΦΑΛΜΑ! ΔΕΝ ΕΧΕΙ ΟΡΙΣΤΕΙ ΣΕΛΙΔΟΔΕΙΚΤΗΣ.
Πίνακας 6.3.5.1.....	42
Πίνακας 6.3.5.2.....	46
Πίνακας 6.3.5.3.....	47
1ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 75 μL Exirel και $\text{pH}=6,5$	48
2ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μL Exirel και $\text{pH}=6,5$	48
3ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 150 μL Exirel και $\text{pH}=6,5$	49
4ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μL Exirel και $\text{pH}=4$	49
5ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μL Exirel και $\text{pH}=8$	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
6ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μL Exirel , $\text{pH}=6,5$ και ιοντική ισχύ 1mM.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
7ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μL Exirel , $\text{pH}=6,5$ και ιοντική ισχύ 50mM.....	51
8ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μL Exirel , $\text{pH}=6,5$ και ιοντική ισχύ 100mM.....	51
9ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 75 μL Exirel , $\text{pH}=6,5$ και παρουσία χαλαζιακής άμμου	51
10ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μL Exirel , $\text{pH}=6,5$ κα παρουσία χαλαζιακής άμμου	52
11ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 150 μL Exirel , $\text{pH}=6,5$ με παρουσία χαλαζιακής άμμου	53
12ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μL Exirel , $\text{pH}=4$ με παρουσία χαλαζιακής άμμου	53
13ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μL Exirel , $\text{pH}=8$ με παρουσία χαλαζιακής άμμου	54
14ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μL Exirel , $\text{pH}=6,5$ και ιοντική ισχύ 1 mM με παρουσία χαλαζιακής άμμου	54
15ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μL Exirel , $\text{pH}=6,5$ και ιοντική ισχύ 50 mM με παρουσία χαλαζιακής άμμου	55
16ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μL Exirel , $\text{pH}=6,5$ και ιοντική ισχύ 100 mM με παρουσία χαλαζιακής άμμου.....	55
Πίνακας 7: Παράμετροι μεταφοράς της στήλης.....	64

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1 . Καμπύλη Βαθμονόμησης nanochitosan.....	41
Σχήμα 2.Καμπύλη Βαθμονόμησης Exirel.....	42
Σχήμα 6.1. % Απομάκρυνσης cyantraniliprole συναρτήσει του χρόνου για στατικά πειράματα 1 ^{ου} , 2 ^{ου} , και 3 ^{ου} πίνακα (pH=6,5) με συγκεντρώσεις 75 μ L, 37.5 μ L και 150 μ L.....	56
Σχήμα 6.2. %Απομάκρυνσης cyantraniliprole συναρτήσει του χρόνου για δυναμικά πειράματα 1ου, 2ου, και 3ου πίνακα (pH=6,5) με συγκεντρώσεις 75 μ L, 37.5 μ L και 150 μ L.....	57
Σχήμα 6.3. % Απομάκρυνσης cyantraniliprole συναρτήσει του χρόνου για στατικά πειράματα 4 ^{ου} και 5 ^{ου} πίνακα (37,5 μ L) με pH=4 και pH=8.....	57
Σχήμα 6.4. % Απομάκρυνσης cyantraniliprole συναρτήσει του χρόνου για δυναμικά πειράματα 4 ^{ου} και 5 ^{ου} πίνακα (37,5 μ L) με pH=4 και pH=8.....	57
Σχήμα 6.5. % Απομάκρυνσης cyantraniliprole συναρτήσει του χρόνου για στατικά πειράματα 6 ^{ου} , 7 ^{ου} και 8 ^{ου} πίνακα (pH=6.5 και 37,5 μ L) με ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.....	58
Σχήμα 6.6. % Απομάκρυνσης cyantraniliprole συναρτήσει του χρόνου για δυναμικά πειράματα 6 ^{ου} , 7 ^{ου} και 8 ^{ου} πίνακα (pH=6.5 και 37,5 μ L) με ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.....	58
Σχήμα 6.7.% Απομάκρυνση cyantraniliprole παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για τα στατικά πειράματα 9 ^{ου} , 10 ^{ου} και 11 ^{ου} πίνακα (pH=6,5) με συγκεντρώσεις 75 μ L, 37.5 μ L και 150 μ L.....	59
Σχήμα 6.8. % Απομάκρυνση cyantraniliprole παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για δυναμικά πειράματα 9 ^{ου} , 10 ^{ου} και 11 ^{ου} πίνακα (pH=6,5) με συγκεντρώσεις 75 μ L, 37.5 μ L και 150 μ L.....	59
Σχήμα 6.9.% Απομάκρυνση cyantraniliprole παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για στατικά πειράματα 12 ^{ου} και 13 ^{ου} πίνακα (37.5 μ L) με pH=4 και pH=8.....	60
Σχήμα 6.10.% Απομάκρυνση cyantraniliprole παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για δυναμικά πειράματα 12 ^{ου} και 13 ^{ου} πίνακα (37.5 μ L) με pH=4 και pH=8.....	60
Σχήμα 6.11.% Απομάκρυνση cyantraniliprole παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για στατικά πειράματα 14 ^{ου} , 15 ^{ου} και 16 ^{ου} πίνακα (pH=6.5 και 37,5 μ L) με ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.....	61
Σχήμα 6.12. % Απομάκρυνση cyantraniliprole παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για δυναμικά πειράματα 14 ^{ου} , 15 ^{ου} και 16 ^{ου} πίνακα (pH=6.5 και 37,5 μ L) με ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.....	61
Σχήμα 6.13. Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων (dots) και των μοντελοποιημένων δεδομένων από το λογισμικό ColloidFit (συνεχείς καμπύλες).....	62
Σχήμα 6.14. Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων (dots) και των μοντελοποιημένων δεδομένων από το λογισμικό ColloidFit (συνεχείς καμπύλες),.....	63

Σχήμα 6.15. Πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς, των συγκεντρώσεων (dots) και των μοντελοποιημένων δεδομένων από το λογισμικό ColloidFit (συνεχείς καμπύλες).....	63
Σχήμα 6.16. : Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) και προσαρμοσμένες προβλέψεις του μαθηματικού μοντέλου (συνεχείς καμπύλες) της μεταφοράς των νανοσωματιδίων του Exirel σε πληρωμένη στήλη με χαλαζιακή άμμο.....	64
1ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 75 μL Exirel και $\text{H}=6,5$	65
2ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μL Exirel και $\text{pH}=6,5$..	66
3ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 150 μL Exirel και $\text{pH}=6,5$...	67
4ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μL Exirel και $\text{pH}=4$...	68
5ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μL Exirel και $\text{pH}=8$...	69
6° σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μL Exirel και ιοντική ισχύ 1mM.....	70
7° σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μL Exirel και ιοντική ισχύ 50mM.....	71
8° σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μL Exirel και ιοντική ισχύ 100mM.....	72
9ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 75 μL Exirel και $\text{pH}=6,5$	73
10° σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 37,5 μL Exirel και $\text{pH}=6,5$	74
11° σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 150 μL Exirel και $\text{pH}=6,5$	75
12° σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 37,5 μL Exirel και $\text{pH}=4$	76
13° σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 37,5 μL Exirel και $\text{pH}=8$	77
14° σχήμα: : αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 37,5 μL Exirel και ιοντική ισχύ 1mM.....	78
15° σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 37,5 μL Exirel και ιοντική ισχύ 50mM.....	79
16° σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 37,5 μL Exirel και ιοντική ισχύ 100mM.....	80

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

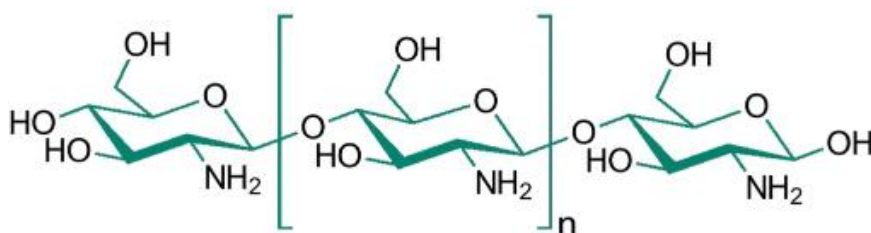
Λόγω της αυξημένης έλλειψης καθαρού νερού που αντιμετωπίζει η παγκόσμια κοινότητα, είναι ζωτικής σημασίας να μπορούμε να επεξεργαστούμε τα ρεύματα αποβλήτων και τα απόβλητα της βιομηχανίας με απώτερο σκοπό την επαναχρησιμοποίηση τους. Άλλωστε οι βιομηχανίες και οι επιχειρήσεις που ασχολούνται με τις μεταλλικές κατασκευές, οι εν γένει εξορυκτικές δραστηριότητες και τα βυρσοδεψεία συνεισφέρουν στη μόλυνση του περιβάλλοντος απελευθερώνοντας βαρέα μέταλλα, όπως για παράδειγμα υδράργυρο (Hg), χρώμιο (Cr), μόλυβδο (Pb), κάδμιο (Cd), τα οποία έχουν τοξικές επιδράσεις ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Έχουν μελετηθεί διάφορες μέθοδοι για την εξυγίανση των μολυσμένων υδάτων, όπως η χημική καταβύθιση, η νανοδιήθηση, η ανταλλαγή ιόντων, η αντίστροφη ώσμωση και η προσρόφηση. Ωστόσο οι επιστήμονες συμφωνούν ότι μέθοδος της προσρόφησης υπερτερεί όλων των άλλων μεθόδων και τούτο λόγω του ότι η συγκεκριμένη μέθοδος έχει υψηλή αποτελεσματικότητα, χαμηλό κόστος, εύκολο χειρισμό και την υψηλή διαθεσιμότητα σε διάφορες προσροφητικές ουσίες. Επιπρόσθετα πολλές ερευνητικές μελέτες σε παγκόσμια κλίμακα έχουν εντυπώσει στη χρήση των φυσικών πολυμερών, όπως το Nanochitosan, η κυτταρίνη και η λιγνίνη, ως αποτελεσματικά υλικά για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων. Αυτά τα φυσικά πολυμερή συνδυάζουν το τρίπτυχο της ενέργειας, δηλαδή τη βιωσιμότητα, τη διαθεσιμότητα και την προσβασιμότητα σε χαμηλό κόστος για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Η προσρόφηση μέσω χρήσης Nanochitosan έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση τοξικών ουσιών από το έδαφος και, συνεπώς, από τον υδροφόρο ορίζοντα. Αυτό το φυσικό πολυμερές έχει υψηλή προσροφητική ικανότητα για τα βαρέα μέταλλα, κάνοντας τη διαδικασία εξυγίανσης πιο αποτελεσματική και οικονομική. Γενικά, η χρήση φυσικών πολυμερών για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων από μολυσμένα ύδατα και έδαφος αποτελεί μια ελπιδοφόρα προσέγγιση για τη βελτίωση της ποιότητας του περιβάλλοντος και τη διατήρηση των πολύτιμων πόρων του καθαρού νερού. Παρά το γεγονός ότι τα φυτοφάρμακα αποτελούν αγροχημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται ευρέως για την προστασία των φυτών στη γεωργική παραγωγή, έχουν προκαλέσει σημαντικά οικολογικά και περιβαλλοντικά προβλήματα, μιας και εντοπίζονται σε μικρές συγκεντρώσεις τόσο σε τρόφιμα όσο και στο έδαφος ή στα ύδατα, προκαλώντας τη μείωση της βιοποικιλότητας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, η υπερβολική εφαρμογή φυτοφαρμάκων οδηγεί στο να αλληλεπιδρούν περισσότερο με το έδαφος αντί να επηρεάζουν τον πρωταρχικό τους στόχο, δηλαδή τα έντομα. Αυτή η υπερβολική χρήση δεν είναι μόνο οικονομικά επιβαρυντική για τους αγρότες, αλλά επίσης αντίθετη για το περιβάλλον αυξάνοντας τον κίνδυνο έκθεσης των ανθρώπων. Πολλές ενώσεις φυτοφαρμάκων είναι λίγο διαλυτές σε υδατικά μέσα, κάτι που καθιστά δύσκολη τη δημιουργία σκευασμάτων υψηλής αποτελεσματικότητας και ασφάλειας. Για παράδειγμα το Exirel αποτελεί μια ένωση που ανήκει στην κατηγορία των φυτοφαρμάκων και έχει τη χρήση του εντομοκτόνου για ένα ευρύ φάσμα παρασίτων. Επίσης, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η απορρόφηση του φυτοφαρμάκου από την εδαφική οργανική ύλη μειώνει σημαντικά τη διαθεσιμότητα βιο-ύλης δυσχεραίνοντας έτσι κάθε προσπάθεια για βιοαποκατάσταση. Η αποσαφήνιση των μηχανισμών και των αλληλεπιδράσεων των χημικών ουσιών που καταλήγουν στο έδαφος και

προέρχονται από ανθρωπογενείς διεργασίες, αλλά και η κατανόηση κάθε φυσικού και χημικού παράγοντα ο οποίος επηρεάζει την απορρόφηση των εν λόγω χημικών ουσιών από το έδαφος, αποτελεί σημαντική διαδικασία για την τελική πρόβλεψη της επίδρασης τους στο φυσικό περιβάλλον. Άρα αυτή η διαδικασία απαιτεί μια πλήρη χαρτογράφηση της πορείας τόσο του παρασιτοκτόνου όσο και της τοξικής ουσίας Exirel στην επιφάνεια του εδάφους, τονίζοντας την αλληλεπίδραση και τη μεταφορά χημικών ενώσεων από το έδαφος στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως βασικό στόχο να διερευνήσει την αλληλεπίδραση μεταξύ του νανοσωματίδιου Nanochitosan και του εντομοκτόνου Exirel που χρησιμοποιείται συχνά. Συγκεκριμένα, μελετάται η αλληλεπίδραση ανάμεσα στο Nanochitosan, το Exirel και τη χαλαζιακή άμμο διενεργώντας πειράματα Batch, τόσο σε στατικές όσο και σε δυναμικές συνθήκες, χρησιμοποιώντας χαλαζιακή άμμο ως μέσο. Επιπλέον, εξετάζεται πώς επιδρά η συγκέντρωση, το pH και η ιοντική ισχύς στις διαδικασίες προσρόφησης μεταξύ των εν λόγω διαφορετικών υλικών. Σε αυτό το πλαίσιο, πραγματοποιείται μια διεξοδική ανάλυση των αλληλεπιδράσεων του Nanochitosan και του Exirel με τη χαλαζιακή άμμο, υπό διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Εξετάζονται οι δυνατότητες προσρόφησης, οι παράμετροι που επηρεάζουν αυτήν τη διαδικασία, καθώς και η επίδραση της κορεσμένης κατάστασης στη συμμεταφορά του Nanochitosan και του Exirel σε μια πληρωμένη στήλη με χαλαζιακή άμμο, προσφέροντας σημαντική κατανόηση σχετικά με την αλληλεπίδραση αυτών των δύο υλικών και στον τρόπο με τον οποίο επηρεάζονται από διάφορους παράγοντες περιβάλλοντος.

2. NANOCHITOSAN

2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ CHITOSAN

Η χιτοζάνη (μοριακός τύπος $C_{56}H_{103}N_9O_{39}$) είναι γραμμικός πολυσακχαρίτης και προέρχεται από τη χιτίνη. Η χιτίνη είναι ένας ανανεώσιμος πόρος και εντοπίζεται σε πολλούς οργανισμούς όπως είναι μύκητες, ζύμες και εντοπίζεται επίσης στον φλοιό των θαλάσσιων καρκινοειδών, όπως οι γαρίδες και τα καβούρια. Η χιτίνη βρίσκεται σχεδόν παντού σε μεγάλες ποσότητες, δυστυχώς όμως η χιτοζάνη συναντάται σε ορισμένους μύκητες. Για να παραχθεί χιτοζάνη μέσω των αποβλήτων των βιομηχανιών αλιείας γαρίδας και καβουριού, ως πρώτη πηγή χρησιμοποιείται τα απόβλητα των βιομηχανιών αλιείας γαρίδας και καβουριού. Στις μέρες μας, έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στο κολλοειδές Nanochitosan, καθώς αποτελεί δυνητική πηγή σε πολυσακχαρίτες. Οι συγκεκριμένες ιδιότητες του Nanochitosan οφείλονται στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του, όπως η διαλυτότητα, ο βαθμός αποδόμησης, το μοριακό βάρος και η εγγενής περιεκτικότητα σε υγρασία. Επιπλέον, είναι ιδανικό για την αντικατάσταση των τεχνητών πολυμερών επειδή προσφέρει μη τοξικότητα, η βιοαποικοδομησιμότητα, η βιοσυμβατότητα και η μη αλλεργιογένεια. Τέλος, το Nanochitosan έχει πολλές εφαρμογές σε όλων των ειδών τις βιομηχανίες, στην βιοτεχνολογία, την οδοντιατρική και την γεωργία.



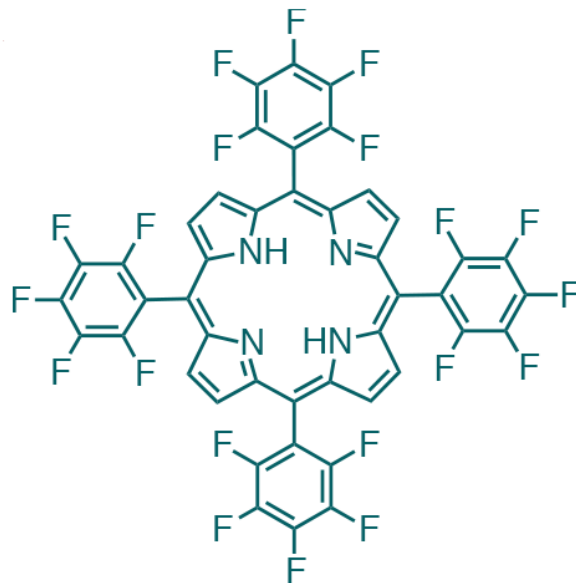
Εικόνα 2.1: Σχηματική απεικόνιση μοριακής δομής Chitosan



Εικόνα 2.2: Nanochitosan σε σκόνη που χρησιμοποιήθηκε σε ένα από τα πειράματα

2.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ NANOCHITOSAN

Η χιτοζάνη είναι λευκή άοσμη σκόνη, συναντάται και σε μορφή νιφάδων, όπου η διαλυτότητά και το ιξώδες της εξαρτώνται από το μοριακό βάρος, το pH και το βαθμό ακετυλίωσης. Η χιτοζάνη έχει σημείο τήξης τους 280 °C όπου εν τέλει έρχεται η θερμική της αποικοδόμηση, αυτό γίνεται επειδή οι πολυμερικές αλυσίδες διασπώνται ταχύτατα. Εφόσον η διαλυτότητα επηρεάζεται από το μοριακό βάρος και το βαθμό ακετυλίωσης, όσο υψηλότερος είναι ο βαθμός ακετυλίωσης, τόσο αυξάνεται ο αριθμός πρωτονίων των αμινομάδων, με αποτέλεσμα να διασπάζεται πιο εύκολα, μετατρέποντας τη χιτοζάνη σε θετικά φορτισμένο πολυηλεκτρολύτη. Αντιθέτως, όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος του μορίου, τόσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται στην πολυμερική αλυσίδα και διαλύεται πιο δύσκολα. Επιπροσθέτως, η διαλυτότητα στο νερό, η βιοαποικοδομησιμότητα και η βιοσυμβατότητα αυξάνονται, κατά τη μερική απομάκρυνση των ακετυλομάδων. Στην συνέχεια, ανάλογα με τον τρόπο και τις συνθήκες εξεργασίας της χιτοζάνη επηρεάζονται και οι ιδιότητες της, δηλαδή όσο πιο μεγάλη είναι η ακετυλίωση τόσο πιο μεγάλος είναι ο αριθμός των ελεύθερων αμινομάδων στην πολυμερική αλυσίδα. Οι αμινομάδες προσδίδουν στο Nanochitosan θετικό φορτίο και σε συνδυασμό με την υδροξυλομάδα ενισχύουν την λειτουργικότητα του κολλοειδούς, επιτρέποντας του να είναι ένας ιδιαίτερα αντιδραστικός πολυσακχαρίτης με αντιμικροβιακές ιδιότητες. Οι θετικά φορτισμένες αμινομάδες και οι αρνητικά φορτισμένες ομάδες των φωσφορολιπιδίων του κυτταρικού τοιχώματος αντιδράνε μεταξύ τους και έτσι χαρίζουν αντιβακτηριακή του δράση. Στο μόριο της χιτοζάνης δρουν ομάδες OH και NH₂ που προσδίδουν στο μόριο πολλές φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες όπως είναι Η συμβατότητα, η βιοαποικοδομησιμότητα, η βιοδιάσπαση, η χηλική δράση, η έλλειψη τοξικότητας και πρωτίστως η προσροφητική ικανότητα και για αυτόν τον λόγο έχει χρήση σε διάφορες εφαρμογές στην καθημερινότητα αλλά και στην βιομηχανία.



Εικόνα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της μοριακής δομής του nano-chitosan

2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH

Η χημική μορφή της χιτοζάνης μπορεί να διαφοροποιηθεί σε σχέση με το pH, επηρεάζοντας τη διαλυτότητά της ενώ διευκολύνει διάφορες διεργασίες σαν τη συμπλοκοποίηση και την προσρόφηση. Η αλλαγή του pH έχει σημαντικό αντίκτυπο στην κατάσταση των φορτίων καθώς και στις ιδιότητες της χιτοζάνης. Όταν το pH είναι χαμηλό, οι αμίνες στη χιτοζάνη απορροφούν πρωτόνια και αποκτούν θετικό φορτίο, καθιστώντας τη χιτοζάνη υδατοδιαλυτό πολυηλεκτρολύτη. Η κατιονική φύση της χιτοζάνης της επιτρέπει να σχηματίζει σύμπλοκα με αρνητικά φορτισμένα μόρια, γεγονός που διευκολύνει την αλληλεπίδρασή της με κυτταρικές μεμβράνες, οι οποίες αποτελούν σημαντικά στοιχεία της αντιβακτηριακής της δράσης (El-banna et al., 2019). Επίσης, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το χαμηλό pH σε συνδυασμό με τη χαμηλή ιοντική ισχύ πολλαπλασιάζουν το ιξώδες της χιτοζάνης. Αυτό οφείλεται στις ηλεκτροστατικές δυνάμεις διπλής στιβάδας που επικρατούν σε συνθήκες χαμηλού pH (Claesson et al., 1992).

Αντίθετα, σε συνθήκες υψηλού pH, παρατηρείται μείωση των ηλεκτροστατικών απωθήσεων, με αποτέλεσμα το πολυμερές να χάσει το φορτίο του και να καταστεί αδιάλυτο. Ωστόσο, κατά τη διαδικασία αποσταθεροποίησης, τα πρωτόνια σχηματίζουν ενδοπολυμερικές συνδέσεις, απελευθερώνοντας βιομόρια, με τελικά προϊόντα τη δημιουργία ίνων και φιλμ. Κατά συνέπεια, η σταθερότητα των προϊόντων που βασίζονται στη χιτοζάνη εξαρτάται από την ποικιλία της χιτοζάνης που χρησιμοποιείται.

Η τιμή του pH, κατηγοριοποιείται ως ουδέτερη, όταν εντοπίζεται στο εύρος μεταξύ 6,3 και 7,3. Από τη σταθερά ισορροπίας, προκύπτει ότι η μετατροπή από διαλυτή σε μη διαλυτή μορφή πραγματοποιείται σε pH της περιοχής 6-6,5 που αποτελεί ένα κατεξοχήν ευνοϊκό εύρος στη διαδικασία των βιολογικών εφαρμογών (Duck et al.,

2014). Ο Claesson (2006) στη δική του έρευνα, καταδεικνύει ότι για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα αποτελεί βέλτιστη τιμή pH εκείνη του 4,5. Στην παράγραφο που θα ακολουθήσει, θα πραγματοποιηθεί ευρεία επισκόπηση για τη χρήση της χιτοζάνης και αν αυτή μπορεί να αποτελέσει ένα οικονομικό και φιλοπεριβαλλοντικό υλικό προσρόρησης για τα ιόντα βαρέων μετάλλων και κατά συνέπεια την εξυγίανση των μολυσμένων υδάτων των υγρών αποβλήτων.

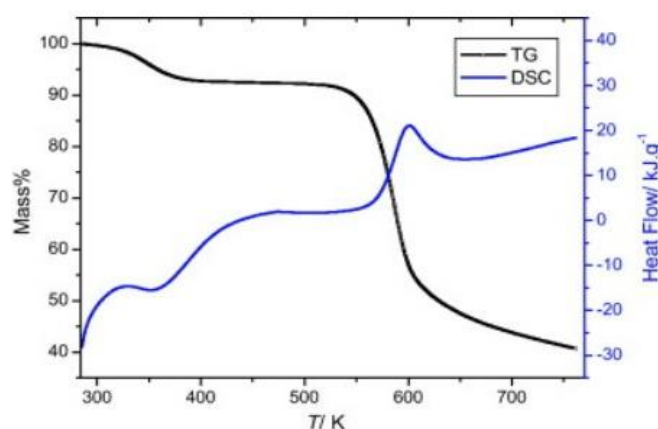
2.4 ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ

Οι πολυσακχαρίτες αποτελούν το σημαντικότερο τμήμα της βιομάζας, κατά συνέπεια, για την καλύτερη αξιοποίηση της ενέργειας του συγκεκριμένου υλικού, απαιτείται ειδική μελέτη για τη θερμική αποσύνθεση τους (Zeng et al., 2011). Η πυρόλυση της χιτοζάνης, η οποία έχει παρεμφερή διάσπαση με τη γλυκοζαμίνη παράγει τις πυραζίνες. Οι πυραζίνες απαντώνται ευρέως στον τομέα της διατροφής, ειδικά όταν τα τρόφιμα υφίστανται επεξεργασία υψηλής θερμοκρασίας ή βρίσκονται υπό ξηρές συνθήκες. Η θερμική αποδόμηση της χιτοζάνης γίνεται σε στάδια ενώ η σημαντικότερη εξώθερμη αντίδραση συντελείται στη θερμοκρασία των 268 – 312°C, στην οποία συμβαίνει η διάσπαση της αλυσίδας του πολυμερούς υλικού. Τόσο για τον χαρακτηρισμό ενός πολυμερούς υλικού όσο και για τον προσδιορισμό της διαδικασίας αντίδρασης χρησιμοποιούνται εκτενώς οι θερμικές αναλύσεις και οι κινητικές μελέτες. Ενώ όταν είναι γνωστή η κινητική της θερμικής αποικοδόμησης βοηθά, διότι είναι βέλτιστη η κατανόηση και ο σχεδιασμός των διαδικασιών ανάκτησης των μετάλλων και των οξειδίων των μετάλλων τα οποία πιθανά σε προηγούμενη φάση απορροφήθηκαν από τη χιτοζάνη. Στο Διάγραμμα της Εικόνας 2.4.1 απεικονίζεται η αποικοδόμηση της εν λόγω ουσίας και φαίνεται ότι δεν παρουσιάζει μία ενιαία αντίδραση μιας και η ενέργεια ενεργοποίησης αλλά και ο προεκθετικός παράγοντας δεν παραμένουν σταθεροί όταν λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Ωστόσο είναι προφανές ότι οι κινητικές παράμετροι εξαρτώνται από την αντίδραση. Η συγκεκριμένη παρατήρηση υποδεικνύει ότι η αποσύνθεση της χιτοζάνης αποτελεί πολύπλοκη αντίδραση που δεν μπορεί να αναλυθεί με μόνο ένα ζεύγος παραμέτρων Arrhenius και με τη χρήση ενός ενιαίου συνόλου από μοντέλα αντίδρασης. Όσον αφορά την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης ποικίλει από 185,7 έως 95,6 kJ/mol κατά μήκος της πορείας της αντίδρασης ($0 < \alpha < 1$), ενώ ο προεκθετικός παράγοντας μεταβάλλεται από 2,37 έως 1014 και 2,45 έως 10^6 s^{-1} . Όσον αφορά το βαθμό μετατροπής $0,1 < \alpha < 0,9$, οι τιμές εκτείνονται από 183,9 έως 142,6 kJ/mol για την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης και για τον προεκθετικό παράγοντα είναι από 4,49 έως 1014 και 3,80 έως 10^9 s^{-1} . Στη βιβλιογραφία αναφέρονται οι διάφορες μέθοδοι υπολογισμού και οι διαφορετικές τιμές τους. Εκείνη που επικρατεί, είναι η πειραματικά ευρεθείσα τιμή E_a 113,14 kJ/mol για 88% αποακετυλιωμένη χιτοζάνη, όπως αναφέρεται από τον Broido (López et al., 2007). Στη συγκεκριμένη μέθοδο, η ενέργεια ενεργοποίησης προσδιορίζεται για κάθε συγκεκριμένη τιμή του α μέσω γραμμικής προσαρμογής της παρακάτω εξίσωσης, για πλήθος πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με διάφορα προγράμματα θέρμανσης.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A(1 - \alpha)^n] - \frac{E}{RT} \quad (\text{Wan Jun et al., 2005})$$

Στη συγκεκριμένη εξίσωση το α συμβολίζει τον βαθμό μετατροπής, το R αποτελεί τη σταθερά αερίου, το A αποτελεί τον προεκθετικό παράγοντα, το T συμβολίζει την θερμοκρασία της αντίδρασης. Η εν λόγω μέθοδος επιτρέπει την εύκολη κατανόηση της μεταβολή της ενέργειας ενεργοποίησης με βάση την έκταση της μετατροπής. Τα γραμμικά διαγράμματα του $\ln(d\alpha/dt)$ συναρτήσει του $1/T$ στην ίδια μετατροπή σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση

των τιμών της E για ένα συγκεκριμένο α . Η παραπάνω μέθοδος επιτρέπει την εύκολη λήψη υπόψης της μεταβολής της ενέργειας ενεργοποίησης με βάση την έκταση της μετατροπής. Χρησιμοποιώντας γραμμικά διαγράμματα του $\ln(da/dt)$ ως συνάρτηση του $1/T$ για την ίδια μετατροπή αλλά σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, μπορεί να εκτιμηθεί τις τιμές της E για δεδομένο α . Οι μέθοδοι θερμικής ανάλυσης, η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), ή η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA), έχουν εδραιωθεί ως μέθοδοι, για να παρακολουθείται η πυρόλυση στα φυσικά πολυμερή. Ο τρόπος συμπεριφοράς της πυρόλυσης της χιτοζάνης έχει μελετηθεί υπό την θερμοκρασία των 823 K, δηλαδή συνθήκες θέρμανσης δωματίου αλλά και σε δυναμικές συνθήκες αζώτου. Οι καμπύλες TG και DSC απεικονίζονται στο Σχήμα 2.4.2. Ο αντίκτυπος από την εξώθερμη αντίδραση πιθανά αποδίδεται σε αντιδράσεις διασύνδεσης κατά τη διάρκεια της θερμικής αποσύνθεσης της χιτοζάνης.



Εικόνα 2.4: Απεικόνιση των προφίλ πυρόλυσης TG και DSC του Chitosan σε διάφορους ρυθμούς θέρμανσης (Zeng et al., 2011).

2.5 ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Δύο χαρακτηριστικά από τα οποία εξαρτώνται τόσο η διαλυτότητα στα υδατικά μέσα αλλά και η δυνατότητα σχηματισμού συμπλόκων είναι η κρυσταλλικότητα και ο βαθμός αποκετυλίωσης της χιτοζάνης. Η σημαντικότερη ιδιότητα του υλικού της χιτοζάνης είναι ότι έχει την ικανότητα να συνδέει ισχυρά τα μεταλλικά ιόντα. Χάρης στην υψηλή υδροφιλικότητα και δεδομένης της μεγάλης ποσότητας υδροξυλομάδων που διαθέτει, η χιτοζάνη αποδεικνύεται αποτελεσματική στη διαδικασία της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων. Παράλληλα, η πληθώρα των ενεργών χημικά αμινομάδων και η ευελιξία της πολυμερικής αλυσίδας επιτρέπουν στη χιτοζάνη να μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλές περιβαλλοντικές εφαρμογές, σαν την εξυγίανση των υγρών αποβλήτων απομακρύνοντας και ανακτώντας τα μεταλλικά ιόντα από τα βιομηχανικά απόβλητα. Στον τομέα της μηχανικής των ιστών και της μεταμόσχευσης δέρματος οι οποίοι είναι σημαντικοί κλάδοι της αναγεννητικής ιατρικής, μπορούν να εφαρμοστούν με επιτυχία οι βιοενεργές δυνατότητες πολυμερούς υλικού της χιτοζάνης. Οι συγκεκριμένοι τομείς της βιοϊατρικής είναι ταχέως εξελισσόμενοι προσφέροντας σημαντικές θεραπευτικές εφαρμογές στην αντιμετώπιση των πολύ σοβαρών πληγών οι οποίοι βέβαια έλαβαν τεράστια ώθηση από τη σύνδεση της τεχνολογίας με την ερευνητική δραστηριότητα που αποκάλυψαν τη σπουδαία δράση της χιτοζάνης. Τα βασικά χαρακτηριστικά της χιτοζάνης που έκαναν τον ερευνητικό τομέα να στραφεί προς την έρευνα του συγκεκριμένου υλικού ήταν η ατοξικότητα, η βιοσυμβατότητα και η δυνατότητα βιοαποικοδόμησης. Παρά το γεγονός ότι το εν λόγω υλικό έχει χαμηλή μηχανική αντοχή και διαλυτότητα και έχει περιοριστεί η χρήση της στον τομέα της βιοϊατρικής, έχει αναδειχθεί ότι αν συνδυαστεί και με άλλα πολυμερή υλικά μπορεί να υπερνικήσει τους προαναφερθέντες περιορισμούς (Randey et al., 2017). Εξάλλου, το υλικό της χιτοζάνης καθώς και υποκατάστατα της

παρουσιάζονται να βοηθούν την εύπλαστη φύση των πληγών, επιταχύνοντας την ανοπλαστική ιδιότητα του κολλαγόνου στη διαδικασία επούλωσης του τραύματος. Η πορεία των ερευνών υποδεικνύει σαφώς ότι η χιτοζάνη αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα βιοϋλικά για την κατασκευή των ανθρώπινων ιστών. Ένα σημαντικό σημείο αναφοράς αποτελεί το 2001, όταν ερευνητές δημιούργησαν ένα νέο στρώμα χιτοζάνης, το οποίο χρησιμοποίησαν στην κάλυψη πληγών. Το αποτέλεσμα της συγκεκριμένης εφαρμογής ήταν το γεγονός ότι αποδείχτηκε πως η τοποθετημένη κατ' αυτόν τον τρόπο παρεκκλίνουσα μεμβράνη χιτοζάνης, δύναται να αξιοποιηθεί ευρέως μελλοντικά, ως επίδεσμος τραύματος. Επιπλέον, οι ερευνητές Aoyagi et al. (2007) εργάστηκαν πάνω σε έναν καινοτόμο επίδεσμο τραύματος, χρησιμοποιώντας φιλμ χιτοζάνης και υδροχλωρική μινουκυκλίνη με το φιλμ Tegaderm. Η συγκεκριμένη προσέγγιση του επίδεσμου τραύματος λειτούργησε ως καταπραυντικό μέσο, ο οποίος βρίσκεται σε άμεση εξάρτηση με τον τύπο της χιτοζάνης και με την ποσότητα της υδροχλωρικής μινουκυκλίνης. Στην ίδια γραμμή, οι Dureja et al. κατασκεύασαν μια σύγχρονη στρώση χιτοζάνης με στόχο την παροχή εκλεκτικού μέσου αξιολόγησης της διαδερμικής μεταφοράς των αναλγητικών σκευασμάτων (Zhu et al., 2012).

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι η χιτοζάνη παρουσιάζει ποικίλες ικανότητες εφόσον είναι πολυκατιόντης, αντιμικροβιακός φορέας αλλά και αντιοξειδωτικός παράγοντας. Οι πολλαπλές λειτουργικές ιδιότητές της ανοίγουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών και τομέων όπως αυτοί της φαρμακευτικής αγωγής, της καινοτομίας, ή της βιομηχανίας, στοχεύοντας στη μείωση της χρήσης χημικών προσθέτων. Ιδιαίτερως σημαντική είναι η έρευνα που επικεντρώνεται στη δημιουργία ενθαρρυντικών προϊόντων για την επέκταση της διάρκειας ζωής των διατροφικών ειδών βασισμένων στη χιτοζάνη, συμπεριλαμβανομένων των τροφίμων με βιοδιασπώμενες δεσμίδες και των καταναλωτικών φιλμ που είναι ασφαλή για κατανάλωση. Η χιτοζάνη χρησιμοποιείται συχνά ως γαλακτωματοποιητής και κροκιδωτικό υλικό, ενώ επίσης είναι αξιοσημείωτη ως χρήσιμη πρόσθετη ουσία διατροφής και συμπλήρωμα διατροφής (Kabanov et al., 2020). Τα φιλμ με βάση τη χιτοζάνη έχουν προσελκύσει προσοχή, λόγω των εξαιρετικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων της, της συμβατότητάς της με τους ανθρώπινους ιστούς και της αντιμικροβιακής και αντιμυκητιακής της δράσης. Στη βιομηχανία διατροφής, η χιτοζάνη και τα αντίστοιχα υποκατάστατα της, αποτελούν υποσχόμενα φυσικά βιομόρια, δεδομένων των ανησυχιών που περιβάλλουν τη χρήση συνηθισμένων υλικών συσκευασίας, όπως τα πλαστικά, καθώς και των αυξανόμενων μολύνσεων που σχετίζονται με τα είδη διατροφής. Κατά συνέπεια το πολυμερές υλικό της χιτοζάνης παρέχει πραγματικές ευκαιρίες για τη βιομηχανία διατροφής. Λόγω της υψηλής αντιμικροβιακής δράσης της έναντι σε παθογόνους και αποσυνθετικούς μικροοργανισμούς, ή σε θετικά και αρνητικά κατά Gram μικρόβια, τα βιοφίλμ με βάση τη χιτοζάνη αναμένεται να συνεχίσουν να μονοπωλούν το ενδιαφέρον και να χρησιμοποιηθούν ευρέως (Aider, 2010).

2.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Όλοι οι έμβιοι οργανισμοί αντιμετωπίζουν τον κίνδυνο της ρύπανσης του περιβάλλοντος από βαρέα τοξικά μέταλλα. Τα βαρέα τοξικά μέταλλα μπορούν να αφαιρεθούν από το έδαφος και τα λύματα μέσω των μεθόδων της βιοαπορρόφησης, της εκχύλισης με τη χρήση διαλυτών, ή μέσω της αποκατάστασης με τη χρήση φυτών και άλλες προηγμένες τεχνικές. Η εύρεση τέτοιων αποτελεσματικών μεθόδων για να απομακρυνθούν τα βαρέα μέταλλα και να μειωθεί η τοξικότητα που αυτά προκαλούν στο φυσικό περιβάλλον δηλαδή σε αέρα, έδαφος και νερό, αποτελεί πρωταρχικό στόχο ώστε να μειωθούν οι σοβαρές επιπτώσεις που αυτά προκαλούν στην

ανθρώπινη υγεία, μιας και η απορρόφηση των επιβλαβών μετάλλων από τον άνθρωπο πραγματοποιείται μέσα από την τροφική αλυσίδα, επομένως είναι απαραίτητη η επεξεργασία αυτών των μετάλλων προτού φθάσουν στον ανθρώπινο οργανισμό. Έχει αποδειχθεί από έρευνες ότι τα υδατικά διαλύματα χιτοζάνης μπορούν να σχηματίσουν αδιαπέραστα σύμπλοκα με τη λεπτή σκόνη του αέρα, περιλαμβάνοντας στερεά σωματίδια και μη αναγνωρισμένους μικροοργανισμούς. Για να παραχθούν αυτά τα διαλύματα, υδρολύεται η χιτοζάνη υψηλού μοριακού βάρους, χρησιμοποιώντας το αντιδραστήριο Fenton. Αυτές οι πληροφορίες μπορούν να αξιοποιηθούν στη μελλοντική κατασκευή μάσκων και φίλτρων προστασίας από τη σκόνη για χρήση στην ανθρώπινη υγειονομική περίθαλψη. Στον τομέα της εξυγίανσης του νερού, έχουν χρησιμοποιηθεί πολλά καινοτόμα υλικά όπως οι νανο-σωλήνες από άνθρακα και νανο-υλικά χιτοζάνης ως απολυμαντικά για να αντιμετωπιστούν οι διάφοροι μολυσματικοί παράγοντες. Οι συγκριτικές μελέτες με άλλες τεχνικές απολύμανσης, όπως τον οζονισμό και τη χλωρίωση, έχουν αποδείξει την απουσία παραπροϊόντων επεξεργασίας με τη χρήση των προαναφερθέντων υλικών. Μάλιστα θα πρέπει να τονιστεί ότι οι μελλοντικές έρευνες θα πρέπει να επικεντρωθούν στην ανάπτυξη υλικών αυξημένης σταθερότητας και χαμηλής τοξικότητας, για την αποφυγή της ανεπιθύμητης προσρόφησης των βιομορίων και για την ενίσχυση της αντιβακτηριακής δράσης (Wenshui et al., 2011). Η μελλοντική έρευνα χρειάζεται να σχεδιάσει με προσοχή τα νανο-υλικά της χιτοζάνης, καθώς αυτός ο σχεδιασμός θα επηρεάσει τις ιδιότητες και την αποτελεσματικότητα των υλικών. Υπάρχουν ελπιδοφόρες εφαρμογές των βιοπολυμερών χιτοζάνης σε τομείς όπως η περιβαλλοντική προστασία, η ανάπτυξη φαρμάκων με ακτινοπροστατευτικές ιδιότητες και ο διαχωρισμός ραδιονουκλιδίων. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι οι κόκκοι χιτοζάνης που προκύπτουν από τη σύνδεση χιτοζάνης με τριπολυφωσφορικό έχουν εξαιρετική ικανότητα προσρόφησης ιόντων μετάλλων. Κατά συνέπεια οι εν λόγω κόκκοι μπορούν να εφαρμοστούν αποτελεσματικά στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Επιπλέον, η κατιονική φύση της χιτοζάνης είναι σημαντική για την αλληλεπίδραση με τα ιόντα μετάλλων. Μάλιστα οι κόκκοι χιτοζάνης εμφανίζουν επιλεκτικότητα στην προσρόφηση των κατιόντων μετάλλων, με την εξής σειρά $Cu < Ni < Zn < Mn < Pb < Co < Cd < Ag$ (Utkarsh et al., 2021). Τέλος έχει αποδειχθεί ότι η χιτοζάνη είναι αποτελεσματική έναντι στους ιούς, στα βακτήρια και σε άλλα παράσιτα. Τα κομμάτια της χιτοζάνης έχουν επίσης δραστικές ιδιότητες που ενθαρρύνουν διάφορες αμυντικές αποκρίσεις στα φυτά-ξενιστές, βοηθώντας τα να αντιμετωπίσουν μικροβιακές μολύνσεις. Αυτές οι αποκρίσεις περιλαμβάνουν την αύξηση των πρωτεϊνών που σχετίζονται με τα παθογόνα (PR) και τους αναστολείς πρωτεΐνασών, τη δημιουργία λιγνίνης και την παραγωγή καλλόζης. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων που συμβάλλουν στην ενίσχυση της φυτικής άμυνας, έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για την εφαρμογή τους στα γεωργικά συστήματα με σκοπό να μειωθούν οι αρνητικές επιπτώσεις από τις ασθένειες που επηρεάζουν την ποιότητα και την απόδοση των καλλιεργειών. Έχει αποδειχθεί πλέον ότι τόσο η χιτίνη όσο και η χιτοζάνη διαθέτουν αντιμικροβιακές, αντιβακτηριακές και αντιαβικές ιδιότητες και έτσι έχει διερευνηθεί η χρήση τους σε πολλές αγροτικές χρήσεις, ιδιαίτερα για τη βελτίωση της φυτικής κατάστασης του φυτικού οικοσυστήματος. Επιπρόσθετα έχουν εφαρμοστεί για να ελέγξουν ασθένειες και να περιορίσουν την εξάπλωση τους, ή για να δεσμεύσουν συμπληρώματα μετάλλων, αποτρέποντας την εξάπλωση των παθογόνων μικροοργανισμών στα φυτά. Κατά τη χρήση της για την ενίσχυση της προστασίας των φυτών, η χιτοζάνη ενδυναμώνει τις αντιδράσεις άμυνας, οι οποίες αντιδράσεις σημαίνουν μια σειρά από διάφορες διεργασίες όπως η παραγωγή λιγνίνης, η ροή σωματιδίων, η κυτταροπλασματική ζύμωση, η ενεργοποίηση των ενζύμων χιτίνάσης και γλυκανάσσης, καθώς και η δημιουργία φυτοαλεξίνης και διαβρωτικού γιασμονικού. Όλες αυτές οι αντιδράσεις ανταποκρίνονται έγκαιρα και συμβάλλουν στην πρόληψη της ασθένειας (Abdelbasset et al., 2010).

2.7 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ

Πολύ σημαντικές κρίνονται οι εξελίξεις που έχουν συντελεστεί στη νανοτεχνολογία αλλά και οι εφαρμογές της σε ποικίλους τομείς διότι εισάγουν βελτιστοποιημένες τεχνικές εξυγίανσης του νερού, ενώ διαθέτουν σημαντικές ιδιότητες για τη συγκεκριμένη κλίμακα. Ιδιαίτερη προσοχή έχουν συγκεντρώσει τα νανοαπορροφητικά υλικά χάρις στην μεγαλύτερη επιφάνεια τους και την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης που διαθέτουν. Στο ίδιο πλαίσιο τα νανοσωματίδια χιτοζάνης αποτελούν βέλτιστα υλικά επεξεργασίας του νερού διότι διαθέτουν μικρό μέγεθος, μεγάλη επιφάνεια, κβαντική σταθερότητα ενώ δεν αντιμετωπίζουν περιορισμούς διάχυσης. Είναι δε, ανώτερα σε σχέση με άλλα μικρομεγέθη υλικά ως προς την ικανότητα και την ταχύτητα απορρόφησης (Dinva et al., 2018). Οι νανο-μεμβράνες δημιουργούνται με σκοπό να συνδυάσουν τα χαρακτηριστικά των νανο-υλικών με τα προσροφητικά μέσα. Επιπλέον οι νανο-ίνες χιτοζάνης, που παράγονται από τη διαδικασία της ηλεκτροκλώσης, εξαιτίας της υψηλής επιφάνειας ανά μάζα, της υψηλού πορώδους με λεπτούς πόρους επιφάνειας και της σημαντικής συμβατότητας των ομάδων των μεταλλικών ιόντων, επιτυγχάνοντας να επιτελέσουν αποτελεσματική προσρόφηση των ιόντων Pb^{2+} και Cu^{2+} . Οι νανο-ίνες διατηρούν τα αρχικά τους χαρακτηριστικά μετά τη διαδικασία της προσρόφησης, συμπεριλαμβανομένης της βιοσυμβατότητας, της βιοδραστικότητας και της μη τοξικότητας (Olivera et al., 2016). Το φυσικό βιοπολυμερές υλικό της χιτοζάνης, χάρις στην υψηλή υδροφιλικότητα του, τον γρήγορο σχηματισμό της μεμβράνης και τις κρίσιμες χημικές ιδιότητες αντίστασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε εφαρμογές μεμβρανών. Για να βελτιωθεί η απόδοση του διαχωρισμού χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές για την παρασκευή των μεμβρανών. Αυτές περιλαμβάνουν την ανάμειξη, την τροποποίηση της επιφάνειας, τον συμπλουτισμό, ή τον εμβολιασμό κάποιου επιλεκτικού είδους μιας αδρανούς μεμβράνης. Εξάλλου η βιοπολυμερής χιτοζάνη περιέχει δραστικές αμίνες και υδροξυλομάδες που είναι ευάλωτες σε χημικές τροποποιήσεις. Το πεδίο των μεμβρανών που βασίζονται σε χιτοζάνη έχει υποστεί εκτεταμένη έρευνα. Αυτές οι μεμβράνες χιτοζάνης δεν έχουν μελετηθεί μόνο για την αφιδάτωση ορισμένων οργανικών διαλυτών, όπως αλκοόλες, τετραϋδροφουράνιο (THF) και ισοπροπανόλη, αλλά έχουν εξεταστεί επίσης για τον διαχωρισμό οργανικών μιγμάτων. Επιπλέον, έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διήθηση και υπερδιήθηση βιολογικών υλικών, καθώς και για την προσρόφηση πρωτεϊνών (Honarkar et al., 2009). Η χρήση μεμβρανών Ultrafiltration (UF) αποτελεί μια καινοτόμο τεχνολογία για τον καθαρισμό των λυμάτων από τα μέταλλα. Κατά τη διαδικασία αυτή, οι μεμβράνες UF λειτουργούν με χαμηλή πίεση για να αφαιρέσουν κολλοειδή και διαλυμένα υλικά, επιτρέποντας παράλληλα σε ενυδατωμένα ιόντα ή μοριακά σύμπλοκα χαμηλού βάρους να περάσουν μέσα από τους μεγαλύτερους πόρους των μεμβρανών. Κατά συνέπεια η συμπλοκοποίηση αποτελεί πρωτοπόρο διαδικασία για να διαχωριστούν τα βαρέα μέταλλα από τα λύματα. Η εν λόγω διαδικασία δέσμευσης μετάλλων με υδατοδιαλυτά πολυμερή η οποία συνδυάζεται με την τεχνολογία UF και ονομάζεται υπερδιήθηση ενισχυμένη με πολυμερή (PEUF). Η πολυμερική ενισχυμένη διαδικασία Ultrafiltration (PEUF), αποτελεί μια προηγμένη εκδοχή της απόρριψης ιόντων μετάλλων, όπου χρησιμοποιούνται υδατοδιαλυτά πολυμερή για τη δέσμευση μετάλλων. Αυτό βοηθά στη βελτίωση της απομάκρυνσης ιόντων μετάλλων από τα ρεύματα (Sanjari et al., 2016). Η απόδοση της UF στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων επηρεάζεται από τις συνθήκες λειτουργίας και τις ιδιαιτερότητες του νερού. Για να βελτιώσει την απόδοση της διαδικασίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί προεπεξεργασία με χιτοζάνη, η οποία λειτουργεί ως προσροφητικό μέσο για την επιβράδυνση της ρύπανσης των μεμβρανών. Επίσης, μέσω της κατανόησης των χαρακτηριστικών του νερού και με

την κατάλληλη επιλογή προσροφητικών υλικών, η UF μπορεί να παρέχει αποδοτική ροή νερού και αποδεκτή απόδοση στην απομάκρυνση μετάλλων από τα λύματα (Cheng et al., 2008). Ο συνδυασμός των λειτουργικών ομάδων της χιτοζάνης και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της, χρησιμοποιείται και για να απομακρυνθούν οι χρωστικές ουσίες και άλλα αρνητικά φορτισμένα στερεά από τα ρεύματα των υγρών αποβλήτων στην εγκατάσταση επεξεργασίας. Ένας τρόπος τροποποίησης της χιτοζάνης είναι μέσω της εμβολιασμένης με πολυ-ακρυλονιτρίλιο. Αυτή η τροποποίηση οδηγεί στη δημιουργία αμιδοξυλιωμένων παραγώγων της χιτοζάνης, οι οποίοι έχουν αυξημένη ικανότητα απορρόφησης για ιόντα Cu^{2+} , Mn^{3+} και Pb^{2+} . Με αυτόν τον τρόπο, η χιτοζάνη τροποποιημένη με πολυ-ακρυλονιτρίλιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση συγκεκριμένων ιόντων μετάλλων, όπως τα Cu^{2+} , Mn^{3+} και Pb^{2+} , από ρεύματα υγρών αποβλήτων. Αυτή η μετατροπή ενισχύει την ικανότητα της χιτοζάνης να δεσμεύει και να αφαιρεί αυτά τα μέταλλα από τα ρεύματα υγρών, βοηθώντας στην καθαριότητα των αποβλήτων και την προστασία του περιβάλλοντος. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα βιομηχανικά λύματα είναι εξαιρετικά πολύπλοκα όσον αφορά την σύνθεσή τους, διότι φέρουν διαφορετικών ειδών ρύπους σε ποικίλες συγκεντρώσεις. Οι εν λόγω συγκεντρώσεις αυτών των ρύπων ποικίλουν από πολύ χαμηλές μέχρι πολύ υψηλές τιμές. Εξαιτίας αυτής της ποικιλίας, το να απομακρυνθούν επιλεκτικά τα ιόντα των βαρέων μετάλλων από τέτοια πολύπλοκα βιομηχανικά λύματα σημαίνει μια σημαντική πρόκληση σε σχέση με τη διαδικασία απομάκρυνσης μεμονωμένων ιόντων. Η χιτοζάνη, αποτελεί αποτελεσματική επιλογή για την επεξεργασία ρευμάτων που φέρουν συγκεντρώσεις οργανικής ύλης. Χρησιμοποιώντας ένα βιοπολυμερές υλικό για την επεξεργασία οργανικών αιωρημάτων, μπορούμε να παράγουμε λιγότερο τοξική ιλύ σε σύγκριση με τις εφαρμογές που χρησιμοποιούν άλλα υλικά, επιτυγχάνοντας καλύτερη απόδοση.

Η χρήση της χιτοζάνης σε διαλυμένη μορφή κατά την διαδικασία της κροκίδωσης επιτρέπει την πρόσβαση και την αλληλεπίδραση των πρωτονιωμένων ομάδων αμινών με χρωστικές ουσίες ή τη συμπλοκοποίηση μεταλλικών ιόντων (Sheth et al., 2019). Επιπλέον, η χρήση του βιοπολυμερούς υλικού σε διαλυμένη μορφή βελτιστοποιεί την ταχύτητα των αντιδράσεων, καθώς απαιτείται μικρότερος χρόνος επαφής για να επιτευχθεί ισορροπία (Desbrières et al., 2017). Η συνδυασμένη υψηλή απόδοση, η βιωσιμότητα, η διαθεσιμότητα, καθώς και η οικονομία κάνουν τη χρήση αυτού του βιοπροσροφητικού υλικού πολύ αποτελεσματική για την επεξεργασία και εξυγίανση των ρευμάτων των υγρών αποβλήτων.

3. EXIREL

3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ EXIREL

Το Exirel είναι ένα εντομοκτόνο που χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση των επιβλαβών για τις καλλιέργειες εντόμων. Περιέχει τη δραστική ουσία cyantraniliprole,

η οποία ανήκει στην κατηγορία των ανταγωνιστών του νερού. Οι αγρότες χρησιμοποιούν το Exirel για την προστασία καλλιεργειών, όπως δημητριακά, φρούτα, λαχανικά, από βλαβερά έντομα που μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές απώλειες στην παραγωγή. Η αποτελεσματικότητα του Exirel (Εικόνα 3.1) έχει καθιερωθεί στην καταπολέμηση εντόμων όπως σκαθάρια, ακρίδες και άλλα έντομα. Το συγκεκριμένο εντομοκτόνο είναι ειδικά σχεδιασμένο για την εφαρμογή του στο φύλλωμα, αποτελεί δηλαδή εναιώρημα που μπορεί να εφαρμοστεί σε διαφυλλικό ψεκασμό, χρησιμοποιώντας επίγεια ή εναέρια εφαρμογή για τον έλεγχο πολλών σημαντικών παρασίτων εντόμων (Rondon, 2020). Αναμιγνύεται με νερό για την εφαρμογή του, ενώ για χρήσεις θερμοκηπίου δεν εφαρμόζεται στο νερό άρδευσης. Ανήκει στην κατηγορία των εντομοκτόνων ανθρανιλικού διαμιδίου, που δρουν στους υποδοχείς της ρυανοδίνης των εντόμων. Αν και το εν λόγω εντομοκτόνο έχει δράση επαφής, είναι πιο αποτελεσματικό μέσω της κατάποσης του επεξεργασμένου φυτικού υλικού. Μετά την έκθεση στο εντομοκτόνο, τα προσβεβλημένα έντομα θα σταματήσουν γρήγορα να τρέφονται, θα παραλύσουν και θα πεθάνουν συνήθως μέσα σε 1 - 3 ημέρες (Milanese, Lodi & Pasquini, 2014). Οι χρονικές εφαρμογές του για την καταπολέμηση των παρασίτων εντόμων, πραγματοποιείται συνήθως στην εκκόλαψη αυγών ή/και σε νεοεκκολαφθείσες προνύμφες ή νύμφες, προτού οι πληθυσμοί φτάσουν σε επιβλαβή επίπεδα. Όταν οι πληθυσμοί παρασίτων είναι υψηλοί, χρησιμοποιείται υψηλότερο ποσοστό εφαρμογής για τα συγκεκριμένα παράσιτα, ενώ χρησιμοποιείται με υψηλότερο ρυθμό και υψηλούς όγκους ψεκασμού για μεγάλα φυτά με πυκνό φύλλωμα (Lahiri & Panthi 2020). Άρα το συγκεκριμένο εντομοκτόνο χρησιμοποιείται για τον έλεγχο των εντόμων στις γεωργικές καλλιέργειες. Η μεταφορά του και η χρήση του θα πρέπει να γίνονται με τρόπο που να ελαχιστοποιεί τυχόν επιπτώσεις στη φύση και τα οικοσυστήματα. οι οποίες διασφαλίζονται από:

- **Κατάρτιση και Εκπαίδευση:** Οι γεωργοί και οι επαγγελματίες πρέπει να έχουν εκπαίδευση σχετικά με την ορθή χρήση, αποθήκευση και απόρριψη των εντομοκτόνων προϊόντων.
- **Δοσολογία και Εφαρμογή:** Πρέπει να τηρούνται αυστηρά οι οδηγίες του κατασκευαστή για τη σωστή δοσολογία και εφαρμογή του προϊόντος.
- **Αποθήκευση:** Τα εντομοκτόνα προϊόντα πρέπει να αποθηκεύονται σε κλειστό, δροσερό και ξηρό χώρο, μακριά από παιδιά, κατοικημένες περιοχές και ζωικά είδη.
- **Απόρριψη:** Η απόρριψη των κενών συσκευασιών και των υπολειμμάτων του προϊόντος πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τους τοπικούς κανονισμούς και πρακτικές. Πολλές φορές αυτή γίνεται μέσω ειδικών συστημάτων συλλογής και διάθεσης επικίνδυνων αποβλήτων (Οδηγία ΕΕ 453/2010).



25

Πιθανότητα για επικίνδυνες αντιδράσεις: Δεν είναι γνωστές επικίνδυνες αντιδράσεις υπό κανονικές συνθήκες χρήσης. Ο πολυμερισμός δεν θα συμβεί. Καμία αποσύνθεση δεν θα συμβεί αν το προϊόν αποθηκεύεται και χρησιμοποιείται σύμφωνα με τις οδηγίες.

Συνθήκες προς αποφυγή: Προστασία από τον πάγο

Υλικά ασύμβατα: Δεν υπάρχουν υλικά που να αναφέρονται συγκεκριμένα.

Προϊόντα επικίνδυνης αποσύνθεσης: Δεν υπάρχουν υλικά που να αναφέρονται συγκεκριμένα (Sagepesticides, 2023)

3.2.1 ΤΡΟΠΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ EXIREL

Το εντομοκτόνο Exirel είναι ένα εντομοκτόνο ανθρανιλικού διαμιδίου σε μορφή υπογαλακτώματος, που αναμιγνύεται με νερό και εφαρμόζεται ως διαφυλλικός ψεκασμός. Το εντομοκτόνο Exirel είναι ιδιαίτερα δραστικό τόσο στα μυζητικά όσο και στα μασητικά έντομα (Lepidopteran) και είναι ειδικά σχεδιασμένο για μέγιστη απόδοση με διαφυλλικές εφαρμογές σε κτηνοτροφικές καλλιέργειες brassica. Εισέρχεται στις προνύμφες κυρίως με την κατάποση, αλλά και με την επαφή. Η έκθεση του είδους των παρασίτων συνήθως οδηγεί σε ταχεία διακοπή της σίτισης μέσα σε λίγες ώρες από την έκθεση, ωστόσο ο χρόνος θανάτου μπορεί να διαρκέσει 3 έως 6 ημέρες, ανάλογα με το είδος. Πριν την εφαρμογή θα πρέπει να παρακολουθηθούν οι πληθυσμοί των εντόμων για να προσδιοριστεί εάν υπάρχει ή όχι ανάγκη για εφαρμογή εντομοκτόνου Exirel με βάση τοπικά καθορισμένα οικονομικά κατώφλια. Μπορεί να απαιτούνται περισσότερες από μία θεραπείες με εντομοκτόνο Exirel για τον έλεγχο ενός πληθυσμού παρασίτων.

Το Exirel είναι ένα εντομοκτόνο φυτοφάρμακο που περιέχει τις δραστικές ουσίες της κυαντρανιλιπρόλη και της διαιθυλοεξανόλης. Αυτές οι ουσίες ανήκουν στην κατηγορία των ουσιών νευροακρίβειας, και η δράση του Exirel βασίζεται στη διαταραχή του νευρικού συστήματος των εντόμων (Samira et al., 2021). Ο τρόπος που δρα το Exirel μπορεί να περιγραφεί ως εξής: Ενεργοποιεί τους υποδοχείς ρυανοδίνης και αυτή η ενεργοποίηση επιφέρει την απελευθέρωση ασβεστίου από τις εσωτερικές αποθήκες των μυών των εντόμων. Το αποτέλεσμα είναι η μειωμένη μυϊκή λειτουργία και παράλυση και στη συνέχεια θανάτωση των εντόμων-στόχων.

Αρχικά η δράση συντελείται δια της επαφής με τον οργανισμό, όταν το Exirel εφαρμόζεται σε φυτικές επιφάνειες, όπως φύλλα και καρπούς, τα έντομα δηλαδή έρχονται σε επαφή με το φυτοφάρμακο. Έπειτα οι δραστικές ουσίες του Exirel εισχωρούν στο νευρικό σύστημα των εντόμων. Πιο συγκεκριμένα, δρα ως αγωνιστής των νικοτινικών ακετυλοχολινεστεράσεων (nAChRs), που είναι απαραίτητες για τη μετάδοση νευρικών παλμών. Οι νευρικοί παλμοί διαταράσσονται και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρακώλυση της σωστής λειτουργίας του νευρικού συστήματος των εντόμων. Η διαταραχή της νευρικής μετάδοσης οδηγεί σε παράλυση των εντόμων, τα

οποία χωρίς την ικανότητα να εκτελέσουν κινήσεις ή να τραφούν, είναι ανίκανα να επιβιώσουν και τελικά πεθαίνουν (Baker, 2016).

3.2.2 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

Συνολικά, η τοξικότητα του Exirel εξαρτάται από πολλούς παράγοντες ακόμα και από τον συνολικό χρόνο έκθεσης ή το είδος του οργανισμού που παίζουν σημαντικό ρόλο. Για αυτό πρέπει να λαμβάνονται κατάλληλα μέτρα για τη διασφάλιση της ασφαλούς χρήσης και της προστασίας του περιβάλλοντος.

Η τοξικότητα του φυτοφαρμάκου Exirel, που περιέχει τη δραστική ουσία κυαντρανιλιπρόλη μπορεί να περιγραφεί ως εξής:

Εντομοτοξικότητα: Το Exirel είναι σχεδιασμένο για να είναι εντομοκτόνο, δηλαδή να επηρεάζει και να εξουδετερώνει εντόμα. Από την άποψη αυτή, είναι υψηλής τοξικότητας για πολλά είδη εντόμων. Οι δραστικές τους ουσίες επιδρούν στο νευρικό σύστημα των εντόμων, προκαλώντας παράλυση και θάνατο (Samira et al., 2021).

Μέτρια Τοξικότητα για Άλλα Οργανισμικά Επίπεδα: Παρόλο που το Exirel είναι σχεδιασμένο για την αντιμετώπιση των εντόμων, έχει μέτρια ή χαμηλή τοξικότητα για πολλά άλλα οργανισμικά επίπεδα, όπως πτηνά, θηλαστικά και ανθρώπους, όταν δεν χρησιμοποιείται με βάση τις οδηγίες του κατασκευαστή.

Ευαισθησία σε Εντομοκτόνα: Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι διάφορα είδη εντόμων έχουν διαφορετική ευαισθησία στα φυτοφάρμακα. Ορισμένα είδη μπορεί να είναι πιο ευαίσθητα και να επηρεάζονται πιο έντονα από το Exirel από ό,τι άλλα είδη (Zaller & Zaller 2020).

Δοκιμές σε συγκεκριμένα είδη έχουν αναδείξει:

Αρουαίος

Οξεία στοματική τοξικότητα και οξεία δερματική τοξικότητα

LD50¹ / Αρουαίος: > 5000 mg/kg

Μέθοδος: Κατευθυντήρια γραμμή δοκιμών 425, 402 του ΟΟΣΑ

Κουνέλι

Δερματική ενόχληση, ερεθισμός στο δέρμα και ερεθισμός των ματιών

Μέθοδος: Κατευθυντήρια γραμμή δοκιμών 404, 405 του ΟΟΣΑ

Ινδικό χοιρίδιο

Το ινδικό χοιρίδιο, παρουσιάζει ευαισθησία στην εν λόγω ουσία.

Αποτέλεσμα: Έχει ευαισθητοποιητική δράση.

Μέθοδος: Κατευθυντήρια γραμμή δοκιμών 406 του ΟΟΣΑ

Όσον αφορά την τοξικότητα επαναλαμβανόμενης δόσης της κυαντρανιλιπρόλη, έχουν αναδειχθεί τα αποτελέσματα που ακολουθούν και αναφέρονται σε επίπεδα έκθεσης που υπερβαίνουν σημαντικά αυτά που μπορεί να αναμένονται όταν οι συνθήκες χρήσης είναι σύμφωνες με τις ενδεικνυόμενες από τον κατασκευαστή.

¹ Η LD50 (lethal dose θανατηφόρα δόση 50%) είναι μια στατιστικά προερχόμενη δόση στην οποία το 50% των ζώων αναμένεται να πεθάνει

Η επαφή με το στόμα και το δέρμα του αρουραίου σε χρόνο έκθεσης από 28 μέχρι 90 ημέρες, επιφέρει επιδράσεις στον θυρεοειδή, αλλαγές βάρους οργάνων, αλλά δεν έχει καμία σημαντική νευροτοξική ή τοξικολογική επίδραση. Για την εισπνοή της ουσίας από τους αρουραίους δεν έχουν αναφερθεί σημαντικές τοξικολογικές επιπτώσεις (Sylvia, 2023).

Η επαφή με το στόμα του σκύλου σε χρόνο έκθεσης 90 ημερών αλλοιώνει τη χημεία του αίματος, επιδρά στο συκώτι, ενώ προκαλεί φλεγμονή των αιμοφόρων αγγείων, ενώ όταν ο χρόνος έκθεσης παραταθεί σε 365 ημέρες, αναφέρονται επιδράσεις στη χοληδόχο κύστη. Η επαφή με το στόμα άλλων ειδών σε χρόνο έκθεσης: 28 ημερών επηρεάζει το ανοσοποιητικό σύστημα αλλά δεν έχουν αναφερθεί άλλες σημαντικές τοξικολογικές επιδράσεις. Όσον αφορά την αξιολόγηση μεταλλαξιογόνων ιδιοτήτων τόσο της κυαντρανιλιπρόλης όσο και της διαιθυλοεξανόλης, οι δοκιμές σε κυτταροκαλλιέργειες βακτηρίων ή θηλαστικών δεν αποκάλυψαν μεταλλαξιογόνες επιδράσεις. Τα στοιχεία δείχνουν επίσης ότι αυτή η ουσία δεν προκαλεί γενετική βλάβη στα ζώα (Sagepesticides, 2023). Όσον αφορά την εκτίμηση καρκινογένεσης, για την κυαντρανιλιπρόλη και την διαιθυλοεξανόλη, δεν ταξινομούνται στα καρκινογόνα για τον άνθρωπο. Η δοκιμή σε ζώα δεν έδειξε αποτελέσματα καρκινογόνα. Αξιολογώντας τις τοξικές ή τις τερατογόνες ιδιότητες των εν λόγω ουσιών για την αναπαραγωγή, δεν εντοπίστηκε καμία τοξική επίδραση, ούτε κάποια αναπτυξιακή τοξικότητα (Zaller & Zaller, 2021). Το Exirel παρουσιάζει τοξικότητα στα ψάρια (CL50 / 96 h / *Cyprinus carpio* (κυπρίνος): 130 mg/l, στα υδρόβια φυτά (EC50r / 72 h / *Pseudokirchneriella subcapitata* (πράσινα φύκια): 3,39 mg/l και στα υδρόβια ασπόνδυλα (EC50² / 48 h / *Daphnia magna* (Ψύλλος νερού): 0,232 mg/l.

Η ουσία της κυαντρανιλιπρόλης προκαλεί χρόνια τοξικότητα ψαριών ιδιαίτερα στη φάση της πρώιμης ζωής τους και στα υδρόβια ασπόνδυλα ενώ αναδεικνύεται δύσκολα βιοαποδομήσιμη. Ωστόσο δεν παρουσιάζει δυνατότητα βιοσυσσώρευσης και κινητικότητας στο έδαφος (Classl). Στον ανθρώπινο οργανισμό προκαλεί ερεθισμό του δέρματος, ευαισθητοποίηση του δέρματος, ενώ μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση (Κανονισμοί ΕΕ 1907/2006, 453/2010)

3.2.3 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΣΤΗΝ ΕΚΘΕΣΗ EXIREL

Η διαχείριση της έκθεσης στο φυτοφάρμακο Exirel περιλαμβάνει προληπτικά μέτρα και πρακτικές για να μειώσει τον κίνδυνο έκθεσης των ανθρώπων, του περιβάλλοντος και άλλων οργανισμών που δεν στοχεύει να καταπολεμήσει το συγκεκριμένο φυτοφάρμακο. Οι κατάλληλες προφυλάξεις και πρακτικές βοηθούν στη διασφάλιση της ασφαλούς χρήσης του (Leach, Hoepting, & Nault, 2019). Ορισμένα από τα βασικά βήματα περιλαμβάνουν:

Αρχικά ενημέρωση, μιας και γνωρίζοντας τις οδηγίες χρήσης, τις αντίστοιχες συμβουλές για την εφαρμογή του και διαφυλάσσοντας τα ασφαλή χρονικά περιθώρια πριν από τη συγκομιδή, αποφεύγεται σημαντικός κίνδυνος έκθεσης.

Έπειτα προβλέπονται προστατευτικά μέτρα κατά την εφαρμογή του, όπως γάντια, προστατευτικά γυαλιά, προστατευτικά ρούχα και μάσκα. Πρωταρχική σημασία είναι η εφαρμογή των φυτοφαρμάκων σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή δηλαδή σωστές δόσεις και χρόνοι έκθεσης του φυτοφαρμάκου στον άνθρωπο.

² Στην οικοτοξικότητα, EC50 (διάμεση αποτελεσματική συγκέντρωση – effective concentration) είναι η συγκέντρωση της ελεγχόμενης ουσίας που οδηγεί σε μείωση κατά 50% είτε στην ανάπτυξη φυκών (EbC50) είτε στον ρυθμό ανάπτυξης φυκών (ErC50) ή στην ακινητοποίηση της *Daphnia*. Συχνά λαμβάνονται από μελέτες οξείας οξυγόνου στο νερό.

Θα πρέπει να αποφεύγεται κάθε επαφή με το Exirel κατά την εφαρμογή, τη συγκομιδή ή την επεξεργασία των φυτών που έχουν υποστεί εφαρμογή ενώ θα πρέπει να χρησιμοποιείται το φυτοφάρμακο σε περιοχές με καλό αερισμό, ώστε να μειώνεται η πιθανότητα εισπνοής ατμών.

Μετά τη χρήση, επιβάλλεται ο καθαρισμός του εξοπλισμού και των ρούχων που ήρθαν σε επαφή με το Exirel ενώ το φυτοφάρμακο θα πρέπει να αποθηκεύεται ασφαλώς σε χώρο, μακριά από παιδιά, κατοικίδια και τρόφιμα. Για τη διάθεση του, συνιστάται να ακολουθηθούν οι τοπικές οδηγίες για τη διάθεση των κενών συσκευασιών και των υπολειμμάτων του φυτοφαρμάκου.

Είναι σημαντικό να τηρούνται αυτά τα μέτρα προστασίας κατά την εφαρμογή, προκειμένου να διασφαλιστεί η ασφαλής χρήση του φυτοφαρμάκου, να μειωθεί η έκθεση στο φυτοφάρμακο και να προστατευθεί το περιβάλλον και η υγεία. Τα μέτρα προφύλαξης επίσης περιλαμβάνουν την εφαρμογή του φυτοφαρμάκου σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, την αποφυγή ψεκασμού σε ανέμους και την προστασία ευαίσθητων περιοχών (Κανονισμοί ΕΕ 1907/2006, 453/2010).

3.3 ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ EXIREL

3.3.1 ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΤΟΥ EXIREL ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Το πώς ένα φυτοφάρμακο όπως το Exirel μπορεί να εισέρχεται στα οικοσυστήματα και στο περιβάλλον εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η χρήση του προϊόντος, οι κλιματικές συνθήκες, οι επιφάνειες στις οποίες εφαρμόζεται, η δοσολογία και άλλοι παράγοντες. Κατά συνέπεια η εφαρμογή του θα πρέπει να γίνεται σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή και τους κανονισμούς της περιοχής, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι επιπτώσεις στο περιβάλλον (Žunić, et al., 2021).

Οι τρόποι μετάδοσης του Exirel στο περιβάλλον μπορεί να περιλαμβάνουν:

- Απολύμανση και Άρδευση: Όταν το Exirel χρησιμοποιείται ως φυτοφάρμακο, μπορεί να εφαρμοστεί στις καλλιέργειες με τη μέθοδο της απολύμανσης ή της άρδευσης. Κατά την άρδευση, μπορεί να εισέλθει στο έδαφος και να φτάσει στο υπόγειο ύδωρ.
- Ατμοσφαιρική Μεταφορά: Κατά τη διάρκεια της εφαρμογής, μικρές ποσότητες του Exirel μπορεί να διασπαρθούν στην ατμόσφαιρα και να μεταφερθούν με τον αέρα. Κατά την εφαρμογή, μπορεί να προκληθούν απώλειες του προϊόντος με τον αέρα ή το νερό και να δημιουργηθούν ατμοσφαιρικές εκπομπές που μεταφέρουν το φυτοφάρμακο με τον αέρα σε μεγάλες αποστάσεις.
- Υπέδαφος των φυτών: Το Exirel μπορεί να καταλήξει στα φύλλα ή στο υπέδαφος των φυτών μετά την εφαρμογή. Αν βραχεί, μπορεί να μεταφερθεί μέσω της διαδικασίας της απορροής (Sandler et al., 2021).

3.3.2 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ EXIREL ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η απομάκρυνση του Exirel από το περιβάλλον μπορεί να γίνει μέσω διαφόρων τρόπων και διαδικασιών, που συνήθως ρυθμίζονται από τους αρμόδιους φορείς και νομοθεσίες. Ορισμένοι από τους τρόπους απομάκρυνσης περιλαμβάνουν:

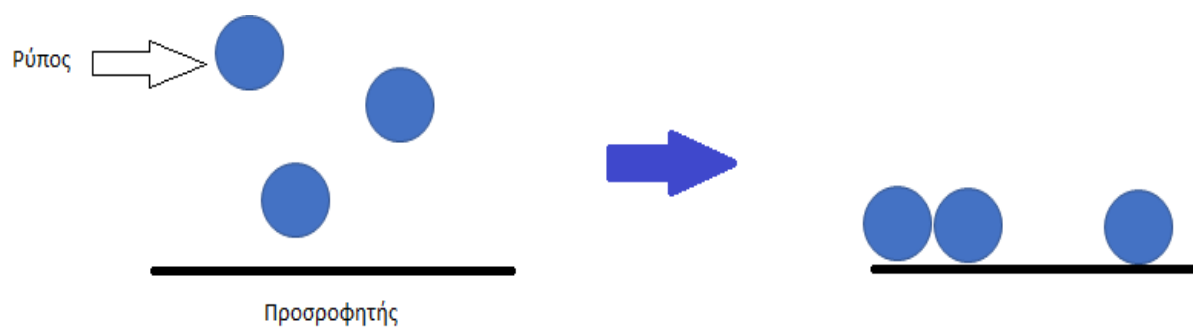
- Διάσπαση από φυσικούς παράγοντες: Το Exirel μπορεί να υποστεί φυσική διάσπαση μέσω φωτοδιάσπασης (υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου), βιολογικής διάσπασης από μικροοργανισμούς και χημικής διάσπασης από τα στοιχεία του περιβάλλοντος. Αυτή η διαδικασία μπορεί να μειώσει τη συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου στο περιβάλλον με τον χρόνο.
- Διάθεση σε ειδικούς χώρους: Το αχρησιμοποίητο φυτοφάρμακο, τα υπολείμματα της εφαρμογής και οι άδειες συσκευασίες πρέπει να αποθηκεύονται, να μεταφέρονται και να απορρίπτονται σε ειδικούς χώρους αποτέφρωσης ή χώρους ανακύκλωσης.
- Αποτέφρωση: Σε ορισμένες περιπτώσεις, το φυτοφάρμακο μπορεί να υποβληθεί σε ειδικές διαδικασίες αποτέφρωσης σε ειδικές εγκαταστάσεις. Η αποτέφρωση προσφέρει μία εναλλακτική λύση για τη διάθεση των υπολειμμάτων του φυτοφαρμάκου.
- Τροποποίηση της νομοθεσίας ώστε να ελαχιστοποιηθεί το φυτοφάρμακο στο περιβάλλον. Οι αρμόδιοι φορείς και οργανισμοί μπορούν να καθορίσουν συγκεκριμένους κανονισμούς για την απομάκρυνση του Exirel και άλλων φυτοφαρμάκων, που πρέπει να τηρούνται από τους χρήστες και τους κατασκευαστές.
- Είναι σημαντικό να τηρούνται οι κανονισμοί και οι πρακτικές που έχουν καθοριστεί από τους αρμόδιους φορείς, προκειμένου να διασφαλιστεί η ασφαλής απομάκρυνση του Exirel από το περιβάλλον και η προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος (May , Wilson, & Isaacs , 2015).

4.ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

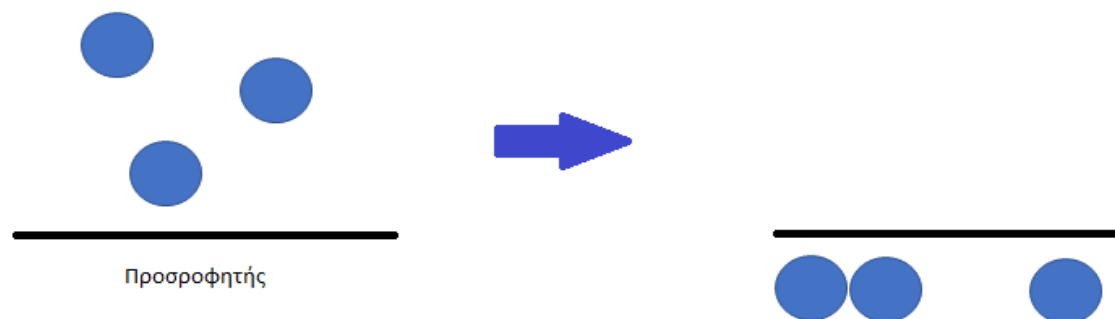
4.1 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ

Ρόφηση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο το υλικό φίλτρων διήθησης (παραδείγματος χάριν άμμος, κοκκώδης ενεργός άνθρακας) ή το στερεό σκελετό εδαφικών στρωμάτων, συγκεντρώνονται στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό στερεών ρύποι σε μορφή ιόντων ή μορίων μιας διαλυμένης στο νερό ουσίας ή αιωρούμενων στο νερό σωματιδίων (παραδείγματος χάριν ιοί και βακτήρια). Η ρόφηση χωρίζεται σε δυο είδη προσρόφηση και απορρόφηση. Με τον όρο προσρόφηση εννοούμε όταν ένα αιωρούμενο σωματίδιο ή μια ουσία διαλυμένη στο νερό προσκολλάται πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (προσροφητή) ενώ αντίστοιχα με τον όρο απορρόφηση εννοούμε όταν ένα αιωρούμενο σωματίδιο ή μια ουσία διαλυμένη στο νερό διαπερνά την επιφάνεια και εισέρχεται στο εσωτερικό του προσροφητή.

(Α) Προσρόφηση



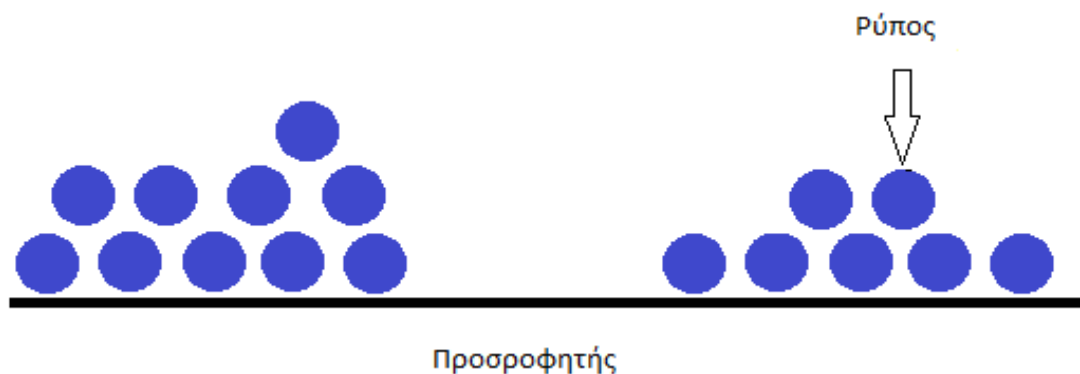
(Β) Απορρόφηση



Εικόνα 4.1: Σχηματική απεικόνιση (α) προσρόφησης και (β) απορρόφησης (Χρυσικόπουλος, 2017)

4.1.1 ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ

Με την βοήθειά αδύνατων ελκτικών δυνάμεων Van der Waals που ασκούνται μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών ή του προσροφητή γίνεται η τεχνική της φυσικής προσρόφησης, όπου οι προσροφημένοι ρύποι βρίσκονται σε κίνηση πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Επιπλέον, μια ιδιότητα των προσροφημένων ρύπων είναι να αλλάζουν φάση, δηλαδή από τη στερεά φάση στην υδατική αλλά και αντίστροφα (όταν μειωθεί η συγκέντρωσή τους στο νερό). Όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με το ρυθμό εκρόφησης επικρατούν συνθήκες ισορροπίας και ο προσροφητής είναι «εξαντλημένος» δηλαδή δεν έχει πλέον την δυνατότητα συλλογής περεταίρω ρύπων (Χρυσικόπουλος, 2017).



Εικόνα 4.2: Σχηματισμός πολλαπλών στρώσεων ρύπων επάνω στην επιφάνεια των στερεών

4.1.2 ΧΗΜΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ

Η χημική προσρόφηση οφείλεται σε αρκετά ισχυρές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών προσροφητών, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων, συνεπώς η χημική προσρόφηση είναι χημικά εξειδικευμένη διεργασία όπου οι προσροφημένοι ρύποι δεν μετακινούνται επάνω στην επιφάνεια των στερεών. Οι ρύποι μπορούν να σχηματίσουν μόνο μια στρώση επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Η προσρόφηση σταματάει όταν η επιφάνεια του προσροφητή καλυφθεί από το υλικό. Η χημική προσρόφηση συνήθως δεν είναι ανατρέψιμη παρά μόνο όταν αυξηθεί η θερμοκρασία της επιφάνειας του προσροφητή. (Χρυσικόπουλος, 2017).

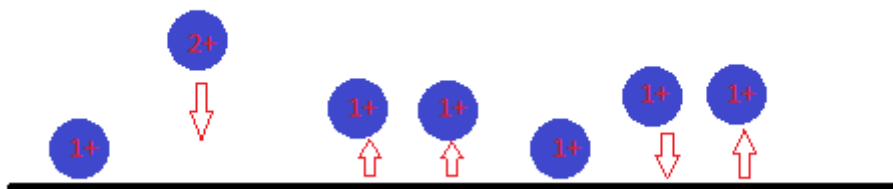


Εικόνα 4.3: Μονοστρωματική χημική προσρόφηση

4.1.3 ΕΝΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ

Η εναλλαγή ιόντων είναι ένας μηχανισμός προσρόφησης όπου ένα ιόν εναλλάσσεται με ένα ή περισσότερα ιόντα από την επιφάνεια του προσροφητή με ίδιο συνολικό ηλεκτρικό φορτίο ή σθένος. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός χρησιμοποιεί ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που δημιουργούνται λόγω του αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ των ρύπων και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή. Επιπλέον, τα ιόντα τα οποία είναι προσροφημένα σε επιφάνειες με την βοήθεια ασθενών ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων αντικαθίστανται με ιόντα τα οποία έχουν μεγαλύτερες ελκτικές δυνάμεις. Ο μηχανισμός εναλλαγής ιόντων είναι διαφορετικός σε σχέση με τον μηχανισμό φυσικής προσρόφησης στην μοναδική περίπτωση που όταν στην φυσική

προσρόφηση μειώνεται η τιμή των ολικών διαλυμένων στερεών ενώ με την εναλλαγή ιόντων δεν παρατηρείται ουσιαστική μετατροπή στην τιμή των ολικών διαλυμένων στερεών λόγω του ότι γίνεται εναλλαγή ιόντων του ρύπου με άλλα ιόντα που ήδη παρευρίσκονταν στην επιφάνεια των στερεών προσροφητών (Χρυσικόπουλος, 2017).



Εικόνα 4.4: εναλλαγή ιόντων όπου διάφορα ιόντα εναλλάσσονται με άλλα του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου (Χρυσικόπουλος, 2017).

4.2 ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές περιβαλλοντικής αποκατάστασης είναι η προσρόφηση σε στερεούς προσροφητές. Πιο συγκεκριμένα, τα πιο διαδεδομένα προσροφητικά χρησιμοποιούν μοριακά κόσκινα, πολυμερή προσροφητικά, ενεργό άνθρακα αλλά και άλλα υλικά χαμηλού κόστους. Για να γίνει ολοκληρωμένα η μελέτη της προσρόφησης απαιτείται η διερεύνηση των θερμοδυναμικών αλλά και των κινητικών πτυχών του φαινομένου ώστε να γίνουν γνωστές όσο το δυνατόν περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την επίδοση και τους μηχανισμούς της. Επιπλέον η κινητική ανάλυση μπορεί να προσδιορίσει τον ρυθμό πρόσληψης της διαλυμένης ουσίας, ο οποίος με την σειρά του είναι υπεύθυνος για το χρόνο παραμονής που απαιτείται για την ολοκλήρωση του φαινομένου της προσρόφησης. Από την κινητική του φαινομένου της προσρόφησης μπορούμε να συλλέξουμε δεδομένα και να προσδιορίσουμε το μέγεθος ή την κλίμακα του προσροφητικού συστήματος. Η κινητική της προσρόφησης αποτελεί τη βάση για τον προσδιορισμό της απόδοσης συστημάτων προσρόφησης σταθερής κλίνης ή συνεχούς ροής (Qiu et al., 2009).

Υπάρχουν πολλά μαθηματικά μοντέλα για να περιγράψουν δεδομένα προσρόφησης, τα οποία χωρίζονται ως προσροφητικά μοντέλα αντίδρασης και σε προσροφητικά μοντέλα διάχυσης (τα δυο μοντέλα περιγράφουν την κινητική διαδικασία της προσρόφησης). Τα προσροφητικά μοντέλα διάχυσης κατασκευάζονται πάντοτε με βάση τρία διαδοχικά βήματα (Lazaridis & Asouhidou, 2003):

1. Διάχυση κατά μήκος του υγρού υμένα/μεμβράνης ή film που περιβάλλει τα σωματίδια του προσροφητή, η οποία καλείται είτε εξωτερική διάχυση (external diffusion) είτε διάχυση μέσω υμένα/μεμβράνης ή film (film diffusion).
2. Διάχυση στην υγρή φάση που καταλαμβάνει τους πόρους ή/και στα τοιχώματά τους, η οποία καλείται ενδοσωματιδιακή ή διασωματιδιακή διάχυση (internal diffusion ή intraparticle diffusion ή intrapartical diffusion).
3. Προσρόφηση και εκρόφηση μεταξύ του προσροφήματος και των ενεργών θέσεων προσρόφησης (adsorption active sites), η οποία καλείται δράση των μαζών (mass action).

4.2.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΨΕΥΔΟ-ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ

Ο Lagergren (1898) παρουσίασε ένα ποσοστό πρώτης τάξης εξίσωση για την περιγραφή της κινητικής διαδικασίας του υγρού-στερεού προσρόφησης του οξαλικού οξέος και του μηλονικού οξέος επί της φάσης άνθρακα, το οποίο πιστεύεται ότι είναι το παλαιότερο μοντέλο που σχετίζεται με το ρυθμό απορρόφησης με βάση την ικανότητα προσρόφησης. Μπορεί να παρουσιαστεί ως εξής:

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

όπου q_e είναι η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας (at equilibrium) (M ουσίας/M προσροφητή), q_t είναι η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που έχει προσροφηθεί σε χρονική στιγμή t (M ουσίας/M προσροφητή) και k_1 είναι η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης (1/T). Μέσω ολοκλήρωσης των μελών της εξίσωσης 1, για οριακές τιμές του χρόνου $t=0$ και $t=t$, η εξίσωση μετατρέπεται ως εξής:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-K_1 \cdot t})$$

Λογαριθμίζοντας την παραπάνω σχέση :

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \frac{K_1}{2,303} \cdot t$$

Για να γίνει διάκριση των κινητικών εξισώσεων με βάση την ικανότητα προσρόφησης από τη συγκέντρωση του διαλύματος. Η εξίσωση ρυθμού πρώτης τάξης του Lagergren έχει κληθεί ψευδο-πρώτης τάξης (Ho και McKay, 1998^a). Χρησιμοποιείται ευρέως για να περιγράψει την προσρόφηση των ρύπων από τα λύματα σε διάφορους τομείς, όπως η προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου από το υδατικό διάλυμα με ευρείες φλούδες φασολιών και την απομάκρυνση πράσινου μαλαχίτη από υδατικά διαλύματα που χρησιμοποιούν έλαιο ινώδους κορμού φοινίκων (Hameed and El-Khaiary, 2008a; 2008b; Tan et al., 2008).

4.2.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ

Στην παρακάτω εξίσωση του Ho (κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης), περιγράφεται η κινητική διαδικασία προσρόφησης ιόντων δισθενούς μετάλλου πάνω σε τύρφη, στην οποία η χημική συγκόλληση μεταξύ δισθενών μεταλλικών ιόντων και πολικών λειτουργικών ομάδων σε τύρφη, όπως αλδεϋδες, κετόνες, οξέα και τα φαινόλη που είναι υπεύθυνα για την ανταλλαγή κατιόντων χωρητικότητας της τύρφης.

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

q_e : προσροφημένες ποσότητες στην ισορροπία

q_t : προσροφημένες ποσότητες στην ισορροπία για χρόνο t

k_2 : σταθερά ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου (M προσροφητή / M ουσίας $\cdot T$)

για $t=0$ και $t=t$, η εξίσωση 4.4 γίνεται:

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

Όταν χρησιμοποιείται το μοντέλο ψευδός-δεύτερης τάξης (4.5) συμπεραίνουμε ότι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης είναι χημειορρόφηση μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ή επιμερισμός ηλεκτρονίων μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή (Qiu et al., 2009).

5.ΛΟΓΙΣΜΙΚΑ

5.1 ColloidFit

Το ColloidFit (V.Kattourakis,C.Chrysikopoulos) είναι ένα αυτόνομο λογισμικό προσομοίωσης μεταφοράς σωματιδίων σε πορώδη μέσα. Το λογισμικό συνοδεύεται από ένα εύκολο για τη χρήση γραφικό περιβάλλον, γραφικών διεπαφών χρήστη. Το λογισμικό ColloidFit έχει την δυνατότητα να προσομοιώνει την μεταφορά του κολλοειδούς ή των βιοκολλοειδών, σωματιδίων σε μονοδιάστατα κορεσμένα με νερό ομογενή πορώδη μέσα με ομοιόμορφη ροή καταγράφοντας τη σύνδεση μη ισορροπίας πάνω στη στερεά μήτρα. Μέσα στο ColloidFit είναι ενσωματωμένο το κορυφαίο πρόγραμμα τοποθέτησης Pest. Το συγκεκριμένο πρόγραμμα έχει την δυνατότητα να προσομοιάζει τις παραμέτρους του μοντέλου ή τις πληροφορίες διέγερσης, έτσι ώστε τα σφάλματα μεταξύ σχετικών αριθμών που δημιουργούνται από το μοντέλο και των συγκριτικών εκτιμήσεων, να μειώνονται στο ελάχιστο. Επιπλέον, τα δεδομένα των

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

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

5.2 IGOR PRO

Το Igor Pro είναι ένα πρόγραμμα που είναι υπεύθυνο για την οπτικοποίηση, ανάλυση, μετατροπή αλλά και παρουσίαση πειραματικών δεδομένων. Είναι ένα τεχνικό λογισμικό γραφικών παραστάσεων και ανάλυσης δεδομένων που είναι πολύ βοηθητικό για επιστήμονες και μηχανικούς. Το Igor χρησιμοποιείται επίσης για την υψηλής ποιότητας λεπτοδουλεμένα επιστημονικά γραφικά που παράγει, και ορισμένοι επιστήμονες το χρησιμοποιούν επιπλέον ως ένα εργαλείο επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων. Τέλος το γραφικό του το καθιστά εύκολο ιδιαίτερα στην χρήση ενώ ενσωματώνει και εκτεταμένες δυνατότητες προγραμματισμού ως ένα πολύ-χρηστικό εργαλείο για την ανάλυση και παρουσίαση πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιώντας το ενσωματωμένο περιβάλλον προγραμματισμού του (Wave Metrics).

6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1 ΥΛΙΚΑ

6.1.1 ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ CHITOSAN

Η εταιρία Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Chitosan-medium molecular weight, CAS-No 9012-76-4) προμήθευσε το εργαστήριο το πολυμερές Chitosan το οποίο χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα (δυναμικά-στατικά αλλά και των στηλών). Η εταιρία προμηθεύει το Chitosan στο εμπόριο σε μπουκάλια των 250 γραμμαρίων, σε λευκή προς κιτρινωπή σκόνη και δεν περιέχει συστατικά που είναι ανθεκτικά, βιοσυσσωρεύσιμα και τοξικά προς το περιβάλλον αλλά και στην δημόσια υγεία. Το

συγκεκριμένο προϊόν (με πυκνότητα 1 gr/cm^3 και σημείο τήξεως στους $102,5^\circ\text{C}$) προορίζεται για εργαστηριακή χρήση.

6.1.2 ENTOMOKTONO EXIREL

Το Exirel® Bait 10 SE (η δραστική του ουσία είναι η cyantraniliprole με περιεκτικότητα 10% β/ο) είναι ένα εντομοκτόνο σκεύασμα επαφής και χρησιμοποιείται για τον περιορισμό ή και την καταστροφή του δάκου σε όλα τα είδη των ελαιόδεντρων και χορηγείται με δολωματικό ψεκασμό πάνω στο φύλλωμα του δέντρου. Οι επιδράσεις στους μικροοργανισμούς είναι η άμεση διακοπή της διατροφής του εντόμου, γενικός λήθαργος, παράλυση και επέρχεται τελικά ο Θάνατος του εντόμου. Πρόκειται για ένα γαλακτώδες αιώρημα (άσπρο και κολλώδες) που διαλύεται άμεσα στο νερό και με-CAS number 104-76-7 διανέμεται στην αγορά από την εταιρεία FMC Χημικά Ελλάς.

6.1.3 ΧΑΛΑΖΙΑΚΗ ΑΜΜΟΣ (QUARTZ SAND)

Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος ως προσροφητικό υλικό, επειδή το συγκεκριμένο είδος άμμου αποτελεί το πιο κοινό ορυκτό στην επιφάνεια της Γης. Η άμμος που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα αγοράστηκε από την εταιρεία Strouboulis S.A. (Strouboulis S.A., Πειραιάς, Αθήνα, Ελλάδα) και αποτελεί προϊόν της εταιρείας Filcom, η οποία ανήκει στον όμιλο Sibelco (Filcom, Sibelco Co, Wessem, Netherlands). Ο τύπος της άμμου ήταν φυσικός χαλαζίας με κόκκους μεγέθους 400 μm και 800 μm και χημική ανάλυση: 0.15 % Na_2O , 0.02 % MgO , 1.75 % Al_2O_3 , 96.2 % SiO_2 , 0.03 % P_2O_5 , 0.06 % SO_3 , 0.78 % K_2O , 0.11 % CaO , 0.05 % TiO_2 και 0.46 % Fe_2O_3 . Φυσικά στοιχεία άμμου:

- Ειδική πυκνότητα = $2,6 \text{ gr/cm}^3$
- Σκληρότητα = 7 Mohs
- Μαζική πυκνότητα = $1,6 \text{ t/m}^3$

6.2 ΜΕΘΟΔΟΙ

Προετοιμασία του φαρμάκου (Exirel) : Με την βοήθεια της ηλεκτρονικής πιπέτας , παίρναμε την κατάλληλη δοσολογία φαρμάκου (37,5 μL , 75 μL και 150 μL) και τοποθετούνταν μέσα σε μια γυάλινη φιάλη των 300 mL απιονισμένο νερού.

Προετοιμασία του ρύπου (Nanochitosan) : Αρχικά μετρήθηκε 0,03 γραμμάρια σκόνης Nanochitosan σε ζυγαριά ακριβείας όπου και τα οποία τοποθετήθηκαν σε 600 mL απιονισμένο νερού στην φιάλη. Στην συνέχεια, τοποθετούνταν οξικό οξύ μέσα στην φιάλη και για να διαλυθεί ομοιόμορφα και να “σπάσουν” τα συσσωματώματα της σκόνης του Nanochitosan στο απιονισμένο νερό, έμπαινε η φιάλη στον υπέρηχο για 20 λεπτά.

Προετοιμασία διαλυμάτων για ρύθμιση pH: Αφού βγήκε από τον υπέρηχο η φιάλη του Nanochitosan, με την βοήθεια του πεχάμετρου μετρήθηκε το pH. Επειδή στην αρχή της προετοιμασίας του ρύπου προστέθηκε οξικό οξύ, πάντα το pH την στιγμή της μέτρησης ήταν κοντά στο 3, επομένως προστέθηκε καυστικό νάτριο ώστε να πάει στα επιθυμητά επίπεδα (pH -> 4, 6.5 ,8). Τέλος, σε περίπτωση που το pH ξεπέρανε το επιθυμητό, η παρουσία του οξικού οξέος ήταν αναγκαία ώστε να πέσει στα επιθυμητά επίπεδα.

Προετοιμασία διαλυμάτων με προσθήκη NaCl : Τα διαλύματα που αφορούσαν την αλλαγή της ιοντικής ισχύος παρασκευάστηκαν όπως και όλα τα άλλα πειράματα, με την διαφορά ότι:

- Για το πρώτο πείραμα θέλαμε ιοντική ισχύς 1 mM, επομένως γινόταν προσθήκη 0.0292 g NaCl
- Για το δεύτερο πείραμα θέλαμε ιοντική ισχύς 50 mM, επομένως γινόταν προσθήκη 1.461 g NaCl
- Για το τρίτο πείραμα θέλαμε ιοντική ισχύς 100 mM, επομένως γινόταν προσθήκη 2.922 g NaCl

Προετοιμασία διαλύματος πειραμάτων με χαλαζιακή άμμο :

Για την προετοιμασία των πειραμάτων, τοποθετούνταν σε ζυγαριά ακριβείας και μετρούνταν 14 γραμμάρια χαλαζιακής άμμου. Έπειτα η άμμος έμπαινε στους δοκιμαστικούς σωλήνες (vials) και στην συνέχεια συμπληρωνόταν το διάλυμα Exirel με Nanochitosan.

6.2.1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΑΜΜΟΥ

Η άμμος πριν από κάθε πείραμα καθαριζόταν με μια συγκεκριμένη διαδικασία. Πιο αναλυτικά. Η αναλογία άμμου-υγρού ήταν 300 g άμμου για κάθε 800 mL υγρού. Αρχικά, η άμμος με απιονισμένο νερό και HNO_3 (νιτρικό οξύ) αναδεύονταν στην τράπεζα ανάδευσης για 3 ώρες. Στην συνέχεια, ξεπλύθηκε 2 φορές η άμμος μέσα στην φιάλη με 800 mL απιονισμένο νερό την κάθε φορά. Έπειτα, η άμμος με απιονισμένο νερό και 3,2 gr NaOH τοποθετούνταν παλι στην τράπεζα ανάδευσης για 3 ώρες. Τέλος, μετά τον καθαρισμό, η άμμος ξηραίνονταν σε κλίβανο σε θερμοκρασία 80 °C για δυο ημέρες και έπειτα αποθηκευόταν σε ένα αεροστεγώς κλεισμένο γυάλινο δοχείο, μέχρι την επαναχρησιμοποίησή της, έτσι ώστε να μην έχει αλληλεπίδραση με την υγρασία του περιβάλλοντος και επηρεαστούν οι μετρήσεις.

6.2.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΦΙΑΛΙΔΙΩΝ

Πριν από κάθε χρήση, οι δοκιμαστικές σωλήνες (vials) πλενόντουσαν με ένα καθημερινής χρήσης καθαριστικό πιάτων με χαμηλή συγκέντρωση φωσφορικών που αυτό εξυπηρετούσε ότι το σαπούνι δεν θα προσροφόταν στα γυάλινα τοιχώματα των δοκιμαστικών σωλήνων και ότι δεν θα υπήρχαν υπολείμματα σαπουνιού μετά την πλύση. Στην συνέχεια αφού ξεπλύθηκαν με άφθονο νερό βρύσης αλλά και απιονισμένο νερό, τοποθετούνταν σε κλίβανο στους 60 °C, ώστε να εξατμιστεί η υγρασία ή το νερό που έχει απομείνει στα τοιχώματα των vials. Μετά από κάθε πείραμα επαναλαμβανόταν η συγκεκριμένη διαδικασία καθαρισμού.

6.2.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

Πειραματική διάταξη:

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία των ± 25 °C (± 2) (δυναμικά-στατικά-πειράματα με χαλαζιακή άμμο αλλά και τα πειράματα στηλών). Σε όλα τα πειράματα, εξαιρουμένου τα πειράματα στηλών, η πειραματική διάταξη αποτελούνταν συνολικά από 23 δοκιμαστικούς σωλήνες (φιαλίδια) όπου οι 10 εκ των οποίων χρησιμοποιούνταν για τις δυναμικές και οι 10 για τις στατικές μετρήσεις (μέσα στα φιαλίδια ήταν αναμιγμένο μισή ποσότητα Nanochitosan και μισή ποσότητα Exirel). Τα δυναμικά πειράματα γινόντουσαν με την βοήθεια ενός μηχανήματος φυγοκέντρωσης, ώστε ταυτοχρόνως να αναδεύονται όλα μαζί με ομοιόμορφο τρόπο. Έκτος από τα 20 συνολικά φιαλίδια υπήρχαν και 3 επιπλέον, το 1^ο για μέτρηση του C₀ (δηλαδή μέτρηση στην στιγμή εκκίνησης του πειράματος), το 2^ο αποτελούσε το φάρμακο (Exirel) και το 3^ο τον ρύπο (Nanochitosan). Πιο συγκεκριμένα, στο C₀ ήταν αναμιγμένο μισή ποσότητα Nanochitosan και μισή ποσότητα Exirel, στο 2^ο μισή ποσότητα φαρμάκου και μισή ποσότητα απιονισμένο νερού και τέλος στο Nanochitosan μισή ποσότητα Nanochitosan και μισή απιονισμένο νερού. Στην συνέχεια, επαναλήφθηκε η παραπάνω διαδικασία (δυναμικά-στατικά πειράματα) με την διαφορά όμως ότι υπήρχε μέσα στα φιαλίδια χαλαζιακή άμμος με σκοπό να δούμε πως θα αντιδράσει η άμμος με το μίγμα μας.

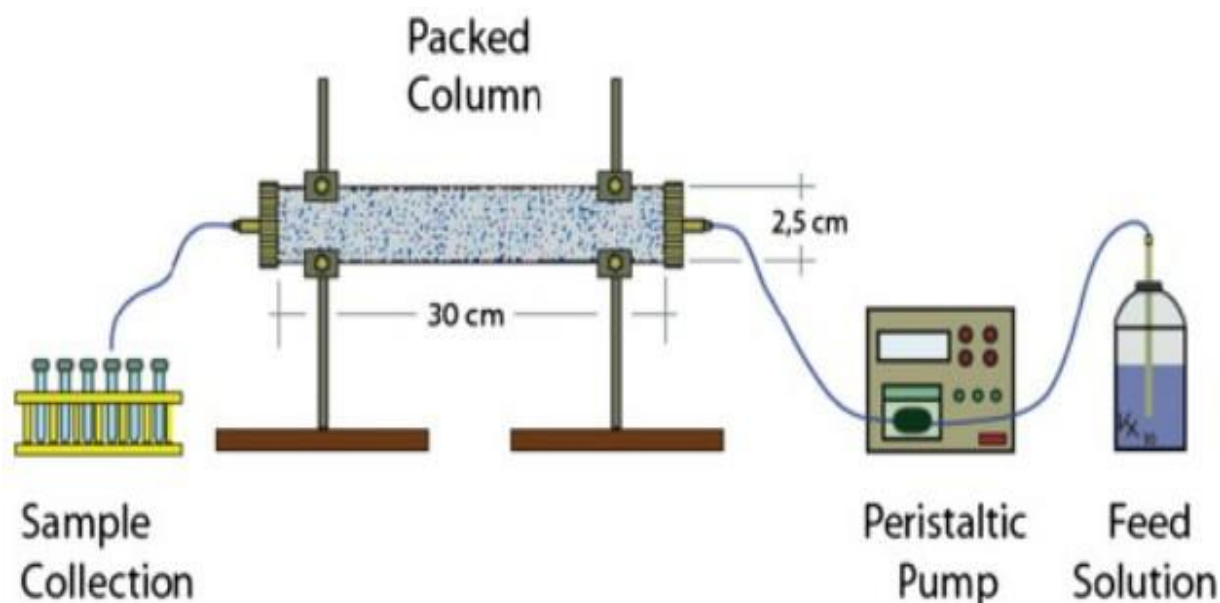
Πειραματική διαδικασία:

Προτού τοποθετηθούν τα μίγματα στα συνολικά 23 φιαλίδια και τα δυναμικά μπουν στο μηχάνημα φυγοκέντρωσης, έπρεπε πρώτα να ετοιμαστεί η φιάλη του Nanochitosan. Αρχικά μετρήθηκε 0,03 γραμμάρια σκόνης Nanochitosan όπου και τα οποία τοποθετήθηκαν σε 600 mL απιονισμένο νερού. Στην συνέχεια, για να διαλυθεί ομοιόμορφα η σκόνη του Nanochitosan στο απιονισμένο νερό, εισέρχονταν στο δοχείο 600 mL πυκνού οξικού οξέος (CH₃COOH). Η προσθήκη του οξέος, βοηθούσε να διαλυθεί ταχύτερα το πολυμερές στο νερό. Στην συνέχεια τοποθετούνταν το μπουκάλι στον υπέρηχο για 20 λεπτά ώστε να διαλυθεί ακόμα πιο πολύ το Nanochitosan στο νερό και το πείραμα να μην έχει σφάλματα. Έπειτα, με την βοήθεια ενός μηχανήματος που μετράει το pH (πεχάμετρο) μετρήθηκε το pH στο μπουκάλι. Σε ορισμένες περιπτώσεις το pH δεν σταθεροποιούνταν οπότε ήταν αναγκαία η προσθήκη οξίνου ανθρακικού νατρίου (sodium hydrogen carbonate). Και στις δύο σειρές πειραμάτων εξετάστηκαν οι εξής παράμετροι: pH -> 4, 6,5 , 8 , η ιοντική ισχύς 1mM, 50mM και

100mM με σταθερές ποσότητες φαρμάκου (Exirel) 37,5 μ L, 75 μ L και 150 μ L. Οι χρόνοι λήψης των δειγμάτων ήταν ίδιοι σε όλα τα πειράματα 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 λεπτών. Τέλος, με την βοήθεια του φασματομέτρου, σε κάθε μέτρηση μετριόντουσαν οι συγκεντρώσεις του φαρμάκου αλλά και του ρύπου στο φάσμα που θέλαμε (στα 199 nm ή στα 267 nm).

Πειραματική διαδικασία στηλών:

Συνολικά έγιναν 3 πειράματα στηλών. Στο 1^ο πείραμα έγινε προσθήκη 75 μ L Exirel σε 600 mL απιονισμένου νερού με pH=6.5, στο 2^ο με προσθήκη 0,03 γραμμάρια Nanochitosan και 600 μ L πυκνού οξικού οξέος (CH_3COOH) (ώστε να διαλυθεί καλύτερα το Nanochitosan μέσα στο διάλυμα) σε 600 mL απιονισμένου νερού με pH=6.5 και τέλος στο 3^ο πείραμα ανάμιξη του 1^{ου} κα 2^{ου} πειράματος σε 600 mL απιονισμένου νερού. Τα πειράματα στηλών χωρίζονται στην προετοιμασία του πειράματος και στο πείραμα το ίδιο. Πιο συγκεκριμένα, στην προετοιμασία αρχικά ζυγίστηκε η στήλη η γυάλινη στήλη μαζί με τα καπάκια και τα σωληνάκια στα δύο άκρα της άδεια χωρίς χαλαζιακή άμμο μέσα. Στην συνέχεια, γέμισε η στήλη με χαλαζιακή άμμος με την βοήθεια ενός vortex mixer που προκαλεί δονήσεις και κατανέμεται ομοιόμορφα η άμμος στην στήλη χωρίς την δημιουργία κενών. Η άμμος πρέπει να φτάσει μέχρι το σημείο που αρχίζει να μεταβάλλεται η διάμετρος της γυάλινης στήλης και χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στο κλείσιμο του πώματος, καθώς είναι σημαντικό για την ορθή διεξαγωγή του πειράματος να εφαρμόζει σωστά. Επίσης, ζυγίστηκε ξανά 3 φορές η στήλη με την άμμο και αφού τελειώσει η ζύγιση συνδέεται η στήλη με αντλία (τοποθετείται κάθετα στον πάγκο έτσι ώστε να έχουμε αποτελεσματικότερο κορεσμό της άμμου σε όλο το μήκος της στήλης), με την βοήθεια μικρού πλαστικού σωλήνα που την προμηθεύει με απιονισμένο νερό. Με τη χρήση μιας ογκομετρικής φιάλης των 5 mL και ενός χρονομέτρου ρυθμίζεται η παροχή της περισταλτικής αντλίας αυξομειώνοντας τις στροφές της στην επιθυμητή παροχή που γεμίζει η φιάλη, δηλαδή 1 mL/min. Αφού έχει κορεσθεί πλήρως η στήλη ζυγίζεται 3 φορές στην ζυγαριά ακριβείας και η στήλη τοποθετείται σε οριζόντια θέση, χρησιμοποιώντας ένα αλφάδι, για την επιβεβαίωση της οριζοντίωσης και επανασυνδέεται με την αντλία. Τέλος, αφήνεται για περίπου 12 ώρες και την επόμενη μερα το πείραμα γίνεται όπως φαίνεται στην εικόνα 6.2 με την μόνη διαφορά αντί για απιονισμένο νερό χρησιμοποιείται το διάλυμα Nanochitosan και Exirel όπου έχει παρασκευασθεί την ίδια μερα την διεξαγωγή του πειράματος.



Εικόνα 6.2. Απεικόνιση Διάταξης των Πειραμάτων Στήλης (Chrysikopoulos et al., 2011).

Πίνακας 6.2 .Πειράματα στήλης

Πείραμα	C _{NANOCHITOSAN} (mg/L)	C _{Exirel} (mg/L)	pH
1 ^ο	-	12,5	6,5
2 ^ο	50	-	6,5
3 ^ο	50	12,5	6,5

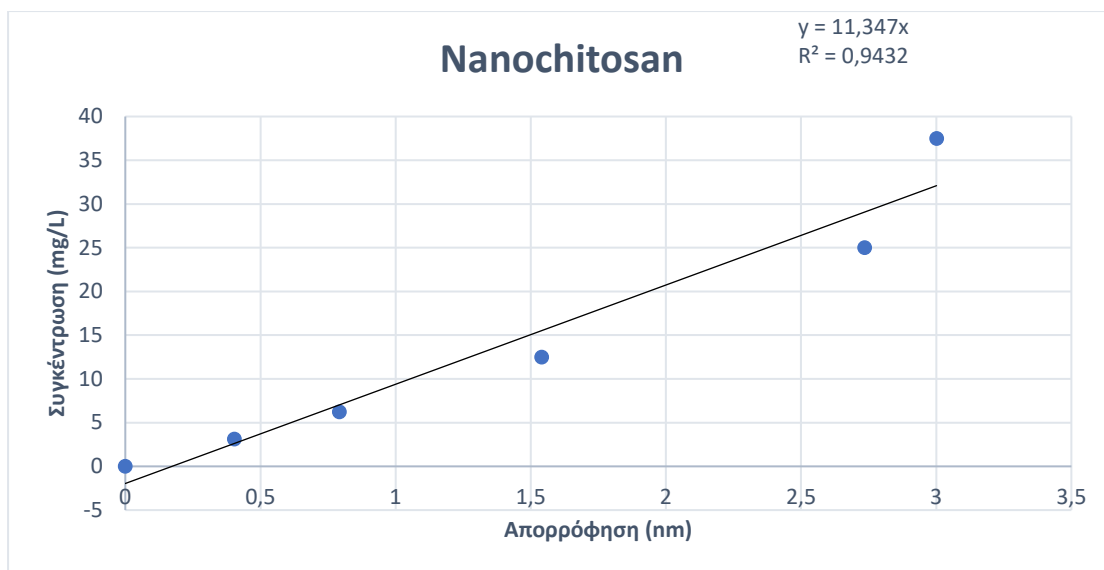
6.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

6.3.1 ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ NANOCHITOSAN

Με την βοήθεια του φασματοφωτόμετρου μετρήθηκε η απορρόφηση του διαλύματος Nanochitosan στα 205 nm (όπου είναι η μέγιστη απορρόφηση της ουσίας στο συγκεκριμένο κύμα) και με διαδοχικές αραιώσεις σημειώθηκαν οι απορροφήσεις τους στον παρακάτω πίνακα:

C _{NANOCHITOSAN} (mg/L)	Απορρόφηση (nm)
3,125	0,4032
6,25	0,79135
12,5	1,5412
25	2,7356
37.5	3,0011

Πίνακας 6.3.1 Πειραματικά Δεδομένα Καμπύλης Βαθμονόμησης .



Σχήμα 6.1 . Καμπύλη Βαθμονόμησης nanochitosan.

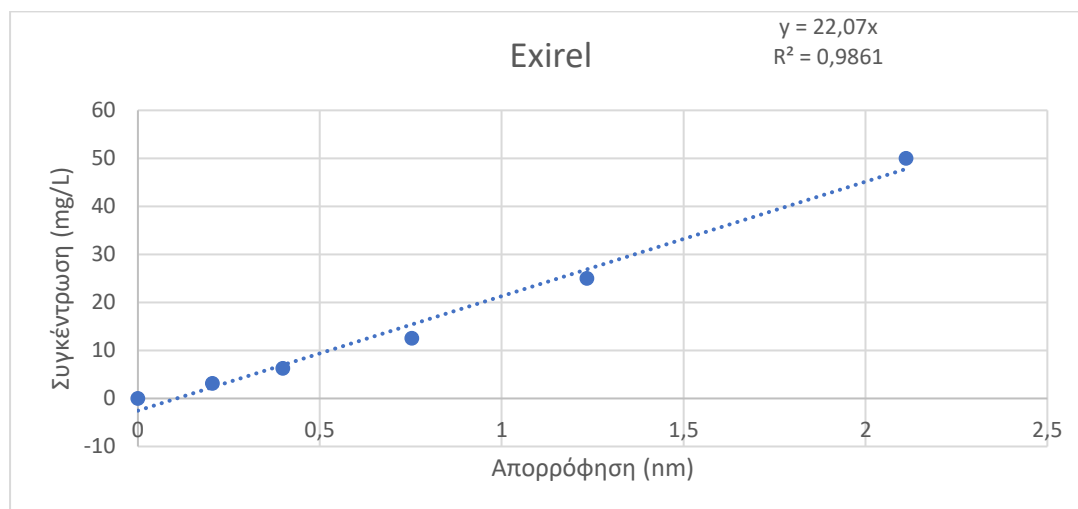
6.3.2 ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ EXIREL

Όπως και παραπάνω, σχεδιάστηκε η πρότυπη καμπύλη για το εντομοκτόνο Exirel για μέγιστο μήκος απορρόφησης τα 267 nm.

Πίνακας 6.3.2 Πειραματικά Δεδομένα Καμπύλης Βαθμονόμησης.

CEXIREL (mg/L)	Απορρόφηση (nm)
0	0
3,125	0,2046
6,25	0,39865

12,5	0,75325
25	1,23445
50	2,11145



Σχήμα 2. Καμπύλη Βαθμονόμησης Exirel.

6.3.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ NANOCHITOSAN ΚΑΙ EXIREL

Στο φασφατοφωτόμετρο μετρήθηκε η απορρόφηση του Exirel. Από την καμπύλη βαθμονόμησης δημιουργήθηκε η εξίσωση $y=22,07 \cdot x$, όπου συμπεραίνουμε ότι η κλίση (slope)= 22,07. Για να υπολογιστεί η συγκέντρωση του Exirel στην υπερκείμενη φάση (C) πολλαπλασιάζεται η απορρόφηση με την κλίση. Στόχος είναι να βρεθεί η συγκέντρωση των προσροφημένων στη στερεά φάση ρύπων (C^*) σε μονάδες (mg/g).

Παραδείγματος χάριν για τον πρώτο πίνακα:

Από φασφατοφωτόμετρο το $C_0=0,9745$

$$C_0 = 0,9745 \cdot 22,07 = 21,51 \text{ mg/L}$$

Για χρόνο $t = 5 \text{ min}$, $\text{absorbance}(\text{static}) = 1,03$

$$C_1 = 1,03 \cdot 0,9745 = 1,00 \text{ mg/L}$$

$$\text{Επομένως, } C^* = \frac{C_0 - C_1}{0,05} \text{ με } C_0 - C_1 = 21,51 \text{ mg/L} - 1,00 \text{ mg/L} = 20,51 \text{ mg/L},$$

$$\text{Άρα } C^* = 410,15 \text{ mg/g}$$

Τέλος, το ποσοστό απομάκρυνσης υπολογίστηκε σε μορφή ποσοστού για κάθε πίνακα σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\% \text{ Απομάκρυνση} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100\% = \frac{21,51 - 1,00}{21,51} \cdot 100\% = 95,35\%$$

Άρα $C^* = 372,45 \text{ mg/g}$, αντίστοιχα με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκαν και οι υπόλοιποι πίνακες. Στη συνέχεια έγινε επεξεργασία των αποτελεσμάτων (C^*) στο ColloidFit. Το μοντέλο που επιλέχθηκε ώστε να προσομοιωθούν κατά βέλτιστο τρόπο τα δεδομένα ήταν αυτό της ψευδο-δεύτερης τάξης.

6.3.4 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΜΕΛΕΤΗΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΝΑΝΟΧΙΤΟΣΑΝ, EXIREL ΚΑΙ ΧΑΛΑΖΙΑΚΗΣ ΑΜΜΟΥ

Παράδειγμα, από 8^ο πείραμα:

Από φασφατοφωτόμετρο το $C_0 = 0,858 \text{ mg/L}$:

$$C_0 = 0,858 \cdot 22,07 = 18,94 \text{ mg/L}$$

Για χρόνο $t = 5 \text{ min}$, $\text{absorbance}(\text{static}) = 0,766$

$$C_8 = 0,766 \cdot 0,858 = 0,657 \text{ mg/L} \text{ επομένως,}$$

$$C^* = \frac{(C_0 - C_8) \cdot V}{14} \text{ με } (C_0 - C_8) \cdot V = (18,94 - 0,657) \cdot 0,02567 = 0,469 \text{ mg/L},$$

Άρα $C^* = 0,335 \text{ mg/g}$ με V σε L είναι ο όγκος του διαλύματος και W (Ms) είναι η ξηρή μάζα του προσροφητικού (g στερεών). Αντίστοιχα με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκαν και οι υπόλοιποι πίνακες. Τέλος, έγινε επεξεργασία των αποτελεσμάτων (C^*) στο ColloidFit. Το μοντέλο που επιλέχθηκε ώστε να προσομοιωθούν κατά βέλτιστο τρόπο τα δεδομένα ήταν αυτό της ψευδο-δεύτερης τάξης.

6.3.5 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΤΗΛΗΣ

Σε όλα τα πειράματα των στηλών η μέθοδος διεξαγωγής ήταν παρόμοια, δηλαδή στην έξοδο της στήλης η δειγματοληψία του Nanochitosan και του Exirel γινόταν σε συγκεκριμένους χρόνους του και μετρούνταν στο φασφατοφωτόμετρο για τα αντίστοιχα μήκη κύματος 199 nm και 267 nm.

Πίνακας 6.3.5 : Παράμετροι στήλης

Column parameters
Column dimensions

Inside Diameter (ID)	cm	2,5
Length (L)	cm	30
Volume (mL)	mL	147,1875
Water Density	g/cm ³	1
Pore Volume	mL	53,13666667
Bulk Density	g/cm ³	1,753840057
Volumetric Flow Rate, Q	mL/min	1
Darcy Velocity, q	cm/min	0,203821656
Average interstitial velocity U		0,564581896
Grain properties		
Quartz sand (0,425-0,600) mm		
porosity, θ		0,36
porous media weight	g	258,1433333
column weight	g	302,17
column dry weight	g	560,3133333
column wet weight	g	613,45

Οι κόκκινες τιμές ορίζονται από τον χρήστη, οι πράσινες τιμές προκύπτουν βάσει των τιμών που μετρήθηκαν και οι μαύρες τιμές ορίζονται βάσει τα χαρακτηριστικά της στήλης.

Από την καμπύλη βαθμονόμησης του Exirel η εξίσωση που προκύπτει είναι $y=22,07 \cdot x$, με κλίση= 22,07.

Από φασματοφωτόμετρο το $C_0=0,4925$,

Με $C_0 = 0,4925 \cdot 22,07 = 10,868 \text{ mg/L}$

Για χρόνο δείγματος $t = 0$, η απορρόφηση = 0,1344

$C = 0,1344 \cdot 22,07 = 2,9651 \text{ mg/L}$, τέλος βρέθηκε το C/C_0 :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{2,9651}{10,868} = 0,2728$$

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκαν και τα υπόλοιπα πειράματα

Πίνακας 6.3.5.1 .Αποτελέσματα 1^ο πειράματος (προσθήκη 75 μL Exirel σε 600 mL απιονισμένου νερού με pH=6.5)

Exirel	$y=22,07 \cdot x$	
ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	C (mg/L)	C/C ₀
0,0000	0,0000	0,0000
0,1344	2,9651	0,2728
0,1017	2,2434	0,2064
0,0691	1,5250	0,1403
0,1700	3,7519	0,3452
0,5021	11,0802	1,0195
0,5320	11,7401	1,0802

0,5410	11,9388	1,0985
0,5369	11,8483	1,0902
0,5324	11,7490	1,0810
0,5407	11,9332	1,0980
0,5513	12,1661	1,1194
0,5601	12,3603	1,1373
0,5571	12,2941	1,1312
0,5588	12,3316	1,1346
0,5604	12,3669	1,1379
0,5596	12,3504	1,1364
0,5572	12,2974	1,1315
0,5629	12,4232	1,1431
0,5581	12,3173	1,1333
0,5016	11,0692	1,0185
0,1055	2,3284	0,2142
0,0372	0,8210	0,0755
0,0267	0,5882	0,0541
0,0197	0,4348	0,0400
0,0156	0,3432	0,0316
0,0140	0,3079	0,0283
0,0126	0,2781	0,0256

Πίνακας 6.3.5.2: Αποτελέσματα 2^{ου} πειράματος με προσθήκη 0,03 γραμμάρια Nanochitosan και 600 μ L πυκνού οξικού οξέος (CH_3COOH) σε 600 mL απιονισμένου νερού με pH=6.5

Nanochitosan $y=10,503 \cdot x$		
ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	C(mg/L)	C/C ₀
0	0	0
1,3777	14,46998	0,484269367
2,67815	28,12861	0,94138492
3,1137	32,70319	1,094483216
3,23685	33,99664	1,13777114
3,21415	33,75822	1,129791961

3,2613	34,25343	1,146365453
3,24605	34,09326	1,141004992
3,2229	33,85012	1,132867636
3,2459	34,09169	1,140952266
3,2495	34,1295	1,142217687
3,2543	34,17991	1,143904914
3,26535	34,29597	1,147789051
3,24955	34,13002	1,142235262
3,27185	34,36424	1,150073838
3,25845	34,2235	1,145363662
3,24395	34,07121	1,14026683
3,23395	33,96618	1,136751773
3,2223	33,84382	1,132656732
2,4929	26,18293	0,876268494
0,93625	9,833434	0,329097187
0,5544	5,822863	0,194874745
0,33785	3,548439	0,118756192
0,25565	2,685092	0,089862425
0,21465	2,254469	0,075450693
0,19735	2,072767	0,069369645
0,16965	1,781834	0,059632938
0,14645	1,538164	0,051478006

Πίνακας 6.3.5.3 .Αποτελέσματα 3^{ου} πειράματος με ανάμιξη του 1^{ου} κα 2^{ου} πειράματος σε 600 mL απιονισμένου νερού με pH=6.5

Exirel	$y=22,07 \cdot x$	
ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	C (mg/L)	C/C ₀
0,0000	0,0000	0,0000
0,2086	4,6038	0,4916
0,2351	5,1887	0,5540
0,2735	6,0350	0,6444
0,3032	6,6916	0,7145
0,3287	7,2544	0,7746
0,3387	7,4751	0,7982

0,3395	7,4917	0,7999
0,3671	8,1008	0,8650
0,3542	7,8161	0,8346
0,3685	8,1328	0,8684
0,3725	8,2211	0,8778
0,3408	7,5204	0,8030
0,3514	7,7554	0,8281
0,3604	7,9529	0,8492
0,3592	7,9275	0,8465
0,3514	7,7554	0,8281
0,3891	8,5874	0,9169
0,3470	7,6583	0,8177
0,2283	5,0375	0,5379
0,0896	1,9775	0,2111
0,0548	1,2094	0,1291
0,0366	0,8067	0,0861
0,0298	0,6577	0,0702
0,0235	0,5186	0,0554
0,0195	0,4309	0,0460
0,0174	0,3829	0,0409
0,0157	0,3454	0,0369

7. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ο αναλυτικός υπολογισμός των πινάκων έχει παρουσιαστεί στο 6.3.3 και παρουσίας χαλαζιακής άμμου στο 6.3.4

1^ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 75 μ L Exirel και pH=6,5.

Διάρ- κεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5'	1,03	0,87	1,00	0,84	41,0	41,2	95,35	96,07

15'	0,95	0,83	0,93	0,81	41,2	41,4	95,68	96,24
30'	1,05	0,94	1,02	0,91	41,0	41,2	95,25	95,76
45'	0,98	0,88	0,96	0,86	41,1	41,3	95,56	96,02
60'	0,95	0,87	0,93	0,85	41,2	41,3	95,69	96,04
90'	1,82	0,86	1,77	0,84	39,5	41,3	91,76	96,08
120'	1,12	0,90	1,09	0,88	40,8	41,3	94,94	95,91
150'	1,21	0,94	1,18	0,92	40,7	41,2	94,53	95,72
180'	1,16	0,96	1,13	0,93	40,8	41,1	94,75	95,66
240'	1,06	1,06	1,03	1,03	40,9	40,9	95,19	95,19

2ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μL Exirel και pH=6,5.

Διάρ- κεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5'	0,53	1,30	1,16	2,83	94,3	90,9	97,59	94,13
15'	0,44	0,46	0,97	1,01	94,6	94,6	97,99	97,90
30'	0,54	0,47	1,17	1,02	94,2	94,5	97,57	97,88
45'	0,53	0,47	1,15	1,03	94,3	94,5	97,61	97,87
60'	0,52	0,47	1,14	1,03	94,3	94,5	97,65	97,87
90'	0,56	0,47	1,22	1,03	94,1	94,5	97,47	97,86
120'	0,52	0,50	1,15	1,10	94,3	94,4	97,63	97,73
150'	0,56	0,48	1,22	1,05	94,1	94,5	97,47	97,83
180'	0,55	0,49	1,21	1,07	94,2	94,4	97,49	97,78
240'	1,10	0,48	2,41	1,05	91,8	94,5	95,01	97,82

3ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 150 μL Exirel και pH=6,5.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5'	2,29	1,66	2,88	2,08	49,7	51,3	89,63	92,50
15'	2,68	2,00	3,37	2,51	48,7	50,4	87,85	90,95
30'	2,61	1,97	3,28	2,47	48,9	50,5	88,19	91,08
45'	2,06	1,96	2,58	2,47	50,3	50,5	90,68	91,11
60'	2,33	2,02	2,93	2,54	49,6	50,4	89,43	90,85
90'	2,39	2,00	3,00	2,52	49,5	50,4	89,18	90,92
120'	2,22	1,98	2,79	2,48	49,9	50,5	89,94	91,05
150'	2,41	1,99	3,03	2,49	49,4	50,5	89,09	91,00

180'	2,10	1,88	2,64	2,36	50,2	50,7	90,49	91,49
240'	2,16	1,94	2,71	2,44	50,0	50,6	90,23	91,20

4^ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μ L Exirel και pH=4.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5'	0,76	0,68	0,60	0,54	33,6	33,8	96,54	96,92
15'	0,82	0,69	0,65	0,54	33,5	33,7	96,27	96,88
30'	0,79	0,69	0,62	0,55	33,6	33,7	96,42	96,85
45'	0,78	0,68	0,61	0,53	33,6	33,8	96,49	96,93
60'	0,75	0,68	0,59	0,54	33,6	33,8	96,61	96,92
90'	0,80	0,68	0,63	0,53	33,6	33,8	96,38	96,94
120'	0,72	0,67	0,57	0,53	33,7	33,8	96,75	96,95
150'	0,77	0,67	0,61	0,53	33,6	33,8	96,51	96,97
180'	0,74	0,67	0,59	0,53	33,7	33,8	96,63	96,98
240'	0,78	0,69	0,62	0,54	33,6	33,7	96,45	96,89

5^ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μ L Exirel και pH=8.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5'	0,56	0,45	0,27	0,22	20,5	20,6	97,45	97,95
15'	0,58	0,46	0,28	0,22	20,4	20,6	97,35	97,94
30'	0,56	0,46	0,27	0,22	20,5	20,6	97,47	97,91
45'	0,56	0,47	0,27	0,22	20,5	20,6	97,47	97,89
60'	0,57	0,46	0,27	0,22	20,5	20,6	97,42	97,90
90'	0,60	0,46	0,28	0,22	20,4	20,6	97,29	97,91
120'	0,57	0,47	0,27	0,22	20,5	20,6	97,40	97,88
150'	0,64	0,49	0,31	0,23	20,4	20,5	97,08	97,79

180'	0,62	0,47	0,30	0,23	20,4	20,6	97,18	97,86
240'	0,57	0,50	0,27	0,24	20,5	20,5	97,40	97,71

6ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 µL Exirel , pH=6,5 και ιοντική ισχύ 1mM.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5'	1,49	1,25	1,71	1,43	47,3	47,8	93,27	94,34
15'	1,47	1,33	1,69	1,53	47,3	47,6	93,32	93,98
30'	1,53	1,19	1,75	1,37	47,2	48,0	93,08	94,59
45'	1,39	1,17	1,60	1,34	47,5	48,0	93,68	94,70
60'	1,37	1,20	1,57	1,38	47,6	47,9	93,80	94,54
90'	1,44	1,22	1,65	1,40	47,4	47,9	93,49	94,48
120'	1,62	1,27	1,86	1,46	47,0	47,8	92,66	94,22
150'	1,52	1,28	1,74	1,47	47,2	47,8	93,13	94,21
180'	1,53	1,29	1,76	1,48	47,2	47,7	93,07	94,18
240'	1,33	1,27	1,53	1,46	47,6	47,8	93,97	94,23

7ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 µL Exirel , pH=6,5 και ιοντική ισχύ 50 mM

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5'	0,47	0,34	0,20	0,14	18,5	18,6	98,04	98,47
15'	0,48	0,36	0,20	0,15	18,5	18,6	97,84	98,39
30'	0,45	0,35	0,19	0,15	18,5	18,6	97,98	98,40
45'	0,44	0,34	0,19	0,15	18,5	18,6	98,01	98,45
60'	0,45	0,35	0,19	0,15	18,5	18,6	97,96	98,39
90'	0,43	0,36	0,18	0,15	18,5	18,6	98,04	98,39
120'	0,42	0,33	0,18	0,14	18,5	18,6	98,09	98,49

150'	0,39	0,39	0,17	0,17	18,5	18,5	98,22	98,21
180'	0,47	0,35	0,20	0,15	18,5	18,6	97,87	98,43
240'	0,33	0,32	0,14	0,14	18,6	18,6	98,52	98,54

8^ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μ L Exirel , pH=6,5 και
ιοντική ισχύ 100 mM

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5'	0,88	0,72	0,71	0,58	34,0	34,3	96,02	96,75
15'	0,83	0,77	0,66	0,62	34,1	34,2	96,25	96,52
30'	0,75	0,69	0,60	0,56	34,2	34,3	96,60	96,86
45'	0,87	0,70	0,70	0,57	34,0	34,3	96,04	96,81
60'	0,67	0,73	0,54	0,59	34,4	34,3	96,97	96,68
90'	0,82	0,76	0,66	0,61	34,1	34,2	96,29	96,56
120'	0,84	0,73	0,67	0,58	34,1	34,3	96,20	96,70
150'	0,86	0,86	0,69	0,69	34,1	34,1	96,11	96,11
180'	0,75	0,81	0,60	0,65	34,2	34,1	96,62	96,32
240'	0,74	0,75	0,59	0,60	34,3	34,2	96,66	96,60

9^ο πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 75 μ L Exirel, pH=6,5 και
παρουσία χαλαζιακής άμμου.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5'	1,53	1,82	1,09	1,30	0,027	0,026	93,06	91,75
15'	1,29	1,86	0,92	1,33	0,027	0,026	94,14	91,57
30'	1,53	1,85	1,09	1,32	0,027	0,026	93,08	91,62
45'	1,56	1,87	1,11	1,33	0,027	0,026	92,94	91,53
60'	1,50	1,88	1,07	1,34	0,027	0,026	93,22	91,48
90'	1,58	1,86	1,13	1,33	0,027	0,026	92,84	91,57

120'	1,67	1,89	1,19	1,35	0,027	0,026	92,44	91,44
150'	1,53	1,91	1,09	1,36	0,027	0,026	93,07	91,35
180'	1,55	1,84	1,11	1,31	0,027	0,026	92,97	91,66
240'	1,49	1,86	1,06	1,33	0,027	0,026	93,24	91,57

10° πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μ L Exirel, pH=6,5 και παρουσία χαλαζιακής άμμου.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5'	1,25	1,43	0,27	0,30	0,008	0,008	94,34	93,52
15'	1,22	1,45	0,26	0,31	0,008	0,008	94,47	93,43
30'	1,23	1,44	0,26	0,31	0,008	0,008	94,43	93,48
45'	1,25	1,46	0,27	0,31	0,008	0,008	94,34	93,38
60'	1,26	1,48	0,27	0,32	0,008	0,008	94,29	93,29
90'	1,24	1,45	0,26	0,31	0,008	0,008	94,38	93,43
120'	1,30	1,49	0,28	0,32	0,008	0,008	94,11	93,25
150'	1,35	1,50	0,29	0,32	0,008	0,008	93,88	93,20
180'	1,30	1,49	0,28	0,32	0,008	0,008	94,11	93,25
240'	1,33	1,49	0,28	0,32	0,008	0,008	93,97	93,25

11° πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 150 μ L Exirel και pH=6,5 με παρουσία χαλαζιακής άμμου.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5'	1,15	1,65	0,71	1,02	0,024	0,023	94,79	92,52
15'	1,16	1,61	0,72	1,00	0,024	0,023	94,74	92,71
30'	1,00	1,60	0,62	0,99	0,024	0,023	95,47	92,75
45'	1,05	1,57	0,65	0,97	0,024	0,023	95,24	92,89
60'	1,06	1,56	0,66	0,97	0,024	0,023	95,20	92,93
90'	1,08	1,59	0,67	0,98	0,024	0,023	95,11	92,80
120'	1,11	1,55	0,69	0,96	0,024	0,023	94,97	92,98

150'	1,08	1,61	0,67	1,00	0,024	0,023	95,11	92,71
180'	1,14	1,54	0,71	0,95	0,024	0,023	94,83	93,02
240'	1,16	1,52	0,72	0,94	0,024	0,023	94,74	93,11

12° πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μ L Exirel και pH=4 με παρουσία χαλαζιακής άμμου.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5'	1,26	2,06	0,39	0,64	0,012	0,011	94,29	90,67
15'	1,20	2,07	0,37	0,64	0,012	0,011	94,56	90,62
30'	1,21	2,01	0,38	0,63	0,012	0,011	94,52	90,89
45'	1,23	1,97	0,38	0,61	0,012	0,011	94,43	91,07
60'	1,19	1,99	0,37	0,62	0,012	0,011	94,61	90,98
90'	1,18	2,02	0,37	0,63	0,012	0,011	94,65	90,85
120'	1,15	2,08	0,36	0,65	0,012	0,011	94,79	90,58
150'	1,17	2,10	0,36	0,65	0,012	0,011	94,70	90,48
180'	1,29	2,09	0,40	0,65	0,012	0,011	94,15	90,53
240'	1,28	2,09	0,40	0,65	0,012	0,011	94,20	90,53

13° πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μ L Exirel και pH=8 με παρουσία χαλαζιακής άμμου.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5'	2,19	2,62	1,11	1,33	0,018	0,018	90,08	88,13
15'	2,14	2,65	1,08	1,34	0,018	0,018	90,30	87,99
30'	2,16	2,69	1,09	1,36	0,018	0,018	90,21	87,81
45'	2,18	2,64	1,10	1,34	0,018	0,018	90,12	88,04
60'	2,21	2,68	1,12	1,36	0,018	0,018	89,99	87,86
90'	2,25	2,70	1,14	1,37	0,018	0,018	89,81	87,77
120'	2,15	2,72	1,09	1,38	0,018	0,018	90,26	87,68
150'	2,13	2,71	1,08	1,37	0,019	0,018	90,35	87,72

180'	2,11	2,70	1,07	1,37	0,019	0,018	90,44	87,77
240'	2,14	2,74	1,08	1,39	0,018	0,018	90,30	87,58

14° πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μ L Exirel , pH=6,5 και ιοντική ισχύ 1mM, με παρουσία χαλαζιακής άμμου.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5'	2,01	2,85	0,95	1,34	0,017	0,017	90,89	87,09
15'	2,05	2,58	0,96	1,21	0,017	0,017	90,71	88,31
30'	2,08	2,56	0,98	1,20	0,017	0,017	90,58	88,40
45'	2,09	2,53	0,98	1,19	0,017	0,017	90,53	88,54
60'	2,04	2,21	0,96	1,04	0,017	0,017	90,76	89,99
90'	2,06	2,05	0,97	0,96	0,017	0,017	90,67	90,71
120'	2,10	2,58	0,99	1,21	0,017	0,017	90,48	88,31
150'	2,12	2,57	1,00	1,21	0,017	0,017	90,39	88,36
180'	2,14	2,61	1,01	1,23	0,017	0,017	90,30	88,17
240'	2,16	2,62	1,02	1,23	0,017	0,017	90,21	88,13

15° πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μ L Exirel , pH=6,5 και ιοντική ισχύ 50 mM, με παρουσία χαλαζιακής άμμου.

Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5	1,93	2,36	0,54	0,66	0,010	0,010	91,26	89,31
15	1,91	2,24	0,53	0,62	0,010	0,010	91,35	89,85
30	1,92	2,25	0,53	0,63	0,010	0,010	91,30	89,81
45	1,94	2,31	0,54	0,64	0,010	0,010	91,21	89,53
60	1,89	2,35	0,53	0,65	0,010	0,010	91,44	89,35
90	1,85	2,42	0,52	0,67	0,010	0,010	91,62	89,03
120	1,90	2,41	0,53	0,67	0,010	0,010	91,39	89,08

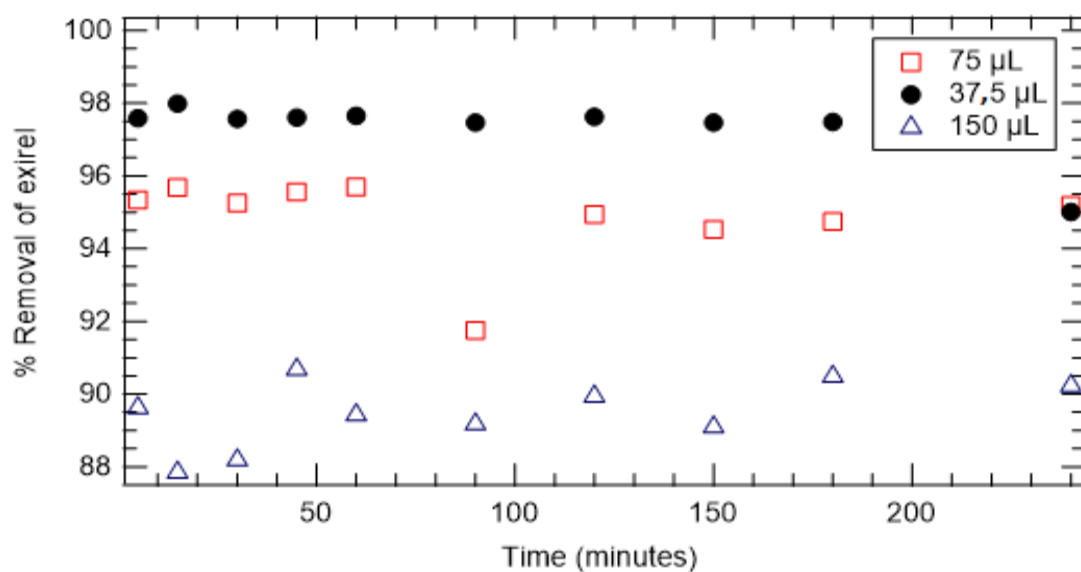
150	1,84	2,33	0,51	0,65	0,010	0,010	91,66	89,44
180	1,83	2,30	0,51	0,64	0,010	0,010	91,71	89,58
240	1,87	2,29	0,52	0,64	0,010	0,010	91,53	89,62

16° πίνακας: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος 37,5 μ L Exirel , pH=6,5 και ιοντική ισχύ 100 mM, με παρουσία χαλαζιακής άμμου.

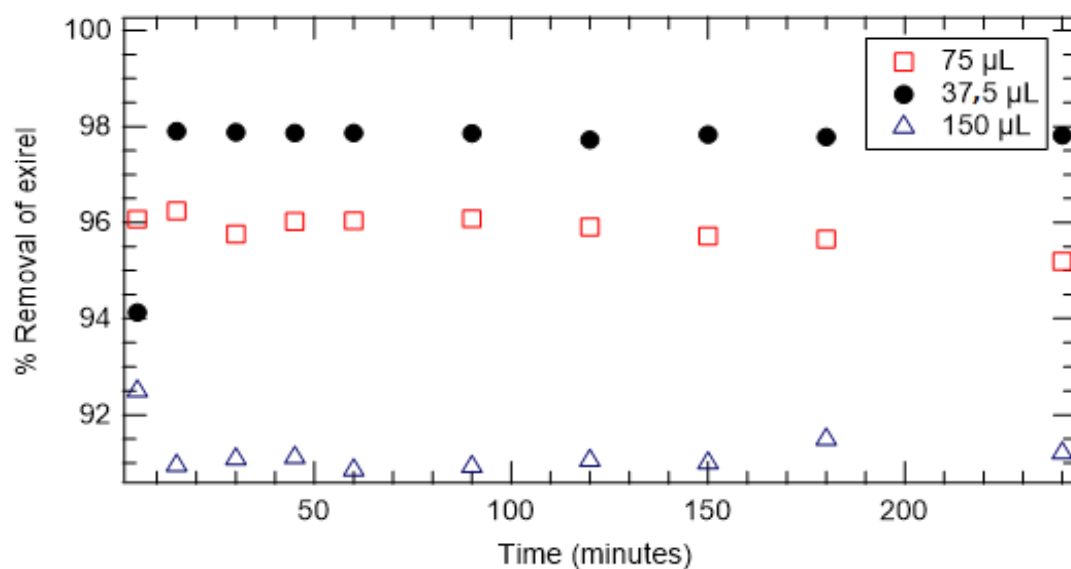
Διάρκεια (min)	STATIC absorbance	DYNAMIC absorbance	C(mg/L) (static)	C (mg/L) (dynamic)	C*(mg/g) (static)	C* (mg/g) (dynamic)	Εναπομείναν ρύπος % (static)	Εναπομείναν ρύπος % (dynamic)
5	1,69	2,14	0,37	0,47	0,008	0,008	92,34	90,30
15	1,63	2,25	0,36	0,50	0,008	0,008	92,61	89,81
30	1,55	2,28	0,34	0,50	0,008	0,008	92,98	89,67
45	1,56	2,25	0,35	0,50	0,008	0,008	92,93	89,81
60	1,58	2,23	0,35	0,49	0,008	0,008	92,84	89,90
90	1,54	2,29	0,34	0,51	0,008	0,008	93,02	89,62
120	1,53	2,29	0,34	0,51	0,008	0,008	93,07	89,62
150	1,50	2,32	0,33	0,51	0,008	0,008	93,20	89,49
180	1,49	2,34	0,33	0,52	0,008	0,008	93,25	89,40
240	1,48	2,58	0,33	0,57	0,008	0,008	93,08	86,12

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΩΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ CYANTRANILIPROLE

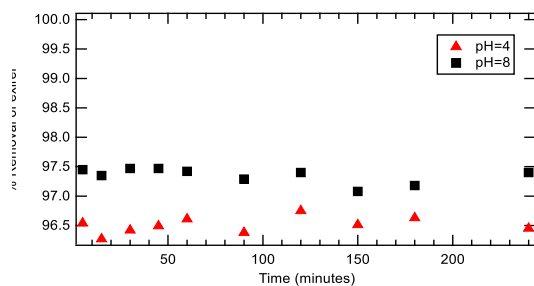
Με την χρήση του λογισμικού IGOR Pro δημιουργήθηκαν τα παρακάτω διαγράμματα απομάκρυνσης του cyantraniliprole (φυτοφάρμακο) σε μείγμα με το nanochitosan (ο φυσικός προσροφητής) , συναρτήσει του χρόνου για στατικά και δυναμικά πειράματα, με ή χωρίς χαλαζιακή άμμο από το Σχήμα 6,1 έως και το 6,12.



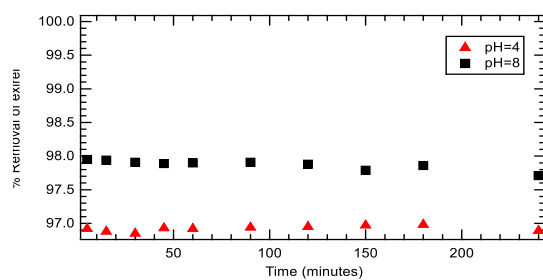
Σχήμα 6.1. % Απομάκρυνσης του cyantraniliprole σε μείγμα με το nanochitosan (pH=6,5) συναρτήσει του χρόνου για στατικά πειράματα 1^{ου}, 2^{ου}, και 3^{ου} πίνακα με ποσότητες φυτοφαρμάκου 75 µL, 37,5 µL και 150 µL.



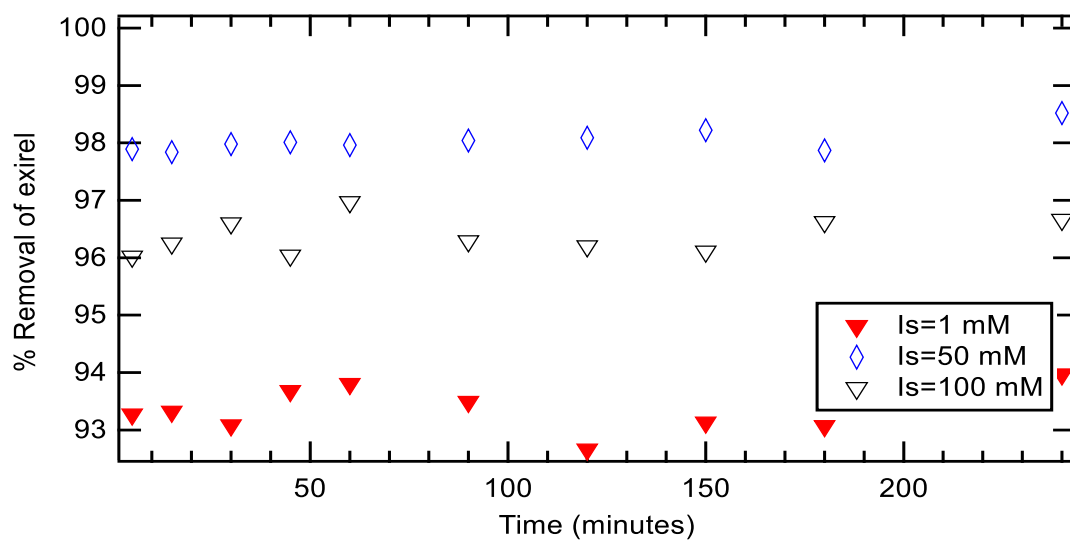
Σχήμα 6.2. % Απομάκρυνσης cyantraniliprole σε μείγμα με το nanochitosan (pH=6,5) συναρτήσει του χρόνου για δυναμικά πειράματα 1^{ου}, 2^{ου}, και 3^{ου} πίνακα με ποσότητες φυτοφαρμάκου 75 µL, 37,5 µL και 150 µL.



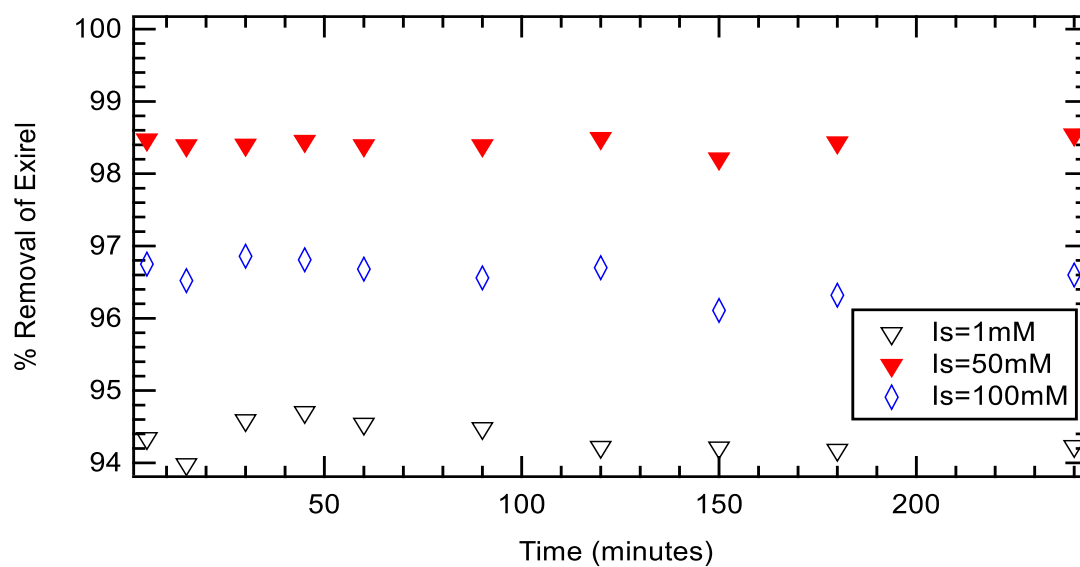
Σχήμα 6.3. % Απομάκρυνσης cyantraniliprole (37,5 μ L) σε μείγμα με το nanochitosan (pH=4 και pH=8) συναρτήσεως του χρόνου για στατικά πειράματα 4^{ου} και 5^{ου} πίνακα.



Σχήμα 6.4. % Απομάκρυνσης cyantraniliprole (37,5 μ L) σε μείγμα με το nanochitosan (pH=4 και pH=8) συναρτήσεως του χρόνου για δυναμικά πειράματα 4^{ου} και 5^{ου} πίνακα.

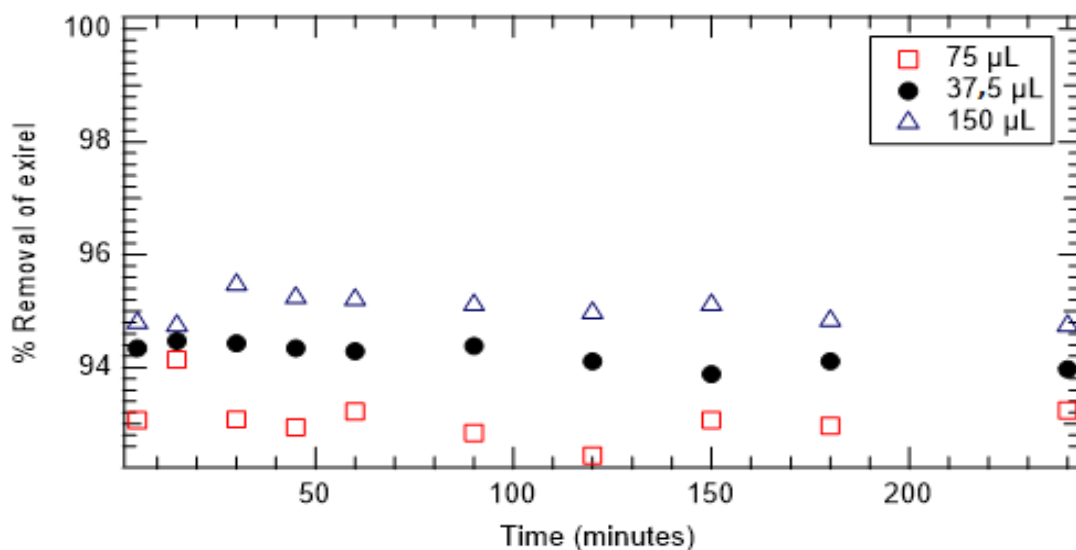


Σχήμα 6.5. % Απομάκρυνσης του cyantraniliprole (37,5 μL) σε μείγμα με το nanochitosan ($\text{pH}=6,5$) συναρτήσει του χρόνου για στατικά πειράματα 6^{ου}, 7^{ου} και 8^{ου} πίνακα και με ιοντική ισχύ μείγματος 1mM, 50mM και 100mM.

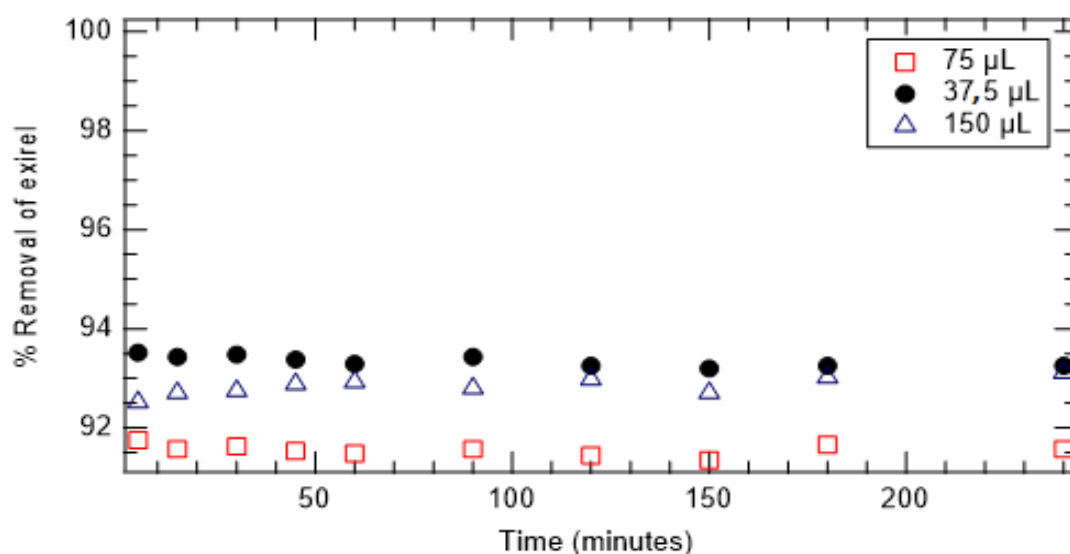


Σχήμα 6.6. % Απομάκρυνσης του cyantraniliprole (37,5 μL) σε μείγμα με το nanochitosan ($\text{pH}=6,5$) συναρτήσει του χρόνου για δυναμικά πειράματα 6^{ου}, 7^{ου} και 8^{ου} πίνακα με ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.

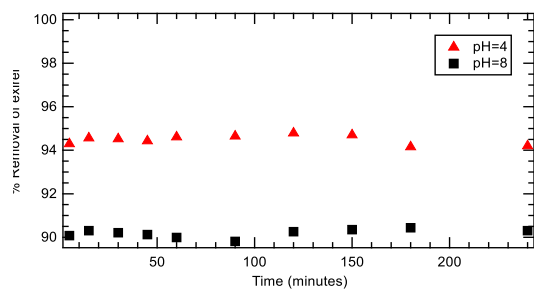
Παρουσία Χαλαζιακής άμμος (14g ανά φιαλίδιο)



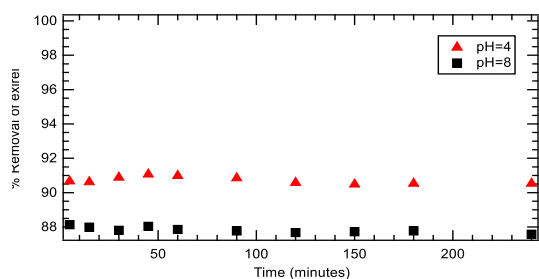
Σχήμα 6.7% Απομάκρυνσης του cyantraniliprole σε μείγμα με το nanochitosan (pH=6,5) παρουσία χαλαζιακής άμμου, συναρτήσερ του χρόνου για στατικά πειράματα 1ου, 2ου, και 3ου πίνακα με ποσότητες φυτοφαρμάκου 75 µL, 37,5 µL και 150 µL.



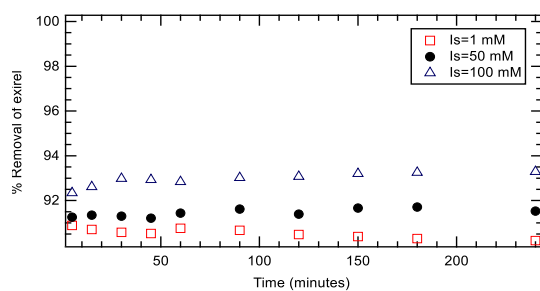
Σχήμα 6.8. % Απομάκρυνσης cyantraniliprole σε μείγμα με το nanochitosan (pH=6,5) παρουσία χαλαζιακής άμμου , συναρτήσερ του χρόνου για δυναμικά πειράματα 1ου, 2ου, και 3ου πίνακα με ποσότητες φυτοφαρμάκου 75 µL, 37,5 µL και 150 µL.



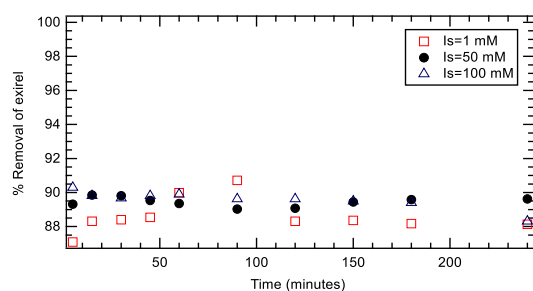
Σχήμα 6.9 % Απομάκρυνσης cyantraniliprole (37,5 μ L) σε μείγμα με το nanochitosan (pH=4 και pH=8) παρουσία χαλαζιακής άμμου, συναρτήσεϊ του χρόνου για στατικά πειράματα 4ου και 5ου πίνακα.



Σχήμα 6.10 % Απομάκρυνσης cyantraniliprole (37,5 μ L) σε μείγμα με το nanochitosan (pH=4 και pH=8) παρουσία χαλαζιακής άμμου ,συναρτήσεϊ του χρόνου για δυναμικά πειράματα 4ου και 5ου πίνακα.



Σχήμα 6.11% Απομάκρυνσης του cyantraniliprole (37,5 μ L) σε μείγμα με το nanochitosan (pH=6,5) παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για στατικά πειράματα 6ου, 7ου και 8ου πίνακα και με ιοντική ισχύ μείγματος 1mM, 50mM και 100mM.



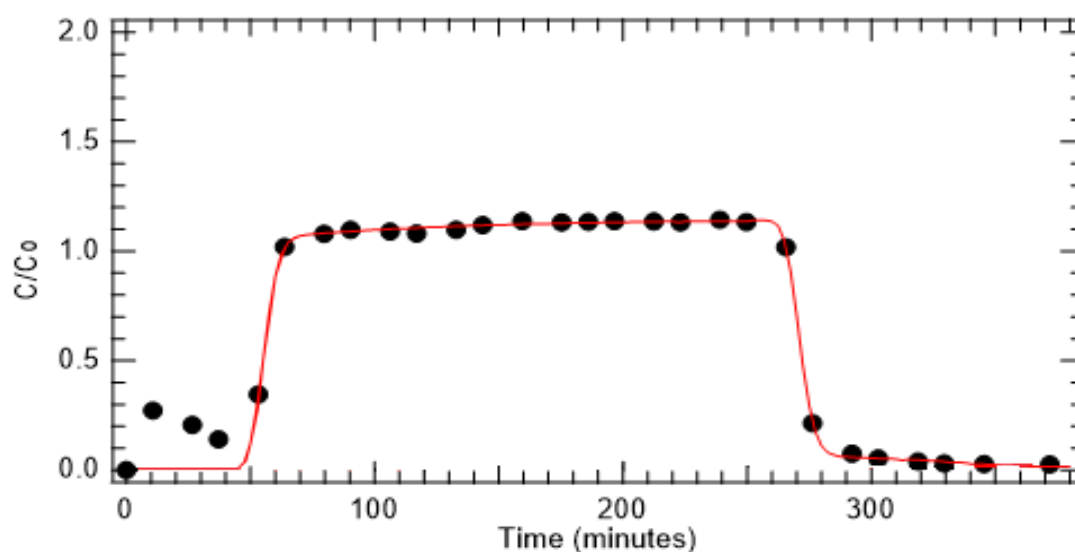
Σχήμα 6.12. % Απομάκρυνση cyantraniliprole παρουσία χαλαζιακής άμμου συναρτήσει του χρόνου για δυναμικά πειράματα 14^{ου}, 15^{ου} και 16^{ου} πίνακα (pH=6,5 και 37,5 μ L) με ιοντική ισχύ 1mM, 50mM και 100mM.

Σύμφωνα παραπάνω διαγράμματα παρατηρήθηκε πως η χαλαζιακή άμμος στις δυναμικές αλλά και στις στατικές συνθήκες διαδραμάτισε θετικό ρόλο στην απομάκρυνση του ρύπου. Πιο συγκριμένα, τα ποσοστά απομάκρυνσης του ρύπου ήταν αυξημένα με την παρουσία της χαλαζιακής άμμου σε σύγκριση με τα πειράματα όπου δεν υπήρχε η άμμος. Επιπλέον, σε όλα τα στατικά πειράματα παρατηρήθηκε μια σταθερότητα στα ποσοστά απομάκρυνσης κατά την πάροδο του χρόνου σε σχέση με των δυναμικών όπου υπήρχαν διακυμάνσεις. Η πιο λογική εξήγηση του φαινομένου είναι οι δυναμικές συνθήκες οδηγούν σε θραύση των συσσωματωμάτων του εντομοκτόνου και σε συνεχή προσκόλληση και αποκόλληση στους κινούμενους κόκκους χαλαζιακής άμμου. Επίσης παρατηρείται ότι στα δυναμικά πειράματα στο σύνολο υπήρξε μεγαλύτερη απομάκρυνση του ρύπου σε σχέση με τα στατικά, που το πιο πιθανό αυτό να οφείλεται στην καλύτερη επαφή των μορίων με την επιφάνεια του προσροφητή λόγω της ανάμιξης κατά την περιστροφή. Τέλος, το ελάχιστο ποσοστό απομάκρυνσης του ρύπου ήταν 1,46 % (pH=6.5 και 37,5 μL) στο στατικό πείραμα με ιοντική ισχύ 50 mM (7^{ος} πίνακας) ενώ η υψηλότερη παρατηρήθηκε σε δυναμικό πείραμα με 14 % απομάκρυνση 37,5 μL Exirel, pH=6,5 και ιοντική ισχύ 100 mM, με παρουσία χαλαζιακής άμμου (16^{ος} πίνακας).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΣΤΗΛΗΣ

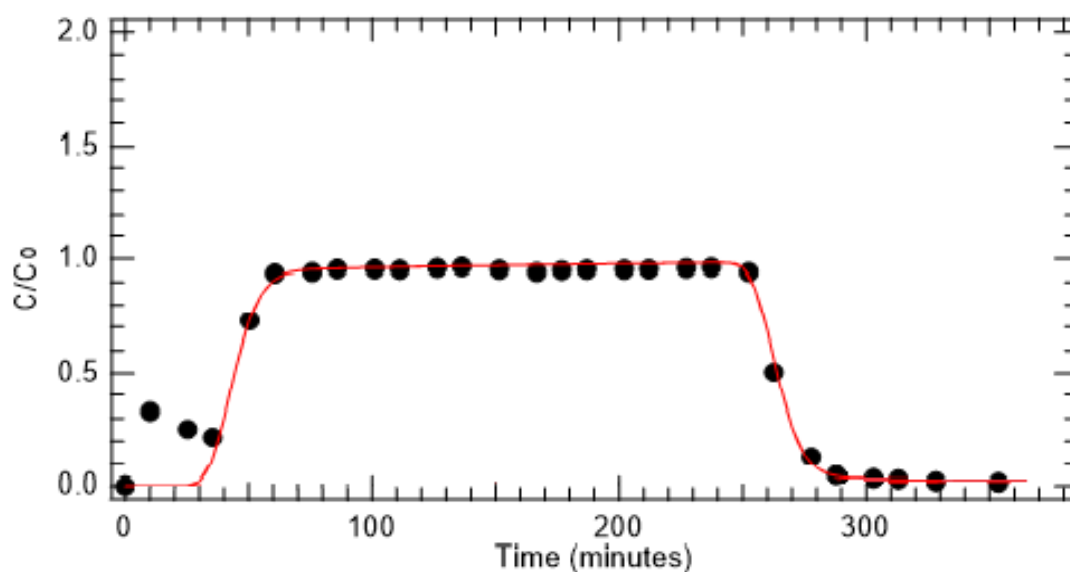
Με την βοήθεια λογισμικού ColloidFit (Katzourakis and Chrysikopoulos, 2016) και την κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης, προσομοιώθηκαν τα πειραματικά δεδομένα συμμεταφοράς με παρουσία Exirel ή Nanochitosan . Έπειτα, επεξεργάστηκαν στο λογισμικό και κατασκευαστήκαν με την χρήση του IGOR Pro τα παρακάτω διαγράμματα από το Σχήμα 6,13 έως και το 6,16.

Για το 1^ο πείραμα με προσθήκη 75 μL Exirel σε 600 mL απιονισμένου νερού με pH=6,5



Σχήμα 6.13. Πείραμα συμμεταφοράς με ποσότητα Exirel 75 μL (dots) και των μοντελοποιημένων δεδομένων από το λογισμικό ColloidFit (συνεχείς καμπύλες) με διάρκεια πηγής 6 ώρες και 12 λεπτά.

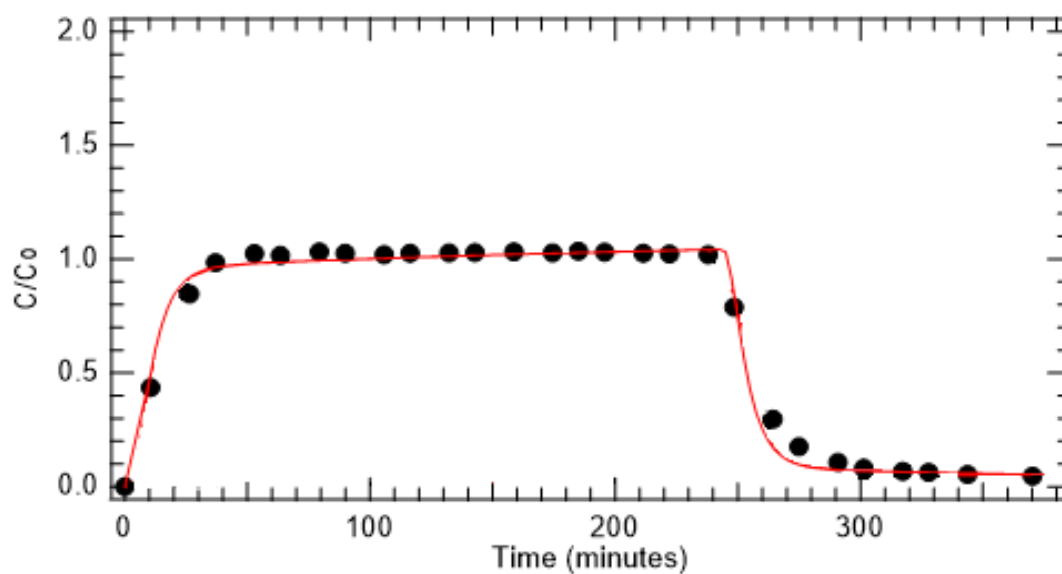
Για το 2^ο πείραμα με προσθήκη 0,03 γραμμάρια Nanochitosan και 600 μL πυκνού οξικού οξέος (CH_3COOH) σε 600 mL απιονισμένου νερού με $\text{pH}=6,5$.



Σχήμα 6.14. Πείραμα συµµεταφοράς µε ποσότητα Nanochitosan 0,03 γραµµάρια (dots) και την παρουσία των µοντελοποιηµένων δεδοµένων από το λογισµικό ColloidFit (συνεχείς καµπύλες) µε διάρκεια πηγής 6 ώρες και 12 λεπτά.

Για το 3^ο πείραμα µε ανάµιξη του 1^{ου} και 2^{ου} πειράµατος σε 600 mL απιονισµένου νερού µε $\text{pH}=6,5$

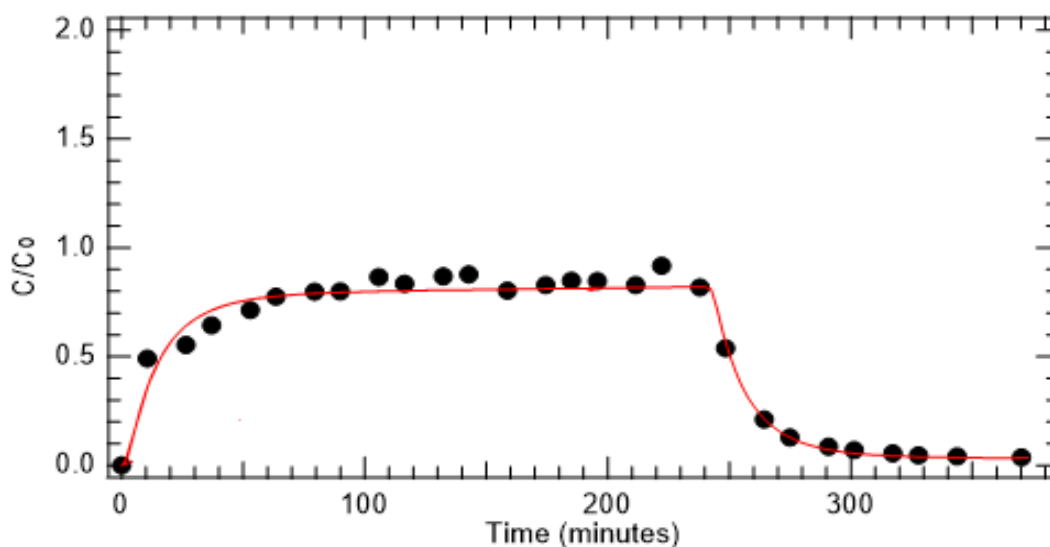
Nanochitosan



Σχήμα 6.15. Πείραμα συµµεταφοράς 1^{ου} και 2^{ου} πειράµατος του Nanochitosan (dots) και των µοντελοποιηµένων δεδοµένων από το λογισµικό ColloidFit (συνεχείς καµπύλες) µε διάρκεια πηγής 6 ώρες και 12 λεπτά.

Για το 4^ο πείραμα με ανάμιξη του 1^{ου} και 2^{ου} πειράματος σε 600 mL απιονισμένου νερού με pH=6,5

Exirel



Σχήμα 6.16 Πείραμα συµµεταφοράς 1ου και 2ου πειράματος του Exirel (dots) και των µοντελοποιηµένων δεδοµένων από το λογισµικό ColloidFit (συνεχείς καµπύλες) µε διάρκεια πηγής 6 ώρες και 12 λεπτά.

ΠΕΙΡΑΜΑ	D_x (cm ² /min)	U (Interstitial velocity)	tp (pulse period)	M_r (%)
1 ^ο (Exirel)	0,06	0.684	215,71	98,8
2 ^ο (Nanochitosan)	0,37	0.684	220	94,5
3 ^ο (του Nanochitosan)	6,96	2,85	242,17	96,2
3 ^ο (του Exirel)	18,86	2,85	240,91	84,8

Πίνακας 7: Παράµετροι µεταφοράς της στήλης

Όπου D_x : ο συντελεστής υδροδυναµικής διασποράς

U: η ενδοπορώδης ταχύτητα

t_p : ο χρόνος που εισέρχεται το υπερκάθαρο νερό στη στήλη

M_r : το ποσοστό ανάκτησης µάζας

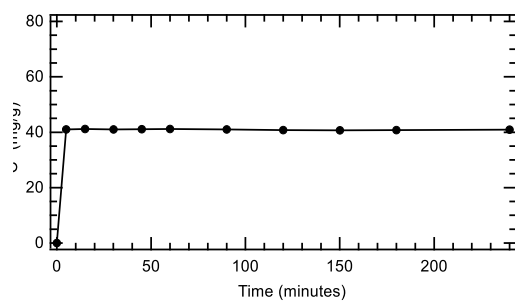
Με βάση τον παραπάνω η πίνακα µεγαλύτερη ανάκτηση µάζας παρατηρείται στο 1^ο αλλά και στο 2^ο πείραµα του Nanochitosan ($M_r=99,1\%$ και $M_r=94,5\%$ αντίστοιχα). Η µέγιστη συγκράτηση του ρύπου από την άµµο παρατηρήθηκε στο 3^ο πείραµα µε ανάκτηση µάζας 84,8 % ,όπου συµπεραίνουµε ότι η ταυτόχρονη παρουσία χαλαζιακής άµµου και Nanochitosan είναι η βέλτιστη λύση για τον περιορισµό των νανοσωµατιδίων του ρύπου.

IGOR PRO

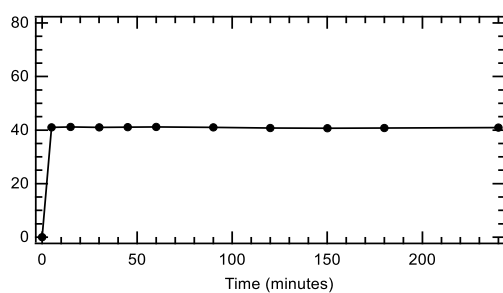
1^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 75 μL Exirel και $\text{pH}=6,5$.

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
Στατικό	63,8	40,8
Δυναμικό	301,5	41,2

Στατικό:



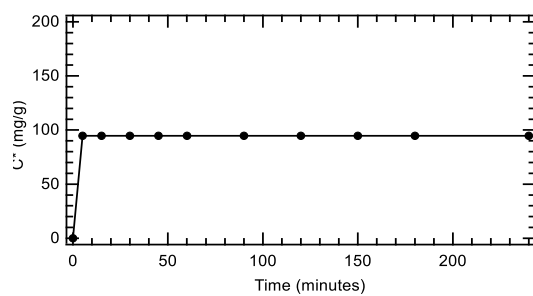
Δυναμικό:



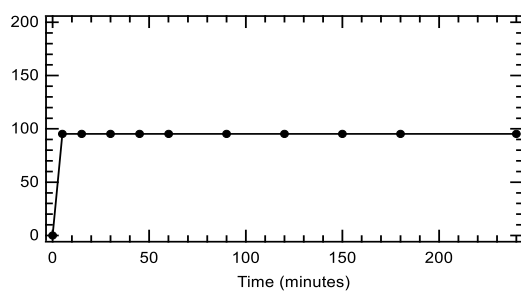
2^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μ L Exirel και pH=6,5.

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
Στατικό	81	94,0
Δυναμικό	0,06	95.2

Στατικό:



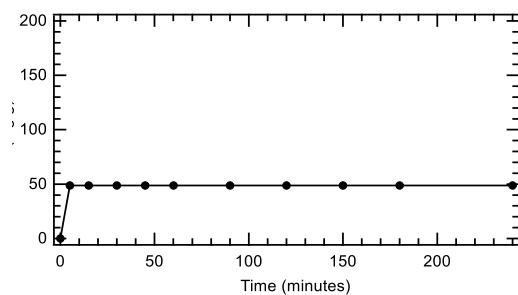
Δυναμικό:



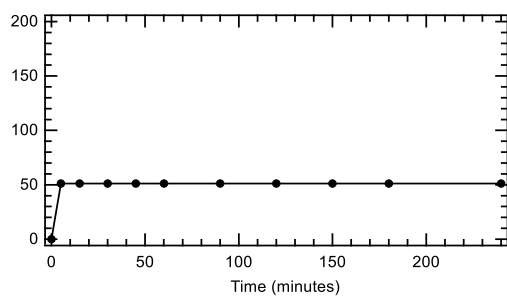
3^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 150 μL Exirel και pH=6,5.

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
Στατικό	0,64	48,7
Δυναμικό	744	51,2

Στατικό:



Δυναμικό:

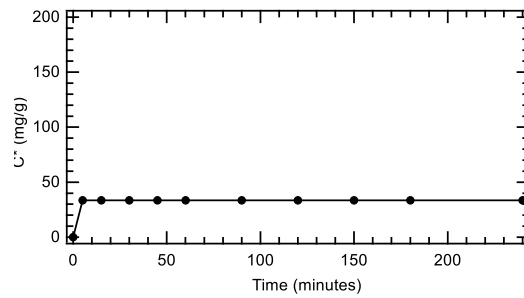


Στα 3 παραπάνω πειράματα παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση στα δυναμικά πειράματα ήταν σε ένα μικρό ποσοστό αυξημένη σε σχέση με τα στατικά που μπορεί να οφείλεται στην ανάμιξη του μίγματος που συνέβαλε στην καλύτερη ρόφηση του ρύπου. Τέλος είναι ευδιάκριτο στο πείραμα 2 με 37.5 μL (η χαμηλότερη ποσότητα από τις 3) έχουμε την μεγαλύτερη ρόφηση σε σύγκριση με τα άλλα 2 πειράματα (75 μL και 150 μL).

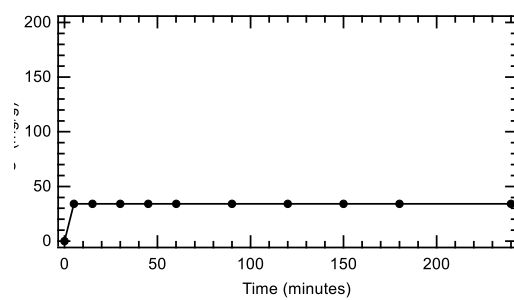
4^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μL Exirel και pH=4.

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
Στατικό	3,61	33,6
Δυναμικό	43,7	34,2

Στατικό:



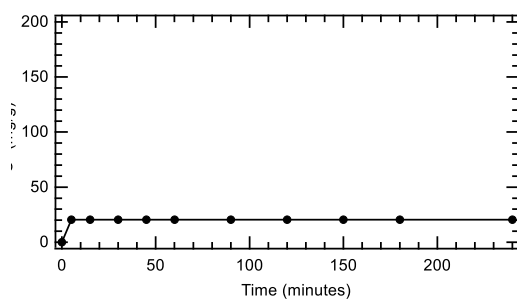
Δυναμικό:



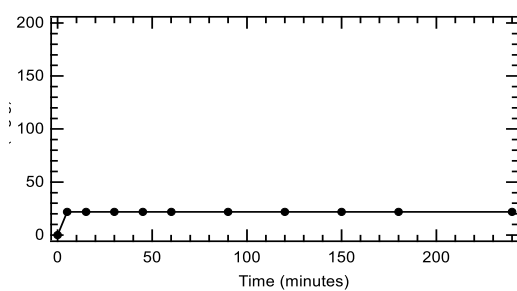
5^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μL Exirel και pH=8.

Πείραμα	Kp ₂	C* _{eq}
Στατικό	658,3	20,4
Δυναμικό	454,7	21,8

Στατικό:



Δυναμικό:

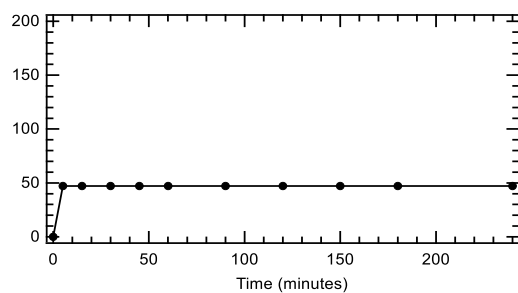


Όπως παρατηρήθηκε και στα πρώτα 3 πειράματα η ισορροπία επέρχεται ήδη από τα πρώτα 15 λεπτά και η ρόφηση στα δυναμικά αλλά και στα στατικά είναι σχεδόν η ίδια με μια μικρή αύξηση στα δυναμικά .

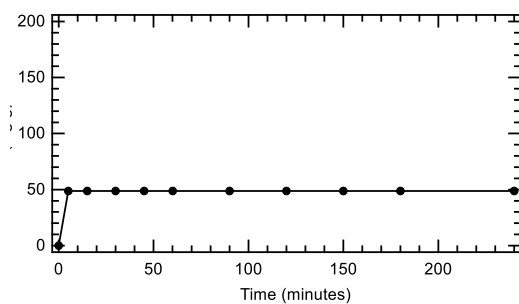
6^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μL Exigel και ιοντική ισχύ 1mM.

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
Στατικό	4,52	47,1
Δυναμικό	2,84	48,8

Στατικό:



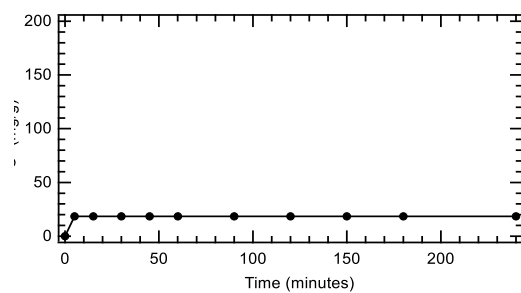
Δυναμικό:



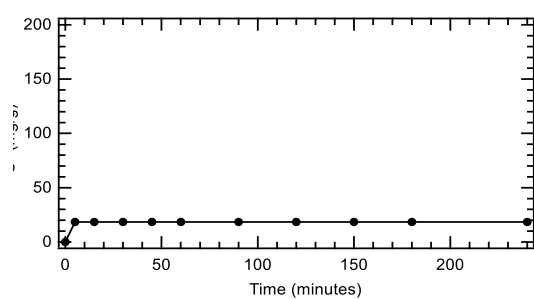
7^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μ L Exigel και ιοντική ισχύ 50mM.

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
Στατικό	9,7	18,5
Δυναμικό	1146	18,8

Στατικό:



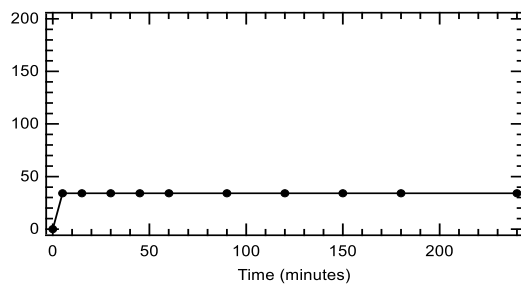
Δυναμικό:



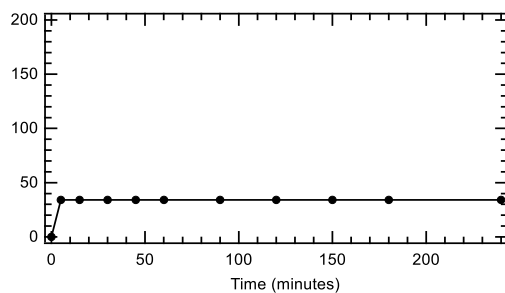
8^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος με 37,5 μL Exigel και ιοντική ισχύ 100mM.

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
Στατικό	1,04	34,2
Δυναμικό	1336	34,9

Στατικό:



Δυναμικό:



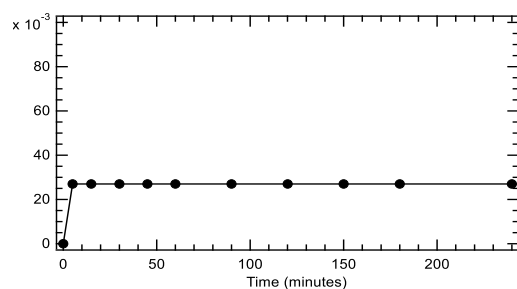
Όπως και στα προηγούμενα πειράματα έτσι και εδώ η ισορροπία επέρχεται ήδη από τα πρώτα 15 λεπτά και η ρόφηση στα δυναμικά αλλά και στα στατικά είναι σχεδόν η ίδια με μια μικρή αύξηση στα δυναμικά. Τέλος, παρατηρείται ότι για ιοντική ισχύ 1 mM συναντάτε η πιο αποτελεσματική προσρόφηση.

Παρουσία Χαλαζιακής άμμος (14g ανά φιαλίδιο)

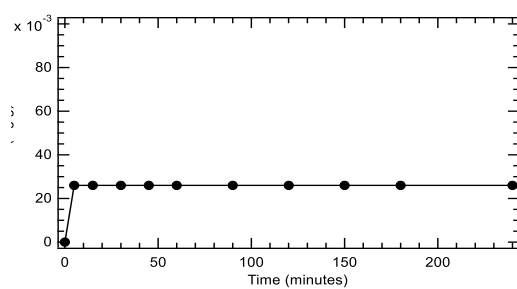
9^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 75 μL Exirel και pH=6,5.

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
Στατικό	$1,4 \cdot 10^6$	0,027
Δυναμικό	$1.45 \cdot 10^6$	0,026

Στατικό:



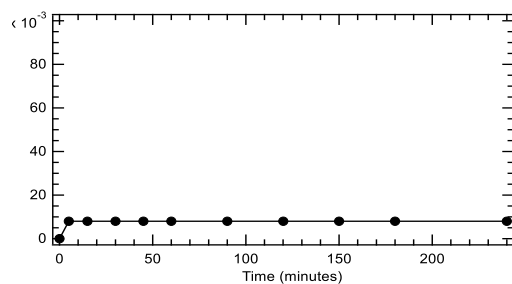
Δυναμικό:



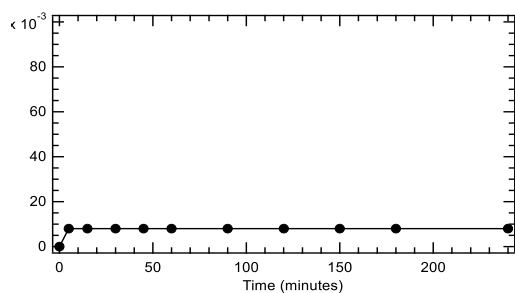
10^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 37,5 μL Exirel και pH=6,5.

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
Στατικό	$2,77 \cdot 10^6$	0,008
Δυναμικό	$2,77 \cdot 10^6$	0,008

Στατικό:



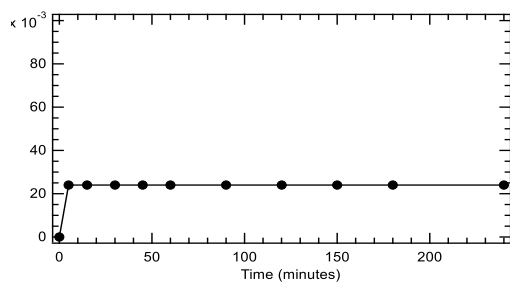
Δυναμικό:



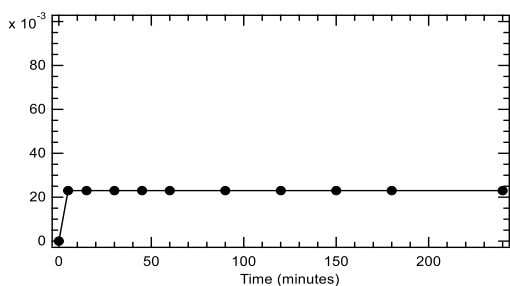
11^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 150 μL Exirel και pH=6,5.

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
Στατικό	$7,36 \cdot 10^5$	0,024
Δυναμικό	$1,52 \cdot 10^6$	0,023

Στατικό:



Δυναμικό:

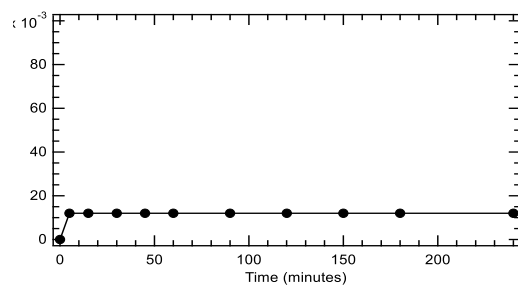


Στα 3 παραπάνω πειράματα παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση στα δυναμικά αλλά και στα στατικά είναι σχεδόν η ίδια και η μεγαλύτερη απομάκρυνση παρατηρείται στα 75 μL . Τέλος, η ισορροπία επέρχεται ήδη από τα πρώτα 15 λεπτά.

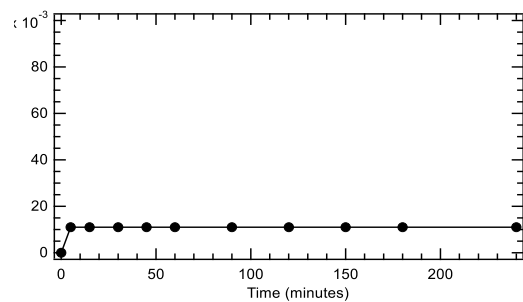
12^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 37,5 μL Exirel και pH=4.

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
Στατικό	$1,67 \cdot 10^6$	0,012
Δυναμικό	$1,86 \cdot 10^6$	0,011

Στατικό:



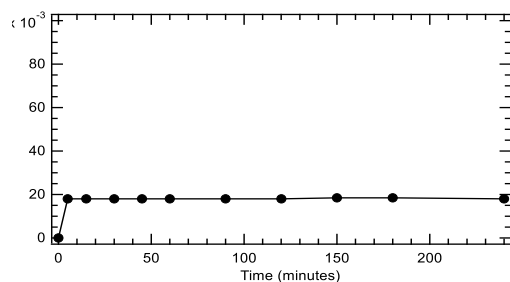
Δυναμικό:



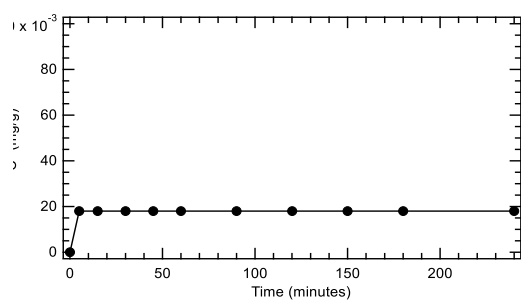
13^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 37,5 μL Exirel και pH=8.

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
Στατικό	$3 \cdot 10^7$	0,018
Δυναμικό	$6,8 \cdot 10^7$	0,018

Στατικό:



Δυναμικό:

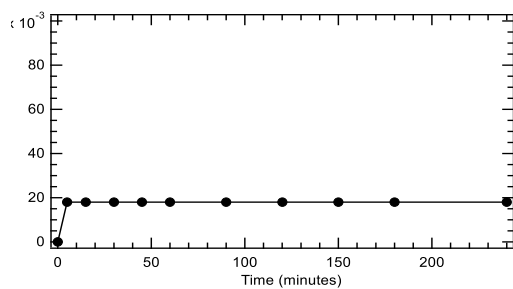


Στα 2 παραπάνω πειράματα δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στα δυναμικά και στατικά όμως υπάρχει διαφορά στην προσρόφηση (καλύτερη προσρόφηση στο μίγμα με pH=4).

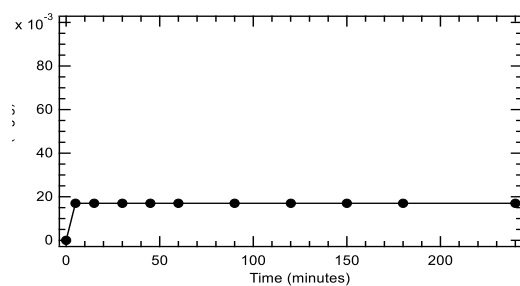
14^ο σχήμα: : αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 37,5 μL Exirel και ιοντική ισχύ 1mM.

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
Στατικό	$7,36 \cdot 10^7$	0,018
Δυναμικό	$7,64 \cdot 10^7$	0,017

Στατικό:



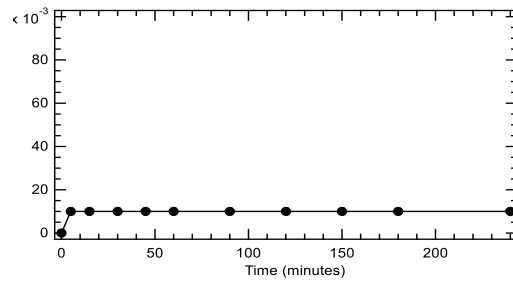
Δυναμικό:



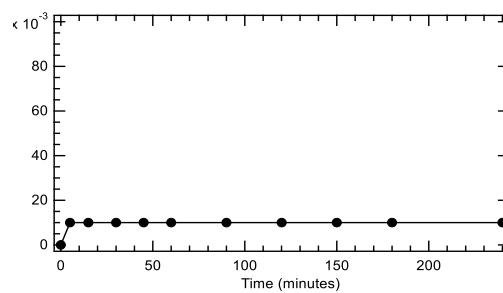
15^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 37,5 μL Exirel και ιοντική ισχύ 50mM.

Πείραμα	Kp_2	C^*_{eq}
Στατικό	$1,5 \cdot 10^8$	0,010
Δυναμικό	$1,5 \cdot 10^8$	0,010

Στατικό:



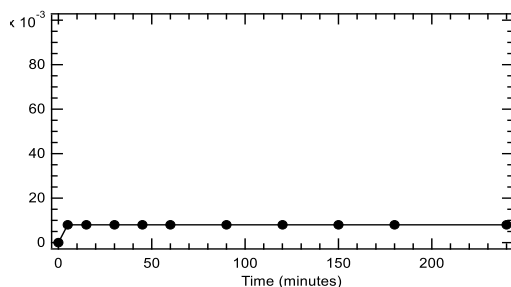
Δυναμικό:



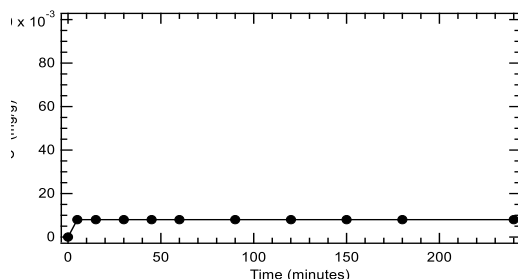
16^ο σχήμα: αποτελέσματα στατικού και δυναμικού πειράματος παρουσία χαλαζιακής άμμου με 37,5 μL Exirel και ιοντική ισχύ 100mM.

Πείραμα	Kp ₂	C* _{eq}
Στατικό	$2,1 \cdot 10^8$	0,008
Δυναμικό	$2,1 \cdot 10^8$	0,008

Στατικό:



Δυναμικό:



Όπως και στα προηγούμενα πειράματα έτσι και εδώ η ισορροπία επέρχεται ήδη από τα πρώτα 15 λεπτά και η ρόφηση στα δυναμικά αλλά και στα στατικά είναι σχεδόν η ίδια, όμως στα πειράματα με αυξανόμενη ιοντική ισχύ 50 και 100 mM είναι ευδιάκριτη η μείωση της προσρόφησης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης του ανταγωνιστικού κατιόντος K⁺ στην άμμο χαλαζία, έτσι ώστε μια μεγάλη ποσότητα αρνητικών σημείων φορτίου να καταλαμβάνεται από K⁺ στην επιφάνεια της άμμου χαλαζία. Κατά συνέπεια, τα ιόντα που προσροφώνται από το σημείο προσρόφησης τείνουν να κορεστούν, γεγονός που μειώνει την ικανότητα ηλεκτρικής προσρόφησης της χαλαζιακής άμμου και συνεπώς την ποσότητα προσρόφησης του εντομοκτόνου στην χαλαζιακή άμμο (Xijiao et al., 2014).

8. Συμπεράσματα

Στην παρούσα μελέτη διαπιστώθηκε ότι στην πρώτη σειρά πειραμάτων (στατικά και δυναμικά πειράματα φιαλιδίων), η απομάκρυνση του απομείναν ρύπου cyantraniliprole (εμπορική ονομασία Exirel) είναι μεγαλύτερη στα δυναμικά από ότι στα στατικά πειράματα, που πιθανώς να οφείλεται στην καλύτερη επαφή των μορίων της διαλυμένης ουσίας με τους προσροφητές (nanochitosan) κατά την ανακίνηση των φιαλιδίων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από το μοντέλο κινητικών καμπυλών, τα οποία προσομοιώνονται σε μεγάλο βαθμό από το μοντέλο ψευδό-δεύτερης τάξης. Το συγκεκριμένο φαινόμενο όμως δεν επαναλαμβάνεται κατά τον ίδιο τρόπο με παρουσία άμμου, καθώς η στατική απομάκρυνση αυξήθηκε και ήρθε στα ίδια επίπεδα με την δυναμική, όπου σχεδόν εξισώθηκαν.

Επίσης, η απομάκρυνση του απομείναν ρύπου με παρουσία χαλαζιακής άμμου ήταν αποτελεσματικότερη σε σύγκριση με την αρχική φάση των πειραμάτων στην οποία δεν υπήρχε. Το παραπάνω εξηγείται από το γεγονός ότι η άμμος κατακρατεί ένα μέρος του ρύπου και σε συνδυασμό με το Nanochitosan έχουμε μεγαλύτερη απορρόφηση του σε σχέση με την ύπαρξη σκέτου Nanochitosan στο φιαλίδιο. Παρατηρήθηκε επίσης ότι στα πρώτα πειράματα χωρίς άμμο η σχέση της ποσότητας του ρύπου και της προσρόφησης του Nanochitosan ήταν ανάλογη, δηλαδή όσο περισσότερη ποσότητα Exirel τοποθετούνταν τόσο μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης υπήρχαν. Αντίθετα, στα ίδια πειράματα με παρουσία άμμου οι τιμές της απομάκρυνσης δεν ακολουθούσαν κάποια αναλογία και δεν παρατηρούνταν δραστικές μεταβολές μεταξύ τους.

Αξιοσημείωτο ήταν ότι όσο μικρότερη ιοντική ισχύ υπήρχε στα πειράματα με και χωρίς άμμο, τόσο μεγαλύτερη απομάκρυνση του ρύπου παρουσιαζόταν, λόγω ανταγωνισμού των θετικά φορτισμένων ιόντων cyantraniliprole και των κατιόντων ηλεκτρολυτών για τις θέσεις απορρόφησης. Στη συνέχεια, με την βοήθεια του μοντέλου ψευδό-δεύτερης τάξης (πρόγραμμα ColloidFit) διαπιστώνεται ότι η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης (k_{r2}) στα πειράματα στα οποία έπαιρνε μέρος και η χαλαζιακή άμμος, ήταν πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τα πειράματα χωρίς, καθώς η ρόφηση γινόταν πολύ πιο γρήγορα. Στα δυναμικά πειράματα όπου υπήρχε η ανάδευση η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης ήταν η μεγαλύτερη των πειραμάτων με χαλαζιακή άμμο, επομένως και η χωρητικότητα της προσρόφησης (C^*_{eq}) αντίστοιχα είναι μικρότερη στα πειράματα με χαλαζιακή άμμο σε σύγκριση με αυτά όπου δεν συμμετείχε.

Στην δεύτερη σειρά πειραμάτων, δηλαδή στα πειράματα στήλης, εξετάστηκε το ποσοστό της ανακτωμένης μάζας του ρύπου από την στήλη αλλά και από nanochitosan. Πράγματι, η ταυτόχρονη παρουσία του προσροφητικού με την στήλη συγκράτησαν μεγαλύτερα ποσοστά του ρύπου σε σύγκριση με την παρουσία μόνο της στήλης.

Εν κατακλείδι, επιτυχημένη αποδείχτηκε η χρήση του Nanochitosan για την απομάκρυνση του εντομοκτόνου Exirel αφού είναι μια οικονομική, εύκολα εφαρμόσιμη αλλά και «φυσική» λύση χωρίς την ανάμιξη χημικών ουσιών, ωστόσο χάριν στις χημικές ιδιότητες του φυτοφαρμάκου έχει χαμηλή προσρόφηση στην χαλαζιακή άμμο και σε άλλα σωματίδια με τα ίδια χαρακτηριστικά. Επομένως αυτό το καθιστά επικίνδυνο φάρμακο, δηλαδή είναι πιθανόν ο ρύπος να μεταφερθεί σε εκτενής αποστάσεις και να επηρεάσει υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες. Άρα είναι αναγκαίο να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό σαν το Nanochitosan ώστε να περιοριστεί αποτελεσματικά ο ρύπος από την αρχή της έκχυσης του στο περιβάλλον.

9. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Μελλοντικά θα μπορούσαν να εξεταστούν περισσότεροι παράμετροι όπως είναι η θερμοκρασία και η ηλιακή ακτινοβολία έτσι ώστε το πείραμα να “ξεφύγει” από το εργαστήριο και να προσομοιαστεί με τις πραγματικές συνθήκες που επικρατούν στο περιβάλλον.

Θα μπορούσαν να διεξαχθούν τα ίδια πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις του ρύπου αλλά και με διαφορετικό προσροφητικό ,όπως παραδείγματος χάριν ο ενεργός άνθρακας ή ζεόλιθος.

Αντίστοιχα πειράματα στηλών όπου η στήλη θα είναι ακόρεστη ώστε να προσομοιωθεί ένα έδαφος το οποίο έχει πολύ μικρό ποσοστό ή και καθόλου υγρασία.

Προσθήκη και άλλων προσροφητών ώστε η τελική ποσότητα του ρύπου ενδεχόμενος να μειωθεί.

Θα μπορούσε να γίνει η μελέτη της αλληλεπίδρασης νανοσωματιδίων Nanochitosan με άλλα μέσα όπως καολινίτη, μπεντονίτη, μοντμοριλλονίτη ή ζεολίθου.

Ταυτόχρονη συμμετοχή 2 ή και περισσότερων εντομοκτόνων ώστε να προσομοιωθεί το σενάριο των πολλαπλών ρυπαντών σε μια συγκεκριμένη περιοχή.

10.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής Βιβλιογραφία

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A. Jada, R. Ait Akbour, J.Douch (2006). *Surface charge and adsorption from water onto quartz sand of humic acid*. Chemosphere 64(8), 1287-1295.

A. Morreto (1991). *Indoor spraying with the pyrethroid insecticide lambda-cyhalothrin: effects on spraymen and inhabitants of sprayed houses*. Bull World Health Organ 69(5), 591-594.

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 (2017). *Chitosan: Application in tissue engineering and skin grafting*. Journal of Polymer Research 24, 125.

Anjush Rathod, Rakesh Kumar Garg (2017). *Chlorpyrifos poisoning and its implications in human fatal cases: A forensic perspective with reference to Indian scenario*. Journal of Forensic and Legal Medicine 47, 29-34.

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), 1420.

Atul M. Ramchandra, Binila Chacko, Peter J. Victor (2019). *Pyrethroid Poisoning*. Indian J Crit Care Med. 23, 267-271.

Bo Cui, Lei Feng, Zhenzhong Pan, Manli Yu, Zhanghua Zeng, Changjiao Sun, Xiang Zhao, Yan Wang, Haixin Cui (2015). *Evaluation of Stability and Biological Activity of Solid Nanodispersion of Lambda-Cyhalothrin*. PLoS ONE 10(8).

Bruno Yaron (1989). *General principles of pesticide movement to groundwater*. Agriculture, Ecosystems & Environment 26(3-4), 275-297.

Chao Xu, Jiajia Wang, Weiping Liu, G. Daniel Sheng, Yunjie Tu, Yun Ma (2009). *Separation and aquatic toxicity of enantiomers of the pyrethroid insecticide lambda-cyhalothrin*. Environmental Toxicology and Chemistry 27(1), 174-181.

Charles B. Breckenridge, Larry Holden, Nicholas Sturgess, Myra Weiner, Larry Sheets, Dana Sargent, David M. Soderlund, Jin-Sung Choi, Steve Symington, J. Marshall Clark, Steve Burr, David Ray (2009). *Evidence for a separate mechanism of toxicity for the Type I and the Type II pyrethroid insecticides*. NeuroToxicology 30, 17-31.

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.

Chiara Giorio, Anton Safer, Francisco Sánchez-Bayo, Andrea Tapparo, Andrea Lentola, Vincenzo Girolami, Maarten Bijleveld van Lexmond, Jean-Marc Bonmatin (2017). *An update of the Worldwide Integrated Assessment (WIA) on systemic insecticides. Part 1: new molecules, metabolism, fate, and transport*. Environmental Science and Pollution Research 28, 11716-11748.

Constantinos V. Chrysikopoulos, Andriana F. Aravantinou (2012). *Virus inactivation in the presence of quartz sand under static and dynamic batch conditions at different temperatures*. Journal of Hazardous Materials (233-234), 148-157.

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.

Daniel G. Strawn (2021). *Sorption Mechanisms of Chemicals in Soils*. Soil Systems 5(1), 13.

David E. Ray, Jeffrey R. Fry (2006). *A reassessment of the neurotoxicity of pyrethroid insecticides*. Pharmacology & Therapeutics 111(1), 174-193.

David M. Soderlund, John M. Clark, Larry P. Sheets, Linda S. Mullin, Vincent J. Piccirillo, Dana Sargent, James T. Stevens, Myra LWeine (2002). *Mechanisms of pyrethroid neurotoxicity: implications for cumulative risk assessment*. Toxicology 171(1), 3-59.

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

Deborah Farmer, Ian R. Hill, Stephen J. Maund (1995). *A comparison of the fate and effects of two pyrethroid insecticides (lambda-cyhalothrin and cypermethrin) in pond mesocosms*. Ecotoxicology 4, 219-244.

Delia B. Senoro, Sharon L. Maravillas, Nima Ghafari, Clarissa C. Rivera, Erwin C. Quiambao, Maria Carmina M. Lorenzo (2016). *Modeling of the residue transport of lambda cyhalothrin, cypermethrin, malathion and endosulfan in three different environmental compartments in the Philippines*. Sustainable Environment Research 26(4), 168-176.

Doria Mueller-Beilschmidt (1990). *Toxicology and Environmental Fate of Synthetic Pyrethroids*. Journal of Pesticide Reform 10(3), 32-37.

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.

Erin L. Amweg, Donald P. Weston, Nicole M. Ureda (2009). *Use and toxicity of pyrethroid pesticides in the Central Valley*. Environmental Toxicology and Chemistry 24(4), 966-972.

- 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.
- Fabian E. Arias, Amerigo Beneduci, Francesco Chidichimo, Emilia Furia, Salvatore Straface (2017). *Study of the adsorption of mercury (II) on lignocellulosic materials under static and dynamic conditions*. Chemosphere 180, 11-23.
- 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.
- Gabriele Leng, Jürgen Lewalter, Brigitte Röhrig, Helga Idel (1999). *The influence of individual susceptibility in pyrethroid exposure*. Toxicology Letters 107(1-3), 123-130.
- H. C. Oudou, R. M. Alonso, H. C. Bruun Hansen (2004). *Voltammetric behaviour of the synthetic pyrethroid lambda-cyhalothrin and its determination in soil and well water*. Analytica Chimica Acta 523(1), 69-74.
- H. Chaaieri Oudou, H. C. Bruun Hansen (2002). *Sorption of lambda-cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin and fenvalerate to quartz, corundum, kaolinite and montmorillonite*. Chemosphere 49(10), 1285-1294.
- Haruhiko Motomura, Toshio Narahashi (2001). *Interaction of Tetramethrin and Deltamethrin at the Single Sodium Channel in Rat Hippocampal Neurons*. NeuroToxicology 22(3), 329-339.
- He Qin, Hong Zhang, Lingxiao Li, Xiaoteng Zhou, Junpei Li, Chengyou Kan (2017). *Preparation and properties of lambda-cyhalothrin/polyurethane drug-loaded nanoemulsions*. Royal Society of Chemistry 7, 52684-52693.
- Hengameh Honarkar, Mehdi Barikani (2009). *Applications of biopolymers I: chitosan*. Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly 140, 1403.
- Henk P.M. Vijverberg, Joep Vanden Bercken (2008). *Neurotoxicological Effects and the Mode of Action of Pyrethroid Insecticides*. Critical Reviews in Toxicology 21(2), 105-126.
- I.Sam Saguya, Alejandro Marabi, Rony Wallach (2005). *New approach to model rehydration of dry food particulates utilizing principles of liquid transport in porous media*. Trends in Food Science & Technology 16(11), 495-506.
- Ihsanullah, Aamir Abbas, Adnan M. Al-Amer, Tahar Laoui, Mohammed J. Al-Marri, Mustafa S. Nasser, Majeda Khraisheh, Muataz Ali Atieh (2016). *Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications*. Separation and Purification Technology 157, 141-161.
- J. E. Casida (1980). *Pyrethrum flowers and pyrethroid insecticides*. Environmental Health Perspectives 34, 189-202.
- J. M. Dickhout, J. Moreno, P. M. Biesheuvel, L. Boels, R. G. H. Lammertink, W. M. de Vos (2017). *Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective*. Journal of Colloid and Interface Science 487, 523-534.

- Jacques Desbrieres, Eric Guibal (2017). *Chitosan for wastewater treatment*. Polymer International 67(1), 7-14.
- Jianlong Wang, Xuan Guo (2020). *Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods*. Journal of Hazardous Materials 390, 122156.
- Jie Zhuang, Yan Jin (2003). *Virus retention and transport through Al-oxide coated sand columns: effects of ionic strength and composition*. Journal of Contaminant Hydrology 60(3-4), 193-209.
- Jimin Xie, Pingli Wang, Jun Liu, Xiaomeng Lv, Deli Jiang, Cheng Sun (2011). *Photodegradation of lambda-cyhalothrin and cypermethrin in aqueous solution as affected by humic acid and/or copper: Intermediates and degradation pathways*. Environmental Toxicology and Chemistry 30(11), 2240-2448.
- John Maximilian Köhne, Sigrid Köhne, Jirka Šimůnek (2009). *A review of model applications for structured soils: b) Pesticide transport*. Journal of Contaminant Hydrology 104(1-4), 36-60.
- José Antonio Alves Júnior, João Baptista Baldo (2014). *The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions*. New Journal of Glass and Ceramics 4(2), 45415,8 p.
- Julian Ortiz Otalvaro, Marcelo Avena, Maximiliano Brigante (2019). *Adsorption of organic pollutants by amine functionalized mesoporous silica in aqueous solution. Effects of pH, ionic strength and some consequences of APTES stability*. Journal of Environmental Chemical Engineering 7(5), 103325.
- K. Divya, M.S. Jisha (2018). *Chitosan nanoparticles preparation and applications*. Environmental Chemistry Letters 16, 101-112.
- Karl D. Hammond, Wm. Curtis Conner Jr (2013). *Chapter One - Analysis of Catalyst Surface Structure by Physical Sorption*. Advances in Catalysis 56, 1-101.
- Li-Ming He, John Troiano, Albert Wang, Kean Goh (2008). *Environmental Chemistry, Ecotoxicity, and Fate of Lambda-Cyhalothrin*. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 195, 71-91.
- Lintao Zeng, Caiqin Qin, Liansheng Wang, Wei Li (2011). *Volatile compounds formed from the pyrolysis of chitosan*. Carbohydrate Polymers 83(4), 1553-1557.
- M. Fernández-Álvarez, M. Lores, M. Llompart, C. García-Jares, R. Cela (2007). *The photochemical behaviour of five household pyrethroid insecticides and a synergist as studied by photo-solid-phase microextraction*. Analytical and Bioanalytical Chemistry 388, 1235-1247.
- M. Margni, D. Rossier, P. Crettaz, O. Jolliet (2002). *Life cycle impact assessment of pesticides on human health and ecosystems*. Agriculture, Ecosystems & Environment 93(1-3), 379-392.
- Mai A. Ngo, Michael O'Malley, Howard I. Maibach (2009). *Percutaneous absorption and exposure assessment of pesticides*. Journal of Applied Toxicology 30(2), 91-114.

- Marianne Köck-Schulmeyer, Marta Villagrasa, Miren López de Alda, Raquel Céspedes-Sánchez, Francesc Ventura, Damià Barceló (2013). *Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact*. Science of The Total Environment 458-460, 466-476.
- Mehmet Aydin, Tomohisa Yano, Seref Kilic (2004). *Dependence of Zeta Potential and Soil Hydraulic Conductivity on Adsorbed Cation and Aqueous Phase Properties*. Soil Science Society of America Journal 68(2), 450-459.
- Miguel A. Álvarez-Merino, Victoria López-Ramón, Carlos Moreno-Castilla (2005). *A study of the static and dynamic adsorption of Zn(II) ions on carbon materials from aqueous solutions*. Journal of Colloid and Interface Science 288(2), 335-341.
- Mohammed A. Ali, Peter J. Baugh (2003). *Sorption-desorption studies of six pyrethroids and mirex on soils using GC/MS-NICI*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 83(11), 923-933.
- Mohammed Aider (2010). *Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review*. LWT - Food Science and Technology 43(6), 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.
- Nada Ehya (2015). *Adsorption Isotherms and Thermodynamic Data for Removal Pesticides from Aqueous Solution on Pomegranate Peel Surface*. American Journal of Applied Chemistry 3(4), 147-152.
- 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.
- R. E. Green, S. W. Karickhoff (1990). *Sorption Estimates for Modeling*. Pesticides in the Soil Environment: Processes, 2.
- Rambabu Naravaneni, Kaiser Jamil (2005). *Evaluation of cytogenetic effects of lambda-cyhalothrin on human lymphocytes*. Journal of Biochemical and Molecular Toxicology 19(5), 304-310.
- 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.
- Robert Kunin, F. McGarvery (1954). *Ion Exchange*. American Chemical Society 46(1), 118-125.
- S. A. Flannigan, S. B. Tucker, M. M. Key, C. E. Ross, E. J. Fairchild, B. A. Grimes, R. B. Harrist (1985). *Synthetic pyrethroid insecticides: a dermatological evaluation*. Occupational and Environmental Medicine 42(6), 363-372.

- Sameer Al-Hajri, Syed M. Mahmood, Saeed Akbari, Hesham Abdulelah, Nurudeen Yekeen, Nabil Saraih (2020). *Experimental investigation and development of correlation for static and dynamic polymer adsorption in porous media*. Journal of Petroleum Science and Engineering 189, 106864.
- Sevda Fatullayeva, Dilgam Tagiyev, Nizami Zeynalov, Samira Mammadova, Elmira Aliyeva (2022). *Recent advances of chitosan-based polymers in biomedical applications and environmental protection*. Journal of Polymer Research 29, 259.
- 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.
- Sharon P. Lawler, Deborah A. Dritz, Julie A. Christiansen, Anthony J. Cornel (2006). *Effects of lambda-cyhalothrin on mosquito larvae and predatory aquatic insects*. Pest Management Science 63(3), 234-240.
- 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.
- Thomas C. Voice, Walter J. Weber Jr (1983). *Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids—I. Theory and background*. Water Research 17(10), 1433-1441.
- Tushar Kanti Sen, Kartic C. Khilar (2006). *Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media*. Advances in Colloid and Interface Science 119(2-3), 71-96.
- 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.
- V.L. Kabanov, L.V. Novinyuk (2020). *Chitosan Application in Food Technology: A Review of Recent Advances*. Food Systems of Russian Academy of Sciences 3, 1.
- Vasiliki I. Syngouna, Constantinos V. Chrysikopoulos (2010). *Interaction between Viruses and Clays in Static and Dynamic Batch Systems*. Environmental Science and Technology 44(12), 4539-4544.
- Vasiliki I. Syngouna, Constantinos V. Chrysikopoulos (2011). *Transport of biocolloids in water saturated columns packed with sand: Effect of grain size and pore water velocity*. Journal of Contaminant Hydrology 126 (3-4), 301-314.
- Vinka A. Oyanedel-Craver, James A. Smith (2008). *Sustainable Colloidal-Silver-Impregnated Ceramic Filter for Point-of-Use Water Treatment*. American Chemical Society 42(3), 927-933.

- Walter J. Weber Jr, Paul M. McGinley, Lynn E. Katz (1991). *Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport*. Water Research 25(5), 499-528.
- Weichun Yang, Jianying Gan, Wesley Hunter, Frank Spurlock (2009). *Effect of suspended solids on bioavailability of pyrethroid insecticides*. Environmental Toxicology and Chemistry 25(6), 1585-1591.
- 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.
- William G. Birolli, Bruna Vacondio, Natália Alvarenga, Mirna H. R. Selegim, André L. M. Porto (2018). *Enantioselective biodegradation of the pyrethroid (\pm)-lambda-cyhalothrin by marine-derived fungi*. Chemosphere 197, 651-660.
- Wojciech Plazinski, Jakub Dziuba, Wladyslaw Rudzinski (2013). *Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity*. Adsorption 19, 1055-1064.
- Xin Ma, Craig H. Benson, Debbie McKenzie, Judd M. Aiken, and Joel A. Pedersen (2007). *Adsorption of Pathogenic Prion Protein to Quartz Sand*. American Chemical Society 41(7), 2324-2330.
- Xiujiao Xu, Jianglong He, Yu Li, Zhaoxi Fang, Shaohui Xu (2014). *Adsorption and Transport of Ciprofloxacin in Quartz Sand at Different pH and Ionic Strength*. Open Journal of Soil Science 4(12), 1-9.
- Y. C. Wong, Y. S. Szeto, W. H. Cheung, G. McKay (2004). *Pseudo-first-order kinetic studies of the sorption of acid dyes onto chitosan*. Journal of Applied Polymer Science 92(3), 1633-1645.
- Yang Peng, Dunchao Xiao, Gaobo Yu, Yuhong Feng, Jiacheng Li, Xinyu Zhao, Yiyuan Tang, Longzheng Wang, Quan Zhang (2019). *Effect of an eco-friendly o/w emulsion stabilized with amphiphilic sodium alginate derivatives on lambda-cyhalothrin adsorption-desorption on natural soil minerals*. Journal of Environmental Sciences 78, 230-238.
- Yashvi Sheth, Swapnil Dharaskar, Mohammad Khalid, Shriram Sonawane (2021). *An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent: A review*. Sustainable Energy Technologies and Assessments 43.
- Zev Gerstl (1990). *Estimation of organic chemical sorption by soils*. Journal of Contaminant Hydrology 6(4), 357-375.
- Χρυσικόπουλος Β. Κωνσταντίνος (2020). *Φαινόμενα μεταφοράς στο υπέδαφος και σε περιβαλλοντικά συστήματα*. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

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

<https://www.syngenta.gr/sites/g/files/zhg446/f/media/2021/07/12/etiketa-karate-zeon-10cs.pdf?token=1626070451>

<https://stroumboulis.gr/chalaziaka/chalaziaki-ammos-xaliki-nero/>

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

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