

# Αλληλεπίδραση νανοσωματιδίων $TiO_2$ με χαλαζιακή άμμο

Μια προσέγγιση στην προσρόφηση και τη συσσωμάτωση

από

Αλέξανδρος-Αναστάσιος Παπαϊωάννου

υποβάλλεται στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος  
σε μερική εκπλήρωση των απαιτήσεων για το πτυχίο του

B.Sc. στη Μηχανική Περιβάλλοντος  
(Ισοδύναμο M.Eng. στη Μηχανική Περιβάλλοντος)

στο

Πολυτεχνείο Κρήτης

Ιούνιος 2017

 Αλέξανδρος-Αναστάσιος Παπαϊωάννου, MMXVII.

This work is licensed under a Creative Commons  
Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License.

Ο συγγραφέας διά του παρόντος χορηγεί στο Πολυτεχνείο Κρήτης την άδεια να αναπαράγει και να διανέμει δημόσια, έντυπης ή ηλεκτρονικής μορφής αντίγραφα της διπλωματικής αυτής στο σύνολό της ή μέρος αυτής σε οποιοδήποτε μέσο.

Συγγραφέας . . . . .  
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος  
14 Ιουνίου 2017

Θεωρημένο από . . . . .  
Κωνσταντίνος Β. Χρυσικόπουλος  
Καθηγητής  
Επιβλέπων καθηγητής

Εγκριμένο από . . . . .  
Γεώργιος Π. Καρατζάς  
Κοσμήτωρ τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος  
Καθηγητής

*Αφιερώνεται στην Ελένη και τον Γιάννη*

# Αλληλεπίδραση νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2$ με χαλαζιακή άμμο

Μια προσέγγιση στην προσρόφηση και τη συσσωμάτωση

από

Αλέξανδρος-Αναστάσιος Παπαϊωάννου

υποβάλλεται στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος  
στις 14 Ιουνίου 2017, σε μερική εκπλήρωση  
των απαιτήσεων για το πτυχίο του  
B.Sc. στη Μηχανική Περιβάλλοντος  
(Ισοδύναμο M.Eng. στη Μηχανική Περιβάλλοντος)

## Περίληψη

Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ή οξειδίου του τιτανίου αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο μηχανικά κατασκευασμένο νανοϋλικό με εφαρμογές στην τεχνολογία, την αποθήκευση ενέργειας, τη φαρμακολογία και την ηλεκτροκατάλυση. Το ενδιαφέρον που έχει επιδειξεί η βιομηχανία για τα ENMs έχει οδηγήσει στην διαρκώς αυξανόμενη παραγωγή τους και μεταξύ άλλων και των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου. Ως αποτέλεσμα αυτού τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου δύνανται να καταλήξουν στο περιβάλλον, γεγονός που έχει αυξήσει το ενδιαφέρον της ακαδημαϊκής κοινότητας για την κατανόηση της περιβαλλοντικής τύχης και των τρόπων μεταφοράς τους. Τόσο η μεταβολή των διάφορων ιδιοτήτων των αιωρημάτων του διοξειδίου του τιτανίου, όπως η συσσωμάτωση, αλλά και η μεταφορά των νανοσωματιδίων του σε κορεσμένα πορώδη μέσα έχουν παρατηρεί με σχετικά άρθρα στη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με αυτά, τα νανοσωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα σε κορεσμένα πορώδη μέσα. Το ενδιαφέρον για την τύχη και τη μεταφορά των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου για τον κλάδο της Περιβαλλοντικής Μηχανικής είναι καταφανές, δεδομένου ότι το έδαφος κατά τόπους αποτελεί κορεσμένο πορώδες μέσο.

Προκειμένου να εκτιμηθεί σε πρώτο στάδιο η αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου με χαλαζιακή άμμο, εδαφικό υλικό που συναντάται στην πλειονότητα των εδαφικών σχηματισμών ανά τον κόσμο, εκτελέστηκαν κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου στα οποία μελετήθηκε η προσρόφηση του διοξειδίου του τιτανίου σε χαλαζιακή άμμο, η οποία χρησιμοποιήθηκε με σκοπό να προσομοιάσει το υπέδαφος. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε πωματισμένους δοκιμαστικούς σωλήνες (vials), οι οποίοι προσομοίαζαν αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch reactors), τόσο σε στατικές όσο και σε δυναμικές συνθήκες για τρεις διαφορετικές τιμές ιονικής ισχύος,  $I_s$ , 2 mM, 6 mM και 20 mM σε  $\text{pH}=7$ , για τρεις διαφορετικές τιμές  $\text{pH}$ , 4, 7 και 10 σε ιονική ισχύ  $I_s=2$  mM, καθώς και για τρεις διαφορετικές τιμές πειραματικής θερμοκρασίας  $T_{\text{exp}}$ ,  $8^\circ\text{C}$ ,  $13^\circ\text{C}$  και  $25^\circ\text{C}$  σε ιονική ισχύ  $I_s=2$  mM. Επιδιώχθηκε επίσης η κατάρτιση κατάλληλης μεθόδου για την παρασκευή θερμοδυναμικά σταθερών αιωρημάτων νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , ενώ με μετρήσεις του δυναμικού-ζ και της υδροδυναμικής διαμέτρου,  $d_p$ , μελετήθηκε η τάση συσσωμάτωσής τους. Τέλος, επιχειρήθηκε να προταθεί ένα μοντέλο συσσωμάτωσης για νανοσωματίδια, το οποίο λαμβάνει υπόψη του τρεις σημαντικές παραμέτρους για τη σταθερότητα των νανοσωματιδίων, την ιονική ισχύ  $I_s$ , το  $\text{pH}$  και τη θερμοκρασία.

Επιβλέπων καθηγητής: Κωνσταντίνος Β. Χρυσικόπουλος  
Τίτλος: Καθηγητής



# Interaction of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with quartz sand

*An approach to adsorption and aggregation*

by

Alexandros-Anastasios Papaioannou

Submitted to the Department of Environmental Engineering  
on 14 June 2017, in partial fulfillment of the  
requirements for the B.Sc. in Environmental Engineering  
(Integrated M.Eng. in Environmental Engineering)

## Abstract

Titanium dioxide or titanium oxide nanoparticles are a highly promising engineered nanomaterial (ENM) with applications in technology, energy storage, pharmacology and electro-catalysis. Industry's interest in ENMs has led to their ever-increasing production, and inter alia nanoparticles of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). As a result, TiO<sub>2</sub> nanoparticles can end up in environment, which has increased the interest of the academic community towards the understanding of their environmental fate and modes of transport. Both the variation in the various properties of TiO<sub>2</sub> suspensions, such as agglomeration, but also the transport of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in saturated porous media have been cited with related articles in the literature. Accordingly, nanoparticles of TiO<sub>2</sub> are highly mobile in saturated porous media. The interest for the fate and transfer of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the field of Environmental Engineering is obvious, since locally the soil constitutes a saturated porous medium.

In order to assess in the first instance the interaction of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with quartz sand, a common soil material, kinetic batch experiments were conducted, in which it was studied the adsorption of titanium dioxide nanoparticles into quartz sand, with the latter being used in order to simulate the subsoil. The experiments were performed on capped glass tubes (vials), which represented batch reactors, both in static and dynamic conditions for three different values of ionic strength,  $I_s$ , 2 mM, 6 mM and 20 mM at pH=7, for three different pH values, 4, 7 and 10 at  $I_s=2$  mM, and three different values of experimental temperature,  $T_{exp}$ , 8° C, 13° C and 25° C at  $I_s=2$  mM. It is also attempted to propose a suitable preparation method for thermodynamically stable suspensions of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, while nanoparticles' tendency for aggregation was studied with measurements of their  $\zeta$ -potential and hydrodynamic diameter,  $d_p$ . Finally, an aggregation model for nanoparticles was waged, which takes into account three important parameters of the stability of nanoparticles, the ionic strength  $I_s$ , pH and temperature.

Thesis Supervisor: Constantinos V. Chrysikopoulos

Title: Professor



## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία, με τίτλο “Αλληλεπίδραση νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου με χαλαζιακή άμμο”, εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος (TUSeeL) της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2016, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Κωνσταντίνου Χρυσικόπουλου.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους ανθρώπους που μου παρείχαν βοήθεια, υποστήριξη και καθοδήγηση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Αρχικά, και κατά κύριο λόγο, θα ήθελα να εκφράσω την ειλικρινή μου ευγνωμοσύνη στον επιβλέποντα καθηγητή μου και προεδρεύων της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, Καθηγητή Κωνσταντίνο Β. Χρυσικόπουλο, για όλη του την υποστήριξη, καθοδήγηση, ενθάρρυνση και παρακίνηση, και επίβλεψη. Η ειλικρινής ευγνωμοσύνη μου απευθύνεται επίσης στον Καθηγητή και Κοσμήτωρ του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, Γεώργιο Π. Καρατζά, καθώς και στον Καθηγητή Κώστα Ε. Συνολάκη, τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, για την υπομονή τους, τη συνεισφορά και τις προτάσεις τους στην προετοιμασία αυτής της προπτυχιακής διατριβής.

Επιπρόσθετα θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος (TuSeeL), την υπεύθυνη του εργαστηρίου, κα. Σαρίκα Ροϊκα-Ευαγγελία, την Υποψήφια Διδάκτορα της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, κα. Φουντούλη Θεοδοσία, τον κάτοχο μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης, κο. Σωτηρέλη Νικόλαο, την κάτοχο προπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης και μεταπτυχιακή φοιτήτρια του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, κα. Μαρία Γεωργοπούλου, τον προπτυχιακό φοιτητή, κο. Παμφίλη Γεώργιο, για την άριστη συνεργασία μας, την βοήθειά τους, τις ιδέες τους και τις ευχάριστες στιγμές κατά την εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω την κα. Αριάδνη Παντίδου, τον υποψήφιο Διδάκτωρ κο. Σταύρο Χριστοφιλόπουλο και την κα. Μαργαρίτα Πετούση, από το Εργαστήριο Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, για τις συμβουλές τους και την άρτια συνεργασία μας για την χρήση του εργαστηριακού οργάνου UV-Visible Spectrophotometer. Για την δυνατότητα που μου έδωσαν να πραγματοποιήσω τις μετρήσεις μου με το εργαστηριακό όργανο UV-Visible Spectrophotometer του Εργαστηρίου Βιοχημικής Μηχανικής και Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στον κο. Νικόλαο Καλογεράκη και την κα. Έλεια Ψυλλάκη, Καθηγητή και Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος αντίστοιχα.

Ειλικρινά ευχαριστώ τον κο. Βαγγέλη Πετράκη για την πολύτιμη βοήθειά του και την επίδειξη της διαδικασίας κοσκίνισης της άμμου στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, καθώς επίσης και το εργαστηριακό προσωπικό του Εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών για την παραχώρηση ποσότητας χημικών αναλωσίμων που κρίθηκαν απαραίτητα για τα πειράματα αυτής της εργασίας.

Οφείλω να ευχαριστήσω θερμά την μεταδιδακτορική ερευνήτρια κα. Βασιλική Συγγούνα για όλες

τις συμβουλές της, την ενθάρρυνση και την διάθεση που μου επέδειξε για να μεταδώσει τις γνώσεις της. Επίσης, ευχαριστώ τον Υποψήφιο Διδάκτορα του Τμήματος Πολιτικών Μηχανικών Πάτρας, κο. Κατζουράκη Βασίλειο, για την πολύτιμη βοήθειά του με το λογισμικό ColloidFit++, με το PEST & την Fortran, αλλά και για τη συνεργασία μας στην ανάπτυξη του μοντέλου συσσωμάτωσης για τα νανοσωματίδια.

Πολλά ευχαριστώ οφείλω στους φίλους μου, Γιώργο Γιανναδάκη, Γιώργο Παπαδογιάννη, Κώστα Τσέλο, Μαίρη Λουλάκη, Θωμά Δασκαλάκη για τις όμορφες στιγμές που μοιραστήσαμε.

Στην αδερφή μου, Ελένη και τους γονείς μου, Κώστα και Κατερίνα, εκφράζω την ευγνωμοσύνη μου που υπάρχουν στη ζωή μου και με στήριξαν με κάθε τρόπο κατά τη διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων.



Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει αξιολογηθεί από την ακόλουθη Επιτροπή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος:

Καθηγητής Γεώργιος Π. Καρατζάς . . . . .  
Μέλος, Τριμελής εξεταστική επιτροπή  
Κοσμήτορας, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος &  
Καθηγητής, Ρύπανση και Αποκατάσταση εδάφους

Καθηγητής Κωνσταντίνος Β. Χρυσικόπουλος . . . . .  
Προεδρεύων, Τριμελής εξεταστική επιτροπή  
Επιβλέπων καθηγητής  
Καθηγητής, Τεχνολογία Περιβάλλοντος

Καθηγητής Κώστας Ε. Συνολάκης . . . . .  
Μέλος, Τριμελής εξεταστική επιτροπή  
Καθηγητής, Διαχείριση Φυσικών Καταστροφών & Παράκτια Μηχανική  
Τακτικό μέλος, Ακαδημία Αθηνών

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος . . . . .  
Αναπληρωματικό μέλος, Τριμελής εξεταστική επιτροπή  
Καθηγητής, Τεχνολογία & Διαχείριση Περιβάλλοντος



# Περιεχόμενα

Περίληψη	iii
Abstract	v
Ευχαριστίες	vii
Κατάλογος Σχημάτων	xiv
Κατάλογος Πινάκων	xvii
Λίστα Εξισώσεων	xix
Συντμήσεις-Nomenclature	xxiii
Συντμήσεις . . . . .	xxiii
Nomenclature . . . . .	xxv
<b>1 Εισαγωγή</b>	<b>1</b>
1.1 Κίνητρα για πειράματα προσρόφησης νανοσωματιδίων $TiO_2$ σε χαλαζιακή άμμο . . . . .	1
1.2 Σκοπός της έρευνας . . . . .	1
1.3 Διάρθρωση της εργασίας . . . . .	2
<b>2 Διοξείδιο του τιτανίου</b>	<b>4</b>
2.1 Εισαγωγή-Ιστορικά Δεδομένα . . . . .	4
2.1.1 Γενικά για το διοξείδιο του τιτανίου . . . . .	5
2.1.2 Μορφές τιτανίου . . . . .	6
2.2 Διοξείδιο του τιτανίου . . . . .	7
2.2.1 Δομή-Ιδιότητες . . . . .	7
2.3 Μέθοδοι παραγωγής . . . . .	14
2.3.1 Γενικές μέθοδοι παραγωγής . . . . .	14
2.3.2 Υδροθερμική μέθοδος παραγωγής ή (Hydrothermal method) . . . . .	15
2.3.3 Μέθοδος παραγωγής Sol-Gel (Sol-Gel Technique) . . . . .	17
2.4 Χρήσεις στη Βιομηχανία & την έρευνα . . . . .	20

<b>3 Προσρόφηση</b>	<b>22</b>
3.1 Εισαγωγή . . . . .	22
3.2 Είδη προσρόφησης . . . . .	25
3.2.1 Φυσική προσρόφηση (Προσρόφηση Van der Waals) . . . . .	26
3.2.2 Χημική προσρόφηση (Χημειορόφηση) . . . . .	27
3.2.3 Προσρόφηση εναλλαγής ιόντων . . . . .	27
3.3 Στάδια μεταφοράς μάζας στην προσρόφηση . . . . .	27
3.4 Ισορροπία προσρόφησης . . . . .	29
3.4.1 Γραμμική Ισόθερμη . . . . .	32
3.4.2 Ισόθερμη Freundlich . . . . .	34
3.4.3 Ισόθερμη Langmuir . . . . .	38
3.5 Μοντέλα προσρόφησης (Adsorption models) . . . . .	42
3.5.1 Εισαγωγή . . . . .	42
3.5.2 Προσροφητικά μοντέλα αντίδρασης (Adsorption reaction models) . . . . .	43
3.5.3 Προσροφητικά μοντέλα διάχυσης (Adsorption diffusion models) . . . . .	53
3.6 Προσρόφηση αιωρούμενων σωματιδίων . . . . .	54
3.7 Θεωρία σύλληψης αιωρούμενων στερεών . . . . .	55
<b>4 Συσσωμάτωση</b>	<b>57</b>
4.1 Εισαγωγή . . . . .	57
4.2 Η εξίσωση συσσωμάτωσης του Smoluchowski . . . . .	57
4.3 Προταθέν μοντέλο συσσωμάτωσης για νανοσωματίδια . . . . .	59
<b>5 Κολλοειδή Συστήματα</b>	<b>61</b>
5.1 Εισαγωγή . . . . .	61
5.2 Λυόφοβα και λυόφιλα κολλοειδή . . . . .	62
5.3 Σταθερότητα κολλοειδών συστημάτων . . . . .	63
5.3.1 Εισαγωγή . . . . .	63
5.3.2 Δυνάμεις μεταξύ κολλοειδών . . . . .	65
5.3.3 Επεκταμένη DLVO Θεωρία (X-DLVO Θεωρία) . . . . .	78
<b>6 Πειραματική Διαδικασία</b>	<b>85</b>
6.1 Υλικά & Μέθοδοι . . . . .	85
6.1.1 Υλικά . . . . .	85
6.1.2 Μέθοδοι . . . . .	90
6.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός . . . . .	100
6.2.1 Τράπεζα ανάδευσης (Orbital Shaker) . . . . .	100

6.2.2	Εργαστηριακή ζυγαριά . . . . .	101
6.2.3	Εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας . . . . .	101
6.2.4	Πεχάμετρο (pH meter) . . . . .	102
6.2.5	Λεκάνη υπερήχων (sonication bath) . . . . .	103
6.2.6	UV-Visible Φασματοφωτόμετρο . . . . .	103
6.2.7	Περιστρεφόμενος αναδευτήρας (rotator) . . . . .	104
6.2.8	Εγκολλαπτική συσκευή (Incubator) . . . . .	105
6.3	Μαθηματική ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων . . . . .	105
<b>7</b>	<b>Αποτελέσματα &amp; Συζήτηση</b>	<b>107</b>
7.1	Πειραματικά αποτελέσματα . . . . .	107
7.1.1	Καμπύλες βαθμονόμησης . . . . .	107
7.1.2	Κινητικά πειράματα προσρόφησης . . . . .	110
<b>8</b>	<b>Συμπεράσματα &amp; Προτάσεις</b>	<b>121</b>
8.1	Συμπεράσματα . . . . .	121
8.2	Προτάσεις . . . . .	123
	<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>137</b>
	<b>A' Πίνακες raw experimental data</b>	<b>A1</b>
	<b>B' Πίνακες επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων</b>	<b>B1</b>
	<b>Γ' Γραφήματα</b>	<b>Γ1</b>
Γ'.1	Γραφήματα ενεργειακών προφίλ αλληλεπίδρασης DLVO & X-DLVO . . . . .	Γ1
Γ'.2	Γράφημα κολλοειδών άμμου . . . . .	Γ2
	<b>Δ' Εργαστηριακά Πρωτόκολλα</b>	<b>Δ1</b>
Δ'.1	Κοσκίνιση της άμμου . . . . .	Δ1
Δ'.2	Καθαρισμός της άμμου . . . . .	Δ2
Δ'.3	UV-Visible Φασματοφωτόμετρο . . . . .	Δ6
Δ'.3.1	Διαδικασία μέτρησης (Measuring procedure) . . . . .	Δ6

# Κατάλογος Σχημάτων

2.1	Στοιχειώδη κελιά (a) ρουτιλίου, (b) ανάτασης και (c) βρουκίτη . . . . .	6
2.2	Κρυσταλλική δομή (a) ανάτασης, (b) ρουτιλίου και (c) βρουκίτη. . . . .	7
2.3	Η εξιδανικευμένη δομή του $\text{TiO}_2(\text{B})$ . . . . .	9
2.4	Η θέση και το πλάτος της ενεργειακής ζώνης του $\text{TiO}_2$ και αρκετών άλλων φωτιζόμενων ημιαγωγών . . . . .	10
2.5	Παραγωγή ενεργών φωτοκαταλυτικών ειδών στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2$ . .	12
2.6	Σχηματική αναπαράσταση νανοκρυστάλλων τιτάνιας καθαρής φάσης ρουτιλίου . . . . .	16
2.7	Η διαδικασία σχηματισμού νανοσωλήνων υπό την παρουσία κατιόντων τετραμεθυλαμμωνίου ( $\text{TMA}^+$ ) με την υδροθερμική μέθοδο παραγωγής . . . . .	16
2.8	Σχηματική αναπαράσταση του διαγράμματος ανάπτυξης των νανοστιβάδων και νανοράβδων νανοσωματιδίων του $\text{TiO}_2$ . . . . .	17
2.9	Διάγραμμα ροής για την ελεγχόμενη παρασκευή ομοιόμορφων νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2$ μέσω της διεργασίας πήγματος-sol . . . . .	19
3.1	Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών (α) προσρόφησης και (β) απορρόφησης. . . . .	23
3.2	Τρεις κατηγορίες προσρόφησης: (α) φυσική προσρόφηση, (β) χημική προσρόφηση και (γ) εναλλαγή ιόντων. . . . .	26
3.3	Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας στην προσρόφηση . . . . .	28
3.4	Γραφική απεικόνιση γραμμικής ισόθερμης και ισόθερμων Freundlich και Langmuir . . . .	30
3.5	Γραφική παράσταση της ισοθερμικής γραμμικής προσρόφησης . . . . .	33
3.6	Κατανομή δύο διαφορετικών προσροφήσιμων υλικών σε ένα προσροφητικό σύστημα . . .	33
3.7	Γραφική παράσταση της μη γραμμικής ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich . . . .	35
3.8	Ταξινόμηση των ισόθερμων προσρόφησης τύπου Freundlich βάσει της τιμής της παραμέτρου $1/n$ . . . . .	36
3.9	Γραφική παράσταση της γραμμικοποιημένης ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich .	37
3.10	Γραφική παράσταση της μη γραμμικής ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir . . . .	38
3.11	Γραφική παράσταση της γραμμικοποιημένης ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir .	40
3.12	Μηχανισμοί μεταφοράς αιωρούμενων στερεών στην επιφάνεια σφαιρικού συλλέκτη. . . . .	54
5.1	Θερμική κίνηση Brown ενός αιωρούμενου στο νερό κολλοειδούς σωματιδίου. . . . .	66

5.2	Συνισταμένη δύναμη από τις συγκρούσεις των μορίων στην επιφάνεια (α) σφαιρικού σωματιδίου και (β) επιμήχους σωματιδίου. . . . .	66
5.3	Σχηματική παράσταση ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων εξαιτίας απωστικών και ελκτικών δυνάμεων. . . . .	67
5.4	Σχηματική παράσταση κολλοειδούς σωματιδίου με το διπλό στρώμα και το δυναμικό ζήτα. . . . .	69
5.5	Σχεδιάγραμμα της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο σωματιδίων συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων. . . . .	72
5.6	Σχηματική παράσταση αλληλεπίδρασης μεταξύ (α) δύο επίπεδων επιφανειών με απόσταση διαχωρισμού $h$ , (β) ενός σφαιρικού σωματιδίου και μιας επίπεδης επιφάνειας και (γ) δύο σφαιρικών σωματιδίων. . . . .	72
5.7	Γραφική παράσταση αλληλεπίδρασης σφαίρας-επιφάνειας και σφαίρας-σφαίρας συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού $h$ . . . . .	78
5.8	Σύγκριση ενεργειών αλληλεπίδρασης $\Phi_{DLVO}$ , $\Phi_{AB}$ και $\Phi_{XDLVO}$ για την περίπτωση σφαίρας-επιφάνειας. . . . .	83
6.1	Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης. . . . .	96
6.2	Τράπεζα ανάδευσης (Orbital Shaker PSU-20i). . . . .	100
6.3	Εργαστηριακή ζυγαριά (Precision balance PCB 10000-1). . . . .	101
6.4	Εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας (Analytical balance ABS 220-4N). . . . .	102
6.5	Ηλεκτρονικό πεχάμετρο (Lab pH meter inoLab® pH 7110). . . . .	102
6.6	Λεκάνη υπερήχων (sonication bath, (Ultrasonic Cleaner Elmasonic S 30/(H)). . . . .	103
6.7	UV-Visible Φασματοφωτόμετρο(UV-VIS Spectrophotometer UVmini-1240). . . . .	104
6.8	Περιστρεφόμενος αναδευτήρας (Agitador rotativo “Orbit” 3002512). . . . .	104
6.9	Εκκολαπτική συσκευή (Incubator, Cooled Incubator-FOC 120E). . . . .	105
7.1	Καμπύλες βαθμονόμησης για τα νανοσωματίδια του Διοξειδίου του τιτανίου ( $TiO_2$ ) του αιωρήματος σε όλες τις πειραματικές συνθήκες. . . . .	109
7.2	Πειραματικά δεδομένα προσρόφησης για διαφορετικές τιμές pH, σε στατικές (a-c) και δυναμικές συνθήκες (d-f). . . . .	113
7.3	Πειραματικά δεδομένα προσρόφησης για διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος, $I_s$ , σε στατικές (a-c) και δυναμικές συνθήκες (d-f). . . . .	116
7.4	Πειραματικά δεδομένα προσρόφησης για διαφορετικές τιμές $T_{exp}$ , σε στατικές (a-c) και δυναμικές συνθήκες (d-f). . . . .	118

Γ'.1	Προβλεπόμενα DLVO και X-DLVO προφίλ ενεργειών αλληλεπίδρασης, χρησιμοποιώντας τις προσεγγίσεις για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας-επιφάνειας, για τα νανοσωματίδια του $\text{TiO}_2$ και της άμμου αντίστοιχα, συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού $h$ για τις πειραματικές συνθήκες. . . . .	Γ1
Γ'.2	Πειραματικά δεδομένα διαμέτρου των κολλοειδών της άμμου συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης αιωρήματος κολλοειδών της άμμου. . . . .	Γ2



# Κατάλογος Πινάκων

2.1	Κρυσταλλογραφικές ιδιότητες του ρουτίλιου, της ανάτασης και του βρουκίτη . . . . .	8
2.2	Οι πιθανές εφαρμογές του νανοδομημένου NS – TiO <sub>2</sub> . . . . .	21
7.1	Πειραματικά δεδομένα οπτικών μετρήσεων απορρόφησης των νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> του αιωρήματος για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης. . . . .	108
A'.1	Πειραματικά δεδομένα για C <sub>0,theor</sub> =5.0 mg TiO <sub>2</sub> /L PBS, pH=7.0, I <sub>s</sub> =2.0 mM, T <sub>exp</sub> =25°C, static conditions . . . . .	A1
A'.2	Πειραματικά δεδομένα για C <sub>0,theor</sub> =5.0 mg TiO <sub>2</sub> /L PBS, pH=7.0, I <sub>s</sub> =2.0 mM, T <sub>exp</sub> =25°C, dynamic conditions . . . . .	A1
A'.3	Πειραματικά δεδομένα για C <sub>0,theor</sub> =5.0 mg TiO <sub>2</sub> /L PBS, pH=7.0, I <sub>s</sub> =6.0 mM, T <sub>exp</sub> =25°C, static conditions . . . . .	A2
A'.4	Πειραματικά δεδομένα για C <sub>0,theor</sub> =5.0 mg TiO <sub>2</sub> /L PBS, pH=7.0, I <sub>s</sub> =6.0 mM, T <sub>exp</sub> =25°C, dynamic conditions . . . . .	A2
A'.5	Πειραματικά δεδομένα για C <sub>0,theor</sub> =5.0 mg TiO <sub>2</sub> /L PBS, pH=7.0, I <sub>s</sub> =20.0 mM, T <sub>exp</sub> =25°C, static conditions . . . . .	A2
A'.6	Πειραματικά δεδομένα για C <sub>0,theor</sub> =5.0 mg TiO <sub>2</sub> /L PBS, pH=7.0, I <sub>s</sub> =20.0 mM, T <sub>exp</sub> =25°C, dynamic conditions . . . . .	A3
A'.7	Πειραματικά δεδομένα για C <sub>0,theor</sub> =5.0 mg TiO <sub>2</sub> /L ABS, pH=4.0, I <sub>s</sub> =2.0 mM, T <sub>exp</sub> =25°C, static conditions . . . . .	A3
A'.8	Πειραματικά δεδομένα για C <sub>0,theor</sub> =5.0 mg TiO <sub>2</sub> /L ABS, pH=4.0, I <sub>s</sub> =2.0 mM, T <sub>exp</sub> =25°C, dynamic conditions . . . . .	A3
A'.9	Πειραματικά δεδομένα για C <sub>0,theor</sub> =5.0 mg TiO <sub>2</sub> /L CBS, pH=10.0, I <sub>s</sub> =2.0 mM, T <sub>exp</sub> =25°C, static conditions . . . . .	A4
A'.10	Πειραματικά δεδομένα για C <sub>0,theor</sub> =5.0 mg TiO <sub>2</sub> /L CBS, pH=10.0, I <sub>s</sub> =2.0 mM, T <sub>exp</sub> =25°C, dynamic conditions . . . . .	A4
A'.11	Πειραματικά δεδομένα για C <sub>0,theor</sub> =5.0 mg TiO <sub>2</sub> /L PBS, pH=7.0, I <sub>s</sub> =2.0 mM, T <sub>exp</sub> =8°C, static conditions . . . . .	A4
A'.12	Πειραματικά δεδομένα για C <sub>0,theor</sub> =5.0 mg TiO <sub>2</sub> /L PBS, pH=7.0, I <sub>s</sub> =2.0 mM, T <sub>exp</sub> =8°C, dynamic conditions . . . . .	A5

A'.13	Πειραματικά δεδομένα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ PBS, pH=7.0, $I_s=2.0$ mM, $T_{exp}=13^\circ C$ , static conditions . . . . .	A5
A'.14	Πειραματικά δεδομένα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ PBS, pH=7.0, $I_s=2.0$ mM, $T_{exp}=13^\circ C$ , dynamic conditions . . . . .	A5
A'.15	Πειραματικά δεδομένα για $C_{0,theor}=20.0$ mg $TiO_2/L$ PBS, pH=7.0, $I_s=8.0$ mM, $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions . . . . .	A6
B'.1	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ PBS, pH=7.0, $I_s=2.0$ mM, $T_{exp}=25^\circ C$ , static conditions . . . . .	B1
B'.2	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ PBS, pH=7.0, $I_s=2.0$ mM, $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions . . . . .	B2
B'.3	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ PBS, pH=7.0, $I_s=6.0$ mM, $T_{exp}=25^\circ C$ , static conditions . . . . .	B2
B'.4	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ PBS, pH=7.0, $I_s=6.0$ mM, $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions . . . . .	B2
B'.5	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ PBS, pH=7.0, $I_s=20.0$ mM, $T_{exp}=25^\circ C$ , static conditions . . . . .	B3
B'.6	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ PBS, pH=7.0, $I_s=20.0$ mM, $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions . . . . .	B3
B'.7	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ ABS, pH=4.0, $I_s=2.0$ mM, $T_{exp}=25^\circ C$ , static conditions . . . . .	B3
B'.8	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ ABS, pH=4.0, $I_s=2.0$ mM, $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions . . . . .	B4
B'.9	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ CBS, pH=10.0, $I_s=2.0$ mM, $T_{exp}=25^\circ C$ , static conditions . . . . .	B4
B'.10	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ CBS, pH=10.0, $I_s=2.0$ mM, $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions . . . . .	B4
B'.11	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ PBS, pH=7.0, $I_s=2.0$ mM, $T_{exp}=8^\circ C$ , static conditions . . . . .	B5
B'.12	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ PBS, pH=7.0, $I_s=2.0$ mM, $T_{exp}=8^\circ C$ , dynamic conditions . . . . .	B5
B'.13	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ PBS, pH=7.0, $I_s=2.0$ mM, $T_{exp}=13^\circ C$ , static conditions . . . . .	B5
B'.14	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=5.0$ mg $TiO_2/L$ PBS, pH=7.0, $I_s=2.0$ mM, $T_{exp}=13^\circ C$ , dynamic conditions . . . . .	B6
B'.15	Πειραματικά αποτελέσματα για $C_{0,theor}=20.0$ mg $TiO_2/L$ PBS, pH=7.0, $I_s=8.0$ mM, $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions . . . . .	B6

# Λίστα Εξισώσεων

2.1	Η εξίσωση δημιουργίας ζευγών ηλεκτρονίων-οπών . . . . .	11
2.2	Η αναγωγή του μοριακού οξυγόνου από το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας . . . . .	11
2.3	Η αναγωγή των προσροφημένων κατιόντων υδρογόνου από το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας . . . . .	11
2.4	Η δημιουργία ριζών υδροξυλίου από το δυναμικό της ζώνης σθένους σε αλκαλικά διαλύματα	11
2.5	Η δημιουργία ριζών υδροξυλίου από το δυναμικό της ζώνης σθένους σε ουδέτερα διαλύματα	11
2.6	Η χημική αντίδραση οξειδωσης της οργανικής ύλης από ρίζα υδροξυλίου . . . . .	11
2.7	Η χημική αντίδραση αποδόμησης της οργανικής ύλης από ρίζα υδροξυλίου . . . . .	11
3.1	Η γενική μαθηματική σχέση υπολογισμού της συγκέντρωσης της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή της χωρητικότητας της προσρόφησης . . . . .	25
3.2	Η εξίσωση της ισοθερμικής γραμμικής προσρόφησης . . . . .	32
3.3	Η εξίσωση της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich . . . . .	34
3.4	Η γραμμικοποιημένη (λογαριθμημένη) μορφή της εξίσωσης της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich . . . . .	37
3.5	Η εξίσωση της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir . . . . .	38
3.6	Η γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir	39
3.7	Η εξίσωση της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir στην περίπτωση ανταγωνιστικής προσρόφησης . . . . .	40
3.8	Η θερμοδυναμική εξίσωση Van't Hoff για τη μεταβολή της παραμέτρου $a_1$ της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir με μεταβολή της θερμοκρασίας . . . . .	41
3.9	Η διαφορική εξίσωση κινητικής μηδενικής τάξης (zero order rate differential equation) . .	44
3.10	Η εξίσωση κινητικής μηδενικής τάξης (zero order equation) . . . . .	45
3.11	Η διαφορική εξίσωση κινητικής πρώτης τάξης (first order rate differential equation) . . .	45
3.12	Η εξίσωση κινητικής πρώτης τάξης (first order equation) . . . . .	45
3.13	Η διαφορική εξίσωση κινητικής πρώτης τάξης (first order rate differential equation) . . .	46
3.14	Η εξίσωση κινητικής πρώτης τάξης (first order equation) . . . . .	46
3.15	Η γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης κινητικής πρώτης τάξης (first order equation) .	47
3.16	Η διαφορική εξίσωση κινητικής δεύτερης τάξης (second order rate differential equation) .	48
3.17	Η εξίσωση κινητικής δεύτερης τάξης (second order equation) . . . . .	48

3.18	Η γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης κινητικής δεύτερης τάξης (second order equation)	48
3.19	Η διαφορική εξίσωση κινητικής ψευδο-μηδενικής τάξης (pseudo-zero order rate differential equation) . . . . .	49
3.20	Η εξίσωση κινητικής ψευδο-μηδενικής τάξης (pseudo-zero order equation) . . . . .	49
3.21	Η διαφορική εξίσωση κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης (pseudo-first order rate differential equation) . . . . .	50
3.22	Η εξίσωση κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης (pseudo-first order equation) . . . . .	50
3.23	Η γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης (linearized pseudo-first order equation) . . . . .	50
3.24	Η γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης (linearized rearranged pseudo-first order equation) . . . . .	50
3.25	Η διαφορική εξίσωση κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης (pseudo-second order rate differential equation) . . . . .	51
3.26	Η αναδιατεταγμένη διαφορική εξίσωση κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης (rearranged pseudo-second order rate differential equation) . . . . .	52
3.27	Η εξίσωση κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης (pseudo-second order rate equation) . . . . .	52
3.28	Η αναδιατεταγμένη γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης (rearranged linearized pseudo-second order rate equation) . . . . .	52
3.29	Η εξίσωση του μοντέλου διασωματιδιακής ή ενδοσωματιδιακής διάχυσης (internal diffusion or intra-particle or intrapartical diffusion's model equation) . . . . .	53
3.30	Η εξίσωση υπολογισμού του συντελεστή σύλληψης μοναδιαίου συλλέκτη . . . . .	55
3.31	Η εξίσωση υπολογισμού του συνολικού συντελεστή σύλληψης μοναδιαίου συλλέκτη . . . . .	55
4.1	Η ολοκληροδιαφορική εξίσωση συσσωμάτωσης του Smoluchowski . . . . .	58
4.2	Η εξίσωση συσσωμάτωσης του Smoluchowski σε μορφή αθροισμάτων . . . . .	58
4.3	Πρώτη μορφή πυρήνα πήξης (σταθερός) (kernel function) στην εξίσωση συσσωμάτωσης του Smoluchowski . . . . .	58
4.4	Δεύτερη μορφή πυρήνα πήξης (προσθετικός) (kernel function) στην εξίσωση συσσωμάτωσης του Smoluchowski . . . . .	58
4.5	Τρίτη μορφή πυρήνα πήξης (πολλαπλασιαστικός) (kernel function) στην εξίσωση συσσωμάτωσης του Smoluchowski . . . . .	58
4.6	Προταθέν μοντέλο συσσωμάτωσης για νανοσωματίδια . . . . .	59
4.7	Σχέση υπολογισμού του παράγοντα πυρήνα πήξης στο προταθέν μοντέλο συσσωμάτωσης για νανοσωματίδια . . . . .	59
5.1	Η εξίσωση υπολογισμού του δυναμικού ζήτα με χρήση της Εξίσωσης Smoluchowski . . . . .	68
5.2	Η εξίσωση υπολογισμού της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας . . . . .	69
5.3	Η εξίσωση υπολογισμού του επιφανειακού δυναμικού βάσει μετρήσεων του δυναμικού ζήτα	70

5.4	Η εξίσωση υπολογισμού του πάχους του διπλού στρώματος . . . . .	70
5.5	Η εξίσωση των Loveland et al (1996) για τον υπολογισμό της συνολικής ενέργειας διεπιφανειακού δυναμικού μεταξύ ενός αιωρούμενου σφαιρικού σωματιδίου και μιας επίπεδης επιφάνειας ή μεταξύ δυο αιωρούμενων σφαιρικών σωματιδίων σύμφωνα με την κλασική θεωρία DLVO . . . . .	71
5.6	Η σχέση υπολογισμού της ενέργειας του διεπιφανειακού δυναμικού $\Phi_{vdW}$ για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια . . . . .	72
5.7	Η σχέση υπολογισμού της ενέργειας του διεπιφανειακού δυναμικού $\Phi_{vdW}$ για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με σφαίρα . . . . .	73
5.8	Η σχέση υπολογισμού του $R_p$ . . . . .	73
5.9	Η σχέση υπολογισμού του $\xi$ . . . . .	74
5.10	Ο συνδυαστικός κανόνας υπολογισμού του συντελεστή Hamaker με χρήση των συντελεστών Hamaker για τα επιμέρους στοιχεία του συστήματος . . . . .	74
5.11	Ο συνδυαστικός κανόνας υπολογισμού του συντελεστή Hamaker για ασύμμετρες αλληλεπιδράσεις . . . . .	75
5.12	Η σχέση υπολογισμού του διεπιφανειακού δυναμικού του διπλού στρώματος $\Phi_{dl}$ για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια . . . . .	75
5.13	Η σχέση υπολογισμού του διεπιφανειακού δυναμικού του διπλού στρώματος $\Phi_{dl}$ για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με σφαίρα . . . . .	76
5.14	Η σχέση υπολογισμού του διεπιφανειακού δυναμικού Born $\Phi_{Born}$ για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια . . . . .	76
5.15	Η σχέση υπολογισμού του διεπιφανειακού δυναμικού Born $\Phi_{Born}$ για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με σφαίρα . . . . .	77
5.16	Η εξίσωση των Bergendahl and Grasso (1999) . . . . .	80
5.17	Η εξίσωση υπολογισμού της ενέργειας διεπιφανειακού δυναμικού λόγω δυνάμεων οξέο-βάσης κατά Lewis, $\Phi_{AB}$ , για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια των van Oss (1994) και των van Oss and Giese (2004) . . . . .	80
5.18	Η εξίσωση υπολογισμού της ενέργειας διεπιφανειακού δυναμικού λόγω δυνάμεων οξέο-βάσης κατά Lewis, $\Phi_{AB}$ , για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με σφαίρα των van Oss (1994) και των van Oss and Giese (2004) . . . . .	81
5.19	Η εξίσωση των Yoon et al. (1997) . . . . .	81
5.20	Η εμπειρική σχέση υπολογισμού του $K_{123}$ . . . . .	82



# Συντμήσεις-Nomenclature

## Συντμήσεις

ABS	Ρυθμιστικό διάλυμα οξικού ή Acetate Buffer Solution (ABS). (σσ. 86, 91, 93, 96, 123)
CBS	Ρυθμιστικό διάλυμα ανθρακικών ή Carbonate Buffer Solution (CBS). (σσ. 86, 91, 93, 96)
NS – TiO <sub>2</sub>	Νανοκατασκευασμένο διοξείδιο του τιτανίου. (σσ. 4, 5, 9, 10, 12–15, 18–21)
PBS	Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών ή Phosphate Buffer Solution (PBS). (σσ. 86, 91, 92, 96, 115, 117)
TiO <sub>2</sub> (B)	Διοξείδιο του τιτανίου (B) ή TiO <sub>2</sub> (B). (σσ. 8, 9)
TiO <sub>2</sub>	Διοξείδιο του τιτανίου. (σσ. 1–13, 17–21, 85–92, 94–100, 103, 104, 107–118, 121–123)
TiO <sub>6</sub>	Εξοξείδιο του τιτανίου. (σ. 8)
•OH	Ρίζα υδροξυλίου. (σ. 11)
e <sup>-</sup>	Το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας. (σ. 11)
h <sup>+</sup>	Δυναμικό της ζώνης σθένους. (σ. 11)
AC	Ενεργός ή ενεργοποιημένος άνθρακας (EA) ή Activated Carbon (AC). (σ. 22)
CI	Χημικός Δείκτης. (σ. 7)
CVD	Τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμών ή Chemical Vapor Deposition. (σ. 14)
ENMs	Engineered Nanomaterials. (σσ. 1, 57)
GAC	Granular Activated Carbon. (σ. 22)
LPMOCVD	Τεχνική χημικής εναπόθεσης χαμηλής πίεσης μέταλλο-οργανικών ατμών ή Low Pressure Metal Organic Chemical Vapor Deposition. (σ. 13)
PAC	Powdered Activated Carbon. (σ. 22)
PVD	Τεχνική φυσικής εναπόθεσης ατμών ή Physical Vapor Deposition. (σ. 14)
RI	Δείκτης διάθλασης ή Refractive Index [-]. (σσ. 4, 11)
XRD	Τεχνική περίθλασης με X-ray ή X-ray Diffraction. (σ. 9)
ΑΕΠ	Ακαθάριστο Εγχώριο Προϊόν. (σ. 4)
ΟΔΣ ή TDS	Ολικά Διαλυμένα Στερεά ή Total Dissolved Solids [M/L <sup>3</sup> ]. (σ. 27)

ΟΥ ή OM ή Οργανική ύλη ή Οργανικό υλικό ή Φυσική οργανική ύλη ή Organic Matter ή Organic  
NOM Material ή Natural Organic Matter [M/L<sup>3</sup>]. (σσ. 11, 24)  
θ Γωνία περίθλασης XRD [°]. (σ. 9)  
λ Μήκος κύματος μιας ακτινοβολίας [L]. (σσ. 10, 11)



## Nomenclature

$A_{11}$	συντελεστής Hamaker για το επιμέρους στοιχείο “1” ( $J = \text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ ) [ $\text{ML}^2/\text{T}^2$ ]. (σ. 74)
$A_{121}$	συντελεστής Hamaker για τη συσσωμάτωση δύο σφαιρικών σωματιδίων ίδιας σύνθεσης “1” σε ένα μέσο διασποράς “2” ( $J = \text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ ) [ $\text{ML}^2/\text{T}^2$ ]. (σσ. 74, 75)
$A_{123}$ ή $H_a$	συντελεστής Hamaker για τα μικροσκοπικά σωματίδια “1” και “3” σε ένα μέσο διασποράς “2” ( $J = \text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ ) [ $\text{ML}^2/\text{T}^2$ ]. (σσ. 72–78, 83)
$A_{1w1}$	συντελεστής Hamaker για τη συσσωμάτωση δύο σφαιρικών σωματιδίων ίδιας σύνθεσης “1” σε νερό ως μέσο διασποράς ( $J = \text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ ) [ $\text{ML}^2/\text{T}^2$ ]. (σ. 74)
$A_{22}$	συντελεστής Hamaker για το επιμέρους στοιχείο “2” ( $J = \text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ ) [ $\text{ML}^2/\text{T}^2$ ]. (σ. 74)
$A_{323}$	συντελεστής Hamaker για τη συσσωμάτωση δύο σφαιρικών σωματιδίων ίδιας σύνθεσης “3” σε ένα μέσο διασποράς “2” ( $J = \text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ ) [ $\text{ML}^2/\text{T}^2$ ]. (σ. 75)
$A_{33}$	συντελεστής Hamaker για το επιμέρους στοιχείο “3” ( $J = \text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ ) [ $\text{ML}^2/\text{T}^2$ ]. (σσ. 74, 75)
$C$	συγκέντρωση του προσροφήσιμου υλικού στην υδατική φάση [ $\text{M}/\text{L}^3$ ]. (σ. 24)
$C^*$ ή $q$	συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στη στερεά φάση ή χωρητικότητα της προσρόφησης [ $\text{M}/\text{L}^3$ ]. (σσ. 24, 110–112)
$C_{0,\text{exp}}$	αρχική πειραματική συγκέντρωση [ $\text{M}/\text{L}^3$ ]. (σσ. 110, 116, 118)
$C_{0,\text{theor}}$	αρχική θεωρητική συγκέντρωση [ $\text{M}/\text{L}^3$ ]. (σσ. 95, 97)
$C_0$	αρχική συγκέντρωση του ρύπου, της υδατοδιαλυτής ουσίας ή του αιωρούμενου σωματιδίου [ $\text{M}/\text{L}^3$ ]. (σσ. 25, 29)
$C_{eq}$	συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση σε θέση ισορροπίας [ $\text{M}/\text{L}^3$ ]. (σσ. 25, 29, 31, 32, 34, 37–41)
$C_{eq}^*$ ή $q_{eq}$	μέγιστη συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στη στερεά φάση ή (μέγιστη) χωρητικότητα της προσρόφησης στη θέση ισορροπίας [ $\text{M}/\text{M}$ ]. (σσ. 25, 29, 31, 32, 34, 37–40, 42, 50–52)
$C_t$	στιγμιαία συγκέντρωση του προσροφήσιμου υλικού στην υδατική φάση την χρονική στιγμή $t$ [ $\text{M}/\text{L}^3$ ]. (σσ. 25, 31, 46–48)
$C_t^*$ ή $q_t$	στιγμιαία συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στη στερεά φάση ή στιγμιαία χωρητικότητα της προσρόφησης την χρονική στιγμή $t$ [ $\text{M}/\text{M}$ ]. (σσ. 25, 31, 44–46, 49–53)
$C_u$	συντελεστής ομοιομορφίας [–]. (σ. 86)
$E_\phi$	ενεργειακός φραγμός στην κλασική θεωρία DLVO (energy barrier) [–]. (σ. 67)
$E_\pi$	ενεργειακή παγίδα στην κλασική θεωρία DLVO (energy trap) [–]. (σ. 67)
$E_e$	ένταση ηλεκτρικού πεδίου (electric field intensity) [ $(\text{ML}^2/\text{T}^3\text{I})/\text{L}$ ]. (σ. 69)

$I_s$	ιονική ισχύς $[N/L^3]$ . (σσ. 59, 70, 78, 83, 87, 91–93, 95, 96, 100, 108, 109, 111, 113, 115–118)
$K_{123}$	συντελεστής υδροφοβικής δύναμης (hydrophobic force constant). (σσ. 81, 82)
$K_d$	σταθερά ή συντελεστής γραμμικής ισόθερμης ή συντελεστής κατανομής μάζας (distribution coefficient) της ισοθερμικής γραμμικής προσρόφησης $[L^3/M]$ . (σσ. 32, 33, 35)
$K_f$	σταθερά ή συντελεστής της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich $[(L^3/M)^m]$ . (σσ. 34, 35, 37)
$K_{oc}$	συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα (distribution coefficient of organic carbon) $[L^3/M]$ . (σ. 33)
$N_A$	αριθμός Avogadro $(6.0221367 \cdot 10^{23} \#/\text{mol}) [N^{-1}]$ . (σσ. 70, 78, 83)
$Q^o$ ή $Q$ ή $q_m$	παράμετρος ή σταθερά της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir $[M/M]$ . (σσ. 38–40)
$R$	παγκόσμια σταθερά των αερίων $\left[ \frac{ML^2}{T^2 N \Theta} \right]$ . (σσ. 41, 42)
$R^2$	Συντελεστής προσδιορισμού ή αποφασιστικότητας ή Coefficient of determination ή R-squared $[-]$ . (σσ. 37, 39, 108, 109)
$R_p$	ο λόγος της ακτίνας του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “2” προς την ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” $[-]$ . (σσ. 73, 74, 77)
$T$	θερμοκρασία $[\Theta]$ . (σσ. 59, 70, 71, 78, 83)
$T_1$	θερμοκρασία 1 $[\Theta]$ . (σσ. 41, 42)
$T_2$	θερμοκρασία 2 $[\Theta]$ . (σσ. 41, 42)
$T_{exp}$	πειραματική θερμοκρασία $[\Theta]$ . (σσ. 86, 92, 100, 105, 109, 113, 116–118)
$U_E$	ηλεκτροφορητική κινητικότητα (electrophoretic mobility) $[L^2/(ML^2/T^3I)T]$ . (σσ. 68, 69)
$V_0$	αρχικός ρυθμός προσρόφησης στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης $[M/(MT)]$ . (σ. 52)
$V_{aq}$	όγκος της υδατικής φάσης στο σύστημα προσρόφησης $[L^3]$ . (σ. 25)
$\Delta H_{ads}^o$	πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας κατά την προσρόφηση ή μεταβολή ενθαλπίας κατά την προσρόφηση σε ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης $\left[ \frac{ML^2}{T^2 N} \right]$ . (σσ. 41, 42)
$\Phi_{AB(h=h_0)}$	ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού λόγω δυνάμεων οξέος-βάσης κατά Lewis (Lewis acidbase free energy) στο σημείο ελάχιστης απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων, στην επεκταμένη θεωρία X-DLVO $(J/m^2) [M/T^2]$ . (σσ. 80–82)
$\Phi_{AB}$	ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού λόγω δυνάμεων οξέος-βάσης κατά Lewis (Lewis acidbase free energy), στην επεκταμένη θεωρία X-DLVO $(J) [ML^2/T^2]$ . (σσ. 79–83)
$\Phi_{Born}$	ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού Born στην κλασική θεωρία DLVO $[ML^2/T^2]$ . (σσ. 71, 76–78)

$\Phi_{DLVO}$	συνολική ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού στην κλασική θεωρία DLVO (J) $[ML^2/T^2]$ . (σσ. 71, 78–80, 82, 83, 85, 87–90)
$\Phi_H$	ενέργεια ηλεκτροστατικής άπωσης στην κλασική θεωρία DLVO (J) $[ML^2/T^2]$ . (σ. 67)
$\Phi_{XDLVO}$	συνολική ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού στην επεκταμένη θεωρία X-DLVO (J) $[ML^2/T^2]$ . (σσ. 80, 82, 83, 85, 87–90)
$\Phi_{dl}$	ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού διπλού στρώματος στην κλασική θεωρία DLVO $[ML^2/T^2]$ . (σσ. 71, 75, 76)
$\Phi_{max1}$	ενεργειακό φράγμα στην κλασική θεωρία DLVO $> 0$ $[ML^2/T^2]$ . (σσ. 71, 72)
$\Phi_{min1}$	πρωτοταγές ελάχιστο στην κλασική θεωρία DLVO $< 0$ $[ML^2/T^2]$ . (σσ. 71, 72)
$\Phi_{min2}$	δευτεροταγές ελάχιστο στην κλασική θεωρία DLVO $< 0$ $[ML^2/T^2]$ . (σσ. 71, 72)
$\Phi_{vdW}$	ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού ελκτικών δυνάμεων van der Waals στην κλασική θεωρία DLVO (J) $[ML^2/T^2]$ . (σσ. 67, 71–73)
$\Psi$	επιφανειακό δυναμικό (surface potential) (volts) $[(ML^2/T^3I)]$ . (σσ. 69, 70)
$\Psi_{p1}$	επιφανειακό δυναμικό (surface potential) υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” (Volts) $[(ML^2/T^3I)]$ . (σ. 76)
$\Psi_{p2}$	επιφανειακό δυναμικό (surface potential) υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “2” (Volts) $[(ML^2/T^3I)]$ . (σ. 76)
$\Psi_p$	επιφανειακό δυναμικό (surface potential) υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου (Volts) $[(ML^2/T^3I)]$ . (σ. 75)
$\Psi_s$	επιφανειακό δυναμικό (surface potential) υπό εξέταση επίπεδης επιφάνειας (Volts) $[(ML^2/T^3I)]$ . (σσ. 75, 76)
$\alpha$	συντελεστής απόδοσης συγκρούσεων $[-]$ . (σ. 55)
$\epsilon$	διηλεκτρική σταθερά (dielectric constant) του υγρού $(C^2/J \cdot m = C/V \cdot m)$ $[I^2T^4/ML^3]$ . (σσ. 68, 70, 75, 76, 78, 83)
$\epsilon_0$	διηλεκτρική σταθερά για το κενό $(\approx 8.854 \cdot 10^{-12} C^2/J \cdot m)$ $[I^2T^4/ML^3]$ . (σσ. 70, 75, 76, 78, 83)
$\epsilon_r$	σχετική διηλεκτρική σταθερά $[-]$ . (σσ. 70, 75, 76, 78, 83)
$\kappa$	αντίστροφο πάχος του διπλού στρώματος $[L^{-1}]$ . (σσ. 70, 75, 76)
$\kappa^{-1}$	πάχος του διπλού στρώματος $[L]$ . (σ. 70)
$\lambda_{AB}$	μήκος Debye στο νερό $[L]$ . (σσ. 80–83)
$\lambda_w$	χαρακτηριστικό μήκος κύματος $[L]$ . (σσ. 72, 73, 78, 83)
$\mu_w$	δυναμικό ιξώδες νερού $[M/LT]$ . (σ. 68)
$\sigma_{Born}$	παράμετρος σύγκρουσης Born (m) $[L]$ . (σσ. 76–78, 83)
$\theta$	γωνία επαφής του νερού (water contact angle) $[^\circ]$ . (σ. 79)
$\theta_1$	γωνία επαφής του νερού για το στοιχείο “1” $[^\circ]$ . (σ. 82)
$\theta_3$	γωνία επαφής του νερού για το στοιχείο “3” $[^\circ]$ . (σ. 82)

$\theta_p$	γωνία επαφής του νερού (water contact angle) του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου [°]. (σ. 83)
$\theta_s$	γωνία επαφής του νερού (water contact angle) της υπό εξέταση επίπεδης επιφάνειας [°]. (σ. 83)
$\xi$	ο λόγος της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων προς το διπλάσιο της ακτίνας του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” [–]. (σσ. 73, 74, 77)
$\zeta$	δυναμικό ζήτα (zeta potential) (volts) [ML <sup>2</sup> /T <sup>3</sup> I]. (σσ. 68–70, 85, 88–90, 111, 121)
$\zeta_{p1}$	δυναμικό ζήτα (zeta potential) του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” (volts) [ML <sup>2</sup> /T <sup>3</sup> I]. (σσ. 78, 83)
$\zeta_{p2}$	δυναμικό ζήτα (zeta potential) του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “2” (volts) [ML <sup>2</sup> /T <sup>3</sup> I]. (σ. 78)
$\zeta_p$	δυναμικό ζήτα (zeta potential) του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου (volts) [ML <sup>2</sup> /T <sup>3</sup> I]. (σσ. 78, 83)
$\zeta_s$	δυναμικό ζήτα (zeta potential) της υπό εξέταση επίπεδης επιφάνειας (volts) [ML <sup>2</sup> /T <sup>3</sup> I]. (σσ. 78, 83)
$a_1$ ή $b$ ή $K_L$	εμπειρική σταθερά ή παράμετρος της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir [L <sup>3</sup> /M]. (σσ. 38–41)
$d_p$	υδροδυναμική διάμετρος (hydrodynamic diameter) αιωρούμενου σωματιδίου (nm) [L]. (σσ. 85, 88–90)
$e_c$	θεμελιώδες φορτίο του ηλεκτρονίου ( $-1.60219 \cdot 10^{-19}$ C) [IT]. (σσ. 70, 78, 83)
$h$	απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων (separation distance) [L]. (σσ. 71–78, 80–83)
$h_0$	ελάχιστη απόσταση διαχωρισμού ή σημείο επαφής των σωματιδίων (contact distance) [L]. (σσ. 72, 80–83)
$k_0$	σταθερά κινητικής μηδενικής τάξης [T]. (σσ. 44, 45)
$k_1$	σταθερά κινητικής πρώτης τάξης [1/T]. (σσ. 45–47)
$k_2$	σταθερά κινητικής δεύτερης τάξης [L <sup>3</sup> /(M T)]. (σ. 48)
$k_B$	σταθερά Boltzmann ( $\approx 1.38066 \cdot 10^{-23}$ J/K) [ML <sup>2</sup> /T <sup>2</sup> Θ]. (σσ. 59, 70, 78, 83)
$k_{int}$	σταθερά κινητικής διασωματιδιακής διάχυσης [M/(M T <sup>1/2</sup> )]. (σ. 53)
$k_{p0}$	σταθερά κινητικής ψευδο-μηδενικής τάξης [T]. (σ. 49)
$k_{p1}$	σταθερά κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης [1/T]. (σ. 50)
$k_{p2}$	σταθερά κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης [M/(M T)]. (σσ. 51, 52)
$m$	εκθέτης της σχέσης ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich [–]. (σσ. 34, 35, 37)
$m_s$	μάζα του προσροφητικού υλικού στο σύστημα [M]. (σ. 25)
$n_0$	συνολικός συντελεστής σύλληψης [–]. (σ. 55)
$n_D$	συντελεστής σύλληψης λόγω διάχυσης [–]. (σ. 55)
$n_G$	συντελεστής σύλληψης λόγω καθίζησης [–]. (σ. 55)

$n_I$	συντελεστής σύλληψης λόγω ανάσχεσης [-]. (σ. 55)
$n_{ads}$ ή $n$	αριθμός των ανταγωνιστικών προσροφημάτων στην ισοθερμική ανταγωνιστική προσρόφηση τύπου Langmuir [-]. (σσ. 40, 41)
$n_c$	συντελεστής σύλληψης μοναδιαίου συλλέκτη [-]. (σ. 55)
$n_f$ ή $n$	ένταση προσρόφησης στην ισόθερμη προσρόφηση τύπου Freundlich ή Adsorption intensity [-]. (σσ. 34, 35, 37)
pH	πεχά (pH) (-) [-]. (σσ. 24, 59, 86, 87, 91–93, 96, 100, 102, 108–118, 121, 122)
$r_{p_1}$	ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” [L]. (σσ. 73, 74, 76–78, 81)
$r_{p_2}$	ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “2” [L]. (σσ. 73, 74, 76, 78, 81)
$r_p$	ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου [L]. (σσ. 70, 72, 73, 75–78, 80, 83)
t	χρονική στιγμή t [T]. (σσ. 25, 31, 44–53, 110–112)
v	ταχύτητα (velocity) [L/T]. (σ. 69)
z	απόσταση μεταξύ του φορτισμένου σωματιδίου και της επιφάνειας διάσπασης (slipping plane) [L]. (σ. 70)

# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

### 1.1 Κίνητρα για πειράματα προσρόφησης νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2$ σε χαλαζιακή άμμο

Η ιδέα για τα πειράματα προσρόφησης με νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  και χαλαζιακή άμμο κινητοποιήθηκε από το πρόσφατο ενδιαφέρον στην Περιβαλλοντική Μηχανική για μια βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών που καθορίζουν την τύχη και μεταφορά των Engineered Nanomaterials (ENMs) στο περιβάλλον. Διεξάγοντας μια ενδελεχή έρευνα για ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα νανοσωματίδια (NP), διεξήχθησαν ουσιώδη συμπεράσματα για τις επιδόσεις και τη συμπεριφορά του.

Το ενδιαφέρον όμως για τα μηχανικά κατασκευασμένα νανοσωματίδια δεν αφορά μόνο τον τομέα της πανεπιστημιακής έρευνας για ακαδημαϊκούς σκοπούς. Ένα ακόμη σημαντικό κίνητρο αναδεικνύεται από το ενδιαφέρον της βιομηχανίας για περαιτέρω εξερεύνηση των αξιοσημείωτων και εντυπωσιακών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των ENMs, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ποικιλίας προϊόντων που αφορούν μεταξύ άλλων, τον ευρύτερο τομέα της τεχνολογίας, σε εφαρμογές παραγωγής και αποθήκευσης ανανεώσιμης ή/και εναλλακτικής ενέργειας, του καλλωπισμού, αλλά και τον τομέα της υγείας, της φαρμακολογίας και των δομικών κατασκευών.

### 1.2 Σκοπός της έρευνας

Στη βιβλιογραφία τα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$  σε αιώρημα έχουν μελετηθεί τόσο ως προσροφήσιμο υλικό, αλλά και ως προσροφητικό μέσο, δηλαδή ως προσροφητές [Fang et al., 2016]. Στα πλαίσια του παρόντος επιλέχθηκε τα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$  σε αιώρημα να μελετηθούν ως είδος προς προσρόφηση σε χαλαζιακή άμμο, δηλαδή ως προσροφήσιμα υλικά. Για το σκοπό αυτό, στα πλαίσια αυτής της εργασίας πειράματα προσρόφησης και καθίζησης χρησιμοποιήθηκαν ως οι βασικές τεχνικές διερεύνησης των πιθανών αλληλεπιδράσεων των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  που δύνανται να αναπτύσσονται όταν

αυτά βρεθούν στο περιβάλλον. Σε μια τυπική περίπτωση, νανοσωματίδια  $TiO_2$  μπορούν να εντοπιστούν σε πολλά διαφορετικά μέρη ενός οικοσυστήματος, όπως στα επιφανειακά και υποεπιφανειακά νερά, σε εδαφικούς σχηματισμούς ή ακόμη και στο υπόγειο νερό [Bellou et al., 2015].

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας αφορά τη μελέτη της αλληλεπίδρασης των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  σε αιώρημα σε ένα προσροφητικό σύστημα χαλαζιακής άμμου, υπό διάφορες συνθήκες (p, ιοντική ισχύ, θερμοκρασία) χωρίς, όμως, την επίδραση κάποιας ροής, αλλά σε συστήματα διαλείποντος έργου (batch systems). Με αυτόν τον τρόπο εκτιμάται πως γίνεται μια απλουστευμένη αλλά ουσιαστική απόπειρα κατανόησης της τύχης και της μεταφοράς των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  στο υπέδαφος και τα υπόγεια νερά.

## 1.3 Διάρθρωση της εργασίας

Το Κεφάλαιο 2 επιχειρεί να πραγματοποιήσει μια ερευνητική επισκόπηση για τη χρήση του διοξειδίου του τιτανίου, καθώς επίσης και να διατυπώσει κάποιες από τις πιο αξιοσημείωτες ιδιότητές του.

Το Κεφάλαιο 3 περιγράφει τις θεμελιώδεις αρχές που διέπουν το φαινόμενο της ρόφησης, καθώς και την ισορροπία της προσρόφησης. Επιπρόσθετα, στο υποκεφάλαιο 3.5.2 πραγματοποιείται μια ανασκόπηση στα υπάρχοντα προσροφητικά μοντέλα αντίδρασης.

Το Κεφάλαιο 4 γίνεται αναφορά στη θεμελιώδη εξίσωση Smoluchowski (1917), η οποία χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές διάφορων κλάδων της Μηχανικής. Τέλος, γίνεται μια απόπειρα πρότασης ενός νέου μοντέλου συσσωμάτωσης νανοσωματιδίων, το οποίο κρίνεται ικανό να ενσωματώσει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των υδατικών νανο-συστημάτων, τα οποία καθορίζουν την τύχη και μεταφορά των νανοσωματιδίων στο περιβάλλον, και των οποίων η επίδραση απουσιάζει από μεγαλύτερης κλίμακας συστήματα.

Στο Κεφάλαιο 5 πραγματοποιείται μια εισαγωγή στην έννοια των κολλοειδών συστημάτων και των λυόφοβων και λυόφιλων κολλοειδών. Επίσης, αναλύονται οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των κολλοειδών και παρατίθενται η κλασική θεωρία DLVO και η επεκταμένη θεωρία DLVO (X-DLVO), βάσει των οποίων η βιβλιογραφία εξετάζει και ερμηνεύει τη σταθερότητα των κολλοειδών συστημάτων.

Το Κεφάλαιο 6 περιγράφει το πειραματικό πρωτόκολλο και τις αναλυτικές μεθόδους που εφαρμόστηκαν για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης του αιωρήματος νανοσωματιδίων  $TiO_2$  με τη χαλαζιακή άμμο στα πειράματα διακοπτόμενης λειτουργίας ή διαλείποντος έργου (batch experiments). Πιο συγκεκριμένα, παρατίθεται το σύνολο των υλικών και των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν στη διενέργεια των πειραμάτων της παρούσας εργασίας, ο εργαστηριακός εξοπλισμός και η χρήση αυτού, καθώς και η απαραίτητη μαθηματική ανάλυση και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, με την οποία εξήχθησαν τα πειραματικά αποτελέσματα.

Στο Κεφάλαιο 7 παρατίθενται αναλυτικά και σχολιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τις εργαστηριακές αναλύσεις και τη μαθηματική επεξεργασία, σχετικά με την προσρόφηση

των νανοσωματιδίων  $TiO_2$ , υπό μορφή αιωρήματος, σε χαλαζιακή άμμο και τους παράγοντες που την επηρεάζουν.

Στο Κεφάλαιο 8 εμπεριέχονται τα γενικά συμπεράσματα του παρόντος πονήματος όπως και κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.



## Κεφάλαιο 2

# Διοξείδιο του τιτανίου

### 2.1 Εισαγωγή-Ιστορικά Δεδομένα

Το  $\text{TiO}_2$  χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Η εμπορική του παραγωγή ξεκίνησε στις αρχές του 20ου αιώνα και χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία σε χρώματα, βαφές, επενδύσεις-επιστρώσεις, αντηλιακά, κρέμες καλλωπισμού και σε προϊόντα στοματικής υγιεινής, όπως σε οδοντόκρεμες. Το διοξείδιο του τιτανίου θεωρείται ένα προϊόν “ποιότητας ζωής” με ζήτηση που επηρεάζεται από το Ακαθάριστο Εγχώριο Προϊόν (ΑΕΠ) σε διάφορες περιοχές ανά τον κόσμο. Οι χρωστικές διοξειδίου του τιτανίου είναι ανόργανα χημικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται για να αποδώσουν λευκότητα, λάμψη και αδιαφάνεια σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών και σε τελικής χρήσης προϊόντα. Το  $\text{TiO}_2$  ως χρωστική ουσία αντλεί την αξία του από τις λευκαντικές ιδιότητές του και την αδιαφανή του ικανότητα, η οποία συνήθως αναφέρεται ως καλυπτική ικανότητα ή καλυπτικότητα (hiding power). Ως αποτέλεσμα της υψηλής τιμής του δείκτη διάθλασης (RI) του  $\text{TiO}_2$ , μπορεί να παρέχει καλυπτικότητα όσο καμία άλλη εμπορικά διαθέσιμη λευκή χρωστική. Το  $\text{TiO}_2$  προμηθεύεται από μια ποικιλία ορυκτών (ores) που περιέχουν ιλμενίτη (ilmenite), ρουτίλιο (rutile), ανάταση (anatase) και leucoxene (λεπτό κοκκώδες προϊόν αλλοίωσης των ορυκτών του τιτανίου), τα οποία εξορύσσονται από γεωλογικά κοιτάσματα που βρίσκονται σε όλο τον κόσμο. Η εμπορική παραγωγή της χρωστικής ξεκίνησε στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα κατά τη διερεύνηση νέων τρόπων μετατροπής του ιλμενίτη σε σίδηρο ή κράμα τιτανίου-σίδηρου.

Σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να παρουσιάσει και να σχολιάσει τις ιδιότητες, την παραγωγή και τροποποίηση, καθώς και τις εφαρμογές του Nanostructured Titanium dioxide, δηλαδή του νανοκατασκευασμένου διοξειδίου του τιτανίου (NS –  $\text{TiO}_2$ ). Με την έλευση της νανοτεχνολογίας, το NS –  $\text{TiO}_2$  έχει χρησιμοποιηθεί σε ένα μεγάλο πλήθος εφαρμογών. Η νανοτεχνολογία είναι μια ακμάζουσα τεχνολογία αιχμής, η οποία έχει επηρεάσει πολλά πεδία έρευνας και τομείς ανάπτυξης, όπως η Βιολογία, η Χημεία, η Επιστήμη των Υλικών, η Ιατρική και η Φυσική. Με την αρχή της νανοεπιστήμης και νανοτεχνολογίας, υλικά νανοκλίμακας, όπως το NS –  $\text{TiO}_2$ , έχουν λάβει ιδιαίτερη προσοχή. Η

τυπική διάσταση του NS – TiO<sub>2</sub> είναι μικρότερη από 100 nm, γεγονός που το καθιστά ελκυστικό για πολυάριθμες εφαρμογές σε διαφορετικούς επιστημονικούς τομείς. Το NS – TiO<sub>2</sub> είναι γνωστό πως χαρακτηρίζεται από αφθονία και δυνητικά χαμηλό κόστος παραγωγής, γεγονός που του προσδίδει συγκριτικό πλεονέκτημα σε σχέση με άλλα νανοϋλικά. Υλικά NS–TiO<sub>2</sub> περιλαμβάνουν σφαιροειδείς νανοκρυστάλλους και νανοσωματίδια, καθώς επίσης και επιμήκεις νανοσωλήνες, νανοφύλλα (nanosheets) και νανοίνες [Khataee and Mansoori, 2012], [Fujishima et al., 2000], [Fujishima and Zhang, 2006], [Gaya and Abdullah, 2008], [Prida et al., 2007].

Το πεδίο της νανοτεχνολογίας έχει γεννήσει μεγάλο ενδιαφέρον κυρίως επειδή σε κλίμακα νανο-μεγέθους, τα υλικά παρουσιάζουν πολλές νέες και εγγενείς ιδιότητες. Αυτές οι μεγέθους εξαρτώμενες ιδιότητες περιλαμβάνουν νέα συμπεριφορά μετατροπής φάσης, ιδιόμορφες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, ενδιαφέρουσα επιφανειακή δραστηριότητα και αντιδραστικότητα, όπως κατάλυση, καθώς και ασυνήθιστα οπτικά, ηλεκτρικά και μαγνητικά χαρακτηριστικά [Khataee and Mansoori, 2012], [Mohazabi and Mansoori, 2005],[Mansoori, 2005], [Mansoori et al., 2005], [Vakili-Nezhaad et al., 2007], [Chen et al., 2007], [Nikakhtar et al., 2007].

Μεταξύ των μοναδικών ιδιοτήτων των νανοϋλικών, η κίνηση ηλεκτρονίων και οπών (holes) σε ημιαγώγιμα νανοϋλικά (semiconductor nanomaterials) διέπεται κυρίως από κβαντικό περιορισμό (quantum confinement). Οι ιδιότητες μεταφοράς των νανοϋλικών, οι οποίες σχετίζονται με τα φωνόνια (phonons) και τα φωτόνια (photons) επηρεάζονται σημαντικά από το νανο-μέγεθος και τη γεωμετρία τους. Η ειδική επιφάνεια και ο λόγος επιφάνειας-όγκου αυξάνουν δραματικά με την ελάττωση του μεγέθους ενός υλικού. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η οποία προκύπτει από το μικρό μέγεθος των σωματιδίων, είναι ευεργετική για πολλές συσκευές που έχουν ως βάση το TiO<sub>2</sub>. Επιπλέον διευκολύνει την αντίδραση/αλληλεπίδραση μεταξύ της συσκευής και τους αλληλεπιδρόντος μέσου, η οποία λαμβάνει χώρα κυρίως στην επιφάνεια ή στη διεπιφάνεια. Συνεπώς, η απόδοση των συσκευών που βασίζονται στο TiO<sub>2</sub> επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των δομικών μονάδων του TiO<sub>2</sub> [Khataee and Mansoori, 2012], [Alivisatos, 1996],[Burda et al., 2005].

### 2.1.1 Γενικά για το διοξείδιο του τιτανίου

Η νανοσωματιδιακή έρευνα παρουσιάζει ευρύ πεδίο για την ανάπτυξη νέων λύσεων στο πεδίο της υγειονομικής περίθαλψης, των καλλυντικών, των οπτικών και ηλεκτρονικών. Η μεταβολή της μοριακής και ατομικής κατάστασης των υλικών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή νανοϋλικών οδηγεί σε απρόσμενες εκβάσεις, οι οποίες δύνανται να μην είναι εφικτές με τη χρήση των υλικών στην αρχική τους κατάσταση.

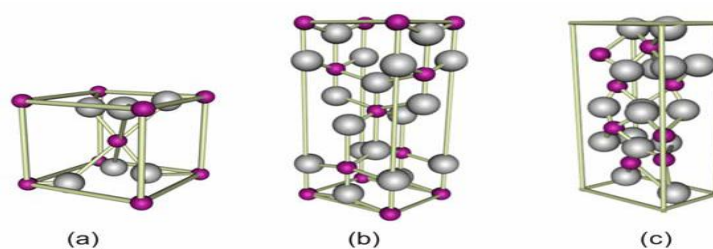
Το οξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>), γνωστό και ως φλαμένγκο (flamenco), ρουτίλιο (rutile), διοξείδιο του τιτανίου (titanium dioxide) ή διοξοτιτάνιο (dioxotitanium), είναι διαθέσιμο στη μορφή νανοκρυστάλλων (nanocrystals) ή νανοκουκιδίων (nanodots) με μεγάλη ειδική επιφάνεια, ενώ εμφανίζει και μαγνητικές ιδιότητες. Το τιτάνιο έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση [Ar] 3d<sup>2</sup> 4s<sup>2</sup>, με αποτέλεσμα να ανήκει

στην 4η περίοδο και στην 4η ομάδα του περιοδικού πίνακα των χημικών στοιχείων, ενώ το οξυγόνο, με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση (electronic configuration)  $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ , ανήκει στην 2η περίοδο και στην 16η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Η τυπική εκατοστιαία χημική σύσταση του διοξειδίου του τιτανίου είναι 59.93% τιτάνιο και 40.55% οξυγόνο. Τα νανοσωματίδια του οξειδίου του τιτανίου είναι γνωστά για την ικανότητά τους να αναστέλλουν την ανάπτυξη των βακτηρίων και την αποτροπή περαιτέρω σχηματισμού των δομών των κυττάρων. Μια από τις κύριες εφαρμογές του οξειδίου του τιτανίου αφορούν τη χρήση του σε αντισηπτικές και αντιβακτηριδιακές συνθέσεις, στις οποίες με εκμετάλλευση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του, πραγματοποιείται αποδόμηση οργανικών ρύπων και μικροβίων. Το  $\text{TiO}_2$  όμως μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως ανθεκτικό υλικό στην ακτινοβολία UV (UV-resistant material), ενώ χρησιμοποιείται στην κατασκευή μελανιών εκτύπωσης, επιστρώσεων (coatings), αυτο-καθαριζόμενων κεραμικών (self-cleaning ceramics) αλλά και αυτο-καθαριζόμενου γυαλιού (self-cleaning glass). Making of cosmetic products such as sunscreen creams, whitening creams, morning and night creams, skin milks, etc. Used in the paper industry for improving the opacity of paper. [Azonano, 2013]

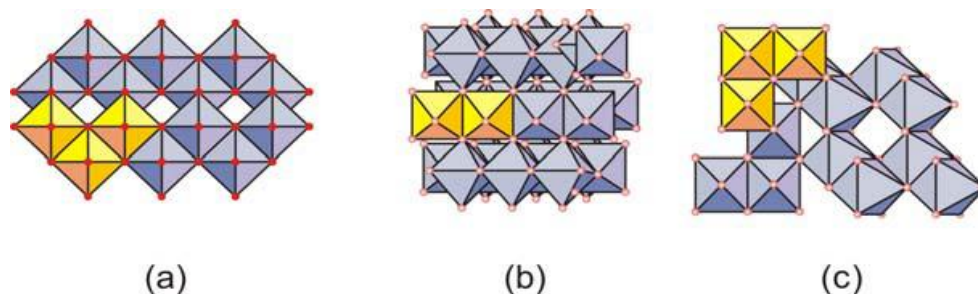
### 2.1.2 Μορφές τιτανίου

Η πρώτη βιομηχανική παραγωγή του  $\text{TiO}_2$  ξεκίνησε το 1918 στη Νορβηγία, τις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής και τη Γερμανία. Κρύσταλλοι διοξειδίου του τιτανίου εμφανίζονται στις ακόλουθες τρεις κρυσταλλικές μορφές (Σχήματα 2.1 & 2.2):

- Ρουτίλιο
- Ανάταση
- Βρουκίτης



Σχήμα 2.1: Στοιχειώδη κελιά (a) ρουτίλιου, (b) ανάτασης και (c) βρουκίτη. Οι γκρι και μωβ σφαίρες αντιπροσωπεύουν οξυγόνο και τιτάνιο, αντίστοιχα. Υιοθετημένο από *Nanostructured Materials, Titanium Dioxide. Properties, Preparation and Applications* (σ. 2), by A. Khataee, G A. Mansoori, 2012, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.. Copyright 2012 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd..



Σχήμα 2.2: Κρυσταλλική δομή (a) ανάτασης, (b) ρουτιλίου και (c) βρουκίτη. Υιοθετημένο από *Nanos-structured Materials, Titanium Dioxide. Properties, Preparation and Applications* (σ. 2), by A. Khataee, G A. Mansoori, 2012, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.. Copyright 2012 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd..

Βέβαια μόνο η ανάταση και το ρουτίλιο έχουν καλές χρωστικές ιδιότητες. Ωστόσο, το ρουτίλιο είναι πιο θερμικά σταθερό από την ανάταση. Οι περισσότερες χρωστικές διοξειδίου του τιτανίου, μορφής είτε ρουτιλίου ή ανάτασης, παράγονται από μεταλλικά συμπυκνώματα τιτανίου μέσω μιας διεργασίας χλωριούχου ή θειϊκού άλατος [Khataee and Mansoori, 2012],[Zallen and Moret, 2006],[Khataee and Kasiri, 2010],[Kirk-Othmer, 2007]. [Khataee and Mansoori, 2012]

## 2.2 Διοξείδιο του τιτανίου

### 2.2.1 Δομή-Ιδιότητες

#### 2.2.1.1 Δομή

Το διοξείδιο του τιτανίου ή οξείδιο του τιτανίου, μιας και δεν απαντάται άλλο οξείδιο του τιτανίου στη φύση, με χημικό δείκτη (CI) 77891, επίσης γνωστό ως οξείδιο (IV) του τιτανίου, με CAS No.: 13463-67-7 έχει μοριακό βάρος 79.87 g/mol και αντιπροσωπεύει το φυσικά απαντώμενο οξείδιο με χημικό τύπο  $\text{TiO}_2$ . Όταν χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία, αυτό ονομάζεται “Λευκό του Τιτανίου” (“Titanium White”) και “Λευκή χρωστική 6” (“Pigment White 6”). Το διοξείδιο του τιτανίου εκχυλίζεται από μια ποικιλία από φυσικά μεταλλεύματα που περιέχουν ιλμενίτη, ρουτίλιο, ανατάση και leucoxene (λεπτό κοκκώδες προϊόν αλλοίωσης των ορυκτών του τιτανίου). Αυτά τα μεταλλεύματα εξορύσσονται από τις εναποθέσεις σε ολόκληρο τον κόσμο. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος της χρωστικής διοξειδίου του τιτανίου στη βιομηχανία παράγεται από ορυκτά συμπυκνώματα τιτανίου με τη λεγόμενη χλωριούχο ή θειική διαδικασία (chloride or sulfate process). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα  $\text{TiO}_2$  σε μορφή ρουτιλίου ή ανάτασης. Η διάμετρος των πρωτογενών σωματιδίων Λευκού του Τιτανίου είναι τυπικά μεταξύ 200-300 nm, αν και σχηματίζονται επίσης μεγαλύτερα συσσωματώματα (aggregates) και συσσωρεύσεις (ή συγχράματα, agglomerates) [Kirk-Othmer, 2007].

Πίνακας 2.1: Κρυσταλλογραφικές ιδιότητες του ρουτίλιου, της ανάτασης και του βρουκίτη [Khataee and Mansoori, 2012], [Diebold, 2003], [Khataee, 2009]. Υιοθετημένο από *Nanostructured Materials, Titanium Dioxide. Properties, Preparation and Applications* (σ. 5), by A. Khataee, G A. Mansoori, 2012, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.. Copyright 2012 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd..

Κρυσταλλική Δομή	Πυκνότητα kg/m <sup>3</sup>	Σύστημα	Χωρική ομάδα	Παράμετροι κελιού (nm)		
				a	b	c
Ρουτίλιο	4240	Τετραγωνικό	D <sub>4h</sub> <sup>14</sup> – P4 <sub>2</sub> /mm	0.4584		0.2953
Ανάταση	3830	Τετραγωνικό	D <sub>4a</sub> <sup>19</sup> – I4 <sub>1</sub> /amd	0.3758		0.9514
Βρουκίτης	4170	Ρομβοεδρικό	D <sub>2h</sub> <sup>15</sup> – Pbcu	0.9166	0.5436	0.5135

### 2.2.1.2 Ιδιότητες

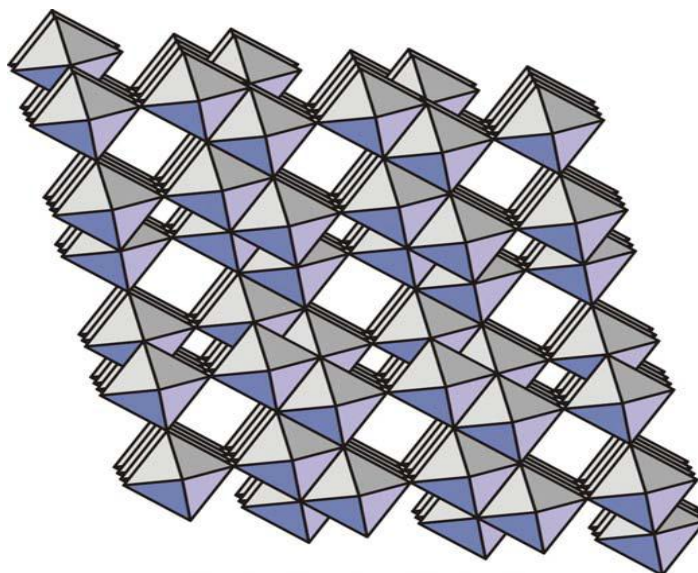
**Δομικές και Κρυσταλλογραφικές Ιδιότητες** Κρύσταλλοι διοξειδίου του τιτανίου μπορούν να υπάρξουν σε μια από τις ακόλουθες τρεις (3) μορφές: ρουτίλιο (rutile), ανάταση (anatase) ή βρουκίτη (brookite) (βλ. Πίνακα 2.1). Οι δομικές του μονάδες παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1. Σε αυτό το σχήμα οι γκρι σφαίρες αντιπροσωπεύουν το οξυγόνο και οι μωβ σφαίρες το τιτάριο. Στις δομές τους, το βασικό δομικό στοιχείο αποτελείται από ένα άτομο τιτανίου, το οποίο περιβάλλεται από έξι άτομα οξυγόνου, σε μια διεστραμμένη οκταεδρική διαμόρφωση. Και στις τρεις δομές του TiO<sub>2</sub>, το στοιβάγμα των οκταέδρων συντελεί σε τρίπτυχα συντεταγμένα άτομα οξυγόνου.

Η θεμελιώδης δομική μονάδα σε αυτούς τους τρεις κρυστάλλους του TiO<sub>2</sub> συγκροτείται από μονάδες οκταέδρων εξοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>6</sub>) και έχει διαφορετικούς τρόπους διαμόρφωσης όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1. Στη μορφή του ρουτίλιου, οκτάεδρα εξοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>6</sub>) συνδέονται με τον αμοιβαίο διαμερισμό μιας ακμής κατά μήκος του άξονα c, με αποτέλεσμα τη δημιουργία αλυσίδων (chains). Στη συνέχεια αυτές οι αλυσίδες μοιράζονται γωνιακά άτομα οξυγόνου και συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας μια τρισδιάστατη δομή. Αντίθετα, στην ανάταση η τρισδιάστατη δομή δημιουργείται από την αμοιβαία ένωση δύο ακμών των οκταέδρων εξοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>6</sub>). Αυτό σημαίνει πως τα οκτάεδρα στην ανάταση μοιράζονται τέσσερις ακμές και είναι διατεταγμένα σε ζιγκ-ζαγκ αλυσίδες (zigzag chains). Στο βρουκίτη τα οκτάεδρα μοιράζονται και τις ακμές και τις κορυφές σχηματίζοντας μια ορθορομβική δομή [Khataee and Mansoori, 2012], [Diebold, 2003], [Li et al., 2004], [Yan et al., 2005], [Janisch et al., 2005].

Η μονοκλινής μορφή του TiO<sub>2</sub> είναι το διοξείδιο του τιτανίου (B) ή TiO<sub>2</sub>(B) (TiO<sub>2</sub>(B)). Η εξιδανικευμένη μορφή του TiO<sub>2</sub>(B) παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3. Το τρισδιάστατο δίκτυο του TiO<sub>2</sub>(B) αποτελείται από τέσσερις ακμές, οι οποίες μοιράζονται οκταεδρικές υπομονάδες εξοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>6</sub>) (a=1.218 nm, b=0.374 nm, c=0.653 nm) [Khataee and Mansoori, 2012], [Diebold, 2003], [Lee and Byeon, 2004]. Το TiO<sub>2</sub>(B) έχει ένα πλεονέκτημα έναντι των άλλων πολύμορφων του TiO<sub>2</sub>. Η δομή του είναι σχετικά ανοικτή και χαρακτηρίζεται από σημαντικό αριθμό κενών (voids) και συνεχών διαύλων (continuous channels). Εξαιτίας αυτών των ιδιοτήτων, οι νανοσωλήνες (nanotubes) και τα νανοκαλώδια (nanowires) με βάση το TiO<sub>2</sub> επιδεικνύουν μεγάλη απόδοση σε επαναφορτιζόμενες

μπαταρίες λιθίου [Khataee and Mansoori, 2012], [Feist and Davies, 1992], [Chakraborty et al., 2010], [Armstrong et al., 2005], [Nuspl et al., 1997]. Υψηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα παρατηρήθηκε επίσης με χρήση νανοδομής  $\text{TiO}_2$  συνδυασμένης με πολυκρυσταλλικές φάσεις περιέχουσες ανάταση και  $\text{TiO}_2(\text{B})$  [Khataee and Mansoori, 2012], [Zhu et al., 2005]. Παρόλο που έχουν μελετηθεί κάποιες ιδιότητες νανοϋλικών  $\text{TiO}_2(\text{B})$  που έχει συντεθεί με την υδροθερμική μέθοδο [Khataee and Mansoori, 2012], [Feist and Davies, 1992], [Chakraborty et al., 2010], [Armstrong et al., 2005], [Nuspl et al., 1997], [Zhu et al., 2005], [Armstrong et al., 2004], απαιτούνται περαιτέρω μελέτες προκειμένου τα νανοϋλικά αυτά να χρησιμοποιηθούν σε πρακτικές εφαρμογές.

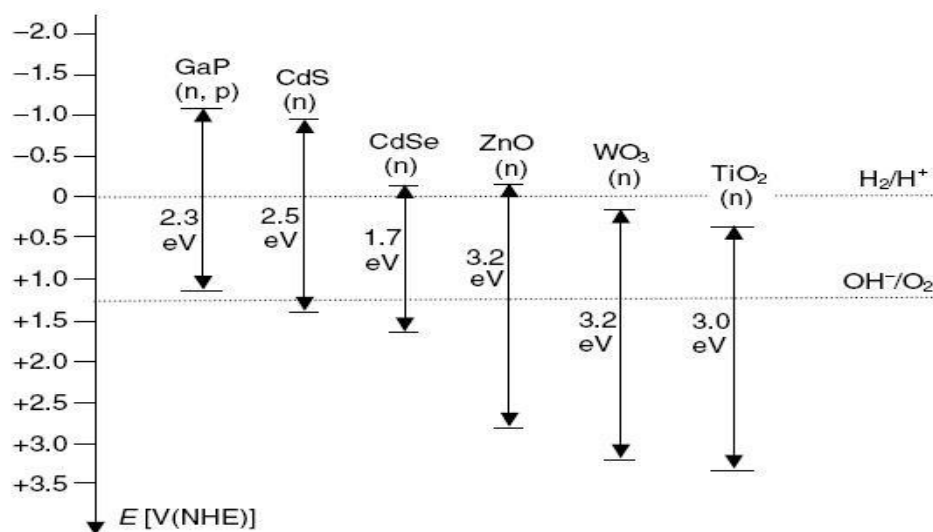
Τεχνική περίθλασης με X-ray ή X-ray Diffraction (XRD) εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής όπως επίσης και του μεγέθους του κρυσταλλικού κόκκου της ανατάσης, του ρουτιλίου και του βρουκίτη. Οι κορυφές της ανάτασης στην τεχνική περίθλασης XRD εμφανίζονται σε  $\theta=12.65^\circ$ ,  $18.9^\circ$  και  $24.054^\circ$ , οι κορυφές του ρουτιλίου βρίσκονται σε  $\theta=13.75^\circ$ ,  $18.1^\circ$  και  $27.2^\circ$  ενώ οι κορυφές του βρουκίτη συναντώνται σε  $\theta=12.65^\circ$ ,  $12.85^\circ$ ,  $15.4^\circ$  και  $18.1^\circ$ . Το σύμβολο  $\theta$  αντιπροσωπεύει τη γωνία περίθλασης XRD [Khataee and Mansoori, 2012],[Khataee, 2009], [N. Daneshvar et al., 2007], [Moret et al., 2000], [Mansoori et al., 2008].



Σχήμα 2.3: Η εξιδανικευμένη δομή του  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Υιοθετημένο από *Nanostructured Materials, Titanium Dioxide. Properties, Preparation and Applications* (σ. 7), by A. Khataee, G A. Mansoori, 2012, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.. Copyright 2012 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd..

**Φωτοκαταλυτικές Ιδιότητες** Μια από τις σημαντικές ιδιότητες του ανόργανου στερεού NS –  $\text{TiO}_2$  είναι η φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα. Πέραν του  $\text{TiO}_2$  [Khataee and Mansoori, 2012],[Mills and Le Hunte, 1997], [Daneshvar et al., 2003], υπάρχει ένα μεγάλο εύρος μεταλλικών οξειδίων (metal oxides) και σουλφιδίων (sulfides) τα οποία έχουν επιτυχώς δοκιμασθεί σε φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις.

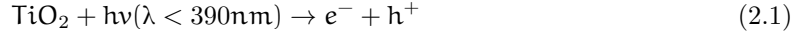
Μεταξύ αυτών είναι το ZnO [Khataee and Mansoori, 2012],[Daneshvar et al., 2004], το WO<sub>3</sub> [Khataee and Mansoori, 2012],[Cheng et al., 2007], το WS<sub>2</sub> [Khataee and Mansoori, 2012],[Jing and Guo, 2007], το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Khataee and Mansoori, 2012],[Bandara et al., 2007], το V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [Khataee and Mansoori, 2012],[Teramura et al., 2004], το CeO<sub>2</sub> [Khataee and Mansoori, 2012],[Zhai et al., 2007], το CdS [Khataee and Mansoori, 2012],[Kanade et al., 2006] και το ZnS [Khataee and Mansoori, 2012],[Torres-Martínez et al., 2001]. Οι θέσεις και το πλάτος των ενεργειακών ζωνών κάποιων εξ αυτών των ημιαγωγών παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.4 και συγκρίνονται με με αυτά του TiO<sub>2</sub>. Η αλληλεπίδραση αυτών των ημιαγωγών με φωτόνια, τα οποία έχουν ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη με το ενεργειακό χάσμα, μπορεί να προκαλέσει το διαχωρισμό της ζώνης αγωγιμότητας (conduction band) και της ζώνης του σθένους (valence band) όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.5. Αυτό το γεγονός είναι γνωστό ως παραγωγή ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής (electron-hole pair generation). Για το TiO<sub>2</sub>, αυτή η ενέργεια μπορεί να παρέχεται από φωτόνια με ενέργεια κοντά στο εύρος της υπεριώδους περιοχής. Αυτή η ιδιότητα προωθεί το TiO<sub>2</sub> ως έναν πολλά υποσχόμενο υποψήφιο στην φωτοκατάλυση, όπου το ηλιακό φως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας [Khataee and Mansoori, 2012],[Richards, 2006]. Κάποια από τα ευεργετικά χαρακτηριστικά του NS – TiO<sub>2</sub> περιλαμβάνουν υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση, φυσική και χημική σταθερότητα, χαμηλό κόστος και χαμηλή τοξικότητα.



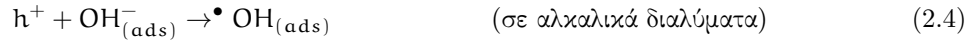
Σχήμα 2.4: Η θέση και το πλάτος της ενεργειακής ζώνης του TiO<sub>2</sub> και αρκετών άλλων φωτιζόμενων ημιαγωγών σε σχέση με την ηλεκτροχημική κλίμακα (NHE: Κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου). Υιοθετημένο από *Nanostructured Materials, Titanium Dioxide. Properties, Preparation and Applications* (σ. 8), by A. Khataee, G A. Mansoori, 2012, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.. Copyright 2012 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd..

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στο Σχήμα 2.5, όταν TiO<sub>2</sub> φωτίζεται με φως μήκους κύματος  $\lambda < 390$  nm, ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται έξω από το επίπεδο ενέργειας του και, κατά συνέπεια, αφήνει μια τρύπα (hole) στη ζώνη σθένους. Καθώς τα ηλεκτρόνια προωθούνται από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών (Εξίσωση 2.1) [Khataee and Mansoori, 2012],

[Daneshvar et al., 2003], [Daneshvar et al., 2005b]:

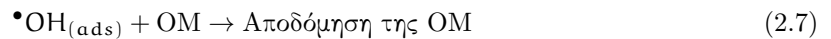
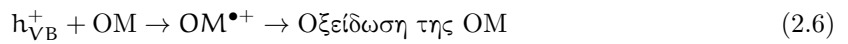


Το δυναμικό της ζώνης σθένους ( $h^+$ ) είναι αρκετά θετικό για τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ) στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$  και το δυναμικό της ζώνης αγωγιμότητας ( $e^-$ ) είναι αρκετά αρνητικό ώστε να ανάγει το μοριακό οξυγόνο, όπως περιγράφεται στις ακόλουθες εξισώσεις:



Οι εξισώσεις 2.4 & 2.5 λαμβάνουν χώρα σε αλκαλικά και ουδέτερα διαλύματα αντίστοιχα.

Η ρίζα υδροξυλίου είναι ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας ο οποίος μπορεί να επιτεθεί στην οργανική ύλη (ΟΥ) ή Organic Matter (OM) που υπάρχει στην επιφάνεια ή κοντά στην επιφάνεια του  $\text{TiO}_2$ . Είναι ικανή να αποδομίσει τοξικές και βιοανθεκτικές (bioresistant) ενώσεις σε αβλαβή είδη (π.χ.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , κλπ). Αυτή η αποσύνθεση μπορεί να εξηγηθεί μέσω των ακόλουθων αντιδράσεων [Khataee and Mansoori, 2012], [Daneshvar et al., 2005b], [Daneshvar et al., 2005a]:

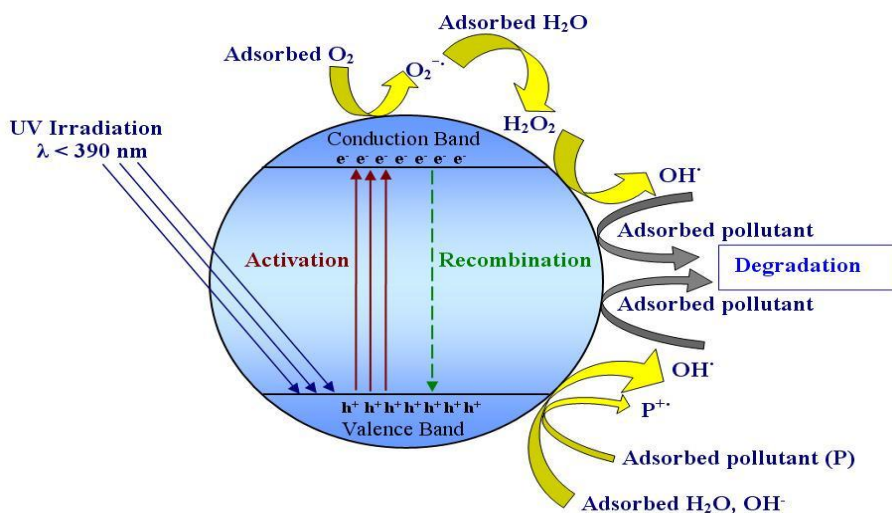


Εκτός από το ευρύ ενεργειακό χάσμα, το  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζει πολλές άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως η διαφάνεια στο ορατό φως, υψηλό δείκτη διάθλασης και ένα χαμηλό συντελεστή απορρόφησης



(absorption coefficient). Η ανάταξη και το ρουτίλιο, οι δύο κύριες μορφές πολύμορφων του  $\text{TiO}_2$ , συσχετίζονται με ενεργειακό χάσμα 3,2 και 3,1 eV, αντίστοιχα. Έχει επισημανθεί ότι η ταχύτητα φωτοαποικοδόμησης είναι πολύ πιο γρήγορη σε ανάταξη σε σχέση με το ρουτίλιο [Khataee and Mansoori, 2012],[Loddo et al., 1999], [Bakardjieva et al., 2005]. Αυτός ο ρυθμός της αντίδρασης επηρεάζεται κυρίως από την κρυσταλλική κατάσταση και τις ιδιότητες υφής (textural properties), όπως το εμβαδόν επιφανείας και το μέγεθος των σωματιδίων. Ωστόσο, αυτοί οι παράγοντες έρχονται συχνά σε σύγκρουση, δεδομένου ότι υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας επιτυγχάνεται γενικά μέσω μιας θερμικής κατεργασίας υψηλής θερμοκρασίας που οδηγεί σε μείωση του εμβαδού επιφανείας. Έτσι, βέλτιστες συνθήκες για τη σύνθεση  $\text{NS} - \text{TiO}_2$  έχουν προκύψει από τα υλικά υψηλής φωτοδραστικότητας.

Δεδομένου ότι οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις γενικά έχουν μελετηθεί σε υδατικά αιωρήματα (aqueous suspensions), προβλήματα προκύπτουν από το σχηματισμό σκληρών συσσωματωμάτων (agglomerates) μέσω της διάχυσης των αντιδρώντων και προϊόντων καθώς και της απορρόφησης του φωτός. Η κρυσταλλική δομή του  $\text{TiO}_2$  επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη φωτοκαταλυτική δράση του. Η άμορφη  $\text{TiO}_2$  σπάνια εμφανίζει φωτοκαταλυτική δράση λόγω της παρουσίας μη γεφυρωτικών ατόμων οξυγόνου στον κύριο όγκο του  $\text{TiO}_2$ . Οι ατέλειες στην ατομική διάταξη Ti-O θα μπορούσαν να δράσουν ως κέντρα ανασυνδυασμού των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων-οπών [Khataee and Mansoori, 2012], [Richards, 2006].



Σχήμα 2.5: Παραγωγή ενεργών φωτοκαταλυτικών ειδών στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ . Υιοθετημένο από *Nanostructured Materials, Titanium Dioxide. Properties, Preparation and Applications* (σ. 10), by A. Khataee, G A. Mansoori, 2012, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.. Copyright 2012 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd..

Η φωτοκαταλυτική απόδοση του  $\text{TiO}_2$  δεν εξαρτάται μόνο από τη χύδην ή φαινόμενη δομή της ενεργειακής του ζώνης (bulk energy band structure) αλλά, σε μεγάλο βαθμό, από τις επιφανειακές ιδιότητές του. Η υψηλή φωτοκαταλυτική του δράση μπορεί να ληφθεί με τη χρήση του φωτοκαταλύτη

με μεγάλο εμβαδόν επιφανείας ανά μάζα. Η αποσύνθεση του μπλε του μεθυλενίου (methylene blue) πάνω σε φωτοκαταλυτικές ταινίες (photocatalyst films)  $\text{TiO}_2$  υποδεικνύει ότι η φωτοκαταλυτική δράση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την έκταση της επιφανείας της μεμβράνης του φωτοκαταλύτη. Αυτά τα φιλμ μπορούν να έχουν την κρυσταλλική δομή της ανατάσης με διαφορετικό πάχος και εμβαδόν επιφανείας. Τα φιλμ παρασκευάζονται μέσω της τεχνικής χημικής εναπόθεσης χαμηλής πίεσης μέταλλο-οργανικών ατμών ή Low Pressure Metal Organic Chemical Vapor Deposition (LPMOCVD) [Jung et al., 2005].

Ο τύπος και η πυκνότητα των επιφανειακών καταστάσεων του NS –  $\text{TiO}_2$  επηρεάζονται από τη μέθοδο σύνθεσης (synthesis process). Για παράδειγμα, μια ήπια μηχανική κατεργασία της σκόνης του NS –  $\text{TiO}_2$  βρέθηκε πως μειώνει την φωτοκαταλυτική του δράση στην αναγωγή του Cr (VI) [Reddy et al., 2004]. Από την άλλη, η κατεργασία του NS –  $\text{TiO}_2$  είτε σε πλάσμα  $\text{H}_2$  ή σε πλάσμα  $\text{N}_2$  βρέθηκε ότι ενισχύει τη δραστηριότητά του εντός του εύρους του ορατού φωτός για ορισμένες αντιδράσεις [Nakamura et al., 2000]. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των συνθηκών κατεργασίας και της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας του NS –  $\text{TiO}_2$  παραμένει σε μεγάλο βαθμό ένα state-of-the-art και είναι πέραν πρόβλεψης σε αυτό το σημείο. Το  $\text{TiO}_2$  τυπικά ασβεστοποιείται (ή (δια)πυρώνεται, calcined) ή κρυσταλλώνεται σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες όπως είναι ο αέρας και το οξυγόνο. Οι επιδράσεις των αδρανών ατμόσφαιρων όπως του  $\text{N}_2$ , του Ar και του κενού ( $5 \times 10^3$  torr), έχουν αγνοηθεί. Η ατμόσφαιρα πύρωσης έχει βρεθεί πως έχει σημαντικές επιπτώσεις στην φωτοκαταλυτική δράση του  $\text{TiO}_2$  [Wu et al., 2004]. Πύρωση σε υδρογόνο ή σε κενό έχει σαν αποτέλεσμα την υψηλή πυκνότητα των ελαττωμάτων και χαμηλή επιφανειακή κάλυψη από υδροξύλια με αποτέλεσμα χαμηλή φωτοκαταλυτική δραστηριότητα. Σε αντίθεση η πύρωση σε Ar, ενισχύει τη διέγερση ορατού φωτός και την υψηλή επιφανειακή κάλυψη από υδροξύλια οδηγώντας σε υψηλότερη φωτοκαταλυτική δραστηριότητα του  $\text{TiO}_2$  [Wu et al., 2004].

Το NS –  $\text{TiO}_2$  χρησιμοποιείται με επιτυχία για την φωτοκαταλυτική αποκατάσταση μιας ποικιλίας οργανικών ρύπων όπως οι υδρογονάνθρακες (hydrocarbons) και οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες (chlorinated hydrocarbons) (π.χ. το  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ , οι φαινόλες (phenols), οι χλωριωμένες φαινόλες (chlorinated phenols), τα τασιενεργά (surfactants), τα φυτοφάρμακα (pesticides), οι χρωστικές (dyes)), καθώς και για την αναγωγική απομάκρυνση βαρέων μετάλλων όπως τα  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$  και  $\text{Cr}^{3+}$  από υδατικά διαλύματα. Το NS –  $\text{TiO}_2$  έχει υπάρξει επίσης αποτελεσματικό στην καταστροφή βιολογικών οργανισμών όπως βακτηρίων, ιών και μυκήτων (molds) [Hoffmann et al., 1995], [Wang et al., 2006], [Zheng et al., 2000], [Daneshvar et al., 2006], [Tennakone and Wijayantha, 1998], [Alinsafi et al., 2007], [Keller et al., 2005].

## 2.3 Μέθοδοι παραγωγής

### 2.3.1 Γενικές μέθοδοι παραγωγής

Στο πλαίσιο της ταχείας ανάπτυξης των νανοεπιστημών και της νανοτεχνολογίας, η περιοχή των νανοδομημένων υλικών, όπως το NS – TiO<sub>2</sub> και τα νανο-τιτανικά (nano-titanates) απαιτεί περισσότερη ακαδημαϊκή και βιομηχανική έρευνα και μελέτες ανάπτυξης. Οι μέθοδοι σύνθεσης είναι ένα σημαντικό προαπαιτούμενο προς επίτευξη σε αυτόν τον ταχέως αναπτυσσόμενο τομέα [Thompson and Yates, 2006], [Mansoori et al., 2007].

Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι για να παραχθεί NS – TiO<sub>2</sub> και νανο-τιτανικά (nano-titanates), μεταξύ αυτών περιλαμβάνονται:

1. Υδροθερμική μέθοδος (Hydrothermal method) [Mori et al., 2008], [Li et al., 2005]
2. Τεχνική Sol-Gel (Sol-Gel technique) [Kao et al., 2007], [Amin et al., 2009]
3. Τεχνική χημικής εναπόθεσης ατμών ή Chemical Vapor Deposition (CVD) [Zhang et al., 2005], [Yoshitake et al., 2002], [Byun et al., 2000]
4. Τεχνική φυσικής εναπόθεσης ατμών ή Physical Vapor Deposition (PVD) [Giolli et al., 2007], [Chiu et al., 2007]
5. Διαλυτοθερμική μέθοδος (Solvothermal method) [Kang, 2005], [Wahi et al., 2006]
6. Ηλεκτροχημικές προσεγγίσεις (π.χ. ανοδίωση (anodizing) Ti) (Electrochemical approaches) [Sankapal et al., 2006], [Prakasam et al., 2007], [De Tacconi et al., 2006]
7. Κάυση διαλύματος (Solution combustion) [Nagaveni et al., 2004], [Sivalingam et al., 2004], [Sivalingam and Madras, 2004]
8. Τεχνική μικρογαλακτώματος (Microemulsion technique) [Mishra, 2008], [Lee et al., 2005b]
9. Μέθοδος μικκυλίων (Micelle method) [Priyanto et al., 2001]
10. Μέθοδος αντίστροφων μικκυλίων (Inverse micelle method) [Sui et al., 2004]
11. Κάυση φλόγας-Χημική διεργασία συμπύκνωσης ατμών (Combustion flame-chemical vapor condensation process) [Kim et al., 1999], [Glumac et al., 1998]
12. Ηχοχημικές αντιδράσεις (Sonochemical reactions) [Guo et al., 2003]
13. Εξάτμιση πλάσματος (Plasma evaporation) [Miyata et al., 2006], [Huang and Yao, 2005], [Huang and Yao, 2004]

Μεταξύ αυτών των διαδικασιών κατασκευής, η πιο επιτυχημένη είναι η τεχνική sol-gel και η υδροθερμική μέθοδος. Το πλεονέκτημα αυτών των μεθόδων εξαρτάται από την ικανότητά τους να ελέγχουν την μορφολογία, το μέγεθος των σωματιδίων και την κρυσταλλικότητα των προϊόντων [Mori et al., 2008], [Li et al., 2005], [Kao et al., 2007], [Amin et al., 2009].

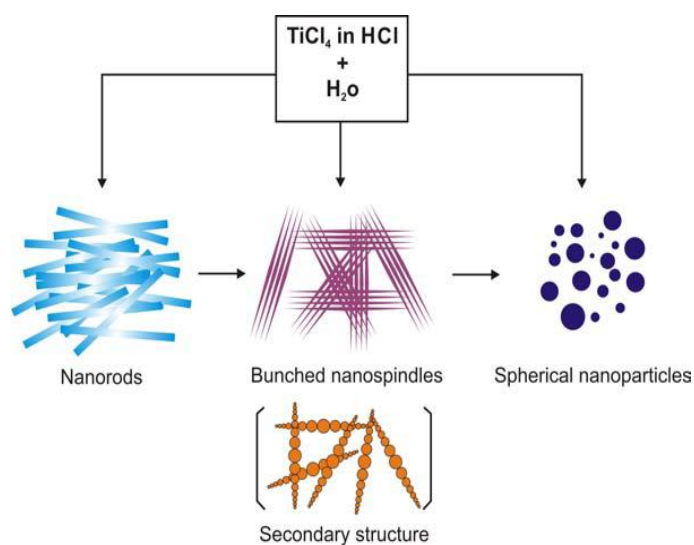
### 2.3.2 Υδροθερμική μέθοδος παραγωγής ή (Hydrothermal method)

Αυτή είναι μια αποτελεσματική και οικονομική μέθοδος για την απόκτηση νανοκρυσταλλικών ανόργανων υλικών [Mansoori et al., 2007], [Knauth and Schoonman, 2006]. Η υδροθερμική μέθοδος παραγωγής ή υδροθερμική επεξεργασία χρησιμοποιεί την διαλυτότητα στο νερό σχεδόν όλων των ανόργανων ουσιών σε αυξημένες θερμοκρασίες και πιέσεις για να προκληθεί κρυστάλλωση του διαλυμένου υλικού από το υγρό. Όπως υπονοείται από το όνομα αυτής της μεθόδου, το νερό σε υψηλές θερμοκρασίες διαδραματίζει έναν ουσιαστικό ρόλο στον πρόδρομο μετασχηματισμό του υλικού επειδή η τάση ατμών (vapor pressure) του αντιδραστήρα είναι πολύ υψηλότερη και η δομή του νερού σε υψηλές θερμοκρασίες είναι διαφορετική από εκείνη σε θερμοκρασία δωματίου. Οι ιδιότητες των αντιδρώντων, συμπεριλαμβανομένης της διαλυτότητάς τους στο νερό και της ειδικής αντιδραστικότητάς τους, αλλάζουν επίσης σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτά τα χαρακτηριστικά παρέχουν μεγαλύτερη ευελιξία για τον έλεγχο της ποιότητας των νανοδομημένων υλικών, γεγονός το οποίο δεν είναι δυνατόν σε χαμηλές θερμοκρασίες. Κατά τη διάρκεια της παραγωγής των νανοκρυστάλλων, παράμετροι, όπως η πίεση του νερού, η θερμοκρασία, ο χρόνος επεξεργασίας και το αντίστοιχο σύστημα προδρόμου-προϊόντος μπορεί να ρυθμιστεί για να διατηρηθεί ένας υψηλός ρυθμός πυρηνοποίησης (nucleation rate) και μια κατάλληλη κατανομή μεγέθους (size distribution) [Knauth and Schoonman, 2006], [Wang, 2007], [Kim and Kwak, 2007].

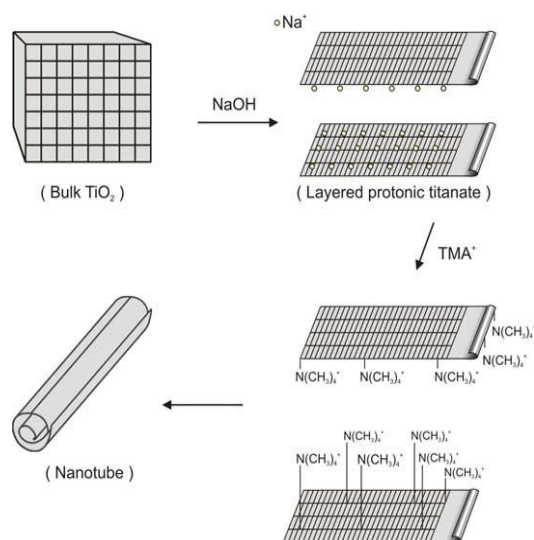
Η υδροθερμική μέθοδος παραγωγής ή υδροθερμική επεξεργασία είναι μία από τις σημαντικές τεχνικές για την παρασκευή σωματιδίων επιθυμητού μεγέθους, σχήματος, ομοιογένειας στη σύνθεση και υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας σε μια σχετικά χαμηλή θερμοκρασία επεξεργασίας. Τα σημαντικά χαρακτηριστικά της μεθόδου αυτής είναι ότι ευνοεί την ελάττωση της συσσωμάτωσης μεταξύ των σωματιδίων, την παραγωγή κατανομών μεγέθους σωματιδίων με "στενό εύρος διαμέτρων"-το οποίο οδηγεί με τη σειρά του στην παραγωγή μονοδιάσπαρτων σωματιδίων (monodispersed particles), την ομοιογένεια της παραγόμενης φάσης, καθώς και την ελεγχόμενη μορφολογία των σωματιδίων. Η μέθοδος παρέχει επίσης ομοιόμορφη σύνθεση (uniform composition), υψηλή καθαρότητα του προϊόντος και τον έλεγχο του σχήματος και του μεγέθους των σωματιδίων [Kolen'ko et al., 2004],[Jiang et al., 2006],[Chae et al., 2003].

Η παραγωγή του NS – TiO<sub>2</sub> με την υδροθερμική μέθοδο διεξάγεται συνήθως σε μικρούς κλίβανους αποστείρωσης ή αυτόκαυστα (autoclaves) τύπου Morey [Kolen'ko et al., 2004],[Jiang et al., 2006],[Chae et al., 2003], οι οποίοι είναι επενδυμένοι με teflon®. Οι συνθήκες λειτουργίας που επιλέγονται για την παραγωγή σωματιδίων NS – TiO<sub>2</sub> είναι μία θερμοκρασία μικρότερη από, ή ίση με 200°C και μια τιμή πίεσης μικρότερη από 100 bars. Τέτοιες συνθήκες πίεσης-θερμοκρασίας απαιτούν μόνο τη χρήση των

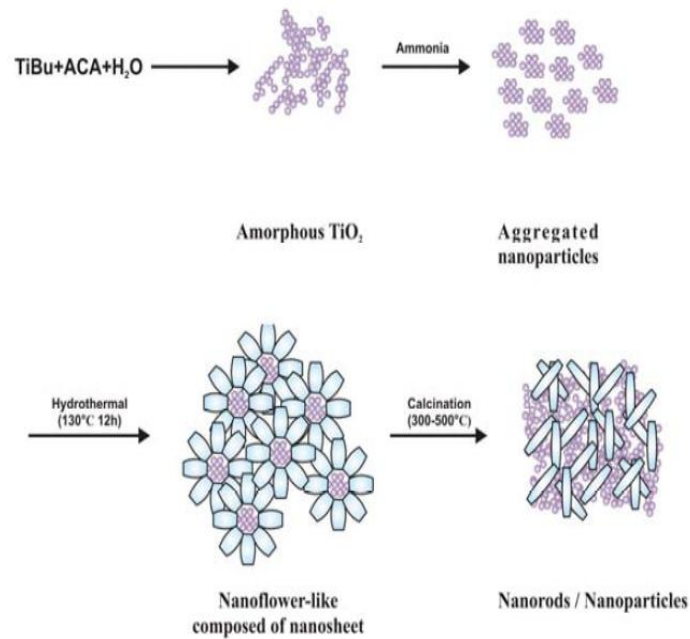
αυτόκαυστων απλού σχεδιασμού.



Σχήμα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση νανοκρυστάλλων τιτάνιας καθαρής φάσης ρουτιλίου που καταδεικνύει την εξάρτηση των μορφολογικών μεταμορφώσεων με το χρόνο και τη θερμοκρασία επεξεργασίας κάτω από ελεγχόμενη υδροθερμική σύνθεση. Υιοθετημένο από *Nanostructured Materials, Titanium Dioxide. Properties, Preparation and Applications* (σ. 23), by A. Khataee, G A. Mansoori, 2012, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.. Copyright 2012 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd..



Σχήμα 2.7: Σχήμα που απεικονίζει την διαδικασία σχηματισμού νανοσωλήνων υπό την παρουσία κατιόντων τετραμεθυλαμμωνίου ( $\text{TMA}^+$ ) σε αλκαλική βάση με την υδροθερμική μέθοδο παραγωγής. Υιοθετημένο από *Nanostructured Materials, Titanium Dioxide. Properties, Preparation and Applications* (σ. 26), by A. Khataee, G A. Mansoori, 2012, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.. Copyright 2012 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd..



Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση του διαγράμματος ανάπτυξης των νανοσιτβάδων (nanosheets) και νανοράβδων (nanorods) νανοσωματιδίων του TiO<sub>2</sub>. Υιοθετημένο από *Nanostructured Materials, Titanium Dioxide. Properties, Preparation and Applications* (σ. 28), by A. Khataee, G A. Mansoori, 2012, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.. Copyright 2012 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd..

### 2.3.3 Μέθοδος παραγωγής Sol–Gel (Sol-Gel Technique)

Αυτή η μέθοδος έχει σχετικά μακρά ιστορία. Ξεκίνησε με την επεξεργασία υλικών οξειδίων (oxide materials), συμπεριλαμβανομένων του γυαλιού και των κεραμικών, περίπου πριν από 30 χρόνια [Hench and West, 1990]. Από τότε, η τεχνολογία αυτή έχει χρησιμοποιηθεί όχι μόνο στο πλαίσιο προετοιμασίας οξειδίων, αλλά και κατά την προετοιμασία υλικών που δεν είναι οξείδια (non-oxide materials), όπως τα νιτρίδια (nitrides), τα καρβίδια (carbides), τα φθοριούχα (fluorides) και τα σουλφίδια (sulfides) καθώς και τα γυαλιά οξυνιτρίδιου (oxynitride) και οξυκαρβιδίου (oxycarbide). Η επεξεργασία των οργανικών-ανόργανων υλικών αποτελεί έναν πολύ ενεργό τομέα έρευνας. Αυτό έχει ακόμη επεκταθεί στον τομέα της βιοτεχνολογίας όπου εφαρμόζεται στην έρευνα της ενθυλάκωσης (encapsulation) ενζύμων, αντισωμάτων και βακτηρίων. Αυτή η τεχνολογία είναι ένα ευέλικτο εργαλείο που καθιστά δυνατή την παραγωγή μιας ευρείας ποικιλίας νανοδομών μεταλλικών οξειδίων (metal oxide nanostructures) με καινοφανείς ιδιότητες [Hench and West, 1990], [Hench et al., 1986].

Τρεις είναι οι προσεγγίσεις που επιστρατεύονται για τη δημιουργία sol-gel μονολιθών:

1. Πηκτωματοποίηση (gelation) ενός διαλύματος κολλοειδών σποκών
2. Υδρόλυση (hydrolysis) και πολυσυμπύκνωση (polycondensation) προδρόμων αλκοξειδίου ή νιτρικών ακολουθούμενη από υπερκρίσιμη ξήρανση των πηκτωμάτων

3. Υδρόλυση και πολυσυμπύκνωση προδρόμων αλκοξειδίου που ακολουθείται από γήρανση (aging) και ξήρανση στην ατμόσφαιρα του περιβάλλοντος

Τα κολλοειδή διαλύματα (sols) αποτελούν διασπορές (dispersions) κολλοειδών σωματιδίων (colloidal particles) σε ένα υγρό. Τα κολλοειδή (colloids) είναι στερεά σωματίδια με διαμέτρους 1-100 nm. Μια γέλη (gel) είναι ένα διασυνδεδεμένο, άκαμπτο δίκτυο με πόρους της τάξης υπομικρομέτρου και πολυμερικές αλυσίδες (polymeric chains) των οποίων το μέσο μήκος είναι μεγαλύτερο από ένα μικρόμετρο. Ο όρος «γέλη» περιλαμβάνει μια ποικιλία συνδυασμών ουσιών που μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες:

1. Καλά οργανωμένες, φολιδωτές (πεταλοειδείς) δομές (lamellar structures)
2. Εντελώς διαταραγμένα, ομοιοπολικά πολυμερικά δίκτυα (covalent polymeric networks)
3. Κυρίως διαταραγμένα, πολυμερή δίκτυα που έχουν σχηματιστεί μέσω φυσικής συσσωμάτωσης (polymer networks formed through physical aggregation)
4. Ιδίως διαταραγμένες, δομές [Burda et al., 2005], [Hench and West, 1990].

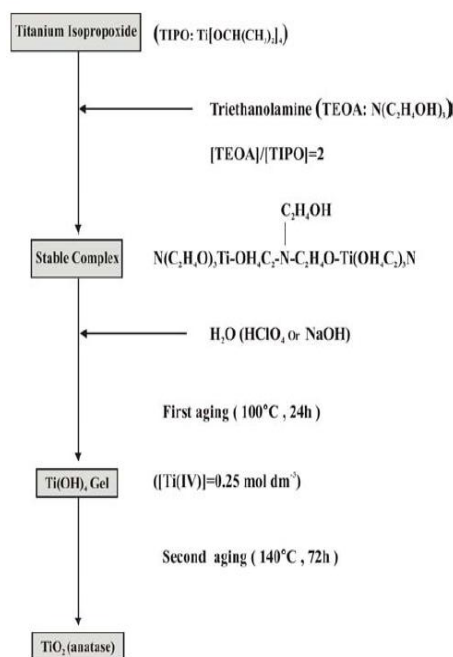
Πρόσφατα, οι διεργασίες sol-gel αποτέλεσαν μια τεχνική για την παρασκευή του NS – TiO<sub>2</sub>. Έχει αποδειχθεί ότι μέσω διεργασιών sol-gel, οι φυσικοχημικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες του TiO<sub>2</sub> μπορούν να τροποποιηθούν για να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητά του. Μάλιστα, οι διεργασίες sol-gel παρέχουν ένα απλό και εύκολο μέσο σύνθεσης νανοσωματιδίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό ατμοσφαιρική πίεση και αυτή η τεχνική δεν απαιτεί περίπλοκη πειραματική διάταξη (set-up).

Δεδομένου ότι αυτή η μέθοδος είναι μια διαδικασία διάλυσης, έχει όλα τα πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνικές παρασκευής όσον αφορά την καθαρότητα, την ομοιογένεια, τον έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων, την ευστοχία και την ευελιξία στην εισαγωγή ενισχυτικών (dopants) σε μεγάλες συγκεντρώσεις, τον στοιχειομετρικό έλεγχο, καθώς και την ευκολία ελέγχου της επεξεργασίας και της σύνθεσης. Μέσω της διεργασίας sol-gel, η ανάπτυξη κολλοειδών του TiO<sub>2</sub> σε εύρος νανομέτρων μπορεί να ελεγχθεί αποτελεσματικά με την υδρόλυση και τη συμπύκνωση των αλκοξειδίων τιτανίου σε ένα υδατικό μέσο [Hung et al., 2007], [Flory, 1953], [Xiao et al., 2007], [Choi et al., 2006], [Venkatachalam et al., 2007], [Lee et al., 2005a]. Ένα μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι στις περισσότερες περιπτώσεις το πρότυπο υλικό χαράσσεται και χρειάζεται να καταστραφεί μετά τη σύνθεση, οδηγώντας σε αύξηση του κόστους των απαιτούμενων υλικών [Bavykin et al., 2006], [Li et al., 2007].

Η παρασκευή του NS – TiO<sub>2</sub> με την μέθοδο sol-gel συνήθως περιλαμβάνει την ελεγχόμενη sol-gel υδρόλυση των διαλυμάτων των ενώσεων που περιέχουν τιτάνιο, υπό την παρουσία παραγόντων υποστήριξης (templating agents), η οποία ακολουθείται από τον πολυμερισμό του TiO<sub>2</sub> σε αυτοσυντασσόμενα πρότυπα μόρια ή από την εναπόθεση του TiO<sub>2</sub> πάνω στην επιφάνεια των πρότυπων συσσωματωμάτων. Το ακόλουθο στάδιο συνίσταται στην εκλεκτική απομάκρυνση του παράγοντα υφής και τη φρύξη (δια-

πύρωση) του δείγματος. Πρότυπες συνθέσεις του NS – TiO<sub>2</sub> μπορούν να διαχωριστούν σε διάφορες ομάδες ανάλογα με το είδος των πρότυπων μορίων που χρησιμοποιούνται.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, αυτή η διεργασία συντελείται μέσω ενός βήματος υδρόλυσης, το οποίο έχει καταλυθεί από κάποιο οξύ, ενός προδρόμου του τιτανίου, όπως το αλκοξειδίου του τιτανίου (IV), ακολουθούμενο από συμπύκνωση. Η ανάπτυξη αλυσίδων Ti-O-Ti ευνοείται με χαμηλή περιεκτικότητα νερού, χαμηλούς ρυθμούς υδρόλυσης και περίσσεια αλκοξειδίου του τιτανίου στο μίγμα αντιδράσεως. Τρισδιάστατοι πολυμερικοί σκελετοί με στενό στοίβαγμα (packing) είναι το αποτέλεσμα της ανάπτυξης των αλυσίδων Ti-O-Ti. Ο σχηματισμός του Ti(OH)<sub>4</sub> ευνοείται με υψηλούς ρυθμούς υδρόλυσης για μια μέτρια ποσότητα νερού. Η παρουσία μιας μεγάλης ποσότητας Ti-OH και η ανεπαρκής ανάπτυξη των τρισδιάστατων πολυμερικών σκελετών οδηγεί σε χαλαρά στοιβαγμένα πρωτοταγή σωματίδια. Οι πολυμερικές αλυσίδες Ti-O-Ti αναπτύσσονται παρουσία μεγάλης περίσσειας νερού, ενώ στενά συσκευασμένα πρωτοταγή σωματίδια προκύπτουν μέσω ενός αναπτυγμένου τρισδιάστατου σκελετού πηκτώματος [Chen and Mao, 2007], [Bavykin et al., 2006], [Hung et al., 2007], [Flory, 1953], [Xiao et al., 2007], [Choi et al., 2006].



Σχήμα 2.9: Διάγραμμα ροής για την ελεγχόμενη παρασκευή ως προς το μέγεθος ομοιόμορφων νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> τύπου ανάτασης μέσω της διεργασίας πήγματος-sol (gel-sol process). Υιοθετημένο από *Nanostructured Materials, Titanium Dioxide. Properties, Preparation and Applications* (σ. 37), by A. Khataee, G A. Mansoori, 2012, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.. Copyright 2012 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd..



## 2.4 Χρήσεις στη Βιομηχανία & την έρευνα

NS – TiO<sub>2</sub> υλικά, με διάσταση μικρότερη από 100 nm, έχουν πρόσφατα αναδυθεί. Περιλαμβάνουν νανοσωματίδια σε σχήματα των σφαιριδίων (spheroids), νανοσωλήνες (nanotubes), νανοράβδους (nanorods), νανοσύρματα (nanowires), νανοστιβάδες (nanosheets) και νανοΐνες (nanofibers) [Linsebigler et al., 1995], [Thompson and Yates, 2006], [Macak et al., 2007]. Ο Πίνακας 2.2 συνοψίζει πιθανές εφαρμογές του NS – TiO<sub>2</sub>. Οι μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες όλων αυτών των μορφών του NS – TiO<sub>2</sub>, προσφέρουν σε αυτό το υλικό ένα πολλά υποσχόμενο μέλλον σε πολλές εφαρμογές. Όπως υποδεικνύεται στον Πίνακα 2.2, το TiO<sub>2</sub>, το οποίο είναι η πιο κοινή ένωση του τιτανίου, χρησιμοποιείται συχνά σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων αυτών για αντιβακτηριακούς σκοπούς, για αυτοκαθαριζόμενα επιχρίσματα (self-cleaning coatings), για τη θεραπεία του καρκίνου, για ηλιακά κύτταρα (solar cells) και για τη φωτοκατάλυση.

Ένας αριθμός ανασκοπήσεων και αναφορών έχουν δημοσιευθεί για το TiO<sub>2</sub>, υπό διαφορετικά πρίσματα εξέτασης, συμπεριλαμβανομένων των ιδιοτήτων του, των μεθόδων προετοιμασίας του, καθώς και για την τροποποίηση και τις εφαρμογές του [Pirkanniemi and Sillanpää, 2002], [Khataee et al., 2009], [Roberto Andreozzi et al., 1999], [Kwon et al., 2008], [Konstantinou and Albanis, 2004], [Katz and Willner, 2004], [Chen and Mao, 2007]. Οι Fox και Dulay [Stewart and Fox, 1994] συζήτησαν εν συντομία τα ακαταμάχητα χαρακτηριστικά της ακτινοβολημένης επιφάνειας TiO<sub>2</sub> και παρείχαν μια επισκόπηση των τυπικών φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων που έχουν παρατηρηθεί σε ετερογενή αιωρήματα ημιαγωγών (semiconductors). Επίσης περιέγραψαν πειράματα που βοηθούν στον προσδιορισμό του μηχανισμού τέτοιου είδους φωτοκατάλυσης. Οι Yates et al. [Linsebigler et al., 1995] ανέλυσαν κάποιες από τις λειτουργικές αρχές της ετερογενούς κατάλυσης του TiO<sub>2</sub>. Εξέτασαν επίσης τις διεργασίες ηλεκτρονιακής διέγερσης στο μόριο του TiO<sub>2</sub>. Οι ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προσροφώμενου μορίου και του καταλυτικού υποστρώματος συζητήθηκαν από την άποψη των καταλυμένων ή ευαισθητοποιημένων φωτοαντιδράσεων. Η ίδια ερευνητική ομάδα επίσης πραγματοποίησε μια σύνοψη των θερμοικών και φωτοκαταλυτικών μελετών του TiO<sub>2</sub> με έμφαση στα κοινά χαρακτηριστικά και στις θεμελιώδεις αρχές των φωτοκαταλυτικών διεργασιών που βασίζονται στο TiO<sub>2</sub>. Σε ένα πρόσφατο άρθρο ανασκόπησης, οι Yates and Thompson συζήτησαν την επιφανειακή επιστήμη της φωτοενεργοποίησης (photoactivation) του TiO<sub>2</sub> ως μια νέα φωτοχημική διεργασία [Thompson and Yates, 2006]. Hoffmann et al. [Hoffmann et al., 1995] διατύπωσαν μια περιεκτική αναθεώρηση των περιβαλλοντικών εφαρμογών της φωτοκατάλυσης ημιαγωγών. Ο Hoffmann και οι συνεργάτες του παρείχαν μια επισκόπηση για μερικές από τις βασικές αρχές που διέπουν την φωτοκατάλυση ημιαγωγών και ανασκόπησαν τη βιβλιογραφία από την άποψη των πιθανών εφαρμογών του TiO<sub>2</sub> στην τεχνολογία ελέγχου του περιβάλλοντος. Οι Fujishima et al. ανέπτυξαν δύο άρθρα ανασκόπησης σχετικά με τη φωτοκατάλυση, την υδροφιλικότητα (hydrophilicity) [Fujishima et al., 2000] και την εμπορευματοποίηση προϊόντων που βασίζονται στο TiO<sub>2</sub>, τα οποία αναδεικνύουν διάφορα σημεία για τη μελλοντική ανάπτυξη της φωτοκατάλυσης του TiO<sub>2</sub> [Fujishima and Zhang, 2006]. Ο Blake παρήγαγε μια περιεκτική βιβλιογραφική βάση της

Πίνακας 2.2: Οι πιθανές εφαρμογές του νανοδομημένου NS – TiO<sub>2</sub>. [Khataee and Mansoori, 2012].

Εφαρμογή	Παράδειγμα εφαρμογής
Φωτοβολταϊκά κελιά (Photovoltaic cells)	Ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με βαφή (Dye-sensitized solar cells)
Παραγωγή υδρογόνου (Hydrogen production)	Φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού, Παραγωγή υδρογόνου από φυσικό θαλασσινό νερό, Ξεχωριστή έκλυση H <sub>2</sub> και O <sub>2</sub> από νερό κάτω από την επίδραση ακτινοβολήσης με ορατό φως
Αποθήκευση υδρογόνου (Hydrogen storage)	Αναστρέψιμη αποθήκευση H <sub>2</sub> σε συστοιχίες νανοσωλήνων TiO <sub>2</sub>
Αισθητήρες (Sensors)	Αισθητήρες υγρασίας, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , VOC, αμμωνίας, οξυγόνου και υδρογόνου, Παρακολούθηση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD), Αισθητήρας προσδιορισμού καπναερίων σε κινητήρα ανάφλεξης με σπινθήρα
Μπαταρίες (Batteries)	Μπαταρία ιόντων λιθίου, Σύνθετο πολυανιλίνης/TiO <sub>2</sub> σε επαναφορτιζόμενη μπαταρία
Καρκίνος (πρόληψη και θεραπεία) (Cancer, prevention and treatment)	Ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκου, Reservoir με τεμοζολομίδη (TMZ), Φωτοκαταλυτική θεραπεία των καρκινικών κυττάρων
Αντιβακτηριακή και αυτοκαθαριζόμενη δραστηριότητα (Antibacterial and self-cleaning activity)	Υλικά για κατοικίες και κτίρια γραφείων, την οδική κατασκευή, τα οχήματα, τα νοσοκομεία, τον καθαρισμό του αέρα και αυτοκαθαριζόμενο γυαλί
Ηλεκτροκατάλυση (Electrocatalysis)	Ηλεκτροκατάλυση μεθανόλης, Ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση του νιτρικού οξειδίου σε νανοςύνθετα TiO <sub>2</sub> -Au, Ηλεκτροχημική κατεργασία λυμάτων

δουλειάς που έχει δημοσιευθεί σχετικά με την ετερογενή φωτοκαταλυτική απομάκρυνση οργανικών ή ανόργανων ενώσεων στον αέρα και το νερό [Blake, 1994]. Σε ένα άλλο άρθρο ανασκόπησης, οι Walsh et al. [Bavykin et al., 2006] περιέγραψαν τις μεθόδους παραγωγής, τις πιθανές κρυσταλλικές δομές και τους μηχανισμούς σχηματισμού του TiO<sub>2</sub> και τιτανικών νανοσωλήνων, δηλαδή νανοσωλήνων κατασκευασμένων από TiO<sub>2</sub> (titanates nanotubes). Οι Grimes et al. [Mor et al., 2006] ανασκόπησαν την κατασκευή, τις ιδιότητες και τις εφαρμογές συστοιχίων νανοσωλήνων TiO<sub>2</sub> στην ηλιακή ενέργεια, οι οποίες ήταν ιδιαίτερα κατασκευασμένες με τη μέθοδο ανοδικής οξείδωσης του τιτανίου σε ηλεκτρολύτες με βάση το φθόριο. Ο Diebold [Diebold, 2003] συνέταξε μια επισκόπηση σχετικά με την επιστήμη της επιφάνειας του TiO<sub>2</sub> με μια σύντομη συζήτηση για τη φαινόμενη δομή του (bulk structure) και τα φαινόμενα ελαττώματά του (bulk defects). Στην ίδια δουλειά συζητήθηκε η ανάπτυξη διαφόρων μετάλλων, καθώς και οξειδίων των μετάλλων στην επιφάνεια του TiO<sub>2</sub>. Επιπλέον, συνοψίστηκε η πρόσφατη πρόοδος στην κατανόηση της επιφανειακής δομής των μετάλλων στην κατάσταση ισχυρής-μεταλλικής υποστηρικτικής αλληλεπίδρασης.

## Κεφάλαιο 3

# Προσρόφηση

### 3.1 Εισαγωγή

Η ρόφηση αποτελεί το φαινόμενο κατά το οποίο ρύποι σε μορφή ιόντων, μορίων μιας υδατοδιαλυτής χημικής ουσίας ή αιωρούμενων σωματιδίων στο νερό, όπως ιοί, βακτήρια, συγκεντρώνονται πάνω στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό στερεών ή στερεών σκελετών [Χρυσικόπουλος Κ., 2013]. Στη βιομηχανία τον στερεό σκελετό συνιστά το πληρωτικό υλικό των φίλτρων διήθησης και είναι ειδικά σχεδιασμένο και κατασκευασμένο, ενώ επιλέγεται σύμφωνα με τις ανάγκες της επεξεργασίας και μπορεί να αποτελεί ενδεικτικά άμμο, της οποίας οι διαθέσιμες κοκκομετρίες ποικίλλουν, κοκκώδη ενεργό άνθρακα, Granular Activated Carbon (GAC), ενεργό άνθρακα σε σκόνη, Powdered Activated Carbon (PAC), ή άλλα εδαφικά ή μη υλικά. Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα (adsorptive media) κατηγοριοποιούνται σε άμορφα, όπως ο Ενεργός ή Ενεργοποιημένος Άνθρακας (EA) ή Activated Carbon (AC), η ενεργοποιημένη αλουμίνα ή ο ενεργοποιημένος βωξίτης, το silica gel, και κρυσταλλικά, όπως τα μοριακά κόσκινα (molecular sieves) και τα συνθετικά πολυμερή (synthetic polymers) [Ανδρίτσος Ν., 2015]. Το περιβάλλον διαθέτει τα δικά του ποικιλόμορφα φυσικά φίλτρα, τα οποία συνιστώνται από τα κατά τόπους εδαφικά στρώματα και τους γεωλογικούς σχηματισμούς.

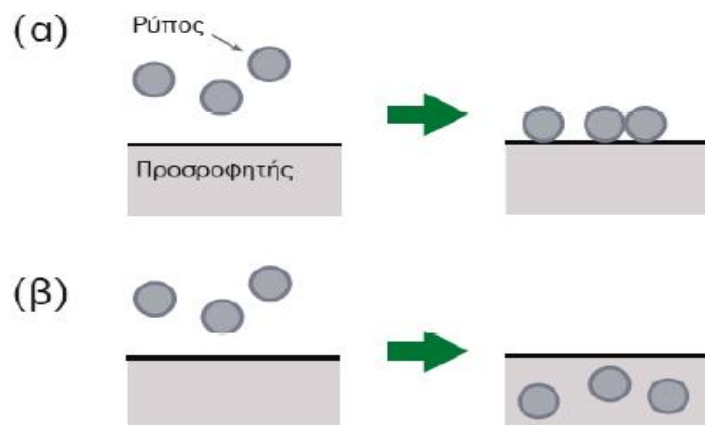
Πέρα από την βιομηχανία η ρόφηση απασχολεί και διάφορους τομείς της ερευνητικής δραστηριότητας, καθώς αποτελεί τον κύριο μηχανισμό ρύπανσης και μόλυνσης εδαφικών στρωμάτων, ενώ παράλληλα συχνά αποτελεί την πιο συμφέρουσα λύση για την απορρύπανση υδάτινων φορέων και λυμάτων, με στόχο την βελτίωση της ποιότητάς τους. Ένας ακόμη λόγος για την μελέτη της ρόφησης έχει ανακύψει από το ενδιαφέρον για την κατανόηση των μηχανισμών με τους οποίους μια νέα γενιά υλικών με καινοφανείς ιδιότητες που χρησιμοποιούνται ευρέως από τη βιομηχανία, τα νανοσωματίδια, προσροφώνται στους εδαφικούς σχηματισμούς.

Η ρόφηση (sorption) διακρίνεται σε δύο διακριτά είδη, τα οποία τείνουν να συγχέονται, την προσρόφηση και την απορρόφηση. Προσρόφηση (adsorption) ονομάζεται η φυσική ή χημική διαδικασία κατά

την οποία μια διαλυμένη στο νερό ουσία ή ένα αιωρούμενο σωματίδιο προσκολλάται (adheres) στην επιφάνεια ενός στερεού υποστρώματος, το οποίο ονομάζεται προσροφητικό μέσο (adsorbent medium) ή προσροφητής (adsorbent) [Χρυσικόπουλος Κ., 2014]. Το είδος προς προσρόφηση, δηλαδή η διαλυμένη ουσία ή το αιωρούμενο σωματίδιο, είναι το προσροφήσιμο υλικό (adsorptive material). Αντίθετα, το προσροφημένο υλικό, δηλαδή το υλικό που έχει ήδη προσροφηθεί, είναι το προσρόφημα (adsorbate) [Ανδρίτσος Ν., 2015].

Η λέξη «απορρόφηση» επινοήθηκε το 1881 από τον Γερμανό φυσικό Heinrich Kayser (1853-1940). Απορρόφηση (absorption) ονομάζεται η φυσική ή χημική διαδικασία κατά την οποία μια διαλυμένη στο νερό ουσία ή ένα αιωρούμενο σωματίδιο, δηλαδή το απορροφήσιμο υλικό (adsorptive material), διαπερνά την επιφάνεια ενός στερεού και εισέρχεται στο εσωτερικό του, δηλαδή εντός του απορροφητικού μέσου (adsorbent medium) ή απορροφητή (adsorbent) [Χρυσικόπουλος Κ., 2014]. Το απορροφημένο υλικό, δηλαδή το υλικό που έχει ήδη απορροφηθεί, είναι το απορρόφημα (absorbate), ενώ το είδος προς απορρόφηση είναι το απορροφήσιμο υλικό (adsorptive material) [Ανδρίτσος Ν., 2015]. Έτσι, η απορρόφηση δεν αποτελεί επιφανειακή διεργασία [Διαμαντόπουλος Ε., 2017].

Κατά συνέπεια ένα ροφητής (sorbent) μπορεί να είναι είτε προσροφητής ή απορροφητής και ένα ρόφημα (sorbate) είτε προσρόφημα ή απορρόφημα. Το ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 3.1) απεικονίζει τις διεργασίες της προσρόφησης και απορρόφησης [Χρυσικόπουλος Κ., 2014]. Αξίζει να σημειωθεί πως προσρόφηση πραγματοποιείται τόσο στην διεπιφάνεια ενός στερεού σκελετού με ένα υγρό μέσο όσο και στο εσωτερικό των πόρων του [Ανδρίτσος Ν., 2015]. Παρόλα αυτά δεν θα πρέπει να συγχέεται με την απορρόφηση, η οποία πραγματοποιείται κυρίως σε υγρά μέσα, και αποτελεί την διαλυτοποίηση μορίων, συνήθως αέριων, μέσα στο μέσο συλλογής [Ανδρίτσος Ν., 2015].



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών (α) προσρόφησης και (β) απορρόφησης. Υιοθετημένο από *Φαινόμενα μεταφοράς Ρύπων στο Υπόδαφος. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις* (σ. 121), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επανατυπωμένο με άδεια.

Το θεμελιώδες φυσικό μέγεθος που χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση του φαινομένου της

προσρόφησης είναι η χωρητικότητα προσρόφησης. Η χωρητικότητα προσρόφησης (adsorption capacity) συμβολίζεται γενικά ως  $C^*$  ή  $q$  και εκφράζει την ποσότητα, δηλαδή τη μάζα, του ρύπου ή της χημικής ουσίας που έχει προσροφηθεί από το προσροφητικό μέσο ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου. Πρόκειται λοιπόν για τη συγκέντρωση μάζας του προσροφημένου στη στερεά φάση ρύπου ή της προσροφημένης χημικής ουσίας, η οποία έχει κανονικοποιηθεί με την μάζα του προσροφητικού μέσου. Επομένως οι μονάδες της συγκέντρωσης του προσροφημένου στη στερεά φάση ρύπου είναι  $[M/M, \text{μάζα ουσίας προς μάζα προσροφητή}]$ . Στη βιβλιογραφία το μέγεθος αυτό μπορεί να συναντηθεί και ως adsorption density (πυκνότητα προσρόφησης).

Αξίζει να αναφερθεί πως η συγκέντρωση του προσροφημένου στη στερεά φάση ρύπου κανονικοποιείται με τη μάζα του προσροφητικού μέσου προκειμένου να καταστεί εφικτή η σύγκριση της απόδοσης διαφορετικών προσροφητικών υλικών για ένα δεδομένο ρύπο. Επίσης με αυτόν τον τρόπο καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός της απαιτούμενης ποσότητας προσροφητικού υλικού για την απομάκρυνση μιας δεδομένης ποσότητας ενός ρύπου.

Για μια δεδομένη ουσία υπό τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και αυτές που χαρακτηρίζουν την υδατική φάση (ιονική ισχύς, pH, NOM) η χωρητικότητα του προσροφητή εξαρτάται από [Ανδρίτσος Ν., 2015]:

- την ειδική επιφάνεια του προσροφητή (surface area of adsorbent)
- το μέγεθος και η κατανομή των πόρων του προσροφητή (size and distribution of adsorbent's pores)
- την πολικότητα του προσροφητή (polarity of adsorbent)

Το δεύτερο φυσικό μέγεθος που ορίζεται για τη μελέτη του φαινομένου της προσρόφησης, και είναι σε άμεση συσχέτιση με το πρώτο, είναι η συγκέντρωση μάζας του διαλυμένου ή αιωρούμενου στην υδατική φάση προσροφήσιμου υλικού (concentration of adsorptive material). Συμβολίζεται γενικά ως  $C$  και εκφράζει την ποσότητα, δηλαδή τη μάζα, του ρύπου ή της χημικής ουσίας που παραμένει αιωρούμενη ή διαλυμένη στην υδατική φάση και δεν έχει προσροφηθεί από το προσροφητικό μέσο, ανά μονάδα όγκου της υδατικής φάσης. Έτσι οι μονάδες της συγκέντρωσης του προσροφήσιμου υλικού στην υδατική φάση είναι  $[M/L^3, \text{μάζα ουσίας προς όγκο υδατικής φάσης}]$ . Γίνεται αντιληπτό πως η συγκέντρωση του ρύπου στην υδατική φάση ελαττώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του προσροφημένου στη στερεά φάση ρύπου.

Σε πρακτικές εφαρμογές και σε εργαστηριακό επίπεδο, και όχι σε όλα τα θεωρητικά μαθηματικά μοντέλα που έχουν διατυπωθεί, αν ο προσροφητής (adsorbent) και το προσροφήσιμο υλικό (adsorptive material) έλθουν σε επαφή για αρκετό χρόνο, αποκαθίσταται χημική ισορροπία (chemical equilibrium) μεταξύ της ποσότητας του προσροφήματος (adsorbate) και του προσροφήσιμου υλικού (adsorptive material). Τότε η συγκέντρωση του προσροφημένου στη στερεά φάση ρύπου ή χωρητικότητα της

προσρόφησης καλείται συγκέντρωση του προσροφημένου στη στερεά φάση ρύπου σε ισορροπία (concentration of adsorbate at equilibrium) ή χωρητικότητα της προσρόφησης σε ισορροπία (adsorption capacity at equilibrium) και συμβολίζεται αντίστοιχα  $C_{eq}^*$  ή  $q_{eq}$ . Αντίστοιχα, η συγκέντρωση του προσροφήσιμου υλικού στην υδατική φάση καλείται συγκέντρωση του προσροφήσιμου υλικού στην υδατική φάση σε ισορροπία (concentration of adsorptive material at equilibrium) και συμβολίζεται  $C_{eq}$ .

Στις περιπτώσεις που δεν έχει αποκατασταθεί η ισορροπία του συστήματος και πρόκειται για πειραματικά δεδομένα συνήθως χρησιμοποιούνται κατά αντιστοιχία τα σύμβολα  $C_t^*$  ή  $q_t$  και  $C_t$ . Στο παρόν και εφεξής έχουν επιλεγθεί προς χρήση τα σύμβολα  $C_t^*$ ,  $C_{eq}^*$ ,  $C_t$  και  $C_{eq}$ .

Σε αυτό το σημείο κρίνεται σκόπιμο να παρατεθεί με γενικό τρόπο η μαθηματική σχέση υπολογισμού της συγκέντρωσης της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή της χωρητικότητας της προσρόφησης τη χρονική στιγμή  $t$ .

$$C_t^* = \frac{(C_0 - C_t) V_{aq}}{m_s} \quad (3.1)$$

όπου:

- $C_t^*$ : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης με διαστάσεις [ $M_{ουσίας}/M_{προσροφητικού υλικού}$ ]
- $C_0$ : αρχική συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση με διαστάσεις [ $M_{ουσίας}/L_{υδατικής φάσης}^3$ ]
- $C_t$ : στιγμιαία συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση με διαστάσεις [ $M_{ουσίας}/L_{υδατικής φάσης}^3$  τη χρονική στιγμή  $t$ ]
- $V_{aq}$ : όγκος της υδατικής φάσης του συστήματος με διαστάσεις [ $L_{υδατικής φάσης}^3$ ]
- $m_s$ : μάζα του προσροφητικού υλικού στο σύστημα με διαστάσεις [ $M_{προσροφητικού υλικού}$ ]

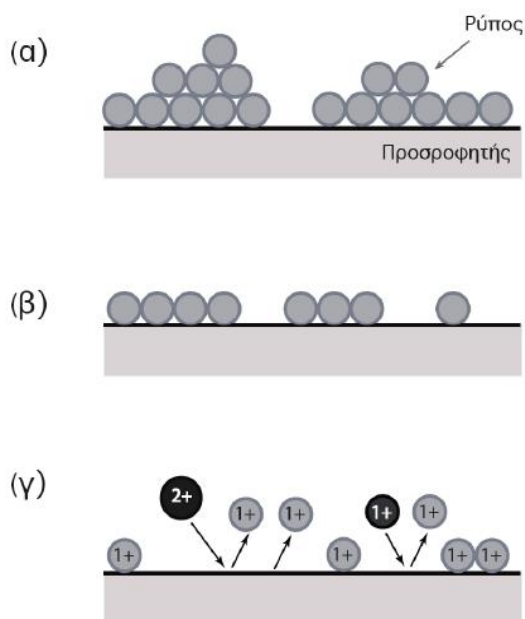
## 3.2 Είδη προσρόφησης

Η προσρόφηση, ανάλογα το μηχανισμό με τον οποίο προκύπτει, κατάτασσεται σε τρία είδη:

- τη φυσική προσρόφηση (physical adsorption) ή προσρόφηση Van der Waals (Van der Waals adsorption)
- τη χημική προσρόφηση (chemical adsorption) ή χημειορόφηση (chemisorption)
- την προσρόφηση εναλλαγής ιόντων (ion exchange adsorption)

### 3.2.1 Φυσική προσρόφηση (Προσρόφηση Van der Waals)

Η φυσική προσρόφηση ή προσρόφηση Van der Waals αποδίδεται στην ανάπτυξη ασθενών, ηλεκτροστατικού τύπου, ελκτικών δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των προσροφημένων ρύπων και της επιφάνειας του προσροφητή. Η προσρόφηση αυτού του είδους επιτρέπει την σχετικά ελεύθερη κίνηση των προσροφώμενων ρύπων, με αποτέλεσμα οι ρύποι να μην παραμένουν σε ένα συγκεκριμένο σημείο στην επιφάνεια του προσροφητή. Επιπρόσθετα στη φυσική προσρόφηση παρατηρείται ο σχηματισμός πολλαπλών στρώσεων ρύπων πάνω στην επιφάνεια του στερεού σκελετού, οι οποίες επικαθύνονται η μια πάνω στην άλλη (Σχήμα 3.2α) [Χρυσικόπουλος Κ., 2014]. Από θερμοδυναμικής άποψης η φυσική προσρόφηση αποτελεί μια μη εξειδικευμένη και πλήρως αναστρέψιμη διαδικασία με θέρμανση ή μείωση της πίεσης, αφού αποτελεί εξώθερμη διεργασία [Ανδρίτσος Ν., 2015]. Μάλιστα όταν η συγκέντρωση των προσροφημένων ρύπων στο νερό ελαττωθεί, τότε αυτοί επιστρέφουν από τη στερεά ξανά στην υδατική φάση. Το φαινόμενο αυτό καλείται εκρόφηση (desorption). Στις περισσότερες περιπτώσεις ο ρυθμός εκρόφησης εξισώνεται με το ρυθμό προσρόφησης και αποκαθίσταται θερμοδυναμική ισορροπία. Με την αποκατάσταση της ισορροπίας το προσροφητικό μέσο θεωρείται εξαντλημένο και η προσρόφηση περαιτέρω ρύπων κρίνεται αδύνατη [Χρυσικόπουλος Κ., 2013].



Σχήμα 3.2: Τρεις κατηγορίες προσρόφησης: (α) φυσική προσρόφηση όπου σχηματίζονται πολλαπλές στρώσεις πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή, (β) χημική προσρόφηση όπου σχηματίζεται μόνο μια στρώση ρύπων, και (γ) εναλλαγή ιόντων όπου διάφορα ιόντα εναλλάσσονται με άλλα του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου. Υιοθετημένο από *Φαινόμενα μεταφοράς Ρύπων στο Υπόδαφο*. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις (σ. 122), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επανατυπωμένο με άδεια.

### 3.2.2 Χημική προσρόφηση (Χημειορόφηση)

Η χημική προσρόφηση ή χημειορόφηση προκύπτει από την ανάπτυξη αρκετά ισχυρών ελκτικών δυνάμεων μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και της επιφάνειας του στερεού προσροφητή, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ των συμβαλλόμενων μερών. Οι χημικοί δεσμοί που σχηματίζονται μπορεί να είναι δεσμοί υδρογόνου ή αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου. Πρόκειται για τη χημικά εξειδικευμένη διεργασία όπου οι προσροφώμενοι ρύποι ή ουσίες δεν μετακινούνται επάνω στην επιφάνεια των στερεών. Οι ρύποι ή ουσίες μπορούν να σχηματίσουν μόνο μια στρώση επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή, με αποτέλεσμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2β, η χημική προσρόφηση να είναι μονοστρωματική. Όταν η επιφάνεια του προσροφητή καλυφθεί πλήρως, τότε το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά. Η χημική προσρόφηση, ως θερμοδυναμικό φαινόμενο, συνήθως δεν είναι αναστρέψιμη, αφού αποτελεί μια ισχυρά εξώθερμη διεργασία, παρά μόνο όταν αυξηθεί η θερμοκρασία της επιφάνειας του προσροφητή. [Χρυσικόπουλος Κ., 2013].

### 3.2.3 Προσρόφηση εναλλαγής ιόντων

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 (Σχήμα 3.2γ). Η εναλλαγή ιόντων βασίζεται σε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις που προκύπτουν λόγω του αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου μεταξύ των ρύπων και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή (συλλέκτη). Τα πολυσθενή ιόντα έλκονται περισσότερο παρά τα μονοσθενή ιόντα από τη στερεά επιφάνεια και οι ελκτικές δυνάμεις είναι μεγαλύτερες για τα μικρότερου μεγέθους ιόντα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι είναι αναμενόμενο για ιόντα τα οποία είναι προσροφημένα σε επιφάνειες στερεών μέσω ασθενών ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων να αντικαθίστανται με ιόντα τα οποία σχηματίζουν μεγαλύτερες ελκτικές δυνάμεις.

Ο μηχανισμός εναλλαγής ιόντων διαφέρει από το μηχανισμό φυσικής προσρόφησης μόνο στο ότι κατά την φυσική προσρόφηση μειώνεται η τιμή των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) ενώ με την εναλλαγή ιόντων δεν παρατηρείται ουσιαστική μετατροπή στην τιμή των TDS λόγω του ότι γίνεται εναλλαγή ιόντων του ρύπου με άλλα ιόντα που ήδη παρευρίσκονταν στην επιφάνεια των στερεών προσροφητών.

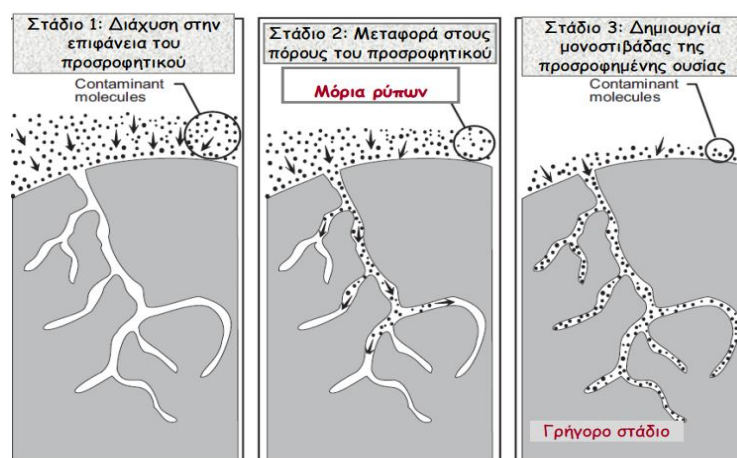
## 3.3 Στάδια μεταφοράς μάζας στην προσρόφηση

Η διεργασία της προσρόφησης συντελείται σε τρία βασικά στάδια. Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιείται διάχυση (diffusion) της ουσίας από την υδατική φάση στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Η επιφάνεια αυτή καλείται και διεπιφάνεια ρευστού-στερεού. Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας της ουσίας λόγω διάχυσης διέπεται από τον νόμο του Fick, επομένως εξαρτάται από την κλίση (βαθμίδα) της συγκέντρωσής της, δηλαδή τη διαφορά συγκέντρωσής της στην υδατική φάση και στη στερεά φάση, δηλαδή στην επιφάνεια του προσροφητή. Επίσης, εξαρτάται και από την τιμή του συντελεστή μεταφοράς μάζας, η



οποία εξαρτάται τόσο από την ουσία όσο και από το μέσο διάχυσης, δηλαδή την υδατική φάση του συστήματος. Στο τέλος του πρώτου σταδίου κάποια μόρια της ουσίας έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του προσροφητή.

Στο πρώτο στάδιο, σε στατικά συστήματα ή σε συστήματα που μπορούν να θεωρηθούν στατικά, κυριαρχεί η διάχυση και ο ρυθμός μεταφοράς μάζας της ουσίας λόγω διάχυσης λαμβάνει μεγάλες τιμές κατά την έναρξη του φαινομένου, οι οποίες ελαττώνονται όσο το φαινόμενο εξελίσσεται, δηλαδή όσο η βαθμίδα συγκέντρωσης της ουσίας ελαττώνεται εξαιτίας της προσρόφησης της στην επιφάνεια του προσροφητή. Ωστόσο σε συστήματα που επικρατεί σχετική κίνηση της υδατικής φάσης, για παράδειγμα λόγω κατείδυσης του λύματος σε μια κλίση αμμόφιλτρου, τότε στο πρώτο στάδιο πέρα από τη διάχυση της ουσίας λαμβάνεται χώρα και συναγωγή (advection) της ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού μεταφοράς μάζας της ουσίας.



Σχήμα 3.3: Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας στην προσρόφηση. Υιοθετημένο από Τεχνολογία Βιομηχανικής Αντιρρύπανσης. 3η Ενότητα, Μέρος 2, Προσρόφηση (adsorption). Πανεπιστημιακές Παρουσιάσεις. (σ. 7), από Ν. Ανδρίτσος, Βόλος: Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας. Copyright από Ν. Ανδρίτσος.

Στο δεύτερο στάδιο, πραγματοποιείται μεταφορά της ουσίας λόγω διάχυσης από την διεπιφάνεια ρευστού-στερεού στους πόρους του προσροφητικού υλικού και παράλληλα κάποιες ενεργές θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού καταλαμβάνονται από το προσροφήσιμο υλικό. Αξίζει να αναφερθεί πως σε έναν προσροφητή ή γενικότερα σε ένα πορώδες μέσο δεν επικοινωνούν όλα τα διάκενά του (πόροι) μεταξύ τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα κάποια διάκενα να μην είναι προσβάσιμα από το προσροφήσιμο υλικό και να μην αποτελούν πιθανές θέσεις προσρόφησης. Τα διάκενα του προσροφητή που επικοινωνούν μεταξύ τους και αποτελούν πιθανές θέσεις προσρόφησης συνιστούν το ενεργό πορώδες του προσροφητικού ή πορώδους μέσου. Βέβαια, ανάλογα με το μέγεθος και το σχήμα της ουσίας που αποτελεί το προσροφήσιμο υλικό και το μέγεθος, το σχήμα των κατά τόπων διακένων και την καταλληλότητά τους, ως θέσεις προσρόφησης, παρατηρούνται διάκενα του ενεργού πορώδους που δεν μπορούν να προσπελαστούν από το διαχεόμενο προσροφήσιμο υλικό, ή στα οποία δεν ευνοείται η προσρόφηση του προσροφήσιμου υλικού, με αποτέλεσμα να μην πραγματοποιείται η προσρόφηση του

τελευταίου σε αυτά. Έτσι το προσροφήσιμο υλικό προσροφάται σε ένα μέρος του ενεργού πορώδους του προσροφητικού μέσου. Οι μηχανισμοί κατακράτησης (προσρόφησης) μπορεί να είναι φυσικοί ή χημικοί. Ανάλογα με το είδος του μηχανισμού κατακράτησης, η προσρόφηση μπορεί να χαρακτηριστεί ως φυσική προσρόφηση ή χημική προσρόφηση (χημειρόφηση). Εάν είναι άγνωστοι οι μηχανισμοί, τότε πολλές φορές αναφερόμαστε γενικά ως ρόφηση (sorption) [Διαμαντόπουλος Ε., 2017].

Στο τρίτο στάδιο, δημιουργείται μία ή περισσότερες στιβάδες του προσροφήματος στη διεπιφάνεια ρευστού-στερεού και το προσροφήσιμο υλικό καταλαμβάνει όλες τις πιθανές θέσεις προσρόφησης του ενεργού πορώδους, με αποτέλεσμα τον κορεσμό του ενεργού πορώδους του προσροφητικού μέσου.

Το τρίτο στάδιο ακολουθείται από την κατάληψη του συνόλου των πιθανών θέσεων προσρόφησης στη διεπιφάνεια ρευστού-στερεού από το προσροφήσιμο υλικό μέχρι την επίτευξη της θερμοδυναμικής ισορροπίας στο σύστημα, η οποία ονομάζεται ισορροπία προσρόφησης.

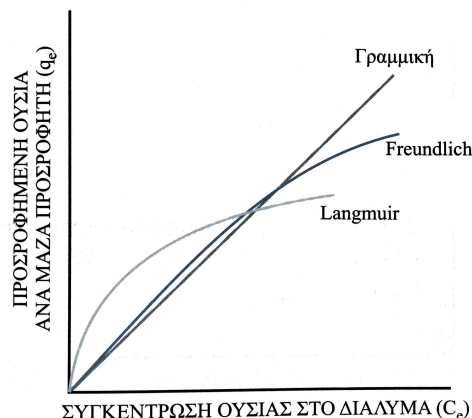
### 3.4 Ισορροπία προσρόφησης

Καθίσταται φανερό πως η συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας σε ισορροπία,  $C_{e,q}^*$ , εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση του ρύπου στην υδατική φάση σε θέση ισορροπίας,  $C_{e,q}$ . Με τη σειρά της, η συγκέντρωση του ρύπου στην υδατική φάση σε θέση ισορροπίας,  $C_{e,q}$ , εξαρτάται από την αρχική, και εφαρμοζόμενη στο σύστημα προσρόφησης, συγκέντρωση του προσροφήσιμου υλικού,  $C_0$ . Στη βιβλιογραφία έχουν δημοσιευτεί αρκετές μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν τη σχέση ισορροπίας (equilibrium relationship) που αναπτύσσεται μεταξύ της  $C_{e,q}^*$  και της  $C_{e,q}$ , δηλαδή των δύο μεγεθών που περιγράφουν την ισορροπία προσρόφησης [Goldberg et al., 2007]. Τα μαθηματικά μοντέλα αυτά ονομάζονται ισοθερμικές συσχετίσεις ή ισόθερμες προσρόφησης (adsorption isotherms) γιατί αναφέρονται σε συστήματα προσρόφησης των οποίων η θερμοκρασία, όπως και τα υπόλοιπα καταστατικά τους μεγέθη (πίεση, όγκος, αρχική ποσότητα ουσίας), διατηρούνται σταθερά και έχει επιτευχθεί χημική ισορροπία.

Στην παρούσα μελέτη, βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων, εξετάστηκαν οι ακόλουθες ισόθερμες προσρόφησης, οι οποίες αποτελούν τις σημαντικότερες και πιο συχνά χρησιμοποιούμενες ισόθερμες σε εφαρμογές Μηχανικού Περιβάλλοντος:

- Γραμμική ισόθερμη (Linear isotherm)
- Ισόθερμη Freundlich (Freundlich isotherm)
- Ισόθερμη Langmuir (Langmuir isotherm)

Το Σχήμα 3.4 παρουσιάζει τη μορφή των προαναφερθέντων ισόθερμων [Γιδαράκος Ε., 2006].



Σχήμα 3.4: Γραφική απεικόνιση γραμμικής ισοθερμής και ισοθερμών Freundlich και Langmuir. Υιοθετημένο από *Επικίνδυνα Απόβλητα. Διαχείριση, Επεξεργασία, Διάθεση* (σ. 285), από Ε. Γιδάράκος, 2006, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζυγός. Copyright 2006 από Ε. Γιδάράκος & Εκδόσεις Ζυγός. Υιοθετημένο & επανακυτωμένο με άδεια.

Αξίζει να αναφερθεί, όπως θα εξηγηθεί και στη συνέχεια, πως η γραμμική ισοθερμή (Linear isotherm) μπορεί να θεωρηθεί πως αποτελεί ειδική περίπτωση της ισοθερμής Freundlich (Freundlich isotherm).

Σε αυτό το σημείο κρίνεται σκόπιμο να περιγραφεί ο τρόπος με τον οποίο προσδιορίζεται η χωρητικότητα ενός δεδομένου προσροφητή (adsorbent capacity) για ένα συγκεκριμένο ρύπο. Η χωρητικότητα ενός προσροφητή αποτελεί μια χρήσιμη πληροφορία τόσο για τον τομέα της βιομηχανίας όσο και της έρευνας, μιας και αποτελεί την ένδειξη της μέγιστης συγκέντρωσης της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας σε ισορροπία, την οποία μπορεί να δεχθεί ο συγκεκριμένος προσροφητής. Πρόκειται λοιπόν για τη μέγιστη τιμή της χωρητικότητας της προσρόφησης σε ισορροπία και προσδιορίζεται πειραματικά, όταν τα πειραματικά δεδομένα το επιτρέπουν, με την κατασκευή ισοθερμών καμπύλων (isotherm curves). Οι ισοθερμές καμπύλες που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκόπο προκύπτουν από μαθηματικά μοντέλα που επιτρέπουν τον προσδιορισμό της χωρητικότητας του προσροφητή. Για παράδειγμα τα μαθηματικά μοντέλα της γραμμικής ισοθερμής (linear isotherm) και της ισοθερμής Freundlich (Freundlich isotherm) δεν επιτρέπουν τον προσδιορισμό της χωρητικότητας του προσροφητή του μελετούμενου συστήματος. Παρόλα αυτά η χρήση μοντέλων που δεν επιτρέπουν τον προσδιορισμό της χωρητικότητας του προσροφητή του μελετούμενου συστήματος δεν θα πρέπει να υποτιμάται και θα πρέπει να αξιολογείται, μιας και είναι δυνατόν να παράσχει χρήσιμες πληροφορίες για τα επιμέρους χαρακτηριστικά του συστήματος προσρόφησης, για παράδειγμα αν πρόκειται για μονοστρωματική ή πολυστρωματική προσρόφηση, ή κατά πόσο είναι ομοιογενής η επιφάνεια της προσρόφησης.

Αρχικά λοιπόν, επιλέγεται βάσει της βιβλιογραφίας μια μέση τιμή συγκέντρωσης της μελετούμενης ουσίας που θα αποτελέσει το προσροφήσιμο υλικό στο σύστημα προσρόφησης. Με κατάλληλο τρόπο παρασκευάζεται διάλυμα ή αιώρημα με την επιλεχθείσα συγκέντρωση και διοχετεύεται στο σύστημα προσρόφησης με τρόπο ανάλογο με τον τύπο του συστήματος. Στο σύστημα προσρόφησης το φαινόμε-

νο της προσρόφησης αφήνεται να εξελιχθεί για χρονικό διάστημα που προσδιορίζεται με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας και στις περιπτώσεις που αυτό δεν είναι εφικτό πραγματοποιείται μια εκτίμηση, της οποίας η ακρίβεια αξιολογείται μέσω των πειραματικών αποτελεσμάτων. Εναλλακτικά η παραγωγή της ισόθερμης εργαστηριακά συνοψίζεται στα ακόλουθα βήματα [Διαμαντόπουλος Ε., 2017]:

1. Προσθέτουμε υδατικό διάλυμα με τη συγκεκριμένη ουσία που θέλουμε να προσροφήσουμε σε φιάλες συγκεκριμένου όγκου (π.χ. 200 mL)
2. Ζυγίζουμε και προσθέτουμε διάφορες ποσότητες προσροφητή (π.χ. χαλαζιακής άμμου, ενεργού άνθρακα)
3. Οι φιάλες τοποθετούνται σε τράπεζα δονήσεως ή σε περιστροφικό σύστημα ανάδευσης ή αφήνονται σε στατικές συνθήκες εάν το μελετούμενο σύστημα είναι στατικό. Ο χρόνος κυμαίνεται από μερικές ώρες έως αρκετές ημέρες μέχρι να επέλθει ισορροπία.
4. Διαχωρίζονται τα σωματίδια του προσροφητή με φυγοκέντρωση ή διήθηση και μετράται η παραμένουσα συγκέντρωση της ουσίας.

Με την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων κατασκευάζεται η καμπύλη  $C_t^*$  vs  $t$  και προσδιορίζεται με τη βοήθεια της καμπύλης ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το σύστημα σε ισορροπία, ως ο χρόνος που απαιτείται ώστε η τιμή της συγκέντρωσης της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας να σταθεροποιηθεί. Εάν το σύστημα δεν έχει φτάσει σε ισορροπία μέσα στο χρονικό διάστημα που επιλέχθηκε, πραγματοποιείται νέο πείραμα με αυξημένο χρόνο επαφής προσροφήσιμου υλικού και προσροφητή. Αφού προσδιοριστεί ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της χημικής ισορροπίας του συστήματος, προετοιμάζονται διαφορετικά προσροφητικά συστήματα, με ίδια ποσότητα προσροφητικού υλικού, στα οποία εφαρμόζονται διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις της ουσίας, δηλαδή του προσροφήσιμου υλικού, ενώ τα υπόλοιπα καταστατικά μεγέθη των προσροφητικών συστημάτων, πέραν της αρχικής ποσότητας της ουσίας, διατηρούνται ίδια. Όλα τα συστήματα τίθενται σε λειτουργία και το φαινόμενο της προσρόφησης αφήνεται να εξελιχθεί για χρονικό διάστημα ίσο με αυτό που απαιτείται για την επίτευξη της χημικής ισορροπίας. Η επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιείται σύμφωνα με την Εξίσωση 3.1. Ως  $C_t$  χρησιμοποιείται το  $C_{eq}$ , το οποίο αποτελεί την τιμή της συγκέντρωσης της ουσίας στην υπερκείμενη υδατική φάση σε ισορροπία, και υπολογίζεται το  $C_t^*$ , ως  $C_{eq}^*$ , αφού στο σύστημα έχει επιτευχθεί πλέον χημική ισορροπία. Στη συνέχεια κατασκευάζεται η καμπύλη  $C_{eq}^*$  vs  $C_{eq}$ , και εξετάζεται κατά πόσο τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζουν καλή προσαρμογή (fitting) με κάποια ισόθερμη καμπύλη που περιγράφεται από κάποιο υπάρχον μαθηματικό μοντέλο προσρόφησης. Εάν το μαθηματικό μοντέλο της ισόθερμης καμπύλης, στο οποίο τα πειραματικά δεδομένα παρουσίασαν τη βέλτιστη προσαρμογή, επιτρέπει τον προσδιορισμό της χωρητικότητας του προσροφητή, αυτή προσδιορίζεται ως η τιμή στην οποία σταθεροποιείται η συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας σε ισορροπία. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η ισόθερμη Freundlich αδυνατεί

να προσδιορίσει τη χωρητικότητα του εξεταζόμενου προσροφητή. Βέβαια ένα άλλος λόγος που μπορεί να οδηγήσει σε αδυναμία προσδιορισμού της χωρητικότητας του προσροφητή, μπορεί να είναι η επιλογή μικρού εύρους τιμών για την αρχική συγκέντρωση του προσροφήσιμου υλικού στα διαφορετικά συστήματα που προετοιμάζονται για αυτό το σκοπό.

### 3.4.1 Γραμμική Ισόθερμη

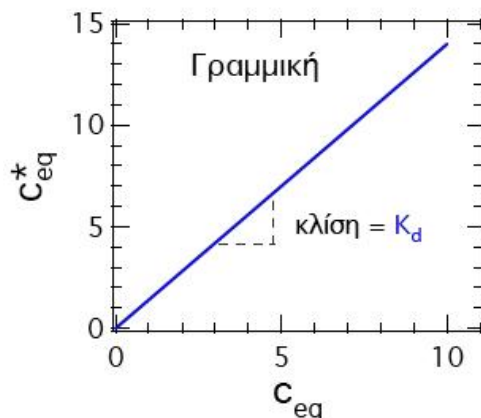
Η ισοθερμική γραμμική προσρόφηση περιγράφεται από την ακόλουθη γραμμική μαθηματική έκφραση:

$$C_{eq}^* = K_d C_{eq} \quad (3.2)$$

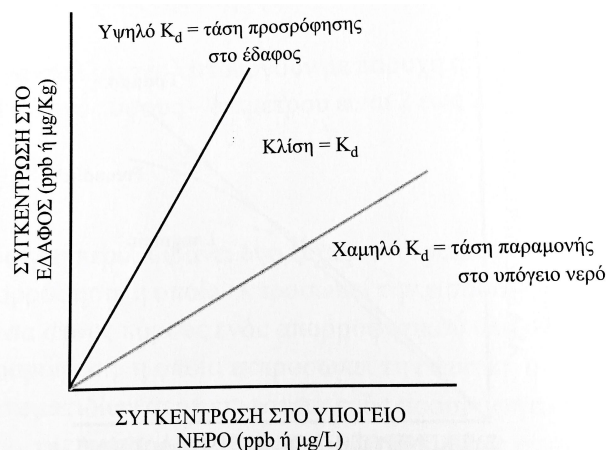
όπου:

- $C_{eq}^*$ : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας σε ισορροπία ή χωρητικότητα της προσρόφησης σε ισορροπία με διαστάσεις  $[M_{ουσίας}/M_{προσροφητικού υλικού}]$
- $K_d$ : σταθερά που ονομάζεται συντελεστής γραμμικής ισόθερμης ή συντελεστής κατανομής μάζας (distribution coefficient) με διαστάσεις  $[L_{υδατικής φάσης}^3/M_{προσροφητικού υλικού}]$
- $C_{eq}$ : συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση σε ισορροπία με διαστάσεις  $\left[ \frac{M_{ουσίας}}{L_{υδατικής φάσης}^3} \right]$

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5 η γραφική παράσταση της  $C_{eq}^*$  συναρτήσει του  $C_{eq}$  δίνει μια ευθεία γραμμή. Η κλίση της γραμμής δίνει την τιμή του συντελεστή  $K_d$  [Χρυσικόπουλος Κ., 2013]. Ως εκ τούτου γραμμική ισόθερμη με έντονη κλίση, δηλαδή ευθεία γραμμή με υψηλή τιμή του συντελεστή  $K_d$ , υποδηλώνει πως το εξεταζόμενο προσροφήσιμο υλικό παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό. Αντίθετα, μικρή κλίση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης, δηλαδή ευθεία γραμμή με χαμηλή τιμή του συντελεστή  $K_d$ , υποδηλώνει πως το προσροφήσιμο υλικό παρουσιάζει μικρή τάση προσρόφησης στο προσροφητικό υλικό και αυξημένη τάση να παραμείνει στην υδατική φάση του συστήματος. Το Σχήμα 3.6 παρουσιάζει τη σχέση που μόλις περιγράφηκε [Γιδαράκος Ε., 2006].



Σχήμα 3.5: Γραφική παράσταση της ισοθερμικής γραμμικής προσρόφησης με  $K_d=1.6$  L/g. Υιοθετημένο από *Φαινόμενα μεταφοράς Ρύπων στο Υπέδαφος*. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις (σ. 124), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επανακτυπωμένο με άδεια.



Σχήμα 3.6: Κατανομή δύο διαφορετικών προσροφησίμων υλικών σε ένα προσροφητικό σύστημα ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής ισόθερμης  $K_d$ . Υιοθετημένο από *Επικίνδυνα Απόβλητα. Διαχείριση, Επεξεργασία, Διάθεση* (σ. 286), από Ε. Γιδάρacos, 2006, Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζυγός. Copyright 2006 από Ε. Γιδάρacos & Εκδόσεις Ζυγός. Υιοθετημένο & επανακτυπωμένο με άδεια.

Η τιμή του συντελεστή γραμμικής ισόθερμης  $K_d$ , για ένα προσροφήσιμο υλικό σε ένα δεδομένο προσροφητικό υλικό, μπορεί να προσδιοριστεί είτε πειραματικά, με γραμμική παλινδρόμηση των πειραματικών δεδομένων, είτε από τη βιβλιογραφία ή να εκτιμηθεί μέσω του συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα  $K_{oc}$  [Γιδάρacos Ε., 2006].

### 3.4.2 Ισόθερμη Freundlich

Η ισοθερμική προσρόφηση τύπου Freundlich είναι μια μη-γραμμική εμπειρική σχέση μεταξύ  $C_{eq}^*$  και  $C_{eq}$  η οποία εκφράζεται ως εξής [Χρυσικόπουλος Κ., 2013]:

$$C_{eq}^* = K_f C_{eq}^m \quad (3.3)$$

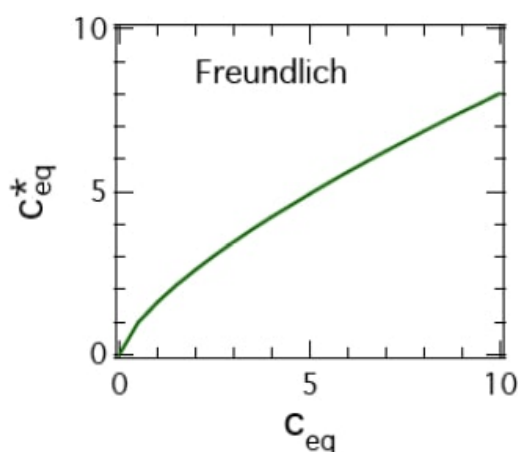
όπου:

- $C_{eq}^*$ : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας σε ισορροπία ή χωρητικότητα της προσρόφησης σε ισορροπία με διαστάσεις  $[M_{ουσίας}/M_{προσροφητικού υλικού}]$
- $K_f$ : σταθερά ή συντελεστής της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich, που σχετίζεται με τη μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί, με διαστάσεις  $\left[ \frac{(L_{υδατικής φάσης})^m}{M_{προσροφητικού υλικού} (M_{ουσίας})^{m-1}} \right]$
- $C_{eq}$ : συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση σε ισορροπία με διαστάσεις  $\left[ \left( \frac{M_{ουσίας}}{L_{υδατικής φάσης}} \right)^m \right]$
- $m=1/n_f$ : είναι ο αδιάστατος εκθέτης της σχέσης ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich, και σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης του φαινομένου της προσρόφησης  $[-]$ .

Το  $n_f$  στον αδιάστατο εκθέτη της σχέσης ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich ονομάζεται και ένταση της προσρόφησης (adsorption intensity) [Dada et al., 2012]. Αξίζει να αναφερθεί πως, από την τιμή του εκθέτη  $m$  μπορεί να αξιολογηθεί η ετερογένεια της προσροφητικής επιφάνειας [Dada et al., 2012], [Goldberg et al., 2005]. Για αυτό το λόγο, ο εκθέτης  $m$  χαρακτηρίζεται και ως παράμετρος ετερογένειας (heterogeneity parameter) [Dada et al., 2012]. Για τιμές του εκθέτη  $m$  μεγαλύτερες της μονάδας, όσο μικρότερη τιμή έχει το  $m$ , τόσο μεγαλύτερη ετερογένεια υποδηλώνεται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Έτσι, η μαθηματική έκφραση της ισόθερμης τύπου Freundlich εκπίπτει σε γραμμική ισόθερμη, όταν το  $m=1$  [Dada et al., 2012], [Goldberg et al., 2005]. Επίσης η σταθερά ή ο συντελεστής της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich,  $K_f$ , αποτελεί ένα προσεγγιστικό δείκτη για την χωρητικότητα ενός προσροφητή (adsorbent capacity) για μια συγκεκριμένη ουσία [Dada et al., 2012], [Memon and Memon, 2015]. Έτσι, όσο μεγαλύτερη η τιμή του  $K_f$ , τόσο μεγαλύτερη είναι η χωρητικότητα ενός προσροφητή για μια συγκεκριμένη ουσία [Dada et al., 2012], [Memon and Memon, 2015].

Η ισοθερμική προσρόφηση τύπου Freundlich αντιπροσωπεύει την περίπτωση προσρόφησης όπου πολλαπλά στρώματα προσροφήματος μπορούν να δημιουργηθούν στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Επομένως η ισοθερμική προσρόφηση τύπου Freundlich περιγράφει πολυστρωματική, επομένως και φυσική, προσρόφηση [Χρυσικόπουλος Κ., 2013]. Η πολυστρωματική προσρόφηση, την οποία περιγράφει με επιτυχία η ισόθερμη τύπου Freundlich οφείλεται στην ετερογένεια των προσροφητικών θέσεων του προσροφητικού υλικού, δηλαδή στο γεγονός ότι κάθε προσροφητική θέση εμφανίζει διαφορετική ενέργεια δεσμού [J. B. Diatta et al., 2003]. Έτσι, οι προσροφητικές θέσεις με χαμηλή πυκνότητα

προσροφήματος (low density adsorption sites) κρίνονται ως λιγότερο εκλεκτικές (less selective), ενώ οι προσροφητικές θέσεις με υψηλή πυκνότητα προσροφήματος (high density adsorption sites) κρίνονται ως περισσότερο εκλεκτικές (more selective) [J. B. Diatta et al., 2003]. Η προϋπόθεση εφαρμογής της ισόθερμης Freundlich, η ετερογενής δηλαδή φύση του προσροφητικού υλικού, φαίνεται πως εν γένει ισχύει για τις συνθήκες του εδάφους (soil conditions) που χαρακτηρίζονται βασικά από ετερογενείς επιφάνειες προσρόφησης [J. B. Diatta et al., 2003]. Βέβαια αξίζει να αναφερθεί πως ο Yang μελέτησε το εύρος εφαρμογής της ισόθερμης Freundlich και επέδειξε τις προϋποθέσεις κάτω από τις οποίες μπορεί να εφαρμοστεί και σε σχεδόν ομογενείς ενεργειακά επιφάνειες (nearly energetically homogeneous surfaces) [Yang, 1998].

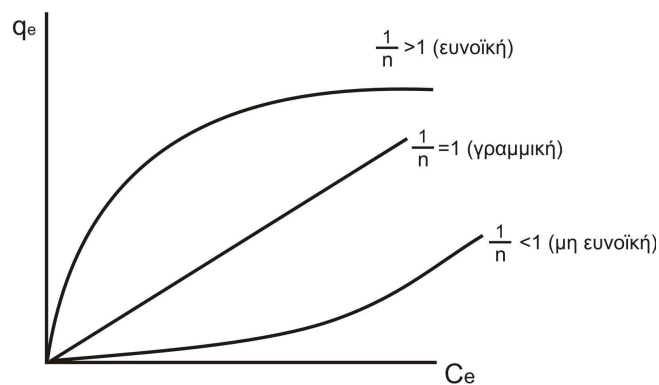


Σχήμα 3.7: Γραφική παράσταση της μη γραμμικής ισόθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich με  $K_f=1.6 \text{ (L/g)}^m$  και  $m=0.7$ . Υιοθετημένο από *Φαινόμενα μεταφοράς Ρύπων στο Υπόδαφος. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις* (σ. 124), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επανακτυπωμένο με άδεια.

Με βάση την τιμή του  $m=1/n_f$  διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης, οι οποίες φαίνονται και στο Σχήμα 3.8 [Γιδαράκος Ε., 2006]:

- αν  $1/n_f=0$ , η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- αν  $1/n_f=1$ , η προσρόφηση είναι γραμμική ισόθερμη (σε αυτήν την περίπτωση το  $K_f$  ταυτίζεται με τον συντελεστή γραμμικής ισόθερμης  $K_d$ )
- αν  $1/n_f<1$ , η προσρόφηση είναι ευνοϊκή
- αν  $1/n_f>1$ , η προσρόφηση είναι μη ευνοϊκή





Σχήμα 3.8: Ταξινόμηση των ισόθερων προσρόφησης τύπου Freundlich βάσει της τιμής της παραμέτρου  $1/n$ . Υιοθετημένο από *Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων*. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις (σ. 76), από Ε. Διαμαντόπουλος, 2016-2017, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2017 από Ε. Διαμαντόπουλος. Υιοθετημένο & επανακτυπωμένο με άδεια.

Η ισόθερη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος [Γιδαράκος Ε., 2006]. Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών μηχανικού περιβάλλοντος η ισόθερη είναι ευνοϊκή, γιατί πρόκειται για προσρόφηση υδρόφοβων οργανικών ουσιών χαμηλών συγκεντρώσεων σε ενεργό άνθρακα [Διαμαντόπουλος Ε., 2017]. Επίσης, η ισόθερη Freundlich επιτυγχάνει να ερμηνεύσει τα συστήματα προσρόφησης, για τα οποία οι υποθέσεις για την εφαρμογή μιας ευρέως χρησιμοποιούμενης ισόθερης προσρόφησης, της ισόθερης Langmuir, δεν ισχύουν. Τέτοια συστήματα αποτελούν γενικά προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας [Διαμαντόπουλος Ε., 2017]. Τέλος, η ισόθερη Freundlich επιτυγχάνει να ερμηνεύσει συστήματα προσρόφησης με χαμηλές ή μεσαίες τιμές συγκεντρώσεων προσροφήσιμου υλικού [Λέκκας Θ., 1996].

Θεωρητικά, χρησιμοποιώντας αυτή την έκφραση, μπορεί να λάβει χώρα «άπειρη» προσρόφηση [Λέκκας Θ., 1996]. Έτσι, το κύριο μειονέκτημα του μαθηματικού μοντέλου ισόθερης προσρόφησης Freundlich καθίσταται η αδυναμία του να προβλέψει τη μέγιστη προσρόφηση. Βέβαια, δύναται να δώσει καλές προσεγγίσεις (προσαρμογές, fittings), ακόμα και σε περίπτωση πολύπλοκων συστημάτων, ανεξαρτήτως του μηχανισμού προσρόφησης που επικρατεί.

Επιπρόσθετα, όλα τα προαναφερθέντα μαθηματικά μοντέλα των ισόθερων προσρόφησης, όπως και το μοντέλο της ισόθερης τύπου Langmuir, το οποίο αναλύεται στη συνέχεια, θα πρέπει να θεωρούνται ως αριθμητικές σχέσεις για την προσαρμογή (fitting) των πειραματικών δεδομένων ισόθερων πειραμάτων, μιας και αδυνατούν να δώσουν πληροφορίες σχετικά με τον μηχανισμό προσρόφησης και οποιαδήποτε φυσική ερμηνεία του προσροφητικού συστήματος θα πρέπει να εξάγεται με πειραματικά ανεξάρτητα στοιχεία και αποδείξεις (independent experimental evidence) [Goldberg et al., 2005].

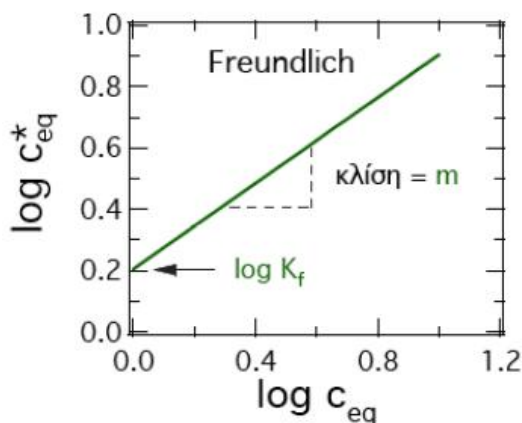
Παίρνοντας τους λογάριθμους των δύο σκελών της Εξίσωσης 3.3 προκύπτει η γραμμικοποιημένη (λογαριθμημένη) μορφή της εξίσωσης της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Freundlich [Χρυσικόπου-

λος K., 2013]:

$$\log(C_{eq}^*) = \log(K_f) + m \log(C_{eq}) \quad (3.4)$$

Στο Σχήμα 3.9 παρατηρούμε πως η γραφική παράσταση της Εξίσωσης 3.4, δηλαδή της  $\log(C_{eq}^*)$  vs  $\log(C_{eq})$ , είναι μια ευθεία γραμμή. Έτσι, οι όροι  $m=1/n_f$  και  $\log(K_f)$  μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση της ευθείας γραμμής και την τομή της ευθείας γραμμής με τον άξονα y, αντίστοιχα.

Η ευθεία γραμμή προκύπτει με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, δηλαδή με γραμμική παλινδρόμηση (linear regression) των πειραματικών δεδομένων, και η τιμή του συντελεστή  $R^2$  αποτελεί μια πρώτη ένδειξη για την καλή ή μη προσαρμογή (goodness of fit) των συγκεκριμένων πειραματικών δεδομένων με το μαθηματικό μοντέλο της ισόθερμης τύπου Freundlich. Έτσι, κρίνεται σε πρώτο στάδιο εάν είναι απαραίτητη ή όχι η δοκιμή διαφορετικών μαθηματικών μοντέλων ισόθερμων προσρόφησης. Δηλαδή, μια τιμή του συντελεστή  $R^2$  κοντά στη μονάδα επιβεβαιώνει μόνο την σχεδόν γραμμική, στην προκειμένη περίπτωση, εξάρτηση της εξαρτημένης και της ανεξάρτητης μεταβλητής, δηλαδή των  $\log(C_{eq}^*)$  και  $\log(C_{eq})$ . Όμως μια τέτοια γραμμική σχέση της εξαρτημένης και της ανεξάρτητης μεταβλητής μπορεί να έχει προκύψει από συστηματικά πειραματικά σφάλματα, τα οποία πολλές φορές δεν είναι εύκολο να εντοπιστούν από τον πειραματιζόμενο. Έτσι, μια τιμή του συντελεστή  $R^2$  λιγότερο κοντά στη μονάδα, μαζί με την εκπλήρωση των προϋποθέσεων του εκάστοτε εφαρμοζόμενου μαθηματικού μοντέλου ισόθερμης προσρόφησης, μπορεί να είναι προτιμητέα. Καθίσταται φανερό επομένως, πως η στατιστική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων και η φυσική ερμηνεία ενός προσροφητικού συστήματος αναπτύσσουν μια αλλητροφοδοτούμενη και αλληλοεξαρτώμενη σχέση.



Σχήμα 3.9: Γραφική παράσταση της γραμμικοποιημένης ισόθερμης προσρόφησης τύπου Freundlich με  $K_f=1.6 \text{ (L/g)}^m$  και  $m=0.7$ . Υιοθετημένο από *Φαινόμενα μεταφοράς Ρύπων στο Υπόδαφος. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις* (σ. 124), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επαναχτυπωμένο με άδεια.

### 3.4.3 Ισόθερμη Langmuir

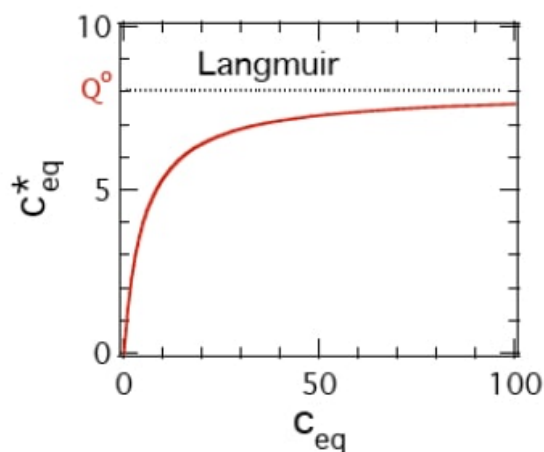
Η ισοθερμική προσρόφηση τύπου Langmuir είναι μια μη-γραμμική σχέση μεταξύ  $C_{eq}^*$  και  $C_{eq}$  η οποία εκφράζεται ως εξής [Χρυσικόπουλος Κ., 2013]:

$$C_{eq}^* = \frac{Q^0 a_1 C_{eq}}{1 + a_1 C_{eq}} \quad (3.5)$$

όπου:

- $C_{eq}^*$ : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας σε ισορροπία ή χωρητικότητα της προσρόφησης σε ισορροπία με διαστάσεις  $[M_{ουσίας}/M_{προσροφητικού υλικού}]$
- $Q^0$  ή  $Q$  ή  $q_m$ : σταθερά ή παράμετρος της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir, η οποία αντιπροσωπεύει την μέγιστη δυνατή ποσότητα προσροφημένης ουσίας σε μονοστρωματική διάταξη στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, με διαστάσεις  $[M_{ουσίας}/M_{προσροφητικού υλικού}]$
- $a_1$  ή  $b$  ή  $K_L$ : εμπειρική σταθερά ή παράμετρος της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir, η οποία σχετίζεται με την ενέργεια δέσμευσης, δηλαδή την ενθαλπία προσρόφησης, με διαστάσεις  $\left[ \frac{L^3_{υδατικής φάσης}}{M_{ουσίας}} \right]$
- $C_{eq}$ : συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση σε ισορροπία με διαστάσεις  $\left[ \frac{M_{ουσίας}}{L^3_{υδατικής φάσης}} \right]$

Στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της μη-γραμμικής σχέσης μεταξύ  $C_{eq}^*$  και  $C_{eq}$ . Η μέγιστη τιμή της  $C_{eq}^*$  είναι αυτή της  $Q^0$  [Χρυσικόπουλος Κ., 2013].



Σχήμα 3.10: Γραφική παράσταση της μη γραμμικής ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir με  $Q^0=8.8$  mg/g και  $a_1=0.2$  L/mg. Υιοθετημένο από *Φαινόμενα μεταφοράς Ρύπων στο Υπόδαφος. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις* (σ. 124), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επανακτυπωμένο με άδεια.

Η ισοθερμική προσρόφηση τύπου Langmuir αντιπροσωπεύει την περίπτωση προσρόφησης όπου μόνο ένα στρώμα προσροφήματος μπορεί να δημιουργηθεί στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Επο-

μένως η ισοθερμική προσρόφηση τύπου Langmuir περιγράφει μονοστρωματική, επομένως και χημική, προσρόφηση [Χρυσικόπουλος Κ., 2013].

Η ισοθερμική προσρόφηση τύπου Langmuir δεν αποτελεί μια εμπειρική σχέση, όπως η ισοθερμική προσρόφηση τύπου Freundlich. Αντίθετα, έχει φυσικό υπόβαθρο, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα συστήματα προσρόφησης ανεξαιρέτως. Οι υποθέσεις στις οποίες βασίστηκε η ανάπτυξη του μοντέλου της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir είναι οι ακόλουθες [Διαμαντόπουλος Ε., 2017]:

1. Η προσροφητική επιφάνεια διαθέτει έναν σταθερό αριθμό θέσεων προσρόφησης.
2. Στην κατάσταση ισορροπίας, σχηματίζεται μόνο μια στοιβάδα προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (μονοστρωματική κάλυψη της προσροφητικής επιφάνειας).
3. Η μεταβολή της ενθαλπίας προσρόφησης ( $\Delta H$ ) θεωρείται πως είναι σταθερή για όλες τις θέσεις προσρόφησης, γεγονός που απαιτεί η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού να είναι ομοιογενής. Ως αποτέλεσμα της ομοιογένειας της προσροφητικής επιφάνειας, προκύπτει πως οι θέσεις προσρόφησης είναι ενεργειακά ισοδύναμες.
4. Δεν υφίσταται αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια/σωματίδια.

Οι περισσότερες από τις ανωτέρω υποθέσεις δεν ικανοποιούνται για ετερογενείς προσροφητικές επιφάνειες, όπως αυτές των εδαφών. Έτσι, η ισοθερμική προσρόφηση τύπου Langmuir, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για συστήματα προσρόφησης αερίων σε προσροφητικές επιφάνειες στερεών, χρησιμοποιείται για προσροφητικά συστήματα εδαφικών υλικών για να περιγράψει το φαινόμενο της προσρόφησης περισσότερο ποιοτικά παρά αυστηρά ποσοτικά. Βέβαια αξίζει να αναφερθεί πως στη βιβλιογραφία, συχνά χρησιμοποιείται για να περιγράψει την προσρόφηση ιόντων σε εδαφικά συστατικά αλλά και εδάφη [Goldberg et al., 2007].

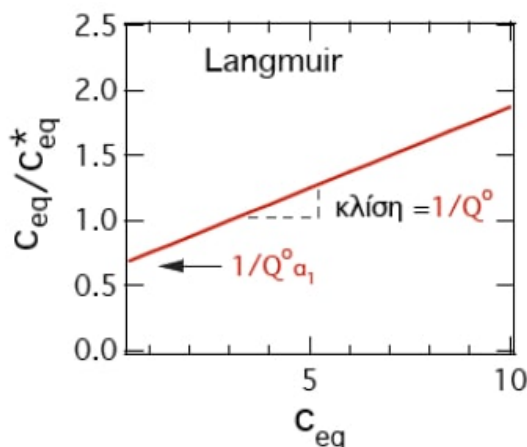
Η Εξίσωση 3.5 είναι δυνατόν να αποκτήσει γραμμική μορφή με αντιστροφή και διαχωρισμό των μεταβλητών. Έτσι, προκύπτει η γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir [Γιδάρáκος Ε., 2006]:

$$\frac{C_{eq}}{C_{eq}^*} = \frac{1}{Q^0 a_1} + \frac{C_{eq}}{Q^0} \quad (3.6)$$

Στο Σχήμα 3.11 παρατηρούμε πως η γραμμική παράσταση της Εξίσωσης 3.6, δηλαδή της  $C_{eq}/C_{eq}^*$  vs  $C_{eq}$ , είναι μια ευθεία γραμμή. Έτσι, οι όροι  $1/Q^0$  και  $1/Q^0 a_1$  μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση της ευθείας γραμμής και την τομή της ευθείας γραμμής με τον άξονα  $y$ , αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η παράμετρος  $Q^0$  και ύστερα από την αποτέμνουσα ( $y$  intercept, τομή της ευθείας με τον άξονα των  $y$ ) υπολογίζεται η παράμετρος  $a_1$  [Χρυσικόπουλος Κ., 2013].

Η ευθεία γραμμή προκύπτει με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, δηλαδή με γραμμική παλινδρόμηση (linear regression) των πειραματικών δεδομένων, και η τιμή του συντελεστή  $R^2$  αποτελεί μια πρώτη

ένδειξη για την καλή ή μη προσαρμογή (goodness of fit) των συγκεκριμένων πειραματικών δεδομένων με το μαθηματικό μοντέλο της ισόθερμης τύπου Langmuir. Όπως αναλύθηκε και παραπάνω, σχετικά με την προσαρμογή πειραματικών δεδομένων με την ισόθερμη προσρόφηση τύπου Freundlich, απαιτείται προσοχή για την υιοθέτηση ή την απόρριψη ενός μαθηματικού μοντέλου ισόθερμης προσρόφησης για τη προσαρμογή πειραματικών δεδομένων.



Σχήμα 3.11: Γραφική παράσταση της γραμμικοποιημένης ισόθερμης προσρόφησης τύπου Langmuir με  $Q^0=8.8$  mg/g και  $a_1=0.2$  L/mg. Υιοθετημένο από *Φαινόμενα μεταφοράς Ρύπων στο Υπέδαφος. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις* (σ. 124), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επανακτυπωμένο με άδεια.

Η Εξίσωση 3.5 της ισόθερμης προσρόφησης τύπου Langmuir, όπως περιγράφηκε παραπάνω, ισχύει για την περίπτωση ενός μόνον προσροφήματος. Σε περίπτωση που υπάρχουν περισσότερα του ενός προσροφήματα, τα μόρια ή τα σωματίδια του κάθε ενός εξ αυτών ανταγωνίζονται για την κάλυψη των θέσεων προσρόφησης. Έτσι, για το εκάστοτε προσροφήμα  $i$ , εάν το σύνολο των υπόλοιπων προσροφημάτων,  $j$ , είναι  $n$ , η εξίσωση Langmuir στην περίπτωση της ανταγωνιστικής προσρόφησης έχει τη μορφή [Διαμαντόπουλος Ε., 2017]:

$$C_{eq,i}^* = \frac{Q_i^0 a_{1,i} C_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^{n_{ads}} a_{1,j} C_{eq,j}} \quad (3.7)$$

όπου:

- $C_{eq,i}^*$ : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας  $i$  σε ισορροπία ή χωρητικότητα της προσρόφησης για την ουσία  $i$  σε ισορροπία με διαστάσεις [ $M_{ουσίας\ i} / M_{προσροφητικού\ υλικού}$ ]
- $Q_i^0$  ή  $Q_i$  ή  $q_{m,i}$ : σταθερά ή παράμετρος της ισόθερμης προσρόφησης τύπου Langmuir για την ουσία  $i$ , η οποία αντιπροσωπεύει την μέγιστη δυνατή ποσότητα προσροφημένης ουσίας  $i$  σε μονοστρωματική διάταξη στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, με διαστάσεις

$[M_{\text{ουσίας } i}/M_{\text{προσορφητικού υλικού}}]$

- $a_{1,i}$  ή  $b_i$  ή  $K_{L,i}$ : εμπειρική σταθερά ή παράμετρος της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir για την ουσία  $i$ , η οποία σχετίζεται με την ενέργεια δέσμευσης, δηλαδή την ενθαλπία προσρόφησης, με διαστάσεις  $\left[ \frac{L_{\text{υδατικής φάσης}}^3}{M_{\text{ουσίας } i}} \right]$
- $C_{e,q,i}$ : συγκέντρωση της ουσίας  $i$  στην υδατική φάση σε ισορροπία με διαστάσεις  $\left[ \frac{M_{\text{ουσίας } i}}{L_{\text{υδατικής φάσης}}^3} \right]$
- $n_{\text{ads}}$  ή  $n$ : ο αριθμός των υπόλοιπων προσροφημάτων,  $j$ , που δρουν ανταγωνιστικά στο υπό εξέταση προσρόφημα  $i$  με διαστάσεις  $[-]$
- $a_{1,j}$  ή  $b_j$  ή  $K_{L,j}$ : εμπειρική σταθερά ή παράμετρος της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir για την ουσία  $j$ , η οποία σχετίζεται με την ενέργεια δέσμευσης, δηλαδή την ενθαλπία προσρόφησης, με διαστάσεις  $\left[ \frac{L_{\text{υδατικής φάσης}}^3}{M_{\text{ουσίας } j}} \right]$
- $C_{e,q,j}$ : συγκέντρωση της ουσίας  $j$  στην υδατική φάση σε ισορροπία με διαστάσεις  $\left[ \frac{M_{\text{ουσίας } j}}{L_{\text{υδατικής φάσης}}^3} \right]$

Αξίζει να σημειωθεί πως η Εξίσωση 3.6 έχει διαμορφωθεί με τη θεώρηση ότι το σύνολο των προσροφημάτων στο προσροφητικό σύστημα είναι  $n_{\text{ads}} + 1$ , ένα το υπό εξέταση προσρόφημα  $i$ , και τα υπόλοιπα ανταγωνιστικά προσροφήματα,  $j$ , ο αριθμός των οποίων ισούται με  $n_{\text{ads}}$ .

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ισοθερμική προσρόφηση τύπου Langmuir μπορεί να μελετηθεί με τη θεώρηση ότι η παράμετρος  $a_1$  μπορεί να υπολογιστεί μέσω της θερμοδυναμικής εξίσωσης Van't Hoff [Διαμαντόπουλος Ε., 2017]:

$$\ln \left( \frac{a_{1@T_1}}{a_{1@T_2}} \right) = \frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.8)$$

όπου:

- $a_{1@T_1}$ : εμπειρική σταθερά ή παράμετρος της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir, η οποία σχετίζεται με την ενέργεια δέσμευσης, δηλαδή την ενθαλπία προσρόφησης, σε θερμοκρασία  $T_1$  και με διαστάσεις  $\left[ \frac{L_{\text{υδατικής φάσης}}^3}{M_{\text{ουσίας}}} \right]$
- $a_{1@T_2}$ : εμπειρική σταθερά ή παράμετρος της ισοθερμικής προσρόφησης τύπου Langmuir, η οποία σχετίζεται με την ενέργεια δέσμευσης, δηλαδή την ενθαλπία προσρόφησης, σε θερμοκρασία  $T_2$  και με διαστάσεις  $\left[ \frac{L_{\text{υδατικής φάσης}}^3}{M_{\text{ουσίας}}} \right]$
- $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ : πρότυπη μεταβολή της ενθαλπίας κατά την προσρόφηση ή μεταβολή της ενθαλπίας κατά την προσρόφηση σε ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, με διαστάσεις  $\left[ \frac{M_{\text{ουσίας}} L_{\text{υδατικής φάσης}}^3}{T^2 N_{\text{ουσίας}}} \right]$ , συνήθως σε μονάδες (cal/mol ή kcal/mol)

- R: παγκόσμια σταθερά αερίων ( $1.9872036 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mol}\cdot\text{K}$ ) με διαστάσεις  $\left[ \frac{\text{Μουσίαας } \Gamma_{\text{υδρατικής φάσης}}^2}{\text{T}^2 \text{Νομοίους } \Theta} \right]$ , συνήθως σε μονάδες (kcal/mol)
- $T_1$ : θερμοκρασία  $T_1$  με διαστάσεις [Θ]
- $T_2$ : θερμοκρασία  $T_2$  με διαστάσεις [Θ]

Στις περισσότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές, η προσρόφηση ως φυσικό φαινόμενο αποτελεί εξώθερμη διεργασία, δηλαδή ισχύει  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} < 0$ , με αποτέλεσμα σύμφωνα με την προαναφερθείσα εξίσωση Van't Hoff η ελάττωση της θερμοκρασίας να συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης προσρόφησης,  $C_{\text{eq}}^*$  [Διαμαντόπουλος Ε., 2017].

## 3.5 Μοντέλα προσρόφησης (Adsorption models)

### 3.5.1 Εισαγωγή

Η προσρόφηση είναι μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές περιβαλλοντικής αποκατάστασης (environmental remediation). Η κινητική της προσρόφησης έχει μεγάλη σημασία για την αξιολόγηση της απόδοσης ενός δεδομένου προσροφητικού υλικού (προσοροφητή) και για την κατανόηση των υποκείμενων προσροφητικών μηχανισμών. Υπάρχουν πολλές διαθέσιμες αναφορές (references) σχετικά με την κινητική της προσρόφησης και διάφορα μαθηματικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για να περιγράψουν την προσρόφηση με διαδικασίες αντίδρασης και διαδικασίες διάχυσης. Ωστόσο, αυτά τα μοντέλα χρησιμοποιούνται συχνά για την προσαρμογή των κινητικών δεδομένων με ακατάλληλο ή ανάρμοστο τρόπο. Αυτό συμβαίνει κυρίως επειδή οι οριακές συνθήκες (boundary conditions) των σχετικών μοντέλων αγνοούνταν σε μεγάλο βαθμό κατά τη μοντελοποίηση των κινητικών δεδομένων [Qiu et al., 2009].

Η μελέτη της προσρόφησης, απαιτεί τη διερεύνηση των θερμοδυναμικών αλλά και των κινητικών πτυχών του φαινομένου, προκειμένου να μπορέσουν να γίνουν γνωστές περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με την επίδοση και τους μηχανισμούς της. Έτσι, εκτός από την χωρητικότητα προσρόφησης (adsorption capacity), η κινητική απόδοση (kinetic performance) ενός δεδομένου προσροφητικού υλικού έχει επίσης μεγάλη σημασία σε αναγνωριστικές πιλοτικές εφαρμογές. Η κινητική ανάλυση, μπορεί να προσδιορίσει τον ρυθμό πρόσληψης της διαλυμένης ουσίας (solute uptake rate), ο οποίος καθορίζει το χρόνο παραμονής που απαιτείται για την ολοκλήρωση του φαινομένου της προσρόφησης. Επίσης, μπορεί να προσδιοριστεί το μέγεθος ή κλίμακα (scale) του προσροφητικού συστήματος με τη βοήθεια πληροφοριών που προκύπτουν από την κινητική του φαινομένου της προσρόφησης. Σε γενικές γραμμές, η κινητική της προσρόφησης αποτελεί τη βάση για τον προσδιορισμό της απόδοσης συστημάτων προσρόφησης σταθερής κλίνης (fixed bed adsorption systems) ή συνεχούς ροής (flow-through systems) [Qiu et al., 2009].

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν προταθεί πολλά μαθηματικά μοντέλα για να περιγράψουν δεδομένα προσρόφησης, τα οποία γενικά μπορούν να ταξινομηθούν ως προσροφητικά μοντέλα αντίδρασης (adsorption reaction models) και προσροφητικά μοντέλα διάχυσης (adsorption diffusion models). Και τα δύο είδη μοντέλων εφαρμόζονται για να περιγράψουν την κινητική διαδικασία της προσρόφησης. Ωστόσο, είναι πολύ διαφορετικά στη φύση τους. Τα προσροφητικά μοντέλα διάχυσης κατασκευάζονται πάντοτε με βάση τρία διαδοχικά βήματα [Qiu et al., 2009],[Lazaridis and 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 intra-particle 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)

Ωστόσο, τα προσροφητικά μοντέλα αντίδρασης, τα οποία προέρχονται από την κινητική της χημικής αντίδρασης, βασίζονται σε όλη την διαδικασία της προσρόφησης, δηλαδή εξετάζουν το φαινόμενο της προσρόφησης συνολικά, χωρίς να ληφθούν υπόψη τα παραπάνω βήματα [Qiu et al., 2009].

### 3.5.2 Προσροφητικά μοντέλα αντίδρασης (Adsorption reaction models)

Μέχρι σήμερα, τα προσροφητικά μοντέλα αντίδρασης έχουν αναπτυχθεί ευρέως, ενώ ακόμη υιοθετούνται και χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την κινητική διαδικασία προσρόφησης (kinetic process of adsorption), ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν ορισμένα προβλήματα [Qiu et al., 2009], [Banat et al., 2003], [Sun and Yang, 2003], [Aksu and Kabasakal, 2004], [Hamadi et al., 2004], [Jain et al., 2004], [Min et al., 2004], [Shin et al., 2004], [Namasivayam and Kavitha, 2005], [Chen et al., 2008], [Cheng et al., 2008], [Hameed, 2008], [Huang et al., 2008], [Ngah and Hanafiah, 2008], [Rosa et al., 2008], [Tan et al., 2008]. Για παράδειγμα, η εξίσωση κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης (pseudo-second order rate equation) η οποία ερμηνεύει φυσικά φαινόμενα χημικής προσρόφησης έχει υιοθετηθεί ακατάλληλα για να περιγράψει την προσρόφηση οργανικών ρύπων σε αρκετά μη πολικά πολυμερή προσροφητικά υλικά [Qiu et al., 2009]. Στην πραγματικότητα σε τέτοιου είδους συστήματα λαμβάνει χώρα φυσική προσρόφηση [Qiu et al., 2009], [Meng, 2005]. Επιπλέον, τα μοντέλα του Lagergren (1898) εξακολουθούσαν να εφαρμόζονται ευρέως στη μοντελοποίηση δεδομένων, αν και η ύπαρξη προσροφητικών μηχανισμών δεν μπορούσε να είναι διαθέσιμη. Κατά συνέπεια, μερικά διάσημα περιοδικά όπως το Journal of Hazardous Materials and Separation and Purification Technology άρχισαν να μειώνουν τα άρθρα προσρόφησης που βασίζονταν σε ακατάλληλα ή χρησιμοποιούσαν με αυθαίρετο τρόπο κινητικά μοντέλα [Qiu et al., 2009], [Tien, 2007], [Tien, 2008].



### 3.5.2.1 Μοντέλο μηδενικής τάξης

Σε ορισμένες αντιδράσεις, ο ρυθμός της αντίδρασης παρουσιάζεται ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος ή τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Ο ρυθμός αυτών των αντιδράσεων, οι οποίες ονομάζονται μηδενικής τάξης, δεν μεταβάλλεται με την αύξηση ή την ελάττωση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων. Αυτό σημαίνει ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ίσος με τη σταθερά ταχύτητας ή κινητική σταθερά,  $k_0$ , αυτής της αντίδρασης. Αυτού του είδους η εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων δεν παρουσιάζεται στις αντιδράσεις πρώτης τάξης και στις αντιδράσεις δεύτερης τάξης.

Η κινητική μηδενικής τάξης αποτελεί ένα τεχνούργημα εξαιτίας των συνθηκών υπό τις οποίες διεξάγεται η αντίδραση. Για το λόγο αυτό, οι αντιδράσεις που ακολουθούν την κινητική μηδενικής τάξης αναφέρονται συχνά ως αντιδράσεις ψευδο-μηδενικής τάξης. Σαφώς, μια διαδικασία μηδενικής τάξης δεν μπορεί να συνεχιστεί αφού εξαντληθεί ένα αντιδρών. Λίγο πριν φτάσει σε αυτό το σημείο, η αντίδραση θα επέλθει σε άλλο νόμο κινητικής.

Υπάρχουν δύο γενικές συνθήκες που μπορούν να οδηγήσουν σε ρυθμούς αντίδρασης μηδενικής τάξης:

1. Μόνο ένα μικρό κλάσμα των αντιδρώντων μορίων ή σωματιδίων βρίσκεται σε θέση ή κατάσταση στην οποία είναι ικανό να αντιδράσει, και αυτό το κλάσμα ανανεώνεται συνεχώς από την μεγαλύτερη δεξαμενή του συστήματος (large pool of the system).
2. Όταν εμπλέκονται δύο ή περισσότερα αντιδρώντα, οι συγκεντρώσεις ορισμένων είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές των άλλων

Αυτή η κατάσταση συμβαίνει συνήθως όταν μια αντίδραση καταλύεται από προσκόλληση σε μια στερεή επιφάνεια (ετερογενής κατάλυση) ή σε ένα ένζυμο. Οι καταλυόμενες αντιδράσεις από ένζυμα σε οργανισμούς αρχίζουν με την προσκόλληση του υποστρώματος στην ενεργό θέση στο ένζυμο, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός συμπλόκου ενζύμου-υποστρώματος. Εάν ο αριθμός των ενζυμικών μορίων είναι περιορισμένος σε σχέση με τα μόρια του υποστρώματος, τότε η αντίδραση μπορεί να παρουσιάζεται μηδενική.

Επίσης έχει παρατηρηθεί πως αντιδράσεις αυτοκατάλυσης (autocatalysis reactions) παρουσιάζονται ως μηδενικής τάξης. Σε αυτές τις αντιδράσεις το προϊόν της αντίδρασης αποτελεί και τον καταλύτη της.

Το μοντέλο μηδενικής τάξης μπορεί να παρουσιαστεί ως εξής:

$$\frac{dC_t^*}{dt} = k_0 \quad (3.9)$$

όπου:

- $C_t^*$ : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης τη χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις  $[M_{\text{ουσίας}}/M_{\text{προσροφητικού υλικού}}]$

- $t$ : χρόνος ή χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις [T]
- $k_0$ : σταθερά κινητικής μηδενικής τάξης, με διαστάσεις  $\left[ \frac{M_{\text{ουσίας}}}{M_{\text{προσροφητικού υλικού T}}} \right]$

Η λύση της ανωτέρω διαφορικής εξίσωσης του μοντέλου κινητικής μηδενικής τάξης με οριακές συνθήκες  $C_t^* = 0 @ t = 0$  και  $C_t^* = C_t^* @ t = t$  είναι:

$$C_t^* = k_0 t \quad (3.10)$$

όπου οι μεταβλητές ορίζονται ως ανωτέρω.

Ο τρόπος παρουσίασης του ανωτέρω μοντέλου θεωρεί πως η συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης βγαίνει αυξανόμενη με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που προϋποθέτει το φαινόμενο της προσρόφησης να επιφέρει ευνοϊκό ή ουδέτερο αποτέλεσμα στην θερμοδυναμική κατάσταση του προσροφητικού συστήματος. Έτσι, η γραφική παράσταση της  $C_t^*$  vs  $t$  αποτελεί ευθεία γραμμή, η οποία διέρχεται από την αρχή των αξόνων, με κλίση ίση με  $k_0$  ( $k_0 > 0$ ).

### 3.5.2.2 Μοντέλο πρώτης τάξης

Μια αντίδραση πρώτης τάξης είναι μια αντίδραση, η οποία λαμβάνει χώρα με ρυθμό αντίδρασης που εξαρτάται γραμμικά από τη συγκέντρωση μόνο ενός εκ των αντιδρώντων. Στην περίπτωση προσροφητικών συστημάτων βέβαια, τον περιοριστικό παράγοντα της αντίδρασης μπορεί να διαδραματίσουν οι θέσεις προσρόφησης του προσροφητή, σε περίπτωση που το προσροφήσιμο υλικό βρίσκεται σε περίσσεια.

Το μοντέλο πρώτης τάξης μπορεί να παρουσιαστεί ως εξής:

$$\frac{dC_t^*}{dt} = k_1 C_t^* \quad (3.11)$$

όπου:

- $C_t^*$ : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης τη χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις  $[M_{\text{ουσίας}}/M_{\text{προσροφητικού υλικού}}]$
- $t$ : χρόνος ή χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις [T]
- $k_1$ : σταθερά κινητικής πρώτης τάξης, με διαστάσεις  $\left[ \frac{1}{T} \right]$

Η λύση της ανωτέρω διαφορικής εξίσωσης του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης με οριακές συνθήκες  $C_t^* = C_0^* @ t = 0$  και  $C_t^* = C_t^* @ t = t$  είναι:

$$C_t^* = C_0^* e^{k_1 t} \quad (3.12)$$

όπου:

- $C_0^*$ : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης τη χρονική στιγμή  $t=0$ , με διαστάσεις  $[M_{\text{ουσίας}}/M_{\text{προσροφητικού υλικού}}]$

- οι υπόλοιπες μεταβλητές ορίζονται ως ανωτέρω

Ο τρόπος παρουσίασης του ανωτέρω μοντέλου θεωρεί πως η συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης βαίνει αυξανόμενη με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που προϋποθέτει το φαινόμενο της προσρόφησης να επιφέρει ευνοϊκό ή ουδέτερο αποτέλεσμα στην θερμοδυναμική κατάσταση του προσροφητικού συστήματος.

Παρόλα αυτά προκύπτει πρόβλημα όσον αφορά την φυσική ερμηνεία της Εξίσωσης 3.12, μιας και κατά την έναρξη του φαινομένου της προσρόφησης ισχύει  $C_0^* = 0$ . Έτσι η ανεξάρτητη μεταβλητή,  $C_t^*$ , μηδενίζεται για κάθε χρονική στιγμή  $t$ .

Έτσι, το μοντέλο πρώτης τάξης εφαρμόζεται για τη στιγμιαία συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση τη χρονική στιγμή  $t$ ,  $C_t$ .

Επομένως οι ανωτέρω εξισώσεις αποκτούν την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_1 C_t \quad (3.13)$$

όπου:

- $C_t$ : στιγμιαία συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση τη χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις  $[M_{\text{ουσίας}}/L_{\text{υδατικής φάσης}}^3]$
- $t$ : χρόνος ή χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις  $[T]$
- $k_1$ : σταθερά κινητικής πρώτης τάξης, με διαστάσεις  $[\frac{1}{T}]$

Η λύση της ανωτέρω διαφορικής εξίσωσης του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης με οριακές συνθήκες  $C_t = C_0 @ t = 0$  και  $C_t = C_t @ t = t$  είναι:

$$C_t = C_0 e^{-k_1 t} \quad (3.14)$$

όπου:

- $C_0$ : στιγμιαία συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση τη χρονική στιγμή  $t=0$ , με διαστάσεις  $[M_{\text{ουσίας}}/L_{\text{υδατικής φάσης}}^3]$
- οι υπόλοιπες μεταβλητές ορίζονται ως ανωτέρω

Ο τρόπος παρουσίασης του ανωτέρω μοντέλου θεωρεί πως η συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση βαίνει μειούμενη με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που προϋποθέτει το φαινόμενο της προσρόφησης να επιφέρει ευνοϊκό ή ουδέτερο αποτέλεσμα στην θερμοδυναμική κατάσταση του προσροφητικού συστήματος.

Για τον προσδιορισμό της κινητικής σταθεράς,  $k_1$ , του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης, χρησιμοποιείται η γραμμικοποιημένη μορφή της Εξίσωσης 3.14:

$$\ln(C_t) = \ln(C_0) + (-k_1 t) \quad (3.15)$$

όπου οι μεταβλητές ορίζονται ως ανωτέρω

Έτσι, η γραφική παράσταση του  $\ln(C_t)$  vs  $t$  αποτελεί ευθεία γραμμή με κλίση ίση με  $-k_1$ , ενώ ο όρος  $C_0$  μπορεί να προσδιοριστεί από την τομή της ευθείας γραμμής με τον άξονα  $y$  ή αποτέμνουσα ( $y$  intercept).

### 3.5.2.3 Μοντέλο δεύτερης τάξης

Πολλές σημαντικές βιολογικές αντιδράσεις, όπως ο σχηματισμός διπλής έλικας DNA από δύο συμπληρωματικούς κλώνους, μπορούν να περιγραφούν χρησιμοποιώντας κινητική δεύτερης τάξης. Παλαιότερα, οι εξισώσεις κινητικής δεύτερης τάξης εφαρμόστηκαν εύλογα για να περιγράψουν αντιδράσεις προσρόφησης που απαντώνται στο έδαφος και στα ορυκτά του εδάφους [Qiu et al., 2009]. Πρόσφατα, το μοντέλο κινητικής δεύτερης τάξης χρησιμοποιήθηκε επίσης για να περιγράψει την προσρόφηση φθορίου σε επεξεργασμένο με οξύ λεύκανσης χρησιμοποιημένο χρώμα (Μαηαρσμανλιογλυ et al., 2002) και την προσρόφηση φωσφαμιδίου σε εναλλάκτη κατιόντων φωσφορικού αντιμονίου (V) [Qiu et al., 2009], [Varshney et al., 1996]. Σε μια αντίδραση δεύτερης τάξης, το άθροισμα των εκθετών στον νόμο ρυθμού είναι ίσο με δύο.

Μια αντίδραση κινητικής δεύτερης τάξης μπορεί να περιλαμβάνει δύο όμοια αντιδρώντα (identical reactants) ή δύο διαφορετικά αντιδρώντα (different reactants). Στη δεύτερη περίπτωση η αρχική συγκέντρωση των δύο αντιδρώντων, καθορίζουν τις οριακές συνθήκες του συστήματος, με αποτέλεσμα η λύση της διαφορικής εξίσωσης να παίρνει διαφορετική μορφή όταν τα αντιδρώντα έχουν ίδια αρχική συγκέντρωση από τη μορφή που λαμβάνει όταν τα αντιδρώντα έχουν διαφορετική αρχική συγκέντρωση. Μάλιστα, όταν τα αντιδρώντα έχουν ίδια αρχική συγκέντρωση η διαφορική εξίσωση εκφυλίζεται και συμπίπτει με τη διαφορική εξίσωση που περιγράφει κινητική δεύτερης τάξης για δυο όμοια αντιδρώντα, με αποτέλεσμα οι λύσεις των διαφορικών αυτών εξισώσεων να συμπίπτουν.

Για τον ίδιο λόγο που παρουσιάστηκε και στο μοντέλο πρώτης τάξης, το μοντέλο δεύτερης τάξης αποτυγχάνει να ερμηνεύσει το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή της χωρητικότητας της προσρόφησης. Έτσι, όπως και στην περίπτωση του μοντέλου πρώτης τάξης, το μοντέλο δεύτερης τάξης χρησιμοποιείται για την περιγραφή του ρυθμού μεταβολής της στιγμιαίας συγκέντρωσης της ουσίας στην υδατική φάση,  $C_t$ .

Επομένως, το μοντέλο δεύτερης τάξης για τη στιγμιαία συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση, θεωρώντας πως υπάρχουν τόσες ενεργές θέσεις προσρόφησης όσα και τα μόρια ή τα σωματίδια

της ουσίας στην υδατική φάση, παίρνει την ακόλουθη μορφή [Qiu et al., 2009], [Deng et al., 2009]:

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_2 (C_t)^2 \quad (3.16)$$

όπου:

- $C_t$ : στιγμιαία συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση τη χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις  $[M_{\text{ουσίας}}/L_{\text{υδατικής φάσης}}^3]$
- $t$ : χρόνος ή χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις  $[T]$
- $k_2$ : σταθερά κινητικής δεύτερης τάξης, με διαστάσεις  $\left[ \frac{L_{\text{υδατικής φάσης}}^3}{M_{\text{ουσίας}} T} \right]$

Η λύση της ανωτέρω διαφορικής εξίσωσης του μοντέλου κινητικής δεύτερης τάξης με οριακές συνθήκες  $C_t = C_0 @ t = 0$  και  $C_t = C_t @ t = t$  είναι:

$$C_t = \frac{C_0}{1 + k_2 t} \quad (3.17)$$

όπου:

- $C_0$ : στιγμιαία συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση τη χρονική στιγμή  $t=0$ , με διαστάσεις  $[M_{\text{ουσίας}}/L_{\text{υδατικής φάσης}}^3]$
- οι υπόλοιπες μεταβλητές ορίζονται ως ανωτέρω

Ο τρόπος παρουσίασης του ανωτέρω μοντέλου θεωρεί πως η συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση βαίνει μειούμενη με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που προϋποθέτει το φαινόμενο της προσρόφησης να επιφέρει ευνοϊκό ή ουδέτερο αποτέλεσμα στην θερμοδυναμική κατάσταση του προσροφητικού συστήματος.

Για τον προσδιορισμό της κινητικής σταθεράς,  $k_2$ , του μοντέλου κινητικής δεύτερης τάξης, χρησιμοποιείται η γραμμικοποιημένη μορφή της Εξίσωσης 3.17:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (3.18)$$

όπου οι μεταβλητές ορίζονται ως ανωτέρω

Έτσι, η γραφική παράσταση του  $\frac{1}{C_t}$  vs  $t$  αποτελεί ευθεία γραμμή με κλίση ίση με  $k_2$ , ενώ ο όρος  $\frac{1}{C_0}$  μπορεί να προσδιοριστεί από την τομή της ευθείας γραμμής με τον άξονα  $y$  ή αποτέμνουσα ( $y$  intercept).

#### 3.5.2.4 Μοντέλο ψευδο-μηδενικής τάξης

Όπως αναφέρθηκε και στο μοντέλο μηδενικής τάξης, σε ορισμένες αντιδράσεις, ο ρυθμός της αντίδρασης παρουσιάζεται ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος ή τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Στην πραγματικότητα κάτι τέτοιο δεν είναι συμβατό σε πρακτικές εφαρμογές, παρά μόνο σε

θεωρητικό επίπεδο, και η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στους δύο λόγους που παρατέθηκαν στην ανάλυση του μοντέλου μηδενικής τάξης. Έτσι, είναι ορθότερο να γίνεται λόγος για μοντέλο ψευδο-μηδενικής τάξης, όταν ο ρυθμός μιας αντίδρασης φαίνεται πως δεν μεταβάλλεται με την αύξηση ή την ελάττωση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων. Αναμένεται λοιπόν μια αντίδραση ψευδο-μηδενικής τάξης μετά το πέρας του απαιτούμενου χρόνου να εκπέσει σε άλλο νόμο κινητικής, όταν εξαντληθεί ένα αντιδρών. Ο χρόνος βέβαια μπορεί να ποικίλλει από ορισμένες ώρες, έως και μερικές εβδομάδες, ανάλογα με το σύστημα.

Το μοντέλο ψευδο-μηδενικής τάξης μπορεί να παρουσιαστεί ως εξής:

$$\frac{dC_t^*}{dt} = k_{p0} \quad (3.19)$$

όπου:

- $C_t^*$ : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης τη χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις  $[M_{\text{ουσίας}}/M_{\text{προσροφητικού υλικού}}]$
- $t$ : χρόνος ή χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις  $[T]$
- $k_{p0}$ : σταθερά κινητικής ψευδο-μηδενικής τάξης, με διαστάσεις  $\left[ \frac{M_{\text{ουσίας}}}{M_{\text{προσροφητικού υλικού}} T} \right]$

Η λύση της ανωτέρω διαφορικής εξίσωσης του μοντέλου κινητικής ψευδο-μηδενικής τάξης με οριακές συνθήκες  $C_t^* = 0 @ t = 0$  και  $C_t^* = C_t^* @ t = t$  είναι:

$$C_t^* = k_{p0} t \quad (3.20)$$

όπου οι μεταβλητές ορίζονται ως ανωτέρω.

Ο τρόπος παρουσίασης του ανωτέρω μοντέλου θεωρεί πως η συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης βαίνει αυξανόμενη με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που προϋποθέτει το φαινόμενο της προσρόφησης να επιφέρει ευνοϊκό ή ουδέτερο αποτέλεσμα στην θερμοδυναμική κατάσταση του προσροφητικού συστήματος. Έτσι, η γραφική παράσταση της  $C_t^*$  vs  $t$  αποτελεί ευθεία γραμμή, η οποία διέρχεται από την αρχή των αξόνων, με κλίση ίση με  $k_{p0}$  ( $k_{p0} > 0$ ).

### 3.5.2.5 Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

Ο Lagergren (1898) παρουσίασε μια εξίσωση για τον ρυθμό αντίδρασης, δηλαδή μια διαφορική εξίσωση πρώτης τάξης (first-order rate equation) για την περιγραφή της κινητικής διαδικασίας της προσρόφησης υγρής φάσης σε στερεά φάση. Πιο συγκεκριμένα, η διαφορική εξίσωση του Lagergren παρουσιάστηκε για την προσρόφηση του οξαλικού οξέος (oxalic acid) και του μηλονικού οξέος (malonic acid) σε ξυλάνθρακα (charcoal) και πιστεύεται ότι είναι το παλαιότερο μοντέλο που αναφέρεται στο ρυθμό προσρόφησης με βάση την χωρητικότητα προσρόφησης. Το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης μπορεί να παρουσιαστεί ως εξής [Qiu et al., 2009], [Lagergren, 1898]:

$$\frac{dC_t^*}{dt} = k_{p1} (C_{eq}^* - C_t^*) \quad (3.21)$$

όπου:

- $C_t^*$ : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης τη χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις  $[M_{ουσι\alpha\varsigma}/M_{προσροφητικ\omicron\upsilon\upsilon\lambda\iota\kappa\omicron\upsilon}]$
- $t$ : χρόνος ή χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις  $[T]$
- $k_{p1}$ : σταθερά κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης, με διαστάσεις  $[\frac{1}{T}]$
- $C_{eq}^*$ : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας σε ισορροπία ή χωρητικότητα της προσρόφησης σε ισορροπία με διαστάσεις  $[M_{ουσι\alpha\varsigma}/M_{προσροφητικ\omicron\upsilon\upsilon\lambda\iota\kappa\omicron\upsilon}]$

Η λύση της ανωτέρω διαφορικής εξίσωσης του μοντέλου κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης με οριακές συνθήκες  $C_t^* = 0 @ t = 0$  και  $C_t^* = C_{eq}^* @ t = t$  είναι:

$$C_t^* = C_{eq}^* (1 - e^{-k_{p1}t}) \quad (3.22)$$

όπου οι μεταβλητές ορίζονται ως ανωτέρω

Το μοντέλο κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης θεωρεί πως η συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης βαίνει αυξανόμενη με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που προϋποθέτει το φαινόμενο της προσρόφησης να επιφέρει ευνοϊκό ή ουδέτερο αποτέλεσμα στην θερμοδυναμική κατάσταση του προσροφητικού συστήματος.

Για τον προσδιορισμό της κινητικής σταθεράς,  $k_{p1}$ , του μοντέλου κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης, χρησιμοποιείται η γραμμικοποιημένη μορφή της Εξίσωσης 3.22 [Qiu et al., 2009], [Yuh-Shan, 2004]:

$$\ln \left( \frac{C_{eq}^*}{C_{eq}^* - C_t^*} \right) = k_{p1} t \quad (3.23)$$

όπου οι μεταβλητές ορίζονται ως ανωτέρω

Η Εξίσωση 3.23 μπορεί να αναδιαταχθεί και να πάρει την ακόλουθη μορφή:

$$\log (C_{eq}^* - C_t^*) = \log (C_{eq}^*) - \left( \frac{k_{p1}}{2.303} \right) t \quad (3.24)$$

Έτσι, η γραφική παράσταση του  $\log (C_{eq}^* - C_t^*)$  vs  $t$  αποτελεί ευθεία γραμμή με κλίση ίση με  $-k_{p1}/2.303$ , ενώ ο όρος  $C_{eq}^*$  μπορεί να προσδιοριστεί από την τομή της ευθείας γραμμής με τον άξονα  $y$  ή αποτέμνουσα ( $y$  intercept).

Για να γίνει διάκριση των κινητικών εξισώσεων που έχουν αναπτυχθεί με βάση την συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης από αυτές που έχουν αναπτυχθεί με βάση τη συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση του προσροφητικού συστήματος,

η εξίσωση ρυθμού πρώτης τάξης του Lagergren έχει ονομαστεί ψευδο-πρώτης τάξης [Qiu et al., 2009], [Ho and McKay, 1998a]. Τα τελευταία χρόνια έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για να περιγράψει την προσρόφηση ρύπων από λύματα σε διάφορα πεδία, όπως στην προσρόφηση κυανού του μεθυλενίου (ή μπλε του μεθυλενίου, methylene blue) από την υδατική φάση με χρήση φλούδων φασολιών (bean peels), ως προσροφητικό μέσο, αλλά και στην απομάκρυνση του πράσινου του μαλαχίτη (malachite green) από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας, ως προσροφητικό μέσο, ίνες κορμού φοίνικα (oil palm trunk fibre) [Qiu et al., 2009], [Hameed and El-Khaiary, 2008a],[Hameed and El-Khaiary, 2008b],[Tan et al., 2008].

### 3.5.2.6 Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Το 1995, ο Ho περιέγραψε μια κινητική διαδικασία της προσρόφησης ιόντων δισθενούς μετάλλου πάνω σε τύρφη (φυτάνθρακα, peat) [Ho and McKay, 1998b], στην οποία η χημική σύνδεση μεταξύ των ιόντων του δισθενούς μετάλλου και των πολικών λειτουργικών ομάδων της τύρφης, όπως οι αλδεύδες, οι κετόνες, τα οξέα και τα φαινολικά είναι υπεύθυνη για την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων της τύρφης [Qiu et al., 2009].

Ύέμέ Ho ήταν ότι η προσρόφηση μπορεί να είναι δεύτερης τάξης και το περιοριστικό στάδιο του ρυθμού προσρόφησης μπορεί να είναι το φαινόμενο της χημικής προσρόφησης, που συνεπάγεται την ανάπτυξη σθεναρών δυνάμεων μέσω της αμοιβαίας χρήσης ή της ανταλλαγής ηλεκτρονίων μεταξύ των ιόντων της τύρφης και του δισθενούς μετάλλου. Επιπλέον, η ισορροπία προσρόφησης του συγκεκριμένου συστήματος περιγράφεται από την ισοθερμική συσχέτιση της εξίσωσης Langmuir [Qiu et al., 2009], [Ho and McKay, 2000]. Ο ρυθμός προσρόφησης στο προσροφητικό σύστημα που μελέτησε ο Ho εξαρτάται από την ποσότητα των δισθενών μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια της τύρφης κατά τον χρόνο  $t$  και την ποσότητα που έχει προσροφηθεί όταν έχει αποκατασταθεί θερμοδυναμική ισορροπία στο σύστημα [Qiu et al., 2009].

Η ωθηούσα δύναμη,  $(C_{eq}^* - C_t^*)$ , είναι ανάλογη με το διαθέσιμο κλάσμα των ενεργών θέσεων [Qiu et al., 2009], [Ho, 2006]. Έτσι, το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης μπορεί να παρουσιαστεί ως εξής:

$$\frac{dC_t^*}{dt} = k_{p2} (C_{eq}^* - C_t^*)^2 \quad (3.25)$$

όπου:

- $C_t^*$ : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης τη χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις  $[M_{ουσίας}/M_{προσροφητικού υλικού}]$
- $t$ : χρόνος ή χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις  $[T]$
- $k_{p2}$ : σταθερά κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης, με διαστάσεις  $\left[ \frac{M_{προσροφητικού υλικού}}{M_{ουσίας} T} \right]$
- $C_{eq}^*$ : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας σε ισορροπία ή χωρητικότητα της προσρόφησης σε ισορροπία με διαστάσεις  $[M_{ουσίας}/M_{προσροφητικού υλικού}]$



Η Εξίσωση 3.25 μπορεί να αναδιαταχθεί ως εξής:

$$\frac{dC_t^*}{(C_{eq}^* - C_t^*)^2} = k_{p2} dt \quad (3.26)$$

όπου οι μεταβλητές ορίζονται ως ανωτέρω

Η λύση της ανωτέρω διαφορικής εξίσωσης του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης με οριακές συνθήκες  $C_t^* = 0 @ t = 0$  και  $C_t^* = C_t^* @ t = t$  είναι:

$$\frac{1}{(C_{eq}^* - C_t^*)} = \frac{1}{C_{eq}^*} + k_{p2} t \quad (3.27)$$

Το μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης θεωρεί πως η συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης βαίνει αυξανόμενη με την πάροδο του χρόνου, γεγονός που προϋποθέτει το φαινόμενο της προσρόφησης να επιφέρει ευνοϊκό ή ουδέτερο αποτέλεσμα στην θερμοδυναμική κατάσταση του προσροφητικού συστήματος.

Για τον προσδιορισμό της κινητικής σταθεράς,  $k_{p2}$ , του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης, χρησιμοποιείται μια αναδιατεταγμένη γραμμικοποιημένη μορφή της Εξίσωσης 3.27 [Qiu et al., 2009]:

$$\frac{t}{C_t^*} = \frac{1}{k_{p2} C_{eq}^{*2}} + \frac{1}{C_{eq}^*} t \quad (3.28)$$

όπου:

- $V_0 = k_{p2} C_{eq}^{*2}$ : αρχικός ρυθμός προσρόφησης στο μοντέλο κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης, με διαστάσεις  $\left[ \frac{M_{ουσίας}}{M_{προσροφητικού υλικού T}} \right]$
- οι υπόλοιπες μεταβλητές ορίζονται ως ανωτέρω

Έτσι, η γραφική παράσταση του  $\frac{t}{C_t^*}$  vs  $t$  αποτελεί ευθεία γραμμή με κλίση ίση με  $\frac{1}{C_{eq}^*}$ , ενώ ο όρος  $k_{p2}$  μπορεί να προσδιοριστεί από την τομή της ευθείας γραμμής με τον άξονα  $y$  ή αποτέμονουσα ( $y$  intercept).

Ομοίως, η εξίσωση του μοντέλου κινητικής δεύτερης τάξης του Ho έχει ονομαστεί εξίσωση κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης για να διακρίνει τις κινητικές εξισώσεις που έχουν αναπτυχθεί με βάση την συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης από αυτές που έχουν αναπτυχθεί με βάση τη συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση του προσροφητικού συστήματος [Qiu et al., 2009], [Ho, 2006]. Αυτή η εξίσωση έχει εφαρμοστεί επιτυχώς στην προσρόφηση μεταλλικών ιόντων (metal ions), βαφών (dyes), ζιζανιοκτόνων (herbicides), ελαίων (oils) και οργανικών ουσιών (organic substances) από υδατικά διαλύματα [Qiu et al., 2009], [Yan and Viraraghavan, 2003], [Al-Asheh et al., 2004], [Petroni et al., 2004], [Pan et al., 2007], [Anirudhan and Radhakrishnan, 2008], [Cheng et al., 2008], [Hameed, 2008], [Hameed et al., 2008].

### 3.5.3 Προσροφητικά μοντέλα διάχυσης (Adsorption diffusion models)

Είναι γενικά γνωστό ότι μια τυπική προσρόφηση υγρού/στερεού περιλαμβάνει διάχυση μέσω φιλμ (film diffusion), ενδοσωματιδιακή ή διασωματιδιακή διάχυση (internal diffusion ή intra-particle ή intrapartical diffusion) και δράση των μαζών (mass action), δηλαδή προσρόφηση και εκρόφηση μεταξύ του προσροφήματος και των ενεργών θέσεων προσρόφησης (adsorption active sites). Για τη φυσική προσρόφηση, η δράση των μαζών αποτελεί μια πολύ ταχεία διαδικασία και μπορεί να είναι αμελητέα για κινητική μελέτη. Έτσι, η κινητική διαδικασία της προσρόφησης ελέγχεται πάντοτε με διάχυση μέσω υγρής μεμβράνης (ή υγρού film ή υγρού υμένα, liquid film diffusion) ή ενδοσωματιδιακή διάχυση, δηλαδή μία από τις διεργασίες αυτές θα πρέπει να είναι το περιοριστικό στάδιο του ρυθμού προσρόφησης (adsorption rate limiting step) [Qiu et al., 2009], [Meng, 2005]. Επομένως, τα προσροφητικά μοντέλα διάχυσης κατασκευάζονται κατά κύριο λόγο για να περιγράψουν τη διαδικασία διάχυσης μέσω film ή/και της ενδοσωματιδιακής διάχυσης [Qiu et al., 2009].

#### 3.5.3.1 Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης (Weber-Morris model)

Ο Weber-Morris διαπίστωσε ότι σε αρκετά συστήματα προσρόφησης, η πρόσληψη της διαλυμένης ουσίας (solute uptake) μεταβάλλεται σχεδόν αναλογικά με το  $t^{1/2}$ , παρά με τον χρόνο επαφής (contact time)  $t$  [Qiu et al., 2009], [Alkan et al., 2007]:

$$C_t^* = k_{int} t^{1/2} \quad (3.29)$$

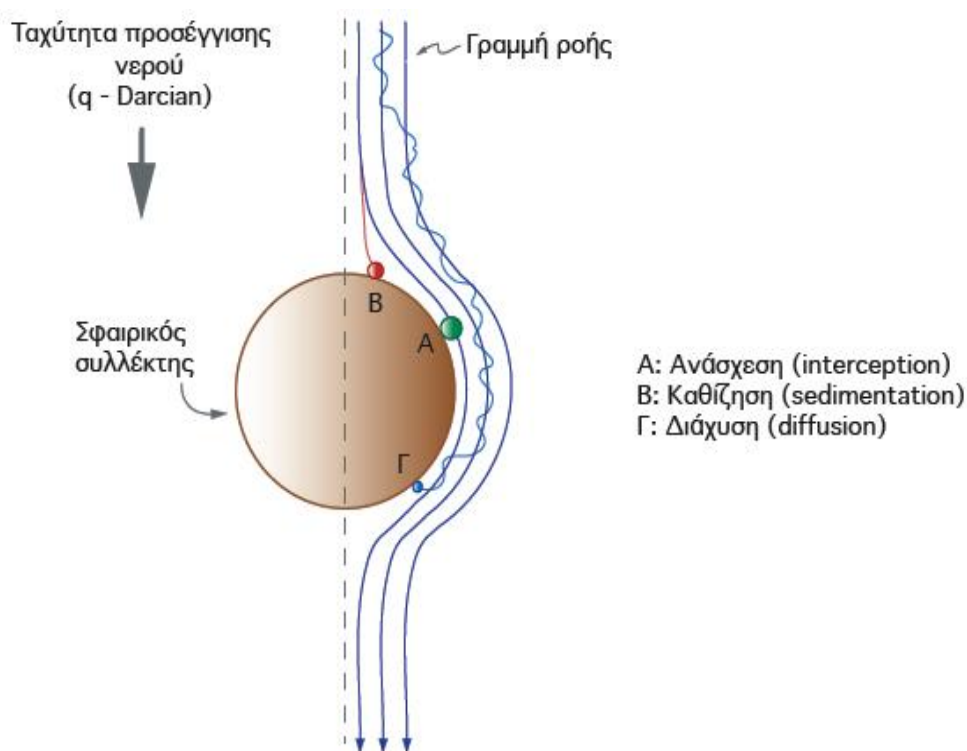
όπου:

- $C_t^*$ : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης τη χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις  $[M_{\text{ουσίας}}/M_{\text{προσροφητικού υλικού}}]$
- $k_{int}$ : κινητική σταθερά ενδοσωματιδιακής ή διασωματιδιακής διάχυσης, με διαστάσεις  $\left[ \frac{M_{\text{ουσίας}}}{M_{\text{προσροφητικού υλικού}} T^{1/2}} \right]$
- $t$ : χρόνος ή χρονική στιγμή  $t$ , με διαστάσεις  $[T]$

Έτσι, σύμφωνα με την Εξίσωση 3.29, η γραφική παράσταση της  $C_t^*$  vs  $t^{1/2}$  αποτελεί ευθεία γραμμή, με κλίση ίση με  $k_{int}$  ( $k_{int} > 0$ ), όταν η διασωματιδιακή διάχυση αποτελεί το περιοριστικό στάδιο του ρυθμού προσρόφησης. Για το μοντέλο Weber-Morris, είναι απαραίτητο για τη γραφική παράσταση της  $C_t^*$  vs  $t^{1/2}$  να διέρχεται από την αρχή των αξόνων, εάν η διασωματιδιακή διάχυση είναι το μοναδικό περιοριστικό στάδιο του ρυθμού προσρόφησης. Ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν ισχύει σε όλα τα προσροφητικά συστήματα, μιας και η κινητική της προσρόφησης μπορεί να ελέγχεται ταυτόχρονα από διάχυση μέσω (υγρού) φιλμ και διασωματιδιακή διάχυση. Σε αυτήν την περίπτωση, η τομή της ευθείας γραμμής με τον άξονα  $y$  ή αποτέμνουσα ( $y$  intercept) δεν είναι ίση με μηδέν [Qiu et al., 2009].

### 3.6 Προσρόφηση αιωρούμενων σωματιδίων

Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις των Yao et al. (1971) [Yao et al., 1971], τα αιωρούμενα στερεά μπορούν να αφαιρεθούν από το νερό με τους μηχανισμούς: της ανάσχεσης (σταμάτημα, interception), της καθίζησης (sedimentation), και της διάχυσης (diffusion). Το Σχήμα 3.12 παρουσιάζει τους μηχανισμούς μεταφοράς (ανάσχεση, καθίζηση και διάχυση) αιωρούμενων στερεών από το νερό πάνω σε ιδανικό σφαιρικό συλλέκτη. Ανάσχεση αιωρούμενων στερεών σε συλλέκτες (π.χ πληρωτικό υλικό στήλης, στερεό σκελετό πορώδους μέσου) παρατηρείται όταν τα στερεά βρίσκονται σε γραμμές ροής πολύ κοντά στην επιφάνεια του συλλέκτη, ώστε να προκύψει σύγκρουση μεταξύ αιωρούμενων στερεών και συλλέκτη. Ο βαθμός ανάσχεσης αυξάνει με το μέγεθος των αιωρούμενων στερεών [Χρυσικόπουλος Κ., 2013].



Σχήμα 3.12: Μηχανισμοί μεταφοράς αιωρούμενων στερεών στην επιφάνεια σφαιρικού συλλέκτη. Υιοθετημένο από *Φαινόμενα μεταφοράς Ρύπων στο Υπόδαφος. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις* (σ. 137), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επανακτυπωμένο με άδεια.

Ο μηχανισμός της καθίζησης βασίζεται στη βαρύτητα και είναι ουσιαστικός μόνον όταν η ταχύτητα καταβύθισης των αιωρούμενων στερεών είναι αρκετά μεγαλύτερη από την ταχύτητα διήθησης του νερού στην κλίση. Η μεταφορά μικρών αιωρούμενων στερεών ( $< 1 \mu\text{m}$ ) ελέγχεται από το μηχανισμό της διάχυσης, ο οποίος βασίζεται στη θερμική κίνηση Brown [Χρυσικόπουλος Κ., 2013].

### 3.7 Θεωρία σύλληψης αιωρούμενων στερεών

Ο συντελεστής σύλληψης μοναδιαίου συλλέκτη,  $n_c$ , ορίζεται ως εξής [Χρυσικόπουλος Κ., 2013]:

$$n_c = n_0 \alpha \quad (3.30)$$

όπου το  $\alpha$  είναι ο συντελεστής απόδοσης συγκρούσεων (κλάσμα των συγκρούσεων με σύλληψη σωματιδίου ως προς τον ολικό αριθμό συγκρούσεων) και ως  $n_0$  ορίζεται ο συνολικός συντελεστής σύλληψης, ο οποίος ισούται με το άθροισμα τριών συντελεστών, καθένας από τους οποίους αναφέρεται σε διαφορετικό μηχανισμό μεταφοράς αιωρούμενων στο νερό σωματιδίων. Ο συνολικός συντελεστής σύλληψης,  $n_0$ , ορίζεται από την ακόλουθη σχέση [Χρυσικόπουλος Κ., 2013], [Yao et al., 1971]:

$$n_0 = n_D + n_I + n_G \quad (3.31)$$

Για σφαιρικούς συλλέκτες που αποτελούν το πληρωτικό υλικό ενός φίλτρου (πορώδες μέσο), οι τρεις διαφορετικοί συντελεστές σύλληψης σωματιδίων εξαρτώνται από το πορώδες του φίλτρου και οι εξισώσεις υπολογισμού αυτών μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία [Χρυσικόπουλος Κ., 2013], [Elimelech et al., 2013].



## Κεφάλαιο 4

# Συσσωμάτωση

### 4.1 Εισαγωγή

Η συσσωμάτωση αποτελεί ένα φυσικό φαινόμενο που μελετάται ήδη από την αρχή του 20ου αιώνα από διάφορους επιστημονικούς κλάδους, όπως αυτόν της Φυσικής, αυτόν της Επιστήμης των υλικών, καθώς και από αυτόν της Χημικής Μηχανικής. Το εύρος των επιστημόνων που ασχολούνται με το συγκεκριμένο φυσικό φαινόμενο αναδεικνύει και τη σημαντικότητά του, τόσο σε επιστημονικό επίπεδο, όσο και σε εφαρμογές που σχετίζονται με την καθημερινή ζωή.

Στην παρούσα μελέτη το ενδιαφέρον για τη συσσωμάτωση προέκυψε από το γεγονός ότι τα ENMs παρουσιάζουν έντονη τάση προς συσσωμάτωση όταν βρίσκονται διασκορπισμένα σε υγρές φάσεις, δηλαδή σε αιωρήματα. Μάλιστα η βιβλιογραφία έχει αναδείξει πως το μέγεθος των σωματιδίων παίζει καθοριστικό ρόλο σε διάφορα φαινόμενα που εξελίσσονται σε φυσικά συστήματα, όπως σε αυτό της σύλληψης των αιωρούμενων στο νερό στερεών σωματιδίων από σφαιρικούς συλλέκτες που αποτελούν το πληρωτικό υλικό ενός φίλτρου, δηλαδή ενός πορώδους μέσου. Προκύπτει λοιπόν πως τόσο η ανάσχεση, η καθίζηση, η διάχυση και κατ' επέκταση η μεταφορά των στερεών σωματιδίων σε υπεδάφειους σχηματισμούς είναι εξαρτώμενη από το μέγεθος αυτών. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των προταθέντων μοντέλων συσσωμάτωσης για σωματίδια αιωρούμενα σε υγρές φάσεις και επιχειρήθηκε να προταθεί ένα μοντέλο συσσωμάτωσης για νανοσωματίδια, τα οποία έχουν εξάρει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για την κατανόηση των ιδιοτήτων τους.

### 4.2 Η εξίσωση συσσωμάτωσης του Smoluchowski

Στη στατιστική φυσική η εξίσωση συσσωμάτωσης Smoluchowski αποτελεί μια εξίσωση πληθυσμιακού ισοζυγίου (Population Balance Equation) που εισήγαγε ο Marian Smoluchowski σε μια δημοσίευση του το 1916. Η εξίσωση αυτή περιγράφει την εξέλιξη στο χρόνο της αριθμητικής πυκνότητας των σωματιδίων

καθώς αυτά συσσωματώνονται. Ταυτόχρονη πήξη (ή συσσωμάτωση) συναντάται σε διεργασίες που περιλαμβάνουν πολυμερισμό, συνένωση αερολυμάτων, γαλακτωματοποίηση και κροκίδωση.

Η εξίσωση Smoluchowski περιγράφει τη μεταβολή της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων στο χρόνο σύμφωνα με την αλληλεπίδραση όλων των σωματιδίων του συστήματος. Επομένως, η εξίσωση πήξης (ή συσσωμάτωσης) Smoluchowski είναι μια ολοκληροδιαφορική εξίσωση (integrodifferential equation) της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων. Στην περίπτωση που τα μεγέθη των πηκτωμένων (ή συσσωματωμένων) σωματιδίων είναι συνεχείς μεταβλητές, η εξίσωση περιλαμβάνει ένα ολοκλήρωμα και έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^x K(x-y, y) n(x-y, t) n(y, t) dy - \int_0^\infty K(x, y) n(x, t) n(y, t) dy \quad (4.1)$$

Αν το  $dy$  ερμηνεύεται ως ένα διακριτό μέτρο, δηλαδή όταν τα σωματίδια θεωρηθούν σε διακριτά μεγέθη, τότε η διακριτή μορφή της εξίσωσης είναι ένα άθροισμα:

$$\frac{\partial n(x_i, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K(x_i - x_j, x_j) n(x_i - x_j, t) n(x_j, t) - \sum_{j=1}^{\infty} K(x_i, x_j) n(x_i, t) n(x_j, t) \quad (4.2)$$

Για κάθε επιλεχθείσα συνάρτηση kernel (kernel function ή πυρήνας πήξης) υπάρχει μια μοναδική λύση της παραπάνω εξίσωσης.

Ο τελεστής  $K$ , είναι γνωστός ως πυρήνας πήξης και περιγράφει την ταχύτητα με την οποία τα σωματίδια μεγέθους  $x_1$  συσσωματώνονται με τα σωματίδια μεγέθους  $x_2$ . Αναλυτικές λύσεις στην εξίσωση Smoluchowski υπάρχουν όταν ο πυρήνας πήξης λαμβάνει μία από τις τρεις απλές μορφές:

$$K = 1 \quad (4.3)$$

$$K = x_1 + x_2 \quad (4.4)$$

$$K = x_1 x_2 \quad (4.5)$$

Στη βιβλιογραφία έχουν παρατεθεί διάφορες σχέσεις υπολογισμού για τον πυρήνα πήξης ανάλογα με το μελετούμενο σύστημα. Ενδεικτικά έχουν προταθεί εξισώσεις υπολογισμού πυρήνα πήξης για συγκρούσεις σωματιδίων σε αραιό σύστημα αέριας φάσης (ελεύθερος μοριακός πυρήνας πήξης), σε συστήματα συσσωμάτωσης που περιορίζονται από τη διάχυση και συστήματα συσσωμάτωσης που περιορίζονται από κάποια χημική αντίδραση.

Γενικά, οι εξισώσεις πήξης (συσσωμάτωσης) που προκύπτουν φυσικά από τέτοιου είδους ρεαλιστικές εξισώσεις υπολογισμού για τον πυρήνα πήξης δεν είναι επιλύσιμες και κρίνεται αναγκαία η επιστράτευση αριθμητικών μεθόδων επίλυσης. Οι περισσότερες ντετερμινιστικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιη-

θούν όταν υπάρχει μόνο μια ιδιότητα σωματιδίων ( $x$ ) ενδιαφέροντος και οι δύο βασικές είναι η μέθοδος των στιγμών και η μέθοδος των τμηματικών μεθόδων. Στην περίπτωση πολλών μεταβολών, όμως, όταν εισάγονται δύο ή περισσότερες ιδιότητες (όπως το μέγεθος, το σχήμα, η σύνθεση κλπ.), πρέπει να αναζητηθούν ειδικές προσεγγίσεις, οι οποίες δεν υποφέρουν από την κατάρα της διαστασιολογικής αξίας. Η προσέγγιση που βασίζεται σε Gaussian ακτινικές συναρτήσεις βάσης εφαρμόστηκε με επιτυχία στην εξίσωση πήξης σε περισσότερες από μία διαστάσεις. Όταν η ακρίβεια της λύσης δεν είναι πρωταρχικής σημασίας, οι μέθοδοι στοχαστικών σωματιδίων (Monte Carlo) αποτελούν ελκυστική εναλλακτική λύση.

### 4.3 Προταθέν μοντέλο συσσωμάτωσης για νανοσωματίδια

Το προταθέν μοντέλο συσσωμάτωσης για νανοσωματίδια παρατίθεται στη συνέχεια.

$$\frac{dN_{c,k}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \beta_{ij} N_{c,i} N_{c,j} - N_{c,k} \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{ij} N_{c,i} \quad (4.6)$$

$$\beta_{ij} = \frac{4k_B T}{3\mu} \cdot \alpha_b \frac{I_s}{pH} \cdot \frac{1}{r_i + r_j} \quad (4.7)$$





## Κεφάλαιο 5

# Κολλοειδή Συστήματα

### 5.1 Εισαγωγή

Τον όρο κολλοειδές επέλεξε ο Thomas Graham το 1861 για να περιγράψει συστήματα που παρουσιάζουν μικρούς ρυθμούς διάχυσης μέσω πορώδων μεμβρανών. Η ετυμολογία της λέξης είναι: κόλλα+είδος. Δηλαδή, κολλοειδές είναι αυτό που μοιάζει με κόλλα, αν και ο όρος ήταν σε μεγάλο βαθμό κατάλληλος για να περιγράψει όλα τα συστήματα που, κατά παράδοση, αποκαλούμε κολλοειδή συστήματα [Παναγιώτου Κ., 1998]. Κολλοειδή συστήματα είναι η κατηγορία των υλικών μεταξύ των καθαρών συστατικών και των μοριακά διασπαρμένων συστημάτων, στα οποία, αν και ένα συστατικό είναι μικροδιασπαρμένο σε ένα άλλο, ο βαθμός της διασποράς ή το μέγεθος των διασπαρμένων σωματιδίων δεν πλησιάζει τα αντίστοιχα των μοριακών μιγμάτων. Τα κολλοειδή συστήματα αποτελούνται από μια διασπαρμένη ή ασυνεχή φάση σε μια κατάσταση λεπτού διαμερισμού, η οποία είναι κατανεμημένη ομοιόμορφα σε ένα μέσο διασποράς ή συνεχή φάση. Τόσο η συνεχής όσο και η ασυνεχής φάση μπορεί να είναι στερεή, υγρή ή αέρια, με αποτέλεσμα να διαμορφώνονται εννέα περιπτώσεις διαφορετικών συστημάτων [Παναγιώτου Κ., 1998].

Το ερώτημα όμως που ανακύπτει είναι το πως ορίζεται ο λεπτός διαμερισμός και κατ' επέκταση πότε μπορεί να χαρακτηριστεί ένα σύστημα ως κολλοειδές. Οι ιδιότητες κολλοειδούς χαρακτήρα εμφανίζονται όταν οι διαστάσεις της διασπαρμένης φάσης είναι μεταξύ 1 nm και 1000 nm. Αυτά τα όρια δεν είναι απόλυτα, δεδομένου ότι σε ορισμένες ειδικές περιπτώσεις, όπως για παράδειγμα στα γαλακτώματα, τα διασπαρμένα σωματίδια είναι μεγαλύτερων διαστάσεων. Επιπλέον, δεν είναι απαραίτητο και οι τρεις διαστάσεις να είναι κάτω του 1  $\mu\text{m}$ , μιας και η κολλοειδής συμπεριφορά παρατηρείται και σε συστήματα που περιέχουν διασπαρμένες ίνες, των οποίων μόνο οι δυο διαστάσεις είναι μικρότερες του 1  $\mu\text{m}$  ή σε λεπτά υμένα και αργίλους, των οποίων μόνο η μια διάσταση είναι μικρότερη του 1  $\mu\text{m}$  [Παναγιώτου Κ., 1998].

Έτσι, όταν οι διαστάσεις της διασπαρμένης φάσης είναι μικρότερες του 1 nm, τότε η κολλοειδής

συμπεριφορά, ουσιαστικά, ταυτίζεται με εκείνη των μοριακών διαλυμάτων [Παναγιώτου Κ., 1998]. Οι διασπορές στερεών σωματιδίων, διαστάσεων (και των τριών) μεγαλύτερων του 1 μm, σε υγρό μέσο διασποράς ονομάζονται αιωρήματα. Όταν τα σωματίδια των αιωρημάτων είναι σχετικά μεγάλα και η πυκνότητά τους είναι μεγαλύτερη της πυκνότητας του υγρού μέσου, καθιζάνουν σχετικά γρήγορα. Αντίθετα, ακόμη και κολλοειδή σφαιρικών σωματιδίων διαμέτρου 1 μm, δηλαδή στο ανώτερο όριο των κολλοειδών διαστάσεων, εμφανίζουν ρυθμό καθίζησης της τάξης του  $10^{-4}$  cm/s [Παναγιώτου Κ., 1998].

## 5.2 Λυόφοβα και λυόφιλα κολλοειδή

Μια εναλλακτική διάκριση των κολλοειδών συστημάτων, η οποία όμως χρίζει ιδιαίτερης προσοχής, είναι σε λυόφοβα και λυόφιλα κολλοειδή. Η ετυμολογία της λέξης λυόφοβος είναι: λύω+φόβος, δηλαδή, λυόφοβη είναι εκείνη η επιφάνεια, ή η χαρακτηριστική ομάδα ή το συσσωμάτωμα, που αποφεύγει τη λύση ή την διάλυση ή την διαλύτωση ή τον διαλύτη [Παναγιώτου Κ., 1998]. Αντίθετα, τα λυόφιλα έχουν την αντίθετη τάση. Όταν το υγρό μέσο διασποράς είναι το νερό, τότε χρησιμοποιούνται οι όροι υδρόφοβα και υδρόφιλα αντίστοιχα. Μια λυόφιλη επιφάνεια μπορεί να καταστεί λυόφοβη και το αντίστροφο. Έτσι, ενώ οι όροι λυόφιλο και λυόφοβο είναι αρκετά χρήσιμοι στον χαρακτηρισμό των διεπιφανειών, όταν εφαρμόζονται στα κολλοειδή συστήματα δημιουργούν συχνά σύγχυση. Παραδοσιακά, με τον όρο λυόφοβα περιγράφουμε τις διασπορές υγρών ή στερεών σωματιδίων σε υγρά μέσα, οι οποίες παράγονται με μηχανική ή χημική διεργασία. Για παράδειγμα το κολλοειδές του χρυσού δεν μπορεί να παραχθεί αναμειγνύοντας ένα κομμάτι χρυσού με νερό, καθώς αποτελεί λυόφοβο κολλοειδές. Αντίθετα, οι πρωτεΐνες αναμειγνύονται εύκολα με το νερό δίνοντας λυόφιλα κολλοειδή. Σε αυτά όμως τα αποκαλούμενα "λυόφοβα λύματα", για παράδειγμα στη διασπορά κονιοποιημένη αλουμίνας ή σίλικας στο νερό, υπάρχει συχνά, έντονη συγγένεια (affinity) μεταξύ των σωματιδίων και του μέσου διασποράς, δηλαδή τα σωματίδια είναι στην πραγματικότητα λυόφιλα. Έτσι, αν ο όρος λυόφοβο εκλαμβάνεται ότι συνεπάγεται μη-συγγένεια με το μέσο διασποράς, γεγονός που δεν αληθεύει, τότε τα σωματίδια δεν θα διαβρέχονταν και, στην πραγματικότητα, δεν θα μπορούσε να δημιουργηθεί η διασπορά [Παναγιώτου Κ., 1998].

Παραδοσιακά, με τον όρο λυόφιλα περιγράφονται τα διαλύματα μακρομορίων. Γενικά, όταν έχουμε ένα διάλυμα μακρομορίων έχουμε ένα λυόφιλο σύστημα ή ένα λυόφιλο κολλοειδές. Στην περίπτωση αυτή, όμως, έχουμε πλήρη ανάμειξη σε μοριακό επίπεδο. Δεν υπάρχει κανενός είδους θερμοδυναμική ασυνέχεια κατά τη μετάβαση από συνήθη διαλύματα κοινών διαλυτών σε διαλύματα μακρομορίων. Πρέπει βέβαια να τονιστεί πως και σε μακρομοριακά συστήματα μπορεί συχνά να υπάρχουν και λυόφοβες περιοχές. Για παράδειγμα, οι πρωτεΐνες είναι εν μέρει υδρόφοβες, στις υδρογονανθρακικές περιοχές, και εν μέρει υδρόφιλες, στους πεπτιδικούς δεσμούς, στις αμινομάδες και τις καρβοξυλομάδες [Παναγιώτου Κ., 1998].

Στα λυόφοβα κολλοειδή, η διασπαρμένη φάση και το μέσο διασποράς είναι δύο σαφώς διαφορετικές

φάσεις, με τη διασπαρμένη φάση να αποτελεί την ουσία το άθροισμα άπειρων επιμέρους μικροφάσεων. Από αυτήν την άποψη, τα λυόφοβα κολλοειδή είναι μικροετερογενή συστήματα. Η διακριτότητα αυτή των φάσεων στα λυόφοβα κολλοειδή συνεπάγεται και την παρουσία της διεπιφάνειας ή της διαφασικής περιοχής. Αντίθετα, τα λυόφιλα κολλοειδή αποτελούν στην πραγματικότητα μια ομογενή φάση χωρίς διακριτή διαφασική περιοχή [Παναγιώτου Κ., 1998].

Τα λυόφιλα κολλοειδή σχηματίζουν πραγματικά διαλύματα και τα πραγματικά διαλύματα παράγονται αυθόρμητα, όταν έλθουν σε επαφή ο διαλύτης και η διαλελυμένη ή διαλυμένη ουσία. Αν δεν υπάρξουν αλλαγές στις εξωτερικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης ή χημικές αλλαγές, λόγω αντιδράσεων, το διάλυμα είναι επ' άπειρον σταθερό. Από την άποψη αυτή, τα λυόφιλα κολλοειδή είναι σταθερά κολλοειδή [Παναγιώτου Κ., 1998].

Όταν, όμως, δύο μη αναμειγμένες φάσεις έρχονται σε επαφή, δε σχηματίζεται αυθόρμητα μικροδιασπορά της μιας φάσης στην άλλη. Αντίθετα, αν μια τέτοια μικροδιασπορά αφηθεί σε ηρεμία επί μακρόν, θα συμβεί η αντίστροφη διεργασία, δηλαδή, το σύστημα θα διαχωρισθεί σε δύο ευκρινείς ογκώδεις φάσεις. Αυτή η τάση είναι εύκολο να κατανοηθεί αν λάβουμε υπόψη την τεράστια συνολική διεπιφάνεια ενός λυόφοβου κολλοειδούς και, κατά συνέπεια, την υψηλή δυναμική ενέργεια ή ενέργεια αλληλεπίδρασης του συστήματος. Από τη θερμοδυναμική γνωρίζουμε ότι η αυθόρμητη εξέλιξη μιας διεργασίας είναι προς την κατεύθυνση της ελάχιστης δυναμικής ενέργειας. Έτσι, εφόσον η δυναμική ενέργεια ή ενέργεια αλληλεπίδρασης ελαττώνεται μειούμενης της συνολικής διεπιφάνειας, το σύστημα οδηγείται αυθόρμητα προς τη συσσωμάτωση των διασπαρμένων μικροφάσεων. Από την άποψη αυτή, τα λυόφοβα κολλοειδή δεν είναι σταθερά συστήματα. Εμφανίζονται να μην αρέσκονται να συνυπάρχουν με το διαλύτη ή να 'φροβούνται' το διαλύτη, και για αυτό το λόγο αποκαλούνται λυόφοβα. Αντίθετα, τα λυόφιλα κολλοειδή αρέσκονται να συνυπάρχουν με το μέσο διασποράς ή 'φιλούν' το διαλύτη, και για αυτό το λόγο αποκαλούνται λυόφιλα [Παναγιώτου Κ., 1998].

Στα λυόφιλα κολλοειδή τα διαλελυμένα μακρομόρια επηρεάζουν δραματικά τις ιδιότητες του μέσου διασποράς, δεδομένου ότι το ομογενές διάλυμα έχει νέες ιδιότητες, οι οποίες είναι γενικά ένας συγκερασμός των ιδιοτήτων του διαλύτη και της διαλελυμένης ουσίας. Έτσι, οι θερμοφυσικές ιδιότητες των λυόφιλων, όπως το ιξώδες ή η επιφανειακή τάση, είναι σημαντικά διαφορετικές από τις αντίστοιχες ιδιότητες του μέσου διασποράς. Αντίθετα, στα λυόφοβα κολλοειδή οι θερμοφυσικές ιδιότητες του μέσου διασποράς γενικά δε μεταβάλλονται σημαντικά με την προσθήκη της διασπαρμένης φάσης [Παναγιώτου Κ., 1998].

## 5.3 Σταθερότητα κολλοειδών συστημάτων

### 5.3.1 Εισαγωγή

Μια από τις σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες των κολλοειδών είναι η τάση για συσσωμάτωση των εν διασπορά σωματιδίων. Λόγω της θερμικής κίνησης σε ένα ρευστό μέσο διασποράς, τα σωματίδια

συγκρούονται συχνά μεταξύ τους. Η σταθερότητα του κολλοειδούς εξαρτάται από τη φύση της διασωματιδιακής αλληλεπίδρασης κατ' αυτές τις συγκρούσεις. Οι δύο κύριοι μηχανισμοί ελεγχόμενης σταθεροποίησης των κολλοειδών είναι η ηλεκτροστατική σταθεροποίηση και η στερική ή πολυμερική σταθεροποίηση [Παναγιώτου Κ., 1998].

Η κύρια αιτία της συσσωμάτωσης στα κολλοειδή είναι οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals μεταξύ των σωματιδίων. Η αντίθετη τάση, δηλαδή η σταθερότητα των κολλοειδών διασπορών, είναι συνέπεια των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των ομώνυμα φορτισμένων ηλεκτροκινητικών μονάδων ή μικυλίων, καθώς και η έλξη των σωματιδίων από το διαλύτη. Ο τελευταίος αυτός παράγοντας υποβοηθάει τη σταθερότητα, δεδομένου ότι η αποδιαλύτωση των σωματιδίων κατά τη συσσωμάτωσή τους συνεπάγεται αύξηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Η ποσοτική περιγραφή της σταθερότητας και της συσσωμάτωσης των κολλοειδών γίνεται με βάση την κλασική θεωρία DLVO. Στην κατακλείδα της, η θεωρία αυτή υπολογίζει τη συμβολή των διασωματιδιακών αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας στη δυναμική ενέργεια ή ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων. Στη γενική περίπτωση, η μορφή της καμπύλης δυναμικής ενέργειας ή ενέργειας αλληλεπίδρασης εμφανίζει δύο ελάχιστα, όπως φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 5.5. Από την άλλη μεριά, η προσρόφηση πολυμερών στην επιφάνεια των σωματιδίων μπορεί να ενισχύει τη σταθερότητα του κολλοειδούς, κρατώντας σε μεγαλύτερη απόσταση τα σωματίδια ή αυξάνοντας την έλξη προς το διαλύτη και τον αριθμό των διαμορφώσεων του προσροφημένου πολυμερούς στον καλό διαλύτη του μέσου διασποράς (εντροπικός μηχανισμός), αλλά μπορεί και να οδηγήσει σε συσσωμάτωση με έναν μηχανισμό 'γεφύρωσης' των σωματιδίων [Παναγιώτου Κ., 1998].

Στα αγγλικά υπάρχουν τρεις όροι για τη σταθερότητα των κολλοειδών -aggregation, coagulation, flocculation- οι οποίοι σε μεγάλο βαθμό χρησιμοποιούνται σαν συνώνυμοι. Εν τούτοις υπάρχουν κάποιες διαφορές στις καταστάσεις της συσσωμάτωσης. Το γενικό φαινόμενο της συσσωμάτωσης χωρίς καμία διαφοροποίηση ως προς τα αίτια και το μηχανισμό αποδίδεται με τους όρους aggregation και συσσωμάτωση στα αγγλικά και τα ελληνικά αντίστοιχα. Η περισσότερο σταθερή κατάσταση συσσωμάτωσης (πρωτοταγές ελάχιστο στη δυναμική ενέργεια ή ενέργεια αλληλεπίδρασης, Σχήμα 5.5) αποδίδεται με τους όρους coagulation και κροκίδωση. Η κροκίδωση είναι στην ουσία μια διεργασία αναντιστρεπτής συσσωμάτωσης. Στην ουσία πρόκειται για μια αναντίστροφη διεργασία συσσωμάτωσης. Η κατάσταση συσσωμάτωσης, που αντιστοιχεί στο δευτεροταγές ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας ή ενέργειας αλληλεπίδρασης ή που προκύπτει από ένα μηχανισμό γεφύρωσης λόγω προσροφημένων πολυμερών, αποδίδεται με τους όρους flocculation και θρόμβωση. Πρόκειται για μια διεργασία ουσιαστικά αντιστρεπτής συσσωμάτωσης. Η αντιστρεπτότητα της διεργασίας θα είναι το κριτήριο για την ονομασία της συσσωμάτωσης ως κροκίδωσης ή θρόμβωσης, καθώς και αν η καμπύλη δυναμικής ενέργειας διασωματιδιακής αλληλεπίδρασης, ή απλούστερα καμπύλη ενέργειας αλληλεπίδρασης, εμφανίζει μόνο ένα ελάχιστο. Βέβαια διεθνώς επικρατεί η τάση, η συσσωμάτωση να αποδίδεται ως κροκίδωση (coagulation) [Παναγιώτου Κ., 1998].

Το τι θα συμβεί στα συσσωματώματα μετά την κροκιδώση ή την θρόμβωση, αν αφειθούν σε ηρεμία, ώστε να λειτουργήσει η κατακάθιση, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες και δεν προβλέπεται από τη θεωρία DLVO [Παναγιώτου Κ., 1998].

### 5.3.2 Δυνάμεις μεταξύ κολλοειδών

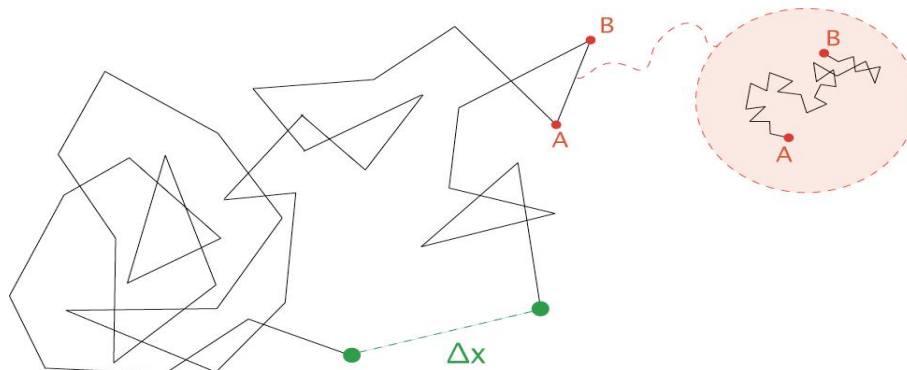
Τα κολλοειδή που αιωρούνται στο νερό συνήθως είναι φορτισμένα με αρνητικό φορτίο, με αποτέλεσμα να απωθούνται μεταξύ τους. Η αντίσταση των κολλοειδών στη συσσωμάτωση ορίζει τη σταθερότητα τους. Αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων για να μπορέσουν να πλησιάσουν μεταξύ τους, με την υπερνίκηση των απωστικών δυνάμεων από τις ελκτικές δυνάμεις van der Waals, επιτυγχάνεται με τη διαδικασία της κροκιδώσης (coagulation). Η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων γίνεται με προσθήκη αλάτων του τρισθενούς σιδήρου και τρισθενούς αργιλίου, ή με την προσθήκη διάφορων πολυμερών, τα οποία ονομάζουμε κροκιδωτικά (coagulants). Ταχεία ανάδευση του νερού επιτυγχάνει ομοιόμορφη μίξη των κροκιδωτικών και τη δημιουργία μικρών συσσωματωμάτων τα οποία ονομάζονται κροκίδες [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].

Οι δυνάμεις που επιδρούν μεταξύ των κολλοειδών είναι δυνάμεις [Χρυσικόπουλος Κ., 2014]:

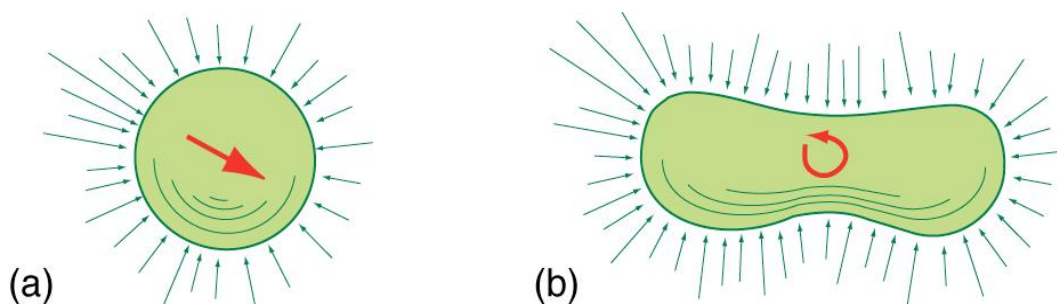
- ηλεκτροστατικού τύπου, van der Waals
- θερμικής κίνησης Brown

Οι δυνάμεις βαρύτητας είναι πολύ μικρές, γιατί η μάζα των κολλοειδών σωματιδίων είναι πολύ μικρή, και δεν υπολογίζονται [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].

Οι δυνάμεις θερμικής κίνησης Brown οφείλονται στις τυχαίες συγκρούσεις των μορίων του μέσου διασποράς (π.χ. νερό) με το αιωρούμενο κολλοειδές σωματίδιο. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1, οι κινήσεις του κολλοειδούς είναι άτακτες (zig-zag) και οι δυνάμεις που ασκούνται πάνω στην επιφάνεια του κολλοειδούς είναι ανάλογες της συχνότητας των συγκρούσεων και της ταχύτητας των συγκρουόμενων μορίων του μέσου διασποράς [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Παναγιώτου Κ., 1998]. Όσο πιο πυκνό είναι το μέσο διασποράς τόσο πιο συχνές είναι οι συγκρούσεις. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι αλληπάλληλες συγκρούσεις των μορίων του μέσου διασποράς στην επιφάνεια του κολλοειδούς ασκούν ανά πάσα στιγμή πολλαπλές δυνάμεις, οι οποίες δεν είναι εξισορροπημένες. Η συνισταμένη δύναμη μεταβάλλεται τυχαία και απρόβλεπτα, γιατί, παρόλο που η μέση πυκνότητα ενός υγρού μέσου διασποράς παραμένει σταθερά, σε μικροσκοπική κλίμακα διαρκώς μεταβάλλεται, οδηγώντας το αιωρούμενο σωματίδιο σε άτακτες κινήσεις. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.2 η συνισταμένη δύναμη οδηγεί ένα σφαιρικό σωματίδιο σε μια απλή μεταφορά εντός του μέσου διασποράς και ένα επιμήκες (μη σφαιρικό) σωματίδιο σε συνδυασμό μεταφοράς με περιστροφική κίνηση [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].



Σχήμα 5.1: Θερμική κίνηση Brown ενός αιωρούμενου στο νερό κολλοειδούς σωματιδίου. Απεικονίζονται τα διαδοχικά βήματα του σωματιδίου μετά από κάθε ένα χρονικό διάστημα  $\Delta t$ , καθώς επίσης και η συνολική μετατόπιση του σωματιδίου,  $\Delta x$ , μετά από πολλαπλούς βηματισμούς. Κάθε βήμα χρονικού διαστήματος  $\Delta t$ , για παράδειγμα το βήμα από το σημείο A στο σημείο B, αποτελείται από μια σειρά άτακτων μικρότερων βημάτων τα οποία πραγματοποιούνται σε μικρότερα χρονικά διαστήματα  $\Delta t'$  (δηλαδή  $\Delta t \gg \Delta t'$ ). Επομένως όσο πιο μικρή είναι η χρονική κλίμακα τόσο λεπτομερέστερα απεικονίζεται η τυχαία θερμική κίνηση του σωματιδίου. Υιοθετημένο από *Φαινόμενα Μεταφοράς Ρύπων στο Υπέδαφος*. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις (σ. 144), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επαναχτυπωμένο με άδεια.



Σχήμα 5.2: Συνισταμένη δύναμη από τις συγκρούσεις των μορίων στην επιφάνεια (α) σφαιρικού σωματιδίου οδηγεί σε γραμμική μεταφορά του σωματιδίου και (β) επιμήκους σωματιδίου οδηγεί σε μεταφορά με περιστροφή του σωματιδίου. Υιοθετημένο από *Φαινόμενα Μεταφοράς Ρύπων στο Υπέδαφος*. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις (σ. 145), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επαναχτυπωμένο με άδεια.

Οι δυνάμεις van der Waals είναι ένας γενικός όρος ο οποίος περιλαμβάνει τις ασθενείς ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις [Χρυσικόπουλος Κ., 2014]:

- Δυνάμεις διπόλου-διπόλου
- Δυνάμεις διπόλου εξ επαγωγής
- Δυνάμεις London

Οι ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις διπόλου-διπόλου προκύπτουν από την τάση των πολικών μορίων (μόρια με ανομοιόμορφη κατανομή φορτίου) να ευθυγραμμίζονται έτσι ώστε το θετικό άκρο ενός μορίου να είναι κοντά στο αρνητικό άκρο ενός άλλου μορίου [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].

Οι ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις διπόλου εξ επαγωγής προκύπτουν όταν το ηλεκτρικό πεδίο ενός διπόλου επιδρά σ' ένα δεύτερο γειτονικό άτομο με αποτέλεσμα να προκαλέσει πόλωση από επαγωγή [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].

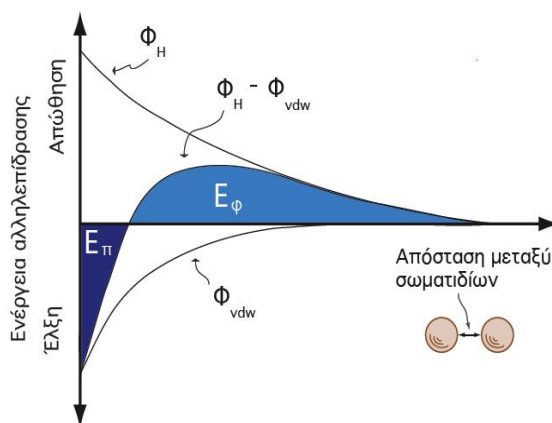
Οι ασθενείς δυνάμεις London, που είναι γνωστές και ως δυνάμεις διασποράς, προκύπτουν από τα στιγμιαία δίπολα που δημιουργούνται σε όλα τα μόρια λόγω της κίνησης των ηλεκτρονίων γύρω από τους πυρήνες με αποτέλεσμα τη στιγμιαία ανομοιόμορφη κατανομή φορτίου [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι δεσμοί Van der Waals καθορίζουν αν μια ουσία θα είναι υγρή ή αέρια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έτσι, εάν μια ουσία αποτελείται από πολικά μόρια αναμένεται να είναι υγρή (π.χ.  $H_2O$ ), ενώ μια ουσία που αποτελείται από μη πολικά μόρια αναμένεται να είναι αέρια (π.χ.  $H_2$ ) [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].

### 5.3.2.1 DLVO Θεωρία

Σύμφωνα με την θεωρία DLVO (Derjaquin, Landau, Verwey και Overbeek) οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων είναι δυνάμεις ηλεκτροστατικής άπωσης και δυνάμεις έλξης van der Waals, όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 5.3 [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Weber et al., 1972].

Στο διάγραμμα της ενεργειακής αλληλεπίδρασης δύο σωματιδίων σε συνάρτηση της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων, φαίνεται ότι η αντίσταση των κολλοειδών στη συσσωμάτωση καθορίζεται από το ύψος του ενεργειακού φραγμού,  $E_\phi$ . Εάν η κινητική ενέργεια των σωματιδίων είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να ξεπεραστεί ο ενεργειακός φραγμός και να ελαττωθεί η απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων στα όρια της ενεργειακής παγίδας,  $E_\pi$ , τότε είναι δυνατή η συσσωμάτωση των σωματιδίων [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].



Σχήμα 5.3: Σχηματική παράσταση ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων εξαιτίας απωστικών και ελκτικών δυνάμεων ( $\Phi_H$  είναι η ενέργεια της ηλεκτροστατικής άπωσης και  $\Phi_{vdw}$  είναι η ενέργεια εξαιτίας των ελκτικών δυνάμεων van der Waals). Υιοθετημένο από *Φαινόμενα Μεταφοράς Ρύπων στο Υπέδαφος. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις* (σ. 146), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επανακτυπωμένο με άδεια.



Σε φυσικά νερά τα κολλοειδή σωματίδια είναι αρνητικά φορτισμένα και η επιφάνεια τους έλκει διάφορα θετικά ιόντα, που σχηματίζουν ένα στρώμα θετικών ιόντων, το οποίο ονομάζεται στοιβάδα ή στρώμα Stern. Μια δεύτερη στοιβάδα ιόντων, το διάχυτο στρώμα ή στρώμα Gouy, περιβάλλει τη στοιβάδα Stern. Το διάχυτο στρώμα αποτελείται από δύο μέρη: το εσωτερικό και το εξωτερικό. Το εσωτερικό μέρος είναι ισχυρά συνδεδεμένο με το ηλεκτρικό πεδίο του κολλοειδούς σωματιδίου. Το εξωτερικό μέρος είναι ασθενέστερα συνδεδεμένο με το κολλοειδές σωματίδιο και συνήθως δεν συμπαράσφεται μαζί με τις κινήσεις του σωματιδίου στο νερό. Το όριο μεταξύ του εσωτερικού και εξωτερικού μέρους του διάχυτου στρώματος ορίζεται από την επιφάνεια διάσπασης, της οποίας το ηλεκτρικό δυναμικό ονομάζεται δυναμικό ζήτα. Στο Σχήμα 5.4 απεικονίζεται ένα αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο, το στρώμα Stern, το διάχυτο στρώμα, και ένα διάγραμμα ηλεκτρικού δυναμικού σε συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια του σωματιδίου [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].

Η θεωρία DLVO υποστηρίζει την ύπαρξη δύο στοιβάδων (Stern και διάχυτο στρώμα), δηλαδή ένα διπλό στρώμα περιβάλλει τα αιωρούμενα κολλοειδή σωματίδια. Επίσης, η θεωρία DLVO αποδεικνύει ότι τα εξωτερικά όρια του κολλοειδούς σωματιδίου ορίζονται από την επιφάνεια διάσπασης με ένα καθαρό αρνητικό φορτίο, το δυναμικό ζήτα [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].

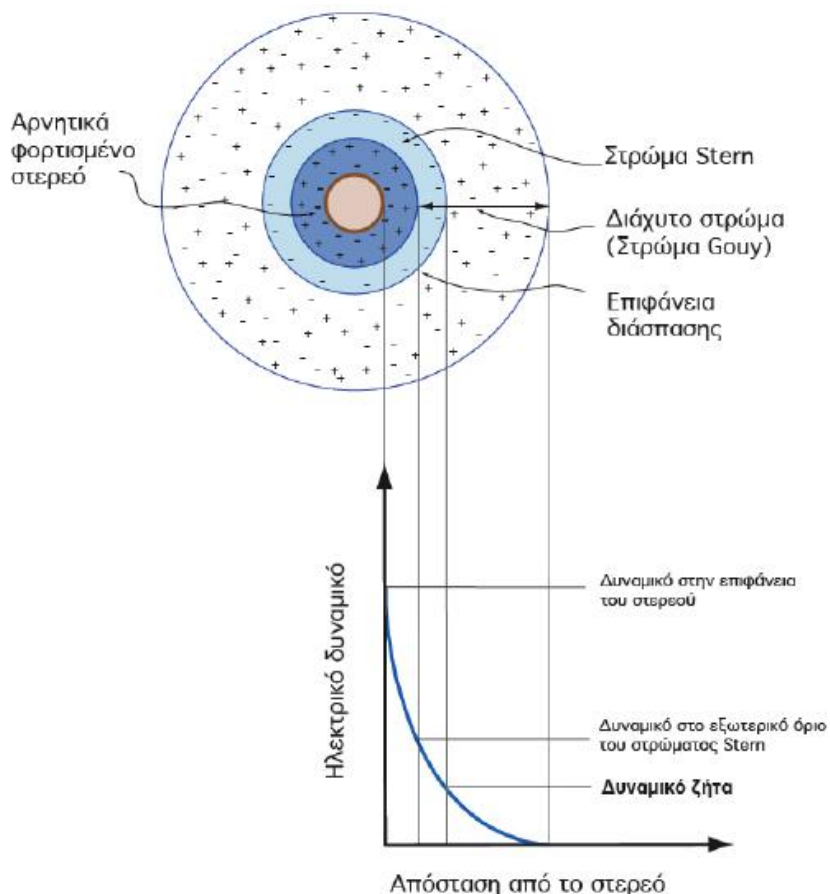
Τα κροκιδωτικά εξουδετερώνουν τα φορτία στο διάχυτο στρώμα με αποτέλεσμα την ελάττωση του πάχους του διπλού στρώματος. Ως εκ τούτου, τα κολλοειδή σωματίδια έχουν τη δυνατότητα να πλησιάζουν μεταξύ τους περισσότερο. Επίσης, είναι δυνατόν τα κροκιδωτικά να προσροφηθούν στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του κολλοειδούς και να εξουδετερώσουν το φορτίο της επιφάνειας. Έτσι, τα κολλοειδή σωματίδια δεν απωθούνται από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις και μπορούν να ελαττώσουν την απόσταση μεταξύ τους στα όρια της ενεργειακής παγίδας, όπου είναι δυνατή η συσσωμάτωσή τους [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].

Το δυναμικό ζήτα,  $\zeta$  (volts) μπορεί να υπολογιστεί στο εργαστήριο με το zetameter, ένα όργανο το οποίο μετατρέπει την ηλεκτροφορητική κινητικότητα (electrophoretic mobility),  $U_E$  ( $m^2/Vs$ ), σε δυναμικό ζήτα χρησιμοποιώντας την εξίσωση Smoluchoski ως εξής [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Giese and Van Oss, 2002]:

$$\zeta = \frac{4\pi\mu_w}{\epsilon} U_E \quad (5.1)$$

όπου:

- $\zeta$ : δυναμικό ζήτα (zeta potential) με διαστάσεις  $[ML^2/T^3I]$ , συνήθως σε μονάδες (volts)
- $\mu_w$ : δυναμικό ιξώδες νερού με διαστάσεις  $[M/LT]$
- $\epsilon$ : διηλεκτρική σταθερά του υγρού (dielectric constant) με διαστάσεις  $[I^2T^4/ML^3]$ , συνήθως σε μονάδες ( $C^2/J \cdot m = C/V \cdot m$ )
- $U_E$ : ηλεκτροφορητική κινητικότητα (electrophoretic mobility) με διαστάσεις  $[[L^2/(ML^2/T^3I)T]$ , συνήθως σε μονάδες ( $m^2/V \cdot s$ )



Σχήμα 5.4: Σχηματική παράσταση κολλοειδούς σωματιδίου με το διπλό στρώμα και το δυναμικό ζήτα. Υιοθετημένο από *Φαινόμενα Μεταφοράς Ρύπων στο Υπέδαφος. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις* (σ. 147), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επανακτυπωμένο με άδεια.

Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα,  $U_E$ , αντιπροσωπεύει το λόγο της ταχύτητας,  $v$  (m/s), του αιωρούμενου σωματιδίου ως προς την ένταση,  $E_e$  (V/m), του ηλεκτρικού πεδίου [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Syngouna and Chrysikopoulos, 2010a]:

$$U_E = \frac{v}{E_e} \quad (5.2)$$

όπου:

- $U_E$ : ηλεκτροφορητική κινητικότητα (electrophoretic mobility) με διαστάσεις  $[[L^2/(ML^2/T^3I)T]$ , συνήθως σε μονάδες (m<sup>2</sup>/V · s)
- $v$ : ταχύτητα του αιωρούμενου σωματιδίου με διαστάσεις [M/T], συνήθως σε μονάδες (m/s)
- $E_e$ : ένταση ηλεκτρικού πεδίου με διαστάσεις  $[(ML^2/T^3I)/L]$ , συνήθως σε μονάδες (V/m)

Το επιφανειακό δυναμικό,  $\Psi$  (volts), αιωρούμενων σωματιδίων με  $\zeta < 60$  mV υπολογίζεται βάσει

μετρήσεων του δυναμικού ζήτα ως εξής [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Van Oss et al., 1990]:

$$\Psi = \zeta \left( 1 + \frac{z}{r_p} \right) e^{\kappa z} \quad (5.3)$$

όπου:

- $\Psi$ : επιφανειακό δυναμικό με διαστάσεις  $[ML^2/T^3I]$ , συνήθως σε μονάδες (mV)
- $\zeta$ : δυναμικό ζήτα (zeta potential) με διαστάσεις  $[ML^2/T^3I]$ , συνήθως σε μονάδες (mV)
- $z$ : απόσταση μεταξύ του φορτισμένου σωματιδίου και της επιφάνειας διάσπασης (slipping plane) με διαστάσεις  $[L]$ , συνήθως σε μονάδες ( $\text{\AA}$ ) και  $z \approx 3 - 5 \text{\AA}$
- $r_p$ : υδροδυναμική ακτίνα των υπό εξέταση αιωρούμενων σωματιδίων με διαστάσεις  $[L]$ , συνήθως σε μονάδες ( $\text{\AA}$ )
- $\kappa$ : αντίστροφο πάχος του διπλού στρώματος με διαστάσεις  $[L^{-1}]$ , συνήθως σε μονάδες ( $\text{\AA}^{-1}$ )
- $\kappa^{-1}$ : πάχος του διπλού στρώματος με διαστάσεις  $[L]$ , συνήθως σε μονάδες ( $\text{\AA}$ )

Το πάχος του διπλού στρώματος δίνεται από τη σχέση [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Gouy, 1910], [Ruckenstein and Prieve, 1976]:

$$\kappa^{-1} = 10^{10} \left[ \frac{2I_s N_A 1000 e_c^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \right]^{-1/2} \quad (5.4)$$

όπου:

- $\kappa^{-1}$ : πάχος του διπλού στρώματος με διαστάσεις  $[L]$ , συνήθως σε μονάδες ( $\text{\AA}$ )
- $10^{10}$ : σταθερά για μετατροπή μονάδων με διαστάσεις  $[L/L]$ , συνήθως σε μονάδες ( $\text{\AA}/m$ )
- $I_s$ : ιονική ισχύς με διαστάσεις  $[N/L^3]$ , συνήθως σε μονάδες (mol/L)
- $N_A$ : αριθμός Avogadro ( $= 6.0221367 \cdot 10^{23}/mol$ ) με διαστάσεις  $[N^{-1}]$
- 1000: σταθερά για μετατροπή μονάδων με μονάδες ( $L/m^3$ )
- $e_c$ : θεμελιώδες φορτίο του ηλεκτρονίου ( $= -1.60219 \cdot 10^{-19} C$ ) με διαστάσεις  $[IT]$
- $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ : σχετική διηλεκτρική σταθερά, αδιάστατη  $[-]$
- $\epsilon$ : διηλεκτρική σταθερά του υγρού με διαστάσεις  $[I^2 T^4 / ML^3]$ , συνήθως σε μονάδες ( $C^2/J \cdot m = C/V \cdot m$ )
- $\epsilon_0$ : διηλεκτρική σταθερά για το κενό ( $\approx 8.854 \cdot 10^{-12} C^2/J \cdot m$ ) με διαστάσεις  $[I^2 T^4 / ML^3]$
- $k_B$ : σταθερά Boltzmann ( $= 1.38066 \cdot 10^{-23} J/K$ ) με διαστάσεις  $[ML^2/T^2\Theta]$

- $T$ : θερμοκρασία σε Kelvin ( $273+^{\circ}\text{C}$ ) με διαστάσεις  $[\Theta]$

Σύμφωνα με τη θεωρία DLVO η συνολική ενέργεια του διεπιφανειακού δυναμικού (interface potential energy),  $\Phi_{\text{DLVO}}$  (J), μεταξύ ενός αιωρούμενου σφαιρικού σωματιδίου και μιας επίπεδης επιφάνειας σε απόσταση  $h$  (m), ή αντίστοιχα μεταξύ δύο αιωρούμενων σφαιρικών σωματιδίων σε απόσταση  $h$  (m), ισούται με το άθροισμα των ενεργειών των διεπιφανειακών δυναμικών van der Waals,  $\Phi_{\text{vdW}}$ , διπλού στρώματος (double layer),  $\Phi_{\text{dl}}$  και Born,  $\Phi_{\text{Born}}$  [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Loveland et al., 1996]:

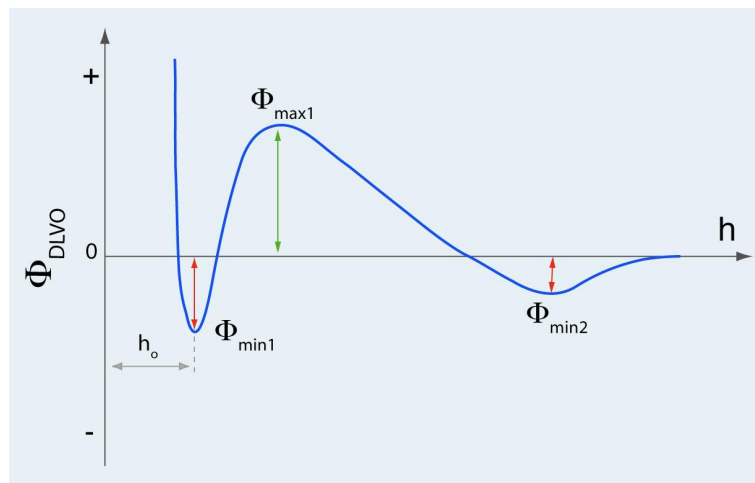
$$\Phi_{\text{DLVO}}(h) = \Phi_{\text{vdW}}(h) + \Phi_{\text{dl}}(h) + \Phi_{\text{Born}}(h) \quad (5.5)$$

όπου:

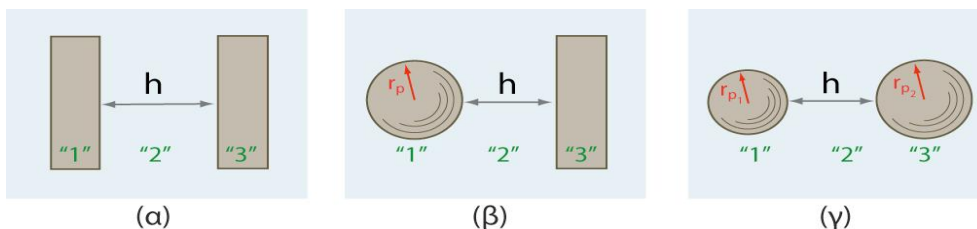
- $\Phi_{\text{DLVO}}$ : συνολική ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού μεταξύ ενός αιωρούμενου σφαιρικού σωματιδίου και μιας επίπεδης επιφάνειας ή μεταξύ δυο αιωρούμενων σφαιρικών σωματιδίων σε απόσταση  $h$  σύμφωνα με την κλασική θεωρία DLVO με διαστάσεις  $[\text{ML}^2/\text{T}^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $h$ : απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων (separation distance) με διαστάσεις [L]
- $\Phi_{\text{vdW}}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού ελκτικών δυνάμεων van der Waals με διαστάσεις  $[\text{ML}^2/\text{T}^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $\Phi_{\text{dl}}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού διπλού στρώματος με διαστάσεις  $[\text{ML}^2/\text{T}^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $\Phi_{\text{Born}}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού Born με διαστάσεις  $[\text{ML}^2/\text{T}^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)

Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.5, μια τυπική καμπύλη του συνολικού διεπιφανειακού δυναμικού,  $\Phi_{\text{DLVO}}$ , μεταξύ δύο αιωρούμενων στο νερό σωματιδίων, συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων,  $h$ , χαρακτηρίζεται από το πρωτοταγές ελάχιστο (primary minimum, deep energy well),  $\Phi_{\text{min1}}$ , το οποίο εμφανίζεται σε μικρές αποστάσεις διαχωρισμού των σωματιδίων, το ενεργειακό φράγμα (primary maximum) για προσρόφηση ή απόσπαση,  $\Phi_{\text{max1}}$ , και το δευτεροταγές ελάχιστο (secondary minimum, shallow energy well),  $\Phi_{\text{min2}}$ , το οποίο εμφανίζεται σε σχετικά μεγαλύτερες αποστάσεις διαχωρισμού των σωματιδίων. Η ύπαρξη πρωτοταγούς ελαχίστου υποδηλώνει ότι τα σωματίδια της διασποράς είναι δυνατόν να έλθουν σε επαφή. Πρωτοταγές ελάχιστο υπάρχει μόνο αν το  $\Phi_{\text{DLVO}} < 0$  για κάποιο σημείο  $h$ . Αν η καμπύλη της ενέργειας αλληλεπίδρασης έχει μόνο αρνητικές τιμές ( $\Phi_{\text{DLVO}} < 0 \forall h$ ), τότε τα σωματίδια της διασποράς είναι αποσταθεροποιημένα και συσσωματώνονται (έρχονται σε επαφή μεταξύ τους). Αναλυτικές και/ή εμπειρικές εξισώσεις για τις ενέργειες διεπιφανειακών δυναμικών  $\Phi_{\text{vdW}}$ ,  $\Phi_{\text{dl}}$  και  $\Phi_{\text{Born}}$  έχουν παραχθεί για όλες τις περιπτώσεις αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων και επιφανειών που απεικονίζονται στο Σχήμα 5.6. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στον παρόν κρίνε-

ται σκόπιμο να παρατεθούν οι αναλυτικές λύσεις που αφορούν μόνο τις περιπτώσεις αλληλεπίδρασης σφαίρας-επιφάνειας και σφαίρας-σφαίρας [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].



Σχήμα 5.5: Σχεδιάγραμμα της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο σωματιδίων συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων. Επίσης, απεικονίζεται το πρωτοταγές ελάχιστο,  $\Phi_{\min1} < 0$ , το ενεργειακό φράγμα,  $\Phi_{\max1} > 0$ , το δευτεροταγές ελάχιστο,  $\Phi_{\min2} < 0$ , και το σημείο ελάχιστης απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων,  $h=h_0$  (σημείο “επαφής”). Υιοθετημένο από *Φαινόμενα Μεταφοράς Ρύπων στο Υπέδαφος. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις* (σ. 148), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επανατυπωμένο με άδεια.



Σχήμα 5.6: Σχηματική παράσταση αλληλεπίδρασης μεταξύ (α) δύο επίπεδων επιφανειών με απόσταση διαχωρισμού  $h$ , (β) ενός σφαιρικού σωματιδίου και μιας επίπεδης επιφάνειας και (γ) δύο σφαιρικών σωματιδίων. Οι αριθμοί “1” και “3” υποδηλώνουν τα δύο μικροσκοπικά σωματίδια/επιφάνειες και “2” το μέσο διασποράς. Υιοθετημένο από *Φαινόμενα μεταφοράς Ρύπων στο Υπέδαφος. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις* (σ. 149), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επανατυπωμένο με άδεια.

Η ενέργεια του διεπιφανειακού δυναμικού  $\Phi_{vdw}$  (J) για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια δίνεται από τη σχέση [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Gregory, 1981]:

$$\Phi_{vdw}(h) = -\frac{A_{123}r_p}{6h} \left[ 1 + \left( \frac{14h}{\lambda_w} \right) \right]^{-1} \quad (5.6)$$

όπου:

- $\Phi_{vdW}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού ελκτικών δυνάμεων van der Waals με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $A_{123}$  ή  $H_a$ : συντελεστής Hamaker για τα μικροσκοπικά σωματίδια “1” και “3” σε ένα μέσο διασποράς “2” με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $r_p$ : ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου με διαστάσεις [L]
- $h$ : απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων (separation distance) με διαστάσεις [L]
- $\lambda_w = 10^{-7}$ : χαρακτηριστικό μήκος κύματος για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια [Loveland et al., 1996] με διαστάσεις [L]

Για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με σφαίρα η  $\Phi_{vdW}$  (J) έχει υπολογιστεί από τον Hamaker ως εξής [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Feke et al., 1984], [Ryan and Gschwend, 1994]:

$$\Phi_{vdW}(x) = -\frac{A_{123}}{12} \left\{ \frac{R_p}{\xi^2 + \xi R_p + \xi} + \frac{R_p}{\xi^2 + \xi R_p + \xi + R_p} + 2 \ln \left[ \frac{\xi^2 + \xi R_p + \xi}{\xi^2 + \xi R_p + \xi + R_p} \right] \right\} \quad (5.7)$$

όπου:

- $\Phi_{vdW}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού ελκτικών δυνάμεων van der Waals με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $x$ : οι μεταβλητές  $A_{123}$ ,  $R_p$  και  $\xi$
- $A_{123}$  ή  $H_a$ : συντελεστής Hamaker για τα μικροσκοπικά σωματίδια “1” και “3” σε ένα μέσο διασποράς “2” με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $R_p$ : αδιάστατος λόγος της ακτίνας του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “2” προς την ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” [–]
- $\xi$ : αδιάστατος ο λόγος της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων προς το διπλάσιο της ακτίνας του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” [–]

Ο αδιάστατος λόγος της ακτίνας του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “2” προς την ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” και ο αδιάστατος ο λόγος της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων προς το διπλάσιο της ακτίνας του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” ορίζονται ως εξής [Χρυσικόπουλος Κ., 2014]:

$$R_p = \frac{r_{p2}}{r_{p1}} \quad (5.8)$$

όπου:

- $R_p$ : αδιάστατος λόγος της ακτίνας του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “2” προς την ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” [-]
- $r_{p1}$ : ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” (συνήθως ο κάτω δείκτης 1 αντιπροσωπεύει τη μικρότερη σφαίρα), με διαστάσεις [L], συνήθως σε μονάδες (m)
- $r_{p2}$ : ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “2” με διαστάσεις [L], συνήθως σε μονάδες (m)

$$\xi = \frac{h}{2r_{p1}} \quad (5.9)$$

όπου:

- $\xi$ : αδιάστατος ο λόγος της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων προς το διπλάσιο της ακτίνας του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” [-]
- $h$ : απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων (separation distance) με διαστάσεις [L]
- $r_{p1}$ : ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” (συνήθως ο κάτω δείκτης 1 αντιπροσωπεύει τη μικρότερη σφαίρα), με διαστάσεις [L], συνήθως σε μονάδες (m)

Ο συντελεστής Hamaker  $A_{123}$  ή  $H_a$  (J) αναφέρεται στα μικροσκοπικά σωματίδια “1” και “3” σε ένα μέσο διασποράς “2” [π.χ. (1-κολλοειδές)-(2-νερό)-(3-συλλέκτης)]. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το  $A_{121}$  είναι ο συντελεστής Hamaker για τη συσσωμάτωση δύο σφαιρικών σωματιδίων ίδιας σύνθεσης “1” τα οποία αιωρούνται σε μέσο διασποράς “2”. Αν το μέσο διασποράς “2” είναι το νερό τότε ο συντελεστής Hamaker μπορεί να γραφεί σαν  $A_{1w1}$ .

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής Hamaker δεν μπορεί να υπολογιστεί εύκολα με ακρίβεια [Currie et al., 2003]. Ο συντελεστής Hamaker μπορεί να υπολογιστεί από τον παρακάτω συνδυαστικό κανόνα χρησιμοποιώντας συντελεστές Hamaker για τα επιμέρους στοιχεία του συστήματος [Χρυσικόπουλος K., 2014], [Israelachvili and Wennerstroem, 1992]:

$$A_{123} = \left( \sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right) \left( \sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{22}} \right) \quad (5.10)$$

όπου:

- $A_{123}$ : συντελεστής Hamaker για τα μικροσκοπικά σωματίδια “1” και “3” σε ένα μέσο διασποράς “2” με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $A_{11}$ : συντελεστής Hamaker για το επιμέρους στοιχείο “1” με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $A_{22}$ : συντελεστής Hamaker για το επιμέρους στοιχείο “2” με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)

- $A_{33}$ : συντελεστής Hamaker για το επιμέρους στοιχείο “3” με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)

Επίσης, ο συντελεστής Hamaker για ασύμμετρες αλληλεπιδράσεις,  $A_{123}$ , μπορεί να υπολογιστεί από το συνδυαστικό κανόνα [Χρυσικόπουλος Κ., 2014]:

$$A_{123} = \sqrt{A_{121} - A_{323}} \quad (5.11)$$

όπου:

- $A_{123}$ : συντελεστής Hamaker για τα μικροσκοπικά σωματίδια “1” και “3” σε ένα μέσο διασποράς “2” με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $A_{121}$ : συντελεστής Hamaker για τη συσσωμάτωση δύο σφαιρικών σωματιδίων ίδιας σύνθεσης “1” σε ένα μέσο διασποράς “2” με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $A_{323}$ : συντελεστής Hamaker για τη συσσωμάτωση δύο σφαιρικών σωματιδίων ίδιας σύνθεσης “3” σε ένα μέσο διασποράς “2” με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)

Οι σχέσεις 5.10 και 5.11 ισχύουν για επιφανειακά δυναμικά  $<60$  mV.

Η ενέργεια του διεπιφανειακού δυναμικού του διπλού στρώματος,  $\Phi_{dl}$  (J), για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια δίνεται από τη σχέση [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Hogg et al., 1966]:

$$\Phi_{dl}(h) = \pi \epsilon_r \epsilon_0 r_p \left[ 2\Psi_p \Psi_s \ln \left( \frac{1 + e^{-\kappa h}}{1 - e^{-\kappa h}} \right) + (\Psi_p^2 + \Psi_s^2) \ln (1 - e^{-2\kappa h}) \right] \quad (5.12)$$

όπου:

- $\Phi_{dl}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού διπλού στρώματος με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $h$ : απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων (separation distance) με διαστάσεις [L]
- $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ : σχετική διηλεκτρική σταθερά, αδιάστατη [-]
- $\epsilon$ : διηλεκτρική σταθερά του υγρού με διαστάσεις  $[I^2T^4/ML^3]$ , συνήθως σε μονάδες  $(C^2/J \cdot m = C/V \cdot m)$
- $\epsilon_0$ : διηλεκτρική σταθερά για το κενό ( $\approx 8.854 \cdot 10^{-12} C^2/J \cdot m$ ) με διαστάσεις  $[I^2T^4/ML^3]$
- $r_p$ : ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου με διαστάσεις [L]
- $\Psi_p$ : επιφανειακό δυναμικό (surface potential) του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου με διαστάσεις  $[ML^2/T^3I]$ , συνήθως σε μονάδες (V)



- $\Psi_s$ : επιφανειακό δυναμικό (surface potential) της υπό εξέταση επίπεδης επιφάνειας με διαστάσεις  $[ML^2/T^3I]$ , συνήθως σε μονάδες (V)
- $\kappa$ : αντίστροφο πάχος του διπλού στρώματος με διαστάσεις  $[L^{-1}]$ , συνήθως σε μονάδες ( $\text{\AA}^{-1}$ )

Η ενέργεια του διεπιφανειακού δυναμικού του διπλού στρώματος,  $\Phi_{dl}$  (J), για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με σφαίρα δίνεται από τη σχέση [Χρυσικόπουλος Κ., 2014]:

$$\Phi_{dl}(h) = \frac{\pi\epsilon_r\epsilon_0r_{p1}r_{p2}}{r_{p1} + r_{p2}} \left[ 2\Psi_{p1}\Psi_{p2} \ln \left( \frac{1 + e^{-\kappa h}}{1 - e^{-\kappa h}} \right) + (\Psi_{p1}^2 + \Psi_{p2}^2) \ln (1 - e^{-2\kappa h}) \right] \quad (5.13)$$

όπου:

- $\Phi_{dl}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού διπλού στρώματος με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $h$ : απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων (seperation distance) με διαστάσεις [L]
- $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ : σχετική διηλεκτρική σταθερά, αδιάστατη [-]
- $\epsilon$ : διηλεκτρική σταθερά του υγρού με διαστάσεις  $[I^2T^4/ML^3]$ , συνήθως σε μονάδες  $(C^2/J \cdot m = C/V \cdot m)$
- $\epsilon_0$ : διηλεκτρική σταθερά για το κενό ( $\approx 8.854 \cdot 10^{-12} C^2/J \cdot m$ ) με διαστάσεις  $[I^2T^4/ML^3]$
- $r_{p1}$ : ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” (συνήθως ο κάτω δείκτης 1 αντιπροσωπεύει τη μικρότερη σφαίρα), με διαστάσεις [L], συνήθως σε μονάδες (m)
- $r_{p2}$ : ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “2” με διαστάσεις [L], συνήθως σε μονάδες (m)
- $\Psi_{p1}$ : επιφανειακό δυναμικό (surface potential) του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” με διαστάσεις  $[ML^2/T^3I]$ , συνήθως σε μονάδες (V)
- $\Psi_{p2}$ : επιφανειακό δυναμικό (surface potential) του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “2” με διαστάσεις  $[ML^2/T^3I]$ , συνήθως σε μονάδες (V)
- $\kappa$ : αντίστροφο πάχος του διπλού στρώματος με διαστάσεις  $[L^{-1}]$ , συνήθως σε μονάδες ( $\text{\AA}^{-1}$ )

Η ενέργεια του διεπιφανειακού δυναμικού Born,  $\Phi_{Born}$  (J), για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια δίνεται από τη σχέση [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Ruckenstein and Prieve, 1976]:

$$\Phi_{Born}(h) = \frac{A_{123}(\sigma_{Born})^6}{7560} \left[ \frac{8r_p + h}{(2r_p + h)^7} + \frac{6r_p - h}{h^7} \right] \quad (5.14)$$

όπου:

- $\Phi_{\text{Born}}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού Born με διαστάσεις  $[\text{ML}^2/\text{T}^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $h$ : απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων (seperation distance) με διαστάσεις [L]
- $A_{123}$  ή  $H_a$ : συντελεστής Hamaker για τα μικροσκοπικά σωματίδια “1” και “3” σε ένα μέσο διασποράς “2” με διαστάσεις  $[\text{ML}^2/\text{T}^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $\sigma_{\text{Born}}$ : παράμετρος σύγκρουσης Born με διαστάσεις [L], συνήθως σε μονάδες (m)
- $r_p$ : ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου με διαστάσεις [L]

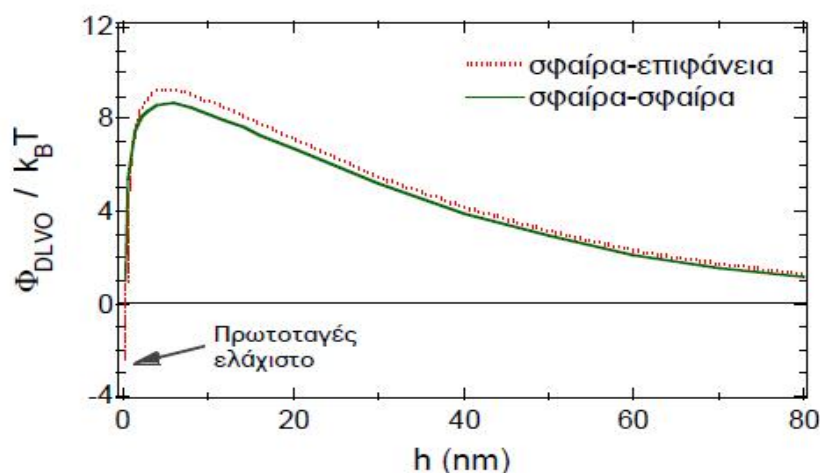
Η ενέργεια του διεπιφανειακού δυναμικού Born,  $\Phi_{\text{Born}}$  (J), για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με σφαίρα δίνεται από τη σχέση [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Feke et al., 1984], [Ryan and Gschwend, 1994]:

$$\Phi_{\text{Born}}(h) = \frac{A_{123}}{7560\xi} \left( \frac{\sigma_{\text{Born}}}{r_{p1}} \right)^2 \left[ \begin{aligned} & \frac{-4\xi^2 - 14(R_p - 1)\xi - 6(R_p^2 - 7R_p + 1)}{(2\xi - 1 + R_p)^7} \\ & + \frac{-4\xi^2 + 14(R_p - 1)\xi - 6(R_p^2 - 7R_p + 1)}{(2\xi + 1 - R_p)^7} \\ & + \frac{4\xi^2 + 14(R_p - 1)\xi + 6(R_p^2 + 7R_p + 1)}{(2\xi + 1 + R_p)^7} \\ & + \frac{4\xi^2 - 14(R_p - 1)\xi + 6(R_p^2 + 7R_p + 1)}{(2\xi - 1 - R_p)^7} \end{aligned} \right] \quad (5.15)$$

όπου:

- $\Phi_{\text{Born}}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού Born με διαστάσεις  $[\text{ML}^2/\text{T}^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $h$ : απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων (seperation distance) με διαστάσεις [L]
- $A_{123}$  ή  $H_a$ : συντελεστής Hamaker για τα μικροσκοπικά σωματίδια “1” και “3” σε ένα μέσο διασποράς “2” με διαστάσεις  $[\text{ML}^2/\text{T}^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $\xi$ : αδιάστατος λόγος της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων προς το διπλάσιο της ακτίνας του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” [-]
- $\sigma_{\text{Born}}$ : παράμετρος σύγκρουσης Born με διαστάσεις [L], συνήθως σε μονάδες (m)
- $r_{p1}$ : ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” (συνήθως ο κάτω δείκτης 1 αντιπροσωπεύει τη μικρότερη σφαίρα), με διαστάσεις [L], συνήθως σε μονάδες (m)
- $R_p$ : αδιάστατος λόγος της ακτίνας του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “2” προς την ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” [-]

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ενέργεια του διεπιφανειακού δυναμικού Born,  $\Phi_{\text{Born}}$  (J), είναι αμελητέα όταν η απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων (separation distance) είναι  $h > 1$  nm.



Σχήμα 5.7: Γραφική παράσταση αλληλεπίδρασης σφαίρας-επιφάνειας και σφαίρας-σφαίρας συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού  $h$ . Οι υπολογισμοί έγιναν με  $r_p=r_{p1}=13$  nm,  $r_{p2}=593.5$  nm,  $I_s=0.0001$  mol/L,  $N_A=6.0221367 \times 10^{23}$  /mol,  $e_c=-1.60219 \times 10^{-19}$  C,  $k_B=1.38066 \times 10^{-23}$  J/K,  $\epsilon_r=\epsilon/\epsilon_0=78.4$ ,  $\epsilon_0 \approx 8.85 \times 10^{-12}$  C<sup>2</sup>/J·m,  $T=298$  K,  $A_{123}$  ή  $H_a=7.5 \times 10^{-21}$  J,  $\lambda_w=10^{-7}$  m,  $\sigma_{\text{Born}}=0.5$  nm,  $\zeta_p=\zeta_{p1}=-31.78$  mV και  $\zeta_s=\zeta_{p2}=-20.5$  mV. Υιοθετημένο από *Φαινόμενα μεταφοράς Ρύπων στο Υπέδαφος. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις* (σ. 151), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επανακτυπωμένο με άδεια.

Βάσει της θεωρίας DLVO, ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ σφαίρας-επιφάνειας (Εξισώσεις 5.6, 5.12 και 5.14) και σφαίρας-σφαίρας (Εξισώσεις 5.7, 5.13 και 5.15) υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.7. Συγκρίνοντας τις  $\Phi_{\text{DLVO}}$  καμπύλες παρατηρούμε ότι και οι δύο περιπτώσεις που εξετάστηκαν δίνουν παρόμοια αποτελέσματα. Η μόνη ουσιαστική διαφορά είναι ότι για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας-σφαίρας δεν υπάρχει πρωτοταγές ελάχιστο. Επίσης, η καμπύλη για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας-σφαίρας δεν έχει αρνητικές τιμές. Αυτό σημαίνει ότι, για τις συνθήκες του Σχήματος 5.7 τα σωματίδια είναι σταθεροποιημένα και δεν είναι δυνατόν να έλθουν σε επαφή μεταξύ τους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το θεωρητικό μοντέλο αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια χρησιμοποιείται και για τον υπολογισμό αλληλεπίδρασης δύο σφαιρικών σωματιδίων, αρκεί η μία σφαίρα να είναι πολύ μεγαλύτερη (τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους) από την άλλη [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Syngouna and Chrysikopoulos, 2010a], [Vasiliadou et al., 2011].

### 5.3.3 Επεκταμένη DLVO Θεωρία (X-DLVO Θεωρία)

Η ενσωμάτωση των συμπληρωματικών μορφών ενέργειας αλληλεπίδρασης στη κλασική θεωρία DLVO ονομάζεται εκτεταμένη θεωρία DLVO ή θεωρία XDLVO. Η κλασική θεωρία DLVO έχει αποδειχθεί ότι δεν επιτυγχάνει πάντα την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων των αιωρούμενων στο νερό σωματιδίων

[Van Oss, 1993]. Η ασυμφωνία η οποία έχει παρατηρηθεί μεταξύ πειραματικών δεδομένων και θεωρίας αποδίδεται στην ύπαρξη επιπλέον ενεργειών όπως [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Israelachvili and Wennerstroem, 1992], [Van Oss, 1994], [Swanton, 1995], [Bergendahl and Grasso, 1999]:

1. η πίεση ενυδάτωσης (hydration pressure)
2. οι δυνάμεις δεσμού υδρογόνου (hydrogen bonding forces)
3. οι υδροφοβικές επιδράσεις (hydrophobic effects)
4. η πίεση διαχωριστικής επιφάνειας (disjoining pressure)
5. οι διαρθρωτικές δυνάμεις (structural forces)
6. οι δυνάμεις οξέος-βάσης κατά Lewis (Lewis acid base forces)

Οι δυνάμεις αυτές είναι ελκτικές ή απωστικές και επηρεάζονται από την ύπαρξη ιόντων ή μορίων, τα οποία είναι προσροφημένα πάνω στη διεπιφάνεια του κολλοειδούς συστήματος. Οι απωστικές δυνάμεις, οι οποίες δεν συμπεριλαμβάνονται στην κλασική DLVO θεωρία, ονομαζόταν δυνάμεις ενυδάτωσης (hydration forces) και έχουν μικρή εμβέλεια, ενώ οι ελκτικές δυνάμεις, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ υδροφοβικών σωματιδίων, ονομαζόταν υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις (hydrophobic interactions) και έχουν μεγαλύτερη εμβέλεια. Το 1993 ο van Oss αναγνώρισε ότι οι δυνάμεις οι οποίες δεν συμπεριλαμβάνονται στην κλασική θεωρία DLVO προκύπτουν από αλληλεπιδράσεις του τύπου ηλεκτρονιοδότη-ηλεκτρονιοδέκτη (electron donor-electron acceptor) οξέος-βάσης κατά Lewis, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ της επιφάνειας των συλλεκτών, των προσροφημένων ουσιών και του διαλύτη [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].

Η υδροφοβικότητα μιας στερεάς επιφάνειας χαρακτηρίζεται από την γωνία επαφής του νερού,  $\theta$  [°]. Έτσι, ένα υλικό που χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβο εξ' ορισμού είναι υδατο-απωθητικό, ενώ ένα υδρόφιλο υλικό έλκει τα μόρια του νερού. Τα υγρά, ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσουν τα σωματίδιά τους, ταξινομούνται σε:

1. διαβρέχοντα (wetting,  $\theta < 90^\circ$ ) και
2. μη-διαβρέχοντα (non-wetting,  $\theta > 90^\circ$ ).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αιωρούμενων σωματιδίων είναι ουσιαστικές αν  $\theta > 65^\circ$ , ενώ αν  $\theta < 65^\circ$  θεωρούνται οι υδροφιλικές αλληλεπιδράσεις ουσιαστικές [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].

Σύμφωνα με την θεωρία XDLVO η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο αιωρούμενων σωματιδίων ισούται με το άθροισμα της ενέργειας διεπιφανειακού δυναμικού που προβλέπει η κλασική θεωρία DLVO,  $\Phi_{DLVO}$ , και της ενέργειας διεπιφανειακού δυναμικού που προκύπτει από δυνάμεις οξέος-βάσης κατά Lewis (Lewis acid-base interaction energy),  $\Phi_{AB}$  [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Bergendahl

and Grasso, 1999]:

$$\Phi_{\text{XDLVO}}(h) = \Phi_{\text{DLVO}}(h) + \Phi_{\text{AB}}(h) \quad (5.16)$$

όπου:

- $\Phi_{\text{XDLVO}}$ : συνολική ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού μεταξύ ενός αιωρούμενου σφαιρικού σωματιδίου και μιας επίπεδης επιφάνειας ή μεταξύ δυο αιωρούμενων σφαιρικών σωματιδίων σε απόσταση  $h$  σύμφωνα με την επεκταμένη θεωρία DLVO (X-DLVO) με διαστάσεις  $[\text{ML}^2/\text{T}^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $h$ : απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων (separation distance) με διαστάσεις [L]
- $\Phi_{\text{DLVO}}$ : συνολική ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού μεταξύ ενός αιωρούμενου σφαιρικού σωματιδίου και μιας επίπεδης επιφάνειας ή μεταξύ δυο αιωρούμενων σφαιρικών σωματιδίων σε απόσταση  $h$  σύμφωνα με την κλασική θεωρία DLVO με διαστάσεις  $[\text{ML}^2/\text{T}^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $\Phi_{\text{AB}}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού λόγω δυνάμεων οξέος-βάσης κατά Lewis (Lewis acid-base interaction energy) σε απόσταση  $h$  σύμφωνα με την επεκταμένη θεωρία DLVO (X-DLVO) με διαστάσεις  $[\text{ML}^2/\text{T}^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)

Η ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού λόγω δυνάμεων οξέος-βάσης κατά Lewis (Lewis acid-base interaction energy),  $\Phi_{\text{AB}}$ , φθίνει εκθετικά με την απόσταση διαχωρισμού,  $h$ , των σωματιδίων [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Van Oss, 1994]. Για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με επίπεδη επιφάνεια η ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού λόγω δυνάμεων οξέος-βάσης κατά Lewis (Lewis acid-base interaction energy),  $\Phi_{\text{AB}}$ , (J) μπορεί να υπολογιστεί ως εξής [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Van Oss, 1994], [Van Oss and Giese, 2005]:

$$\Phi_{\text{AB}}(h) = 2\pi r_p \lambda_{\text{AB}} \Phi_{\text{AB}}(h=h_0) \exp\left(-\frac{h_0 - h}{\lambda_{\text{AB}}}\right) \quad (5.17)$$

όπου:

- $\Phi_{\text{AB}}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού λόγω δυνάμεων οξέος-βάσης κατά Lewis (Lewis acid-base interaction energy) σε απόσταση  $h$  σύμφωνα με την επεκταμένη θεωρία DLVO (X-DLVO) με διαστάσεις  $[\text{ML}^2/\text{T}^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $h$ : απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων (separation distance) με διαστάσεις [L]
- $r_p$ : ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου με διαστάσεις [L]
- $\lambda_{\text{AB}}$ : μήκος Debye στο νερό με διαστάσεις [L], συνήθως σε μονάδες (nm)

- $\Phi_{AB(h=h_0)}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού λόγω δυνάμεων οξέος-βάσης κατά Lewis (Lewis acidbase free energy) στο σημείο ελάχιστης απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων, στην επεκταμένη θεωρία X-DLVO, με διαστάσεις  $[M/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες  $(J/m^2)$
- $h_0$ : ελάχιστη απόσταση διαχωρισμού ή σημείο επαφής των σωματιδίων (contact distance) με διαστάσεις  $[L]$

Για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαίρας με σφαίρα η ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού λόγω δυνάμεων οξέος-βάσης κατά Lewis (Lewis acid-base interaction energy),  $\Phi_{AB}$ , (J) μπορεί να υπολογιστεί ως εξής [Χρυσικόπουλος Κ., 2014]:

$$\Phi_{AB}(h) = 2\pi \frac{r_{p1} r_{p2}}{r_{p1} + r_{p2}} \lambda_{AB} \Phi_{AB(h=h_0)} \exp\left(\frac{h_0 - h}{\lambda_{AB}}\right) \quad (5.18)$$

όπου:

- $\Phi_{AB}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού λόγω δυνάμεων οξέος-βάσης κατά Lewis (Lewis acid-base interaction energy) σε απόσταση  $h$  σύμφωνα με την επεκταμένη θεωρία DLVO (X-DLVO) με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες (J)
- $h$ : απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων (separation distance) με διαστάσεις  $[L]$
- $r_{p1}$ : ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “1” (συνήθως ο κάτω δείκτης 1 αντιπροσωπεύει τη μικρότερη σφαίρα), με διαστάσεις  $[L]$ , συνήθως σε μονάδες (m)
- $r_{p2}$ : ακτίνα του υπό εξέταση σφαιρικού σωματιδίου “2” με διαστάσεις  $[L]$ , συνήθως σε μονάδες (m)
- $\lambda_{AB}$ : μήκος Debye στο νερό με διαστάσεις  $[L]$ , συνήθως σε μονάδες (nm)
- $\Phi_{AB(h=h_0)}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού λόγω δυνάμεων οξέος-βάσης κατά Lewis (Lewis acidbase free energy) στο σημείο ελάχιστης απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων, στην επεκταμένη θεωρία X-DLVO, με διαστάσεις  $[M/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες  $(J/m^2)$
- $h_0$ : ελάχιστη απόσταση διαχωρισμού ή σημείο επαφής των σωματιδίων (contact distance) με διαστάσεις  $[L]$

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την εκτίμηση του  $\Phi_{AB(h=h_0)}$ . Η πλέον εύχρηστη μέθοδος είναι η παρακάτω εμπειρική προσέγγιση που βασίζεται στον υπολογισμό του βαθμού υδροφοβικότητας χρησιμοποιώντας γωνίες επαφής του νερού [Χρυσικόπουλος Κ., 2014], [Yoon et al., 1997]:

$$\Phi_{AB(h=h_0)} = -\frac{K_{123}}{2\pi h_0 \lambda_{AB}} \quad (5.19)$$

όπου:

- $\Phi_{AB(h=h_0)}$ : ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού λόγω δυνάμεων οξέος-βάσης κατά Lewis (Lewis acidbase free energy) στο σημείο ελάχιστης απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων, στην επεκταμένη θεωρία X-DLVO, με διαστάσεις  $[M/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες  $(J/m^2)$
- $K_{123}$ : συντελεστής υδροφοβικής δύναμης (hydrophobic force constant) με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες  $(J)$
- $h_0$ : ελάχιστη απόσταση διαχωρισμού ή σημείο επαφής των σωματιδίων (contact distance) με διαστάσεις  $[L]$
- $\lambda_{AB}$ : μήκος Debye στο νερό με διαστάσεις  $[L]$ , συνήθως σε μονάδες  $(nm)$

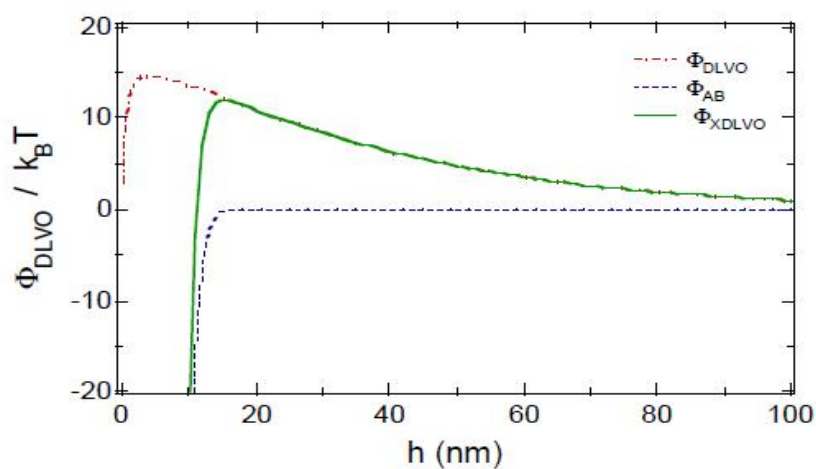
Ο συντελεστής υδροφοβικής δύναμης (hydrophobic force constant),  $K_{123}$ , δίνεται από την εμπειρική σχέση [Χρυσικόπουλος Κ., 2014]:

$$\log(K_{123}) = -7.0 \left( \frac{\cos \theta_1 + \cos \theta_3}{2} \right) - 18.0 \quad (5.20)$$

όπου:

- $K_{123}$ : συντελεστής υδροφοβικής δύναμης (hydrophobic force constant) με διαστάσεις  $[ML^2/T^2]$ , συνήθως σε μονάδες  $(J)$
- $\theta_1$ : γωνία επαφής του νερού για το στοιχείο “1” σε μονάδες  $[^\circ]$
- $\theta_3$ : γωνία επαφής του νερού για το στοιχείο “3” σε μονάδες  $[^\circ]$

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται καμπύλες ενέργειας διεπιφανειακού δυναμικού  $\Phi_{DLVO}$ ,  $\Phi_{AB}$  και  $\Phi_{XDLVO}$  υπολογισμένες για αλληλεπιδράσεις μεταξύ σφαίρας και επίπεδης επιφάνειας. Παρατηρούμε ότι για την περίπτωση που εξετάζεται στο Σχήμα 5.8, η κλασική θεωρία DLVO δεν προβλέπει την ύπαρξη πρωτοταγούς ελαχίστου. Αλλά η καμπύλη ενέργειας διεπιφανειακού δυναμικού που προκύπτει από δυνάμεις οξέος-βάσης κατά Lewis εμφανίζει πρωτόταγες ελάχιστο σε απόσταση διαχωρισμού  $h \sim 10$  nm. Κατ' επέκταση, πρωτόταγες ελάχιστο εμφανίζεται και στην καμπύλη  $\Phi_{XDLVO}$ . Επομένως, βάσει της εκτεταμένης θεωρίας DLVO οι αλληλεπιδράσεις των δύο επιφανειών οδηγούν και στην επαφή (contact) των επιφανειών [Χρυσικόπουλος Κ., 2014].



Σχήμα 5.8: Σύγκριση ενεργειών αλληλεπίδρασης  $\Phi_{DLVO}$ ,  $\Phi_{AB}$  και  $\Phi_{XDLVO}$  για την περίπτωση σφαίρας-επιφάνειας συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού  $h$ . Οι υπολογισμοί έγιναν με  $r_p=12.5$  nm,  $I_s=0.0001$  mol/L,  $N_A=\times 10^{23}$ /mol,  $e_c=-1.60219\times 10^{-19}$  C,  $k_B=1.38066\times 10^{-23}$  J/K,  $\epsilon_r=\epsilon/\epsilon_0=78.4$ ,  $\epsilon_0\approx 8.85\times 10^{-12}$  C<sup>2</sup>/J·m,  $T=298$  K,  $A_{123}$  ή  $H_a=7.5\times 10^{-21}$  J,  $\lambda_w=10^{-7}$  m,  $\sigma_{Born}=0.5$  nm,  $\zeta_p=\zeta_{p1}=-40.4$  mV,  $\zeta_s=-20.03$  mV,  $\lambda_{AB}=1$  nm,  $h_0=0.25$  nm,  $\theta_p=33^\circ$  και  $\theta_s=46^\circ$ . Υιοθετημένο από *Φαινόμενα μεταφοράς Ρύπων στο Υπέδαφος. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις* (σ. 153), από Κ. Β. Χρυσικόπουλος, 2013-2014, Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης. Copyright 2013 από Κ. Β. Χρυσικόπουλος. Υιοθετημένο & επανακτυπωμένο με άδεια.





## Κεφάλαιο 6

# Πειραματική Διαδικασία

### 6.1 Υλικά & Μέθοδοι

Για τα πειράματα διαλείποντος έργου (batch experiments) που πραγματοποιήθηκαν και στα οποία εξετάστηκε η προσρόφηση του  $\text{TiO}_2$  στην χαλαζιακή άμμο, μέσω μετρήσεων απορρόφησης, η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , μέσω μετρήσεων του ζ-δυναμικού και της υδροδυναμικής διαμέτρου (hydrodynamic diameter),  $d_p$ , του αιωρήματος των νανοσωματιδίων, καθώς και η συνολική ενέργεια διεπιφανειακού δυναμικού των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ ,  $\Phi_{\text{DLVO}}$  και  $\Phi_{\text{XDLVO}}$ , όπως προβλέπονται από την κλασική (DLVO) και την επεκταμένη θεωρία DLVO (X-DLVO) αντίστοιχα, χρειάστηκαν τα υλικά που αναφέρονται στη συνέχεια.

#### 6.1.1 Υλικά

##### 6.1.1.1 Νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου $\text{TiO}_2$

Το νανοσωματίδιο που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα που διεξήχθησαν για την παρούσα διατριβή ήταν το (δι)οξείδιο του τιτανίου,  $\text{TiO}_2$ , και πιο συγκεκριμένα ένα μίγμα νανοσκόνης (nanopowder) ρουτιλίου (rutile) και ανάτασης (anatase). Το προϊόν προμηθεύτηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich (99.5% trace metals basis, Product No: 634662, CAS No 13463-67-7, Molecular Weight:79.87, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, U.S.). Οι τεχνικές πληροφορίες που συνόδευαν το προϊόν, σύμφωνα με εργαστηριακή ανάλυση BET, το μέγεθος των νανο-σωματιδίων είναι μικρότερο από 100 nm (<100 nm). Επιπρόσθετα, η καθαρότητα της νανοσκόνης διοξειδίου του τιτανίου έχει προσδιοριστεί από την Sigma-Aldrich σε 99.5 % σε βάση μεταλλικών ιχνών.

##### 6.1.1.2 Χαλαζιακή άμμος (quartz sand)

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  $\mu\text{m}$  και 800  $\mu\text{m}$  και χημική ανάλυση: 0.15 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.02 %  $\text{MgO}$ , 1.75 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 96.2 %  $\text{SiO}_2$ , 0.03 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0.06 %  $\text{SO}_3$ , 0.78 %  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.11 %  $\text{CaO}$ , 0.05 %  $\text{TiO}_2$  και 0.46 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Η προαναφερθείσα χημική ανάλυση της χαλαζιακής άμμου συνόδευε το προϊόν και βεβαιωνόταν από σχετική έκθεση εργαστηριακής ανάλυσης του παραγωγού με βάση την τεχνική ανάλυσης XRD. Ακόμη, σύμφωνα με την ίδια έκθεση η ειδική πυκνότητα της άμμου (specific density) προσδιορίστηκε σε 2.6  $\text{gr}/\text{cm}^3$ , η σκληρότητα (hardness) σε 7 Mohs και η φαινομενική πυκνότητα (bulk density) σε 1.6  $\text{t}/\text{m}^3$ . Η άμμος κοσκινίστηκε στην τράπεζα κοσκίνισης του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, με την πολύτιμη καθοδήγηση του κύριου Πετράκη Ευάγγελου, και το κοκκομετρικό κλάσμα που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα προσρόφησης ήταν το -600  $\mu\text{m}$ +425  $\mu\text{m}$  (425  $\mu\text{m}$ -600  $\mu\text{m}$ , No 30/40, coarse sand, μεσόκοκκη άμμος). Ο συντελεστής ομοιομορφίας,  $C_u = d_{60}/d_{10}$ , όπου  $d_{60}$  και  $d_{10}$  η διάμετρος ενός κόκκου άμμου που οριακά περνάει μέσω κόσκινου που επιτρέπει τη διέλευση του 10% και του 60% (κατά βάρος) της άμμου προς κοσκίνιση αντίστοιχα, υπολογίστηκε και βρέθηκε ίσος με  $C_u=1.21$  [Chrysikopoulos and Aravantinou, 2014], [Sotirelis and Chrysikopoulos, 2015], [Σωτηρέλης Ν., 2014], [Γεωργοπούλου Μ., 2016]. Η χαλαζιακή άμμος που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη ήταν σχετικά ομοιόμορφη επειδή όσο μικρότερη είναι η τιμή του  $C_u$ , τόσο πιο ομοιόμορφη είναι η άμμος ( $C_u=1$  αντιστοιχεί σε ομοιόμορφη άμμο) [Sotirelis and Chrysikopoulos, 2015], [Holtz and Kovacs, 1981]. Η περιεκτικότητα σε ολικό οργανικό άνθρακα (% TOC), που μετρείται με τη μέθοδο Walkley-Black, δηλαδή με χημική οξείδωση του οργανικού μέρους [Black, 1965], βρέθηκε ίση με  $0.1\pm 0.1\%$ .

### 6.1.1.3 Αναλώσιμα

**Χημικά αναλώσιμα** Για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με  $\text{TiO}_2$ , χρησιμοποιήθηκαν τρία (3) ρυθμιστικά διαλύματα με  $\text{pH}=4$ ,  $\text{pH}=7$  και  $\text{pH}=10$ , τα οποία παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία  $T_{\text{exp}}=25^\circ\text{C}$ . Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών (Phosphate Buffer Solution ή PBS), το οποίο έχει  $\text{pH}=7$ , ήταν το Sodium phosphate dibasic dihydrate (98.5-101%, calc. to the dried substance, Product No 04272, CAS No 10028-24-7, Molecular Weight: 177.99, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, U.S.) και το Potassium phosphate monobasic (100.5%, calc. to the dried substance, Product No 04243, CAS No 7778-77-0, Molecular Weight: 136.09, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, U.S.). Αντίστοιχα για την παρασκευή του οξικού ρυθμιστικού διαλύματος (Acetate Buffer Solution ή ABS), το οποίο έχει  $\text{pH}=4$ , μή Sodium acetate trihydrate ( $\geq 99.5\%$ , ACS reagent, Product No 32318, CAS No 6131-90-4, Molecular Weight: 136.08, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, U.S.) και το Acetic Acid (99.8-100.5%, Product No 27225-M, CAS No 64-19-7, Molecular Weight: 60.05, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, U.S.). Για την παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος ανθρακικών (Carbonate Buffer Solution ή CBS), το οποίο έχει  $\text{pH}=10$ , χρησιμοποιήθηκε το Sodium bicarbonate ( $\geq 99.7\%$ , ACS reagent, Product No 31437, CAS No 144-55-8, Molecular Weight: 84.01,

Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, U.S.) και το Sodium carbonate ( $\geq 99.8\%$ , Product No 31432, CAS No 497-19-8, Molecular Weight: 105.99, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, U.S.). Αξίζει να αναφερθεί πως και στα τρία ρυθμιστικά διαλύματα η ιοντική ισχύς,  $I_s$ , ρυθμίστηκε στα 2 mM. Φυσικά αυτή η ρύθμιση είχε κάποια επίδραση στη ρυθμιστική ικανότητα (buffer capacity) των ρυθμιστικών διαλυμάτων, η οποία όμως δεν μεταβλήθηκε σε βαθμό που να χρειαστεί να συνεκτιμηθεί στην παρούσα μελέτη.

Για τη μεταβολή της ιοντικής ισχύος των αιωρημάτων νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  χρησιμοποιήθηκε χλωριούχο νάτριο, το οποίο είναι άλας και δεν επηρεάζει το pH του αιωρήματος. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του χλωριούχου νατρίου ήταν Sodium chloride anhydrous ( $\geq 99\%$ , Product No 793566, CAS No 7647-14-5, Molecular Weight: 58.44, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, U.S.).

Τόσο τα ρυθμιστικά διαλύματα, όσο και τα αιωρήματα νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , παρασκευάστηκαν με υπερκάθαρο νερό (@ 18.2 M $\Omega$ -cm) (ultrapure ή milliQ water), το οποίο παραλαμβάνονταν από ειδική συσκευή παραγωγής υπερκάθολου νερού, στην οποία διοχετεύετο απιονισμένο νερό, το οποίο παραλαμβάνονταν από την έξοδο στήλης ιονταλλακτικών ρητινών.

**Αναλώσιμος εργαστηριακός εξοπλισμός** Για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με  $\text{TiO}_2$ , χρησιμοποιήθηκαν τα εργαστηριακά αναλώσιμα σκεύη που αναφέρονται στη συνέχεια.

**Δοκιμαστικοί σωλήνες (vials)** Σε κάθε πείραμα προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν 21 και 24 δοκιμαστικοί σωλήνες (vials) των 20 mL τύπου Pyrex glass screw-cap tubes (Fisher Scientific by Thermo Fischer Scientific, Hampton, New Hampshire, VA, U.S.), για πειράματα χρονικής διάρκειας 3 και 4 ωρών, αντίστοιχα. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες (vials) προσομοιάζουν αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch reactors) και για αυτό το λόγο επιλέχθηκαν για τα πειράματα διαλείποντος έργου (batch experiments) αυτής της μελέτης. Στα δυναμικά πειράματα εφαρμόζονταν σε κυκλικό δίσκος περιστροφής που λειτουργούσε στα 12 rpm, ενώ στα στατικά πειράματα αφήνονταν σε ηρεμία σε κατάλληλη βάση δοκιμαστικών σωλήνων (stand).

Ακόμη, για τη δειγματοληψία των δειγμάτων προς ανάλυση στα προκαθορισμένα χρονικά βήματα των πειραμάτων στα πειράματα προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκαν 21 και 24 δοκιμαστικοί σωλήνες (vials) των 20 mL, για πειράματα χρονικής διάρκειας 3 και 4 ωρών, αντίστοιχα. Ο τύπος αυτών των δοκιμαστικών σωλήνων ήταν ίδιος με αυτόν των δοκιμαστικών σωλήνων που χρησιμοποιούνταν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων (Pyrex glass screw-cap tubes, Fisher Scientific by Thermo Fischer Scientific, Hampton, New Hampshire, VA, U.S.).

Τέλος, σε κάθε πείραμα συσσωμάτωσης, αλλά και για τον προσδιορισμό της συνολικής ενέργειας διεπιφανειακού δυναμικού των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ ,  $\Phi_{DLVO}$  και  $\Phi_{XDLVO}$ , όπως προβλέπονται από την κλασική (DLVO) και την επεκταμένη θεωρία DLVO (X-DLVO) αντίστοιχα, χρησιμοποιήθηκαν ίδιου τύπου δοκιμαστικοί σωλήνες.

**Ογκομετρικά σιφώνια** Σε κάθε πείραμα προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν 2 γυάλινα ογκομετρικά σιφώνια όγκου 10 mL για την πλήρωση των δοκιμαστικών σωλήνων (vials), το ένα για την πλήρωση των δοκιμαστικών σωλήνων με το αιώρημα  $\text{TiO}_2$  και το άλλο για την πλήρωση των δοκιμαστικών σωλήνων με το ρυθμιστικό διάλυμα (background buffer solution) στο οποίο παρασκευάστηκε το αιώρημα.

Ακόμη, στα πειράματα προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν 2 γυάλινα ογκομετρικά σιφώνια όγκου 5 mL για τη δειγματοληψία των δειγμάτων προς ανάλυση στα προκαθορισμένα χρονικά βήματα των πειραμάτων. Αντίστοιχα, το ένα σιφώνι χρησιμοποιήθηκε για τη δειγματοληψία από τους δοκιμαστικούς σωλήνες που περιείχαν το αιώρημα  $\text{TiO}_2$  και το άλλο για τη δειγματοληψία από τους δοκιμαστικούς σωλήνες που περιείχαν το ρυθμιστικό διάλυμα (background buffer solution) μί μ ή άμμ.

Σε κάθε πείραμα συσσωμάτωσης τα ογκομετρικά σιφώνια ήταν ίδια στον αριθμό, την ογκομετρική ικανότητα, καθώς και στη χρήση, όπως και στην περίπτωση των ογκομετρικών σιφονιών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προσρόφησης.

Τέλος, για τον προσδιορισμό της συνολικής ενέργειας διεπιφανειακού δυναμικού των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ ,  $\Phi_{DLVO}$  και  $\Phi_{XDLVO}$ , χρησιμοποιήθηκαν ίδιου τύπου ογκομετρικά σιφώνια για την πλήρωση των δοκιμαστικών σωλήνων, όπως και στην περίπτωση των ογκομετρικών σιφονιών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προσρόφησης και συσσωμάτωσης. Για τη δειγματοληψία όμως χρησιμοποιήθηκαν γυάλινες πιπέτες τύπου Pasteur, στις οποίες εφάρμοζε κατάλληλο πουάρ.

**Γυάλινες πιπέτες Pasteur** Για όλες τις μετρήσεις  $\zeta$  και  $d_p$ , στα πειράματα συσσωμάτωσης, αλλά και για τον προσδιορισμό της συνολικής ενέργειας διεπιφανειακού δυναμικού των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ ,  $\Phi_{DLVO}$  και  $\Phi_{XDLVO}$ , μέσω μετρήσεων  $\zeta$  και  $d_p$ , χρησιμοποιήθηκαν γυάλινες πιπέτες τύπου Pasteur. Οι γυάλινες πιπέτες τύπου Pasteur ξεπλένονταν με υπερκίθαρο νερό πριν και μετά από κάθε χρήση και αν κρίνονταν κατάλληλες για επόμενη χρήση φυλάσσονταν σε συρτάρι του εργαστηρίου.

**Πουάρ (Αντλίες πιπετών)** Σε κάθε πείραμα προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν 2 μηχανικά πουάρ με μέγιστη αντλητική ικανότητα αυτή του όγκου των 10 mL. Τα πουάρ αυτά χρησιμοποιήθηκαν, τόσο για την πλήρωση των δοκιμαστικών σωλήνων (vials), με εφαρμογή τους στην κορυφή των 2 γυάλινων ογκομετρικών σιφονιών όγκου 10 mL, όσο και για τη διεξαγωγή της δειγματοληψίας των δειγμάτων προς ανάλυση, στα προκαθορισμένα χρονικά βήματα των πειραμάτων, με αντίστοιχη εφαρμογή στην κορυφή των 2 γυάλινων ογκομετρικών σιφονιών όγκου 5 mL.

Για τα πειράματα συσσωμάτωσης χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια (2) μηχανικά πουάρ μέγιστης αντλητικής ικανότητας αυτής του όγκου των 10 mL. Τα πουάρ αυτά χρησιμοποιήθηκαν, μόνο για την πλήρωση των δοκιμαστικών σωλήνων (vials) κατά την έναρξη του πειράματος, με εφαρμογή τους στην κορυφή των 2 γυάλινων ογκομετρικών σιφονιών όγκου 10 mL. Για τη διεξαγωγή της δειγματοληψίας των δειγμάτων προς ανάλυση, στα προκαθορισμένα χρονικά βήματα των πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκαν μικρότερα πουάρ που εφαρμόζουν κατάλληλα στις γυάλινες πιπέτες τύπου Pasteur, με τη βοήθεια

των οποίων πραγματοποιούνταν οι δειγματοληψίες στα πειράματα συσσωμάτωσης. Η εφαρμογή των μικρότερων αυτών πουάρ πραγματοποιούνταν κατά τον ίδιο τρόπο στην κορυφή των γυάλινων πιπετών τύπου Pasteur.

Για όλες τις μετρήσεις  $\zeta$  και  $d_p$  χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια μικρότερα πουάρ που εφαρμόζουν στην κορυφή των γυάλινων πιπετών τύπου Pasteur.

Τέλος, για τον προσδιορισμό της συνολικής ενέργειας διεπιφανειακού δυναμικού των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ ,  $\Phi_{DLVO}$  και  $\Phi_{XDLVO}$ , μέσω μετρήσεων  $\zeta$  και  $d_p$ , χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια πουάρ που εφαρμόζουν στην κορυφή των γυάλινων πιπετών τύπου Pasteur. Με κατάλληλη χρήση τα πουάρ που είναι κατάλληλα για τις γυάλινες πιπέτες τύπου Pasteur δεν αναρροφούν τον αντλούμενο δείγμα στο εσωτερικό τους, με αποτέλεσμα να μην απαιτούν πλύση ή αντικατάσταση μετά από κάθε χρήση. Βέβαια, καλό θα είναι να πραγματοποιείται σήμανσή τους με το όνομα του χημικού διαλύματος/αιωρήματος, με το οποίο χρησιμοποιούνται, για την αποφυγή επιμόλυνσης, ειδικά σε περίπτωση χρήσης τους σε πειράματα βιοκολοειδών. Έτσι, πριν και μετά από κάθε χρήση φυλάσσονταν τα πουάρ που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη φυλάσσονταν σημασμένα σε συρτάρι του εργαστηρίου.

Σε κάθε περίπτωση, όταν τα μηχανικά πουάρ χρησιμοποιούνταν από άλλο πειραματιζόμενο στο χώρο του εργαστηρίου, γινόταν χρήση των κλασικών αναλογικών πουάρ τριών σημείων.

**Κυψελίδες χαλαζιακές για UV-Vis Spectrophotometer** Σε κάθε πείραμα προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε μια χαλαζιακή κυψελίδα, ή κιουβέτα (cuvette), όγκου 5 mL, με τη βοήθεια της οποίας λαμβάνονταν όλες οι οπτικές μετρήσεις απορρόφησης μέσω του UV-Visible Spectrophotometer. Η κυψελίδα αυτή χρησιμοποιήθηκε επίσης και για την πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων της απορρόφησης του αιωρήματος  $\text{TiO}_2$ , μέσω των οποίων μελετήθηκε η σταθερότητα της συγκέντρωσης του αιωρήματος  $\text{TiO}_2$ , καθώς και η τάση προς συσσωμάτωση του αιωρήματος  $\text{TiO}_2$ .

Αξιίζει να σημειωθεί πως ελάττωση των τιμών των οπτικών μετρήσεων απορρόφησης του αιωρήματος  $\text{TiO}_2$  συνεπάγεται ελάττωση και της συγκέντρωσης του αιωρήματος  $\text{TiO}_2$ . Η ελάττωση της συγκέντρωσης του αιωρήματος  $\text{TiO}_2$  αποδίδεται στην καθίζηση που λαμβάνει μέρος, λόγω της επίδρασης βαρυτικών δυνάμεων που, λόγω της αύξησης του μεγέθους των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , δεν είναι πια αμελητέες, όπως συμβαίνει στα σταθερά ή καλά διασπαρμένα αιωρήματα νανοσωματιδίων (well dispersed or stable nanoparticles' suspensions).

Αξιίζει να αναφερθεί πως οι χαλαζιακές κυψελίδες εμφανίζουν κάποια πλεονεκτήματα έναντι των πλαστικών κυψελίδων μιας χρήσης, μιας και η φθορά τους με λογική χρήση είναι βραδύτερη και δεν χρωματίζονται το ίδιο εύκολα με την προσθήκη έγχρωμων δειγμάτων, καθιστώντας τες επαναχρησιμοποιούμενες. Βέβαια με τη διαπίστωση οποιασδήποτε φθοράς ή μόνιμου χρωματισμού τους συνίσταται να αντικαθίστανται για την εξασφάλιση αξιόπιστων οπτικών μετρήσεων.

Η χαλαζιακή κυψελίδα φυλάσσονταν στην ειδική θήκη φύλαξης, εντός της οποίας παραλαμβάνεται κατά την αγορά.

**Κυψελίδες πλαστικές για ZetaSizer** Σε κάθε πείραμα συσσωμάτωσης χρησιμοποιήθηκε μια πλαστική κυψελίδα, ή κιουβέτα (quvette), με δύο πώματα, με τη βοήθεια της οποίας λαμβάνονταν όλες οι οπτικές μετρήσεις για το ζ-δυναμικό του αιωρήματος  $\text{TiO}_2$  μέσω του Zetasizer. Η πλαστική αυτή κυψελίδα ήταν κατάλληλη για χρήση μόνο με το Zetasizer (Nano ZS90, Malvern Instruments, Southborough, MA, U.S.) και προμηθευόταν από την εταιρεία Malvern Instruments (Southborough, MA, U.S.).

Αντίστοιχα σε κάθε πείραμα συσσωμάτωσης χρησιμοποιήθηκε μια πλαστική κυψελίδα, ή κιουβέτα (quvette), με πώμα στο άνω μέρος της, και με τη βοήθεια της οποίας λαμβάνονταν όλες οι οπτικές μετρήσεις για την υδροδυναμική διάμετρο (hydrodynamic diameter),  $d_p$ , του αιωρήματος  $\text{TiO}_2$  μέσω του Zetasizer. Η πλαστική αυτή κυψελίδα ομοίως ήταν κατάλληλη μόνο για χρήση με το Zetasizer (Nano ZS90, Malvern Instruments, Southborough, MA, U.S.) και προμηθευόταν από την εταιρεία Malvern Instruments (Southborough, MA, U.S.).

Τέλος, για τον προσδιορισμό της συνολικής ενέργειας διεπιφανειακού δυναμικού των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ ,  $\Phi_{DLVO}$  και  $\Phi_{XDLVO}$ , μέσω μετρήσεων  $\zeta$  και  $d_p$ , χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες κατάλληλες πλαστικές κυψελίδες οι οποίες περιγράφηκαν ανωτέρω.

Με κατάλληλη χρήση, δηλαδή με πλύση με υπερκάνθαρο νερό πριν και μετά από κάθε χρήση, και οι δύο πλαστικές κυψελίδες, που είναι κατάλληλες για τη λήψη μετρήσεων μόνο με το Zetasizer, δεν χρωματίζονται στο εσωτερικό τους, με αποτέλεσμα η αντικατάστασή τους να μην καθίσταται αναγκαία μετά από κάθε πειραματική χρήση. Βέβαια με τη διαπίστωση οποιασδήποτε φθοράς ή μόνιμου χρωματισμού τους συνίσταται να αντικαθίστανται για την εξασφάλιση αξιόπιστων οπτικών μετρήσεων. Συνίσταται επίσης να πραγματοποιείται σήμανσή τους με το όνομα του χημικού διαλύματος/αιωρήματος, με το οποίο χρησιμοποιούνται, για την αποφυγή επιμόλυνσης, ειδικά σε περίπτωση χρήσης τους σε πειράματα βιοκολοειδών, αλλά και για την αποφυγή ανεπιθύμητου χρωματισμού τους.

Οι πλαστικές κυψελίδες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, πριν και μετά από κάθε χρήση, ξεπλένονταν με υπερκάνθαρο νερό, αφήνονταν να στεγνώσουν στον πάγκο του εργαστηρίου και φυλάσσονταν σημασμένες στην ειδική θήκη φύλαξης, εντός της οποίας παραλαμβάνονται κατά την αγορά.

## 6.1.2 Μέθοδοι

### 6.1.2.1 Μέθοδος κοσκίνισης άμμου

Αρχικά, βάσει της κοκκομετρίας του υλικού που πρόκειται να κοσκινιστεί, επιλέγεται ο αριθμός των κοκκομετρικών κλασμάτων που επιθυμείται να προκύψουν από το πρωτογενές υλικό. Η επιλογή των επιθυμητών κοκκομετρικών κλασμάτων συνοδεύεται από την ταυτόχρονη επιλογή των επιθυμητών κοκκομετρικών ευρών. Έτσι ένα κοκκομετρικό κλάσμα που μπορεί να συλλεχθεί από άμμο για παράδειγμα αρχικής κοκκομετρίας 800  $\mu\text{m}$ , είναι αυτό με κοκκομετρία 425  $\mu\text{m}$ -600  $\mu\text{m}$ , ή ισοδύναμα -600  $\mu\text{m}$ +425  $\mu\text{m}$ . Αυτό το κοκκομετρικό κλάσμα ονομάζεται και No 30/40. Ο συμβολισμός -600  $\mu\text{m}$ +425  $\mu\text{m}$  υπο-

δηλώνει πως το κλάσμα που θα παραλάβουμε, κοσκίνισμα ή πέρασμα όπως αλλιώς ονομάζεται, διέρχεται από κόσκινο με άνοιγμα βροχίδων (βροχίδες=ανοίγματα, οπές) 600  $\mu\text{m}$  και θα συλλεχθεί σε κόσκινο με άνοιγμα βροχίδων 425  $\mu\text{m}$ . Ως υπόλειμμα ορίζεται το υλικό που συλλέγεται στην άνω επιφάνεια του κοσκίνου, μιας και δεν διέρχεται από αυτό. Γενικά τα κόσκινα που το άνοιγμα των βροχίδων τους είναι μικρότερο από μισή ίντσα, χαρακτηρίζονται με τον αριθμό mesh, που φανερώνει τον αριθμό των βροχίδων σε μια ίντσα (2.54 cm). Για κόσκινα με μεγαλύτερα ανοίγματα, προτιμότερη είναι η έκφραση του "καθαρού ανοίγματος". Στην παρούσα μελέτη από την χαλαζιακή άμμο που προμηθεύτηκε το Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος (TUCeeL) του Πολυτεχνείου Κρήτης συλλέχθηκαν τα εξής κλάσματα:

- -850  $\mu\text{m}$ +600  $\mu\text{m}$  (600  $\mu\text{m}$ -850  $\mu\text{m}$ , No 20/30, coarse sand)
- -600  $\mu\text{m}$ +425  $\mu\text{m}$  (425  $\mu\text{m}$ -600  $\mu\text{m}$ , No 30/40, coarse sand)
- -425  $\mu\text{m}$ +300  $\mu\text{m}$  (300  $\mu\text{m}$ -425  $\mu\text{m}$ , No 40/50, medium sand)
- -300  $\mu\text{m}$ +212  $\mu\text{m}$  (212  $\mu\text{m}$ -300  $\mu\text{m}$ , No 50/70, medium sand)
- -212  $\mu\text{m}$ +150  $\mu\text{m}$  (150  $\mu\text{m}$ -212  $\mu\text{m}$ , No 70/100, fine sand)

Η διαδικασία συλλογής των κοκκομετρικών κλασμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης με την πολύτιμη βοήθεια του κ. Ευάγγελου Πετράκη. Αρχικά, για την αφαίρεση της υγρασίας της άμμου, και ύστερα από συνεννόηση με το προσωπικό του εργαστηρίου, μια μέρα πριν από την κοσκίνιση τοποθετήθηκε στον κλίβανο του εργαστηρίου ένα ταψί με χαλαζιακή άμμο της Filcom Filterzand Grind. Επίσης, σημάνθηκαν με τις απαραίτητες τεχνικές πληροφορίες αριθμός δοχείων συλλογής ίσος με τα κοκκομετρικά κλάσματα τα οποία θα προέκυπταν μετά το πέρας της κοσκίνισης. Την επόμενη μέρα τα δοχεία συλλογής μεταφέρθηκαν στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της κοσκίνισης ακολουθώντας τα βήματα που περιγράφονται αναλυτικά στο Παράρτημα Δ.1.

#### 6.1.2.2 Μέθοδος παρασκευής ρυθμιστικών διαλυμάτων

Η προσρόφηση των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  στην χαλαζιακή άμμο μελετήθηκε με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (Phosphate Buffer Solution ή PBS) με  $\text{pH}=7$ , σε τρεις (3) διαφορετικές τιμές ιονικής ισχύος,  $I_s=2$  mM,  $I_s=6$  mM και  $I_s=20$  mM. Ακόμη, η προσρόφηση των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  στην χαλαζιακή άμμο μελετήθηκε με οξικό ρυθμιστικό διάλυμα (Acetate Buffer Solution ή ABS) με  $\text{pH}=4$ , σε μια (1) τιμή ιονικής ισχύος  $I_s=2$  mM. Επιπρόσθετα, η προσρόφηση των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  στην χαλαζιακή άμμο μελετήθηκε με ρυθμιστικό διάλυμα ανθρακικών (Carbonate Buffer Solution ή CBS) με  $\text{pH}=10$ , σε μια (1) τιμή ιονικής ισχύος  $I_s=2$  mM. Τέλος, η προσρόφηση των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  στην χαλαζιακή άμμο μελετήθηκε με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (Phosphate Buffer



Solution ή PBS) με pH=7, σε τρεις (3) διαφορετικές ελεγχόμενες τιμές πειραματικής θερμοκρασίας,  $T_{\text{exp}}=8^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{exp}}=13^{\circ}\text{C}$  και  $T_{\text{exp}}=20^{\circ}\text{C}$ . Το σύνολο των πειραμάτων εκτελέστηκε υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες διαλείποντος έργου (batch experiments).

Από τα ανωτέρω προκύπτει πως για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με αιώρημα νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , παρασκευάστηκαν έξι (6) ρυθμιστικά διαλύματα, τρία (3) με pH=7 και τιμή ιονικής ισχύος  $I_s=2\text{ mM}$ ,  $I_s=6\text{ mM}$  και  $I_s=20\text{ mM}$ , αντίστοιχα, και τρία (3) με pH=4, pH=7 και pH=10, αντίστοιχα. Όλα τα ρυθμιστικά διαλύματα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, παρασκευάστηκαν σε θερμοκρασία  $T_{\text{exp}}=25^{\circ}\text{C}$ .

Στη συνέχεια περιγράφεται η διαδικασία παρασκευής των ρυθμιστικών διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Αρχικά, αξίζει να αναφερθεί, πως όλα τα ρυθμιστικά διαλύματα, και κατά συνέπεια όλα τα αιωρήματα νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , παρασκευάστηκαν με υπερκάθαρο νερό (@ 18.2 MΩ·cm) (ultrapure ή milliQ water), το οποίο παραλαμβάνεται από ειδική συσκευή παραγωγής υπερκάθολου νερού, στην οποία διοχετεύεται απιονισμένο νερό, το οποίο παραλαμβάνεται από την έξοδο στήλης ιονταλλακτικών ρητινών.

Τα τρία (3) ρυθμιστικά διαλύματα με pH=7 και τιμή ιονικής ισχύος  $I_s=2\text{ mM}$ ,  $I_s=6\text{ mM}$  και  $I_s=20\text{ mM}$ , αντίστοιχα, παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (Phosphate Buffer Solution ή PBS) με pH=7, στο οποίο προστίθεται κατάλληλη ποσότητα άνυδρου άλατος χλωριούχου νατρίου (sodium chloride anhydrous), με μοριακό βάρος  $MW=58.44\text{ g/mol}$ , μέχρι την επίτευξη της επιθυμητής τιμής ιονικής ισχύος,  $I_s$ . Αξίζει να αναφερθεί πως το άνυδρο άλας χλωριούχου νατρίου (sodium chloride anhydrous) επιλέχθηκε επειδή δεν επηρεάζει το pH του αιωρήματος. Πιο συγκεκριμένα, για την παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών (Phosphate Buffer Solution ή PBS) τελικού όγκου 1 L με pH=7 και τιμή ιονικής ισχύος  $I_s=2\text{ mM}$ , οι τιμές της ποσότητας (μάζας) του Sodium phosphate dibasic dihydrate και του Potassium phosphate monobasic ήταν 0.07796 g και 0.09404 g, αντίστοιχα για 1 L υπερκάθολου νερού. Με την προσθήκη λοιπόν των ανωτέρω ποσοτήτων αλάτων στο 1 L υπερκάθολου νερού, το ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (Phosphate Buffer Solution ή PBS) έχει pH=7 και τιμή ιονικής ισχύος  $I_s=2\text{ mM}$ . Έτσι, για την παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος PBS τελικού όγκου 1 L με pH=7 και τιμή ιονικής ισχύος  $I_s=2\text{ mM}$ , η διαδικασία παρασκευής λήγει σε αυτό το σημείο. Για την παρασκευή των ρυθμιστικών διαλυμάτων PBS τελικού όγκου 1 L με pH=7 και τιμές ιονικής ισχύος  $I_s=6\text{ mM}$  και  $I_s=20\text{ mM}$ , ακολουθείται η διαδικασία παρασκευής του ρυθμιστικού διαλύματος PBS τελικού όγκου 1 L με pH=7 και τιμή ιονικής ισχύος  $I_s=2\text{ mM}$ , και στη συνέχεια προστίθενται 0.23376 g και 1.05192 g άνυδρου άλατος χλωριούχου νατρίου, αντίστοιχα.

Η διαδικασία παρασκευής των τριών (3) ρυθμιστικών διαλυμάτων με pH=4, pH=7 και pH=10 παρατίθεται στη συνέχεια.

Για την παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών (Phosphate Buffer Solution ή PBS) τελικού όγκου 1 L με pH=7 και τιμή ιονικής ισχύος  $I_s=2\text{ mM}$ , ακολουθήθηκε η διαδικασία παρασκευής που περιγράφηκε ανωτέρω.

Για την παρασκευή του οξικού ρυθμιστικού διαλύματος (Acetate Buffer Solution ή ABS) τελικού όγκου 1 L με  $\text{pH}=4$ , και τιμή ιονικής ισχύος  $I_s=2$  mM, αφαιρέθηκαν από τον αρχικό όγκο 1 L του υπερκιάθαρου νερού με τη βοήθεια πιπέτας 642  $\mu\text{L}$  υπερκιάθαρου νερού και απορρίφθηκαν στον εργαστηριακό νεροχύτη. Στη συνέχεια μεταφέρεται το vial ή η ογκομετρική φιάλη στην οποία βρίσκεται το υπερκιάθαρο νερό που θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του οξικού ρυθμιστικού διαλύματος. Στον απαγωγό του εργαστηρίου μεταφέρεται επίσης ένα μικρό ποτήρι ζέσεως, το stock του υγρού οξικού οξέος (Acetic Acid, 99.8-100.5%, Product No 27225-M, CAS No 64-19-7, Molecular Weight: 60.05, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, U.S.) και μια πιπέτα. Στη συνέχεια ανοίγεται το stock του οξικού οξέος και διοχετεύεται μικρή ποσότητα οξικού οξέος στο μικρό ποτήρι ζέσεως. Από το μικρό ποτήρι ζέσεως που περιέχει το οξικό οξύ παραλαμβάνονται 642  $\mu\text{L}$  οξικού οξέος (acetic acid) με τη βοήθεια πιπέτας και διοχετεύονται στο vial ή στην ογκομετρική φιάλη στην οποία βρίσκεται το υπερκιάθαρο νερό. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί πως συνίσταται τα παραπάνω βήματα να πραγματοποιηθούν όσο το δυνατόν γρηγορότερα και με τη χρήση εργαστηριακής μάσκας, επειδή το οξικό οξύ είναι ιδιαίτερα πτητικό και οι αναθυμιάσεις του έχουν ισχυρή μυρωδιά και δύνανται να προκαλέσουν αίσθημα λυποθυμίας ή/και ζάλης. Το υπόλειμμα του οξικού οξέος επιστρέφεται στο stock του οξικού οξέος, το stock σφραγίζεται και φυλάσσεται σε κατάλληλη ντουλάπα αποθήκευσης με σύστημα εξαερισμού (απαγωγό). Στη συνέχεια ζυγίζονται στην εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας 0.27151 g Sodium acetate trihydrate ( $\geq 99.5\%$ , ACS reagent, Product No 32318, CAS No 6131-90-4, Molecular Weight: 136.08, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, U.S.), τα οποία διοχετεύονται στο vial ή στην ογκομετρική φιάλη στην οποία βρίσκεται το υπερκιάθαρο νερό και το οξικό οξύ που έχει προστεθεί προηγουμένως. Η διαδικασία παρασκευής του οξικού ρυθμιστικού διαλύματος (Acetate Buffer Solution ή ABS) τελικού όγκου 1 L με  $\text{pH}=4$ , και τιμή ιονικής ισχύος  $I_s=2$  mM, λήγει σε αυτό το σημείο.

Για την παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος ανθρακικών (Carbonate Buffer Solution ή CBS) με  $\text{pH}=10$  και τιμή ιονικής ισχύος  $I_s=2$  mM, ζυγίζονται στην εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας 0.06973 g Sodium carbonate ( $\geq 99.8\%$ , Product No 31432, CAS No 497-19-8, Molecular Weight: 105.99, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, U.S.), και 0.04124 g Sodium bicarbonate ( $\geq 99.7\%$ , ACS reagent, Product No 31437, CAS No 144-55-8, Molecular Weight: 84.01, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, U.S.). Στη συνέχεια τα δύο αλάτια που ζυγίσθηκαν διοχετεύονται στο vial ή στην ογκομετρική φιάλη στην οποία βρίσκεται το υπερκιάθαρο νερό. Η διαδικασία παρασκευής του ρυθμιστικού διαλύματος ανθρακικών (Carbonate Buffer Solution ή CBS) με  $\text{pH}=10$  και τιμή ιονικής ισχύος  $I_s=2$  mM, λήγει σε αυτό το σημείο.

Αξίζει να αναφερθεί πως και στα τρία ρυθμιστικά διαλύματα με  $\text{pH}=4$ ,  $\text{pH}=7$  και  $\text{pH}=10$ , η ιοντική ισχύς,  $I_s$ , ρυθμίστηκε στα 2 mM. Φυσικά αυτή η ρύθμιση είχε κάποια επίδραση στη ρυθμιστική ικανότητα (buffer capacity) των ρυθμιστικών διαλυμάτων, η οποία όμως δεν μεταβλήθηκε σε βαθμό που να χρειαστεί να συνεκτιμηθεί στην παρούσα μελέτη.

### 6.1.2.3 Μέθοδος καθαρισμού άμμου

Πριν από κάθε πείραμα, η άμμος καθαριζόταν με μια διαδικασία που αναφέρεται στη βιβλιογραφία [Syn-gouna and Chrysikopoulos, 2010a], [Xu et al., 2008], [Loveland et al., 1996]. Πιο συγκεκριμένα η άμμος καθαριζόταν με 0.1 HNO<sub>3</sub> (70% v/v) για 3 ώρες, για την αφαίρεση των επιφανειακών προσμίξεων (π.χ., υδροξειδία σιδήρου), ξεπλενόταν με απιονισμένο νερό και εμβαπτιζόταν σε 0.1 NaOH για 3 ώρες, για την απομάκρυνση φυσικών αργιλικών σωματιδίων, και ξεπλενόταν πάλι με απιονισμένο νερό. Η αναλογία άμμου-υγρού ήταν για κάθε 300 g άμμου/800 ml υγρού. Μετά τον καθαρισμό, η άμμος ξηραίνονταν σε φούρνο σε θερμοκρασία  $\approx 80$  °C και έπειτα αποθηκευόταν σε ένα αεροστεγώς κλεισμένο γυάλινο δοχείο, μέχρι την επαναχρησιμοποίησή της, ώστε να αποφεύγεται η είσοδος υγρασίας από τον περιβάλλοντα χώρο. Η διαδικασία του καθαρισμού της άμμου πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας τα βήματα που περιγράφονται αναλυτικά στο Παράρτημα Δ.2.

### 6.1.2.4 Μέθοδος καθαρισμού vials

Οι δοκιμαστικοί σωλήνες (vials) πριν από την χρήση τους πλύθηκαν με κοινό καθαριστικό πιάτων και αφού ξεπλύθηκαν πολύ καλά με νερό, ξεπλύθηκαν στην συνέχεια διεξοδικά με απιονισμένο νερό. Στην συνέχεια αφέθηκαν στον κλίβανο στους 80 °C, ώστε να εξατμιστεί το εναπομείναν νερό και η υγρασία που είχαν κατακρατηθεί από το πλύσιμο. Η διαδικασία του καθαρισμού επαναλαμβάνεται κάθε φορά μετά από την διεξαγωγή κάθε πειράματος. Αξίζει να σημειωθεί πως καλό θα ήταν να προτιμώνται καθαριστικά με χαμηλή συγκέντρωση φωσφορικών, ώστε να διασφαλίζεται πως το σαπούνι δεν προσροφάται στα γυάλινα τοιχώματα των vials και πως μετά το ξέβγαλμα δεν υπάρχουν υπολείμματα σαπουνιού, τα οποία δύνανται να επηρεάσουν τα πειράματα προς διεξαγωγή.

### 6.1.2.5 Μέθοδος διεξαγωγής πειραμάτων προσρόφησης

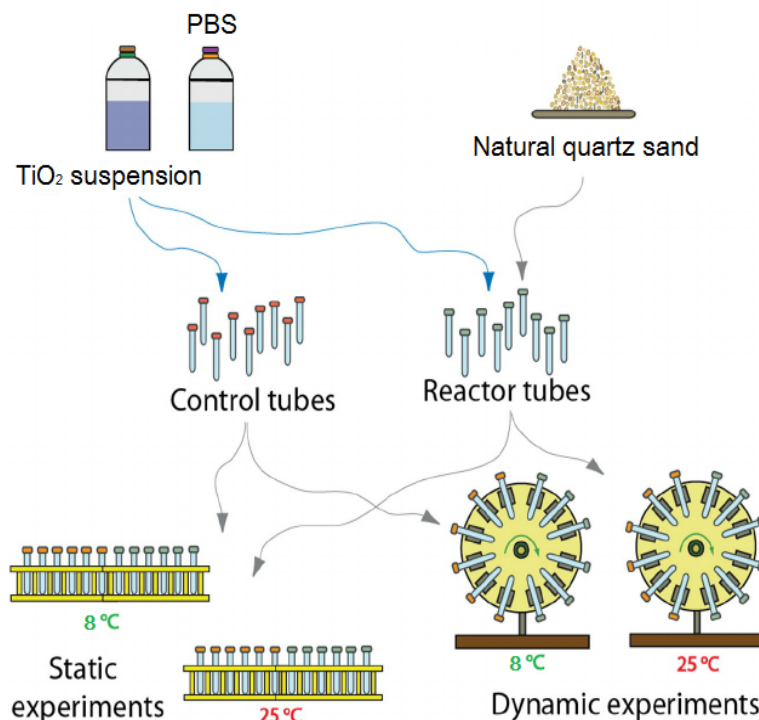
**Περιγραφή της πειραματικής διάταξης** Σε όλα τα πειράματα η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από 21 ή 24 vials, για πειράματα διάρκειας 3 h και 4 h, αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα για τα πειράματα της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκαν 3 ομάδες (groups) 7 ή 8 γυάλινων κυλινδρικών vials, που κλείνουν με πλαστικό βιδωτό καπάκι, για πειράματα διάρκειας 3h και 4h, αντίστοιχα. Κάθε γυάλινο φιαλίδιο (vial) είχε ογκομετρική χωρητικότητα 20 mL. Η πρώτη ομάδα πειραματικών φιαλιδίων (experimental tubes) περιελάμβανε 14 mL αιωρήματος TiO<sub>2</sub> και 14 g φυσικής χαλαζιακής άμμου. Ο σκοπός της ύπαρξής της ήταν να διερευνηθεί η προσρόφηση που λαμβάνει χώρα κατά την αλληλεπίδραση του αιωρήματος TiO<sub>2</sub> με την χαλαζιακή άμμο υπό διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Η δεύτερη ομάδα, αποτελούσε μια ομάδα 'τυφλών' φιαλιδίων (blank tubes), και συνίστατο από 14 g φυσικής χαλαζιακής άμμου και 14 mL του εκάστοτε ρυθμιστικού διαλύματος, στο οποίο προετοιμαζόταν το αιώρημα TiO<sub>2</sub>, σε κάθε φιαλίδιο. Αυτή η ομάδα φιαλιδίων επιλέχθηκε προκειμένου να πραγματοποιείται ο μηδενισμός των πειραματικών φιαλιδίων (experimental tubes) με το εκάστοτε χρησιμοποιηθέν ρυθμιστικό διάλυμα (background solution), στο οποίο προετοιμαζόταν το αιώρημα TiO<sub>2</sub> που διοχετευόταν στην

πρώτη ομάδα φιαλιδίων. Επίσης ο μηδενισμός αφορούσε και τα παραχθέντα κολλοειδή της άμμου, τα οποία παράγονταν κατά τη διάρκεια των δυναμικών πειραμάτων. Η τρίτη ομάδα, αποτελούσε μια ομάδα φιαλιδίων ελέγχου (control tubes), και συνίστατο μόνο από 20 mL αιωρήματος  $\text{TiO}_2$  σε κάθε φιαλίδιο. Η επιστράτευση αυτής της ομάδας φιαλιδίων πραγματοποιήθηκε προκειμένου να παρακολουθεί η διαδικασία ιζηματοποίησης, εξαιτίας των φαινομένων συσσωμάτωσης, αλλά και για να εκτιμηθεί η τιμή της συγκέντρωσης του  $\text{TiO}_2$  σε ισορροπία με την υγρή φάση.

Κατά τη διεξαγωγή των στατικών πειραμάτων οι τρεις (3) προαναφερθείσες ομάδες φιαλιδίων (vials) αφήνονταν σε ηρεμία και σε κάθετη θέση, καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, σε θήκες κατάλληλου stand για vials. Το πείραμα ξεκινούσε και οι δειγματοληψίες γίνονταν στα προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, όπως περιγράφεται αναλυτικά στη σχετική υποενότητα της μεθόδου διεξαγωγής κινητικών πειραμάτων προσρόφησης. Αντίθετα κατά τη διεξαγωγή των δυναμικών πειραμάτων οι τρεις (3) προαναφερθείσες ομάδες φιαλιδίων (vials) εφαρμόζονταν κατά την έναρξη του πειράματος σε θήκες κατάλληλου περιστρεφόμενου αναδευτήρα, οι οποίες βρισκόνταν ακτινικά του άξονα περιστροφής του. Τα φιαλίδια (vials) παρέμεναν στις ειδικές θέσεις του περιστρεφόμενου αναδευτήρα καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και οι δειγματοληψίες γίνονταν στα προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, με παύση της λειτουργίας του αναδευτήρα, παραλαβή των vials, από τα οποία θα πραγματοποιούνταν η λήψη δείγματος, τοποθέτησή τους σε κατάλληλο stand και επανέναρξη της λειτουργίας του περιστρεφόμενου αναδευτήρα, όπως περιγράφεται αναλυτικά στη σχετική υποενότητα της μεθόδου διεξαγωγής κινητικών πειραμάτων προσρόφησης.

**Προετοιμασία αιωρήματος νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$**  Όλα τα αιωρήματα νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  παρασκευάστηκαν με υπερκάθαρο νερό (milli-Q water). Επιπλέον, όλες οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη ήταν χημικά αντιδραστήρια αναλυτικού βαθμού, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό.

Τα αιωρήματα νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  παρασκευάστηκαν με ανάμιξη 1.5 mg νανοσκόνης (nanopowder) μίγματος ρουτιλίου και ανατάσης (Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase nanopowder, <100 nm particle size (BET), 99.5% trace metals basis, Product No: 634662, CAS No 13463-67-7, Molecular Weight:79.87, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, U.S.) με 300 mL του εκάστοτε ρυθμιστικού διαλύματος σε κωνική φιάλη 1 L, ανάλογα με τις συνθήκες του μελετούμενου πειράματος. Η αναλογία αυτή, νανοσκόνης και ρυθμιστικού διαλύματος, εξασφάλιζε αρχική θεωρητική τιμή συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στο αιώρημα,  $C_{0,theor}$ , ίση με 5.0 mg/L. Για τη δημιουργία των καμπυλών βαθμονόμησης τα αιωρήματα νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  παρασκευάστηκαν με ανάμιξη 30.0 mg νανοσκόνης μίγματος ρουτιλίου και ανατάσης με 300 mL του εκάστοτε ρυθμιστικού διαλύματος σε κωνική φιάλη 1 L, παρέχοντας αρχική θεωρητική τιμή συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στο αιώρημα,  $C_{0,theor}$ , ίση με 100.0 mg/L. Τα αιωρήματα νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  με διαφορετικές τιμές ιονικής ισχύος,  $I_s$ , ρυθμίστηκαν με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας άλατος χλωριούχου νατρίου (NaCl). Τα αιωρήματα



Σχήμα 6.1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης. Υιοθετημένο από Interaction of human adenoviruses and coliphages with kaolinite and bentonite,” by M. I. Bellou, V. I. Syngouna, M. A. Tselepi, P. A. Kokkinos, S. C. Paparrodopoulos, A. Vantarakis and C. V. Chrysikopoulos, 2015, *Science of the Total Environment*, 517, p. 86–95. Copyright 2015 by Elsevier B.V.. Adapted, Edited & Reprinted with permission.

νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> με διαφορετικές τιμές pH παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τρία (3) ρυθμιστικά διαλύματα, με pH 4, 7 και 10. Τα τρία (3) αυτά ρυθμιστικά διαλύματα ήταν το ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών (Phosphate Buffer Solution ή PBS) με pH=7, το οξικό ρυθμιστικό διάλυμα (Acetate Buffer Solution ή ABS) με pH=4, και το ρυθμιστικό διάλυμα ανθρακικών (Carbonate Buffer Solution ή CBS) με pH=10. Και τα τρία ρυθμιστικά διαλύματα ήταν ρυθμισμένα σε μια (1) τιμή ιονικής ισχύος ίση με I<sub>s</sub>=2 mM. Όλα τα ρυθμιστικά διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη επιλέχθηκαν βάσει βιβλιογραφίας σχετικής με τα πειράματα προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν, αλλά και με γνώμονα το γεγονός ότι και τα τρία (3) αποτελούνται από χημικές ενώσεις (ιόντα αλάτων, ασθενή οξέα και βάσεις), τα οποία συναντώνται συχνά στο περιβάλλον.

Μετά την προσθήκη του 1.5 mg νανοσκόνης TiO<sub>2</sub> στα 300 mL του εκάστοτε ρυθμιστικού διαλύματος, τα αιωρήματα αναδεύονταν πωματισμένα για 1 ώρα σε τράπεζα ανάδευσης/orbital shaker (Model No PSU-20i, Multi-functional Orbital Shaker, Biosan, Riga, Latvia) στα 170 rpm. Στη συνέχεια τα αιωρήματα υπόκεινταν κατεργασία με υπερήχους (sonication) για χρονικό διάστημα 1 ώρας προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι η διασπορά είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένη. Η συσκευή που χρησιμοποιούνταν για την ηχοβόλιση ή κατεργασία με υπέρηχους ή sonication ήταν το μοντέλο Elmasonic S 30/(H) (Model No

Elmasonic S 30/(H), Ultrasonic Cleaner Elmasonic S, Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Germany).

Αξίζει να αναφερθεί πως στη βιβλιογραφία έχει σημειωθεί πως η θερμοκρασία του νερού, το οποίο χρησιμοποιείται για την ηχοβόλιση εντός του λουτρού/λεκάνης υπερήχων (sonication bath), αυξάνει γρήγορα με την πάροδο του χρόνου λειτουργίας και σε μερικά λεπτά τείνει να υπερβεί τους 30° C, γεγονός το οποίο επηρεάζει τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, μιας και η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της θερμικής κίνησης Brown, η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε περισσότερες συγχρούσεις νανοσωματιδίων που καταφέρνουν να συσσωματωθούν. Προκειμένου να αποφευχθεί η αύξηση της θερμοκρασίας του νερού, εντός του λουτρού υπερήχων, άνω των 30° C πραγματοποιείται αντικατάσταση του νερού της λεκάνης υπερήχων ανά 10 min, με απιονισμένο νερό που διατηρείται σε πλαστικά μπουκάλια σε θερμοκρασία δωματίου. Το απιονισμένο νερό που έχει χρησιμοποιηθεί για την ηχοβόλιση συλλέγεται σε μεγάλο πλαστικό δοχείο μέσω πλαστικού σωλήνα, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με το ακροφύσιο εξόδου του λουτρού υπερήχων. Το νερό αυτό αφήνεται να κρυώσει (overnight) και ξαναχρησιμοποιείται σε επόμενη ηχοβόλιση. Για διευκόλυνση ο πειραματιζόμενος επιλέγει ως χρόνο ηχοβόλισης τα 10 min και με την παύση λειτουργίας του λουτρού υπερήχων, πραγματοποιεί την αντικατάσταση του νερού που βρίσκεται στο εσωτερικό του. Επιπρόσθετα αξίζει να σημειωθεί πως καλό είναι να ελέγχεται πως η στάθμη του απιονισμένου νερού του λουτρού υπερήχων βρίσκεται υψηλότερα από τη στάθμη του αιωρήματος στην κωνική φιάλη, προκειμένου να εξασφαλίζεται πως ηχοβολείται ο συνολικός όγκος του αιωρήματος.

Σχετικά με την επιλογή της τιμής της αρχικής θεωρητικής τιμής της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ ,  $C_{0,\text{theor}}$ , σε αιώρηση (5 mg/L) αυτή πραγματοποιήθηκε βάσει προγενέστερων εργασιών της βιβλιογραφίας και βάσει βιβλιογραφικών αναφορών που έχουν διαπιστώσει πως οι συγκεντρώσεις των συχνότερα εμφανιζόμενων νανοσωματιδίων στο περιβάλλον δεν ξεπερνούν την τιμή ορισμένων ppbs (parts per billions ή μέρη στο δισεκατομμυριοστό). Επίσης, συνεκτιμήθηκε στην επιλογή της τιμής της αρχικής θεωρητικής τιμής της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ ,  $C_{0,\text{theor}}$ , σε αιώρηση, το γεγονός ότι η αριθμητική πυκνότητα των νανοσωματιδίων αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης μάζας, με αποτέλεσμα το φαινόμενο της συσσωμάτωσης να καθίσταται εντονότερο, μιας και συνυπάρχουν περισσότερα σωματίδια στον ίδιο στοιχειώδη όγκο, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερο αριθμό επιτυχών συγχρούσεων, άρα και σε εντονότερη συσσωμάτωση.

**Μέθοδος δημιουργίας καμπυλών βαθμονόμησης** Οι καμπύλες βαθμονόμησης γίνονται με σκοπό να παραχθεί μία γραμμική σχέση μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης καθώς αυτές οι δύο ποσότητες είναι ευθέως ανάλογες σύμφωνα με τον νόμο Beer-Lambert. Για τον σκοπό αυτό παρασκευάζεται πυκνό αιώρημα νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm, προσθέτοντας μάζα νανοσκόνης  $\text{TiO}_2$  ίση με 0.030 g σε 300 mL BS, όπου η σύντηξη BS, υποδηλώνει το εκάστοτε χρησιμοποιούμενο ρυθμιστικό διάλυμα (Buffer Solution ή BS). Κατά την διάρκεια της διαδικασίας προετοιμασίας του αιωρήματος νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , στο orbital shaker και στο λουτρό υπερήχων,

τοποθετούνται σε 14 δοκιμαστικούς σωλήνες (φιαλίδια ή vials), συγκεκριμένες ποσότητες (mL) από το BS, το οποίο χρησιμοποιείται και για την παρασκευή του πυκνού αιωρήματος  $\text{TiO}_2$ . Με αυτόν τον τρόπο έπειτα, μετά την πρόσθεση στα φιαλίδια ή vials συγκεκριμένων ποσοτήτων (mL) από το πυκνό αιώρημα νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  συγκέντρωσης 100 ppm, προέκυπτan οι εξής συγκεντρώσεις: 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, 50.0, 60.0, 70.0, 80.0, 90.0 και 100.0 ppm. Τα mL του εκάστοτε χρησιμοποιούμενου ρυθμιστικού διαλύματος (Buffer Solution ή BS) που προστίθεντο στα vials είναι 20, 19.5, 19.0, 18.5, 18.0, 16.0, 14.0, 12.0, 10.0, 8.0, 6.0, 4.0, 2.0 και 0.0 mL, αντίστοιχα. Μετά το πέρας προετοιμασίας του αιωρήματος νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  συγκέντρωσης 100 ppm, όπως προαναφέρθηκε, προσθέτουμε συγκεκριμένες ποσότητες από αυτό στα 14 vials. Οι ποσότητες που προστίθεντο είναι 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0, 16.0, 18.0 και 20.0 mL, αντίστοιχα. Έτσι, μετά την προσθήκη του αιωρήματος νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  όλα τα vials εμπεριείχαν ακριβώς 20 mL. Στη συνέχεια τα vials ανακινούνταν, ώστε να ομογενοποιηθεί το πυκνό αιώρημα νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  με το ρυθμιστικό διάλυμα και πραγματοποιείτο η διεξαγωγή των οπτικών μετρήσεων απορρόφησης των δειγμάτων με χρήση του UV-Vis Spectrophotometer. Τα δείγματα προς ανάλυση προστίθεντο σε ειδική κυψελίδα χαλαζία (5 ml) και η απορρόφησή τους μετρούνταν σε μήκος κύματος  $\lambda=400$  nm. Το σύνολο της διαδικασίας μέτρησης περιγράφεται στο Παράρτημα Δ.3.

**Μέθοδος διεξαγωγής κινητικών πειραμάτων προσρόφησης** Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια. Με την παρασκευή του κατάλληλου για το πείραμα προς διεξαγωγή ρυθμιστικού διαλύματος, σύμφωνα με την υποενότητα της μεθόδου παρασκευής ρυθμιστικών διαλυμάτων του παρόντος κεφαλαίου, πραγματοποιείται η προετοιμασία του αιωρήματος νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  σύμφωνα με τις οδηγίες της υποενότητας στην οποία περιγράφεται αναλυτικά η σχετική διαδικασία.

Κατά τη διάρκεια προετοιμασίας του αιωρήματος νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  επιστρατεύεται ένα stand για vials, στο οποίο τοποθετούνται σε ομάδες των τριών (3), η ομάδα των vials κάθε χρονικού βήματος. Έτσι, για κινητικά πειράματα προσρόφησης 3 ωρών δημιουργούνται 7 σειρές των 3 vials, ενώ για κινητικά πειράματα προσρόφησης 4 ωρών δημιουργούνται 8 σειρές των 3 vials. Κάθε ομάδα vials κάθε χρονικού βήματος (ομάδα 3 vials) αποτελείται από το experimental tube, το blank tube και το control tube, όπως αναλυτικά περιγράφηκε στην υποενότητα περιγραφής της πειραματικής διάταξης του παρόντος κεφαλαίου. Διευκολύνει τον πειραματιζόμενο η ομάδα των (3) vials της 3ης (ή 4ης ώρας) να τοποθετούνται στην 1η σειρά του stand, η ομάδα των (3) vials της 2ης (ή 3ης ώρας) να τοποθετούνται στην 2η σειρά του stand κ.ο.κ., μιας και πρώτα πληρώνονται η ομάδα των vials της 3ης (ή 4ης ώρας), ύστερα η ομάδα των vials της 2ης (ή 3ης ώρας) κ.ο.κ.. Έτσι, οι ομάδες των δειγμάτων που πληρώνονται πρώτες τοποθετούνται πρώτες στο stand και οι ομάδες των δειγμάτων που πληρώνονται τελευταίες τοποθετούνται τελευταίες στο stand.

Στη συνέχεια επιστρατεύονται δύο (2) ογκομετρικά σιφώνια των 10 mL, δύο (2) ογκομετρικά σι-

φώνια των 5 mL, καθώς και δύο (2) μηχανικά πουάρ (αν δεν είναι διαθέσιμα χρησιμοποιούμε τα κλασικά πουάρ τριών σημείων με τη "φούσκα"). Τα πουάρ εφαρμόζονται στα δύο (2) ογκομετρικά σιφώνια των 10 mL. Το ένα εκ των δύο ογκομετρικών σιφωνιών των 10 mL θα χρησιμοποιηθεί για την πλήρωση των experimental & control tubes, ενώ το άλλο ογκομετρικό σιφώνι των 10 mL για την πλήρωση των control tubes. Για λόγους ευκολίας η χρήση του κάθε ογκομετρικού σιφωνιού μπορεί να σημειωθεί στο άνω μέρος του με μαρκαδοράκι.

Με το πέρας του απαιτούμενου χρόνου για την προετοιμασία του αιωρήματος νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  η κωνική φιάλη των 500 mL που χρησιμοποιήθηκε για την ηχοβόλιση (σημείωση: μετά το πέρας της ανάδευσης του αιωρήματος στην τράπεζα ανάδευσης, το αιώρημα παραλαμβάνεται και μεταγγίζεται από την κωνική φιάλη 1 L σε κωνική φιάλη 500 mL, προκειμένου να χωρέσει στο λουτρό υπερήχων) παραλαμβάνεται και τοποθετείται δίπλα από το stand στο οποίο έχουν διαταχθεί τα πειραματικά vials. Η πλήρωση των vials ξεκινάει από τα blank tubes με παραλαβή 14 mL BS το οποίο διοχετεύεται σε 2 βήματα (10mL+4mL) στο blank tube της 1ης σειράς του stand. Μετά το 1ο βήμα (προσθήκη 10mL BS) το vial πωματίζεται με το πλαστικό βιδωτό καπάκι του και ανακινείται ήπια προκειμένου να διαβραχεί η άμμος και το BS να διοχετευθεί σε όλο το vial, ώστε να προκύψει χώρος για το 2ο βήμα της πλήρωσης (4mL BS). Τα υπόλοιπα 4mL BS διοχετεύονται στο blank tube της 1ης σειράς του stand. Στη συνέχεια με την ίδια διαδικασία πλήρωσης, δύο (2) βημάτων, διοχετεύονται 14 mL αιωρήματος νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στο experimental tube της 1ης σειράς του stand. Έπειτα, πληρώνεται με 20 mL αιωρήματος νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  το control tube της 1ης σειράς του stand. Στην περίπτωση στατικού πειράματος τα vials επανατοποθετούνται στην 1η σειρά του stand, ενώ στην περίπτωση δυναμικού πειράματος εφαρμόζονται στις κατάλληλες θήκες του περιστρεφόμενο αναδευτήρα και αυτός τίθεται σε λειτουργία. Με την τοποθέτηση των vials στο stand ή στον περιστρεφόμενο αναδευτήρα, σημειώνεται η τρέχουσα ώρα και καταγράφεται ο χρόνος στον οποίο θα πρέπει να πραγματοποιηθεί η δειγματοληψία για αυτή την ομάδα vial. Για παράδειγμα αν διεξάγουμε 4ωρο πείραμα, η 1η ομάδα vials που πληρώνεται είναι αυτή από την οποία θα παραλάβουμε δείγμα σε 4 ώρες, άρα αν πληρώθηκε και τοποθετήθηκε στο stand (στατικό πείραμα) ή στον περιστρεφόμενο αναδευτήρα (δυναμικό πείραμα) στις 10:00, σημειώνουμε πως στα vials για παράδειγμα 1, 2 και 3 πρέπει να γίνει δειγματοληψία στις 14:00. Αντίστοιχα πληρώνονται και οι υπόλοιπες ομάδες vials των υπόλοιπων χρονικών βημάτων του πειράματος (0 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h κλπ) και καταγράφονται οι χρόνοι δειγματοληψίας τους. Να σημειωθεί πως στα 2-3 vials τα οποία πληρώνονται τελευταία (5 min, 10 min, 20 min) απαιτείται ταχύτητα από τον πειραματιζόμενο, η οποία κατακτάται με την εμπειρία, προκειμένου να προλάβει να τελειώσει με την πλήρωση των vials πριν έρθει ο χρόνος της 3ης ή/και 4ης δειγματοληψίας.

Η δειγματοληψία πραγματοποιείται με τα δύο (2) ογκομετρικά σιφώνια των 5 mL, τα οποία έχουμε παραλάβει νωρίτερα. Τα δείγματα της 1ης ώρας παραλαμβάνονται και αναλύονται στο UV-Visible Spectrophotometer σύμφωνα με τις οδηγίες του Παραρτήματος Δ. Στη συνέχεια γίνεται η δειγματοληψία και των υπόλοιπων δειγμάτων και το πείραμα τερματίζεται με τη λήψη της μέτρησης απορρόφησης για



τα vials του τελευταίου χρονικού βήματος (π.χ. 3ης ή 4ης ώρας).

Οι εξετασθείσες συνθήκες των κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

pH	$I_s$ (mM)	$T_{exp}$ (°C)	Experimental conditions
7	2	25	static & dynamic
4	2	25	static & dynamic
10	2	25	static & dynamic
7	6	25	static & dynamic
7	20	25	static & dynamic
7	2	13	static & dynamic
7	2	8	static & dynamic

## 6.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Για τα πειράματα και τις διαδικασίες της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκε ο εργαστηριακός εξοπλισμός που παρατίθεται στη συνέχεια.

### 6.2.1 Τράπεζα ανάδευσης (Orbital Shaker)

Το μοντέλο της τράπεζας ανάδευσης-orbital shaker, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην διαδικασία καθαρισμού της άμμου και στην προετοιμασία του αιωρήματος  $TiO_2$ , ήταν το Model No PSU-20i της εταιρείας Biosan (Model No PSU-20i, Orbital Shaker PSU-20i, Multi-functional Orbital Shaker, Biosan, Riga, Latvia).



Σχήμα 6.2: Τράπεζα ανάδευσης (Orbital Shaker PSU-20i) της εταιρείας Biosan (Model No PSU-20i, Multi-functional Orbital Shaker, Biosan, Riga, Latvia). Υιοθετημένο από General Lab Equipment, στον <http://www.biosan.lv>, n.d., Ανακτήθηκε: 11 Μαΐου 2017, από <http://www.biosan.lv/en/products/katalog/rockers-shakers-rotators-vortexes/-psu-20i-orbital-shaker->. Copyright 2017 από Biosan, Medical-Biological Research & Technologies.

### 6.2.2 Εργαστηριακή ζυγαριά

Η εργαστηριακή ζυγαριά, που χρησιμοποιήθηκε για την ζύγιση των 300 g της χαλαζιακής άμμου, με σκοπό την τοποθέτηση της σωστής μάζας μέσα στην κωνική φιάλη για να εξελιχθεί με αποτελεσματικότητα και ορθότητα η διαδικασία των πλύσεων, είχε μέγιστη ικανότητα μέτρησης 1 kg και ήταν το μοντέλο PCB 10000-1, της εταιρείας KERN & Sohn GmbH (Model PCB 10000-1, Precision balance, KERN & Sohn GmbH, Balingen, Germany).



Σχήμα 6.3: Εργαστηριακή ζυγαριά (Precision balance PCB 10000-1) της εταιρείας KERN & Sohn GmbH (Model No PCB 10000-1, Precision balance, KERN & Sohn GmbH, Balingen, Germany). Υιοθετημένο από Products, στον <https://www.kern-sohn.com>, n.d., Ανακτήθηκε: 11 Μαΐου 2017, από <https://www.kern-sohn.com/en/PCB>. Copyright 2017 από KERN & Sohn GmbH.

### 6.2.3 Εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας

Η εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων, που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της χαλαζιακής άμμου, η οποία διοχετεύθηκε στους γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες (vials) της πειραματικής διάταξης, καθώς και για τη μέτρηση των αλατιών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των ρυθμιστικών διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα αυτής της μελέτης, είχε μέγιστη ικανότητα μέτρησης 220 g και ήταν το μοντέλο ABS 220-4N, της εταιρείας KERN & Sohn GmbH (Model No ABS 220-4N, Analytical balance ABS-N/ABJ-NM, KERN & Sohn GmbH, Balingen, Germany).



Σχήμα 6.4: Εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας (Analytical balance ABS 220-4N) της εταιρείας KERN & Sohn GmbH (Model No ABS 220-4N, Analytical balance ABS-N/ABJ-NM, KERN & Sohn GmbH, Balingen, Germany). Υιοθετημένο από Products, στον <https://www.kern-sohn.com>, n.d., Ανακτήθηκε: 11 Μαΐου 2017, από <https://www.kern-sohn.com/en/PCB>. Copyright 2017 από KERN & Sohn GmbH.

#### 6.2.4 Πεχάμετρο (pH meter)

Το ηλεκτρονικό πεχάμετρο χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του pH όλων των ρυθμιστικών διαλυμάτων μετά την παρασκευή τους και πριν από την χρήση τους στα πειράματα της παρούσας μελέτης, ήταν το μοντέλο pH 7110, της εταιρείας WTW (Model No pH 7110, Lab pH meter inoLab®, WTW, Weilheim, Germany). Κατά την έναρξη λειτουργίας του πεχάμετρου, γινόταν βαθμονόμηση αυτού με την χρήση τριών (3) πρότυπων ρυθμιστικών διαλυμάτων με pH 4.01 , 7.01 και 10.01, σύμφωνα με την διαδικασία η οποία περιγράφεται αναλυτικά στις οδηγίες χρήσης του πεχάμετρου.



Σχήμα 6.5: Ηλεκτρονικό πεχάμετρο (Lab pH meter inoLab® pH 7110) της εταιρείας WTW (Model No pH 7110, Lab pH meter inoLab®, WTW, Weilheim, Germany). Υιοθετημένο από Products, στον <https://www.wtw.com>, n.d., Ανακτήθηκε: 11 Μαΐου 2017, από <https://www.wtw.com/en/products/product-categories/benchtop-meters/inolabr-benchtop-meters/inolabr-ph-7110.html>. Copyright 2017 από WTW.

### 6.2.5 Λεκάνη υπερήχων (sonication bath)

Η λεκάνη υπερήχων (sonication bath), χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των αιωρημάτων νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$ , με σκοπό την διάσπαση των συσσωματωμάτων του  $\text{TiO}_2$  σε μικρότερα μέρη, μιας και ήδη στη νανοσχόνη τα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$  σχημάτιζαν ορατά και ευδιάκριτα σφαιρικού σχήματος συναθροίσματα νανοσχόνης. Η λεκάνη υπερήχων που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο Elmasonic S 30/(H), της εταιρείας Elma Schmidbauer GmbH (Model No Elmasonic S 30/(H), Ultrasonic Cleaner Elmasonic S, Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Germany).



Σχήμα 6.6: Λεκάνη υπερήχων (sonication bath, (Ultrasonic Cleaners Elmasonic S 30/(H)) της εταιρείας Elma Schmidbauer GmbH (Model No Elmasonic S 30/(H), Ultrasonic Cleaner Elmasonic S, Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Germany). Υιοθετημένο από Products/Ultrasonic Cleaners/Elmasonic S, στον <https://www.elma-ultrasonic.com>, n.d., Ανακτήθηκε: 11 Μαΐου 2017, από <https://www.elma-ultrasonic.com/en/products/ultrasonic-cleaners/elmasonic-s/tabs|p55:features>. Copyright 2017 από Elma Schmidbauer GmbH.

### 6.2.6 UV-Visible Φασματοφωτόμετρο

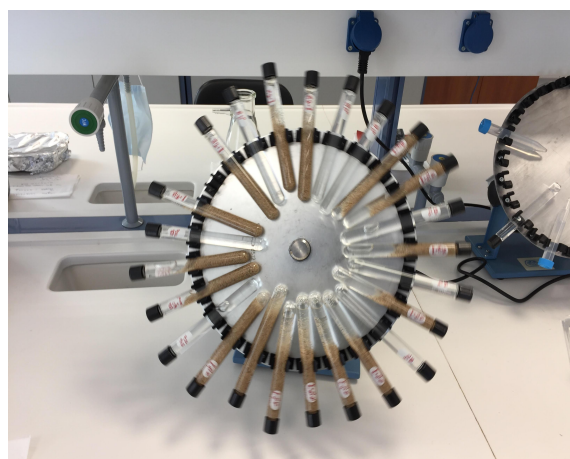
Το φασματοφωτόμετρο UV-Vis, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη διενέργεια των οπτικών μετρήσεων απορρόφησης των διαφόρων δειγμάτων που προέκυπταν από τα πειράματα διαλείποντος έργου (batch experiments) της παρούσας μελέτης, ήταν το μοντέλο UVmini-1240, της εταιρείας Shimadzu Corp. (Model No UVmini-1240, UV-VIS Spectrophotometer, Shimadzu Corp., Kyoto, Japan). Η απορρόφηση των νανοσωματιδίων του αιωρήματος  $\text{TiO}_2$  μετρήθηκε στο Spectrum Mode του συγκεκριμένου οργάνου και ύστερα αναζητήθηκε η τιμή απορρόφησης τους σε μήκος κύματος  $\lambda=400$  nm. Πριν από τη διενέργεια οπτικών μετρήσεων διοχετεύονταν στην χαλαζιακή κυψελίδα το εκάστοτε ρυθμιστικό διάλυμα (τυφλό), με σκοπό τη δημιουργία μιας "διορθωτικής γραμμής βάσης", της Baseline.



Σχήμα 6.7: UV-Visible Φασματοφωτόμετρο (UV-VIS Spectrophotometer UVmini-1240) της εταιρείας Shimadzu Corp. (Model No UVmini-1240, UV-VIS Spectrophotometer, Shimadzu Corp., Kyoto, Japan). Υιοθετημένο από uploads, στον <http://richmondscientific.com>, n.d., Ανακτήθηκε: 11 Μαΐου 2017, από <http://richmondscientific.com/wp-content/uploads/2016/08/UVmini-1240.pdf>. Copyright 2017 από Richmond Scientific.

### 6.2.7 Περιστρεφόμενος αναδευτήρας (rotator)

Το όργανο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των δυναμικών πειραμάτων είναι ένας περιστρεφόμενος αναδευτήρας, στον οποίο τοποθετούνταν οι δοκιμαστικοί σωλήνες (vials) κατά την έναρξη κάθε δυναμικού πειράματος. Ο περιστρεφόμενος αναδευτήρας ήταν το μοντέλο 3002512, της εταιρείας JP SELECTA S.A. (Model No 3002512, Agitador rotativo “Orbit”, JP SELECTA S.A., Abrera Barcelona, Spain) και κινείτο αριστερόστροφα με ταχύτητα 12 rpm. Η περιστροφή των vials έδινε την δυνατότητα στα νανοσωματίδια του αιωρήματος  $TiO_2$  να αλληλεπιδράσουν, τόσο με την χαλαζιακή άμμο, όσο και μεταξύ τους.



Σχήμα 6.8: Περιστρεφόμενος αναδευτήρας (Agitador rotativo “Orbit” 3002512) της εταιρείας JP SELECTA S.A. (Model No 3002512, Agitador rotativo “Orbit”, JP SELECTA S.A., Abrera Barcelona, Spain). Από προσωπικό αρχείο. Copyright 2017 από Αλέξανδρος Αναστάσιος Παπαϊωάννου.

### 6.2.8 Εκκολαπτική συσκευή (Incubator)

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων στις θερμοκρασίες  $T_{exp}=8^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{exp}=13^{\circ}\text{C}$  και  $T_{exp}=25^{\circ}\text{C}$  χρησιμοποιήθηκε εκκολαπτική συσκευή (incubator), η οποία ήταν το μοντέλο Foc 120E, της εταιρείας Velp Scientifica (Model No FOC 120E, Cooled Incubator, Velp Scientifica, Usmate, MB, Italy). Μέσα στην εκκολαπτική συσκευή (incubator) υπάρχουν πρίζες παροχής ηλεκτρικού ρεύματος και η ρύθμιση της θερμοκρασίας γίνεται ηλεκτρονικά.



Σχήμα 6.9: Εκκολαπτική συσκευή (Incubator, Cooled Incubator-FOC 120E) της εταιρείας Velp Scientifica (Model No FOC 120E, Cooled Incubator, Velp Scientifica, Usmate, MB, Italy). Υιοθετημένο από Home/Products/Environment Line/Refrigerated Thermostats and Incubators/, στον <http://www.velp.com>, n.d., Ανακτήθηκε: 11 Μαΐου 2017, από <http://www.velp.com/en/products>. Copyright 2017 από Velp Scientifica.

### 6.3 Μαθηματική ανάλυση πειραματικών αποτελεσμάτων

Μετά το πέρας των πειραματικών μετρήσεων από τα δείγματα των τριών ομάδων που προαναφέρθηκαν γίνονται οι εξής υπολογισμοί:

$$C_{t,i}^* = C_{0, \text{TiO}_2 \text{ in sand, } i} \cdot \left( \frac{V_{\text{TiO}_2 \text{ suspension in BS}}}{m_{\text{sand, } i}} \right) \quad (6.1)$$

$$C_{t,i}^* = (C_{0, \text{TiO}_2, \text{exp}} - C_{\text{supernatant, TiO}_2 \text{ with sand, } i}^{\text{corrected}}) \cdot \left( \frac{V_{\text{TiO}_2 \text{ suspension in BS}}}{m_{\text{sand, } i}} \right) \quad (6.2)$$

$$C_{t,i}^* = [C_{0, \text{TiO}_2, \text{exp}} - (C_{\text{supernatant, TiO}_2 \text{ with sand, } i} - C_{\text{blank}})] \cdot \left( \frac{V_{\text{TiO}_2 \text{ suspension in BS}}}{m_{\text{sand, } i}} \right) \quad (6.3)$$

ή σε όρους απορρόφησης:

$$C_{t,i}^* = [A_{0, \text{TiO}_2, \text{exp}} - (A_{\text{supernatant, TiO}_2 \text{ with sand, } i} - A_{\text{supernatant, BS with sand, } i})] \cdot \left( \frac{0.014 \text{L TiO}_2}{14 \text{g sand}} \right) \quad (6.4)$$

Σημαντικές σημειώσεις:

1. Το  $C_{0, \text{TiO}_2, \text{exp}}$  προκύπτει μέσω του  $A_{0, \text{TiO}_2, \text{exp}}$  και της γραμμικής εξίσωσης της καμπύλης βαθμονόμησης που έχει προκύψει με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων.
2. Το  $C_{\text{supernatant, TiO}_2 \text{ with sand, } i}^{\text{corrected}} = C_{\text{supernatant, TiO}_2 \text{ with sand, } i} - C_{\text{supernatant, BS with sand, } i}$  προκύπτει μέσω της μετατροπής της διαφοράς των τιμών απορρόφησης  $A_{\text{supernatant, TiO}_2 \text{ with sand, } i}$  και  $A_{\text{supernatant, BS with sand, } i}$  σε τιμή συγκέντρωσης μέσω της εξίσωσης της καμπύλης βαθμονόμησης που έχει προκύψει με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων.

Αξίζει να σημειωθεί πως πρώτα υπολογίζεται η ποσότητα  $A_{\text{supernatant, TiO}_2 \text{ with sand, } i} - A_{\text{supernatant, BS with sand, } i}$  και ύστερα γίνεται μετατροπή της τιμής της σε τιμή συγκέντρωσης. Σε περίπτωση που χρησιμοποιούνταν η γραμμική εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης, η οποία τονίζεται πως έχει προκύψει με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, για τη μετατροπή των ποσοτήτων  $A_{\text{supernatant, TiO}_2 \text{ with sand, } i}$  και  $A_{\text{supernatant, BS with sand, } i}$  σε  $C_{\text{supernatant, TiO}_2 \text{ with sand, } i}$  και  $C_{\text{supernatant, BS with sand, } i}$  και ύστερα ακολουθούσε ο υπολογισμός της ποσότητας  $C_{\text{supernatant, TiO}_2 \text{ with sand, } i} - C_{\text{supernatant, BS with sand, } i}$  αυτό θα οδηγούσε σε «διπλή» συσσώρευση σφάλματος, μιας και η γραμμική εξίσωση της MET δεν συνδέει τις τιμές των συγκεντρώσεων με τις τιμές της απορρόφησης με απόλυτα γραμμική σχέση (πλην της περίπτωσης που  $R^2 = 1$ ).

## Κεφάλαιο 7

# Αποτελέσματα & Συζήτηση

### 7.1 Πειραματικά αποτελέσματα

Η μαθηματική ανάλυση και επεξεργασία όλων των πειραματικών δεδομένων έγινε προκαταρκτικά στο πρόγραμμα Excel 2013 του Microsoft Office, κάνοντας χρήση των υπολογιστικών του φύλλων. Στη συνέχεια όλα τα διαγράμματα κατασκευάστηκαν στο λογισμικό IGOR Pro 6.37 της εταιρείας Wavemetrics Inc (IGOR Pro 6.37, Wavemetrics Inc., Portland, OR, U.S.).

Για όλα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης επιχειρήθηκε η προσαρμογή τους (fitting) με τα μαθηματικά μοντέλα προσρόφησης που διαθέτει το πρόγραμμα μη γραμμικής συσχέτισης ελαχίστων τετραγώνων Colloid Fit++ [Katzourakis and Chrysikopoulos, 2016], το οποίο έχει ενσωματωμένο το πακέτο υπολογισμού εξαρτημένων μεταβλητών “Pest” [Doherty et al., 1994].

#### 7.1.1 Καμπύλες βαθμονόμησης

Τα πρώτα γραφήματα που κατασκευάστηκαν ήταν εκείνα των καμπυλών βαθμονόμησης για τα νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  του αιωρήματος για κάθε πειραματική συνθήκη ξεχωριστά, με σκοπό να εξαχθεί η σχέση των οπτικών μετρήσεων απορρόφησης και της συγκέντρωσης μάζας του αιωρήματος  $\text{TiO}_2$ . Οι παράμετροι, δηλαδή η κλίση (slope) και η αποτέμνουσα (y-intercept) των μαθηματικών εξισώσεων των καμπύλων βαθμονόμησης προέκυψαν με γραμμική παλινδρόμηση (linear regression) με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων (least squares method) και με χρήση των υπολογιστικών φύλλων του Excel 2013 του Microsoft Office. Στη συνέχεια τα γραφήματα των καμπύλων βαθμονόμησης κατασκευάστηκαν στο λογισμικό IGOR Pro 6.37 της εταιρείας Wavemetrics Inc (IGOR Pro 6.37, Wavemetrics Inc., Portland, OR, U.S.). Στον πίνακα 7.1 παρουσιάζονται οι τιμές των απορροφήσεων του αιωρήματος  $\text{TiO}_2$  για κάθε μία από τις διαφορετικές συνθήκες σε όλες τις διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η θερμοκρασία σε όλες τις συνθήκες είναι σταθερή ίση με  $25^\circ \text{C}$ .

Βάσει των πειραματικών δεδομένων του Πίνακα 7.1 κατασκευάστηκαν τα γραφήματα των καμπυλών



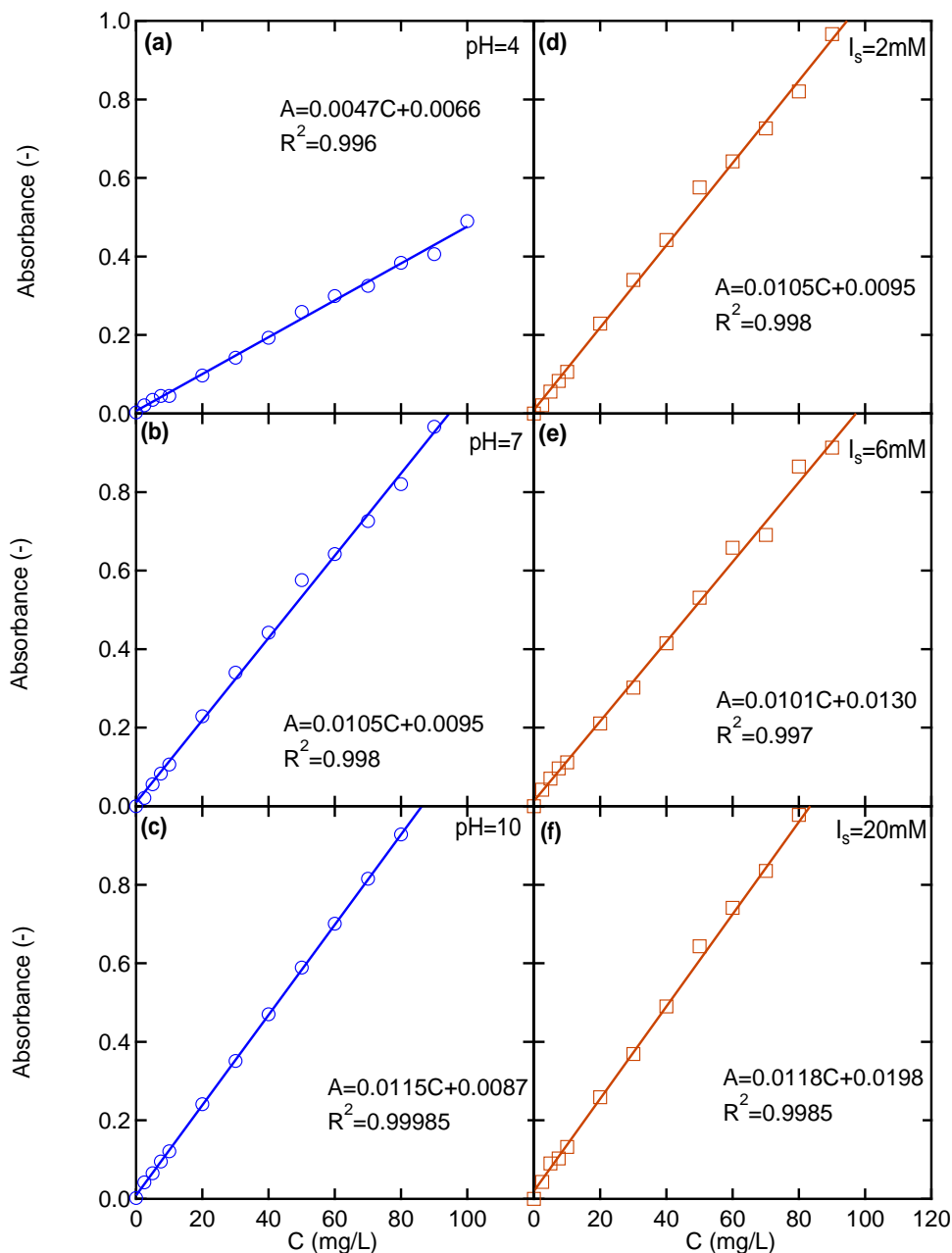
## 7.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

---

Πίνακας 7.1: Πειραματικά δεδομένα οπτικών μετρήσεων απορρόφησης των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  του αιωρήματος για την κατασκευή των καμπυλών βαθμονόμησης σε όλες τις πειραματικές συνθήκες.

Συγκέντρωση (mg/L)	Absorbance @ 400 nm (-) pH=7.0, $I_s=2.0 \mu\text{M}$	Absorbance @ 400 nm (-) pH=7.0, $I_s=6.0 \mu\text{M}$	Absorbance @ 400 nm (-) pH=7.0, $I_s=20.0 \mu\text{M}$	Absorbance @ 400 nm (-) pH=4.0, $I_s=2.0 \mu\text{M}$	Absorbance @ 400 nm (-) pH=10.0, $I_s=2.0 \mu\text{M}$
0	0.000	0.000	0.000	0.003	0.002
2.5	0.021	0.042	0.043	0.021	0.042
5.0	0.056	0.070	0.090	0.035	0.065
7.5	0.083	0.096	0.103	0.045	0.095
10.0	0.106	0.112	0.132	0.045	0.121
20.0	0.229	0.211	0.259	0.097	0.241
30.0	0.340	0.302	0.369	0.142	0.351
40.0	0.442	0.415	0.490	0.193	0.470
50.0	0.576	0.531	0.643	0.259	0.589
60.0	0.642	0.658	0.741	0.299	0.701
70.0	0.726	0.691	0.835	0.325	0.815
80.0	0.820	0.865	0.978	0.384	0.928
90.0	0.966	0.913	1.061	0.406	1.030
100.0	1.044	1.010	1.175	0.490	1.161

βαθμονόμησης, όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.1. Οι μαθηματικές εξισώσεις των καμπυλών βαθμονόμησης (Σχήμα 7.1) προκύπτουν γραμμικές, όπως αναμενόταν από την εξίσωση Beer-Lambert, με  $R^2 > 0.99$  για όλα τα γραφήματα.



Σχήμα 7.1: Πειραματικά δεδομένα οπτικών μετρήσεων απορρόφησης των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  του αιωρήματος και οι καμπύλες βαθμονόμησης που εξάγονται από αυτά για όλες τις πειραματικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα (αριστερά) οι καμπύλες βαθμονόμησης σε  $T_{\text{exp}} = 25^\circ \text{ C}$  και  $I_s = 2 \text{ mM}$  για (a)  $\text{pH} = 4$ , (b)  $\text{pH} = 7$  & (c)  $\text{pH} = 10$ . Ακόμη (δεξιά) οι καμπύλες βαθμονόμησης σε  $T_{\text{exp}} = 25^\circ \text{ C}$  και  $\text{pH} = 7$  για (d)  $I_s = 2 \text{ mM}$ , (e)  $I_s = 6 \text{ mM}$  & (f)  $I_s = 20 \text{ mM}$ .

Οι τιμές του συντελεστή προσδιορισμού ή αποφασιστικότητας  $R^2$  (coefficient of determination ή R-squared) των μαθηματικών εξισώσεων των καμπυλών βαθμονόμησης (Σχήμα 7.1) αναδεικνύουν πως η προετοιμασία των δειγμάτων για τη διεξαγωγή των οπτικών μετρήσεων απορρόφησης, βάσει των

οποίων κατασκευάστηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης, ήταν άρτια και επιτυχής. Πέραν αυτού δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα σχετικά με τη σταθερότητα ή κάποια άλλη ιδιότητα του αιωρήματος των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ .

### 7.1.2 Κινητικά πειράματα προσρόφησης

Στην προσπάθεια προσδιορισμού της κινητικής της προσρόφησης των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  του αιωρήματος στην χαλαζιακή άμμο πραγματοποιήθηκαν 7 διπλά (δυναμικά-στατικά) πειράματα. Ο χρόνος διάρκειας του κάθε πειράματος ήταν 3 ή 4 ώρες και οι αρχικές συγκεντρώσεις του αιωρήματος των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ ,  $C_{0,exp}$ , κυμαίνονταν στο εύρος 2.1-7.1 ppm. Η διακύμανση στις τιμές της αρχικής συγκέντρωσης του αιωρήματος στο σύνολο των πειραμάτων της παρούσας μελέτης, όπως υπολογίσθηκαν από οπτικές μετρήσεις απορρόφησης, οι οποίες λαμβάνονταν κατά την έναρξη του πειράματος (με το τέλος της παρασκευής του αιωρήματος), και μετατρέπονταν, βάσει της εκάστοτε κατάλληλης καμπύλης βαθμονόμησης, σε τιμές συγκέντρωσης, αναδεικνύει πως η μέθοδος παρασκευής του αιωρήματος ήταν άμεσα εξαρτώμενη από τις χημικές συνθήκες του ρυθμιστικού διαλύματος. Για αυτό το λόγο στη συνέχεια της υποενοότητας, τα αποτελέσματα συγκρίνονται περισσότερο ποιοτικά και όχι ποσοτικά, μιας και οι τιμές της αρχικής συγκέντρωσης του αιωρήματος από πείραμα σε πείραμα μεταβαλλόταν, σε κάποιες περιπτώσεις δε, σημαντικά. Η προσπάθεια προσδιορισμού της κινητικής της προσρόφησης των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  του αιωρήματος στην χαλαζιακή άμμο στην παρούσα μελέτη απέβη μάταια, μιας και οι τιμές των προσροφημένων στη στερεά φάση (χαλαζιακή άμμο) νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  παρουσίαζαν μεγάλες διακυμάνσεις στο σύνολο των πειραμάτων, με εξαίρεση το στατικό και δυναμικό πείραμα σε  $\text{pH}=4$ , όπου οι τιμές του  $C^*$  ή  $q$  παρουσίασαν γραμμική αύξηση με το πέρασ του χρόνου  $t$ .

Στη συνέχεια παρατίθενται στο σύνολό τους τα πειραματικά αποτελέσματα προσρόφησης των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στη χαλαζιακή άμμο, όπως προέκυψαν από τα πειράματα προσρόφησης διαλείποντος έργου (batch experiments), για κάθε εξεταζόμενη παράμετρο χωριστά. Τα διαγράμματα αυτά απεικονίζουν την μεταβολή της συγκέντρωσης των προσροφημένων στη χαλαζιακή άμμο (στερεά φάση) νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , ή της χωρητικότητας προσρόφησης των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στη χαλαζιακή άμμο,  $C^*$  ή  $q$ , συναρτήσει του πειραματικού χρόνου  $t$ .

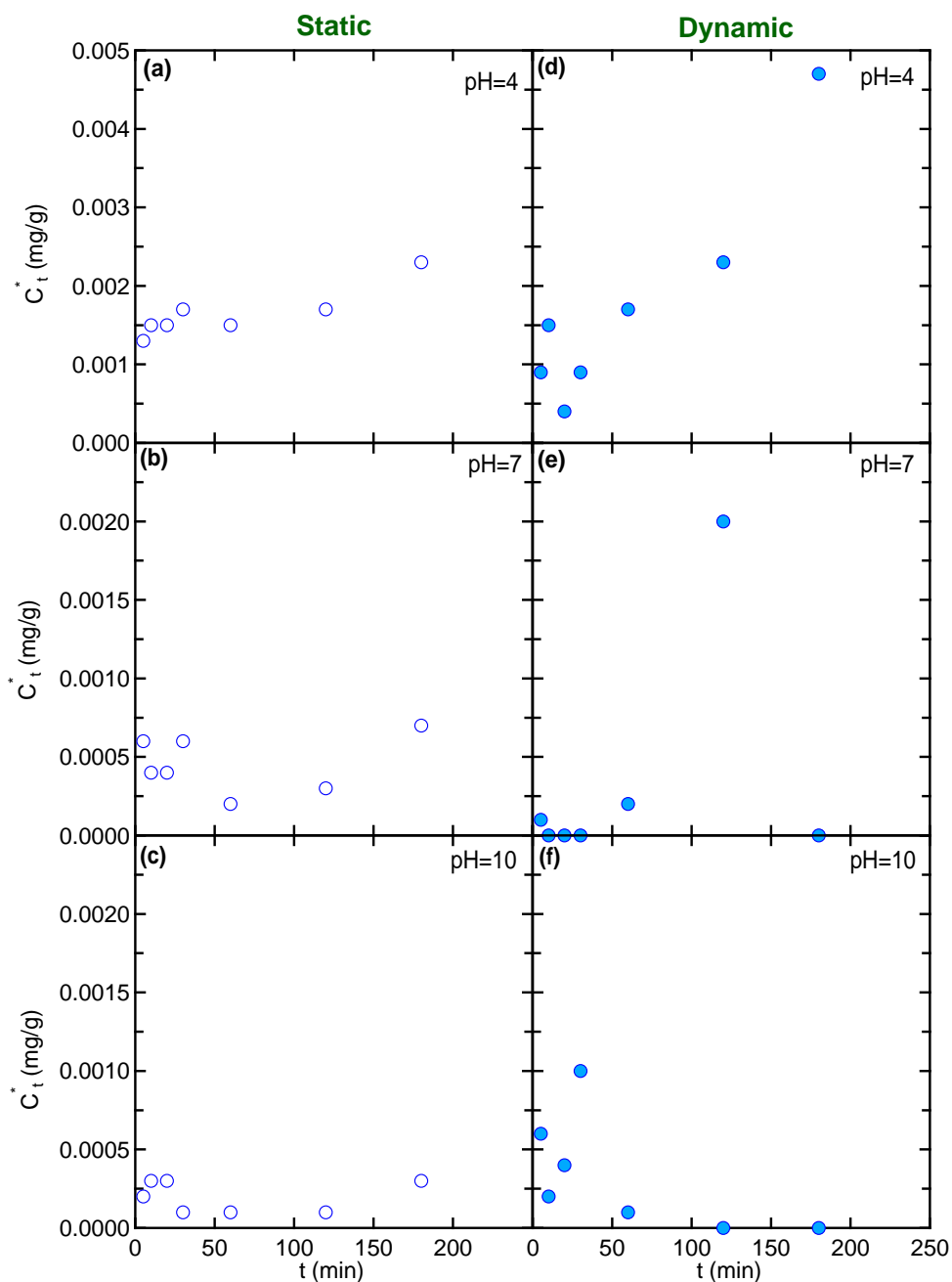
Γενικά, αξίζει να σημειωθεί πως τα κινητικά πειράματα προσρόφησης των νανοσωματιδίων στη χαλαζιακή άμμο επέφεραν αποτελέσματα, τόσο στα στατικά, όσο και στα δυναμικά πειράματα, τα οποία επιδέχονται δύσκολης ερμηνείας. Πιο συγκεκριμένα, στο σύνολο των δυναμικών πειραμάτων, με εξαίρεση το πείραμα για  $\text{pH}=4$ , μετά την μαθηματική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων προέκυψαν αρκετές μηδενικές τιμές για τη συγκέντρωση των προσροφημένων στη χαλαζιακή άμμο (στερεά φάση) νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ ,  $C^*$  ή  $q$ . Οι μηδενικές αυτές τιμές προέκυψαν μιας και οι ενδείξεις των οπτικών μετρήσεων απορρόφησης για τη δεύτερη και την τρίτη ομάδα vials, (blank και control tubes, αντίστοιχα) λάμβαναν τιμές οι οποίες έβαιναν αυξανόμενες με την πάροδο του χρόνου  $t$ , οδηγώντας σε αρνητικές τιμές για τη  $C^*$  ή  $q$ , σύμφωνα με τη μαθηματική σχέση υπολογισμού (Εξίσωση 6.2) που παρατέθηκε

στο Κεφάλαιο 6. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε αρχικά στη μέθοδο μέτρησης (φασματοφωτομετρία) των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  για το επιλεχθέν σύστημα προσρόφησης που εξετάστηκε και επιπρόσθετα, για τα δυναμικά πειράματα, στην παραγωγή κολλοειδών της άμμου λόγω της ανάδευσης, τα οποία παρότι διορθώνονταν με χρήση των τιμών απορρόφησης της δεύτερης ομάδας vials (blank tubes), θεωρήθηκε πως επηρέασαν την προσρόφηση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στη χαλαζιακή άμμο και δημιούργησαν πρόβλημα στην μαθηματική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως από το σύνολο των πειραμάτων της παρούσας εργασίας προκύπτει πως η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στο αιώρημα, δύνανται να οδηγήσουν σε τιμές απορρόφησης (αναφορικά με την 3η ομάδα vials, control tubes), οι οποίες βαίνουν αυξανόμενες με την πάροδο του χρόνου  $t$ . Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στο γεγονός ότι οι τιμές των οπτικών μετρήσεων απορρόφησης προκύπτουν από το άθροισμα, τόσο της απορροφούμενης, όσο και της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας που παράγεται από το UV-Vis Spectrophotometer και προσπίπτει στην χαλαζιακή κυψελίδα, όπου βρίσκεται το προς ανάλυση δείγμα. Η αστάθεια λοιπόν του αιωρήματος των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  και η έντονη τάση του για συσσωμάτωση φαίνεται πως αποτέλεσε καθοριστικό παράγοντα στη διαμόρφωση των πειραματικών αποτελεσμάτων που παρατίθενται στη συνέχεια. Μάλιστα η συμβολή της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  μπορεί να ερμηνεύσει τα χαμηλά ποσοστά προσρόφησης στο εξεταζόμενο σύστημα, με μόνη εξαίρεση τα πειράματα για  $\text{pH}=4$  και το στατικό πείραμα για ιονική ισχύ  $I_s=20$  mM, αλλά και το γεγονός ότι το προσροφητικό σύστημα που εξετάστηκε δεν έφτασε σε ισορροπία σε καμία εξεταζόμενη πειραματική συνθήκη, δηλαδή η συγκέντρωση των προσροφημένων στη χαλαζιακή άμμο νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ ,  $C^*$  ή  $q$ , δεν σταθεροποιήθηκε κατά τη διάρκεια του πειραματικού χρόνου  $t$ . Το τελευταίο βέβαια, αξίζει περαιτέρω διερεύνησης σε μελλοντικές εργασίες, μιας και δύνανται να είναι αναγκαία η αύξηση του χρόνου επαφής των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  με τη χαλαζιακή άμμο στο συγκεκριμένο προσροφητικό σύστημα. Εν γένει όμως παρατηρήθηκε πως η προσρόφηση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στη χαλαζιακή άμμο δεν είναι ευνοϊκή και καθίσταται δυσμενέστερη με την εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης. Βέβαια, η μη σταθερότητα του αιωρήματος των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  και η παραγωγή των κολλοειδών της άμμου, στα δυναμικά πειράματα, δεν αποτελεί το μόνο λόγο που η προσρόφηση του  $\text{TiO}_2$  στη χαλαζιακή άμμο δεν είναι ευνοϊκή, πέραν της περίπτωσης των πειραμάτων για  $\text{pH}=4$ . Δεν θα πρέπει να παραβλεπεί το γεγονός ότι η ελάχιστη, ή/και μηδενική σε κάποιες περιπτώσεις, προσρόφηση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στην χαλαζιακή άμμο, αποδίδεται και στο αρνητικό φορτίο (αρνητική τιμή ζ-δυναμικού), τόσο των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  (πέραν της περίπτωσης των πειραμάτων για  $\text{pH}=4$ ) όσο και της επιφάνειας της άμμου, όπως προσδιορίστηκαν βάσει της βιβλιογραφίας [E.A. Stephan, 2001], [Syngouna and Chrysikopoulos, 2010b], με σχετικές μετρήσεις του ζ-δυναμικού στο Zetasizer του Εργαστηρίου Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος (TUCeeL) της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Οι αρνητικές τιμές του ζ-δυναμικού, σύμφωνα με τη θεωρία DLVO, μας υποδεικνύουν πως θα αναπτυχθούν απωστικές δυνάμεις μεταξύ των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  του αιωρήματος και της επιφάνειας των κόκκων της χαλαζιακής άμμου.

Ως συνέπεια των ανωτέρω τα πειραματικά αποτελέσματα δεν ήταν κατάλληλα για προσαρμογή σε κάποιο υπάρχον θεωρητικό κινητικό μοντέλο προσρόφησης. Παρόλα αυτά στη συνέχεια γίνεται προσπάθεια για ερμηνεία των αποτελεσμάτων για το σύνολο των πειραμάτων, δίνοντας έμφαση στο στατικό και δυναμικό πείραμα για  $\text{pH}=4$ .

Τέλος, το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων, δηλαδή οι τιμές της συγκέντρωσης των προσροφημένων στη χαλαζιακή άμμο νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ ,  $C^*$  ή  $q$ , συναρτήσει του πειραματικού χρόνου  $t$ , καθώς και τα πειραματικά δεδομένα από τα οποία προέκυψαν με μαθηματική επεξεργασία, δηλαδή οι τιμές των οπτικών μετρήσεων απορρόφησης που διενεργήθηκαν, παρατίθενται αναλυτικά και στο σύνολό τους στο Παράρτημα Δ και στο Παράρτημα Δ, αντίστοιχα, για λόγους συνέπειας.

## 7.1.2.1 Η επίδραση του pH



Σχήμα 7.2: Πειραματικά δεδομένα προσρόφησης για τα πειράματα στα οποία μελετήθηκε η επίδραση του pH στην προσρόφηση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στη χαλαζιακή άμμο. Πιο συγκεκριμένα (αριστερά) σε στατικές συνθήκες,  $T_{\text{exp}}=25^\circ \text{C}$  και  $I_s=2 \text{ mM}$  για (a) pH=4, (b) pH=7 & (c) pH=10. Ακόμη (δεξιά) σε δυναμικές συνθήκες,  $T_{\text{exp}}=25^\circ \text{C}$  και  $I_s=2 \text{ mM}$  για (d) pH=4, (e) pH=7 & (f) pH=10. Οι πειραματικές τιμές για την αρχική συγκέντρωση του αιωρήματος νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  ήταν (a) =3.7 mg/L, (b) =4.0 mg/L, (c) =4.0 mg/L, (d) =7.1 mg/L, (e) =4.2 mg/L, (f) =3.4 mg/L.

Για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης, υπό όρους προσρόφησης, των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  σε αιώρημα με τη χαλαζιακή άμμο, κάτω από την επίδραση διαφορετικών τιμών pH, πραγματοποιήθηκαν τρία (3) διπλά (στατικό-δυναμικό) πειράματα. Τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν είχαν pH 4, 7 και 10 και προετοιμάστηκαν όπως αναφέρθηκε στις σχετικές υποενότητες για τη μέθοδο παρασκευής ρυθμιστικών διαλύματων και τη μέθοδο προετοιμασίας του αιωρήματος  $\text{TiO}_2$  του Κεφαλαίου 6.

Από τα παραπάνω διαγράμματα αυτά που συμπεραίνουμε είναι ότι το pH επηρεάζει πολύ σημαντικά την προσρόφηση των σωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  στην άμμο.

Για ουδέτερες τιμές του pH (pH=7) η μέγιστη προσρόφηση για το στατικό πείραμα φτάνει περίπου το 17 % της αρχικής συγκεντρώσης και αποδίδεται σε βαρυτικές δυνάμεις καθίζησης. Βέβαια υπάρχει διακυμάνση (μείωση και αύξηση στη συνέχεια) και το σύστημα δε φτάνει σε ισορροπία με αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων. Αυτό αποδίδεται στο αρνητικό φορτίο που έχουν τα νανοσωματίδια τιτάνιας, μιας και βρίσκονται αρκετά μακριά από το ισοηλεκτρικό τους σημείο (pH=4). Το αρνητικό τους φορτίο λοιπόν σε συνδυασμό με το αρνητικό φορτίο της επιφάνειας των κόκκων της άμμου οδηγεί σε απωστικές δυνάμεις και δυσχερή προσρόφηση. Αντίστοιχα για το δυναμικό πείραμα σε pH=7 η μέγιστη προσρόφηση φτάνει περίπου το 48 % της αρχικής συγκεντρώσης και ύστερα μηδενίζεται. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται είτε σε πειραματικό σφάλμα είτε σε προσρόφηση σημαντικού βαθμού, η οποία ήταν αντιστρέψιμη.

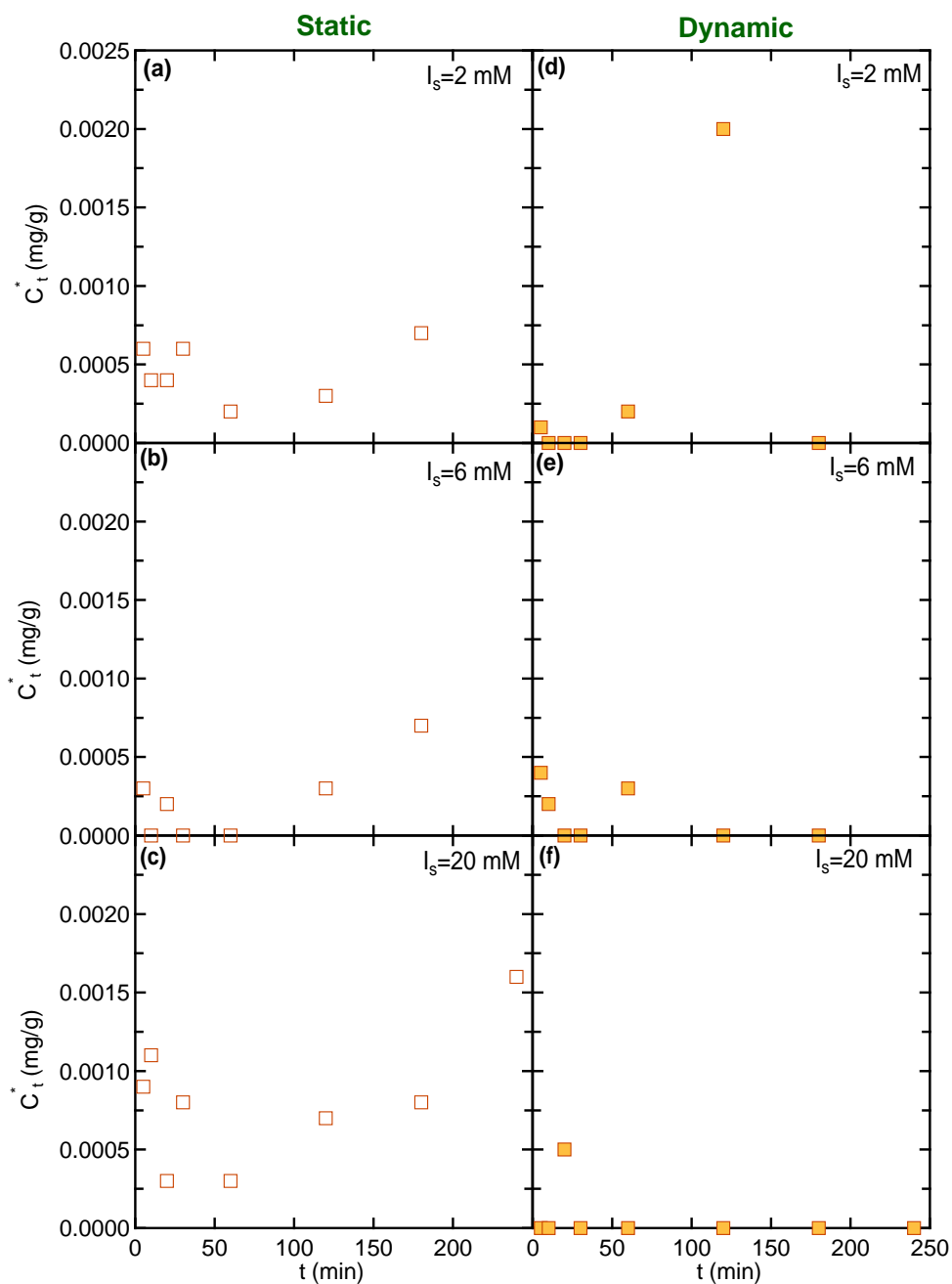
Για βασικές τιμές του pH (pH=10) η προσρόφηση είναι ελάχιστη στο στατικό πείραμα, περίπου το 6 % και 31% της αρχικής συγκεντρώσης, στο δυναμικό πείραμα. Στο στατικό πείραμα η συγκέντρωση στη στερεά φάση παρουσιάζει σχετικά μικρές διακυμάνσεις, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στις απωστικές δυνάμεις με την επιφάνεια των κόκκων της άμμου, μιας και τα νανοσωματίδια τιτάνιας βρίσκονται αρκετά μακριά από το ισοηλεκτρικό τους σημείο (pH=4). Το σύστημα δε φτάνει σε ισορροπία με αποτέλεσμα να μην μπορεί να γίνει προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων. Αντίστοιχα για το δυναμικό πείραμα σε pH=10 η μέγιστη προσρόφηση φτάνει περίπου το 31 % της αρχικής συγκεντρώσης και αποδίδεται σε προσρόφηση σημαντικού βαθμού, η οποία ήταν αντιστρέψιμη, μιας και ύστερα μηδενίζεται. Για βασικό pH (pH=10) γνωρίζουμε πως τα νανοσωματίδια τιτάνιας είναι αρνητικά φορτισμένα και γίνονται πιο υδρόφιλα με αποτέλεσμα να έχουν μεγαλύτερη σταθερότητα και η προσρόφηση να μην είναι ευνοϊκή. Ούτε σε αυτήν την περίπτωση το σύστημα φτάνει σε ισορροπία.

Για όξινα pH (pH=4) η μέγιστη προσρόφηση (δυναμικό πείραμα) φτάνει περίπου το 94 % της αρχικής συγκέντρωσης. Για το στατικό πείραμα η μέγιστη προσρόφηση φτάνει περίπου το 63 % της αρχικής συγκέντρωσης. Αυτό συμβαίνει διότι το ισοηλεκτρικό σημείο των σωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  είναι κοντά σε αυτή τη τιμή του pH και έτσι δημιουργούνται ευνοϊκότερες συνθήκες (αλλαγή φορτίου από αρνητικό σε σχεδόν μηδενικό) για προσκόλληση στην άμμο. Παρατηρείται πως σε αυτή την τιμή pH η ανάδευση (δυναμικό πείραμα) υποβοηθά την προσρόφηση των νανοσωματιδίων τιτάνιας στην άμμο. Παρόλα αυτά το σύστημα και στις στατικές και στις δυναμικές συνθήκες δεν ήρθε σε ισορροπία.

#### 7.1.2.2 Η επίδραση της ιονικής ισχύος $I_s$

Για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης, υπό όρους προσρόφησης, των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  σε αιώρημα με τη χαλαζιακή άμμο, κάτω από την επίδραση διαφορετικών τιμών ιονικής ισχύος,  $I_s$ , πραγματοποιήθηκαν τρία (3) διπλά (στατικό-δυναμικό) πειράματα. Τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν είχαν όλα  $pH=7$  (το ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών ή PBS-Phosphate Buffer Solution επιλέχθηκε ως βάση) και η ιονική τους ισχύς  $I_s$ , ρυθμίστηκε σε 2 mM, 6 mM και 20 mM. Η παρασκευή των ρυθμιστικών διαλυμάτων και η προετοιμασία των τριών (3) αυτών αιωρημάτων νανοσωματιδίων  $TiO_2$ , πραγματοποιήθηκε όπως αναφέρθηκε στις σχετικές υποενότητες για τη μέθοδο παρασκευής ρυθμιστικών διαλυμάτων και τη μέθοδο προετοιμασίας του αιωρήματος  $TiO_2$  του Κεφαλαίου 6. Σημειώνεται πως η ρύθμιση της ιονικής ισχύος των χρησιμοποιηθέντων ρυθμιστικών διαλυμάτων, πραγματοποιήθηκε με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας άλατος χλωριούχου νατρίου ( $NaCl$ ).





Σχήμα 7.3: Πειραματικά δεδομένα προσρόφησης για τα πειράματα στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στη χαλαζιακή άμμο. Πιο συγκεκριμένα (αριστερά) σε στατικές συνθήκες,  $T_{\text{exp}}=25^\circ \text{C}$  και  $\text{pH}=7$  για (a)  $I_s=2$  mM, (b)  $I_s=6$  mM & (c)  $I_s=20$  mM. Ακόμη (δεξιά) σε δυναμικές συνθήκες,  $T_{\text{exp}}=25^\circ \text{C}$  και  $\text{pH}=7$  για (d)  $I_s=2$  mM, (e)  $I_s=6$  mM & (f)  $I_s=20$  mM. Οι πειραματικές τιμές για την αρχική συγκέντρωση του αιωρήματος νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  ήταν (a)  $C_{0,\text{exp}}=4$  mg/L, (b)  $C_{0,\text{exp}}=5.2$  mg/L, (c)  $C_{0,\text{exp}}=3.8$  mg/L, (d)  $C_{0,\text{exp}}=4.2$  mg/L, (e)  $C_{0,\text{exp}}=4.6$  mg/L, (f)  $C_{0,\text{exp}}=2.1$  mg/L.

Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι η ιοντική ισχύς και οι στατικές ή δυναμικές συνθήκες

των πειραμάτων επηρεάζουν επίσης σημαντικά (ανατρεπτικά) την προσρόφηση των νανοσωματιδίων της τιτάνιας στην άμμο.

Τα δυναμικά πειράματα μας δείχνουν ότι η προσρόφηση δεν είναι ευνοϊκή για καμία από τις πειραματικές συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα σε δυναμικές συνθήκες 1, 2 ή 3 σημεία παρατηρούνται με θετικές τιμές προσρόφησης. Σε όλες τις περιπτώσεις δυναμικών συνθηκών η προσρόφηση φαίνεται πως είναι ιδιαίτερα εύκολα αντιστρέψιμη. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στις εν γένει απωστικές δυνάμεις και τη μη συγγένεια μεταξύ των νανοσωματιδίων της τιτάνιας και της επιφάνειας των κόκκων της άμμου, γεγονός που ακόμα και με την ελάττωση του πάχους του διπλού στρώματος των νανοσωματιδίων της τιτάνιας σε υψηλές τιμές ιονικής ισχύος σε συνθήκες ανάδευσης η προσρόφηση των νανοσωματιδίων τιτάνιας δεν καθίσταται εφικτή. Η ανάδευση επομένως στην προκειμένη περίπτωση φαίνεται πως δρα ανατρεπτικά στο φαινόμενο της προσρόφησης. Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί πως στο φαινόμενο αυτό μπορεί να συμβάλλουν ως αποσταθεροποιητικοί παράγοντες και τα κολλοειδή της άμμου τα οποία, όπως παρατηρήθηκε στην ομάδα των τυφλών δειγμάτων, παράγονταν λόγω της ανάδευσης.

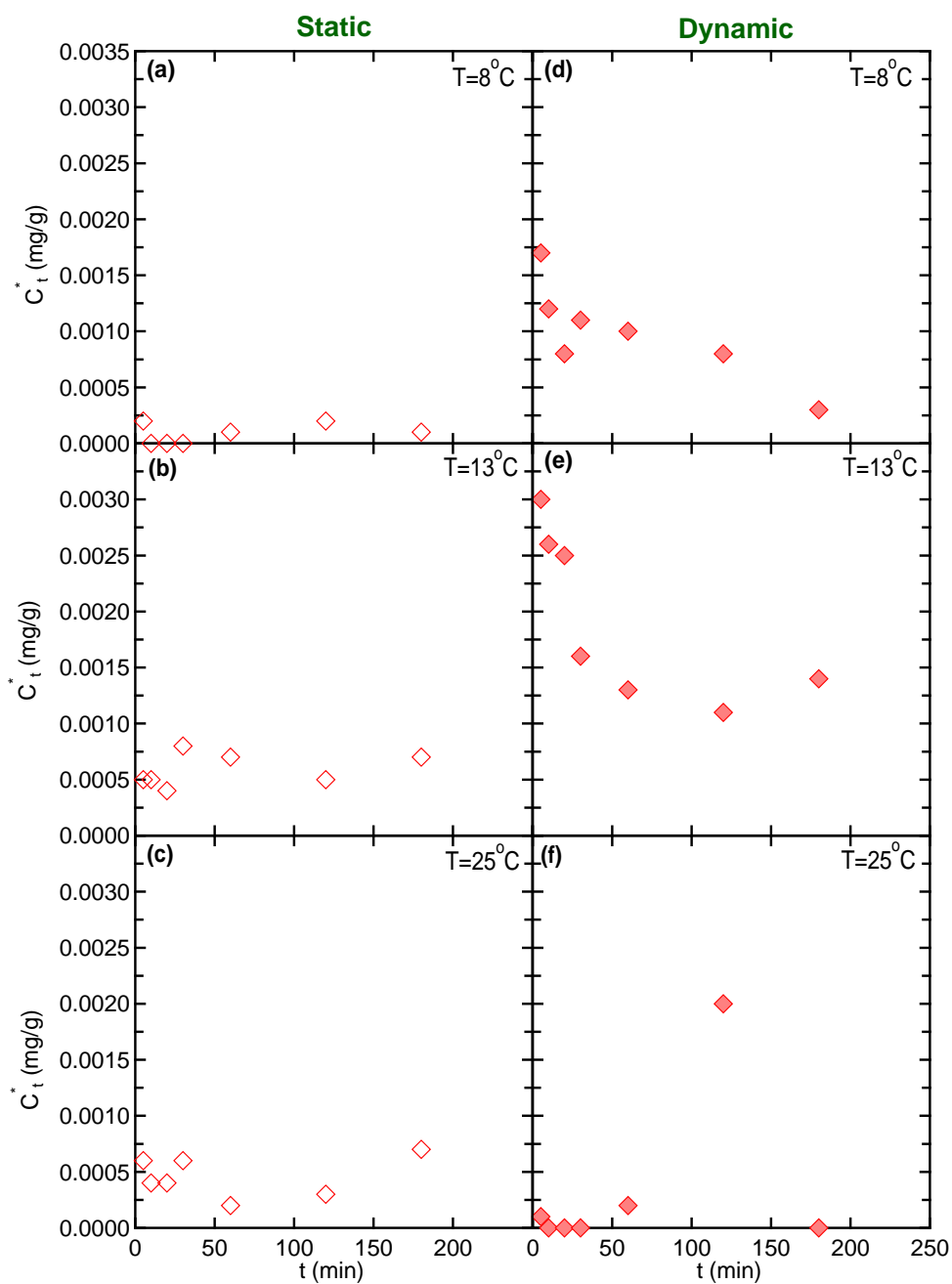
Στα στατικά πειράματα οι θετικές τιμές της προσρόφησης παρουσιάζουν μια διακύμανση (ελάττωση στην αρχή και αύξηση στη συνέχεια). Αυτό συμβαίνει γιατί πιθανόν το σύστημα δεν έχει έρθει ακόμα σε ισορροπία. Πιθανόν η παρατηρούμενη αυτή προσρόφηση σε στατικές συνθήκες να οφείλεται σε καθίζηση των νανοσωματιδίων της τιτάνιας, λόγω βαρυτικών δυνάμεων, τα οποία επαναιωρούνται στην υγρή φάση μέχρι να επανακολληθούν στο στερεό σκελετό της άμμου. Αξίζει να σημειωθεί πως η αύξηση της ιοντικής ισχύος δημιουργεί αύξηση του ζ δυναμικού η οποία προκαλεί μείωση του διπλού στρώματος. Για ιονική ισχύ 20 mM σε στατικές συνθήκες παρατηρούμε προσρόφηση του 42 % της αρχικής συγκέντρωσης, ενώ για ιονική ισχύ 6 mM μόλις 14 % και για ιονική ισχύ 2 mM 17 % της αρχικής συγκέντρωσης. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι η ελάττωση του διπλού στρώματος των νανοσωματιδίων της τιτάνιας με την αύξηση της ιονικής ισχύος επιτρέπει την ευκολότερη καθίζησή τους στην επιφάνεια των κόκκων της άμμου.

Πιθανόν η επίδραση της ιονικής ισχύος να έπρεπε να μελετηθεί σε pH=4 όπου παρατηρείται προσρόφηση. Επομένως το χρησιμοποιηθέν ρυθμιστικό διάλυμα δύναται να έχει κάποια επίδραση στην εξέλιξη του φαινομένου.

### 7.1.2.3 Η επίδραση της θερμοκρασίας

Για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης, υπό όρους προσρόφησης, των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  σε αιώρημα με τη χαλαζιακή άμμο, κάτω από την επίδραση διαφορετικών τιμών θερμοκρασίας,  $T_{\text{exp}}$ , πραγματοποιήθηκαν τρία (3) διπλά (στατικό-δυναμικό) πειράματα. Τα αιωρήματα που παρασκευάστηκαν είχαν όλα pH=7 (το ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών ή PBS-Phosphate Buffer Solution επιλέχθηκε ως βάση) και η ιονική τους ισχύς  $I_s$ , ρυθμίστηκε σε 2 mM. Η παρασκευή των ρυθμιστικών διαλυμάτων και η προετοιμασία των τριών (3) αυτών αιωρημάτων νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ , πραγματοποιήθηκε όπως αναφέρθηκε στις σχετικές υποενότητες για τη μέθοδο παρασκευής ρυθμιστικών διαλυμάτων και τη μέθοδο

προετοιμασίας του αιωρήματος  $\text{TiO}_2$  του Κεφαλαίου 6.



Σχήμα 7.4: Πειραματικά δεδομένα προσρόφησης για τα πειράματα στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας  $T_{\text{exp}}$  στην προσρόφηση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στη χαλαζιακή άμμο. Πιο συγκεκριμένα (αριστερά) σε στατικές συνθήκες,  $I_s=2$  mM και  $\text{pH}=7$  για (a)  $T_{\text{exp}}=8^\circ\text{C}$ , (b)  $T_{\text{exp}}=13^\circ\text{C}$  & (c)  $T_{\text{exp}}=25^\circ\text{C}$ . Ακόμη (δεξιά) σε δυναμικές συνθήκες,  $I_s=2$  mM και  $\text{pH}=7$  για (d)  $T_{\text{exp}}=8^\circ\text{C}$ , (e)  $T_{\text{exp}}=13^\circ\text{C}$  & (f)  $T_{\text{exp}}=25^\circ\text{C}$ . Οι πειραματικές τιμές για την αρχική συγκέντρωση του αιωρήματος νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  ήταν (a)  $C_{0,\text{exp}}=3.7$  mg/L, (b)  $C_{0,\text{exp}}=4.2$  mg/L, (c)  $C_{0,\text{exp}}=4.0$  mg/L, (d)  $C_{0,\text{exp}}=5.8$  mg/L, (e)  $C_{0,\text{exp}}=6.6$  mg/L, (f)  $C_{0,\text{exp}}=4.2$  mg/L.

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι η επίδραση της θερμοκρασίας, σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών, στη προσρόφηση των νανοσωματιδίων της τιτάνιας στη χαλαζιακή άμμο είναι σημαντική. Βέβαια τα πειραματικά αποτελέσματα έχουν μορφή τέτοια που δύσκολα επιδέχονται ερμηνείας.

Για τα στατικά πειράματα σε θερμοκρασία 25° C, 13° C και 8° C η προσρόφηση των νανοσωματιδίων της τιτάνιας έφτασε τα ποσοστά 17 %, 18% και 5% της αρχικής συγκέντρωσης. Αυτό δεν ήταν αναμενόμενο δεδομένου ότι η κινητική ενέργεια των σωματιδίων αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα να αναμένεται αύξηση της προσρόφησης. Η μόνη ερμηνεία που θα μπορούσε να δοθεί είναι η διεργασία της προσρόφησης να είναι εξώθερμη, όπως συμβαίνει σε αρκετές περιβαλλοντικές εφαρμογές προσρόφησης. Βέβαια, σε αυτή την περίπτωση η μέγιστη προσρόφηση θα έπρεπε να παρατηρηθεί στους 8° C και όχι στους 13° C. Τέλος, σε κανένα στατικό πείραμα το σύστημα δε φτάνει σε ισορροπία.

Για τα δυναμικά πειράματα σε θερμοκρασία 25° C, 13° C και 8° C η προσρόφηση των νανοσωματιδίων της τιτάνιας έφτασε τα ποσοστά 48 %, 59% και 34% της αρχικής συγκέντρωσης. Αυτό δεν ήταν επίσης αναμενόμενο δεδομένου ότι η κινητική ενέργεια των σωματιδίων αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα να αναμένεται αύξηση της προσρόφησης. Ομοίως η μόνη ερμηνεία που θα μπορούσε να δοθεί είναι η διεργασία της προσρόφησης να είναι εξώθερμη, αλλά σε αυτήν την περίπτωση η μέγιστη προσρόφηση θα έπρεπε να παρατηρηθεί στους 8° C και όχι στους 13° C. Επίσης, σε κανένα δυναμικό πείραμα το σύστημα δε φτάνει σε ισορροπία. Αντίθετα, το decay που υποδηλώνουν οι καμπύλες προσρόφησης σε θερμοκρασίες 8° C και 13° C είναι πρωτοφανές και δεν δύνανται να ερμηνευθεί με τα παρόντα πειραματικά αποτελέσματα και την ανάλυση που έχει πραγματοποιηθεί στα πλαίσια αυτής της εργασίας.



## Κεφάλαιο 8

# Συμπεράσματα & Προτάσεις

### 8.1 Συμπεράσματα

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, άλλα και σύμφωνα με διεξοδική μελέτη της βιβλιογραφίας, τα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν είναι τα εξής:

- Από τα προκαταρκτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, το αιώρημα νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$ , όταν δεν παρασκευάζεται με χρήση κάποιας επιφανειοδραστικής ουσίας, όπως στην παρούσα μελέτη, δεν επιδεικνύει κολλοειδή σταθερότητα, όπως αποδείχθηκε μέσω μετρήσεων του ζ-δυναμικού. Αντίθετα, τα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$  συσσωματώνονται πολύ γρήγορα και η τάση συσσωμάτωσης είναι ιδιαίτερα έντονη.
- Οι δυνάμεις μεταξύ των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  και της επιφάνειας της άμμου είναι ιδιαίτερα απωστικές εν γένει, γιατί τα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$  και η επιφάνεια της άμμου έχουν αρνητικό φορτίο (αρνητική τιμή ζ-δυναμικού). Οι δυνάμεις μεταξύ των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  και της επιφάνειας της άμμου είναι ελκτικές μόνο για τιμές  $\text{pH} \approx 4$ , όπου και παρατηρείται το ισοηλεκτρικό σημείο του αιωρήματος νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$ .
- Η προσρόφηση του  $\text{TiO}_2$  στην άμμο, με εξαίρεση τα πειράματα για  $\text{pH}=4$ , δεν είναι ευνοϊκή εξαιτίας του αρνητικού φορτίου (ζ-δυναμικού) των νανοσωματιδίων και της άμμου, με αποτέλεσμα τα νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  να απωθούνται από την στερεά φάση.
- Τα νανοσωματίδια του  $\text{TiO}_2$  έχουν ισχυρή τάση προσρόφησης στην χαλαζιακή άμμο σε υψηλά ποσοστά σε στατικές και δυναμικές συνθήκες  $\text{pH}=4$ , ιονικής ισχύος 2mM και θερμοκρασίας  $T=25^\circ\text{C}$ , φαινόμενο το οποίο δεν παρατηρείται σε δυναμικές συνθήκες για ουδέτερο  $\text{pH}=7$  και σε τιμή ιονικής ισχύος 20mM.
- Τα αιωρήματα  $\text{TiO}_2$  τα οποία παρήχθησαν για τα πειράματα της παρούσας εργασίας δεν διακρίνο-

νταν από την ίδια σταθερότητα σε όλες τις υδατικές συνθήκες, με αποτέλεσμα να μην χαρακτηρίζονταν και από την ίδια αρχική συγκέντρωση νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ .

- Στα στατικά πειράματα η προσρόφηση που παρατηρήθηκε, οφειλόταν κατά κύριο λόγο σε καθίζηση λόγω της επίδρασης σημαντικών βαρυτικών δυνάμεων. Οι βαρυτικές δυνάμεις καθίσταντο σημαντικές λόγω της σημαντικής αύξησης του μεγέθους των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$ , η οποία αποδίδετο στην έντονη συσσωμάτωσή τους.
- Στα δυναμικά πειράματα, με εξαίρεση το πείραμα για  $\text{pH}=4$ , η προσρόφηση που παρατηρήθηκε, αποδείχθηκε κατά κύριο λόγο αντιστρέψιμη. Επίσης η προσρόφηση σε δυναμικές συνθήκες φαίνεται πως επηρεαζόταν τόσο από την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$ , όσο και από την παραγωγή των κολλοειδών της άμμου, τα οποία δύνανται να συνέβαλαν καθοριστικά στην αντιστρεπτότητα της προσρόφησης.

## 8.2 Προτάσεις

Οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα θα μπορούσαν να συνοψιστούν στα επόμενα σημεία:

- Επανάληψη της ίδιας σειράς batch πειραμάτων επιλέγοντας ως μέθοδο ανάλυσης τη μέθοδο Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).
- Διενέργεια batch πειραμάτων με αυξημένο χρόνο παραμονής των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στο προσροφητικό σύστημα.
- Διεξαγωγή αντίστοιχων batch πειραμάτων με διαφορετικές αναλογίες ποσότητας χαλαζιακής άμμου και αιωρήματος νανοσωματιδίων.
- Διενέργεια αντίστοιχων batch πειραμάτων με διαφορετικά ρυθμιστικά διαλύματα. Εν προκειμένω, θα μπορούσε να μελετηθεί η προσρόφηση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  σε χαλαζιακή άμμο συναρτήσει διάφορων τιμών ιονικής ισχύος, με χρήση οξικού ρυθμιστικού διαλύματος (Acetate Buffer Solution ή ABS), δεδομένου ότι στην παρούσα μελέτη σε αυτές τις πειραματικές συνθήκες παρατηρήθηκε γραμμική αύξηση των προσροφημένων στη στερεά φάση νανοσωματιδίων τιτάνιας με το χρόνο.
- Θα ήταν σημαντικό να εξετασθεί η αλληλεπίδραση νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  με άλλα μέσα όπως αργιλικά καολινίτη, μπεντονίτη, μοντμοριλλονίτη ή ζεολίθου.
- Διεξαγωγή πειραμάτων μεταφοράς κορεσμένης και ακόρεστης στήλης για την μελέτη της αλληλεπίδρασης των νανοσωματιδίων του  $\text{TiO}_2$  με χαλαζιακή άμμο για διάφορες πειραματικές συνθήκες. Στα πειράματα αυτά θα μπορούσε να εξεταστεί και η ικανότητα παρακράτησης οργανικών και άλλων ενώσεων παρουσία νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ .
- Διενέργεια batch πειραμάτων και πειραμάτων στήλης προκειμένου να μελετηθεί η χρήση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  με νανοσωλήνες άνθρακα για απολύμανση λυμάτων, μιας και ο συνδυασμός των δύο αυτών νανοσωματιδίων φαίνεται πως παρουσιάζει απολυμαντική δράση.





# Βιβλιογραφία

- [Σωτηρέλης Ν., 2014] Σωτηρέλης Ν. (2014). Μελέτη της αλληλεπίδρασης του οξειδίου του γραφενίου με την άμμο. Προπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος. (σ. 86.)
- [Γεωργοπούλου Μ., 2016] Γεωργοπούλου Μ. (2016). Διερεύνηση αλληλεπίδρασης διαλύματος φορμαλδεΰδης με πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα και χαλαζιακή άμμο. Προπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος. (σ. 86.)
- [Aksu and Kabasakal, 2004] Aksu, Z. and Kabasakal, E. (2004). Batch adsorption of 2, 4-dichlorophenoxy-acetic acid (2, 4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 35(3):223–240. (σ. 43.)
- [Al-Asheh et al., 2004] Al-Asheh, S., Banat, F., and Masad, A. (2004). Kinetics and equilibrium sorption studies of 4-nitrophenol on pyrolyzed and activated oil shale residue. *Environmental Geology*, 45(8):1109–1117. (σ. 52.)
- [Alinsafi et al., 2007] Alinsafi, A., Evenou, F., Abdulkarim, E., Pons, M.-N., Zahraa, O., Benhammou, A., Yaacoubi, A., and Nejmeddine, A. (2007). Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. *Dyes and Pigments*, 74(2):439–445. (σ. 13.)
- [Alivisatos, 1996] Alivisatos, A. P. (1996). Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry*, 100(95):13226–13239. (σ. 5.)
- [Alkan et al., 2007] Alkan, M., Demirbaş, Ö., and Doğan, M. (2007). Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 101(3):388–396. (σ. 53.)
- [Amin et al., 2009] Amin, S. A., Pazouki, M., and Hosseinnia, A. (2009). Synthesis of TiO<sub>2</sub>-Ag nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against E. coli. *Powder Technology*, 196(3):241–245. (σσ. 14 και 15.)
- [Anirudhan and Radhakrishnan, 2008] Anirudhan, T. and Radhakrishnan, P. (2008). Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu (II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind fruit shell. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40(4):702–709. (σ. 52.)
- [Armstrong et al., 2004] Armstrong, A. R., Armstrong, G., Canales, J., and Bruce, P. G. (2004). TiO<sub>2</sub>-B nanowires. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(17):2286–2288. (σ. 9.)
- [Armstrong et al., 2005] Armstrong, A. R., Armstrong, G., Canales, J., García, R., and Bruce, P. G. (2005). Lithium-Ion Intercalation into TiO<sub>2</sub>-B Nanowires. *Advanced Materials*, 17(7):862–865. (σ. 9.)
- [Azonano, 2013] Azonano (2013). Titanium Oxide (Titania, TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles—Properties, Applications. <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3357>. Accessed: 2016-12-26. (σ. 6.)

- [Bakardjieva et al., 2005] Bakardjieva, S., Šubrt, J., Štengl, V., Dianez, M. J., and Sayagues, M. J. (2005). Photoactivity of anatase–rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58(3):193–202. (σ. 12.)
- [Banat et al., 2003] Banat, F., Al-Asheh, S., and Makhadmeh, L. (2003). Preparation and examination of activated carbons from date pits impregnated with potassium hydroxide for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Adsorption Science & Technology*, 21(6):597–606. (σ. 43.)
- [Bandara et al., 2007] Bandara, J., Klehm, U., and Kiwi, J. (2007). Raschig rings-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite photocatalyst activate in the degradation of 4-chlorophenol and Orange II under daylight irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 76(1):73–81. (σ. 10.)
- [Bavykin et al., 2006] Bavykin, D. V., Friedrich, J. M., and Walsh, F. C. (2006). Protonated titanates and TiO<sub>2</sub> nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 18(21):2807–2824. (σσ. 18, 19, και 21.)
- [Bellou et al., 2015] Bellou, M. I., Syngouna, V. I., Tselepi, M. A., Kokkinos, P. A., Paparrodopoulos, S. C., Vantarakis, A., and Chrysikopoulos, C. V. (2015). Interaction of human adenoviruses and coliphages with kaolinite and bentonite. *Science of the Total Environment*, 517:86–95. (σ. 2.)
- [Bergendahl and Grasso, 1999] Bergendahl, J. and Grasso, D. (1999). Prediction of colloid detachment in a model porous media: Thermodynamics. *AIChE Journal*, 45(3):475–484. (σσ. 79 και 80.)
- [Black, 1965] Black, C. A. (1965). *Methods Of Soil Analysis Part1And2*. American Society Of Agronomy, Inc.; USA. (σ. 86.)
- [Blake, 1994] Blake, D. M. (1994). *Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air*, volume 1617. National Renewable Energy Laboratory. (σ. 21.)
- [Burda et al., 2005] Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., and El-Sayed, M. A. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*, 105(4):1025–1102. (σσ. 5 και 18.)
- [Byun et al., 2000] Byun, D., Jin, Y., Kim, B., Lee, J. K., and Park, D. (2000). Photocatalytic TiO<sub>2</sub> deposition by chemical vapor deposition. *Journal of hazardous materials*, 73(2):199–206. (σ. 14.)
- [Chae et al., 2003] Chae, S. Y., Park, M. K., Lee, S. K., Kim, T. Y., Kim, S. K., and Lee, W. I. (2003). Preparation of size-controlled TiO<sub>2</sub> nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films. *Chemistry of Materials*, 15(17):3326–3331. (σ. 15.)
- [Chakraborty et al., 2010] Chakraborty, A. K., Qi, Z., Chai, S. Y., Lee, C., Park, S.-Y., Jang, D.-J., and Lee, W. I. (2010). Formation of highly crystallized TiO<sub>2</sub> (B) and its photocatalytic behavior. *Applied Catalysis B: Environmental*, 93(3):368–375. (σ. 9.)
- [Chen and Mao, 2007] Chen, X. and Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7):2891–2959. (σσ. 19 και 20.)
- [Chen et al., 2007] Chen, Z., Geng, X., Xiao, J., and Zhang, X. (2007). Diamondoids-DNA Nanoarchitecture: From Nanomodules Design to Self-Assembly. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 4(1):96–106. (σ. 5.)
- [Chen et al., 2008] Chen, Z., Ma, W., and Han, M. (2008). Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): application of isotherm and kinetic models. *Journal of hazardous materials*, 155(1):327–333. (σ. 43.)
- [Cheng et al., 2008] Cheng, W., Wang, S.-G., Lu, L., Gong, W.-X., Liu, X.-W., Gao, B.-Y., and Zhang, H.-Y. (2008). Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by native and heat-treated anaerobic granular sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 39(3):538–546. (σσ. 43 και 52.)

- [Cheng et al., 2007] Cheng, X., Leng, W., Liu, D., Zhang, J., and Cao, C. (2007). Enhanced photoelectrocatalytic performance of Zn-doped  $\text{WO}_3$  photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light. *Chemosphere*, 68(10):1976–1984. (σ. 10.)
- [Chiu et al., 2007] Chiu, S.-M., Chen, Z.-S., Yang, K.-Y., Hsu, Y.-L., and Gan, D. (2007). Photocatalytic activity of doped  $\text{TiO}_2$  coatings prepared by sputtering deposition. *Journal of materials processing technology*, 192:60–67. (σ. 14.)
- [Choi et al., 2006] Choi, H., Stathatos, E., and Dionysiou, D. D. (2006). Synthesis of nanocrystalline photocatalytic  $\text{TiO}_2$  thin films and particles using sol-gel method modified with nonionic surfactants. *Thin Solid Films*, 510(1):107–114. (σσ. 18 και 19.)
- [Chrysikopoulos and Aravantinou, 2014] Chrysikopoulos, C. V. and Aravantinou, A. F. (2014). Virus attachment onto quartz sand: Role of grain size and temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2):796–801. (σ. 86.)
- [Currie et al., 2003] Currie, E., Norde, W., and Stuart, M. C. (2003). Tethered polymer chains: surface chemistry and their impact on colloidal and surface properties. *Advances in colloid and interface science*, 100:205–265. (σ. 74.)
- [Dada et al., 2012] Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A., and Dada, O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of  $\text{Zn}^{2+}$  unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(1):38–45. (σ. 34.)
- [Daneshvar et al., 2005a] Daneshvar, N., Aleboye, A., and Khataee, A. (2005a). The evaluation of electrical energy per order (E Eo) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. *Chemosphere*, 59(6):761–767. (σ. 11.)
- [Daneshvar et al., 2003] Daneshvar, N., Salari, D., and Khataee, A. (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157(1):111–116. (σσ. 9 και 11.)
- [Daneshvar et al., 2004] Daneshvar, N., Salari, D., and Khataee, A. (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to  $\text{TiO}_2$ . *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 162(2):317–322. (σ. 10.)
- [Daneshvar et al., 2006] Daneshvar, N., Salari, D., Niaei, A., and Khataee, A. (2006). Photocatalytic degradation of the herbicide erioglaucine in the presence of nanosized titanium dioxide: comparison and modeling of reaction kinetics. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 41(8):1273–1290. (σ. 13.)
- [Daneshvar et al., 2005b] Daneshvar, N., Salari, D., Niaei, A., Rasoulifard, M., and Khataee, A. (2005b). Immobilization of  $\text{TiO}_2$  nanopowder on glass beads for the photocatalytic decolorization of an azo dye CI Direct Red 23. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 40(8):1605–1617. (σ. 11.)
- [De Tacconi et al., 2006] De Tacconi, N., Chenthamarakshan, C., Yogeewaran, G., Watcharenwong, A., De Zoysa, R., Basit, N., and Rajeshwar, K. (2006). Nanoporous  $\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3$  films by anodization of titanium and tungsten substrates: influence of process variables on morphology and photoelectrochemical response. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(50):25347–25355. (σ. 14.)
- [Deng et al., 2009] Deng, J., SHI, Z., and XU, G.-m. (2009). Adsorption of antimony on IOCS: kinetics and mechanisms. *Industrial Water & Wastewater*, 5:010. (σ. 48.)
- [Diebold, 2003] Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*, 48(5):53–229. (σσ. 8 και 21.)

- [Doherty et al., 1994] Doherty, J. et al. (1994). PEST: a unique computer program for model-independent parameter optimisation. *Water Down Under 94: Groundwater/Surface Hydrology Common Interest Papers; Preprints of Papers*, page 551. (σ. 107.)
- [E.A. Stephan, 2001] E.A. Stephan, G. C. (2001). A preliminary examination of zeta potential and deep bed filtration activity. *Separation and Purification Technology*, 21:219–226. (σ. 111.)
- [Elimelech et al., 2013] Elimelech, M., Gregory, J., and Jia, X. (2013). *Particle deposition and aggregation: measurement, modelling and simulation*. Butterworth-Heinemann. (σ. 55.)
- [J. B. Diatta et al., 2003] J. B. Diatta, Kocialkowski, W. Z., and Grzebisz, W. (2003). Lead and Zinc Partition Coefficients of Selected Soils Evaluated by Langmuir, Freundlich, and Linear Isotherms. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 34(17-18):2419–2439. (σσ. 34 και 35.)
- [Miyata et al., 2006] Miyata, T., Tsukada, S., and Minami, T. (2006). Preparation of anatase TiO<sub>2</sub> thin films by vacuum arc plasma evaporation. *Thin Solid Films*, 496(1):136–140. (σ. 14.)
- [N. Daneshvar et al., 2007] N. Daneshvar, Rasoulifard, M., Khataee, A., and Hosseinzadeh, F. (2007). Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by {UV} irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1–2):95 – 101. (σ. 9.)
- [Roberto Andreozzi et al., 1999] Roberto Andreozzi, Caprio, V., Insola, A., and Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53(1):51 – 59. (σ. 20.)
- [Fang et al., 2016] Fang, J., Zhang, K., Sun, P., Lin, D., Shen, B., and Luo, Y. (2016). Co-transport of Pb<sup>2+</sup> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles in repacked homogeneous soil columns under saturation condition: Effect of ionic strength and fulvic acid. *Science of the Total Environment*, 571:471–478. (σ. 1.)
- [Feist and Davies, 1992] Feist, T. P. and Davies, P. K. (1992). The soft chemical synthesis of TiO<sub>2</sub> (B) from layered titanates. *Journal of solid state chemistry*, 101(2):275–295. (σ. 9.)
- [Feke et al., 1984] Feke, D. L., Prabhu, N. D., Mann Jr, J. A., and Mann III, J. A. (1984). A formulation of the short-range repulsion between spherical colloidal particles. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(23):5735–5739. (σσ. 73 και 77.)
- [Flory, 1953] Flory, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press. (σσ. 18 και 19.)
- [Fujishima et al., 2000] Fujishima, A., Rao, T. N., and Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(1):1–21. (σσ. 5 και 20.)
- [Fujishima and Zhang, 2006] Fujishima, A. and Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5-6):750–760. (σσ. 5 και 20.)
- [Gaya and Abdullah, 2008] Gaya, U. I. and Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1):1–12. (σ. 5.)
- [Giese and Van Oss, 2002] Giese, R. F. and Van Oss, C. J. (2002). *Colloid and surface properties of clays and related minerals*, volume 105. CRC press. (σ. 68.)
- [Giolli et al., 2007] Giolli, C., Borgioli, F., Credi, A., Di Fabio, A., Fossati, A., Miranda, M. M., Parmeggiani, S., Rizzi, G., Scrivani, A., Troglio, S., et al. (2007). Characterization of TiO<sub>2</sub> coatings prepared by a modified electric arc-physical vapour deposition system. *Surface and Coatings Technology*, 202(1):13–22. (σ. 14.)

- [Glumac et al., 1998] Glumac, N., Chen, Y.-J., Skandan, G., and Kear, B. (1998). Scalable high-rate production of non-agglomerated nanopowders in low pressure flames. *Materials letters*, 34(3):148–153. (σ. 14.)
- [Goldberg et al., 2007] Goldberg, S., Criscenti, L. J., Turner, D. R., Davis, J. A., and Cantrell, K. J. (2007). Adsorption–desorption processes in subsurface reactive transport modeling. *Vadose Zone Journal*, 6(3):407–435. (σσ. 29 και 39.)
- [Goldberg et al., 2005] Goldberg, S., Tabatabai, M., Sparks, D., Al-Amoodi, L., and Dick, W. (2005). Equations and models describing adsorption processes in soils. *Soil Science Society of America Book Series*, 8:489. (σσ. 34 και 36.)
- [Gouy, 1910] Gouy, M. (1910). Sur la constitution de la charge électrique à la surface d’un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.*, 9(1):457–468. (σ. 70.)
- [Λέκκας Θ., 1996] Λέκκας Θ., . (1996). *Περιβαλλοντική Μηχανική Ι. Διαχείριση Υδατικών Πόρων*. Κόσμος ΠΕΜΕΡ ΕΠΕ, Αθήνα. (σ. 36.)
- [Χρυσικόπουλος Κ., 2013] Χρυσικόπουλος Κ., . (2013). *Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερού και λυμάτων*. Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, Θεσσαλονίκη. (σσ. 22, 26, 27, 32, 34, 37, 38, 39, 54, και 55.)
- [Χρυσικόπουλος Κ., 2014] Χρυσικόπουλος Κ., . (2013-2014). *Φαινόμερα Μεταφοράς Ρύπων στο Υ-πέδαφος. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Ακρωτήρι, Χανιά. (σσ. 23, 26, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, και 82.)
- [Παναγιώτου Κ., 1998] Παναγιώτου Κ. (1998). *Διεπιφανειακά Φαινόμενα & Κolloειδή Συστήματα*. Ζήτη, Θεσσαλονίκη, Θεσσαλονίκη, β’ έκδοση. (σσ. 61, 62, 63, 64, και 65.)
- [Γιδαράκος Ε., 2006] Γιδαράκος Ε. (2006). *Επικίνδυνα Απόβλητα. Διαχείριση, Επεξεργασία, Διάθεση*. Ζυγός, Θεσσαλονίκη, Θεσσαλονίκη. (σσ. 29, 32, 33, 35, 36, και 39.)
- [Ανδρίτσος Ν., 2015] Ανδρίτσος Ν. (2015). . [http://eclass.uth.gr/eclass/modules/document/file.php/MHXB119/%CE%98%CE%B5%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CE%95%CE%BD%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1%203/Unit\\_3\\_2\\_Adsorption\\_Absorption.pdf](http://eclass.uth.gr/eclass/modules/document/file.php/MHXB119/%CE%98%CE%B5%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B9%CE%BA%CE%AE%20%CE%95%CE%BD%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1%203/Unit_3_2_Adsorption_Absorption.pdf). Accessed: 2016-12-20. (σσ. 22, 23, 24, και 26.)
- [Διαμαντόπουλος Ε., 2017] Διαμαντόπουλος Ε. (2016-2017). *Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Ακρωτήρι, Χανιά . (σσ. 23, 29, 31, 36, 39, 40, 41, και 42.)
- [Gregory, 1981] Gregory, J. (1981). Approximate expressions for retarded van der Waals interaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 83(1):138–145. (σ. 72.)
- [Guo et al., 2003] Guo, W., Lin, Z., Wang, X., and Song, G. (2003). Sonochemical synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> by hydrolysis of titanium alkoxides. *Microelectronic Engineering*, 66(1):95–101. (σ. 14.)
- [Hamadi et al., 2004] Hamadi, N. K., Swaminathan, S., and Chen, X. D. (2004). Adsorption of paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires. *Journal of Hazardous Materials*, 112(1):133–141. (σ. 43.)
- [Hameed, 2008] Hameed, . . B. (2008). Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *Journal of hazardous materials*, 154(1):204–212. (σσ. 43 και 52.)
- [Hameed and El-Khaiary, 2008a] Hameed, B. and El-Khaiary, M. (2008a). Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies. *Journal of hazardous materials*, 154(1):237–244. (σ. 51.)

- [Hameed and El-Khaiary, 2008b] Hameed, B. and El-Khaiary, M. (2008b). Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1):639–648. (σ. 51.)
- [Hameed et al., 2008] Hameed, B., Mahmoud, D., and Ahmad, A. (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1):65–72. (σ. 52.)
- [Hench et al., 1986] Hench, L., Ulrich, D., of Florida. Dept. of Materials Science, U., Engineering, and of Florida. College of Engineering, U. (1986). *Science of ceramic chemical processing*. A Wiley - Interscience publication. Wiley. (σ. 17.)
- [Hench and West, 1990] Hench, L. L. and West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90(1):33–72. (σσ. 17 και 18.)
- [Ho and McKay, 1998a] Ho, Y. and McKay, G. (1998a). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4):332–340. (σ. 51.)
- [Ho, 2006] Ho, Y.-S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*, 136(3):681–689. (σσ. 51 και 52.)
- [Ho and McKay, 1998b] Ho, Y.-S. and McKay, G. (1998b). Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical engineering journal*, 70(2):115–124. (σ. 51.)
- [Ho and McKay, 2000] Ho, Y.-S. and McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water research*, 34(3):735–742. (σ. 51.)
- [Hoffmann et al., 1995] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., et al. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1):69–96. (σσ. 13 και 20.)
- [Hogg et al., 1966] Hogg, R., Healy, T. W., and Fuerstenau, D. (1966). Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Transactions of the Faraday Society*, 62:1638–1651. (σ. 75.)
- [Holtz and Kovacs, 1981] Holtz, R. D. and Kovacs, W. D. (1981). *An introduction to geotechnical engineering*. Number Monograph. Prentice Hall, New Jersey. (σ. 86.)
- [Huang and Yao, 2004] Huang, H. and Yao, X. (2004). Preparation of rutile TiO<sub>2</sub> thin films by mist plasma evaporation. *Journal of crystal growth*, 268(3):564–567. (σ. 14.)
- [Huang and Yao, 2005] Huang, H. and Yao, X. (2005). Preparation and characterization of rutile TiO<sub>2</sub> thin films by mist plasma evaporation. *Surface and Coatings Technology*, 191(1):54–58. (σ. 14.)
- [Huang et al., 2008] Huang, W., Wang, S., Zhu, Z., Li, L., Yao, X., Rudolph, V., and Haghseresht, F. (2008). Phosphate removal from wastewater using red mud. *Journal of hazardous materials*, 158(1):35–42. (σ. 43.)
- [Hung et al., 2007] Hung, W.-C., Fu, S.-H., Tseng, J.-J., Chu, H., and Ko, T.-H. (2007). Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel method. *Chemosphere*, 66(11):2142–2151. (σσ. 18 και 19.)
- [Israelachvili and Wennerstroem, 1992] Israelachvili, J. N. and Wennerstroem, H. (1992). Entropic forces between amphiphilic surfaces in liquids. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(2):520–531. (σσ. 74 και 79.)
- [Jain et al., 2004] Jain, A. K., Gupta, V. K., Jain, S., and Suhas (2004). Removal of chlorophenols using industrial wastes. *Environmental science & technology*, 38(4):1195–1200. (σ. 43.)

- [Janisch et al., 2005] Janisch, R., Gopal, P., and Spaldin, N. A. (2005). Transition metal-doped TiO<sub>2</sub> and ZnO—present status of the field. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(27):R657. (σ. 8.)
- [Jiang et al., 2006] Jiang, B., Yin, H., Jiang, T., Jiang, Y., Feng, H., Chen, K., Zhou, W., and Wada, Y. (2006). Hydrothermal synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles using hydroxyl and carboxyl group-containing organics as modifiers. *Materials chemistry and physics*, 98(2):231–235. (σ. 15.)
- [Jing and Guo, 2007] Jing, D. and Guo, L. (2007). WS 2 sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> for efficient photocatalytic hydrogen production from water under visible light irradiation. *Catalysis Communications*, 8(5):795–799. (σ. 10.)
- [Jung et al., 2005] Jung, S.-C., Kim, S.-J., Imaishi, N., and Cho, Y.-I. (2005). Effect of TiO<sub>2</sub> thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal–organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities. *Applied Catalysis B: Environmental*, 55(4):253–257. (σ. 13.)
- [Kanade et al., 2006] Kanade, K., Baeg, J.-O., Mulik, U., Amalnerkar, D., and Kale, B. (2006). Nano-CdS by polymer-inorganic solid-state reaction: visible light pristine photocatalyst for hydrogen generation. *Materials Research Bulletin*, 41(12):2219–2225. (σ. 10.)
- [Kang, 2005] Kang, M. (2005). The superhydrophilicity of Al–TiO<sub>2</sub> nanometer sized material synthesized using a solvothermal method. *Materials Letters*, 59(24):3122–3127. (σ. 14.)
- [Kao et al., 2007] Kao, L.-H., Hsu, T.-C., and Lu, H.-Y. (2007). Sol–gel synthesis and morphological control of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> via urea treatment. *Journal of colloid and interface science*, 316(1):160–167. (σσ. 14 και 15.)
- [Katz and Willner, 2004] Katz, E. and Willner, I. (2004). Integrated nanoparticle–biomolecule hybrid systems: synthesis, properties, and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(45):6042–6108. (σ. 20.)
- [Katzourakis and Chrysikopoulos, 2016] Katzourakis, V. and Chrysikopoulos, C. (2016). Software for fitting and simulating fate and transport of dense colloids and biocolloids in one-dimensional porous media: Re-introducing ColloidFit. In *EGU General Assembly Conference Abstracts*, volume 18, page 3236. (σ. 107.)
- [Keller et al., 2005] Keller, N., Rebmann, G., Barraud, E., Zahraa, O., and Keller, V. (2005). Macroscopic carbon nanofibers for use as photocatalyst support. *Catalysis today*, 101(3):323–329. (σ. 13.)
- [Khataee, 2009] Khataee, A. (2009). Photocatalytic removal of CI Basic Red 46 on immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Artificial neural network modelling. *Environmental Technology*, 30(11):1155–1168. (σσ. 8 και 9.)
- [Khataee and Mansoori, 2012] Khataee, A. and Mansoori, G. A. (2012). *Nanostructured Materials. Titanium Dioxide. Properties, Preparation and Applications*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore. (σσ. 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, και 21.)
- [Khataee et al., 2009] Khataee, A., Vatanpour, V., and Amani Ghadim, A. (2009). Decolorization of CI Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO<sub>2</sub>, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electro-coagulation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2):1225–1233. (σ. 20.)
- [Khataee and Kasiri, 2010] Khataee, A. R. and Kasiri, M. B. (2010). Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328(1-2):8–26. (σ. 7.)
- [Kim et al., 1999] Kim, B., Lee, G., Park, H., and Kim, N. (1999). Characteristics of nanostructured TiO<sub>2</sub> powders synthesized by combustion flame-chemical vapor condensation process. *Nanostructured Materials*, 12(5-8):637–640. (σ. 14.)



- [Kim and Kwak, 2007] Kim, D. S. and Kwak, S.-Y. (2007). The hydrothermal synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub> with high crystallinity, thermal stability, large surface area, and enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 323:110–118. (σ. 15.)
- [Kirk-Othmer, 2007] Kirk-Othmer (2007). *Encyclopedia of Chemical Technology, Index to Volumes 1 - 26*. Wiley, Hooken, New Jersey, 5th edition. (σ. 7.)
- [Knauth and Schoonman, 2006] Knauth, P. and Schoonman, J. (2006). *Nanostructured materials: Selected synthesis methods, properties and applications*, volume 8. Springer Science & Business Media. (σ. 15.)
- [Kolen'ko et al., 2004] Kolen'ko, Y. V., Churagulov, B., Kunst, M., Mazerolles, L., and Colbeau-Justin, C. (2004). Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54(1):51–58. (σ. 15.)
- [Konstantinou and Albanis, 2004] Konstantinou, I. K. and Albanis, T. A. (2004). TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1):1–14. (σ. 20.)
- [Kwon et al., 2008] Kwon, S., Fan, M., Cooper, A. T., and Yang, H. (2008). Photocatalytic applications of micro-and nano-TiO<sub>2</sub> in environmental engineering. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 38(3):197–226. (σ. 20.)
- [Lagergren, 1898] Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4):1–39. (σ. 49.)
- [Lazaridis and Asouhidou, 2003] Lazaridis, N. and Asouhidou, D. (2003). Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite. *Water Research*, 37(12):2875–2882. (σ. 43.)
- [Lee et al., 2005a] Lee, M. S., Hong, S.-S., and Mohseni, M. (2005a). Synthesis of photocatalytic nanosized TiO<sub>2</sub>-Ag particles with sol-gel method using reduction agent. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242(1):135–140. (σ. 18.)
- [Lee et al., 2005b] Lee, M. S., Lee, G.-D., Ju, C.-S., and Hong, S.-S. (2005b). Preparations of nanosized TiO<sub>2</sub> in reverse microemulsion and their photocatalytic activity. *Solar energy materials and solar cells*, 88(4):389–401. (σ. 14.)
- [Lee and Byeon, 2004] Lee, S.-s. and Byeon, S.-H. (2004). Structural and Morphological Behavior of TiO<sub>2</sub> Rutile Obtained by Hydrolysis Reaction of Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 25(7):1051–1054. (σ. 8.)
- [Li et al., 2007] Li, X., Gao, J., and Zeng, Z. (2007). pH-resistant titania hybrid organic-inorganic sol-gel coating for solid-phase microextraction of polar compounds. *Analytica chimica acta*, 590(1):26–33. (σ. 18.)
- [Li et al., 2004] Li, Y., White, T., and Lim, S. (2004). Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles. *Journal of solid state chemistry*, 177(4):1372–1381. (σ. 8.)
- [Li et al., 2005] Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D., and Sun, Y. (2005). Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 288(1):149–154. (σσ. 14 και 15.)
- [Linsebigler et al., 1995] Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T., et al. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95(3):735–758. (σ. 20.)
- [Loddo et al., 1999] Loddo, V., Marci, G., Martin, C., Palmisano, L., Rives, V., and Sclafani, A. (1999). Preparation and characterisation of TiO<sub>2</sub> (anatase) supported on TiO<sub>2</sub> (rutile) catalysts employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium and comparison with TiO<sub>2</sub> (anatase) supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 20(1):29–45. (σ. 12.)

- [Loveland et al., 1996] Loveland, J. P., Ryan, J. N., Amy, G. L., and Harvey, R. W. (1996). The reversibility of virus attachment to mineral surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107:205–221. (σσ. 71, 73, και 94.)
- [Macak et al., 2007] Macak, J., Schmidt-Stein, F., and Schmuki, P. (2007). Efficient oxygen reduction on layers of ordered TiO<sub>2</sub> nanotubes loaded with Au nanoparticles. *Electrochemistry Communications*, 9(7):1783–1787. (σ. 20.)
- [Mansoori, 2005] Mansoori, G. (2005). *Principles of nanotechnology—molecular—based study of condensed matter in small systems*. World Scientific Publishing Company. (σ. 5.)
- [Mansoori et al., 2005] Mansoori, G., Darnault, C., Rockne, K., Stevens, A., and Sturchio, N. (2005). Fate of Environmental Pollutants. *Water Environment Research*, 77(6):2576–2658. (σ. 5.)
- [Mansoori et al., 2008] Mansoori, G. A., Bastami, T. R., Ahmadpour, A., and Eshaghi, Z. (2008). Environmental application of nanotechnology. *Annual Review of Nano Research*, 2(2):1–73. (σ. 9.)
- [Mansoori et al., 2007] Mansoori, G. A., George, T. F., Zhang, G., and Assoufid, L. (2007). Molecular building blocks for nanotechnology. *Molecular Building Blocks for Nanotechnology: From Diamondoids to Nanoscale Materials and Applications*, 111. (σσ. 14 και 15.)
- [Memon and Memon, 2015] Memon, F. N. and Memon, S. (2015). Sorption and Desorption of Basic Dyes from Industrial Wastewater Using Calix [4] arene Based Impregnated Material. *Separation Science and Technology*, 50(8):1135–1146. (σ. 34.)
- [Meng, 2005] Meng, F. (2005). Study on a mathematical model in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent. *PhD diss., MS Thesis, Nanjing University, China*. (σσ. 43 και 53.)
- [Mills and Le Hunte, 1997] Mills, A. and Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 108(1):1–35. (σ. 9.)
- [Min et al., 2004] Min, S., Han, J., Shin, E., and Park, J. (2004). Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. *Water Research*, 38(5):1289–1295. (σ. 43.)
- [Mishra, 2008] Mishra, T. (2008). Anion supported TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanomaterial synthesized by reverse microemulsion technique as an efficient catalyst for solvent free nitration of halobenzene. *Catalysis Communications*, 9(1):21–26. (σ. 14.)
- [Mohazzabi and Mansoori, 2005] Mohazzabi, P. and Mansoori, G. A. (2005). Why Nanosystems and Macroscopic Systems Behave Differently. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 1(1):53–60. (σ. 5.)
- [Mor et al., 2006] Mor, G. K., Varghese, O. K., Paulose, M., Shankar, K., and Grimes, C. A. (2006). A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14):2011–2075. (σ. 21.)
- [Moret et al., 2000] Moret, M. P., Zallen, R., Vijay, D. P., and Desu, S. B. (2000). Brookite-rich titania films made by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 366(1):8–10. (σ. 9.)
- [Mori et al., 2008] Mori, K., Maki, K., Kawasaki, S., Yuan, S., and Yamashita, H. (2008). Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in the presence of NH<sub>4</sub>F and their application for degradation of organic compounds. *Chemical Engineering Science*, 63(20):5066–5070. (σσ. 14 και 15.)
- [Nagaveni et al., 2004] Nagaveni, K., Sivalingam, G., Hegde, M., and Madras, G. (2004). Photocatalytic degradation of organic compounds over combustion-synthesized nano-TiO<sub>2</sub>. *Environmental science & technology*, 38(5):1600–1604. (σ. 14.)

- [Nakamura et al., 2000] Nakamura, I., Negishi, N., Kutsuna, S., Ihara, T., Sugihara, S., and Takeuchi, K. (2000). Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO<sub>2</sub> photocatalyst with visible light activity for NO removal. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 161(1):205–212. (σ. 13.)
- [Namasivayam and Kavitha, 2005] Namasivayam, C. and Kavitha, D. (2005). Adsorptive Removal of 2, 4-Dichlorophenol from Aqueous Solution by Low-Cost Carbon from an Agricultural Solid Waste: Coconut Coir Pith. *Separation science and technology*, 39(6):1407–1425. (σ. 43.)
- [Ngah and Hanafiah, 2008] Ngah, W. W. and Hanafiah, M. (2008). Adsorption of copper on rubber (Hevea brasiliensis) leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal*, 39(3):521–530. (σ. 43.)
- [Nikakhtar et al., 2007] Nikakhtar, A., Nasehzadeh, A., and Mansoori, G. (2007). Formation and stability conditions of DNA-dendrimer nano-clusters. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 4(3):521–528. (σ. 5.)
- [Nuspl et al., 1997] Nuspl, G., Yoshizawa, K., and Yamabe, T. (1997). Lithium intercalation in TiO<sub>2</sub> modifications. *Journal of materials chemistry*, 7(12):2529–2536. (σ. 9.)
- [Pan et al., 2007] Pan, B., Du, W., Zhang, W., Zhang, X., Zhang, Q., Pan, B., Lv, L., Zhang, Q., and Chen, J. (2007). Improved adsorption of 4-nitrophenol onto a novel hyper-cross-linked polymer. *Environmental science & technology*, 41(14):5057–5062. (σ. 52.)
- [Petroni et al., 2004] Petroni, S., Pires, M., and Munita, C. (2004). Use of radiotracer in adsorption studies of copper on peat. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 259(2):239–243. (σ. 52.)
- [Pirkanniemi and Sillanpää, 2002] Pirkanniemi, K. and Sillanpää, M. (2002). Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48(10):1047–1060. (σ. 20.)
- [Prakasam et al., 2007] Prakasam, H. E., Shankar, K., Paulose, M., Varghese, O. K., and Grimes, C. A. (2007). A new benchmark for TiO<sub>2</sub> nanotube array growth by anodization. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(20):7235–7241. (σ. 14.)
- [Prida et al., 2007] Prida, V. M., Manova, E., Vega, V., Hernandez-Velez, M., Aranda, P., Pirola, K. R., Vázquez, M., and Ruiz-Hitzky, E. (2007). Temperature influence on the anodic growth of self-aligned Titanium dioxide nanotube arrays. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316(2 SPEC. ISS.):110–113. (σ. 5.)
- [Priyanto et al., 2001] Priyanto, S., Mansoori, G. A., and Suwono, A. (2001). Measurement of property relationships of nano-structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent. *Chemical Engineering Science*, 56(24):6933–6939. (σ. 14.)
- [Qiu et al., 2009] Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., and Zhang, Q.-x. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5):716–724. (σσ. 42, 43, 47, 48, 49, 50, 51, 52, και 53.)
- [Reddy et al., 2004] Reddy, K. M., Guin, D., Manorama, S. V., and Reddy, A. R. (2004). Selective synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> by hydrothermal route: Characterization, structure property relation, and photochemical application. *Journal of materials research*, 19(09):2567–2575. (σ. 13.)
- [Richards, 2006] Richards, R. (2006). *Surface and nanomolecular catalysis*. CRC Press. (σσ. 10 και 12.)
- [Rosa et al., 2008] Rosa, S., Laranjeira, M. C., Riela, H. G., and Fávere, V. T. (2008). Cross-linked quaternary chitosan as an adsorbent for the removal of the reactive dye from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 155(1):253–260. (σ. 43.)
- [Ruckenstein and Prieve, 1976] Ruckenstein, E. and Prieve, D. C. (1976). Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation. *AIChE Journal*, 22(2):276–283. (σσ. 70 και 76.)

- 
- [Ryan and Gschwend, 1994] Ryan, J. N. and Gschwend, P. M. (1994). Effects of ionic strength and flow rate on colloid release: Relating kinetics to intersurface potential energy. *Journal of colloid and interface science*, 164(1):21–34. (σσ. 73 και 77.)
- [Sankapal et al., 2006] Sankapal, B. R., Sartale, S. D., Lux-Steiner, M. C., and Ennaoui, A. (2006). Chemical and electrochemical synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> anatase for large-area photon conversion. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5):702–707. (σ. 14.)
- [Shin et al., 2004] Shin, E. W., Han, J. S., Jang, M., Min, S.-H., Park, J. K., and Rowell, R. M. (2004). Phosphate adsorption on aluminum-impregnated mesoporous silicates: surface structure and behavior of adsorbents. *Environmental science & technology*, 38(3):912–917. (σ. 43.)
- [Sivalingam and Madras, 2004] Sivalingam, G. and Madras, G. (2004). Photocatalytic degradation of poly (bisphenol-A-carbonate) in solution over combustion-synthesized TiO<sub>2</sub>: mechanism and kinetics. *Applied Catalysis A: General*, 269(1):81–90. (σ. 14.)
- [Sivalingam et al., 2004] Sivalingam, G., Priya, M., and Madras, G. (2004). Kinetics of the photodegradation of substituted phenols by solution combustion synthesized TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(1):67–76. (σ. 14.)
- [Sotirelis and Chrysikopoulos, 2015] Sotirelis, N. P. and Chrysikopoulos, C. V. (2015). Interaction between graphene oxide nanoparticles and quartz sand. *Environmental science & technology*, 49(22):13413–13421. (σ. 86.)
- [Stewart and Fox, 1994] Stewart, G. and Fox, M. (1994). Critical illumination and dark recovery times in heterogenous photocatalysis. In *Abstracts of papers of the American Chemical Society*, volume 207, pages 296–Phys. Amer Chemical Soc 1155 16th St, NW, Washington, DC 20036. (σ. 20.)
- [Sui et al., 2004] Sui, X., Chu, Y., Xing, S., Yu, M., and Liu, C. (2004). Self-organization of spherical PANI/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in reverse micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 251(1):103–107. (σ. 14.)
- [Sun and Yang, 2003] Sun, Q. and Yang, L. (2003). The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle. *Water research*, 37(7):1535–1544. (σ. 43.)
- [Swanton, 1995] Swanton, S. W. (1995). Modelling colloid transport in groundwater; the prediction of colloid stability and retention behaviour. *Advances in Colloid and Interface Science*, 54:129–208. (σ. 79.)
- [Syngouna and Chrysikopoulos, 2010a] Syngouna, V. I. and Chrysikopoulos, C. V. (2010a). Interaction between viruses and clays in static and dynamic batch systems. *Environmental science & technology*, 44(12):4539–4544. (σσ. 69, 78, και 94.)
- [Syngouna and Chrysikopoulos, 2010b] Syngouna, V. I. and Chrysikopoulos, C. V. (2010b). Interaction between viruses and clays in static and dynamic batch systems. *Environmental Science and Technology*, 44(12):4539–4544. (σ. 111.)
- [Tan et al., 2008] Tan, I., Ahmad, A. L., and Hameed, B. (2008). Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials*, 154(1):337–346. (σσ. 43 και 51.)
- [Tennakone and Wijayantha, 1998] Tennakone, K. and Wijayantha, K. (1998). Heavy-metal extraction from aqueous medium with an immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalyst and a solid sacrificial agent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113(1):89–92. (σ. 13.)
- [Teramura et al., 2004] Teramura, K., Tanaka, T., Kani, M., Hosokawa, T., and Funabiki, T. (2004). Selective photo-oxidation of neat cyclohexane in the liquid phase over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 208(1):299–305. (σ. 10.)
-

- [Thompson and Yates, 2006] Thompson, T. L. and Yates, J. T. (2006). Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub> new photochemical processes. *Chemical Reviews*, 106(10):4428–4453. (σσ. 14 και 20.)
- [Tien, 2007] Tien, C. (2007). Remarks on adsorption manuscripts received and declined: An editorial. *Separation and purification technology*, 54(3):277–278. (σ. 43.)
- [Tien, 2008] Tien, C. (2008). Remarks on adsorption manuscripts revised and declined: An editorial. (σ. 43.)
- [Torres-Martínez et al., 2001] Torres-Martínez, C. L., Kho, R., Mian, O. I., and Mehra, R. K. (2001). Efficient photocatalytic degradation of environmental pollutants with mass-produced ZnS nanocrystals. *Journal of colloid and interface science*, 240(2):525–532. (σ. 10.)
- [Vakili-Nezhaad et al., 2007] Vakili-Nezhaad, G. R., Mansoori, G. A., and Ashrafi, A. R. (2007). Symmetry Property of Fullerenes. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 4(6). (σ. 5.)
- [Van Oss, 1993] Van Oss, C. (1993). Acid–base interfacial interactions in aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 78:1–49. (σ. 79.)
- [Van Oss, 1994] Van Oss, C. (1994). Polar or lewis acid-base interactions. *Interfacial forces in aqueous media*, pages 18–46. (σσ. 79 και 80.)
- [Van Oss and Giese, 2005] Van Oss, C. and Giese, R. (2005). Role of the properties and structure of liquid water in colloidal and interfacial systems. *Journal of dispersion science and technology*, 25(5):631–655. (σ. 80.)
- [Van Oss et al., 1990] Van Oss, C., Giese, R., and Costanzo, P. M. (1990). . *Clays Clay Miner*, 38(2):151–159. (σ. 70.)
- [Varshney et al., 1996] Varshney, K., Khan, A., Gupta, U., and Maheshwari, S. (1996). Kinetics of adsorption of phosphamidon on antimony (V) phosphate cation exchanger: evaluation of the order of reaction and some physical parameters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 113(1-2):19–23. (σ. 47.)
- [Vasiliadou et al., 2011] Vasiliadou, I. A., Papoulis, D., Chrysikopoulos, C. V., Panagiotaras, D., Karakosta, E., Fardis, M., and Papavassiliou, G. (2011). Attachment of *Pseudomonas putida* onto differently structured kaolinite minerals: a combined ATR-FTIR and 1 H NMR study. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 84(2):354–359. (σ. 78.)
- [Venkatachalam et al., 2007] Venkatachalam, N., Palanichamy, M., and Murugesan, V. (2007). Sol-gel preparation and characterization of alkaline earth metal doped nano TiO<sub>2</sub>: efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 273(1):177–185. (σ. 18.)
- [Wahi et al., 2006] Wahi, R. K., Liu, Y., Falkner, J. C., and Colvin, V. L. (2006). Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with ultrahigh surface area. *Journal of colloid and interface science*, 302(2):530–536. (σ. 14.)
- [Wang, 2007] Wang, G. (2007). Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders in ethanol–water mixed solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 274(1):185–191. (σ. 15.)
- [Wang et al., 2006] Wang, X., Jimmy, C. Y., Liu, P., Wang, X., Su, W., and Fu, X. (2006). Probing of photocatalytic surface sites on SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> solid acids by in situ FT-IR spectroscopy and pyridine adsorption. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 179(3):339–347. (σ. 13.)

- [Weber et al., 1972] Weber, K., Pringle, J., and Osborn, M. (1972). [1] Measurement of molecular weights by electrophoresis on SDS-acrylamide gel. *Methods in enzymology*, 26:3–27. (σ. 67.)
- [Wu et al., 2004] Wu, N.-L., Lee, M.-S., Pon, Z.-J., and Hsu, J.-Z. (2004). Effect of calcination atmosphere on TiO<sub>2</sub> photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163(1):277–280. (σ. 13.)
- [Xiao et al., 2007] Xiao, Q., Si, Z., Yu, Z., and Qiu, G. (2007). Sol-gel auto-combustion synthesis of samarium-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light irradiation. *Materials Science and Engineering: B*, 137(1):189–194. (σσ. 18 και 19.)
- [Xu et al., 2008] Xu, S., Liao, Q., and Saiers, J. E. (2008). Straining of nonspherical colloids in saturated porous media. *Environmental Science and Technology*, 42(3):771–778. (σ. 94.)
- [Yan and Viraraghavan, 2003] Yan, G. and Viraraghavan, T. (2003). Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water research*, 37(18):4486–4496. (σ. 52.)
- [Yan et al., 2005] Yan, M., Chen, F., Zhang, J., and Anpo, M. (2005). Preparation of controllable crystalline titania and study on the photocatalytic properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(18):8673–8678. (σ. 8.)
- [Yang, 1998] Yang, C.-h. (1998). Statistical Mechanical Study on the Freundlich Isotherm Equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(2):379–387. (σ. 35.)
- [Yao et al., 1971] Yao, K.-M., Habibian, M., and O'Melia, C. (1971). Water and waste water filtration. Concepts and applications. *Environmental Science & Technology*, 5(11):1105–1112. (σσ. 54 και 55.)
- [Yoon et al., 1997] Yoon, R.-H., Flinn, D. H., and Rabinovich, Y. I. (1997). Hydrophobic interactions between dissimilar surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 185(2):363–370. (σ. 81.)
- [Yoshitake et al., 2002] Yoshitake, H., Sugihara, T., and Tatsumi, T. (2002). Preparation of wormhole-like mesoporous TiO<sub>2</sub> with an extremely large surface area and stabilization of its surface by chemical vapor deposition. *Chemistry of Materials*, 14(3):1023–1029. (σ. 14.)
- [Yuh-Shan, 2004] Yuh-Shan, H. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1):171–177. (σ. 50.)
- [Zallen and Moret, 2006] Zallen, R. and Moret, M. P. (2006). The optical absorption edge of brookite TiO<sub>2</sub>. *Solid State Communications*, 137(3):154–157. (σ. 7.)
- [Zhai et al., 2007] Zhai, Y., Zhang, S., and Pang, H. (2007). Preparation, characterization and photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub> nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant. *Materials Letters*, 61(8):1863–1866. (σ. 10.)
- [Zhang et al., 2005] Zhang, X., Zhou, M., and Lei, L. (2005). Preparation of anatase TiO<sub>2</sub> supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods. *Applied Catalysis A: General*, 282(1):285–293. (σ. 14.)
- [Zheng et al., 2000] Zheng, M., Gu, M., Jin, Y., and Jin, G. (2000). Preparation, structure and properties of TiO<sub>2</sub>-PVP hybrid films. *Materials Science and Engineering: B*, 77(1):55–59. (σ. 13.)
- [Zhu et al., 2005] Zhu, J., Zhang, J., Chen, F., and Anpo, M. (2005). Preparation of high photocatalytic activity TiO<sub>2</sub> with a bicrystalline phase containing anatase and TiO<sub>2</sub> (B). *Materials Letters*, 59(27):3378–3381. (σ. 9.)



# Παράρτημα Α'

## Πίνακες raw experimental data

Πίνακας Α'.1: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS,  $pH=7.0$ ,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , static conditions &  $C_{0,exp}=4.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, PBS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.052	$\Delta 9$	0.007	$\Delta 17$	0.050
10	$\Delta 2$	0.052	$\Delta 10$	0.005	$\Delta 18$	0.050
20	$\Delta 3$	0.052	$\Delta 11$	0.005	$\Delta 19$	0.051
30	$\Delta 4$	0.052	$\Delta 12$	0.007	$\Delta 20$	0.050
60	$\Delta 5$	0.052	$\Delta 13$	0.003	$\Delta 21$	0.048
120	$\Delta 6$	0.051	$\Delta 14$	0.003	$\Delta 22$	0.048
180	$\Delta 7$	0.049	$\Delta 15$	0.005	$\Delta 23$	0.046

Πίνακας Α'.2: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS,  $pH=7.0$ ,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions &  $C_{0,exp}=4.2$  mg  $TiO_2/L$  PBS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, PBS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.078	$\Delta 9$	0.026	$\Delta 17$	0.051
10	$\Delta 2$	0.089	$\Delta 10$	0.034	$\Delta 18$	0.051
20	$\Delta 3$	0.093	$\Delta 11$	0.038	$\Delta 19$	0.053
30	$\Delta 4$	0.103	$\Delta 12$	0.050	$\Delta 20$	0.053
60	$\Delta 5$	0.126	$\Delta 13$	0.075	$\Delta 21$	0.055
120	$\Delta 6$	0.170	$\Delta 14$	0.138	$\Delta 22$	0.058
180	$\Delta 7$	0.235	$\Delta 15$	0.172	$\Delta 23$	0.057



Πίνακας Α'3: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS,  $pH=7.0$ ,  $I_s=6.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , static conditions &  $C_{0,exp}=5.2$  mg  $TiO_2/L$  PBS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, PBS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.065	$\Delta 9$	0.002	$\Delta 17$	0.066
10	$\Delta 2$	0.072	$\Delta 10$	0.002	$\Delta 18$	0.066
20	$\Delta 3$	0.069	$\Delta 11$	0.005	$\Delta 19$	0.066
30	$\Delta 4$	0.068	$\Delta 12$	0.002	$\Delta 20$	0.066
60	$\Delta 5$	0.069	$\Delta 13$	0.002	$\Delta 21$	0.066
120	$\Delta 6$	0.064	$\Delta 14$	0.001	$\Delta 22$	0.066
180	$\Delta 7$	0.063	$\Delta 15$	0.004	$\Delta 23$	0.066

Πίνακας Α'4: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS,  $pH=7.0$ ,  $I_s=6.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions &  $C_{0,exp}=4.6$  mg  $TiO_2/L$  PBS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, PBS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.080	$\Delta 9$	0.024	$\Delta 17$	0.057
10	$\Delta 2$	0.087	$\Delta 10$	0.029	$\Delta 18$	0.056
20	$\Delta 3$	0.100	$\Delta 11$	0.037	$\Delta 19$	0.056
30	$\Delta 4$	0.110	$\Delta 12$	0.048	$\Delta 20$	0.058
60	$\Delta 5$	0.132	$\Delta 13$	0.075	$\Delta 21$	0.057
120	$\Delta 6$	0.195	$\Delta 14$	0.129	$\Delta 22$	0.060
180	$\Delta 7$	0.255	$\Delta 15$	0.163	$\Delta 23$	0.061

Πίνακας Α'5: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS,  $pH=7.0$ ,  $I_s=20.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , static conditions &  $C_{0,exp}=3.8$  mg  $TiO_2/L$  PBS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, PBS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.075	$\Delta 9$	0.019	$\Delta 17$	0.067
10	$\Delta 2$	0.073	$\Delta 10$	0.019	$\Delta 18$	0.066
20	$\Delta 3$	0.080	$\Delta 11$	0.017	$\Delta 19$	0.065
30	$\Delta 4$	0.073	$\Delta 12$	0.015	$\Delta 20$	0.066
60	$\Delta 5$	0.076	$\Delta 13$	0.012	$\Delta 21$	0.067
120	$\Delta 6$	0.073	$\Delta 14$	0.014	$\Delta 22$	0.069
180	$\Delta 7$	0.071	$\Delta 15$	0.013	$\Delta 23$	0.068
240	$\Delta 8$	0.061	$\Delta 16$	0.013	$\Delta 24$	0.059

Πίνακας Α'6: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS, pH=7.0,  $I_s=20.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions &  $C_{0,exp}=2.1$  mg  $TiO_2/L$  PBS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, PBS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.067	$\Delta 9$	0.021	$\Delta 17$	0.045
10	$\Delta 2$	0.087	$\Delta 10$	0.035	$\Delta 18$	0.045
20	$\Delta 3$	0.087	$\Delta 11$	0.048	$\Delta 19$	0.044
30	$\Delta 4$	0.119	$\Delta 12$	0.052	$\Delta 20$	0.045
60	$\Delta 5$	0.133	$\Delta 13$	0.084	$\Delta 21$	0.046
120	$\Delta 6$	0.186	$\Delta 14$	0.119	$\Delta 22$	0.046
180	$\Delta 7$	0.229	$\Delta 15$	0.165	$\Delta 23$	0.048
240	$\Delta 8$	0.266	$\Delta 16$	0.221	$\Delta 24$	0.047

Πίνακας Α'7: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  ABS, pH=4.0,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , static conditions &  $C_{0,exp}=3.7$  mg  $TiO_2/L$  ABS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, ABS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.023	$\Delta 9$	0.005	$\Delta 17$	0.023
10	$\Delta 2$	0.021	$\Delta 10$	0.004	$\Delta 18$	0.021
20	$\Delta 3$	0.022	$\Delta 11$	0.005	$\Delta 19$	0.020
30	$\Delta 4$	0.021	$\Delta 12$	0.005	$\Delta 20$	0.023
60	$\Delta 5$	0.022	$\Delta 13$	0.005	$\Delta 21$	0.024
120	$\Delta 6$	0.021	$\Delta 14$	0.005	$\Delta 22$	0.022
180	$\Delta 7$	0.018	$\Delta 15$	0.005	$\Delta 23$	0.020

Πίνακας Α'8: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  ABS, pH=4.0,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions &  $C_{0,exp}=7.1$  mg  $TiO_2/L$  ABS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, ABS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.044	$\Delta 9$	0.008	$\Delta 17$	0.040
10	$\Delta 2$	0.042	$\Delta 10$	0.009	$\Delta 18$	0.039
20	$\Delta 3$	0.049	$\Delta 11$	0.011	$\Delta 19$	0.040
30	$\Delta 4$	0.049	$\Delta 12$	0.013	$\Delta 20$	0.042
60	$\Delta 5$	0.056	$\Delta 13$	0.024	$\Delta 21$	0.041
120	$\Delta 6$	0.074	$\Delta 14$	0.045	$\Delta 22$	0.041
180	$\Delta 7$	0.076	$\Delta 15$	0.058	$\Delta 23$	0.039

Πίνακας Α'.9: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  CBS, pH=10.0,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , static conditions &  $C_{0,exp}=4.0$  mg  $TiO_2/L$  CBS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, CBS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.057	$\Delta 9$	0.004	$\Delta 17$	0.053
10	$\Delta 2$	0.055	$\Delta 10$	0.003	$\Delta 18$	0.054
20	$\Delta 3$	0.056	$\Delta 11$	0.004	$\Delta 19$	0.054
30	$\Delta 4$	0.057	$\Delta 12$	0.003	$\Delta 20$	0.054
60	$\Delta 5$	0.058	$\Delta 13$	0.004	$\Delta 21$	0.056
120	$\Delta 6$	0.058	$\Delta 14$	0.004	$\Delta 22$	0.056
180	$\Delta 7$	0.056	$\Delta 15$	0.004	$\Delta 23$	0.056

Πίνακας Α'.10: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  CBS, pH=10.0,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions &  $C_{0,exp}=3.4$  mg  $TiO_2/L$  CBS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, CBS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.065	$\Delta 9$	0.023	$\Delta 17$	0.049
10	$\Delta 2$	0.068	$\Delta 10$	0.021	$\Delta 18$	0.051
20	$\Delta 3$	0.068	$\Delta 11$	0.024	$\Delta 19$	0.050
30	$\Delta 4$	0.075	$\Delta 12$	0.038	$\Delta 20$	0.052
60	$\Delta 5$	0.095	$\Delta 13$	0.047	$\Delta 21$	0.053
120	$\Delta 6$	0.132	$\Delta 14$	0.070	$\Delta 22$	0.048
180	$\Delta 7$	0.157	$\Delta 15$	0.085	$\Delta 23$	0.051

Πίνακας Α'.11: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS, pH=7.0,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=8^\circ C$ , static conditions &  $C_{0,exp}=3.7$  mg  $TiO_2/L$  PBS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, PBS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.049	$\Delta 9$	0.003	$\Delta 17$	0.045
10	$\Delta 2$	0.049	$\Delta 10$	0.001	$\Delta 18$	0.045
20	$\Delta 3$	0.050	$\Delta 11$	0.002	$\Delta 19$	0.045
30	$\Delta 4$	0.050	$\Delta 12$	0.002	$\Delta 20$	0.046
60	$\Delta 5$	0.049	$\Delta 13$	0.002	$\Delta 21$	0.046
120	$\Delta 6$	0.050	$\Delta 14$	0.004	$\Delta 22$	0.045
180	$\Delta 7$	0.050	$\Delta 15$	0.003	$\Delta 23$	0.047

Πίνακας Α'.12: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS,  $pH=7.0$ ,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=8^\circ C$ , dynamic conditions &  $C_{0,exp}=5.8$  mg  $TiO_2/L$  PBS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, PBS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.075	$\Delta 9$	0.023	$\Delta 17$	0.068
10	$\Delta 2$	0.082	$\Delta 10$	0.025	$\Delta 18$	0.068
20	$\Delta 3$	0.095	$\Delta 11$	0.033	$\Delta 19$	0.069
30	$\Delta 4$	0.099	$\Delta 12$	0.041	$\Delta 20$	0.069
60	$\Delta 5$	0.117	$\Delta 13$	0.057	$\Delta 21$	0.071
120	$\Delta 6$	0.155	$\Delta 14$	0.093	$\Delta 22$	0.073
180	$\Delta 7$	0.188	$\Delta 15$	0.121	$\Delta 23$	0.074

Πίνακας Α'.13: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS,  $pH=7.0$ ,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=13^\circ C$ , static conditions &  $C_{0,exp}=4.2$  mg  $TiO_2/L$  PBS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, PBS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.055	$\Delta 9$	0.007	$\Delta 17$	0.052
10	$\Delta 2$	0.055	$\Delta 10$	0.007	$\Delta 18$	0.052
20	$\Delta 3$	0.056	$\Delta 11$	0.007	$\Delta 19$	0.053
30	$\Delta 4$	0.052	$\Delta 12$	0.007	$\Delta 20$	0.051
60	$\Delta 5$	0.053	$\Delta 13$	0.007	$\Delta 21$	0.050
120	$\Delta 6$	0.054	$\Delta 14$	0.006	$\Delta 22$	0.051
180	$\Delta 7$	0.048	$\Delta 15$	0.002	$\Delta 23$	0.046

Πίνακας Α'.14: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS,  $pH=7.0$ ,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=13^\circ C$ , dynamic conditions &  $C_{0,exp}=6.6$  mg  $TiO_2/L$  PBS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, PBS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.064	$\Delta 9$	0.016	$\Delta 17$	0.056
10	$\Delta 2$	0.069	$\Delta 10$	0.017	$\Delta 18$	0.055
20	$\Delta 3$	0.076	$\Delta 11$	0.023	$\Delta 19$	0.056
30	$\Delta 4$	0.086	$\Delta 12$	0.024	$\Delta 20$	0.057
60	$\Delta 5$	0.109	$\Delta 13$	0.044	$\Delta 21$	0.058
120	$\Delta 6$	0.138	$\Delta 14$	0.071	$\Delta 22$	0.059
180	$\Delta 7$	0.157	$\Delta 15$	0.093	$\Delta 23$	0.059

Πίνακας Α'.15: Πειραματικά δεδομένα για  $C_{0,theor}=20.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS,  $pH=7.0$ ,  $I_s=8.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions &  $C_{0,exp}=17.4$  mg  $TiO_2/L$  PBS

Time (min)	Sample (#)	$A_{supernatant, TiO_2+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{supernatant, PBS+sand, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)	Sample (#)	$A_{TiO_2, i}$ @ $\lambda=400nm$ (abs)
5	$\Delta 1$	0.284	$\Delta 9$	0.016	$\Delta 17$	0.266
10	$\Delta 2$	0.284	$\Delta 10$	0.016	$\Delta 18$	0.263
20	$\Delta 3$	0.281	$\Delta 11$	0.014	$\Delta 19$	0.270
30	$\Delta 4$	0.284	$\Delta 12$	0.017	$\Delta 20$	0.262
60	$\Delta 5$	0.300	$\Delta 13$	0.022	$\Delta 21$	0.264
120	$\Delta 6$	0.326	$\Delta 14$	0.029	$\Delta 22$	0.270
180	$\Delta 7$	0.343	$\Delta 15$	0.034	$\Delta 23$	0.276
240	$\Delta 7$	0.356	$\Delta 15$	0.039	$\Delta 23$	0.275

## Παράρτημα Β'

# Πίνακες επεξεργασμένων πειραματικών αποτελεσμάτων

Πίνακας Β'.1: Πειραματικά αποτελέσματα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg TiO<sub>2</sub>/L PBS, pH=7.0,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , static conditions &  $C_{0,exp}=4.0$  mg TiO<sub>2</sub>/L PBS

Time (min)	$C_{TiO_2}$ in sand, i $\left(\frac{mg\ TiO_2}{L\ PBS}\right)$	$C_{eq, TiO_2, i}$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{L\ PBS}\right)$	$C_{t, i}^*$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{g\ sand}\right)$	Percent of adsorbed TiO <sub>2</sub> (%)	$C_{t, i, fitted}^*$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{g\ sand}\right)$
5	0.57	3.4	0.0006	14	—
10	0.38	3.6	0.0004	10	—
20	0.38	3.6	0.0004	10	—
30	0.57	3.4	0.0006	14	—
60	0.19	3.8	0.0002	5	—
120	0.29	3.7	0.0003	7	—
180	0.67	3.3	0.0007	17	—

Πίνακας Β'.2: Πειραματικά αποτελέσματα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS,  $pH=7.0$ ,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions &  $C_{0,exp}=4.2$  mg  $TiO_2/L$  PBS

Time (min)	$C_{TiO_2}$ in sand, i $\left(\frac{mg\ TiO_2}{L\ PBS}\right)$	$C_{eq, TiO_2, i}$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{L\ PBS}\right)$	$C_{t, i}^*$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{g\ sand}\right)$	Percent of adsorbed $TiO_2$ (%)	$C_{t, i, fitted}^*$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{g\ sand}\right)$
5	0.10	4.1	0.0001	2	—
10	0.00	4.3	0.0000	0	—
20	0.00	4.3	0.0000	0	—
30	0.00	4.2	0.0000	0	—
60	0.19	4.0	0.0002	5	—
120	2.00	2.2	0.0020	48	—
180	0.00	5.1	0.0000	0	—

Πίνακας Β'.3: Πειραματικά αποτελέσματα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS,  $pH=7.0$ ,  $I_s=6.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , static conditions &  $C_{0,exp}=5.2$  mg  $TiO_2/L$  PBS

Time (min)	$C_{TiO_2}$ in sand, i $\left(\frac{mg\ TiO_2}{L\ PBS}\right)$	$C_{eq, TiO_2, i}$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{L\ PBS}\right)$	$C_{t, i}^*$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{g\ sand}\right)$	Percent of adsorbed $TiO_2$ (%)	$C_{t, i, fitted}^*$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{g\ sand}\right)$
5	0.30	4.9	0.0003	6	—
10	0.00	5.6	0.0000	0	—
20	0.20	5.0	0.0002	4	—
30	0.00	5.2	0.0000	0	—
60	0.00	5.3	0.0000	0	—
120	0.30	4.9	0.0003	6	—
180	0.69	4.5	0.0007	14	—

Πίνακας Β'.4: Πειραματικά αποτελέσματα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  PBS,  $pH=7.0$ ,  $I_s=6.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions &  $C_{0,exp}=4.6$  mg  $TiO_2/L$  PBS

Time (min)	$C_{TiO_2}$ in sand, i $\left(\frac{mg\ TiO_2}{L\ PBS}\right)$	$C_{eq, TiO_2, i}$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{L\ PBS}\right)$	$C_{t, i}^*$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{g\ sand}\right)$	Percent of adsorbed $TiO_2$ (%)	$C_{t, i, fitted}^*$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{g\ sand}\right)$
5	0.39	4.2	0.0004	9	—
10	0.20	4.4	0.0002	4	—
20	0.00	4.9	0.0000	0	—
30	0.00	4.8	0.0000	0	—
60	0.30	4.3	0.0003	6	—
120	0.00	5.2	0.0000	0	—
180	0.00	7.8	0.0000	0	—

Πίνακας Β'.5: Πειραματικά αποτελέσματα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg TiO<sub>2</sub>/L PBS, pH=7.0,  $I_s=20.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ\text{C}$ , static conditions &  $C_{0,exp}=3.8$  mg TiO<sub>2</sub>/L PBS

Time (min)	$C_{\text{TiO}_2}$ in sand, i $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L PBS}}\right)$	$C_{eq, \text{TiO}_2, i}$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L PBS}}\right)$	$C_{t, i}^*$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$	Percent of adsorbed TiO <sub>2</sub> (%)	$C_{t, i, \text{fitted}}^*$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$
5	0.94	3.1	0.0009	24	—
10	1.11	2.9	0.0011	29	—
20	0.34	3.7	0.0003	9	—
30	0.77	3.2	0.0008	20	—
60	0.26	3.8	0.0003	7	—
120	0.68	3.3	0.0007	18	—
180	0.77	3.2	0.0008	20	—
240	1.62	2.4	0.0016	42	—

Πίνακας Β'.6: Πειραματικά αποτελέσματα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg TiO<sub>2</sub>/L PBS, pH=7.0,  $I_s=20.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ\text{C}$ , dynamic conditions &  $C_{0,exp}=2.1$  mg TiO<sub>2</sub>/L PBS

Time (min)	$C_{\text{TiO}_2}$ in sand, i $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L PBS}}\right)$	$C_{eq, \text{TiO}_2, i}$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L PBS}}\right)$	$C_{t, i}^*$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$	Percent of adsorbed TiO <sub>2</sub> (%)	$C_{t, i, \text{fitted}}^*$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$
5	0.00	2.2	0.0000	0	—
10	0.00	2.7	0.0000	0	—
20	0.51	1.6	0.0005	24	—
30	0.00	4.0	0.0000	0	—
60	0.00	2.5	0.0000	0	—
120	0.00	4.0	0.0000	0	—
180	0.00	3.8	0.0000	0	—
240	0.00	2.1	0.0000	0	—

Πίνακας Β'.7: Πειραματικά αποτελέσματα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg TiO<sub>2</sub>/L ABS, pH=4.0,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ\text{C}$ , static conditions &  $C_{0,exp}=3.7$  mg TiO<sub>2</sub>/L ABS

Time (min)	$C_{\text{TiO}_2}$ in sand, i $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L ABS}}\right)$	$C_{eq, \text{TiO}_2, i}$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L ABS}}\right)$	$C_{t, i}^*$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$	Percent of adsorbed TiO <sub>2</sub> (%)	$C_{t, i, \text{fitted}}^*$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$
5	1.28	2.4	0.0013	34	—
10	1.49	2.2	0.0015	40	—
20	1.49	2.2	0.0015	40	—
30	1.70	2.0	0.0017	46	—
60	1.49	2.2	0.0015	40	—
120	1.70	2.0	0.0017	46	—
180	2.34	1.4	0.0023	63	—



Πίνακας Β'.8: Πειραματικά αποτελέσματα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  ABS,  $pH=4.0$ ,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions &  $C_{0,exp}=7.1$  mg  $TiO_2/L$  ABS

Time (min)	$C_{TiO_2}$ in sand, i $\left(\frac{mg\ TiO_2}{L\ ABS}\right)$	$C_{eq, TiO_2, i}$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{L\ ABS}\right)$	$C_{t, i}^*$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{g\ sand}\right)$	Percent of adsorbed $TiO_2$ (%)	$C_{t, i, fitted}^*$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{g\ sand}\right)$
5	0.85	6.3	0.0009	17	—
10	1.49	5.6	0.0015	30	—
20	0.43	6.7	0.0004	9	—
30	0.85	6.3	0.0009	17	—
60	1.70	5.4	0.0017	34	—
120	2.34	4.8	0.0023	47	—
180	4.69	2.4	0.0047	94	—

Πίνακας Β'.9: Πειραματικά αποτελέσματα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  CBS,  $pH=10.0$ ,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , static conditions &  $C_{0,exp}=4.0$  mg  $TiO_2/L$  CBS

Time (min)	$C_{TiO_2}$ in sand, i $\left(\frac{mg\ TiO_2}{L\ CBS}\right)$	$C_{eq, TiO_2, i}$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{L\ CBS}\right)$	$C_{t, i}^*$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{g\ sand}\right)$	Percent of adsorbed $TiO_2$ (%)	$C_{t, i, fitted}^*$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{g\ sand}\right)$
5	0.17	3.9	0.0002	4	—
10	0.26	3.8	0.0003	6	—
20	0.26	3.8	0.0003	6	—
30	0.09	3.9	0.0001	2	—
60	0.09	3.9	0.0001	2	—
120	0.09	3.9	0.0001	2	—
180	0.26	3.8	0.0003	6	—

Πίνακας Β'.10: Πειραματικά αποτελέσματα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg  $TiO_2/L$  CBS,  $pH=10.0$ ,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=25^\circ C$ , dynamic conditions &  $C_{0,exp}=3.4$  mg  $TiO_2/L$  CBS

Time (min)	$C_{TiO_2}$ in sand, i $\left(\frac{mg\ TiO_2}{L\ CBS}\right)$	$C_{eq, TiO_2, i}$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{L\ CBS}\right)$	$C_{t, i}^*$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{g\ sand}\right)$	Percent of adsorbed $TiO_2$ (%)	$C_{t, i, fitted}^*$ $\left(\frac{mg\ TiO_2}{g\ sand}\right)$
5	0.61	2.9	0.0006	18	—
10	0.17	3.3	0.0002	5	—
20	0.44	3.1	0.0004	13	—
30	1.04	2.5	0.0010	31	—
60	0.09	3.4	0.0001	3	—
120	0.00	4.6	0.0000	0	—
180	0.00	5.5	0.0000	0	—

Πίνακας Β'.11: Πειραματικά αποτελέσματα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg TiO<sub>2</sub>/L PBS, pH=7.0,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=8^\circ\text{C}$ , static conditions &  $C_{0,exp}=3.7$  mg TiO<sub>2</sub>/L PBS

Time (min)	$C_{\text{TiO}_2}$ in sand, i $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L PBS}}\right)$	$C_{eq, \text{TiO}_2, i}$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L PBS}}\right)$	$C_{t, i}^*$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$	Percent of adsorbed TiO <sub>2</sub> (%)	$C_{t, i, \text{fitted}}^*$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$
5	0.19	3.5	0.0002	5	—
10	0.00	3.7	0.0000	0	—
20	0.00	3.7	0.0000	0	—
30	0.00	3.7	0.0000	0	—
60	0.10	3.6	0.0001	3	—
120	0.19	3.5	0.0002	5	—
180	0.10	3.6	0.0001	3	—

Πίνακας Β'.12: Πειραματικά αποτελέσματα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg TiO<sub>2</sub>/L PBS, pH=7.0,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=8^\circ\text{C}$ , dynamic conditions &  $C_{0,exp}=5.8$  mg TiO<sub>2</sub>/L PBS

Time (min)	$C_{\text{TiO}_2}$ in sand, i $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L PBS}}\right)$	$C_{eq, \text{TiO}_2, i}$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L PBS}}\right)$	$C_{t, i}^*$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$	Percent of adsorbed TiO <sub>2</sub> (%)	$C_{t, i, \text{fitted}}^*$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$
5	1.72	4.1	0.0017	34	—
10	1.24	4.5	0.0012	25	—
20	0.76	5.0	0.0008	15	—
30	1.15	4.6	0.0011	23	—
60	0.95	4.8	0.0010	19	—
120	0.76	5.0	0.0008	15	—
180	0.29	5.5	0.0003	6	—

Πίνακας Β'.13: Πειραματικά αποτελέσματα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg TiO<sub>2</sub>/L PBS, pH=7.0,  $I_s=2.0$  mM,  $T_{exp}=13^\circ\text{C}$ , static conditions &  $C_{0,exp}=4.2$  mg TiO<sub>2</sub>/L PBS

Time (min)	$C_{\text{TiO}_2}$ in sand, i $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L PBS}}\right)$	$C_{eq, \text{TiO}_2, i}$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L PBS}}\right)$	$C_{t, i}^*$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$	Percent of adsorbed TiO <sub>2</sub> (%)	$C_{t, i, \text{fitted}}^*$ $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$
5	0.48	3.7	0.0005	11	—
10	0.48	3.7	0.0005	11	—
20	0.38	3.8	0.0004	9	—
30	0.76	3.4	0.0008	18	—
60	0.67	3.5	0.0007	16	—
120	0.48	3.7	0.0005	11	—
180	0.67	3.5	0.0007	16	—

Πίνακας Β'.14: Πειραματικά αποτελέσματα για  $C_{0,theor}=5.0$  mg TiO<sub>2</sub>/L PBS, pH=7.0, I<sub>s</sub>=2.0 mM, T<sub>exp</sub>=13°C, dynamic conditions & C<sub>0,exp</sub>=6.6 mg TiO<sub>2</sub>/L PBS

Time (min)	C <sub>TiO<sub>2</sub></sub> in sand, i $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L PBS}}\right)$	C <sub>eq, TiO<sub>2</sub></sub> , i $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L PBS}}\right)$	C <sub>t, i</sub> <sup>*</sup> $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$	Percent of adsorbed TiO <sub>2</sub> (%)	C <sub>t, i, fitted</sub> <sup>*</sup> $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$
5	2.96	3.7	0.0030	59	—
10	2.58	4.1	0.0026	52	—
20	2.48	4.2	0.0025	50	—
30	1.62	5.0	0.0016	32	—
60	1.34	5.3	0.0013	27	—
120	1.15	5.5	0.0011	23	—
180	1.43	5.2	0.0014	29	—

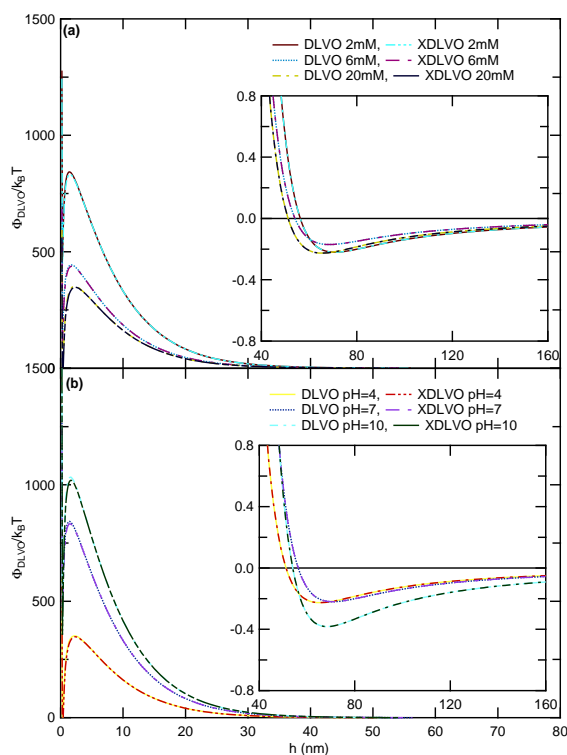
Πίνακας Β'.15: Πειραματικά αποτελέσματα για C<sub>0,theor</sub>=20.0 mg TiO<sub>2</sub>/L PBS, pH=7.0, I<sub>s</sub>=8.0 mM, T<sub>exp</sub>=25°C, dynamic conditions & C<sub>0,exp</sub>=17.4 mg TiO<sub>2</sub>/L PBS

Time (min)	C <sub>TiO<sub>2</sub></sub> in sand, i $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L PBS}}\right)$	C <sub>eq, TiO<sub>2</sub></sub> , i $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{L PBS}}\right)$	C <sub>t, i</sub> <sup>*</sup> $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$	Percent of adsorbed TiO <sub>2</sub> (%)	C <sub>t, i, fitted</sub> <sup>*</sup> $\left(\frac{\text{mg TiO}_2}{\text{g sand}}\right)$
5	0.00	18.0	0.0000	0	—
10	0.00	18.0	0.0000	0	—
20	0.00	18.0	0.0000	0	—
30	0.00	18.0	0.0000	0	—
60	0.00	18.7	0.0000	0	—
120	0.00	20.0	0.0000	0	—
180	0.00	20.8	0.0000	0	—
240	0.00	21.4	0.0000	0	—

## Παράρτημα Γ'

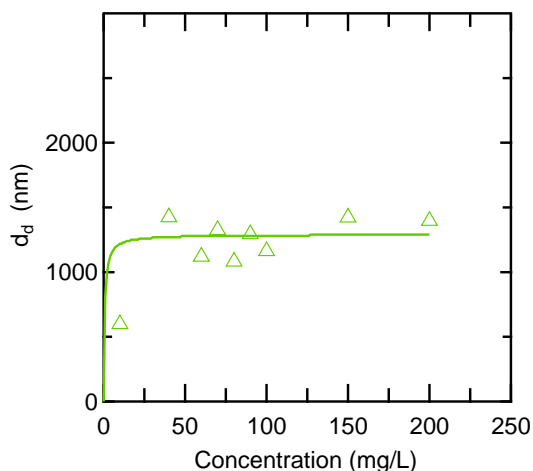
### Γραφήματα

#### Γ'.1 Γραφήματα ενεργειακών προφίλ αλληλεπίδρασης DLVO & X-DLVO



Σχήμα Γ'.1: Προβλεπόμενα DLVO και X-DLVO προφίλ ενεργειών αλληλεπίδρασης,  $\Phi_{DLVO}$  και  $\Phi_{XDLVO}$  αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας τις προσεγγίσεις για την περίπτωση αλληλεπίδρασης σφαιρας-επιφάνειας, για τα νανοσωματίδια του  $TiO_2$  και τα σωματίδια της άμμου αντίστοιχα, συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού  $h$ , (a) για τις εξετασθείσες τιμές  $I_s$  και (b) για τις εξετασθείσες τιμές pH. Κάθε ένθετο σχήμα υπογραμμίζει τα αντίστοιχα δευτεροταγή ελάχιστα ενέργειας.

## Γ'.2 Γράφημα κολλοειδών άμμου



Σχήμα Γ'.2: Πειραματικά δεδομένα διαμέτρου των κολλοειδών της άμμου συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης αιωρήματος κολλοειδών της άμμου. Το γράφημα κατασκευάστηκε για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης αρχικής συγκέντρωσης κολλοειδών της άμμου προκειμένου να κατασκευαστούν τα αντίστοιχα αιωρήματα και να πραγματοποιηθεί ο υπολογισμός των DLVO και X-DLVO προφίλ ενεργειών αλληλεπίδρασης,  $\Phi_{DLVO}$  και  $\Phi_{XDLVO}$  αντίστοιχα, κατά την προσρόφηση των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  στη χαλαζιακή άμμο. Τα πειραματικά δεδομένα του γραφήματος προέκυψαν από πείραμα σε  $T_{exp}=25^\circ C$  και  $pH=7$  για  $I_s=2$  mM. Η συνεχής γραμμή (solid line) αποδίδει την προσαρμογή (fitting) που πραγματοποιήθηκε με μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης (pseudo-second order) με παραμέτρους προσαρμογής (fitting parameters)  $k_{p_2}=1.278E-03$   $1/(nm \cdot mg/L)$  και  $d_{p_{eq}}=1291.16$  nm. Τα 95% διαστήματα εμπιστοσύνης (confidence intervals) είναι  $[-1.963E-02, 2.219E-02]$  και  $[814.775, 1767.55]$  για τις παραμέτρους προσαρμογής  $k_{p_2}$  και  $d_{p_{eq}}$ , αντίστοιχα.

## Παράρτημα Δ΄

# Εργαστηριακά Πρωτόκολλα

### Δ΄.1 Κοσκίνιση της άμμου

Η διαδικασία της κοσκίνισης της άμμου πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας τα βήματα που περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια.

1. Στον πάγκο του εργαστηρίου τοποθετούνται στη σειρά τα δοχεία συλλογής των κοκκομετρικών κλασμάτων και μπροστά από αυτά τοποθετούνται επίσης βαθιά μπολ συλλογής των κοκκομετρικών κλασμάτων.
2. Το ταψί με την χαλαζιακή άμμο το οποίο φυλάχθηκε στον κλίβανο για ξήρανση την προηγούμενη μέρα αφαιρείται και τοποθετείται στον πάγκο του εργαστηρίου.
3. Με την βοήθεια του εργαστηριακού προσωπικού συλλέγονται τα κόσκινα που θα χρειαστούν για την κοσκίνιση από τα ράφια στα οποία φυλάσσονται.
4. Τα κόσκινα τοποθετούνται και εφαρμόζονται το ένα πάνω στο άλλο με αυξανόμενο μέγεθος ανοίγματος βροχίδων από τη βάση προς την κορυφή. Στο κατώτερο μέρος της στήλης που δημιουργείται τοποθετείται ως βάση, κόσκινο χωρίς βροχίδες, για τη συλλογή του κλάσματος που δύνανται να διέλθει από το τελευταίο κόσκινο (No 70/100).
5. Με τη χρήση μικρού πλαστικού φτυαριού παραλαμβάνεται από το ταψί με την άμμο ποσότητα άμμου περίπου ίση με το γέμισμα μιας φτυαριάς και διοχετεύεται στο ανώτατο κόσκινο της στήλης κοσκίνων.
6. Στο πρώτο κόσκινο, από την κορυφή της στήλης κοσκίνων που έχει δημιουργηθεί, τοποθετείται το καπάκι της διάταξης.
7. Η στήλη κοσκίνων κλειστή με το καπάκι τοποθετείται επάνω στην τράπεζα ανάδευσης και ασφαλίζεται στη βάση της με ειδικούς για αυτό το σκοπό βιδωτούς σφικτήρες.

8. Η τράπεζα κοσκίνισης τίθεται σε λειτουργία με τη χρήση κουμπιού που βρίσκεται στη βάση της.  
Σημείωση: Η διαδικασία της κοσκίνισης διαρκεί για χρόνο που ρυθμίζεται εμπειρικά ανάλογα με την απόδοση του επιλεχθέντος χρόνου και του προς κοσκίνιση υλικού. Η ρύθμιση του χρόνου κοσκίνισης γίνεται με τη χρήση κουμπιών που βρίσκονται στη βάση της.
9. Με τη λήξη της λειτουργίας της τράπεζας κοσκίνισης η στήλη των κοσκίνων παραλαμβάνεται από την τράπεζα κοσκίνισης και μεταφέρεται στον πάγκο του εργαστηρίου δίπλα από τα δοχεία και τα μπολ συλλογής των κοκκομετρικών κλασμάτων.
10. Ξεκινώντας από το κόσκινο που βρίσκεται πρώτο στην κορυφή της στήλης των κοσκίνων, το κοσκίνισμα που έχει συλλεχθεί στο κάθε κόσκινο αδειάζεται στο μπολ συλλογής κοκκομετρικού κλάσματος που αναλογεί.  
Σημείωση: Το κοσκίνισμα που συλλέγεται στη βάση της στήλης κοσκίνων, δηλαδή στο κόσκινο που δεν έχει βροχίδες, φυλάσσεται χωριστά ή απορρίπτεται αν η ποσότητά του είναι πολύ μικρή και δεν προσφέρεται για πειραματική χρήση.
11. Τα πώματα από τα δοχεία συλλογής κοκκομετρικών κλασμάτων αφαιρούνται και με τη βοήθεια πλαστικού χωνιού, που εφαρμόζεται στο πώμα κάθε δοχείου συλλογής, το εκάστοτε κοκκομετρικό κλάσμα διοχετεύεται από το μπολ συλλογής στο αντίστοιχο δοχείο συλλογής που βρίσκεται μπροστά του.
12. Τα πώματα από τα δοχεία συλλογής κοκκομετρικών κλασμάτων ασφαλιζονται.
13. Τα βήματα 5-12 επαναλαμβάνονται μέχρι να συλλεχθεί η επιθυμητή ποσότητα κάποιου ή κάποιων κοκκομετρικών κλασμάτων.
14. Τέλος, τα κόσκινα πλένονται με νερό, τρίβοντάς τα με σφουγγάρι όσο το νερό τρέχει κάτω από τη βρύση, προκειμένου τα υπολείμματα άμμου να απομακρυνθούν και το κόσκινο να διατηρηθεί σε λειτουργική κατάσταση. Τα κόσκινα αφήνονται να στεγνώσουν στην επίτοιχη στραγγιστική διάταξη του εργαστηρίου.

## Δ'.2 Καθαρισμός της άμμου

Η διαδικασία του καθαρισμού της άμμου πραγματοποιήθηκε ακολουθώντας τα βήματα που περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια.

1. Έχοντας αδειάσει το υπερκείμενο υγρό από τα vials του πειράματός μας, είτε στην σκουρόχρωμη γυάλινη φιάλη που γράφει «WASTE» αν πρόκειται για την ομάδα των vials που περιέχει το αιώρημά μας μαζί με την άμμο, είτε στο νεροχύτη του εργαστηρίου αν πρόκειται για την ομάδα των vials που περιέχει το τυφλό μας διάλυμα (π.χ. το PBS-Phosphate Buffer Solution) μαζί με

την άμμο, γεμίζουμε τα vials με το ελάχιστο δυνατό νερό βρύσης προκειμένου να απομακρύνουμε από τα vials την άμμο στο σύνολό της, διοχετεύοντας το νερό πλύσης και την άμμο σε μια κωνική φιάλη. Αν η συνολική ποσότητα άμμου που έχουμε τοποθετήσει στα vials για το πείραμά μας είναι περίπου  $\approx 300$  gr, επιλέγουμε 2 L κωνική φιάλη. Διαφορετικά, αν η άμμος που θέλουμε να πλύνουμε είναι π.χ. 150 gr επιλέγουμε 1 L κωνική φιάλη.

2. Προαιρετικά, πριν προσθέσουμε το οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) για τον καθαρισμό της άμμου, μπορούμε να κάνουμε μια πλύση της άμμου με νερό βρύσης ή με απιονισμένο νερό ( $\text{dH}_2\text{O}$ ). Έχοντας συγκεντρώσει λοιπόν την άμμο μας στην 2 L κωνική φιάλη, μαζί με το νερό που αναπόφευκτα έχει μαζευτεί από το ξέπλυμα των vials (το νερό αυτό μπορούμε να το αδειάσουμε στο νεροχύτη και να πλύνουμε την άμμο με απιονισμένο νερό αποκλειστικά), προσθέτουμε νερό βρύσης ή απιονισμένο νερό μέχρι περίπου τα 1100 mL. Αν η ποσότητα της άμμου μας είναι τέτοια ( $\approx 150$  gr) που χρησιμοποιούμε 1 L κωνική φιάλη, συμπληρώνουμε νερό βρύσης ή απιονισμένο μέχρι περίπου τα 500-550 mL. Προσοχή: Γενικά η αναλογία άμμου-απιονισμένου νερού είναι περίπου 300 gr sand σε 800 mL  $\text{dH}_2\text{O}$  ή 150 gr sand σε 400 mL  $\text{dH}_2\text{O}$ . Στη συνέχεια κόβουμε λίγο αλουμινόχαρτο και καλύπτουμε το στόμιο της κωνικής φιάλης, την ακουμπάμε στην τράπεζα ανάδευσης-orbital shaker (την οποία έχουμε προηγουμένως σταματήσει πατώντας το πλήκτρο STOP), ρυθμίζουμε τον ρυθμό ανάδευσης στα 140-150 rpm (πατώντας αρχικά το πλήκτρο SELECT και αυξάνοντας ή ελαττώνοντας τα rpm με τα πλήκτρα-βέλη) και πατάμε το πλήκτρο RUN. Η χρονική διάρκεια της πλύσης αυτής είναι ελαστική, μπορεί να είναι 1 ώρα, λιγότερο ή και περισσότερο.

Γενικά, η τοποθέτηση της κωνικής φιάλης στην τράπεζα ανάδευσης πρέπει να είναι τέτοια ώστε να εξασφαλίζεται η ισορροπία της κωνικής φιάλης κατά την ανάδευση. Έτσι, αν έχουμε μόνο 1 κωνική φιάλη στην τράπεζα ανάδευσης την τοποθετούμε στο κέντρο της τράπεζας, διαφορετικά αν υπάρχουν και άλλες κωνικές φιάλες στην τράπεζα, τοποθετούμε την κωνική μας φιάλη με τρόπο συμμετρικό και που να μην ακουμπάει τις γειτονικές της. Δυνητικά μπορούμε, αφού ξεκινήσουμε την λειτουργία της τράπεζας, να αναμένουμε λίγα δευτερόλεπτα και να παρατηρήσουμε πως η ανάδευση των κωνικών πραγματοποιείται με ομαλότητα χωρίς να συγκρούονται μεταξύ τους ή να «παίζουν».

Ακόμη, φροντίζουμε πάντα οι πάτοι των κωνικών φιαλών να είναι καλά σκουπισμένοι για την αποφυγή ολίσθησής τους από την τράπεζα.

3. Η προσθήκη του νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ ) συγκέντρωσης 0.1 περιεκτικότητας 70 % v/v (το οποίο φυλάσσεται στην ειδική ντουλάπα αποθήκευσης ισχυρών οξέων και βάσεων που διαθέτει απαγωγό) στην 1 L ή στη 2 L κωνική φιάλη που έχει διοχετευθεί η ακάθαρτη άμμος και μετέπειτα η πλύση της άμμου με ανάδευση της κωνικής φιάλης στην τράπεζα ανάδευσης, πραγματοποιείται για τον καθαρισμό της επιφάνειας των κόκκων της άμμου από επιφανειακές ακαθαρσίες (surface impurities). Η χρονική διάρκεια της πλύσης αυτής της άμμου διαρκεί αυστηρά 3 ώρες μετά την



προσθήκη του νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ ) και την τοποθέτηση της κωνικής φιάλης στην τράπεζα ανάδευσης. Το μπουκάλι νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ ) περιεκτικότητας 65 % v/v παραλαμβάνεται από την ειδική ντουλάπα αποθήκευσης ισχυρών οξέων και βάσεων φορώντας εργαστηριακή ρόμπα και γάντια και τοποθετείται στον απαγωγό του εργαστηρίου. Στη συνέχεια ανοίγουμε τον απαγωγό με κατάλληλη χρήση των κουμπιών που φέρει και ρυθμίζουμε το ύψος του προστατευτικού τζαμιού, έτσι ώστε να μπορούμε να πραγματοποιήσουμε την λήψη της απαιτούμενης ποσότητας υγρού νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ ) με ασφάλεια (ενδεικτικά το ύψος του προστατευτικού τζαμιού μπορεί να ρυθμιστεί σε ύψος λίγο μεγαλύτερο από το ύψος του αγκώνα του πειραματιζόμενου). Έπειτα τοποθετούμε και την κωνική φιάλη με την άμμο μας στον απαγωγό, δίπλα στο μπουκάλι νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ ), αφού έχουμε αδειάσει προηγουμένως το νερό πλύσης στο νεροχύτη του εργαστηρίου και έχουμε προσθέσει νέα 800 mL  $\text{dH}_2\text{O}$  ή 400 mL  $\text{dH}_2\text{O}$ , για 300 gr sand και 150 gr sand αντίστοιχα.

Έτσι, αφού πάρουμε ένα ογκομετρικό σιφώνι των 10 mL και ένα πουάρ από τα συρτάρια που φυλάσσονται, λαμβάνουμε με ιδιαίτερη προσοχή 5.2 mL  $\text{HNO}_3$  ή 2.6 mL  $\text{HNO}_3$ , για 300 gr sand και 150 gr sand αντίστοιχα, και διαθέτουμε την ποσότητα νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ ) στην κωνική φιάλη που περιέχει την άμμο μας με το απιονισμένο νερό με προσοχή ώστε να μην χυθεί εξωτερικά της φιάλης ποσότητα  $\text{HNO}_3$ . Σημείωση: Ακόμα και μερικές σταγόνες  $\text{HNO}_3$  εξωτερικά της φιάλης μπορεί να αποβούν επικίνδυνες αν έρθουν σε επαφή με τα χέρια μας (είτε φοράμε γάντια είτε όχι), γιατί το μπουκάλι  $\text{HNO}_3$  περιέχει ιδιαίτερα πυκνό  $\text{HNO}_3$ . Σε περίπτωση που παρατηρήσουμε σταγόνες «άγνωστης προέλευσης» εξωτερικά της κωνικής φιάλης μετά την προσθήκη του οξέος, παίρνουμε ικανή ποσότητα χαρτιού κουζίνας και σκουπίζουμε τοπικά. Απορρίπτουμε το χαρτί στον κάδο απορριμμάτων και συνεχίζουμε τη διαδικασία καθαρισμού.

Στη συνέχεια το ογκομετρικό σιφώνι οδηγείται με προσοχή στον νεροχύτη και ξεπλένεται με άφθονο νερό βρύσης, όπου και αφήνεται για να πλυθεί με απιονισμένο νερό αργότερα. Εν συνεχεία σημειώνουμε με μαρκαδοράκι το γράμμα A και δίπλα του το σύμβολο ✓ στο λευκό πλαίσιο που φέρει η κωνική φιάλη για σημειώσεις, υποδηλώνοντας πως έχει γίνει η προσθήκη του οξέος για τον καθαρισμό της άμμου. Κόβουμε λίγο αλουμινόχαρτο και καλύπτουμε το στόμιο της κωνικής φιάλης, την ακουμπάμε στην τράπεζα ανάδευσης-orbital shaker και πατάμε το πλήκτρο RUN. Η χρονική διάρκεια της πλύσης αυτής είναι αυστηρή και είναι 3 ώρες.

4. Αφού παρέλθει το χρονικό διάστημα των 3 ωρών, σταματάμε τη λειτουργία της τράπεζας ανάδευσης όπως περιγράφηκε παραπάνω και απορρίπτουμε το νερό πλύσης στο νεροχύτη του εργαστηρίου. Συμπληρώνουμε με νέα 800 mL  $\text{dH}_2\text{O}$  ή 400 mL  $\text{dH}_2\text{O}$ , για 300 gr sand και 150 gr sand αντίστοιχα και σημειώνουμε με μαρκαδοράκι το σύμβολο I στο λευκό πλαίσιο που φέρει η κωνική φιάλη για σημειώσεις, υποδηλώνοντας πως έχει γίνει ένα (1) πλύσιμο με απιονισμένο νερό ( $\text{DI H}_2\text{O}$ ) μετά την προσθήκη του οξέος. Στη συνέχεια καλύπτουμε το στόμιο της κωνικής φιάλης,

την ακουμπάμε στην τράπεζα ανάδευσης-orbital shaker και πατάμε το πλήκτρο RUN. Η χρονική διάρκεια της πλύσης αυτής είναι ελαστική, μπορεί να είναι 1 ώρα, λιγότερο ή και περισσότερο.

Σε κάθε περίπτωση συνίστανται τουλάχιστον τρεις (3) πλύσεις με απιονισμένο νερό (DI H<sub>2</sub>O) πριν την προσθήκη της βάσης (NaOH) για καλό καθαρισμό της άμμου.

5. Η προσθήκη του καυστικού νατρίου ή υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 0,1 M (το οποίο φυλάσσεται σε μορφή κουφέτων σε μπουκάλι στα ντουλάπια του εργαστηρίου) στην άμμο και η μετέπειτα πλύση της άμμου με ανάδευση της κωνικής φιάλης στην τράπεζα ανάδευσης, πραγματοποιείται για τον καθαρισμό της επιφάνειας των κόκκων της άμμου από επιφανειακές ακαθαρσίες (surface impurities). Η χρονική διάρκεια της πλύσης αυτής της άμμου διαρκεί αυστηρά 3 ώρες μετά την προσθήκη του καυστικού νατρίου (NaOH) και την τοποθέτηση της κωνικής φιάλης στην τράπεζα ανάδευσης.

Το μπουκάλι που περιέχει το καυστικό νάτριο (NaOH) παραλαμβάνεται από το ντουλάπι του εργαστηρίου φορώντας εργαστηριακή ρόμπα και γάντια και τοποθετείται πλησίον της ζυγαριάς ακριβείας του εργαστηρίου. Κατάλληλο μεταλλικό κουταλάκι και ένα (1) πιατάκι ζύγισης παραλαμβάνεται από το συρτάρι που φυλάσσονται. Το πιατάκι ζύγισης τοποθετείται στη ζυγαριά ακριβείας και αφού κλείσουμε το πορτάκι μηδενίζουμε με το πλήκτρο TARE. Αφού η ένδειξη σταθεροποιηθεί και δείχνει μηδέν (0), ανοίγουμε το μπουκάλι που περιέχει το NaOH και με το κουταλάκι παραλαμβάνουμε κουφέτα NaOH και τα τοποθετούμε στο πιατάκι ζύγισης μέχρι η ένδειξη να δείξει 3.2 gr NaOH ή 1.6 gr NaOH, για 300 gr sand και 150 gr sand αντίστοιχα. Με τη λήψη της κατάλληλης ποσότητας κουφέτων NaOH κλείνουμε το μπουκάλι και το τοποθετούμε στη θέση του μιας και τα κουφέτα NaOH έχουν την τάση να «ιδρώνουν». (Το NaOH είναι ουσία λευκή κρυσταλλική, πολύ υγροσκοπική και απορροφά διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα, γι' αυτό πρέπει να αποθηκεύεται σε δοχεία καλά κλεισμένα και αεροστεγή.) Παραλαμβάνουμε μια κωνική φιάλη ενός λίτρου (1 L) από το ντουλάπι που φυλάσσεται και με ογκομετρικό κύλινδρο των 500 mL συμπληρώνουμε με νέα 800 mL dH<sub>2</sub>O ή 400 mL dH<sub>2</sub>O, για 300 gr sand και 150 gr sand αντίστοιχα, και αδειάζουμε την ζυγείσθα ποσότητα NaOH εντός της κωνικής φιάλης. Ανακινούμε κυκλικά την κωνική φιάλη μέχρι την πλήρη διάλυση των κουφέτων NaOH. Με την πλήρη διάλυση του NaOH, διαθέτουμε με προσοχή το διάλυμα NaOH που μόλις παρασκευάσαμε, στην κωνική φιάλη με την άμμο μας, αφού έχουμε αδειάσει προηγουμένως το νερό πλύσης στο νεροχύτη του εργαστηρίου. Η διαδικασία αυτή ενδείκνυται να πραγματοποιείται πάνω από το νεροχύτη του εργαστηρίου.

Σημείωση: Το NaOH δεν είναι ιδιαίτερα καυστικό, ερεθιστικό ή διαβρωτικό για το δέρμα για τη συγκεκριμένη τιμή συγκέντρωσης που επιλέγεται για τον καθαρισμό της άμμου. Σε κάθε περίπτωση εργαστηριακή ρόμπα και ειδικά γάντια πρέπει να φοριούνται υποχρεωτικά εντός του εργαστηρίου για την διεξαγωγή οποιασδήποτε πειραματικής διαδικασίας.

Εν συνεχεία σημειώνουμε με μαρκαδοράκι το γράμμα Β και δίπλα του το σύμβολο ✓ στο λευκό πλαίσιο που φέρει η κωνική φιάλη για σημειώσεις, υποδηλώνοντας πως έχει γίνει η προσθήκη της βάσης για τον καθαρισμό της άμμου. Κόβουμε λίγο αλουμινόχαρτο και καλύπτουμε το στόμιο της κωνικής φιάλης, την ακουμπάμε στην τράπεζα ανάδευσης-orbital shaker και πατάμε το πλήκτρο RUN. Η χρονική διάρκεια της πλύσης αυτής είναι αυστηρή και είναι 3 ώρες.

6. Εφόσον πραγματοποιηθούν τουλάχιστον τέσσερις-πέντε (4-5) πλύσεις με απιονισμένο νερό (DI H<sub>2</sub>O), σταματάμε τη λειτουργία της τράπεζας ανάδευσης όπως περιγράφηκε παραπάνω και απορρίπτουμε το νερό πλύσης στο νεροχύτη του εργαστηρίου. Η άμμος διοχετεύεται σταδιακά με προσοχή και με τη χρήση υδροβολέα που περιέχει απιονισμένο νερό, σε ταψάκι (τα ταψάκια φυλάσσονται σε συρτάρι κάτω από τον κλίβανο ξήρανσης). Το ταψάκι τοποθετείται στον κλίβανο-φούρνο ξήρανσης και η θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 105°C αν πρόκειται για πειράματα βιοκολλοειδών, όπου και παραμένει για 24 h. Στα πειράματα με νανοσωματίδια εξ ολοκλήρου, κάτι τέτοιο δεν είναι απαραίτητο και συνήθως επιλέγουμε μια θερμοκρασία ξήρανσης ανάλογα με τις ανάγκες του εργαστηρίου (αν υπάρχουν μόνο γυαλικά στον κλίβανο η άμμος μπορεί να στεγνώσει μέσα σε 1 βράδυ στους 120°C, ενώ αν υπάρχουν πλαστικά ο κλίβανος δεν πρέπει να ξεπερνά τους 60°C).

## Δ'.3 UV-Visible Φασματοφωτόμετρο

### Δ'.3.1 Διαδικασία μέτρησης (Measuring procedure)

#### Δ'.3.1.1 Τρόπος λειτουργίας "Photometric Mode"

1. Το UV-Vis Spectrophotometer τίθεται σε λειτουργία πατώντας το πλήκτρο O/I, το οποίο είναι τοποθετημένο στην οπίσθια πλευρά του.
2. Το UV-Vis Spectrophotometer δεν χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση μετρήσεων για τουλάχιστον 30 λεπτά προκειμένου να σταθεροποιηθεί η ισχύς της παραγόμενης ακτινοβολίας, ώστε να εξασφαλισθούν σταθερές οπτικές μετρήσεις.
3. Από το αριθμητικό πληκτρολόγιο του UV-Vis Spectrophotometer πατείται το πλήκτρο 1.
4. Το δείγμα με το background solution διοχετεύεται στην ειδική για οπτικές μετρήσεις χαλαζιακή κυψελίδα με τη βοήθεια γυάλινης πιπέτας τύπου Pasteur, στο άνω άκρο της οποίας έχει εφαρμοστεί κατάλληλη μικρή αντλία πιπέτας (πουάρ), ειδική για γυάλινες πιπέτες τύπου Pasteur.
5. Η χαλαζιακή κυψελίδα εισάγεται στην ειδική υποδοχή για κυψελίδες εντός του UV-Vis Spectrophotometer.
6. Το πλήκτρο GO TO WL πατείται.

7. Η επιθυμητή τιμή του μήκους κύματος, για την οποία αναζητείται η τιμή της απορρόφησης του δείγματος, εισάγεται, π.χ. 400 nm.
8. Το πλήκτρο ENTER πατείται.
9. Το πλήκτρο AUTO ZERO πατείται και το UV-Vis Spectrophotometer μηδενίζεται σύμφωνα με το τυφλό μας διάλυμα/δείγμα (blank solution/sample).
10. Η χαλαζιακή κυψελίδα εξάγεται από το UV-Vis Spectrophotometer.
11. Το δείγμα με το background solution απορρίπτεται στον εργαστηριακό νεροχύτη.
12. Η χαλαζιακή κυψελίδα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό (DI water) ή υπερκάθαρο νερό (ultrapure ή milliQ water), ανάλογα με το είδος του νερού που έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του background solution.
13. Η χαλαζιακή κυψελίδα τινάζεται προσεκτικά προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια νερού και τα τοιχώματα, στα οποία προσπίπτει η ακτινοβολία που παράγεται από το UV-Vis Spectrophotometer, σκουπίζονται με χαρτί προσεκτικά.
14. Το προς οπτική ανάλυση δείγμα διοχετεύεται στην χαλαζιακή κυψελίδα με τη βοήθεια γυάλινης πιπέτας τύπου Pasteur, στο άνω άκρο της οποίας έχει εφαρμοστεί κατάλληλη μικρή αντλία πιπέτας (πουάρ), ειδική για γυάλινες πιπέτες τύπου Pasteur.
15. Η χαλαζιακή κυψελίδα εισάγεται στην ειδική υποδοχή για κυψελίδες εντός του UV-Vis Spectrophotometer.
16. Καταγράφεται η ζητούμενη τιμή της απορρόφησης, καθώς και η τιμή του μήκους κύματος, η οποία εισήχθει σε προηγούμενο βήμα, στην οποία αναφέρεται.
17. Η χαλαζιακή κυψελίδα εξάγεται από το UV-Vis Spectrophotometer.
18. Το μετρηθέν δείγμα απορρίπτεται στον εργαστηριακό νεροχύτη, εκτός αν η χημική του σύσταση δεν το επιτρέπει. Στην περίπτωση αυτή το δείγμα απορρίπτεται σε πλαστικό δοχείο, το οποίο ο πειραματιζόμενος έχει φροντίσει να μεταφέρει στον εργαστηριακό χώρο πριν την έναρξη λήψης πειραματικών μετρήσεων.
19. Το επόμενο προς ανάλυση δείγμα διοχετεύεται στην χαλαζιακή κυψελίδα με τη βοήθεια γυάλινης πιπέτας τύπου Pasteur.
20. Τα βήματα 14-18 επαναλαμβάνονται για κάθε δείγμα προς ανάλυση.
21. Οι οπτικές μετρήσεις απορρόφησης όλων των δειγμάτων ολοκληρώνονται.
22. Η χαλαζιακή κυψελίδα εξάγεται από το UV-Vis Spectrophotometer.

23. Η χαλαζιακή κυψελίδα ξεπλένεται επαρκώς με νερό βρύσης στον εργαστηριακό νεροχύτη.
24. Η χαλαζιακή κυψελίδα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό (DI water) στον εργαστηριακό νεροχύτη.
25. Η χαλαζιακή κυψελίδα τινάζεται προσεκτικά, προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια νερού, και τα τοιχώματα, στα οποία προσπίπτει η ακτινοβολία που παράγεται από το UV-Vis Spectrophotometer, σκουπίζονται με χαρτί γενικής χρήσης.
26. Η χαλαζιακή κυψελίδα φυλάσσεται στην ειδική θήκη φύλαξης ζεύγους κυψελίδων.
27. Το UV-Vis Spectrophotometer απενεργοποιείται πατώντας το πλήκτρο O/I, το οποίο είναι τοποθετημένο στην οπίσθια πλευρά του.

#### **Δ'.3.1.2 Τρόπος λειτουργίας "Spectrum Mode"**

1. Το UV-Vis Spectrophotometer τίθεται σε λειτουργία πατώντας το πλήκτρο O/I, το οποίο είναι τοποθετημένο στην οπίσθια πλευρά του.
2. Το UV-Vis Spectrophotometer δεν χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση μετρήσεων για τουλάχιστον 30 λεπτά προκειμένου να σταθεροποιηθεί η ισχύς της παραγόμενης ακτινοβολίας, ώστε να εξασφαλισθούν σταθερές οπτικές μετρήσεις.
3. Από το αριθμητικό πληκτρολόγιο του UV-Vis Spectrophotometer πατείται το πλήκτρο 2.
4. Το δείγμα με το background solution διοχετεύεται στην ειδική για οπτικές μετρήσεις χαλαζιακή κυψελίδα με τη βοήθεια γυάλινης πιπέτας τύπου Pasteur, στο άνω άκρο της οποίας έχει εφαρμοστεί κατάλληλη μικρή αντλία πιπέτας (πουάρ), ειδική για γυάλινες πιπέτες τύπου Pasteur.
5. Η χαλαζιακή κυψελίδα εισάγεται στην ειδική υποδοχή για κυψελίδες εντός του UV-Vis Spectrophotometer.
6. Το πλήκτρο F1 <BaseCorr> πατείται και η διαδικασία κατασκευής της Baseline ξεκινά.
7. Με τη λήξη της κατασκευής της Baseline, η χαλαζιακή κυψελίδα αφαιρείται από το UV-Vis Spectrophotometer και το δείγμα με το background solution απορρίπτεται στον εργαστηριακό νεροχύτη.
8. Η χαλαζιακή κυψελίδα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό (DI water) ή υπερκάθαρο νερό (υλτραπυρε ή milliQ water), ανάλογα με το είδος του νερού που έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του background solution.
9. Η χαλαζιακή κυψελίδα τινάζεται προσεκτικά προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια νερού και τα τοιχώματα, στα οποία προσπίπτει η ακτινοβολία που παράγεται από το UV-Vis Spectrophotometer, σκουπίζονται με χαρτί προσεκτικά.

10. Το προς οπτική ανάλυση δείγμα διοχετεύεται στην χαλαζιακή κυψελίδα με τη βοήθεια γυάλινης πιπέτας τύπου Pasteur, στο άνω άκρο της οποίας έχει εφαρμοστεί κατάλληλη μικρή αντλία πιπέτας (πουάρ), ειδική για γυάλινες πιπέτες τύπου Pasteur.
11. Η χαλαζιακή κυψελίδα εισάγεται στην ειδική υποδοχή για κυψελίδες εντός του UV-Vis Spectrophotometer.
12. Το πλήκτρο START/STOP πατείται.
13. Μόλις ολοκληρωθεί το scan του δείγματος, το πλήκτρο F2 <Peaks> πατείται.
14. Πραγματοποιείται καταγραφή των τιμών απορρόφησης, καθώς και των τιμών του μήκους κύματος, στις οποίες αναφέρονται.
15. Το πλήκτρο RETURN πατείται.
16. Η χαλαζιακή κυψελίδα εξάγεται από το UV-Vis Spectrophotometer.
17. Το πλήκτρο GO TO WL πατείται.
18. Η επιθυμητή τιμή του μήκους κύματος, για την οποία αναζητείται η τιμή της απορρόφησης του δείγματος, εισάγεται, π.χ. 400 nm, 625 nm κλπ.
19. Το πλήκτρο ENTER πατείται.
20. Καταγράφεται η ζητούμενη τιμή της απορρόφησης, καθώς και η τιμή του μήκους κύματος, η οποία εισείχθει στο προηγούμενο βήμα, στην οποία αναφέρεται.
21. Το πλήκτρο RETURN πατείται.
22. Το μετρηθέν δείγμα απορρίπτεται στον εργαστηριακό νεροχύτη, εκτός αν η χημική του σύσταση δεν το επιτρέπει. Στην περίπτωση αυτή το δείγμα απορρίπτεται σε πλαστικό δοχείο, το οποίο ο πειραματιζόμενος έχει φροντίσει να μεταφέρει στον εργαστηριακό χώρο πριν την έναρξη λήψης πειραματικών μετρήσεων.
23. Το επόμενο προς ανάλυση δείγμα διοχετεύεται στην χαλαζιακή κιουβέτα με τη βοήθεια γυάλινης πιπέτας τύπου Pasteur.
24. Τα βήματα 10-22 επαναλαμβάνονται για κάθε δείγμα προς ανάλυση.
25. Οι οπτικές μετρήσεις απορρόφησης όλων των δειγμάτων ολοκληρώνονται.
26. Η χαλαζιακή κυψελίδα εξάγεται από το UV-Vis Spectrophotometer.
27. Η χαλαζιακή κυψελίδα ξεπλένεται επαρκώς με νερό βρύσης στον εργαστηριακό νεροχύτη.
28. Η χαλαζιακή κυψελίδα ξεπλένεται με απιονισμένο νερό (DI water) στον εργαστηριακό νεροχύτη.

29. Η χαλαζιακή κυψελίδα τινάζεται προσεκτικά, προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια νερού, και τα τοιχώματα, στα οποία προσπίπτει η ακτινοβολία που παράγεται από το UV-Vis Spectrophotometer, σκουπίζονται με χαρτί γενικής χρήσης.
30. Η χαλαζιακή κυψελίδα φυλάσσεται στην ειδική θήκη φύλαξης ζεύγους κυψελίδων.
31. Το UV-Vis Spectrophotometer απενεργοποιείται πατώντας το πλήκτρο O/I, το οποίο είναι τοποθετημένο στην οπίσθια πλευρά του.