



**Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος**

**ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΜΕ
ΜΟΝΤΜΟΡΙΑΛΛΟΝΙΤΗ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Αρνογιαννάκη Αλέξανδρου

Χανιά, Ιούνιος, 2020

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



**Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος
Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος**

**ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΜΕ
ΜΟΝΤΜΟΡΙΑΛΛΟΝΙΤΗ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Αρνογιαννάκη Αλέξανδρου

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ :

Καθηγητής Χρυσικόπουλος Κωνσταντίνος (Επιβλέπων)

Καθηγητής Καρατζάς Γεώργιος

Καθηγητής Τσάνης Ιωάννης

Περίληψη

Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου ($n\text{TiO}_2$) χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικά και καταναλωτικά προϊόντα. Ο ακριβής εντοπισμός και χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων αυτών τυγχάνει μείζονος σημασίας για την κατανόηση των ειδικών ιδιοτήτων, της συμπεριφοράς, της τύχης και του πιθανού τοξικού κινδύνου, τον οποίο ελλοχεύουν για το περιβάλλον. Ήτοι, υφίσταται υψηλή πιθανότητα διάδοσης των $n\text{TiO}_2$, λόγω αυξανόμενης παραγωγής τους στους γεωλογικούς σχηματισμούς, οι οποίοι σε μεγάλο βαθμό αποτελούνται από ορυκτά και αργιλικά, όπως ο μοντμοριλλονίτης (MMT). Η παρούσα εργασία μελετά την αλληλεπίδραση των $n\text{TiO}_2$ με κολλοειδή MMT, σε κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου και πειράματα ροής σε στήλη.

Ειδικότερα, οι παράμετροι, οι οποίες εξετάστηκαν στο σύνολο των πειραμάτων, ήταν τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης, C, (50, 100, 200 mg/L) και τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος, Is, (1, 25, 50, 100 mM), ενώ οι τιμές του pH και της θερμοκρασίας διατηρήθηκαν σταθερές στο 7 και στους 25°C αντίστοιχα. Εν συνεχεία, τα πειράματα ροής πραγματοποιήθηκαν σε στήλη, πληρωμένη με χαλαζιακή άμμο, με σκοπό τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της μεταφοράς των $n\text{TiO}_2$ και των κολλοειδών MMT ξεχωριστά, αλλά και της συμμεταφοράς τους. Η άμμος επιστρατεύτηκε για την προσομοίωση του υπεδάφους, λόγω του ότι συναντάται στην πλειονότητα των εδαφικών σχηματισμών, ενώ πριν από κάθε πείραμα προηγήθηκαν μετρήσεις του ζ-δυναμικού και της υδροδυναμικής διαμέτρου, dp .

Ακολούθως, αφενός εκτελέστηκαν στατικά πειράματα διαλείποντος έργου, στα οποία μελετήθηκε η συμπεριφορά των $n\text{TiO}_2$ και των κολλοειδών MMT ξεχωριστά, υπό συνθήκες ηρεμίας σε πωματισμένους δοκιμαστικούς σωλήνες, καθώς και η κινητική της προσρόφησης των $n\text{TiO}_2$ πάνω στα κολλοειδή MMT, και αντίστροφα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, παρατηρήθηκε σημαντική προσρόφηση των $n\text{TiO}_2$ στα κολλοειδή MMT, εξάγεται δε και το συμπέρασμα ότι η μεταβολή της ιοντικής ισχύος επιτρέπει μεγαλύτερες τιμές προσρόφησης συγκριτικά με την μεταβολή της συγκέντρωσης.

Αφετέρου, υλοποιήθηκαν δυναμικά πειράματα διαλείποντος έργου, κατά τα οποία ερευνήθηκε η κινητική της προσρόφησης των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο και των κολλοειδών MMT στην άμμο. Παράλληλα, εξετάστηκε η κινητική της προσρόφησης των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο με προσθήκη κολλοειδών MMT, καθώς και η κινητική της προσρόφησης των κολλοειδών MMT στην άμμο με προσθήκη $n\text{TiO}_2$. Κατόπιν της διεξαγωγής του πειράματος, αξίζει να σημειωθεί ότι δεν είναι ξεκάθαρο αν κάποια από τις εξεταζόμενες παραμέτρους δύναται να βοηθήσει στην αύξηση της προσρόφησης. Τέλος, τα πειράματα ροής απέδειξαν ότι η παρουσία κολλοειδών MMT επιταχύνει τη μεταφορά των νανοσωματιδίων TiO_2 και μειώνει την ποσότητα των $n\text{TiO}_2$, η οποία κατακρατείται στην άμμο.

Abstract

Titanium dioxide nanoparticles ($n\text{TiO}_2$) are widely used in industrial and consumer products. The accurate detection, characterization of $n\text{TiO}_2$ is important for understanding the specific properties, behaviors, fate, and potential risk of $n\text{TiO}_2$ they pose to the environment. Specifically, it is highly possible that, due to its increasing production, it will end up in the subsoils, which are mainly composed by fossils and clays, one of which is montmorillonite (MMT). This particular thesis studies, the interaction between $n\text{TiO}_2$ and MMT colloids, in kinetic batch and packed column experiments

All experiments have examined the same parameters, three different values of concentration, C , (50, 100, 200 mg/L) and four different values of Ionic Strength, I_s , (1, 25, 50, 100mM), whereas the values of pH and temperature were stable at 7 and 25°C respectively. Subsequently, column packed experiments took place, for pointing out the characteristics of the transport of $n\text{TiO}_2$ and MMT colloids separately along with characteristics of their transport by advection. For the simulation of subsoil, quartz sand is used, since it is found on the majority of subsoil formations, while prior to each experiment, measurements of their ζ -potential and hydrodynamic diameter, d_p , were taking place.

Afterwards, on the one hand, static batch experiments were conducted, in which the interaction between $n\text{TiO}_2$ and MMT colloids was studied separately, under static conditions, as well as the adsorption kinetics of $n\text{TiO}_2$ onto MMT colloids and the inverse. In accordance with the results, great amounts of $n\text{TiO}_2$ are adsorbed onto MMT colloids, while at the same time the change of Ionic Strength enables for greater values of adsorption in contrast with the change of concentration.

On the other hand, dynamic batch experiments were conducted, in which the adsorption kinetic of $n\text{TiO}_2$ onto sand and MMT colloid onto sand, were studied. Furthermore, the adsorption kinetic of $n\text{TiO}_2$ onto sand with the presence of MMT colloids and the adsorption of MMT colloids onto sand with the presence of $n\text{TiO}_2$ were investigated. It is worth noting that, it is not clear whether any of the parameters were able to intensify the adsorption kinetics. To conclude, the column packed experiments proofed that the presence of MMT colloids increases the transportation of $n\text{TiO}_2$ and decreases the final quantity of $n\text{TiO}_2$ that is detained in quartz sand.

Πρόλογος και Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο “Αλληλεπίδραση νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου με μοντμοριλλονίτη”, πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος, της σχολής των Μηχανικών Περιβάλλοντος. Για την υλοποίηση της, καταβλήθηκε σημαντική προσπάθεια και πολλές ώρες στους εργαστηριακούς χώρους του Πολυτεχνείου Κρήτης. Θα ήθελα να ευχαριστήσω πραγματικά, τα παρακάτω πρόσωπα καθώς δίχως την συμβολή τους τα αποτελέσματα δεν θα ήταν επιθυμητά.

- ❖ Τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Χρυσικόπουλο Κωνσταντίνο, για τη καθοδήγηση και το χρόνο τον οποίο μου αφιέρωσε, όχι μόνο στο χρονικό διάστημα της πραγμάτωσης της διπλωματικής εργασίας αλλά και στα προηγούμενα εξάμηνα.
- ❖ Τους καθηγητές Τσάνη Ιωάννη και Καρατζά Γεώργιο, οι οποίοι με τιμούν με την παρουσία τους στη τριμελή επιτροπή.
- ❖ Τη διδακτορική ερευνήτρια και υπεύθυνη της διπλωματικής μου εργασίας, Θεοδοσία Φουντούλη, η οποία πάντα ήταν στο πλευρό μου.
- ❖ Το μεταδιδακτορικό ερευνητή και φίλο μου Κατζουράκη Βασίλειο, ο οποίος συνέβαλε στην επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων και στην ψυχολογική υποστήριξη την οποία μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.
- ❖ Την υπεύθυνη του εργαστηρίου Σαρίκα Ροίκα - Ευαγγελία, η οποία πάντα ήταν πρόθυμη να με βοηθήσει.
- ❖ Τους φίλους μου, Άγγελο και Νίκο

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	3
Abstract	4
Πρόλογος και Ευχαριστίες	5
Πίνακας Περιεχομένων	6
Κατάλογος Πινάκων	10
Κατάλογος Σχημάτων	14
Κατάλογος Εξισώσεων	17
Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή	18
Κεφάλαιο 2 Διοξειδίο Του Τιτανίου	19
2.1 Περίληψη	19
2.2 Δομικές και Κρυσταλλογραφικές Ιδιότητες	19
2.3 Μορφές διοξειδίου του τιτανίου	20
2.4 Εφαρμογές Στο Τομέα Της Βιομηχανίας.....	21
2.5 Μέθοδοι παραγωγής	21
2.6 Παρουσία & τύχη σε αέρα, έδαφος, νερό	22
2.7 Επίδραση στον άνθρωπο.....	22
Κεφαλαίο 3 Μοντμοριλλονίτης	24
3.1 Άργιλος.....	24
3.2 Δομή Μοντμοριλλονίτη	29
3.3 Χρήσεις.....	31
3.4 Περιβαλλοντικές Ανησυχίες.....	32
Κεφάλαιο 4 Κολλοειδή	33
4.1 Εισαγωγή	33
4.2 Κολλοειδή συστήματα	34
4.3 Κατηγορίες Κολλοειδών.....	36
4.4 Δυνάμεις μεταξύ κολλοειδών	37
4.5 Θεωρία DLVO.....	39
Κεφάλαιο 5 Ρόφηση	42
5.1 Εισαγωγή	42
5.1.1 Φυσική Προσρόφηση.....	44
5.1.2 Χημική Προσρόφηση	45
5.1.3 Εναλλαγή Ιόντων	45
5.2 Κινητική Προσρόφησης.....	46

5.3 Προσοφητικά Μοντέλα Αντίδρασης	48
5.3.1 Μοντέλο Ψευδό – Πρώτης Τάξης.....	48
5.3.2 Μοντέλο Ψευδό – Δεύτερης Τάξης	49
5.4 Προσοφητικά Μοντέλα Διάχυσης	51
5.5 Προσρόφηση Αιωρούμενων Σωματιδίων	52
Κεφάλαιο 6 Πειραματικό Μέρος.....	53
6. 1 Υλικά	53
6.1.1 Νανοςωματίδιο διοξειδίου του τιτανίου (TiO ₂)	53
6.1.2 Μοντοριλλονίτης (MMT)	53
6.1.3 Χαλαζιακή Άμμος.....	53
6.2 Μέθοδοι	54
6.2.1 Μέθοδος Παρασκευής Κολλοειδών Μοντοριλλονίτη	54
6.2.2 Μέθοδος Καθαρισμός Άμμου.....	55
6.2.3 Μέθοδοι Παρασκευής Αιωρημάτων	56
6.2.3.1 Προετοιμασία Αιωρημάτων νανοςωματιδίων TiO ₂ & κολλοειδών MMT ξεχωριστά.....	56
6.2.3.2 Προετοιμασία Μίγματος Αιωρήματος νανοςωματιδίων TiO ₂ και κολλοειδών MMT.....	57
6.2.3.3 Προετοιμασία Αιωρήματος νανοςωματιδίων TiO ₂ & MMT με άμμο.....	58
6.2.3.4 Προετοιμασία Πειράματος Στήλης	58
6.2.4 Μέθοδος εκτέλεσης πειραμάτων	59
6.2.4 1 Στατικά Πειράματα Διαλείποντος Έργου, Φάση I.....	59
6.2.4 2 Δυναμικά Πειράματα Διαλείποντος Έργου, Φάση II	60
6.2.4.3 Πρόσθετα Τυφλά Πειράματα.....	61
6.2.4.4 Πειράματα Στήλης.....	62
6.2.4.5 Μετρήσεις ζ-δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου	63
6.2.4 Καθαρισμός μετά το πέρας του εκάστοτε πειράματος	64
6.2.4.1 Άδειασμα Άμμου	64
6.2.4.2 Πλύσιμο εργαστηριακού εξοπλισμού	65
6.3 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων	65
6.3.1 Ανάλυση κινητικών πειραμάτων προσρόφησης Φάση I & II.....	65
6.3.2 Κατασκευή Καμπυλών Βαθμονόμησης.....	66
6.3.3 Πειράματα Στήλης	67
6.3.4 ColloidFit.....	68
6.3.5 IGOR – Pro	70
6.4 Εργαστηριακός Εξοπλισμός	71

6.4.1 Αναδευτήρας	71
6.4.2 Εργαστηριακή ζυγαριά	71
6.4.3 Εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας.....	72
6.4.4 Λεκάνη Υπερήχων.....	73
6.4.5 Φασματόμετρο UV-Visible	73
6.4.6 Περιστρεφόμενος αναδευτήρας.....	74
6.4.7 Εκκολαπτικός Φούρνος	75
6.4.8 Μηχάνημα ZetaSizer	76
6.4.9 Στήλη	76
6.4.10 Σύστημα Περισταλτικής Αντλίας Στήλης	77
Κεφάλαιο 7 Αποτελέσματα & Συζήτηση	78
7.1 Καμπύλες Βαθμονόμησης	78
7.2 Κινητικά Πειράματα Προσρόφησης.....	80
7.2.1. Στατικά Κινητικά Πειράματα Προσρόφησης	82
7.2.1.1 Προσρόφηση $n\text{TiO}_2$ σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης.....	82
7.2.1.2 Προσρόφηση $n\text{TiO}_2$ σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος.....	86
7.2.1.3 Προσρόφηση κολλοειδών MMT σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης	90
7.2.1.4 Προσρόφηση κολλοειδών MMT σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος	94
7.2.2 Δυναμικά Κινητικά Πειράματα Προσρόφησης	98
7.2.2.1 Προσρόφηση των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης	98
7.2.2.2 Προσρόφηση των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος.....	101
7.2.2.3 Προσρόφηση κολλοειδών MMT στην άμμο σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης.....	105
7.2.2.4 Προσρόφηση κολλοειδών MMT στην άμμο σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος.....	107
7.3 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα	111
7.4 Πειράματα Στήλης	114
Κεφάλαιο 8 Συμπεράσματα	117
8.1 Συμπεράσματα	117
8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	119
Βιβλιογραφία.....	120
Παράρτημα Α΄.....	125
Παράρτημα Β΄.....	129
Παράρτημα Γ΄.....	135

Παράρτημα Δ´	142
--------------------	-----

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1: Χρήσεις $n\text{TiO}_2$ σε βιομηχανικά και καταναλωτικά προϊόντα	21
Πίνακας 3.1: Οι μεγάλες ομάδες των αργλικών ορυκτών	25
Πίνακας 3.2: Οι μεγάλες ομάδες των αργλικών ορυκτών	26
Πίνακας 3.3: Ποσοστιαία σύσταση κλασμάτων διάφορων οξειδίων στο Μοντμοριλλονίτη	31
Πίνακας 4.1 : Τάξεις των διασπαρμένων κολλοειδών	37
Πίνακας 6. 1: Τιμές ζ-δυναμικού & Υδροδυναμικής διαμέτρου για $n\text{TiO}_2$	63
Πίνακας 6. 2: Τιμές ζ-δυναμικού & Υδροδυναμικής διαμέτρου για κολλοειδή MMT	64
Πίνακας 6. 3: Τιμές ζ-δυναμικού & Υδροδυναμικής διαμέτρου για αιώρημα $n\text{TiO}_2$ και κολλοειδών MMT	64
Πίνακας 6. 4: Τιμές ζ-δυναμικού & Υδροδυναμικής διαμέτρου για πειράματα ροής σε στήλη	64
Πίνακας 6. 5: Παράμετροι στήλης για κάθε πείραμα	68
Πίνακας 7. 1: Προσαρμοσμένοι παράμετροι για τα στατικά πειράματα	112
Πίνακας 7. 2: Προσαρμοσμένοι παράμετροι για τα δυναμικά πειράματα	113
Πίνακας 7. 3: Αποτελέσματα Στήλης	116
Πίνακας A' 1: Καμπύλες Βαθμονόμησης για TiO_2	125
Πίνακας A' 2: Καμπύλες Βαθμονόμησης για Μοντμοριλλονίτη	126
Πίνακας A' 3: Καμπύλες Βαθμονόμησης για πειράματα ανάμιξης	127
Πίνακας B' 1: Στατικό Πείραμα Φάσης I, C @ 100 mg/L.	129
Πίνακας B' 2: Στατικό Πείραμα Φάσης I, C @ 50 mg/L.	129
Πίνακας B' 3: Στατικό Πείραμα Φάσης I, C @ 200 mg/L.	130
Πίνακας B' 4: Στατικό Πείραμα Φάσης I, C @ 100 mg/L & Is @ 1mM	130

Πίνακας Β' 5: Στατικό Πείραμα Φάσης I, C @ 100 mg/L & Is @ 25 mM.....	131
Πίνακας Β' 6: Στατικό Πείραμα Φάσης I, C @ 100 mg/L & Is @ 50 mM.....	131
Πίνακας Β' 7: Στατικό Πείραμα Φάσης I, C @ 100 mg/L & Is @ 100 mM.....	132
Πίνακας Β' 8: Δυναμικό Πείραμα Φάσης II, C @ 100 mg/L.....	132
Πίνακας Β' 9: Δυναμικό Πείραμα Φάσης II, C @ 50 mg/L.....	132
Πίνακας Β' 10: Δυναμικό Πείραμα Φάσης II, C @ 200 mg/L.....	133
Πίνακας Β' 11: Δυναμικό Πείραμα Φάσης II, C @ 100 mg/L & Is @ 1 mM.....	133
Πίνακας Β' 12: Δυναμικό Πείραμα Φάσης II, C @ 100 mg/L & Is @ 25 mM.....	133
Πίνακας Β' 13: Δυναμικό Πείραμα Φάσης II, C @ 100 mg/L & Is @ 50 mM.....	134
Πίνακας Β' 14: Δυναμικό Πείραμα Φάσης II, C @ 100 mg/L & Is @ 100 mM.....	134
Πίνακας Γ' 1: Στήλη για nTiO ₂ με C ₀ @ 100 mg/L	135
Πίνακας Γ' 2: Πίνακας Εύρεσης Δειγματοληπτικών Χρόνων για nTiO ₂	136
Πίνακας Γ' 3: Στήλη για MMT με C ₀ @ 100 mg/L	137
Πίνακας Γ' 4: Πίνακας Εύρεσης Δειγματοληπτικών Χρόνων για MMT.....	138
Πίνακας Γ' 5: Στήλη για Mix με C ₀ @ 100 mg/L.....	139
Πίνακας Γ' 6: Στήλη για Mix με C ₀ @ 100 mg/L.....	140
Πίνακας Γ' 7: Πίνακας Εύρεσης Δειγματοληπτικών Χρόνων	141
Πίνακας Δ' 1: Φάση I, @ 100mg/L, Προσροφητής MMT με προσροφημένη ουσία nTiO ₂	142
Πίνακας Δ' 2: Φάση I, @ 100mg/L, Προσροφητής nTiO ₂ με προσροφημένη ουσία MMT	142
Πίνακας Δ' 3: Φάση I, @ 50mg/L, Προσροφητής MMT με προσροφημένη ουσία nTiO ₂	142
Πίνακας Δ' 4: Φάση I, @ 50mg/L, Προσροφητής nTiO ₂ με προσροφημένη ουσία MMT	143
Πίνακας Δ' 5: Φάση I, @ 200mg/L, Προσροφητής MMT με προσροφημένη ουσία nTiO ₂	143
Πίνακας Δ' 6: Φάση I, @ 200mg/L, Προσροφητής nTiO ₂ με προσροφημένη ουσία MMT	143

Πίνακας Δ' 7: Φάση I, @ 100mg/L & Is @ 1mM, Προσροφητής MMT με προσροφημένη ουσία τα nTiO ₂	144
Πίνακας Δ' 8: Φάση I, @ 100mg/L & Is @ 1mM, Προσροφητής nTiO ₂ με προσροφημένη ουσία το MMT	144
Πίνακας Δ' 9: Φάση I, @ 100mg/L & Is @ 25mM, Προσροφητής MMT με προσροφημένη ουσία τα nTiO ₂	144
Πίνακας Δ' 10: Φάση I, @ 100mg/L & Is @ 25mM, Προσροφητής nTiO ₂ με προσροφημένη ουσία το MMT	145
Πίνακας Δ' 11: Φάση I, @ 100mg/L & Is @ 50mM, Προσροφητής MMT με προσροφημένη ουσία τα nTiO ₂	145
Πίνακας Δ' 12: Φάση I, @ 100mg/L & Is @ 50mM, Προσροφητής nTiO ₂ με προσροφημένη ουσία το MMT	145
Πίνακας Δ' 13: Φάση I, @ 100mg/L & Is @ 100mM, Προσροφητής MMT με προσροφημένη ουσία τα nTiO ₂	146
Πίνακας Δ' 14: Φάση I @ 100mg/L & Is @ 100mM, Προσροφητής nTiO ₂ με προσροφημένη ουσία το MMT	146
Πίνακας Δ' 15: Φάση II, @ 100mg/L, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία τα nTiO ₂ υπό παρουσία MMT	146
Πίνακας Δ' 16: Φάση II, @ 100mg/L, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία το MMT υπό παρουσία nTiO ₂	147
Πίνακας Δ' 17: Φάση II, @ 50mg/L, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία τα nTiO ₂ υπό παρουσία MMT	147
Πίνακας Δ' 18: Πίνακας Φάση II, @ 50mg/L, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία το MMT υπό παρουσία nTiO ₂	147
Πίνακας Δ' 19: Πίνακας Φάση II, @ 200mg/L, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία τα nTiO ₂ υπό παρουσία MMT	148
Πίνακας Δ' 20: Πίνακας Φάση II, @ 200mg/L, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία το MMT υπό παρουσία nTiO ₂	148
Πίνακας Δ' 21: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 1mM, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία τα nTiO ₂ υπό παρουσία MMT	148
Πίνακας Δ' 22: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 1mM, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία το MMT υπό παρουσία nTiO ₂	149

Πίνακας Δ' 23: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 25mM, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία τα nTiO ₂ υπό παρουσία MMT	149
Πίνακας Δ' 24: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 25mM, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία το MMT υπό παρουσία nTiO ₂	149
Πίνακας Δ' 25: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 50mM, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία τα nTiO ₂ υπό παρουσία MMT	150
Πίνακας Δ' 26: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 50mM, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία το MMT υπό παρουσία nTiO ₂	150
Πίνακας Δ' 27: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 100mM, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία τα nTiO ₂ υπό παρουσία MMT.....	150
Πίνακας Δ' 28: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 100mM, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία το MMT υπό παρουσία nTiO ₂	151

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2. 1: Ιδεατή μορφή της μονόκλινης μορφής του TiO_2	20
Σχήμα 2. 2: Κρυσταλλική δομή της ανατάσης, μπρουκίτη και ρουτιλίου.....	20
Σχήμα 3. 1: Ποικιλία των αργλικών ορυκτών	26
Σχήμα 3. 2: Εξαγωνικός σχηματισμός με σύνδεση στις γωνίες με τετραεδρικά.	27
Σχήμα 3. 3: Δομή αργίλων	28
Σχήμα 3. 4: Θεωρητικός Χημικός Τύπος και δομή του μοντμοριλλονίτη	29
Σχήμα 3. 5 :Δομή Μοντμοριλλονίτη.	30
Σχήμα 4. 1: Μηχανισμοί σταθεροποίησης οι οποίοι προκαλούνται με την προσθήκη πολυμερών στα κolloειδή συστήματα.	36
Σχήμα 4. 2: Θερμική κίνηση Brown ενός αιωρούμενου στο νερό κolloειδούς σωματιδίου....	38
Σχήμα 4. 3: Συνισταμένη δύναμη από τις συγκρούσεις των μορίων στην επιφάνεια (α) σφαιρικού σωματιδίου και (b) επιμηκούς σωματιδίου	38
Σχήμα 4. 4: Σχηματική παράσταση κolloειδούς σωματιδίου με το διπλό στρώμα και το δυναμικό ζήτα.....	40
Σχήμα 5. 1: Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών (α) προσρόφησης και (β) απορρόφησης.. ..	42
Σχήμα 5. 2: Γραφική απεικόνιση σημαντικών ισόθερμων	43
Σχήμα 5. 3: Τρεις κατηγορίες προσρόφησης: (α) φυσική προσρόφηση, (β) χημική προσρόφηση και (γ) εναλλαγή	46
Σχήμα 5. 4: Μηχανισμοί μεταφοράς αιωρούμενων στερεών στην επιφάνεια σφαιρικού συλλέκτη.	52
Σχήμα 6. 1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης για πειράματα φάσης I και II ..	61
Σχήμα 6. 2: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης για πειράματα στήλης	62
Σχήμα 6. 3: περιβάλλον εργασίας του λογισμικού ColloidFit.....	69

Σχήμα 6. 4: περιβάλλον εργασίας του λογισμικού του “IGOR - Pro”	70
Σχήμα 6.5: Αναδευτήρας (Orbital Shaker PSU-20i).....	71
Σχήμα 6. 6: Εργαστηριακή ζυγαριά (Precision balance PCB 1000-1).....	72
Σχήμα 6. 7: Εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας (Analytical balance ABJ-NM / ABS-N)	72
Σχήμα 6. 8: Λεκάνη Υπερήχων (sonication bath), Ultrasonic Cleaners Elmasonic S30/(H) ...	73
Σχήμα 6. 9: Φασματοφωτόμετρο UV-vis (UV-VIS Spectrophotometer UV-1900).....	74
Σχήμα 6. 10: Περιστρεφόμενος αναδευτήρας (Agitador rotativo “Orbit” 3002512)	75
Σχήμα 6. 11: Εκκολαπτικός Φούρνος (Incubator Oven, UN30),.....	75
Σχήμα 6. 12: Μηχάνημα ZetaSizer	76
Σχήμα 6. 13: Στήλη.....	76
Σχήμα 6. 14: Σύστημα Περισταλτικής Αντλίας Στήλης,	77
Σχήμα 7. 1: Διαγράμματα Βαθμονόμησης.....	79
Σχήμα 7. 2: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για αιώρημα nTiO ₂ (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα nTiO ₂ μαζί με κolloειδή MMT (δεξιά στήλη) σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης.....	83
Σχήμα 7. 3: Καμπύλες κινητικής της προσρόφησης των nTiO ₂ στα κolloειδή MMT σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης.....	85
Σχήμα 7. 4: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για αιώρημα nTiO ₂ (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα nTiO ₂ μαζί με κolloειδή MMT (δεξιά στήλη) σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος	87
Σχήμα 7. 5: Καμπύλες κινητικής της προσρόφησης των nTiO ₂ στα κolloειδή MMT σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος.....	89
Σχήμα 7. 6: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για το αιώρημα των κolloειδών MMT (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα κolloειδών MMT με nTiO ₂ σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης.....	91
Σχήμα 7. 7: Καμπύλες κινητικής της προσρόφησης των κolloειδών MMT στα nTiO ₂ σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις	93
Σχήμα 7. 8: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για το αιώρημα των κolloειδών MMT (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα των κolloειδών MMT και nTiO ₂ (δεξιά στήλη) σε	

τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος.....	95
Σχήμα 7. 9: Καμπύλες κινητικής της προσρόφησης των κolloειδών MMT στα $nTiO_2$ σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος.....	97
Σχήμα 7. 10: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για το αιώρημα $nTiO_2$ με άμμο (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα των $nTiO_2$ με την άμμο υπό παρουσία κolloειδών MMT (δεξιά στήλη) σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης	99
Σχήμα 7. 11: Καμπύλες κινητική της προσρόφησης των $nTiO_2$ στην άμμο χωρίς (αριστερά) και με παρουσία κolloειδών MMT(δεξιά).....	100
Σχήμα 7. 12: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για το αιώρημα των $nTiO_2$ με την άμμο (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα των TiO_2 με την άμμο υπό την παρουσία κolloειδών MMT σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος.	102
Σχήμα 7. 13: Καμπύλες κινητικής της προσρόφησης των $nTiO_2$ στην άμμο (αριστερή στήλη) και των $nTiO_2$ στην άμμο υπό την παρουσία κolloειδών MMT (δεξιά στήλη) σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος.....	104
Σχήμα 7. 14: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για το αιώρημα των κolloειδών MMT με άμμο (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα των κolloειδών MMT με άμμο υπό την παρουσία $nTiO_2$ σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης	106
Σχήμα 7. 15: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης για το αιώρημα των κolloειδών MMT με την άμμο (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα των κolloειδών MMT με την άμμο υπό την παρουσία $nTiO_2$ σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος	108
Σχήμα 7. 16: Καμπύλες κινητικής της προσρόφησης των κolloειδών MMT με την άμμο (αριστερή στήλη) και των κolloειδών MMT με την άμμο υπό την παρουσία $nTiO_2$ σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος.....	110
Σχήμα 7. 17: Πειράματα Στήλης για κolloειδή MMT (A.1, A.2)	115
Σχήμα 7. 18: Πειράματα Στήλης για $nTiO_2$ (B.1,B.2)	116
Σχήμα A' 1: Καμπύλες Βαθμονόμησης για TiO_2	125
Σχήμα A' 2: Καμπύλες Βαθμονόμησης για Μοντοριλλονίτη	126
Σχήμα A' 3: Καμπύλες Βαθμονόμησης για TiO_2 σε μίγμα	127
Σχήμα A' 4: Καμπύλες Βαθμονόμησης για MMT σε μίγμα	128

Κατάλογος Εξισώσεων

(Εξίσωση 4. 1) Συνολική ενέργεια του διεπιφανειακού δυναμικού	41
(Εξίσωση 5. 1) 1 ^η Τάξης Κινητικής	48
(Εξίσωση 5. 2) Αποτέλεσμα ολοκλήρωσης της εξίσωσης 5.1	48
(Εξίσωση 5. 3) Αποτέλεσμα Λογαρίθμησης της εξίσωσης 5.2	48
(Εξίσωση 5. 4) Μοντέλο ψευδό-δεύτερης τάξης	49
(Εξίσωση 5. 5) Αποτέλεσμα ολοκλήρωσης της εξίσωσης 5.4	50
(Εξίσωση 5. 6) Αποτέλεσμα Λογαρίθμησης της εξίσωσης 5.5	50
(Εξίσωση 5. 7) Μοντέλο ενδωσωματιδιακής Διάχυσης	51
(Εξίσωση 6. 1) Συγκέντρωση Προσροφημένης Ουσίας	65
(Εξίσωση 6. 2) Όγκος Διαλύματος	66
(Εξίσωση 6. 3) Νόμος Αραιώσης	66
(Εξίσωση 6. 4) Βάρος του πορώδους μέσου	67
(Εξίσωση 6. 5) Φαινομενική πυκνότητα.....	67
(Εξίσωση 6. 6) Όγκος Πόρων.....	67
(Εξίσωση 6. 7) Πορώδες.....	68
(Εξίσωση 6. 8) Ποσοστό Ανάκτησης Μάζας	68

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η παραγωγή των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου έχει αναμφισβήτητα αυξηθεί τα τελευταία χρόνια (F. Xu, 2018), ενώ προβλέπεται εκθετική η διεύρυνση της αγοράς τους έως και το 2025 (Weir et al., 2012). Τα $n\text{TiO}_2$ περιέχονται σε πολλά καταναλωτικά και βιομηχανικά προϊόντα και δύνανται να μεταφερθούν μέσω αέρα, υδάτων, εδάφους και χώρους Χ.Υ.Τ.Α. Η περιβαλλοντική μηχανική διαδραματίζει μείζονα ρόλο στην εκτίμηση της επικινδυνότητας της τύχης και μεταφοράς, σημαντικών ποσοτήτων $n\text{TiO}_2$ στο περιβάλλον.

Συνεπώς, η διαφυγή τους στο υπέδαφος είναι ένα αρκετά αληθοφανές σενάριο. Στο υπέδαφος, θα αλληλοεπιδράσει με τα κολλοειδή ορυκτών αργιλικών. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη και η κατανόηση της αλληλεπίδρασης των $n\text{TiO}_2$ με παρουσία ενός από αυτά τα αργιλικά, το μοντμοριλλονίτη. Για τη κατανόηση της κινητικότητας των $n\text{TiO}_2$ στο υπέδαφος και κατ' επέκταση στο φυσικό περιβάλλον κρίνεται απαραίτητη η εξακρίβωση της προσρόφησης των νανοσωματιδίων στο μοντμοριλλονίτη καθώς και στην άμμο, σε αργιλικά εδάφη.

Τα $n\text{TiO}_2$ θα μελετηθούν αρχικά ως προσροφήσιμα υλικά στα κολλοειδή μοντμοριλλονίτη και στη συνέχεια στην άμμο με παρουσία κολλοειδών μοντμοριλλονίτη, σε κινητικά πειράματα διαλείποντος έργου, υπό διαφορετικές συνθήκες ιοντικής ισχύος και συγκέντρωσης, και σε πειράματα στήλης για την εξακρίβωση της κινητικότητας τους σε στήλες κορεσμένες με χαλαζιακή άμμο. Ενώ παράλληλα, υλοποιούνται και πειράματα τα οποία εξετάζουν ως προσροφήσιμα υλικά τα κολλοειδή MMT στα $n\text{TiO}_2$ και στην άμμο. Με αυτό το τρόπο δύνανται να εξακριβωθεί η μεταξύ τους αλληλεπίδραση.

Κεφάλαιο 2

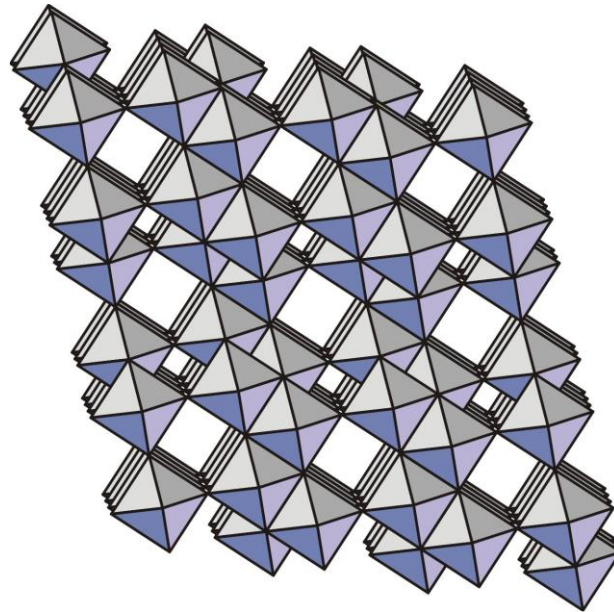
Διοξείδιο Του Τιτανίου

2.1 Περίληψη

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται βασικές πληροφορίες για το διοξείδιο του τιτανίου, αποβλέποντας στην εδραίωση ενός αξιόλογου επιπέδου κατανόησης του, καθώς η σκόνη του έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε όλα τα πειράματα.

2.2 Δομικές και Κρυσταλλογραφικές Ιδιότητες

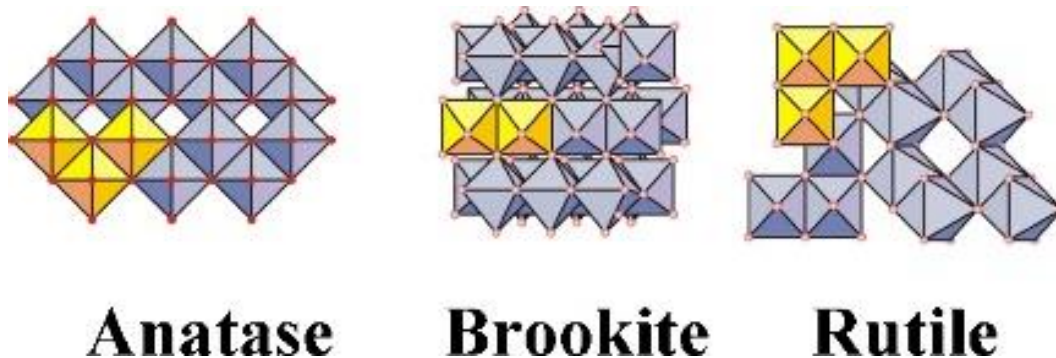
Το διοξείδιο του τιτανίου περιγράφεται με το χημικό τύπο TiO_2 . Είναι επίσης γνωστό, με τις ονομασίες Οξείδιο (IV) του τιτανίου και τιτάνια. Έχει μοριακό βάρος 79.87 g/mol με CAS No: 13463-67-7. Παράλληλα, όταν χρησιμοποιηθεί σαν χρωστική ουσία λαμβάνει την ονομασία “Λευκό του τιτανίου”(Titanium White) και “Λευκή Χρωστική 6” (Pigment White 6, PW6) με δείκτη χρώματος CI 77891. Εν γένει, προέρχεται από μια ευρεία ποικιλία φυσικών μεταλλευμάτων όπως είναι ο ιλμενίτης, το ρουτίλιο, η ανατάση και η leucoxene. Αν και τα μεταλλεύματα αυτά συναντιούνται σε όλο το κόσμο, η πλειοψηφία της χρωστικής ουσίας φτιαγμένη από διοξείδιου του τιτανίου παράγεται από ορυκτά συμπυκνώματα τιτανίου με τη λεγόμενη χλωριούχο ή θειική διεργασία (chloride or sulfate process), με απώτερο σκοπό την παραγωγή TiO_2 σε μορφή είτε ανατάσης είτε ρουτιλίου. Οι κρύσταλλοι του διοξειδίου του τιτανίου υπάρχουν μονάχα σε τρεις μορφές, αυτές της ανατάσης (anatase), του ρουτιλίου (rutile) και του βρουκίτη (broukite). Οι δομές της ανατάσης και του ρουτιλίου είναι οι πιο σημαντικές μορφές, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε εμπορικά προϊόντα (Hanaor & Sorrell, 2011). Το βασικότερο δομικό στοιχείο είναι ένα άτομο τιτανίου το οποίο που περιτριγυρίζεται από έξι άτομα οξυγόνου σε ένα διαστρεβλωμένο οκταεδρικό σχηματισμό. Συλλογικά και στις τρεις μορφές του TiO_2 , το στοιβάγμα των οκτάεδρων έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία τρίπτυχων οργανωμένων ατόμων οξυγόνου. Στο σχήμα 2.1 απεικονίζεται η ιδεατή μορφή της μονόκλινης μορφής του TiO_2 από τους Alireza Khataee, G.Alli Mansoori (2011).



Σχήμα 2. 1: Ιδεατή μορφή της μονόκλινης μορφής του TiO_2 (Alireza Khataee, G.Alli Mansoori, 2011)

2.3 Μορφές διοξειδίου του τιτανίου

Το TiO_2 δύναται να ανακτηθεί από ορυκτά τα οποία περιέχουν ρουτίλιο (rutile), ανατάση (anatase), ιλμενίτη (ilmenite) και leucoxene. Ωστόσο οι κρύσταλλοι του TiO_2 εμφανίζονται μόνο στις μορφές ρουτιλίου, ανατάσης και μπρουκίτη (brookite). Μονάχα η ανατάση και το ρουτίλιο διέπονται από καλές χρωστικές ιδιότητες ενώ παράλληλα είναι το ρουτίλιο που είναι πιο θερμικά σταθερό (Alireza Khataee , G.Alli Mansoori, 2011).



Σχήμα 2. 2: Κρυσταλλική δομή της ανατάσης, μπρουκίτη και ρουτιλίου. (Alireza Khataee, G.Alli Mansoori, 2011)

2.4 Εφαρμογές Στο Τομέα Της Βιομηχανίας

Το διοξείδιο του τιτανίου σαν υλικό χαρακτηρίζεται από την ευελιξία του εξαιτίας των φωτοκαταλυτικών του ιδιοτήτων, του χαμηλού κόστους και της υψηλής χημικής σταθερότητας που το διέπει. Ειδικότερα, έχει μελετηθεί εκτενώς σε νανομετρική κλίμακα για τυχόν εφαρμογές στην ενέργεια και στο περιβάλλον (Yan & Chen, 2012). Συναντάται σε ποικίλα σχήματα όπως νανοϊνες (nanofibers), νανوسύρματα (nanowires), νανοράβδους (nanorods), νανοσωλήνες (nanotubes) και νανοστρώσεις (nanosheets) (Linsebigler et al., 1995), (Thompson & Yates, 2006), (Macak et al., 2007). Πολυάριθμες εφαρμογές του TiO₂ επωφελούνται από το πολύ λεπτό του μέγεθος (ultrafine). Η παγκόσμια αγορά του TiO₂ στη κλίμακα νανοσωματιδίων ή κοντά σε αυτή, χαρακτηρίζονται από αξιοσημείωτη ανάπτυξη ενώ παράλληλα προβλέπεται να αναπτυχθεί η αγορά εκθετικά τουλάχιστον μέχρι το 2025 (Weir et al., 2012), (Jovanović, 2015). Στον πίνακα 2.1 παρατίθενται οι χρήσεις των nTiO₂ στη βιομηχανία από τον (F. Xu, 2018).

Πίνακας 2.1: Χρήσεις nTiO₂ σε βιομηχανικά και καταναλωτικά προϊόντα

Προϊόντα	
Καλλυντικά	Βιοϊατρικές Εφαρμογές
Προσθετικά Τροφίμων	Αντικείμενα Προσωπικής Υγιεινής
Κατασκευές και Κατασκευαστικά Υλικά	Υφάσματα
Περιβαλλοντική Φροντίδα	Οδοντόκρεμες
Μπογιές	Συντηρητικά Ξύλου
Χαρτί, Πλαστικά και Βιομηχανίες Λάστιχου	Φωτοκαταλύτες

2.5 Μέθοδοι παραγωγής

Υπάρχουν πολυάριθμοι μέθοδοι για την παραγωγή nTiO₂ ή NS-TiO₂ (nano structured), αναφορικά :

1. Chemical Vapor Deposition Method – Μέθοδος Χημικής εναπόθεσης ατμών
2. Solvothermal Method – Διαλυτοθερμική Μέθοδος
3. Electrochemical Approaches – Μέθοδος Ηλεκτροχημικής Προσέγγισης
4. Solution Combustion Method – Μέθοδος Καύσης Διαλύματος
5. Microemulsion Technique – Τεχνική μικρογαλακτώματος
6. Micelle and Inverse Micelle Methods – Μέθοδος μικκυλίων και αντίστροφων μικκυλίων
7. Combustion Flame - chemical Vapor Condensation Process – Μέθοδος καύσης φλόγας- Χημική διεργασία συμπύκνωσης ατμών
8. Sonochemical Reactions – Μέθοδος Ηχοχημικών Αντιδράσεων
9. Plasma Evaporation – Μέθοδος εξάτμισης Πλάσματος
10. Hydrothermal Processing – Υδροθερμική Μέθοδος
11. Sol-Gel Technique

Οι πιο διαδεδομένες και επιτυχημένες είναι η διεργασία Sol-Gel, η Chemical Vapor Deposition και η Hydrothermal Processing (Nyamukamba et al., 2018).

2.6 Παρουσία & τύχη σε αέρα, έδαφος, νερό

Τα τεχνητά νανοϋλικά (engineered nanomaterials, ENMs), συμπεριλαμβανομένου των $n\text{TiO}_2$, εκτιμώνται ότι μεταφέρονται μέσω αέρα, υδάτων, εδάφους και χώρους Χ.Υ.Τ.Α από την παραγωγή, τη χρήση έως και τη διάθεση ή απελευθέρωση τους στο περιβάλλον (Garner et al., 2017), (Keller & Lazareva, 2014). Η αυξανόμενη χρήση των $n\text{TiO}_2$ έχει ανυψώσει τις ανησυχίες σχετικά με την πιθανή έκθεση και τις μεταγενέστερες επιπτώσεις των εν λόγω σωματιδίων στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία (F. Xu, 2018). Από τους Reed et al. (2017), η αύξηση δύναται να οδηγήσει σε απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων σε υδατικά συστήματα. Μέσα στην περιβαλλοντική συμπεριφορά των $n\text{TiO}_2$ συμπεριλαμβάνονται η διάχυση, η συσσωμάτωση, η μεταφορά και η καθίζηση (F. Xu, 2018). Είναι μείζονος σημασίας ο καθορισμός της τύχης των $n\text{TiO}_2$, τα οποία χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία πόσιμου νερού (Simeonidis et al., 2016). Αφαίρεση των $n\text{TiO}_2$ αποτελεί ένα από κύριους στόχους της επεξεργασία πόσιμου νερού (Troester et al., 2016). Συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου γενικά ακολουθείται από καθίζηση. Συμβατικοί μέθοδοι όπως η κροκίδωση, η συσσωμάτωση και η καθίζηση έχουν τη δυνατότητα να πραγματοποιηθούν για την αφαίρεση των $n\text{TiO}_2$ από τα υδατικά συστήματα (Hsiung et al., 2016; Serrão Sousa et al., 2017). Συμπερασματικά, χρήζεται απαραίτητη η δυνατότητα χαρακτηρισμού, ανίχνευσης και κατηγοριοποίησης των $n\text{TiO}_2$ καθώς και της κροκίδωσης, συσσωμάτωσης, της καθίζησης και της σταθερότητας διασποράς τους κάτω από συνθήκες οι οποίες μπορεί να διαφέρουν από καιρό σε καιρό και σύστημα προς σύστημα για τη βέλτιστη χρήση τους και την ελαχιστοποίηση των τυχόν δυσμενών επιπτώσεων (F. Xu, 2018).

2.7 Επίδραση στον άνθρωπο

Ο επιστημονικός κλάδος της τοξικολογίας είναι αδύνατο να συμβαδίσει με τη ραγδαία ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας. Η κατανόηση της επίδρασης των νανοσωματιδίων, εν γένει, με τον ανθρώπινο οργανισμό βρίσκεται ακόμα σε πρώιμα στάδια. Ωστόσο, με την πάροδο των χρόνων, ολοένα και αυξάνονται οι ανησυχίες για τον κίνδυνο των νανοσωματιδίων του TiO_2 ($n\text{TiO}_2$) εξαιτίας της ευρείας χρήσης του. Γεγονός το οποίο επιβάλλει τον προσδιορισμό δεικτών της τοξικολογίας όπως το NOAEL (no-observed-adverse-effect-level), το υψηλότερο δηλαδή επίπεδο μιας ουσίας που δεν προκαλεί κάποια δυσμενή επίδραση στον οργανισμό. Μελέτες σε

ζώα και φυτά προσπαθούν να αποκρυπτογραφήσουν το κίνδυνο και να διαλευκάνουν αυτό ακριβώς το μυστήριο.

Έρευνες δείχνουν πως υφίσταται τοξικότητα σε ποντίκια ανάλογα με τη δόση και το χρόνο (Rizk et al., 2017) και ότι τα νανοσωματίδια ανατάσης TiO_2 δύναται να απορροφηθούν μέσα στα κύτταρα προκαλώντας αντιδράσεις με αποτέλεσμα την ζημιά στο DNA (Hattori et al., 2017). Ωστόσο, άλλες έρευνες αποδεικνύουν το γεγονός ότι σε χαμηλές δόσεις δεν υπάρχει κίνδυνος τοξικότητας στον οργανισμό των ποντικών (Fabian et al., 2008) και ότι απαιτούνται εκτενέστερες έρευνες για τη μελέτη της οικοτοξικότητας των nTiO_2 στα φυτά για περαιτέρω κατανόηση (Larue et al., 2011). Κατά την ελευθέρωση των νανοσωματιδίων TiO_2 στο περιβάλλον, αυτά συνήθως υποβάλλονται σε φαινόμενα διάχυσης, συμμεταφοράς, συσσωμάτωσης και καθίζησης. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητο η διερεύνηση της συμπεριφοράς των nTiO_2 για την περαιτέρω κατανόηση της κινητικότητας, τύχης και πιθανής τοξικότητας (Choi et al., 2017; Gao & Lowry, 2017; Li & Sillanp, 2016)

Κεφαλαίο 3

Μοντομοριλλονίτης

3.1 Άργιλος

Αργιλικά ορυκτά είναι μια ποικιλόμορφη ομάδα ένυδρων αργιλοπυριτικών (aluminosilicates) στρωμάτων τα οποία συνιστούν το μεγαλύτερο μέρος της οικογένειας των ορυκτών του φυλλοπυριτικού άλατος (phyllosilicate). Ορίζονται ευρέως από την κοινότητα των γεωλόγων ως ένυδρα αργιλοπυριτικά στρώματα με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 2 μm. Αντιθέτως, οι μηχανικοί και οι επιστήμονες εδάφους ορίζουν την άργιλο ή πηλό σαν ορυκτά σωματίδια μικρότερα των 4 μm. Αν και τα ορυκτά αργίλου είναι κοινώς μεγαλύτερα από 2 μm, ή και 4 μm σε τουλάχιστον μια διάσταση. Το μικρό μέγεθος και ταυτόχρονα ο μεγάλος λόγος επιφάνειας προς όγκο προσδίδει στα αργιλικά ορυκτά μια σειρά από μοναδικές ιδιότητες, περιλαμβανομένων των υψηλών δυνατοτήτων ανταλλαγής κατιόντων και των καταλυτικών ιδιοτήτων (Huggett, 2018).

Σαν φυλλοπυριτικό άλας ορίζεται κάθε ορυκτό πυριτικού άλατος, το οποίο παρουσιάζει κρυσταλλική δομή με παράλληλα φύλλα από τετράεδρα πυριτικού άλατος. Τα φυσικά χαρακτηριστικά των αργίλων δεσπόζουν πιο σημαντικά στη κατηγοριοποίηση τους σαν ομάδα. Τα σωματίδια αργίλου δύναται να απορροφούν ή να χάνουν νερό ανάλογα με τις συνθήκες στο εξωτερικό περιβάλλον όπως η μεταβολή της υγρασίας. Όταν απορροφάται νερό, πληρώνεται το κενό μεταξύ των στοιβαγμένων στρωμάτων πυριτικού άλατος. Η πλειοψηφία των σωματιδίων αργίλου σπανίως συναντώνται ξεχωριστά στη φύση και συνήθως είναι αναμιγμένα με άλλους τύπος μικροσκοπικών κρυστάλλων, όπως ανθρακικά (carbonates), άστριο (feldspar), μαρμαρυγία (mica) και χαλαζία (quartz) (Faheem Uddin, 2008).

Εν γένει, η άργιλος διακρίνεται σε τέσσερις κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκει ο σμεκτίτης (smectite), στη δεύτερη ο καολινίτης (kaolinite), στη τρίτη ο Ιλλίτης (Illite) και τέλος ο Χλωρίτης (Chlorite). Η κατηγοριοποίηση τους φαίνεται στον Πίνακα 3.1. Η ποικιλία των αργιλικών ορυκτών βασίζεται στη διάταξη των τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.1 (Huggett, 2018). Τα αργιλικά ορυκτά αποτελούν επιμήκη κρυσταλλικά πλέγματα ατόμων (κυρίως πυριτίου) σε επαναλαμβανόμενο τετραεδρικό ή οκταεδρικό σχηματισμό (Mitchell et al., n.d.). Ο γενικός χημικός τύπος για τα τετραεδρικά είναι T_2O_5 , όπου T είναι κυρίως πυρίτιο (Si^{4+}), ωστόσο το αλουμίνιο (Al^{3+}) είναι συχνός αντικαταστάτης του και λιγότερα συχνά ο τρισθενής σίδηρος (Fe^{3+}). Τα τετραεδρικά διαθέτουν μια εξαγωνική διάταξη, αν εφόσον δεν παραμορφωθούν από υποκατάστατα κατιόντα, όπως απεικονίζεται στο σχήμα

σχήμα 3.2 (Huggett, 2018). Τα οκταεδρικά φύλλα αποτελούνται από δύο επίπεδα με κοντινή απόσταση ιόντων του O_2 με τα κατιόντα να είναι υπεύθυνα την οκταεδρική διάταξη τους.

Τα προαναφερμένα κατιόντα είναι το πιθανότερο Al^{3+} , Fe^{3+} και Mg^{2+} όμως υπάρχουν και άλλα. Ο σχηματισμός του σύνθετου στρώματος πραγματοποιείται, ενώνοντας ένα οκταεδρικό και ένα τετραεδρικό φύλλο ανά κάθε επίπεδο (layer). Το παραπάνω ονομάζεται 1:1 ή 1/1 αργιλικό ορυκτό, δηλαδή θα αποτελούνταν από ένα τετραεδρικό και ένα οκταεδρικό φύλλο. Στις συγκεκριμένες στρώσεις το μεγαλύτερο μη κοινό επίπεδο με ανιόντα στα οκταεδρικά φύλλα αποτελείται εντελώς από ομάδες OH. Παράλληλα, ένα αργιλικό ορυκτό με ένα οκταεδρικό φύλλο στρωμωγμένο ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα, τα οποία και τα δύο είναι στραμμένα προς το οκταεδρικό φύλλο, ονομάζεται 2:1 αργιλικό ορυκτό. Υφίσταται και η διάταξη 2:1:1, η οποία αποτελείται από ένα οκταεδρικό φύλλο δίπλα σε ένα 2:1.

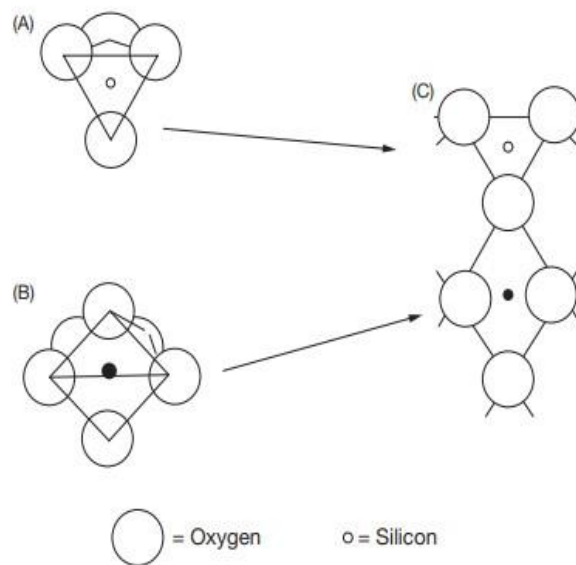
Αν τα 1:1 ή 2:1 στρώματα δεν είναι ηλεκτροστατικά ουδέτερα, το φορτίο του στρώματος αδρανοποιείται από τα ενδιάμεσα υλικά. Τα εν λόγω ενδιάμεσα υλικά, μπορεί να είναι κατιόντα (πιο συχνά K^+ , Na^+ ή NH_4^+), ενυδατωμένα κατιόντα (συχνότερα τα Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+) ή μονά φύλλα από οκταεδρικές ομάδες OH ($Al(OH)_3$ ή $Mg(OH)_2$) όπως φαίνεται στο σχήμα 3.3 (Huggett, 2018; Uddin & Sciences, 2018)

Πίνακας 3.1: Οι μεγάλες ομάδες των αργιλικών ορυκτών (Faheem Uddin, 2008)

Όνομα Ομάδας	Μέλη Ορυκτών Ομάδας	Γενικός Χημικός Τύπος	Παρατήρηση
Καολινίτης	Καολινίτης, Δικίτης, Νακρίτης	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Τα μέλη είναι πολυμορφικά (αποτελούνται από την ίδια χημικό τύπο και από διαφορετική δομή)
Μοντμοριλλονίτης ή Σμεκτίτης	Μοντμοριλλονίτης, Πυροφυλλίτης, Σαπωνίτης	$(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot XH_2O$	'X' σημαίνει τα διάφορα επίπεδα του νερού στο τύπο του ορυκτού.
Ιλλίτης	Ιλλίτης	$(K, H)Al_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot XH_2O$	'X' σημαίνει τα διάφορα επίπεδα του νερού στο τύπο του ορυκτού.
Χλωρίτης	Αμεσίτης Χαμοσίτης	$(Mg, Fe)_4Al_4Si_2O_{10}(OH)_8$ (Fe, Mg) ₃ $Fe_3AlSi_3O_{10}(OH)_8$	Κάθε μέλος έχει διαφορετικό χημικό τύπο. Η συγκεκριμένη ομάδα έχει πολλά μέλη και ενίοτε θεωρείται σαν ξεχωριστή ομάδα που διαχωρίζεται από τους άργιλους.

Πίνακας 3.2: Οι μεγάλες ομάδες των αργιλικών ορυκτών (Faheem Uddin, 2008)

Ομάδα αργιλικού ορυκτού	Τύπος Στρώσης	Φόρτιση Στρώσης
Kaolinite	1:1	<0.01
Montmorillonite	2:1	0.5 to 1.2
Illite	2:1	1.4 to 2.0
Vermiculite	2:1	1.2 to 1.8
Chlorite	2:1:1	variable

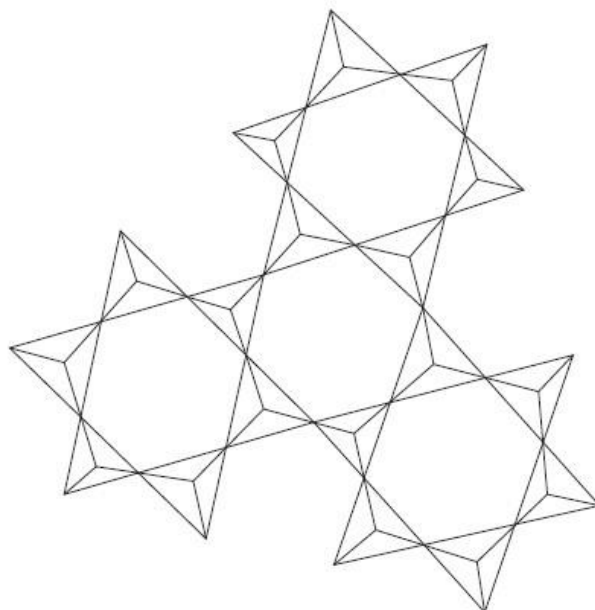


Σχήμα 3. 1: Ποικιλία των αργιλικών ορυκτών (Huggett, 2018)

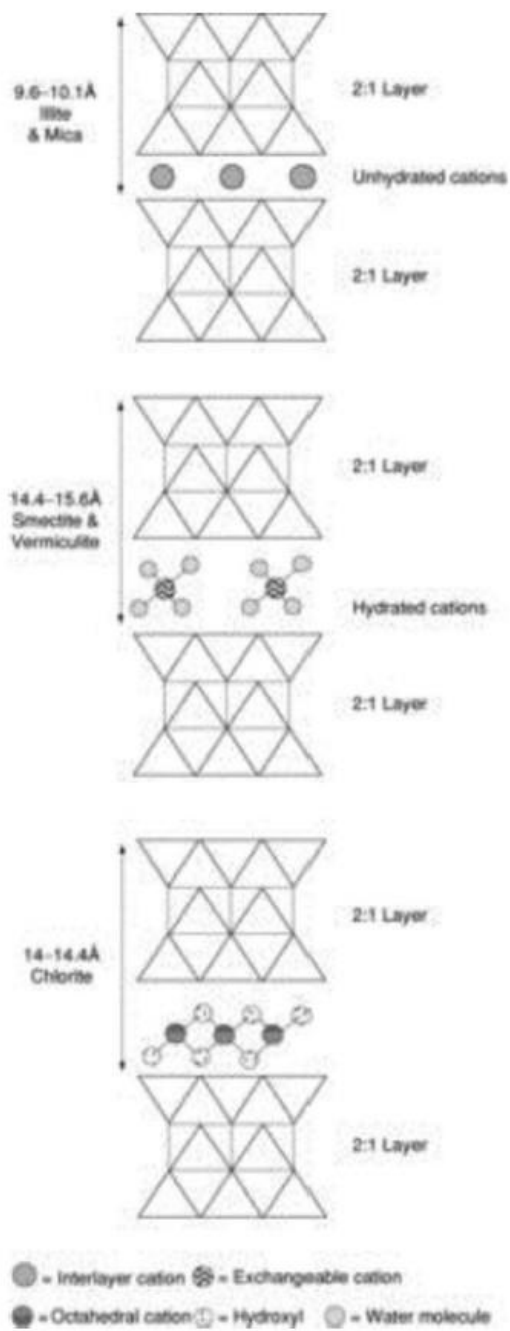
(A) : Πολυεδρικά κατιόντα σε τετραεδρικό σχηματισμό

(B) : Πολυεδρικά κατιόντα με οκταεδρικό σχηματισμό

(Γ) : (A)+(B) ενωμένα σε οκταεδρικό και τετραεδρικό σχηματισμό



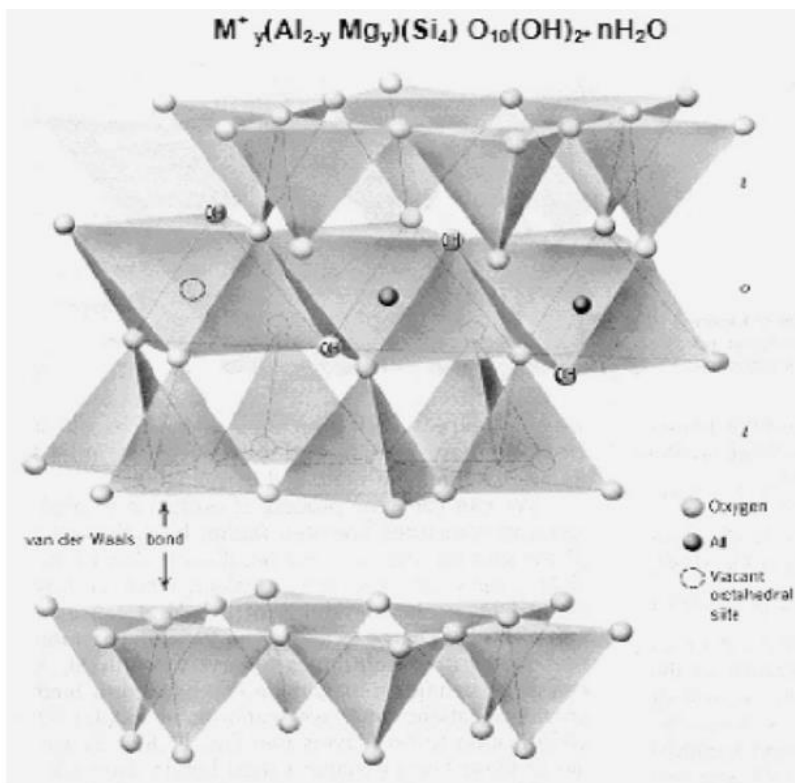
Σχήμα 3. 2: Εξαγωνικός σχηματισμός με σύνδεση στις γωνίες με τετραεδρικά. (Huggett, 2018)



Σχήμα 3. 3: Δομή αργίλων (Huggett, 2018)

3.2 Δομή Μοντμοριλλονίτη

Η φυσική δομή των σωματιδίων του μοντμοριλλονίτη γίνεται αντιληπτή με τις έννοιες των φύλλων (sheets) και στρώσεων (layer). Κάθε στρώση αποτελείται από δύο τύπους δομικών φύλλων: των οκταεδρικών και των τετραεδρικών. Τα τετραεδρικά φύλλα αποτελούνται από τετραεδρικά Πυριτίου (Si^{4+}) – Οξυγόνου (O_2) συνδεδεμένα σε γειτονικά τετραεδρικά, τα οποία μοιράζονται τρεις γωνίες έχοντας ως αποτέλεσμα ένα εξαγωνικό δίκτυο. Η εναπομείνουσα τέταρτη γωνία κάθε τετράεδρου αποτελεί κομμάτι του διπλανού οκτάεδρου φύλλου. Κατά το πλείστον των φορών, το οκτάεδρο συγκροτείται από αλουμίνιο ή μαγνήσιο (Mg^{2+}) σε εξαπλό συντονισμό με το οξυγόνο από τα τετράεδρα φύλλα και με υδροξύλιο (OH^-). Τα δύο αυτά φύλλα σχηματίζουν μαζί την στρώση.



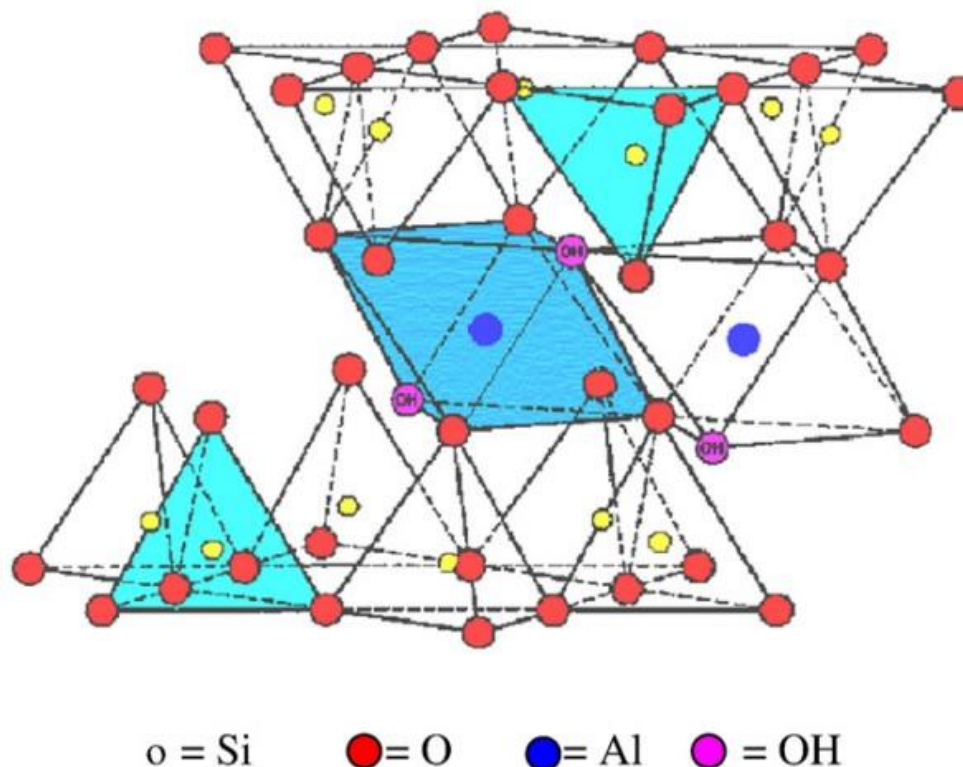
Σχήμα 3. 4: Θεωρητικός Χημικός Τύπος και δομή του μοντμοριλλονίτη (Uddin & Sciences, 2018)

Οι αλλαγές στο χημικό τύπο του μοντμοριλλονίτη πραγματοποιούνται λόγω της τροποποιήσιμης δομής του. Οι ανταλλαγές ιόντων προκαλούν ανισορροπίες στα φορτία, με αποτέλεσμα ο χημικός τύπος να ποικίλλει. Ο θεωρητικός τύπος δεν συναντάται στη φύση ωστόσο αυτό το οποίο συναντάται περιέχει μόρια νερού. Η χημική φόρμουλα του Μοντμοριλλονίτη, με την οποία ανακαλύφθηκε στο Μονμοργιόν της Γαλλίας, είναι $(Ca_{0.14}Na_{0.02})\Sigma =$

$0.16(\text{Al}_{1.66}\text{Mg}_{0.36}\text{Fe}_{0.04})\Sigma = 2.08(\text{Si}_{3.90}\text{Al}_{0.10})\Sigma = 4.00\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.02\text{H}_2\text{O}$. Η σύνθεση του οξειδίου αποτελείται από οξείδια πυριτίου και αλουμινίου. Η βασική μοριακή δομή στηρίζεται σε μονάδες, οι οποίες αποτελούνται από τετράεδρα διοξειδία του πυριτίου και οκτάεδρα αλουμινίου. Τα κατιόντα Si^{4+} είναι τετραπλάσια και κατέχουν τετραεδρικό σχηματισμό με το οξυγόνο, ενώ τα κατιόντα Al^{3+} συναντώνται σε εξαπλάσιο ή οκταεδρικό σχηματισμό.

Η δομή μιας στρώσης επηρεάζεται από την παρουσία φορτίου σε τετραεδρικά και οκταεδρικά φύλλα. Είναι γεγονός ότι, η ισόμορφη υποκατάσταση στα αργιλικά ορυκτά παράγει φόρτιση. Ισόμορφη υποκατάσταση, είναι η αντικατάσταση ενός στοιχείου με ένα άλλο χωρίς τη τροποποίηση της χημικής δομής. Παραδείγματος χάριν, το Al^{3+} μπορεί να αλλάξει το Si^{4+} σε τετραεδρικό σχηματισμό και τη θέση του Al^{3+} θα έχει διαδεχθεί το Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} σε οκταεδρικό σχηματισμό.

Όπως έχει προαναφερθεί στην ενότητα 3.1, ο μοντμοριλλονίτης (MMT) έχει τύπο στρώσης 2:1. Τα φύλλα στο κρυσταλλικό επίπεδο διέπονται από αρνητικό φορτίο και οι ομάδες των υδροξυλίων συνδέονται με το αλουμίνιο ή το μαγνήσιο. Η πρωταρχική δύναμη έλξης είναι η ηλεκτροστατική δύναμη μεταξύ των φύλλων, η οποία είναι ιδιαίτερα εύθραυστη (Uddin & Sciences, 2018).



Σχήμα 3. 5 : Δομή Μοντμοριλλονίτη. (Gopal & Sen, 2008)

Πίνακας 3. 3: Ποσοστιαία σύσταση κλασμάτων διάφορων οξειδίων Μοντμοριλλονίτη (Faheem Uddin,2008)

στο

A/A	Συστατικό	Ποσοστό (%)
1	SiO_2	51.14
2	AlO_3	19.76
3	FeO_3	0.83
4	MgO	3.22
5	CaO	1.62
6	Na_2O	0.11
7	K_2O	0.04
8	H_2O^+	7.99
9	H_2O^-	14.18
-	total	99.52

3.3 Χρήσεις

Στις μέρες μας, υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για την άργιλο σε τουλάχιστον τρεις τομείς, τη παρασκευή αργιλικών πολυμερών νανοστοιχείων, φιλμ αργιλικών ορυκτών και καταλυτών (Schoonheydt, 2016).

Όσον αφορά το μοντμοριλλονίτη, η προσθήκη του σε υλικά, πολυμερή καθώς και προϊόντα δύναται να ενισχύσει σημαντικά την απόδοση του. Υπάρχει μια πληθώρα από χρήσεις μοντμοριλλονίτη σαν προσθετική ουσία και σαν υλικό πλήρωσης σε πολυμερή. Αρχικά, ο μοντμοριλλονίτης είναι το βασικό υλικό για τη κατασκευή nanoclay, δηλαδή στρώματα νανοσωματιδίων ορυκτού πυριτικού άλατος. Το nanoclay λόγω της υψηλής αναλογίας μήκους προς διαμέτρου έχει πολύ μεγάλη επιφάνεια και περιέχει 98% μοντμοριλλονίτη (Uddin & Sciences, 2018). Η χρήση του μοντμοριλλονίτη Nanoclay υποδεικνύεται σαν σύστημα μεταφοράς φαρμάκων (drug carrier system) και σαν προσθετική ουσία (Jayrajsinh et al., 2017). Η μεγάλη επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη επιτρέπει τον εγκλωβισμό των ουσιών και τη σταθερή απελευθέρωση του φαρμακευτικού φαρμάκου (Shin et al., 2016). Παράλληλα οι Hu et al. (2012) έδειξαν στα πειράματα τους ότι επιτεύχθηκε ανακούφιση από τη διάρροια σε γουρούνια με την προσθήκη ποσότητας MMT στη διατροφή τους.

Επίσης, έχει αποδειχθεί από τους Livia Rodrigues de Menezes & Emerson Oliveira da Silva (2016), ότι ο μοντμοριλλονίτης σαν προσθετική ουσία συμβάλλει στην αντίσταση της σήψης των δοντιών. Οι Gopal & Sen, (2008) μελέτησαν την απορρόφηση βαρέων μετάλλων σε μοντμοριλλονίτη, και έδειξαν ότι λόγω του αρνητικού φορτίου 0.8 μονάδων ανά μονάδα κυττάρου, αυτό προσδίδει ανώτερη ποιότητα σε αυτόν σαν προσροφητή.

Έχει μελετηθεί η προσρόφηση χρωστικής ουσίας από τους Almeida et al. (2009) και μάλιστα τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι δύναται να πραγματοποιηθεί η χρήση μοντμοριλλονίτη σαν εναλλακτική διεργασία χαμηλού κόστους σε διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αποσκοπώντας στην απομάκρυνση κατιοντικών βαφών.

3.4 Περιβαλλοντικές Ανησυχίες

Οι περιβαλλοντικές ανησυχίες έγκεινται στην εξαγωγή, χρήση και εφαρμογή των αργίλων. Η τοξικότητα των αερομεταφερόμενων (airborne) σωματιδίων (0.1-2.5 μ m) και των λεπτών (ultrafine) σωματιδίων (<0.1 μ m) έχει αρχίσει να διερευνάται καθώς υπάρχουν ενδείξεις οι οποίες συνδέουν τη θνησιμότητα με την αύξηση των αερομεταφερόμενων σωματιδίων και κυρίως των λεπτών σωματιδίων (ultrafine).

Τα σωματίδια του μοντμοριλλονίτη, ανάλογα με το εύρος του μεγέθους τους δύναται να έρθουν σε επαφή με ζωντανούς οργανισμούς. Αυξανόμενη τάση για έρευνες υπάρχει για την υγεία και η ασφάλεια σχετικά με αυτά τα σωματίδια. Συμπεράσματα για την επίδραση του μοντμοριλλονίτη, δεν γίνεται να παρθούν με δεδομένα από άλλα βιομηχανικά ορυκτά όπως η άμμος και το χαλίκι, συνεπώς απαιτούνται επιπλέον έρευνες για την αποσαφήνιση της επικινδυνότητας του μοντμοριλλονίτη.

Κεφάλαιο 4

Κολλοειδή

4.1 Εισαγωγή

Στη χημεία, τα κολλοειδή αφορούν τη διασπορά σωματιδίων, η οποία έχει τη δυνατότητα να συμβεί μέσα σε στερεά, αέρια και υγρά. Όσον αφορά το περιβάλλον, μέγιστης σημασίας είναι αυτά τα οποία συναντώνται στα υγρά και τα αέρια. Τα κολλοειδή είναι ένα μίγμα από μια ουσία η οποία αποτελείται από μικροσκοπικά διασπαρμένα ευδιάλυτα ή αδιάλυτα σωματίδια τα οποία βρίσκονται σε αιώρηση σε όλη την έκταση ενός μέσου διασποράς. Μερικές φορές η διασπαρμένη ουσία μόνη της μπορεί να πάρει την ονομασία κολλοειδές. Ο όρος κολλοειδή αιώρηση (colloidal suspension) αναφέρεται στο συνολικό μίγμα. Σε αντίθεση με ένα διάλυμα, του οποίου η διαλυμένη ουσία και ο διαλύτης αποτελούνται από μόνο μια φάση, ένα κολλοειδές έχει μια διασπαρμένη φάση (dispersed phase, δηλαδή τη φάση η οποία δημιουργεί τα διασπαρμένα σωματίδια) και μια συνεχής φάση (continuous phase ή dispersion medium), δηλαδή το μέσον της αιώρησης (suspension). Για να κατατάξουμε κάτι σαν κολλοειδές, τότε χρειάζεται να πληρεί μια προϋπόθεση, το μίγμα να μην καθιζάνει ποτέ ή να απαιτεί πάρα πολύ χρόνο να κατακαθίσει. (Sawyer et al., 2003).

Ο όρος κολλοειδές τον επέλεξε ο σκωτσέζος επιστήμονας Thomas Graham εν έτη 1861 για να περιγράψει συστήματα τα οποία παρουσιάζουν μικρούς ρυθμούς διάχυσης μέσω πορώδων μεμβρανών. Η ετυμολογία της λέξης έχει τις ρίζες της στην ελληνική γλώσσα και είναι : κόλλα + είδος. Ο όρος ήταν σε μεγάλο βαθμό κατάλληλος για να περιγράψει όλα τα συστήματα τα οποία, κατά παράδοση, αποκαλούμε κολλοειδή συστήματα (Παναγιώτου 1998). Η κολλοειδής αιώρηση (colloidal dispersion) αποτελείται από διακριτά σωματίδια τα οποία είναι χωρισμένα από το μέσον διασποράς (dispersion medium). Τα σωματίδια δύνανται να είναι συσσωματώματα ατόμων, μορίων, ή και αναμιγμένων υλικών τα οποία θεωρούνται μεγαλύτερα από άτομα ή μόρια καθώς και να είναι αρκετά μικρά έτσι ώστε να κατέχουν διαφορετικές ιδιότητες από σωματίδια μεγαλύτερα από σωματίδια 2.5-10 μm (coarse particles dispersion). Συνεπώς, η κολλοειδής αιώρηση έχει τη δυνατότητα να προσομοιάζεται σαν αιώρηση σωματιδίων μεγέθους < 2.5 μm (ultrafine particles dispersion) και να βρίσκεται ανάμεσα σε ένα εύρος μεγέθους 2.5 μm (2500nm) έως 0.001 μm (1nm) (Sawyer et al., 2003).

Τα όρια μεταξύ των παραπάνω σωματιδίων δεν είναι με κανένα τρόπο διακριτά, συνεπώς υπάρχουν αρκετές ερμηνείες. Ένα μέρος επιστημόνων όπως CV Chrysikopoulos (1999), θεωρούν πως το μέγεθος των κολλοειδών στο νερό φτάνει μέχρι και τη διάμετρο των 10 μm .

4.2 Κολλοειδή συστήματα

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, αυτό δεν πλησιάζει τα αντίστοιχα των μοριακών μιγμάτων. (Παναγιώτου 1998). Τα κολλοειδή συστήματα συναντώνται καθημερινά στη σύγχρονη ζωή. Για παράδειγμα το βούτυρο, το οποίο είναι ένα γαλάκτωμα (emulsion), δηλαδή μίγμα σωματιδίων νερού και λιπαρών ουσιών το γάλακτος (butterfat), το οποίο δρα σαν τη συνεχή φάση.

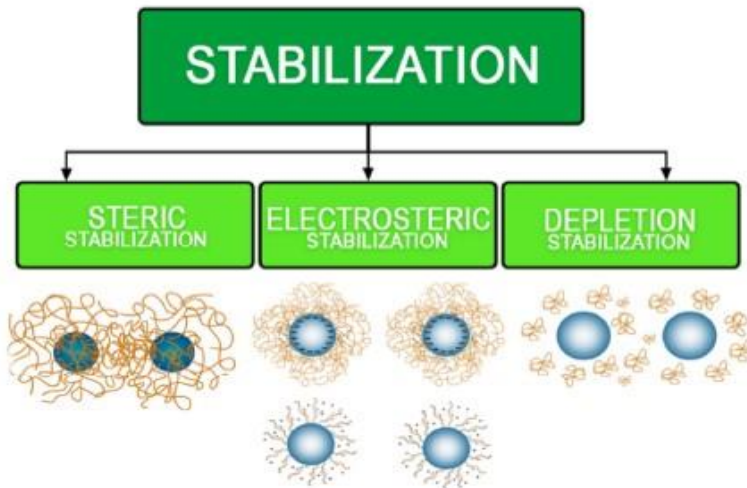
Παράλληλα, τα κολλοειδή συστήματα εφαρμόζονται στην παραγωγή φαγητού, αναψυκτικών, φαρμάκων, μπογιών (Dickinson, 2014), (K.S.Birdi, 2016). Εξαιτίας του γεγονότος ότι, τα κολλοειδή συστήματα δεν είναι πραγματικά διαλύματα αλλά ομογενή μίγματα (homogenous mixture) ενός ή παραπάνω ουσιών, δεν μπορούν να είναι σταθερά στο χρόνο (Matusiak & Chemistry, 2017). Μετά το πέρας κάποιου χρονικού διαστήματος η διασπαρμένη φάση (dispersed phase) δύναται να καθιζάνει (precipitate) από τη συνεχή φάση (continuous phase) σε συμπαγής μορφή (flocks). Στη συγκεκριμένη περίπτωση πραγματοποιείται διαχωρισμός φάσης η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του συστήματος.

Η σταθερότητα των κολλοειδών εξαρτάται από τη φύση της δια-σωματιδιακής αλληλεπίδρασης κατ' αυτές τις συγκρούσεις. Οι μηχανισμοί σταθερότητας έρχονται σε διάφορες μορφές όπως κινητική (kinetic), θερμοδυναμική (thermodynamic), ηλεκτροστατική (electrostatic) και στερική ή πολυμερική (steric). Η κινητική σταθερότητα (kinetic stability) σχετίζεται με την ύπαρξη φραγμάτων ενέργειας (energy barrier) τα οποία εμποδίζουν τα σωματίδια από τη κροκιδωση (coagulation). Η θερμοδυναμική σταθερότητα (thermodynamic stability) αναφέρεται στις περιπτώσεις όπου η κροκιδωτική φάση έχει μεγαλύτερη ελεύθερη ενέργεια (free energy) σε σύγκριση με την ενέργεια της διασπαρμένης φάσης. Επίσης, η ηλεκτροστατική σταθερότητα (electrostatic stability) είναι το επακόλουθο των ηλεκτροστατικών δυνάμεων απώθησης, δηλαδή εάν τα αιωρούμενα (suspended) σωματίδια στο υγρό μέσον διαθέτουν στην επιφάνεια τους το ίδιο ηλεκτροστατικό φορτίο (electrostatic charge) τότε δεν έλκονται μεταξύ τους με αποτέλεσμα την αύξηση της σταθερότητας. Όμως, αυτού του είδους σταθερότητα εφαρμόζεται μονάχα σε συστήματα όπου ισχύει η συνθήκη ότι το εύρος των ηλεκτροστατικών απωθήσεων είναι μεγαλύτερο από αυτό των ελκτικών δυνάμεων και σε εκείνα τα οποία περιέχουν μικρά σωματίδια. Το τελευταίο είδος σταθερότητας είναι η στερεοχημική (steric) η οποία επιτυγχάνεται με την προσθήκη μακρομορίων στο σύστημα. Η προσθήκη πολυμερών (polymers) ή επιφανειοδραστικών ουσιών (surfactant) μεταποιεί τις ιδιότητες των ενδιάμεσων φάσεων. Οι παραπάνω ουσίες διαθέτουν την ικανότητα να προσροφούνται πάνω σε στερεές επιφάνειες και ανάλογα με την επιφανειακή φόρτιση δύναται να προκαλέσουν είτε απώθηση είτε έλξη μεταξύ των σωματιδίων. Με άλλα λόγια, εάν οι προσροφούμενες ουσίες πάνω

στη στερεή επιφάνεια απωθούνται μεταξύ τους, η σταθερότητα αυξάνεται. Αντιθέτως, εάν έλκονται μεταξύ τους τότε λαμβάνει χώρα συσσωμάτωση (aggregation) (Matusiak & Chemistry, 2017).

Η σταθερότητα ενός συστήματος κολλοειδών καθορίζεται από τα σωματίδια τα οποία παραμένουν σε αιώρηση στο αιώρημα (μέσον) κατά την ισορροπία. Η εν λόγω σταθερότητα εμποδίζεται από τη συσσωμάτωση και τη καθίζηση, τα οποία υποκινούνται από τη τάση των κολλοειδών να μειώσουν την επιφανειακή τους ενέργεια. Η συσσωμάτωση είναι το άθροισμα των δυνάμεων αλληλεπίδρασης (interaction forces) μεταξύ των σωματιδίων. Η σταθερότητα των κολλοειδών συστημάτων είναι μείζονος σημασίας σε πολυάριθμες υπάρχουσες και καινούργιες συστάσεις (formulations). Σε πολλές περιπτώσεις αν αυτά τα συστήματα δεν χαρακτηρίζονται από την κατάλληλη σταθερότητα δεν μπορούν να βρουν κάποια χρήσιμη εφαρμογή. Το αντίθετο της σταθεροποίησης είναι η συσσωμάτωση (flocculation). Γενικώς είναι ανεπιθύμητη. Ωστόσο, βέβαια, σε μερικές περιπτώσεις όπως η επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι πολύ χρήσιμη, λόγος για τον οποίο οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό σταθερότητας - συσσωμάτωσης είναι υψηλής σημασίας.

Συνοψίζοντας, η κύρια αιτία της συσσωμάτωσης στα κολλοειδή, είναι οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων. Η σταθερότητα των κολλοειδών, είναι συνέπεια των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των ομόνυμα 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 (Παναγιώτου Κ., 1998). Στο σχήμα 4.5 απεικονίζονται οι μηχανισμοί σταθεροποίησης οι οποίοι προκαλούνται με την προσθήκη πολυμερών στα κολλοειδή συστήματα (Elzbieta Grzadka et al., 2017).



Σχήμα 4. 1: Μηχανισμοί σταθεροποίησης οι οποίοι προκαλούνται με την προσθήκη πολυμερών στα κολλοειδή συστήματα (Elzbieta Grzadka et al., 2017).

4.3 Κατηγορίες Κολλοειδών

Συνήθως λόγω της δυσκολίας του προσδιορισμού του μεγέθους της διασπαρμένης φάσης και επειδή τα κολλοειδή διαθέτουν την εμφάνιση του διαλύματος, είναι ευκολότερος ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων για την αναγνώριση και κατηγοριοποίηση. Λόγου χάριν, εάν ένα κολλοειδές αποτελείται από μια στερεά φάση διασπαρμένη μέσα σε υγρό μέσον, τα σωματίδια δεν θα περάσουν μέσα από μεμβράνη, ενώ σε ένα πραγματικό διάλυμα (true solution) τα διαλυμένα ιόντα ή μόρια θα περάσουν.

Τα κολλοειδή συστήματα χωρίζονται σε τρεις γενικές κατηγορίες. Στην πρώτη ανήκουν τα διασπαρμένα κολλοειδή, τα οποία είναι θερμοδυναμικά ασταθή, γεγονός το οποίο οφείλεται στην υψηλή τους επιφανειακή φόρτιση και αποτελούν μη-αναστρέψιμα συστήματα υπό την έννοια ότι δεν είναι εύκολη η επαναφορά τους μετά τη φάση διαχωρισμού. Στη δεύτερη κατηγορία υπάρχουν τα αληθινά διαλύματα (true solutions) των μακρομοριακών υλικών (φυσικών ή τεχνητών), τα οποία σε αντίθεση με τα διασπαρμένα κολλοειδή έχουν θερμοδυναμική σταθερότητα και είναι αναστρέψιμα υπό την έννοια ότι επαναφέρονται μετά το διαχωρισμό της διαλυμένης ουσίας (solute) από το διαλύτη (solvent). Τέλος υπάρχουν τα "ενωσιακά" κολλοειδή (association colloids) τα οποία επίσης είναι θερμοδυναμικά σταθερά (Duncan J Shaw, 1992).

Στον πίνακα 4.1 που ακολουθεί αποτυπώνονται οι οκτώ τάξεις διασπαρμένων κολλοειδών. Οι τάξεις από την τέσσερα έως την οκτώ συναντώνται στην περιβαλλοντική μηχανική και επιστήμη, και οι τάξεις από την πέντε έως την οκτώ αναγνωρίζονται από το κοινό με τα συνηθισμένα ονόματά τους.

Πίνακας 4.1 : Τάξεις των διασπαρμένων κολλοειδών (Sawyer et al., 2003)

Τάξη	Διασπαρμένη Φάση	Συνεχής Φάση	Όνομα
1	Στερεή (solid)	Στερεή (solid)	-
2	Υγρή (liquid)	Στερεή (solid)	-
3	Αέρια (gas)	Στερεή (solid)	-
4	Στερεή (solid)	Υγρή (liquid)	Sol ή suspensoids
5	Υγρή (liquid)	Υγρή (liquid)	Γαλάκτωμα(Emulsion)
6	Αέρια (gas)	Υγρή (liquid)	Foams (Αφροί)
7	Στερεή (solid)	Αέρια (gas)	Smokes (Καπνοί)
8	Αέρια (gas)	Αέρια (gas)	Fogs (Ομίχλη)

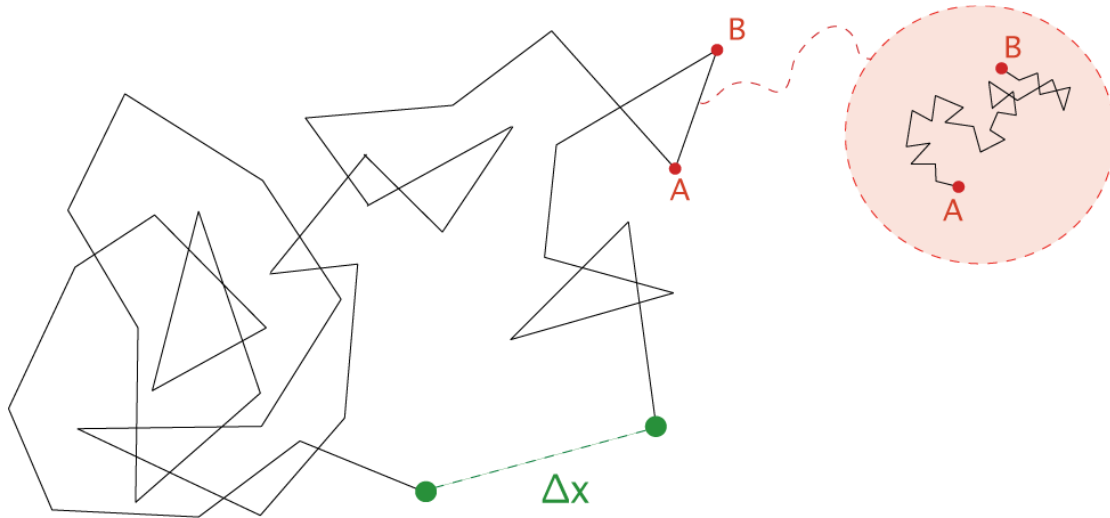
Τέλος τα κολλοειδή συστήματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη τάση τους να διαλύονται σε ένα διαλύτη και τη σταθερότητα τους. Στα λυόφοβα και στα λυόφιλα κολλοειδή. Τα λυόφοβα σχηματίζουν μικρό-ετερογενή συστήματα ενώ τα λυόφιλα σχηματίζουν πραγματικά διαλύματα και είναι σταθερά (Παναγιώτου 1998). Εάν το υγρό μέσο είναι υδατώδες τότε χρησιμοποιούνται οι όροι υδρόφιλο και υδρόφοβο (Duncan J Shaw,1992).

4.4 Δυνάμεις μεταξύ κολλοειδών

Τα κολλοειδή, εν γένει, φέρουν μαζί τους μια επιφανειακή φόρτιση, η απαρχή της οποίας εξαρτάται από το τρόπο με τον οποίο το κολλοειδές σχηματίστηκε (Kartic C. Khilar, H. Scott Fogler,1998). Οι δυνάμεις οι οποίες επιδρούν μεταξύ των κολλοειδών είναι δυνάμεις ηλεκτροστατικού τύπου, van den Waals και θερμικής κίνησης Brown. Οι δυνάμεις βαρύτητας θεωρούνται μηδαμινές καθώς η μάζα των κολλοειδών σωματιδίων είναι πολύ μικρή, και δεν υπολογίζονται.

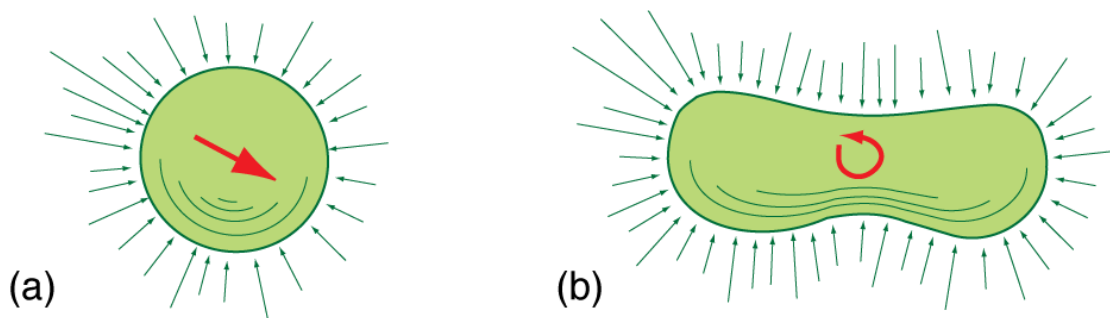
Οι δυνάμεις θερμικής κίνησης Brown οφείλονται στις ανακόνιστες συγκρούσεις των μορίων του μέσου διασποράς με το αιωρούμενο κολλοειδές σωματίδιο. Στο σχήμα 4.2 απεικονίζονται οι κινήσεις του κολλοειδούς όπως και οι δυνάμεις που ασκούνται πάνω στην επιφάνεια του κολλοειδούς οι οποίες είναι ανάλογες της συχνότητας των συγκρούσεων και της ταχύτητας των συγκρουόμενων μορίων του μέσου διασποράς. Όσο αυξάνεται η πυκνότητα του μέσου διασποράς τόσο πιο συχνές είναι οι συγκρούσεις. Αξίζει να αναφερθεί 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 4.2, 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 (Κ. Χρυσικόπουλος, 2017).



Σχήμα 4. 2: Θερμική κίνηση Brown ενός αιωρούμενου στο νερό κολλοειδούς σωματιδίου. (Κ. Χρυσικόπουλος, 2017)

Στο σχήμα 4.3, η συνισταμένη δύναμη οδηγεί ένα σφαιρικό σωματίδιο σε μια απλή μεταφορά εντός του μέσου διασποράς (α) και ένα επιμήκες (μη σφαιρικό) σωματίδιο σε συνδυασμό μεταφοράς με περιστροφική κίνηση (β).



Σχήμα 4. 3: Συνισταμένη δύναμη από τις συγκρούσεις των μορίων στην επιφάνεια (α) σφαιρικού σωματιδίου και (β) επιμηκούς σωματιδίου (Κ. Χρυσικόπουλος, 2017)

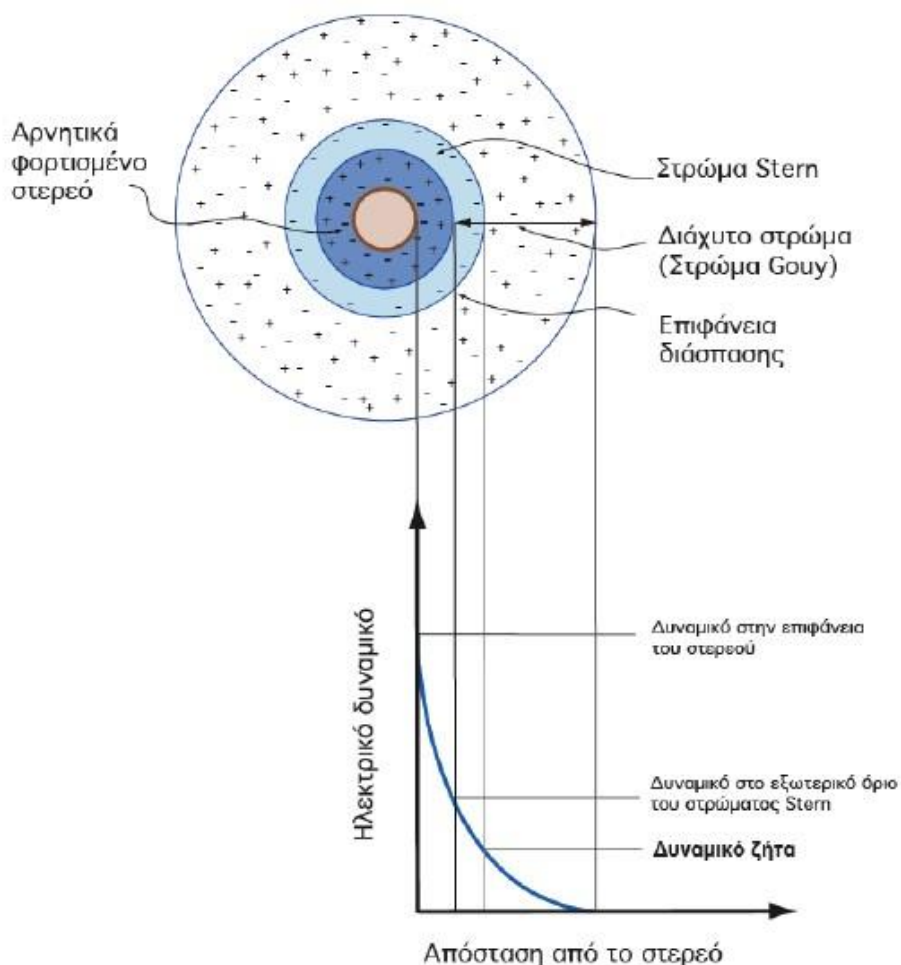
Οι ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις διπόλου - διπόλου προκύπτουν από την τάση των πολικών μορίων (μόρια με ανομοιόμορφη κατανομή φορτίου) να ευθυγραμμίζονται έτσι ώστε το θετικό άκρο ενός μορίου να είναι κοντά στο αρνητικό άκρο ενός άλλου μορίου. Οι ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις διπόλου εξ-επαγωγής προκύπτουν όταν το ηλεκτρικό πεδίο ενός διπόλου επιδρά σ' ένα δεύτερο γειτονικό άτομο με αποτέλεσμα να προκαλέσει πόλωση από επαγωγή.

Οι ασθενείς δυνάμεις London, οι οποίες 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. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός 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) (Κ. Χρυσικόπουλος, 2017).

4.5 Θεωρία DLVO

Η ποσοτική περιγραφή της σταθερότητας και της συσσωμάτωσης των κolloειδών γίνεται με βάση την κλασική θεωρία DLVO από τους Derjaguin, Landau, Verwey και Overbeek. Σύμφωνα με τη θεωρία οι δυνάμεις με την σημαντικότερη επίδραση στη συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι η ηλεκτροστατική άπωση, η οποία αναπτύσσεται από τη μία λόγω της επικάλυψης των διάχυτων διπλοστοιβάδων (double layers) των σωματιδίων ή/και λόγω της επικάλυψης των τροχιακών των μορίων που περιβάλλουν τα προσεγγίσιμα σωματίδια και από την άλλη, από τη διασωματιδιακή έλξη, που προκαλείται από τις διαμοριακές δυνάμεις van der Waals.

Σε φυσικά νερά τα κolloειδή 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 κolloειδούς σωματιδίου. Το εξωτερικό μέρος είναι ασθενέστερα συνδεδεμένο με το κolloειδές σωματίδιο και συνήθως δεν συμπαράσύρεται 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, ζ-δυναμικό (zeta-Potential). Όλα τα παραπάνω απεικονίζονται αναλυτικά στο σχήμα 4.4



Σχήμα 4. 4: Σχηματική παράσταση κολλοειδούς σωματιδίου με το διπλό στρώμα και το δυναμικό ζήτα

Στο σχήμα 4.4 απεικονίζεται ένα αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο, το στρώμα Stern, το διάχυτο στρώμα, και ένα διάγραμμα ηλεκτρικού δυναμικού σε συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια του στερεού. 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 είναι στην επιφάνεια διάσπασης με ένα καθαρό αρνητικό φορτίο, το ζ-δυναμικό. Η εξουδετέρωση των φορτίων στο διάχυτο στρώμα έχει αποτέλεσμα τη μείωση του πάχους του διπλού στρώματος. Ως εκ τούτου, τα κολλοειδή σωματίδια έχουν τη δυνατότητα να πλησιάζουν μεταξύ τους περισσότερο. 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 [Κ.Χρυσικόπουλος,2017].

Σύμφωνα με τη θεωρία DLVO η συνολική ενέργεια του διεπιφανειακού δυναμικού (interface potential energy) 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, Φ_{vdw} , διπλού στρώματος (double layer) Φ_{dl} , και Born, Φ_{Born} (Loveland, et al. 1996):

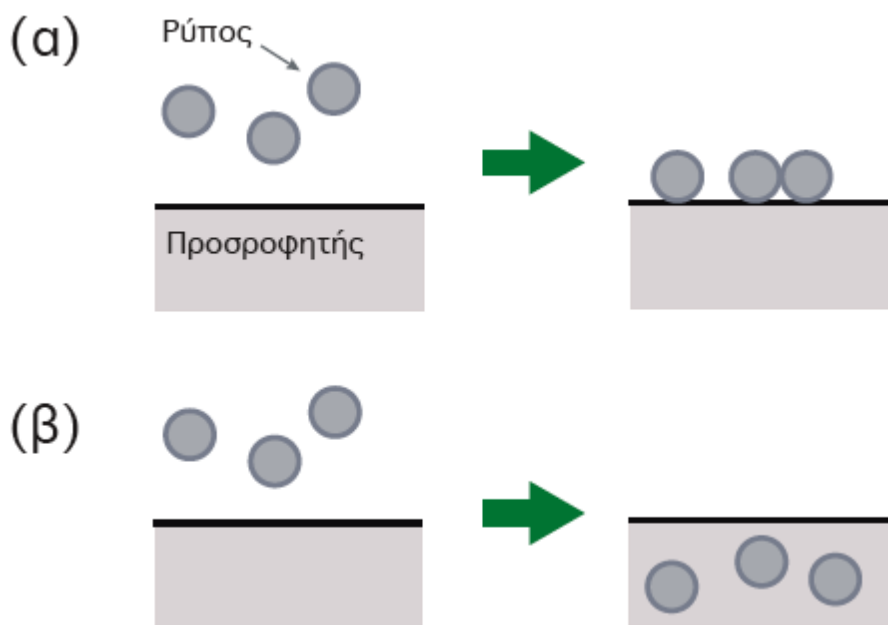
$$\Phi_{DLVO}(h) = \Phi_{vdw}(h) + \Phi_{dl}(h) + \Phi_{Born}(h) \quad (\text{Εξίσωση 4. 1})$$

Κεφάλαιο 5

Ρόφηση

5.1 Εισαγωγή

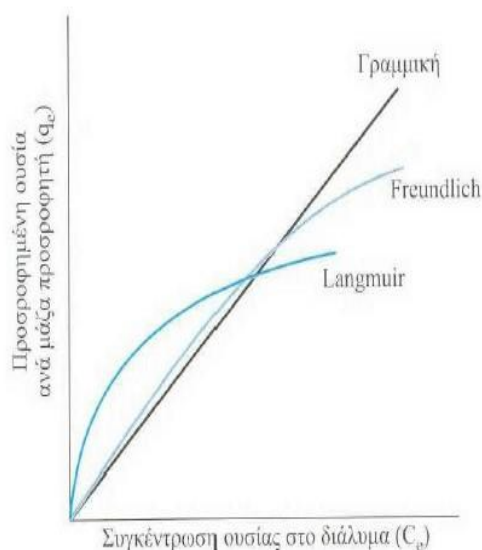
Ρόφηση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο ρύποι σε μορφή ιόντων ή μορίων μιας διαλυμένης στο νερό ουσίας ή αιωρούμενων σωματιδίων στο νερό, όπως είναι ο αργιλικός μοντμοριλλονίτης και τα νανοσωματίδια, συγκεντρώνονται πάνω στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό στερεών τα οποία αποτελούν το πληρωτικό υλικό φίλτρων διήθησης, όπως είναι η χαλαζιακή άμμος ή το στερεό σκελετό εδαφικών στρωμάτων. Η ρόφηση διακρίνεται σε δύο διακριτά είδη, την προσρόφηση (adsorption) και την απορρόφηση (absorption). Προσρόφηση είναι η διαδικασία όπου μια διαλυμένη στο νερό ουσία ή αιωρούμενο σωματίδιο προσκολλάται στην επιφάνεια ενός στερεού. Παράλληλα, απορρόφηση είναι η διαδικασία όπου μια διαλυμένη στο νερό ουσία ή ένα αιωρούμενο σωματίδιο διαπερνά την επιφάνεια και εισέρχεται στο εσωτερικό του προσροφητή (Κ.Χρυσικόπουλος, 2017). Οι παραπάνω διαδικασίες απεικονίζονται σχηματικά για την περαιτέρω κατανόηση τους στο σχήμα 5.1 όπου η περίπτωση (α) απεικονίζει τη διαδικασία της προσρόφησης και η (β) της απορρόφησης.



Σχήμα 5. 1: Σχηματική απεικόνιση των διαδικασιών (α) προσρόφησης και (β) απορρόφησης. (Κ. Χρυσικόπουλος, 2017).

Η προσρόφηση αποτελεί μια εκ των πιο ευρέων εφαρμοσμένων τεχνικών για την περιβαλλοντική αποκατάσταση (environmental remediation) με κοινούς προσροφητές τον ενεργό άνθρακα, διάφορους πολυμερικούς προσροφητές και άλλα υλικά χαμηλού κόστους (Qiu et al., 2009). Η ουσία, η οποία προσροφάται ονομάζεται προσρόφημα (adsorbate), ενώ η στερεή φάση, στην επιφάνεια της οποίας λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, ονομάζεται προσροφητής (adsorbent). Είναι αναγκαίος ο διαχωρισμός της έννοιας της προσρόφησης από αυτόν της απορρόφησης. Η προσρόφηση είναι μία φυσική διεργασία αερίου – υγρού ενώ η απορρόφηση μιας ουσίας σε ένα αέριο μίγμα διαχωρίζεται μέσω της διάλυσής της σε έναν διαλύτη (υγρό), δηλαδή η απορρόφηση δεν αποτελεί επιφανειακή διεργασία. (Διαμαντόπουλος Ε., 2017)

Εν γένει, η προσρόφηση χωρίζεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, από τη μία υπάρχει η Ισόθερμη και από την άλλη η Κινητική. Στην πρώτη κατηγορία, συνθήκες όπως η θερμοκρασία (temperature) και η πυκνότητα (density) διατηρούνται σταθερές. Στην παρούσα περίπτωση, η διαλυμένη ποσότητα ρύπου έχει τη δυνατότητα μονάχα να προσροφηθεί, χωρίς να μπορεί ποτέ να επιστρέψει στη διαλυμένη μορφή. Επίσης, η ταχύτητα των συγκεκριμένων αντιδράσεων είναι πολύ μεγάλη σε σχέση με τη ταχύτητα εξέλιξης του φαινομένου μεταφοράς των ρύπων. Συνεπώς δεν υπάρχει ανάγκη να γίνει περιγραφή του φαινομένου στο χρόνο. Οι πιο σημαντικές ισόθερμες προσρόφησης είναι η γραμμική προσρόφηση, η ισόθερμη Freundlich και η ισόθερμη Langmuir, σχήμα 5.2.



Σχήμα 5. 2: Γραφική απεικόνιση σημαντικών ισόθερμων (Γιδαράκος και Αϊβαλιώτη, 2005)

Οι ισόθερμες αποτελούν μαθηματικές σχέσεις κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας, ανάμεσα στην υδατική και στη στερεά φάση του διαλύματος, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την προσροφητική ικανότητα του υλικού ή την απαιτούμενη ποσότητα αυτού, για την απομάκρυνση μιας μονάδας της ουσίας στις συνθήκες του εκάστοτε συστήματος. Αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του προσροφούμενου συστατικού ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία. (Διαμαντόπουλος Ε., 2017).

Αντίθετα, στην δεύτερη κατηγορία οι συνθήκες δεν παραμένουν σταθερές. Ένα μέρος της προσροφημένης ποσότητα ρύπου δύναται να μετατραπεί ξανά σε διαλυμένη μορφή καθώς εξελίσσεται το φαινόμενο. Η ταχύτητα των αντιδράσεων δύναται να συγκριθεί με το φαινόμενο μεταφοράς ρύπων και γι' αυτό επιβάλλεται να γίνει περιγραφή του φαινομένου αυτού σε σχέση με τον χρόνο. Επιπλέον, η προσρόφηση ανάλογα το μηχανισμό με τον οποίο προκύπτει κατατάσσεται σε τρεις κατηγορίες :

1. Φυσική Προσρόφηση (Physical Adsorption) ή Προσρόφηση Van der Waals
2. Χημική Προσρόφηση (Chemical Adsorption) ή Χημειορόφηση (chemisorption)
3. Εναλλαγή Ιόντων (Ion Exchange)

5.1.1 Φυσική Προσρόφηση

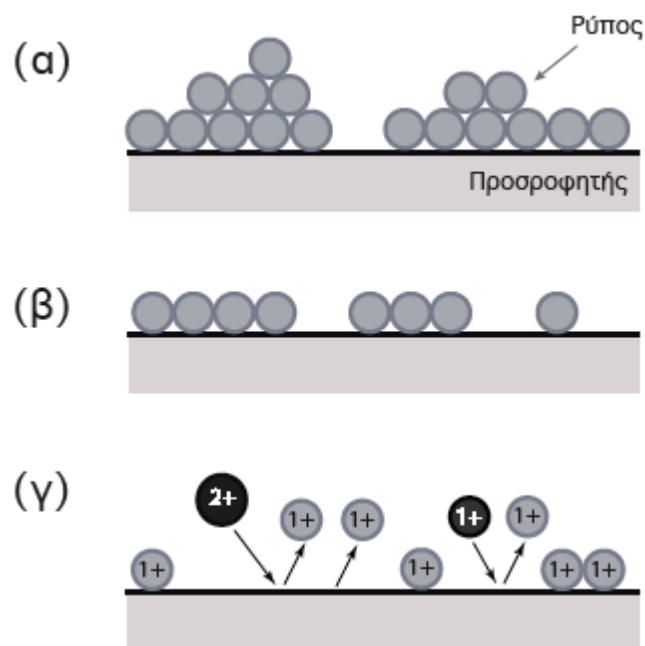
Η φυσική προσρόφηση αποτελεί το αποτέλεσμα της ανάπτυξης ασθενών, ηλεκτροστατικού τύπου, ελκτικών δυνάμεων Van der Waals οι οποίες ασκούνται μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών ή τον προσροφητή. Είναι γεγονός ότι οι προσροφώμενοι ρύποι δεν παραμένουν σταθεροί σε ένα συγκεκριμένο σημείο αλλά μετακινούνται σχετικά ελεύθερα επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Διαθέτουν ακόμα και την ικανότητα να δημιουργήσουν πολλαπλές στρώσεις ρύπων επάνω στην επιφάνεια των στερεών. Παράδειγμα πολυστρωματικής φυσικής προσρόφησης είναι στο σχήμα 5.3(α) (Κ.Χρυσικόπουλος, 2017). Αξιοσημείωτο είναι ότι, η φυσική προσρόφηση χαρακτηρίζεται σαν μη εξειδικευμένη και πλήρως αναστρέψιμη διεργασία (με θέρμανση ή μείωση πίεσης). Με άλλα λόγια, υπό συγκεκριμένες συνθήκες οι προσροφημένοι ρύποι επιστρέφουν από τη στερεά φάση πίσω στην υδατική όταν η συγκέντρωσή τους στο νερό μειωθεί. Φαινόμενο το οποίο καλείται εκρόφηση (desorption). Ειδικότερα, όταν ο ρυθμός εκρόφησης είναι ίσος με το ρυθμό προσρόφησης επικρατούν συνθήκες ισορροπίας και ο προσροφητής θεωρείται εξαντλημένος, δηλαδή δεν έχει πλέον ικανότητα προσρόφησης περαιτέρω ρύπων (Κ. Χρυσικόπουλος, 2017).

5.1.2 Χημική Προσρόφηση

Η χημική προσρόφηση ή χημειορόφηση συναντάται σε αρκετά ισχυρές ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα στους ρύπους και την επιφάνεια των στερεών προσροφητών, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα τη σχηματισμό των χημικών ενώσεων. Συνεπώς, η χημική προσρόφηση πρόκειται για μια χημικά εξειδικευμένη διεργασία, στην οποία οι προσροφώμενοι ρύποι δεν μετακινούνται επάνω στην επιφάνεια των στερεών. Οι εν λόγω ρύποι δύναται να σχηματίσουν μονάχα μία στρώση επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή, όπως απεικονίζεται στο σχήμα 5.3(β). Είναι γνωστό το γεγονός ότι, μόλις η επιφάνεια του προσροφητή καλυφθεί πλήρως, τότε το φαινόμενο της προσρόφησης έρχεται στο τέλος του. Επιλογικά, η χημική προσρόφηση συνήθως δεν είναι αναστρέψιμη με μοναδική εξαίρεση όταν αυξηθεί η θερμοκρασία της επιφάνειας του προσροφητή (Κ. Χρυσικόπουλος, 2017).

5.1.3 Εναλλαγή 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 όπως φαίνεται στο σχήμα 5.3(γ). Η εναλλαγή ιόντων βασίζεται σε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις οι οποίες 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. Χρειάζεται 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 τα οποία ήδη παρευρίσκονταν στην επιφάνεια των στερεών προσροφητών (Κ.Χρυσικόπουλος, 2017).



Σχήμα 5. 3: Τρεις κατηγορίες προσρόφησης: (α) φυσική προσρόφηση, (β) χημική προσρόφηση και (γ) εναλλαγή (Κ. Χρυσικόπουλος, 2017)

5.2 Κινητική Προσρόφησης

Η ισορροπία η οποία περιγράφεται από τις ισόθερμες δεν επιτυγχάνεται πάντα, καθώς και η προσρόφηση κάποιες φορές είναι αντιστρέψιμη. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του εκάστοτε προσροφητή. Η επίτευξη όμως της ισορροπίας απαιτεί ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι απαιτείται η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης, η οποία περιγράφει την εξέλιξη της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητή με το χρόνο (Διαμαντόπουλος Ε. 2017). Οι κινητικές είναι τεράστιας σημασίας για την εκτίμηση της απόδοσης διάφορων προσροφητών (adsorbent) ενώ ταυτόχρονα προσφέρουν γνώση για τους προσροφητικούς μηχανισμούς. Υπάρχει μια πληθώρα βιβλιογραφικών αναφορών (references) ως προς τις κινητικές προσρόφησης (adsorption kinetics) και των διαφόρων μαθηματικών μοντέλων τα οποία αναπτύχθηκαν για την περιγραφή των αντιδράσεων προσρόφησης και των διαδικασιών 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.

Κατά τη μελέτη της προσρόφησης τα θερμοδυναμικά και κινητικά χαρακτηριστικά είναι χρήσιμο να είναι γνωστά στοχεύοντας στη καλύτερη κατανόηση της απόδοσης και των

μηχανισμών. Αν εξαιρεθεί η χωρητικότητα προσρόφησης (adsorption capacity), η κινητική απόδοση (kinetic performance) ενός συγκεκριμένου προσροφητή είναι επίσης επιθυμητή για πιλοτικές εφαρμογές. Δια μέσου της κινητικής ανάλυσης υπάρχει η δυνατότητα εδραίωσης του ρυθμού πρόσληψης της διαλυμένης ουσίας (solute uptake rate), ο οποίος με τη σειρά του εκφράζει το χρόνο παραμονής ο οποίος απαιτείται για την ολοκλήρωση της προσροφητικής αντίδρασης (adsorption reaction). Επιπλέον, δύναται η εξακρίβωση της κλίμακας (scale) ή του μεγέθους του προσροφητικού συστήματος (adsorption apparatus) μέσω των πληροφοριών της κινητικής της προσρόφησης. Εν γένει, οι κινητικές προσρόφησης αποτελούν τη βάση για το καθορισμό της απόδοσης συστημάτων προσρόφησης σταθερής κλίνης (fixed-bed) ή άλλων συνεχούς ροής συστημάτων (flow-through systems) (Qiu et al., 2009).

Στο πέρασμα του χρόνου, έχει προταθεί μια πληθώρα από μαθηματικά μοντέλα αποβλέποντας στην περιγραφή δεδομένων προσρόφησης, τα οποία, γενικότερα, έχουν τη δυνατότητα να κατηγοριοποιηθούν ως προσροφητικά μοντέλα αντίδρασης (adsorption reaction models) και ως προσροφητικά μοντέλα διάχυσης (adsorption diffusion models). Οι παραπάνω δύο κατηγορίες εφαρμόζονται, στοχεύοντας στην περιγραφή της κινητικής διαδικασίας της προσρόφησης, όμως είναι αρκετά διαφορετικές στη φύση τους. Τα προσροφητικά μοντέλα διάχυσης κατασκευάζονται πάντα έχοντας σαν βάση τρία διαδοχικά βήματα (Lazaridis & Asouhidou, 2003). Αρχικά, διάχυση κατά μήκος του υγρού υμένα/μεμβράνης (ή film) το οποίο περιβάλλει τα σωματίδια του προσροφητή, η οποία καλείται είτε εξωτερική διάχυση (external diffusion) είτε διάχυση μέσω υμένα/μεμβράνης ή film (film diffusion). Στη συνέχεια, ακολουθεί η διάχυση στο υγρό το οποίο περιέχεται μέσα στους πόρους ή και στα τοιχώματα του, η οποία ονομάζεται ενδοσωματιδιακή ή διασωματιδιακή διάχυση (internal diffusion ή intra-particle diffusion ή intraparticle diffusion). Τέλος, προσρόφηση και εκρόφηση μεταξύ του προσροφήματος και των ενεργών θέσεων προσρόφησης (adsorption active sites), η οποία καλείται δράση των μαζών (mass action).

Αντιθέτως, τα προσροφητικά μοντέλα αντίδρασης πηγάζουν από τις κινητικές των χημικών αντιδράσεων οι οποίες βασίζονται σε όλη τη διαδικασία της προσρόφησης, δηλαδή εξετάζουν το φαινόμενο της προσρόφησης συνολικά, χωρίς να λαμβάνουν υπόψη τα παραπάνω τρία βήματα. Με πρόθεση τη μοντελοποίηση της προσρόφησης, δύο ειδών κινητικές χρησιμοποιούνται συνήθως, αυτή της ψευδο-πρώτης τάξης και αυτή της ψευδο-δεύτερης τάξης. Οι Y. S. Ho & McKay (1999) απέδειξαν ότι η κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης παρέχει καλύτερη συσχέτιση μεταξύ του μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων απ' ότι αυτή της ψευδο-πρώτης (Simonin, 2016).

5.3 Προσοροφητικά Μοντέλα Αντίδρασης (Adsorption reaction models)

5.3.1 Μοντέλο Ψευδό – Πρώτης Τάξης

Ο Lagergren, S. (1898) παρουσίασε μια εξίσωση πρώτης τάξης, κατατείνοντας να περιγράψει τη κινητική διαδικασία της προσρόφησης της υγρής φάσης στη στερεή φάση. Το μοντέλο εκφράζεται από τη διαφορική εξίσωση 5.1 :

$$\frac{dC_t^*}{dt} = k_{p1} * (C_{eq}^* - C_t^*) \quad (\text{Εξίσωση 5. 1})$$

Όπου :

- C_t^* : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης τη χρονική στιγμή t, με διαστάσεις $[M_{\text{ουσίας}} / M_{\text{προσοροφητικού υλικού}}]$
- t: χρόνος ή χρονική στιγμή t, με διαστάσεις [T]
- k_{p1} : σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου 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 $[M_{\text{ουσίας}} / M_{\text{προσοροφητικού υλικού}}]$

Μετά από ολοκλήρωση στις οριακές συνθήκες $C_t^* = 0 @ t = 0$ & $C_t^* = C_{eq}^* @ t = t$ δίνεται η λύση της εξίσωσης 5.1 :

$$C_t^* = C_{eq}^* * (1 - e^{-k_{p1} * t}) \quad (\text{Εξίσωση 5. 2})$$

Στη συνέχεια, λογαριθμίζοντας την εξίσωση 5.2 προκύπτει :

$$\log(C_{eq}^* - C_t^*) = \log(C_{eq}^*) - \left(\frac{k_{p1}}{2.303}\right) * t \quad (\text{Εξίσωση 5. 3})$$

Συνεπώς, 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 (intercept).

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 στη θερμοδυναμική κατάσταση του προσροφητικού συστήματος.

Η ονομασία, εξίσωση κινητικής ψευδο – πρώτη τάξη, δόθηκε από τους Y. S. Ho & Mckay (1998) για να επιτευχθεί η διάκριση των κινητικών εξισώσεων οι οποίες έχουν αναπτυχθεί με βάση τη χωρητικότητα της προσρόφησης ή της συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας, από αυτές οι οποίες αναπτύχθηκαν με βάση τη συγκέντρωση της ουσίας στην υδατική φάση του προσροφητικού συστήματος.

5.3.2 Μοντέλο Ψευδό – Δεύτερης Τάξης

Η κινητική της ψευδο – δεύτερης τάξης εκφράζεται από τη διαφορική εξίσωση 5.4:

$$\frac{dC_t^*}{dt} = k_{p2} * (C_{eq}^* - C_t^*)^2 \text{ (Εξίσωση 5. 4)}$$

Όπου :

- C_t^* : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας τη χρονική στιγμή t , με διαστάσεις $[M_{ουσίας} / M_{προσροφητικού υλικού}]$ και μονάδες mg προσροφημένης ουσίας / g άμμου
- t : χρόνος ή χρονική στιγμή t , με διαστάσεις $[T]$
- k_{p2} : σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης, με διαστάσεις $[M_{προσροφητικού υλικού} / M_{ουσίας} * T]$ και μονάδες $[g$ Προσροφητικού υλικού / mg (Προσροφημένης ουσίας) * $min]$

- C_{eq}^* : συγκέντρωση της προσροφημένης στη στερεά φάση ουσίας σε ισορροπία ή χωρητικότητα της προσρόφησης σε ισορροπία με διαστάσεις $[M_{ουσίας} / M_{προσροφητικού υλικού}]$

Μετά από ολοκλήρωση στις οριακές συνθήκες $C_t^* = 0 @ t = 0$ & $C_t^* = C_{eq}^* @ t = t$ δίνεται η λύση της εξίσωσης 5.4

$$\frac{1}{(C_{eq}^* - C_t^*)} = \frac{1}{C_{eq}^*} + k_{p2} * t \quad (\text{Εξίσωση 5. 5})$$

Η οποία έχει τη δυνατότητα να αναδιαμορφωθεί ως εξής :

$$\frac{t}{C_t^*} = \frac{1}{k_{p2} * C_{eq}^{*2}} + \frac{1}{C_{eq}^*} * t \quad (\text{Εξίσωση 5. 6})$$

Έτσι, η γραφική παράσταση του $\frac{t}{C_t^*}$ vs t αποτελεί μια 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 αποτέμνουσα (intercept).

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.

Ομοίως, η ονομασία εξίσωση κινητικής ψευδο – δεύτερης τάξης, δόθηκε από το (Y. Ho, 2006), 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. Ειδικότερα, 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).

5.4 Προσοφητικά Μοντέλα Διάχυσης

Είναι ευρέως γνωστό ότι ένα τυπικό σύστημα προσρόφησης της υγρής φάσης στη στερεή φάση (liquid/solid adsorption system) συμπεριλαμβάνει τρεις κατηγορίες

- i) τη διάχυση μέσω φιλμ (film diffusion)
- ii) την ενδοσωματιδιακή διάχυση (intraparticle diffusion)
- iii) τη δράση μαζών (mass action).

Η δράση μαζών αποτελεί μια πάρα πολύ γρήγορη διαδικασία για τη φυσική προσρόφηση και θεωρείται αμελητέα για τη κινητική μελέτη. Επομένως, η κινητική διαδικασία της προσρόφησης πάντα θα καθορίζεται από τη διάχυση μέσω υγρής μεμβράνης (ή υγρού φιλμ ή υγρού υμένα, liquid film diffusion) και τη ενδοσωματιδιακή διάχυση. Με άλλο λόγια, μία από τις διεργασίες αυτές θα πρέπει να είναι το περιοριστικό στάδιο του ρυθμού προσρόφησης (adsorption rate limiting step). Τα προσοφητικά μοντέλα διάχυσης κατασκευάζονται κυρίως για τη περιγραφή της διαδικασίας των δύο παραπάνω περιπτώσεων (Qiu et al., 2009).

Οι (Qiu et al., 2009) περιγράφουν ικανοποιητικά διάφορα μοντέλα διάχυσης. Ένα εκ των οποίων είναι μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης των Weber-Morris :

$$C_t^* = k_{int} * t^{1/2} \text{ (Εξίσωση 5. 7)}$$

όπου:

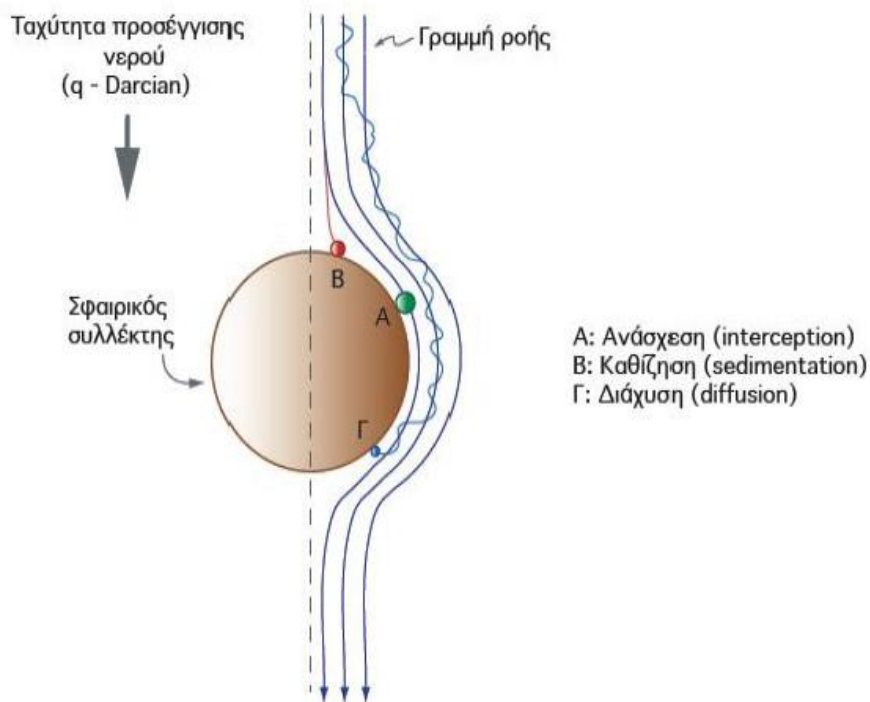
- C_t^* : συγκέντρωση της προσοφημένης στη στερεά φάση ουσίας ή χωρητικότητα της προσρόφησης τη χρονική στιγμή t, με διαστάσεις [$M_{\text{ουσίας}} / M_{\text{προσοφητικού υλικού}}$]
- k_{int} : κινητική σταθερά ενδοσωματιδιακής ή διασωματιδιακής διάχυσης, με διαστάσεις [$\frac{M_{\text{προσοφητικού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

5.5 Προσρόφηση Αιωρούμενων Σωματιδίων

Με βάση τους (Yao et al., 1971), τα αιωρούμενα στερεά δύνανται να απομακρυνθούν από το νερό με τους εξής μηχανισμούς :

- i) Μηχανισμός Ανάσχεσης (interception)
- ii) Μηχανισμός Καθίζησης (sedimentation)
- iii) Μηχανισμός Διάχυσης (diffusion)

Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζονται οι μηχανισμοί μεταφοράς αιωρούμενων στερεών από το νερό πάνω σε ιδανικό σφαιρικό συλλέκτη. Ανάσχεση αιωρούμενων στερεών σε συλλέκτες, όπως πληρωτικό υλικό στήλης και 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 (Κ. Χρυσικόπουλος, 2017).



Σχήμα 5. 4: Μηχανισμοί μεταφοράς αιωρούμενων στερεών στην επιφάνεια σφαιρικού συλλέκτη. (Κ. Χρυσικόπουλος, 2017)

Κεφάλαιο 6

Πειραματικό Μέρος

Στο παρόν κεφάλαιο αναφέρονται οι πειραματικές τεχνικές και τα βήματα τα οποία ακολουθήθηκαν για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (nTiO_2) με κολλοειδή μοντμοριλλονίτη (MMT) καθώς και η προσρόφηση τους σε χαλαζιακή άμμο, μέσω μετρήσεων απορρόφησης. Ταυτόχρονα εξετάστηκε το ζ-δυναμικό και η υδροδυναμική διάμετρος (d_p) των εκάστοτε αιωρημάτων.

6.1 Υλικά

6.1.1 Νανοσωματίδιο διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία για τα πειράματα τα οποία έλαβαν μέρος χρησιμοποιήθηκε το διοξείδιο του τιτανίου, TiO_2 , έχοντας τη μορφή μίγματος νανοσκόνης (nanopowder) ρουτιλίου (rutile) και ανάτασης (anatase). Το προϊόν προμηθεύτηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich (St.Louis, USA). Σύμφωνα με την εταιρεία το μέγεθος των νανοσωματιδίων είναι μικρότερο από 100nm.

6.1.2 Μοντμοριλλονίτης (MMT)

Η σκόνη του Μοντμοριλλονίτη (STx-1b), αγοράστηκε από την εταιρεία Clay Minerals Society (Columbia, Missouri, U.S.A.). Κατόπιν επεξεργασίας, χρησιμοποιήθηκε μονάχα το κλάσμα το οποίο είχε μέγεθος μικρότερο από 2 μm , για την παρασκευή των κολλοειδών αιωρημάτων του μοντμοριλλονίτη.

6.1.3 Χαλαζιακή Άμμος

Η χαλαζιακή άμμος (quartz sand) στα φάση δύο των πειραμάτων, των οποίων ακολουθεί η επεξήγηση εκτενέστερα παρακάτω. Το προϊόν προερχόταν από την εταιρεία Filcom (FILTERZAND&GRIND) και χαρακτηρίζεται από τη χονδρή κοκκομετρία του. Αναλυτικότερα, το μέγεθος των κόκκων της άμμου ήταν μεγαλύτερο από 850 μm καθώς προερχόταν από κόσκινο No.20 ενώ παράλληλα η χημική σύσταση ήταν: 0.15 % Na_2O , 0.02 % MgO , 1.75 % Al_2O_3 , 96.2 % SiO_2 , 0.03 % P_2O_5 , 0.06 % SO_3 , 0.78 % K_2O , 0.11 % CaO , 0.05 % TiO_2 και 0.46 % Fe_2O_3 . Τέλος, όσον αφορά τις τιμές των φυσικών χαρακτηριστικών της άμμου όπως η ειδική πυκνότητα, η σκληρότητα και η μαζική πυκνότητα αυτές δίνονται ως 2.6 g/cm^3 , 7 Mohs και 1.6 tn/m^3 αντιστοίχως.

6.2 Μέθοδοι

6.2.1 Μέθοδος Παρασκευής Κολλοειδών Μοντμοριλλονίτη

Στην παρούσα εργασία το επιθυμητό κλάσμα του Μοντμοριλλονίτη είχε μέγεθος κάτω από 2 μm . Η διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε για την παραγωγή του, μέσω κολλοειδών μοντμοριλλονίτη σε αιώρηση, βασίζεται στους (Fountouli et al., 2019; Kallithrakas-kontos, 2017). Συνοπτικά, σε ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 1 L αναμίχθηκαν 12.5g STx-1b και 100 mL απιονισμένου νερού. Επαρκής ποσότητα (10 mL) υπεροξειδίου του υδρογόνου H_2O_2 , προστέθηκε για την οξείδωση της οργανικής ύλης, ταυτόχρονα το pH προσαρμόστηκε στη τιμή 10 με προσθήκη 1 mL NaOH, συγκέντρωσης 0.1 M. Στη συνέχεια, το αιώρημα τοποθετήθηκε στο sonication bath για 20 λεπτά. Έπειτα, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο των 500 mL όπου και αραιώθηκε έως τα 500 mL προσθέτοντας υπερκάθαρο νερό. Το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία για 24 h, έτσι ώστε να καθιζάνει. Μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος και την ολοκλήρωση της καθίζησης, γίνεται συλλογή 175 mL από το υπερκείμενο. Το εν λόγω υπερκείμενο αραιώνεται με προσθήκη υπερκάθαρου νερού έως τα 500 mL. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται συνολικά τρεις φορές. Το τελικό υπερκείμενο το οποίο συλλέχθηκε, τοποθετήθηκε σε ένα ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 500 mL. Παράλληλα, ζυγίστηκαν 5.85 g NaCl τα οποία προστέθηκαν σε 100 mL απιονισμένου νερού. Η μισή ποσότητα του διαλύματος, δηλαδή τα 50 mL, προστέθηκαν στο υπερκείμενο το οποίο είχε παρασκευαστεί παραπάνω, με απώτερο σκοπό το διάλυμα να αφεθεί σε ηρεμία για να καθιζάνει ο μοντμοριλλονίτης. Όταν το υπερκείμενο έγινε διαυγές, υλοποιήθηκε αφαίρεση και προσθήκη ίσης ποσότητας υπερκάθαρου νερού. Το διάλυμα μέσω ανάδευσης αφέθηκε εκ νέου σε ηρεμία για καθίζηση και η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε 3 φορές. Μετέπειτα, προστέθηκαν 2 σταγόνες αιθανόλης και μετά από ανάδευση και ηρεμία για 5 λεπτά, πραγματοποιούνταν προσθήκη υπερκάθαρου νερού με απώτερο σκοπό τη καθίζηση. Η διαδικασία ακολουθήθηκε έως ότου τα συμπυκνωμένα κολλοειδή να μην μυρίζουν αιθανόλη. Τέλος, τα κολλοειδή ξηράθηκαν στους 60°C για να αποκτήσουν τη μορφή σκόνης.

6.2.2 Μέθοδος Καθαρισμός Άμμου

Απαραίτητη ήταν η προετοιμασία της άμμου για τη χρήση της πριν την έναρξη των πειραμάτων. Η διαδικασία περιγράφεται στη βιβλιογραφία από τους (S. Xu, 2008) (Loveland, J. et al., 1996). Αρχικά, σε μια κωνική φιάλη των 2 L γινόταν η προσθήκη 300 g άμμου, τα οποία είχαν προσδιοριστεί από τη ζυγαριά του εργαστηρίου. Η προέλευση της άμμου ήταν είτε από το δοχείο του εργαστηρίου το οποίο περιείχε την άμμο είτε από χρησιμοποιημένη άμμο προηγούμενου πειράματος.

Στη συνέχεια, σε μια κωνική φιάλη του 1 L συμπληρώνονταν 800 mL απιονισμένου νερού, όπου ακολουθούσε η προσθήκη 5.2 mL νιτρικού οξέος (HNO_3), συγκέντρωσης 0.1M και περιεκτικότητας 70% v/v, τα οποία λαμβάνονταν μέσω μιας πιπέτας των 10 ml στον επαγωγό του εργαστηρίου. Κατόπιν, πραγματοποιούνταν ομοιογενοποίηση του διαλύματος με ανάδευση για μερικά δευτερόλεπτα με το χέρι. Μετέπειτα, το διάλυμα των 800mL αδειάστηκε στη κωνική φιάλη των 2L, με το τελικό όγκο του διαλύματος να φτάνει τα 1.1 L με πρόθεση να επιτευχθεί αναλογία άμμου - απιονισμένου νερού 300g άμμου/800ml. Το στόμιο της κωνικής φιάλης των 2 L καλυπτόταν με αλουμινόχαρτο, για την αποφυγή της εξάτμισης του HNO_3 . Παράλληλα, τοποθετούνταν στη τράπεζα ανάδευσης για τη χρονική διάρκεια των τριών ωρών αυστηρά μετά τη προσθήκη του HNO_3 στις 200 grm. Στόχος της παραπάνω προσθήκης είναι ο καθαρισμός της επιφάνειας των κόκκων της άμμου από επιφανειακές ακαθαρσίες. Μετά το πέρας των τριών ωρών, αφαιρούνταν προσεχτικά το νερό, το οποίο ριχνόταν στο νεροχύτη του εργαστηρίου. Ακολουθούσαν τρεις με τέσσερις πλύσεις με απιονισμένο νερό, για την απομάκρυνση του εναπομείναντος HNO_3 .

Για την έναρξη του επόμενου σταδίου, ζυγίζόταν στη ζυγό 3.2g υδροξειδίου του νατρίου (NaOH), και αφότου ομογενοποιηθούν με 800mL απιονισμένου νερού, προστίθενται στη κωνική φιάλη των 2 L όπου βρίσκονται τα 300g άμμου του προηγούμενου σταδίου. Η κωνική φιάλη τοποθετείται εκ νέου πάνω στη τράπεζα ανάδευσης για το χρονικό διάστημα των 3 ωρών, αυστηρώς. Μετά τη συμπλήρωση των τριών ωρών πραγματοποιούνται τρία με τέσσερα ξεπλύματα με απιονισμένο νερό. Το ξεπλύμα, εν γένει, τελειώνει όταν το απιονισμένο νερό το οποίο απομακρύνεται μετά το ανακάτεμα του με την άμμο, είναι διαυγές και συνεπώς δεν εμπεριέχει ακαθαρσίες. Η προσθήκη NaOH συνδράμει στην εξουδετέρωση και απομάκρυνση των ουσιών που πιθανόν να είχαν κατακρατηθεί όπως τα αργιλικά σωματίδια. Τέλος, η καθαρή πλέον άμμος αδειάζεται σε ένα αλουμινένιο ταψάκι και τοποθετείται στον εκκολαπτικό φούρνο για ξήρανση στους 70°C περίπου, για 24 ώρες όπου τότε θα είναι έτοιμη για χρήση.

6.2.3 Μέθοδοι Παρασκευής Αιωρημάτων

Η μεθοδολογία η οποία θα εξεταστεί στη συνέχεια αφορά την παρασκευή αιωρημάτων για πειράματα με τα οποία θα μελετηθεί η αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων TiO_2 με κολλοειδή MMT καθώς και η προσρόφηση τους σε χαλαζιακή άμμο, σε στατικά και δυναμικά πειράματα διαλείποντος έργου. Τα πειράματα χωρίστηκαν σε δύο φάσεις, η πρώτη αφορούσε τα στατικά πειράματα και η δεύτερη τα δυναμικά με παρουσία άμμου μέσα στα γυάλινα φιαλίδια. Δύο παράμετροι μελετήθηκαν και στις δύο φάσεις πειραμάτων, η πρώτη ήταν η επίδραση της συγκέντρωσης C και η δεύτερη η επίδραση της ιοντικής ισχύος I_s , ενώ η θερμοκρασία T και η τιμή του pH διατηρήθηκαν σταθερές στους 25°C και στο 7 αντίστοιχα. Κάθε πείραμα έπαιρνε δύο μέρες για την πραγμάτωση του, μία μέρα για την προετοιμασία και την επακόλουθη για την διεξαγωγή του.

6.2.3.1 Προετοιμασία Αιωρημάτων νανοσωματιδίων TiO_2 & κολλοειδών MMT ξεχωριστά.

Η παρασκευή των αιωρημάτων νανοσωματιδίων TiO_2 & κολλοειδών MMT πραγματοποιήθηκε με γνώμονα την επιθυμητή σε κάθε πείραμα συγκέντρωση και ιοντική ισχύ. Στα πειράματα συγκέντρωσης παρασκευάστηκαν αιωρήματα νανοσωματιδίων των 50, 100 και 200 mg/L ενώ στα πειράματα ιοντικής ισχύος (I_s) ετοιμάστηκαν αιωρήματα των 1, 25, 50, 100 mM με την συγκέντρωση σταθερή στα 100mg/L.

Το αιώρημα νανοσωματιδίων TiO_2 των 50mg/L παρασκευάστηκε με την ανάμιξη 0.025g νανοσκόνης (nanopowder) μίγματος ρουτιλίου και ανατάσης με 500mL υπερκάθαρο νερό (ultrapure ή milliQ water) @ 18.2 MΩ-cm σε κωνική φιάλη ογκομετρικής χωρητικότητας 500mL. Το υπερκάθαρο νερό παραλαμβάνόταν από ειδική συσκευή παραγωγής υπερκάθαρου νερού, στην οποία διοχετεύεται απιονισμένο νερό και το μετατρέπει σε υπερκάθαρο. Το απιονισμένο νερό προέρχεται από την έξοδο στήλης ιονταλλακτικών ρητινών.

Για τα αιωρήματα των 100 και 200 mg/L έγινε ανάμιξη 500mL υπερκάθαρου νερού και 0.05, 0.1g νανοσκόνης αντίστοιχα. Ενώ παράλληλα, για το αιώρημα κολλοειδών MMT έγινε ανάμιξη σκόνης κολλοειδών μοντιμοριλλονίτη (STx-1b) με υπερκάθαρο νερό στις ίδιες ποσότητες.

Όταν σκοπός ήταν η μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος γινόταν παρασκευή ενός αιωρήματος 100mg/L και έπειτα ακολουθούσε η προσθήκη 0.02922g NaCl για την προετοιμασία αιωρήματος με ιοντική ισχύ 1mM. Για την επίτευξη ιοντικής ισχύος 25, 50 και 100 mM προστέθηκαν στο αιώρημα των 100mg/L: 0.73, 1.461 και 2.922g NaCl αντίστοιχως.

Μετά το πέρας της διαδικασίας, το αιώρημα τοποθετήθηκε στη λεκάνη με υπερήχους

(Elmasonic S 30/(H), Elma Schmidbauer GmbH, Germany) για 30 λεπτά έτσι ώστε η διασπορά του TiO_2 και του Μοντμοριλλονίτη να είναι παντού ομοιόμορφη (Sygouni & Chrysikopoulos, 2015). Σε αυτό το σημείο το αιώρημα έχει ολοκληρωθεί και αφήνεται να ηρεμήσει μέχρι την επόμενη μέρα του πειράματος. Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι, στη βιβλιογραφία έχει σημειωθεί πως η θερμοκρασία του νερού μέσω του οποίου λαμβάνει χώρα η ηχοβόλιση εντός του λουτρού /λεκάνης υπερήχων (sonication bath), αυξάνεται γρήγορα με την πάροδο του χρόνου λειτουργίας και σε μερικά λεπτά τείνει να υπερβεί τους 30°C , συμβάν 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 συγκρούσεις νανοσωματιδίων, τα οποία 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 το οποίο διατηρείται σε πλαστικά μπουκάλια σε θερμοκρασία δωματίου. Το απιονισμένο νερό το οποίο 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 και ξαναχρησιμοποιείται σε επόμενη ηχοβόλιση. Για διευκόλυνση επιλέγεται ως χρόνο ηχοβόλισης τα 10 min και με την παύση λειτουργίας του λουτρού υπερήχων, πραγματοποιείται η αντικατάσταση του νερού που βρίσκεται στο εσωτερικό του.

Ιδιαίτερη έμφαση χρειάζεται να δοθεί στο γεγονός ότι χρειάζεται να ελέγχεται ότι 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. Την επόμενη μέρα το αιώρημα επανατοποθετείται για πέντε λεπτά στην λεκάνη των υπερήχων για διαλυθούν τα ιζήματα τα οποία προέκυψαν κατά την ηρεμία του αιωρήματος.

6.2.3.2 Προετοιμασία Μίγματος Αιωρήματος νανοσωματιδίων TiO_2 και κolloειδών MMT

Σε κάθε πείραμα παρασκευάστηκε ένα μίγμα αιωρήματος νανοσωματιδίων TiO_2 και κolloειδών MMT. Επειδή, λοιπόν, κάθε vial έχει ογκομετρική χωρητικότητα 20 ml, την ημέρα του πειράματος γινόταν εκχώρηση 10 ml από το αιώρημα TiO_2 στο vial και στη συνέχεια άλλα 10 ml από το αιώρημα του MMT, αιωρήματα των οποίων η συγκέντρωση ήταν γνωστή. Συνεπώς στο vial υπήρχε ισόποσο μίγμα δύο νανοσωματιδίων.

6.2.3.3 Προετοιμασία Αιωρήματος νανοσωματιδίων TiO₂ & MMT με άμμο.

Για την διεκπεραίωση των δυναμικών πειραμάτων (Φάση II) επιστρατεύτηκε η χαλαζιακή άμμος. Με τη βοήθεια της εργαστηριακής ζυγαριάς ακριβείας, τοποθετήθηκαν 14g καθαρισμένης χαλαζιακής άμμου σε κάθε vial. Μετέπειτα, κάθε vial γέμιζε με το εκάστοτε αιώρημα. Προσοχή απαιτήθηκε κατά την πλήρωση των vials, καθώς δεν ήταν επιθυμητό να πληρωθούν αμέσως καθώς μόνο το άνω μέρος της χαλαζιακής άμμου θα γινόταν κορεσμένο ενώ το υπόλοιπο θα ήταν ακόρεστο και θα καθυστερούσε τη διαδικασία πλήρωσης και των 30 δοκιμαστικών σωλήνων. Λόγος για τον οποίο γινόταν εκχώρηση 2-3 mL αιωρήματος, όπου και ακολουθούσε χειροκίνητο ανακάτεμα έτσι ώστε να εισχωρήσει το αιώρημα μέχρι και το τέλος του σωλήνα. Όταν το αιώρημα ξεπερνούσε την στάθμη των 14g, η άμμος ήταν κορεσμένη και ο δοκιμαστικός σωλήνας γέμιζε απευθείας. Συνήθως γινόταν εισαγωγή 14mL αιωρήματος συνολικά. Στα πειράματα μίγματος TiO₂ - MMT και άμμου, γινόταν η προσθήκη 7 mL TiO₂ αρχικά στο vial και αργότερα 7 mL MMT.

6.2.3.4 Προετοιμασία Πειράματος Στήλης.

Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε μια γυάλινη στήλη διαμέτρου 2.5 cm και μήκους 30 cm. Στην αρχή, πραγματοποιείται πλήρωση της στήλης χρησιμοποιώντας ένα μικρό χωνί και ρίχνοντας σιγά σιγά το πληρωτικό υλικό, στη συγκεκριμένη περίπτωση την άμμο. Με στόχο τη καλύτερη και ομοιόμορφη κατανομή της άμμου, χρησιμοποιείται το μηχάνημα vortex mixer, το οποίο προκαλεί ανάδευση μέσω δονήσεων κατά την πλήρωση της στήλης. Συνεπώς, αφότου σιγουρευτεί ότι δεν υπάρχει κενό μέσα στη στήλη, τότε αυτή ζυγίζεται. Στόχος της ζύγισης είναι η σύγκριση του βάρους της στήλης για την εύρεση τυχόν αποκλίσεων με προηγούμενες μετρήσεις.

Στη συνέχεια, η στήλη τοποθετείται και στερεώνετε κατακόρυφα, ενώ παράλληλα αρχίζει η ροή υπερκάθαρου νερού, το οποίο στέλνει η περισταλτική αντλία με μικρότερη ροή συγκριτικά με αυτή των πειραμάτων. Υπερκάθαρο νερό συνεχίζει να διατρέχει τη στήλη και μετά τον κορεσμό και την έξοδο νερού από την άλλη άκρη. Αυτές οι δύο τεχνικές διασφαλίζουν το βέλτιστο κορεσμό της στήλης καθώς ο αέρας απομακρύνεται προς τα πάνω εξαιτίας της ανοδικής πορείας του νερού. Μετά από ένα χρονικό διάστημα, γινόταν μεταφορά της στήλης σε οριζόντια θέση, με σκοπό την εύρεση των επιθυμητών στροφών ανά λεπτό (rpm) της περισταλτικής αντλίας για να υπάρχει ροή ίση με 1mL/min. Για την υλοποίηση της συνθήκης επιστρατεύτηκε μία ογκομετρική φιάλη των 10ml και ένα χρονόμετρο. Στόχος ήταν σε 10 λεπτά, το δοχείο να είναι περίπου στα 10mL. Αφότου ολοκληρωθεί και ο έλεγχος της ροής, τελικό βήμα είναι η ζύγιση της κορεσμένης στήλης (column wet weight) και η σύγκριση της με προηγούμενα πειράματα. Στο

τέλος η στήλη στερεώνεται οριζόντια με τη βοήθεια ενός αλφαδιού, για να ελαχιστοποιηθούν οι επιπτώσεις της βαρύτητας (Constantinos V Chrysikopoulos & Syngouna, 2014).

Για τα πειράματα στήλης χρίστηκε απαραίτητη η δημιουργία τριών αιωρημάτων με συγκέντρωση 100 mg/L, ενός με TiO_2 , ενός με κολλοειδή MMT και ενός μίγματος των δύο, των οποίων η μέθοδος παρασκευής έχει περιγραφεί αναλυτικά παραπάνω.

6.2.4 Μέθοδος εκτέλεσης πειραμάτων

6.2.4.1 Στατικά Πειράματα Διαλείποντος Έργου, Φάση I

Η φάση I των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης περιλαμβάνει τα στατικά πειράματα διαλείποντος έργου, όπου οι παράμετροι οι οποίοι μελετήθηκαν ήταν η επίδραση της συγκέντρωσης και της ιοντικής ισχύος. Συνολικά ο αριθμός των πειραμάτων ήταν επτά, τρία πειράματα με διαφορετική συγκέντρωση (C) και τέσσερα με διαφορετική ιοντική ισχύ (I_s) και σταθερή συγκέντρωση.

Αρχικά, για την έναρξη του πειράματος απαιτείται η τοποθέτηση 30 γυάλινων δοκιμαστικών σωλήνων (vials) σε ένα stand με ταξινόμηση τριών σειρών με δέκα η κάθε μια. Στην πρώτη σειρά ήταν τα vials του μοντμοριλλονίτη (MMT), στη δεύτερη τα vials του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) και στη τρίτη το μίγμα του αιωρήματος του MMT και του TiO_2 .

Η διάρκεια των πειραμάτων ήταν 4h με μετρήσεις σε προκαθορισμένες χρονικές στιγμές. Πιο συγκεκριμένα ανά 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 και 240 min. Στα πειράματα επιλέχθηκαν δύο μήκη κύματος, 625 nm για το TiO_2 (Sygouni & Chrysikopoulos, 2015) και 280nm για το MMT (Syngouna & Chrysikopoulos, 2013). Πραγματοποιείται μηδενισμός της απορρόφησης με υπερκάθαρο νερό και επιστρατεύονται τρία ογκομετρικά σιφώνια των 25 mL για την πλήρωση των γυάλινων δοκιμαστικών σωλήνων, τρία ογκομετρικά σιφώνια των 5 mL για τη δειγματοληψία από τους δοκιμαστικούς σωλήνες και την πλήρωση της χαλαζιακής κυψελίδας και ένα πουάρ. Για την αποφυγή λάθους, αναγράφεται στο πάνω μέρος με μαρκαδόρο η χρήση του κάθε σιφωνιού.

Μετά την ολοκλήρωση των απαιτούμενων 5 λεπτών, για την προετοιμασία των αιωρημάτων, στη λεκάνη υπερήχων, η κωνική φιάλη τότε μεταφέρεται και τοποθετείται δίπλα στο stand με τα φιαλίδια. Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι, ακολουθήθηκαν συγκεκριμένα βήματα για την πλήρωση των vials. Η πλήρωση των δοκιμαστικών σωλήνων είχε αφετηρία το vial μοντμοριλλονίτη στα 240 min και προχωρούσε μέχρι να συμπληρωθούν τα επόμενα 7 vials της σειράς, σημείο όπου θα προχωρούσε στην επόμενη σειρά. Με άλλα λόγια, σε κάθε από τις 3 σειρές γινόταν η πλήρωση 8 από τα 10 vials. Εφόσον, λοιπόν, είχαν γεμίσει οι τρεις οκτάδες

ερχόταν η σειρά των 6 τελευταίων φιαλιδίων, δηλαδή 2 vials από κάθε σειρά, και με το γέμισμα του τελευταίου δοκιμαστικού σωλήνα (μίγματος TiO_2 και MMT) των 5 min ξεκινούσε το χρονόμετρο και πιο συγκεκριμένα το πείραμα. Μόλις ξεκινήσει ο χρόνος τα φιαλίδια καλύπτονται με πλαστικά καπάκια με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να διασφαλιστεί η ακεραιότητα του δείγματος. Η πλήρωση των δοκιμαστικών σωλήνων με φορά από τα 240 στα 5 min πραγματοποιήθηκε για την μείωση του σφάλματος των μικρότερων μετρήσεων.

Όταν έφτανε ο χρόνος μέτρησης τότε γινόταν η μεταφορά των τριών φιαλιδίων σε ένα άλλο stand, και κατόπιν γινόταν δειγματοληψία από το μέσο του ύψους του, ωστόσο επειδή λάμβανε χώρα μέτρηση τριών διαφορετικών αιωρημάτων στο φασματοφωτόμετρο (TiO_2 , MMT, μίγμα TiO_2 – MMT) κάθε φορά πριν την μέτρηση του αιωρήματος γινόταν ομογενοποίηση της χαλαζιακής κυψελίδας με ποσότητα των 5 mL του εκάστοτε αιωρήματος με απώτερο σκοπό την ελάττωση του σφάλματος της μέτρησης. Τελικά, μέσω του φασματοφωτόμετρου UV-Vis μετριόταν η απορρόφηση σε κάθε αιώρημα, το υπόλειμμα μέσα στο φιαλίδιο ριχνόταν σε ένα πλαστικό κύπελλο το οποίο εξυπηρετούσε στο να συγκεντρώνει τα απόβλητα (waste).

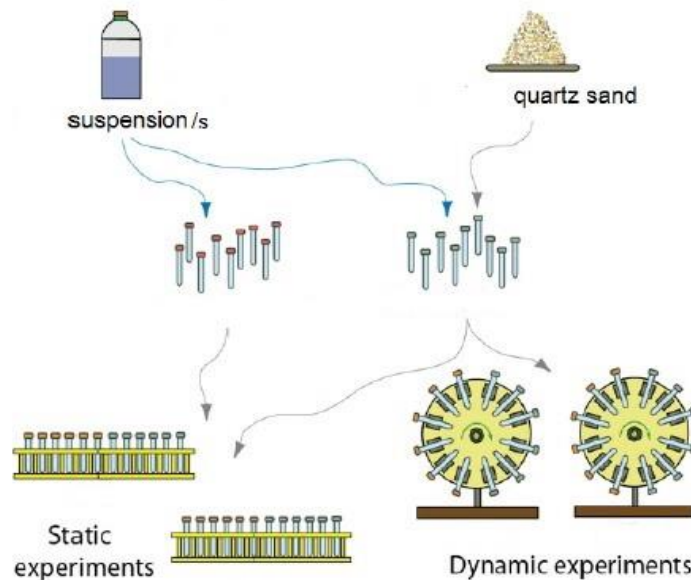
6.2.4 2 Δυναμικά Πειράματα Διαλείποντος Έργου, Φάση II

Η φάση II των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης περιλαμβάνει τα δυναμικά πειράματα διαλείποντος έργου, όπου και εδώ, οι παράμετροι οι οποίοι μελετήθηκαν ήταν η επίδραση της συγκέντρωσης και της ιοντικής ισχύος. Συνολικά, ο αριθμός των πειραμάτων ήταν επτά, τρία πειράματα με διαφορετική συγκέντρωση και τέσσερα με διαφορετική ιοντική ισχύ και σταθερή συγκέντρωση.

Όπως έχει περιγραφεί στη μέθοδο προετοιμασίας αιωρημάτων, επικρατούσε η ίδια ταξινόμηση με τα πειράματα της φάσης I, μόνο που πλέον τα vials περιείχαν 14g άμμου το κάθε ένα. Με τη συνδρομή του ίδιου εξοπλισμού με αυτή της φάσης I, δηλαδή τριών πιπετών 25mL και τριών πιπετών 5mL και ενός πουάρ, γίνεται η πλήρωση των vials με το τρόπο ο οποίος έχει επεξηγηθεί παραπάνω. Στο τελευταίο στάδιο πριν την έναρξη του πειράματος, οι δοκιμαστικοί σωλήνες εφαρμόζονταν σε θήκες περιστρεφόμενου αναδευτήρα, ομοιόμορφα κατανεμημένοι για την εξασφάλιση ομαλής περιστροφής.

Τα vials παρέμεναν στις θέσεις καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και οι δειγματοληψίες γινόταν στα καθορισμένα χρονικά διαστήματα, με παύση λειτουργίας του περιστρεφόμενου αναδευτήρα, για την αφαίρεση των τριών vials και τοποθέτηση τους σε άλλο stand, από τα οποία θα πραγματοποιούνταν η λήψη δείγματος. Αμέσως μετά την παραλαβή των vials, η επανέναρξη της λειτουργίας του περιστρεφόμενου αναδευτήρα και η ομοιόμορφη κατανομή των υπολοίπων φιαλιδίων ήταν κρίσιμες διαδικασίες. Εν τέλει, είναι αναγκαίο να υπογραμμιστεί το γεγονός ότι, έγινε δυναμικό πείραμα μόνο με άμμο και υπερκάθαρο νερό

επιδιώκοντας την δημιουργία τυφλού αιωρήματος έτσι ώστε στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων να γίνει η όσο το δυνατόν καλύτερη εκτίμηση. Στο σχήμα 6.1 απεικονίζεται από τους (Bellou et al., 2015), η πειραματική διάταξη των πειραμάτων της φάσης I και II με μικρές παραλλαγές της εικόνας για τη βέλτιστη προσαρμογή της στη μεθοδολογία, η οποία ακολουθήθηκε.



Σχήμα 6. 1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης για πειράματα φάσης I και II (Bellou et al., 2015)

6.2.4.3 Πρόσθετα Τυφλά Πειράματα

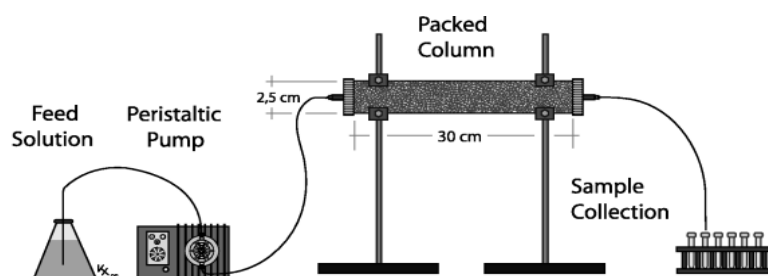
Κατά τη διάρκεια των δυναμικών πειραμάτων, όπου η άμμος θα αναδεύεται για το χρονικό διάστημα των τεσσάρων ωρών, υφίσταται η πιθανότητα να απελευθερώσει κολλοειδή σωματίδια τα οποία ενδεχομένως να επηρεάσουν τις οπτικές μετρήσεις από το μηχάνημα UV-Vis Spectrophotometer. Για την αντιμετώπιση τέτοιας περίπτωσης υλοποιήθηκαν τρία "τυφλά" πειράματα με την άμμο και υπερκάθαρο νερό στους ίδιους χρόνους δειγματοληψίας με τα υπόλοιπα πειράματα. Έπειτα, στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων γινόταν αφαίρεση των τιμών απορρόφησης αυτών από τις τιμές των πειραματικών δεδομένων.

6.2.4.4 Πειράματα Στήλης

Δύο σει πειραμάτων ροής σε στήλη διεξήχθησαν στη συγκεκριμένη μελέτη. Το πρώτο σει αποτελείται από δύο πειράματα μεταφοράς όπου τα νανοσωματίδια TiO_2 και τα κολλοειδή μοντμοριλλονίτη αφέθηκαν μόνα τους, με απώτερο σκοπό να εξεταστούν τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς τους ξεχωριστά. Επιπλέον, το δεύτερο σει αποτελείται από ένα πείραμα συμμεταφοράς, για να εξεταστεί η μεταφορά των νανοσωματιδίων TiO_2 παρουσία κολλοειδών μοντμοριλλονίτη. Όλα τα πειράματα γίνονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\sim 25^\circ\text{C}$). Η γυάλινες στήλη είχε διάμετρο 2.5 cm και 30 cm μήκος. Η στήλη τοποθετείται οριζόντια για ελαχιστοποίηση της δράσης της βαρύτητας (Constantinos V. Chrysikopoulos & Syngouna, 2014).

Την ημέρα του πειράματος πριν την έναρξη του, υπερκάθαρο νερό ρέει στη στήλη, αφότου κορεστεί, για 10 min για να εξασφαλιστεί το γεγονός ότι δεν θα υφίστανται φυσαλίδες αέρα. Κόσκινα υπήρχαν στην είσοδο και στην έξοδο της στήλης για την εξασφάλιση ομοιόμορφης ροής. Καθοριστική παράμετρος για τα χρονικά διαστήματα δειγματοληψίας ήταν ο όγκος των πόρων (Pore Volume, PV), η αριθμητική διαφορά μεταξύ της κορεσμένης από την ακόρεστη στήλης. Ειδικότερα, η τιμή 1 PV ισούται με τη συνολική ποσότητα των mL των οποίων απαιτούνται για το κορεσμό της στήλης.

Για την εκκίνηση του πειράματος γίνεται ακαριαία ανταλλαγή θέσης του δοχείου το οποίο περιέχει υπερκάθαρο νερό, με δοχείο το οποίο περιέχει το αιώρημα το οποίο μελετάει το πείραμα. Το δοχείο περιείχε ένα μαγνήτη και τοποθετήθηκε στο μηχάνημα magnetic stirrer, για να υπάρχει συνεχής ανάδευση. Ίδιας λογικής διαδικασία ακολουθείται και στα πειράματα στήλης όπως και στα πειράματα της φάσης I και II, δείγμα από την έξοδο της στήλης συλλέγεται στα καθορισμένα χρονικά διαστήματα και έπειτα μετριέται η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis. Εν κατακλείδι, αρκετή ώρα μετά την έναρξη του πειράματος, σε ένα αριθμό μέτρησης κοινό και στα τρία πειράματα όταν το PV ήταν ίσο με 4, γινόταν αντικατάσταση του αιωρήματος με υπερκάθαρο νερό το οποίο έρρεε για διάρκεια 3 PV μέχρι το πέρας του πειράματος. Στο σχήμα 6.2 απεικονίζεται η πειραματική διάταξη (Vasiliadou & Chrysikopoulos, 2011).



Σχήμα 6. 2: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης για πειράματα στήλης (Vasiliadou & Chrysikopoulos, 2011).

6.2.4.5 Μετρήσεις ζ-δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου

Οι μετρήσεις ζ-δυναμικού και της υδροδυναμικής διαμέτρου (hydrodynamic diameter) d_p , λάμβαναν μέρος χρονικά, τις μέρες προετοιμασίας των πειραμάτων, δηλαδή μια μέρα πριν την υλοποίηση του πειράματος. Όταν η ηχοβόληση, στη λεκάνη υπερήχων, φτάνει στο τέλος οι ογκομετρικές φιάλες, εξαιτίας της κίνησης Brown, έχουν ανεβεί σε θερμοκρασία. Αφού οι ογκομετρικές φιάλες σταθεροποιηθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τότε δύναται να ξεκινήσει η διαδικασία.

Με τη βοήθεια μιας πλαστικής κυψελίδας, με δύο πόματα, λαμβανόταν οι μετρήσεις για το ζ-δυναμικό καθώς και για την υδροδυναμική διάμετρο έγινε χρήση πλαστικής κυψελίδας με ένα πόμα. Οι εν λόγω κυψελίδες είναι κατάλληλες για χρήση μόνο με το μηχάνημα Zetasizer.

Η δειγματοληψία υλοποιήθηκε επιστρατεύοντας μια γυάλινη πιπέτα Pasteur. Λήψη δείγματος διενεργήθηκε από τις ογκομετρικές φιάλες οι οποίες περιείχαν τα αιωρήματα, με την πιπέτα και ακολούθησε η εκχώρηση του δείγματος στην εκάστοτε κυψελίδα. Η γυάλινη πιπέτα Pasteur και οι κυψελίδες κάθε φορά που το αιώρημα άλλαζε, καθαριζόταν με υπερκάρθο νερό.

Τέλος, με λογισμικό της εταιρείας Malvern Instruments ο υπολογισμός του ζ-δυναμικού [volts] και της υδροδυναμικής διαμέτρου ήταν εφικτός, καθώς το όργανο μετατρέπει την ηλεκτροφορητική κινητικότητα (electrophoretic mobility), UE [$m^2/V \cdot s$], σε δυναμικό ζήτα χρησιμοποιώντας την εξίσωση Smoluchowski (Giese R.F., C.J. van Oss, 2002). Σκοπός των μετρήσεων ήταν η παροχή μιας καλύτερης εικόνας για τη σταθερότητα και τη πιθανή συμπεριφορά κάθε διαλύματος.

Πίνακας 6. 1: Τιμές ζ-δυναμικού & Υδροδυναμικής διαμέτρου για $nTiO_2$

Πειραματικές Συνθήκες		Στατικά Πειράματα		Δυναμικά Πειράματα	
C (mg/L)	Is (mM)	ζ-δυναμικό (mV)	d_p (nm)	ζ-δυναμικό (mV)	d_p (nm)
50	-	-29.0	647.7	-14.3	787.5
100	-	-28.3	669.6	-30.9	886.5
200	-	-39.8	640.6	-37.4	914.4
100	1	-38.0	1230.3	-35.0	1208.7
100	25	-38.0	1308.3	-36.6	1788.0
100	50	-26.5	1713	-20.8	2397.3
100	100	-24.8	1713	-17.5	1496.0

Πίνακας 6. 2: Τιμές ζ-δυναμικού & Υδροδυναμικής διαμέτρου για κολλοειδή MMT

Πειραματικές Συνθήκες		Στατικά Πειράματα		Δυναμικά Πειράματα	
C (mg/L)	Is (mM)	ζ-δυναμικό (mV)	d _p (nm)	ζ-δυναμικό (mV)	d _p (nm)
50	-	-20.8	1183.3	-19.5	1499.3
100	-	-11.6	1489.3	-22.5	1335.3
200	-	-11.1	1615.6	-11.8	1828.7
100	1	-42.6	1566.0	-39.6	1300.0
100	25	-42.6	1566.0	-38.1	1637.0
100	50	-31.8	2292.3	-36.1	2388.0
100	100	-32.7	1888.3	-33.0	2439.3

Πίνακας 6. 3: Τιμές ζ-δυναμικού & Υδροδυναμικής διαμέτρου για αιώρημα nTiO₂ και κολλοειδών MMT

Πειραματικές Συνθήκες		Στατικά Πειράματα		Δυναμικά Πειράματα	
C (mg/L)	Is (mM)	ζ-δυναμικό (mV)	d _p (nm)	ζ-δυναμικό (mV)	d _p (nm)
50	-	-12.5	506.7	-14.4	879.5
100	-	-15.0	608.9	-19.8	659.8
200	-	-19.7	640.9	-24.4	1196.3
100	1	-46.0	1970.0	-46.7	903.6
100	25	-46.0	1970.0	-38.1	1792.0
100	50	-35.8	2829	-37.6	1956.0
100	100	-33.3	2933.3	-32.3	2191

Πίνακας 6. 4: Τιμές ζ-δυναμικού & Υδροδυναμικής διαμέτρου για πειράματα ροής σε στήλη

Πείραμα	C (mg/L)	ζ-δυναμικό (mV)	d _p (nm)
Μεταφοράς nTiO ₂	100	-35.3	1106.3
Μεταφοράς κολλοειδών MMT	100	-31.6	1963.3
Συμμεταφοράς	100	-11.1	873.7

6.2.4 Καθαρισμός μετά το πέρας του εκάστοτε πειράματος

6.2.4.1 Άδειασμα Άμμου

Στα δυναμικά καθώς και στα πειράματα στήλης μετά τέλος της διαδικασίας, η άμμος χρειαζόταν να απομακρυνθεί από τα τοιχώματα των δοκιμαστικών σωλήνων και της στήλης αντίστοιχα. Γεγονός που επιτυγχάθηκε με τη βοήθεια απιονισμένου νερού. Η άμμος τότε συλλεγόταν σε γυάλινο δοχείο, το οποίο όταν έφτανε ένα συγκεκριμένο ύψωμα πληρούσε τη συνθήκη του απαραίτητου βάρους και είχε τη δυνατότητα να πλυθεί εκ νέου.

6.2.4.2 Πλύσιμο εργαστηριακού εξοπλισμού

Μετά τη λήξη του κάθε πειράματος, τα γυάλινα σκεύη όπως οι ογκομετρικοί κύλινδροι και τα φιαλίδια, αφού γινόταν αφαίρεση του εναπομείναντος αιωρήματος μπορούσαν να καθαριστούν με τη βοήθεια νερού της βρύσης, υπερκάθαρου και σαπουνιού. Οι κυψελίδες του μηχανήματος UV με αρκετό απιονισμένο νερό ήταν έτοιμες ξανά για χρήση. Τα φιαλίδια μετά το πλύσιμο, έμπαιναν σε ταψί, το οποίο έμπαινε στον εκκολαπτικό φούρνο για περίπου 24 ώρες. Οι ογκομετρικοί κύλινδροι, στέγνωναν από μόνοι τους σε μια καθορισμένη θέση στο εργαστήριο, ενώ οι κυψελίδες στέγνωναν πάνω σε χαρτί μέσα στο συγκεκριμένο ντουλάπι για το μηχάνημα φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

6.3 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

6.3.1 Ανάλυση κινητικών πειραμάτων προσρόφησης Φάση I & II

Τα πειράματα της Φάσης I στα οποία μέσα στο vial υπήρχαν μονάχα τα κολλοειδή MMT ή τα $nTiO_2$ και της φάσης II στα οποία υπήρχε συνδυασμός MMT ή TiO_2 με άμμο, αποτελούν πειράματα βάσης. Η μελέτη τους παρέχει πληροφορίες για τη συμπεριφορά των κολλοειδών MMT ή των $nTiO_2$, πριν αλληλοεπιδράσουν μεταξύ τους, στο αιώρημα του μίγματος. Συνεπώς, η εξαγωγή συμπερασμάτων είναι ευκολότερη. Για τα πειράματα βάσης, κατασκευάστηκαν διαγράμματα με χ-άξονα το χρόνο t σε μονάδες ωρών (h) και στο y-άξονα το λόγο C/C_0 . Οι τιμές της συγκέντρωσης προήλθαν από τη κατάλληλη καμπύλη βαθμονόμησης. Αυτά τα διαγράμματα απεικονίζουν τη μεταβολή της συγκέντρωσης.

Ταυτόχρονα, για τα αιωρήματα μίγματος και στις δύο φάσεις επιστρατεύτηκε η εξίσωση 6.1 (Fountouli et al., 2019).

$$C^* = C_{\text{προσροφόμενης ουσίας}} * \frac{V_{\text{διαλύματος}}}{m_{\text{προσροφητή}}} \text{ (Εξίσωση 6. 1)}$$

Η οποία περιγράφει τη συγκέντρωση της εκάστοτε ουσίας η οποία έχει προσροφηθεί. Ο όγκος του vial ($V_{\text{διαλύματος}}$) για τα πειράματα της φάσης I ήταν το σύνολο του vial δηλαδή 20mL, ωστόσο στη φάση II το γεγονός ότι υπάρχει και άμμος μέσα στο vial διαφοροποιεί το V από αυτό της Φάσης I. Συνεπώς χρησιμοποιείται η εξίσωση 6.2:

$$V_{\text{διαλύματος}} = 0.014 + \left(\frac{m_{\text{άμμου}}}{\rho_{\text{άμμου}}} \right) * 0.001 \text{ (L)} \text{ (Εξίσωση 6. 2)}$$

όπου $m_{\text{άμμου}} = 14g$ και $\rho_{\text{άμμου}} = 1.2 \frac{g}{cm^3}$, με άλλα λόγια $V_{\text{διαλύματος}} = 0.025667 \text{ L}$

Η $m_{\text{προσοροφητή}}$ διέφερε σε κάθε πείραμα καθώς εκφράζει τη συνολική ποσότητα σε g του προσροφητή που βρίσκεται μέσα σε ένα vial των 20 ml. Η εύρεση της γινόταν με μέθοδο των τριών :

- Στο 1L έχω 50mg }
Στα 10ml έχω x } $x = m_{\text{προσοροφητή}} @ 50mg/L = 0.0005g$
- Στο 1L έχω 100mg }
Στα 10ml έχω y } $y = m_{\text{προσοροφητή}} @ 100mg/L = 0.001g$
- Στο 1L έχω 200mg }
Στα 10ml έχω z } $z = m_{\text{προσοροφητή}} @ 200mg/L = 0.002g$

6.3.2 Κατασκευή Καμπυλών Βαθμονόμησης

Για τη δημιουργία καμπυλών βαθμονόμησης, δηλαδή γραμμικών εξισώσεων οι οποίες συνδέουν τη συγκέντρωση του εκάστοτε μελετούμενου αιωρήματος (TiO_2 , MMT και το μίγμα των δύο) με την απορρόφηση, χρησιμοποιείται συγκεκριμένη βηματολογία.

Αρχικά, όσον αφορά τα αιωρήματα των $nTiO_2$ και του μίγματος των κολλοειδών μοντμοριλλονίτη και των $nTiO_2$, πυκνό αιώρημα των 200mg/L (200ppm) κατασκευάστηκε σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL. Κατόπιν, με τη συνδρομή του νόμου της αραιώσης $C_{\text{αρχ}} * V_{\text{αρχ}} = C_{\text{τελ}} * V_{\text{τελ}}$ (Εξίσωση 6. 3) κατασκευάζονται αιωρήματα των 150, 120, 100, 50, 10 ppm. Ο τελικός όγκος είναι σταθερός καθώς επιστρατεύεται ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Συνεπώς, σε κάθε αιώρημα με την εξίσωση 6.3 υπολογίζεται ο όγκος από το αρχικό διάλυμα, ο οποίος χρειάζεται να παρθεί από το αιώρημα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση για τη δημιουργία του επόμενου αιωρήματος χαμηλότερης συγκέντρωσης.

Η εναπομείνουσα ποσότητα συμπληρώνεται με υπερκάθαρο νερό μέχρι τη χαραγή των 100 mL. Αφού ολοκληρωθεί η παρασκευή και των έξι αιωρημάτων ακολουθεί λήψη τριπλέτας μετρήσεων οπτικής απορρόφησης στο μηχάνημα UV-Vis Spectrophotometer. Οι μετρήσεις προχωρούσαν από το μικρότερο προς το μεγαλύτερο, με άλλα λόγια είχαν αφετηρία τα 10 ppm και τέλος τα 200 ppm. Μετά το πέρας της λήψης των μετρήσεων, κατασκευάζεται μέσω του excel

το διάγραμμα συγκέντρωσης C συναρτήσει της απορρόφησης. Η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων προσδίδει τη βέλτιστη ευθεία η οποία περνάει από τα σημεία του διαγράμματος. Η ευθεία με τη σειρά της έχει τη δυνατότητα να συνδέσει την απορρόφηση και τη συγκέντρωση, δηλαδή πλέον για κάποια απορρόφηση είναι εφικτός ο υπολογισμός της συγκέντρωσης στην οποία αντιστοιχεί. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τον μονιμοριλλονίτη, ωστόσο τα δεδομένα προήλθαν από προηγούμενη ανάλυση του εργαστηρίου.

6.3.3 Πειράματα Στήλης

Για την διεκπεραίωση των πειραμάτων στήλης επιστρατεύτηκε φύλλο excel του εργαστηρίου. Σκοπός του είναι ο προσδιορισμός της χρονικής στιγμής δειγματοληψίας.

Αρχικά, απαραίτητός υπήρξε ο προσδιορισμός του βάρους του πορώδους μέσου (porous media weight), δηλαδή η αριθμητική διαφορά του ξηρού βάρους από αυτό του βάρους της στήλης, εξίσωση 6.4. Δεδομένα, τα οποία έχουν καταγραφεί κατά την προετοιμασία της στήλης. Στη συνέχεια, κρίνεται χρήσιμος ο υπολογισμός της φαινομενικής πυκνότητας (Bulk density), η οποία ορίζεται ως ο λόγος βάρους του πορώδους μέσου προς το συνολικό όγκο (volume of the column), εξίσωση 6.5. Συνεπακόλουθα, υπολογίζεται ο όγκος των πόρων (pore volume, PV), εξίσωση 6.6, ως ο λόγος της αριθμητικής διαφοράς του βάρους βρεγμένης με ξηρής στήλης με την πυκνότητα του νερού.

Τέλος, υπολογίζεται το πορώδες (porosity) θ ως ο λόγος του PV προς συνολικό όγκο, εξίσωση 6.7. Όπως έχει ειπωθεί στο υποκεφάλαιο 6.2.4.4, 1 PV είναι η ποσότητα η οποία απαιτείται για το κορεσμό της στήλης, στα πειράματα μελετήθηκαν έως και 7 PV.

Η εύρεση των χρονικών στιγμών δειγματοληψίας τιμές γίνεται από μετατροπή PV. Με άλλα λόγια, με γνωστή την ποσότητα του 1 PV της κορεσμένης στήλης, από την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων, υλοποιείται πολλαπλασιασμός αυτής της ποσότητας με πολλές τιμές θεωρητικών PV, και η ακόλουθη διαίρεση τους με την παροχή, δηλαδή $t = V/q$, όπου το q η ογκομετρική παροχή στα 1 mL/min και V ο όγκος ο οποίος προκύπτει από το πολλαπλασιασμό του PV των δεδομένων με τυχαία θεωρητικά PV. Μέσω τριών εξισώσεων μεταφοράς του προγράμματος ColloidFit, υπολογίζεται η ανάκτηση μάζας (Mr) των αιωρούμενων σωματιδίων στη στήλη με μήκος L. Αυτό απεικονίζεται στην εξίσωση 6.8.

Βάρος του πορώδους μέσου = ξηρό βάρος στήλης με άμμο – βάρος στήλης (g) (Εξίσωση 6. 4)

$$\text{Φαινομενική πυκνότητα} = \frac{\text{βάρος του πορώδους μέσου}}{\text{συνολικός όγκος}} \text{ (g/cm}^3\text{)} \text{ (Εξίσωση 6. 5)}$$

$$PV = \frac{\text{βάρος βρεγμένης} - \text{βάρος ξηρής στήλης}}{\text{πυκνότητα νερού}} \text{ (mL)} \text{ (Εξίσωση 6. 6)}$$

$$\text{Πορώδες} = \frac{PV}{\text{συνολικός όγκος}} \quad (\text{Εξίσωση 6. 7})$$

$$\text{Mr (L)} = \frac{\int_0^\infty c_i(L,t) dt}{\int_0^{t_p} c_i(0,t) dt} \quad (\text{Εξίσωση 6. 8})$$

Πίνακας 6. 5: Παράμετροι στήλης για κάθε πείραμα

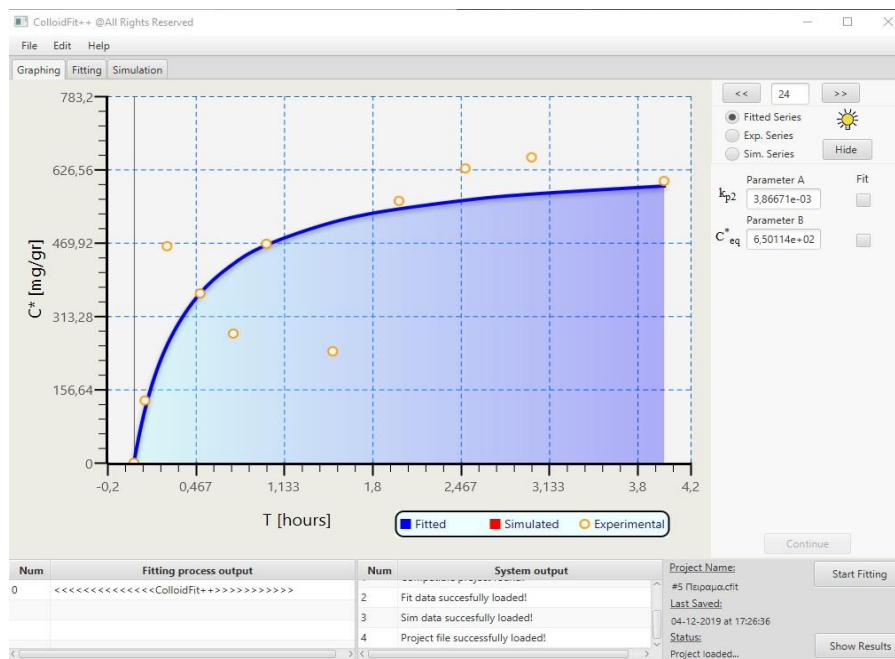
		Μεταφορά nTiO ₂	Μεταφορά κολλ. MMT	Συμμεταφορά
Διαστάσεις Στήλης	Μονάδες			
Εσωτερική Διάμετρος (ID)	cm	2.5	2.5	2.5
Μήκος (L)	cm	30	30	30
Όγκος (ml)	mL	147.1875	147.1875	147.1875
Πυκνότητα νερού	g/cm ³	1	1	1
Pore Volume	mL	57.76333333	59.44666667	49.55
Φαινομενική Πυκνότητα	g/cm ³	1.708342534	1.734363765	1.742946921
Ογκομετρική Παροχή, Q	mL/min	1	1	1
Ταχύτητα Darcy, q	cm/min	0.203821656	0.203821656	0.203821656
Average interstitial velocity U	cm/h	0.519360609	0.504654032	0.605449041
Ιδιότητες Κόκκων				
Χαλαζιακή Άμμος (>850 μm)				
Πορώδες, θ		0.39	0.40	0.34
Βάρος Πορώδους μέσου	g	251.4466667	255.2766667	256.54
Βάρος Στήλης	g	304.29	304.3266667	304.3366667

6.3.4 ColloidFit

Αποβλέποντας τη προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων έγινε χρήση του λογισμικού ColloidFit (Katzourakis, 2018). Το ColloidFit είναι ένα αυτόνομο λογισμικό πολλαπλών χρήσεων το οποίο περιγράφει τη τύχη και μεταφορά των κολλοειδών σε πορώδη μέσα. Το λογισμικό δύναται να προσομοιώσει τη μετανάστευση των κολλοειδών ή βιο-κολλοειδών σωματιδίων σε ομογενή πορώδη μέσα μίας διάστασης με ομοιόμορφη ροή. Το λογισμικό έχει ενσωματωμένο το πακέτο υπολογισμού εξαρτημένων μεταβλητών “Pest” (Doherty, 1994), συνεπώς είναι ικανό να εκτιμήσει άγνωστες παραμέτρους του μοντέλου και να υπολογίσει τις τιμές με διάστημα εμπιστοσύνης 95%. Σύμφωνα με το ColloidFit

πραγματοποιήθηκε η προσαρμογή των παραμέτρων της ψευδο-δεύτερης τάξης (Εξίσωση 5.4), δηλαδή των k_{p2} και C_{eq}^* , στην επιλογή Graphenium του προγράμματος, όπου εισήχθησαν οι πειραματικές τιμές για κάθε πείραμα ξεχωριστά και με τη κατάλληλη χρήση του προγράμματος, αυτό έδινε τα σημεία προσομοίωσης από τα οποία περνούσε το μοντέλο.

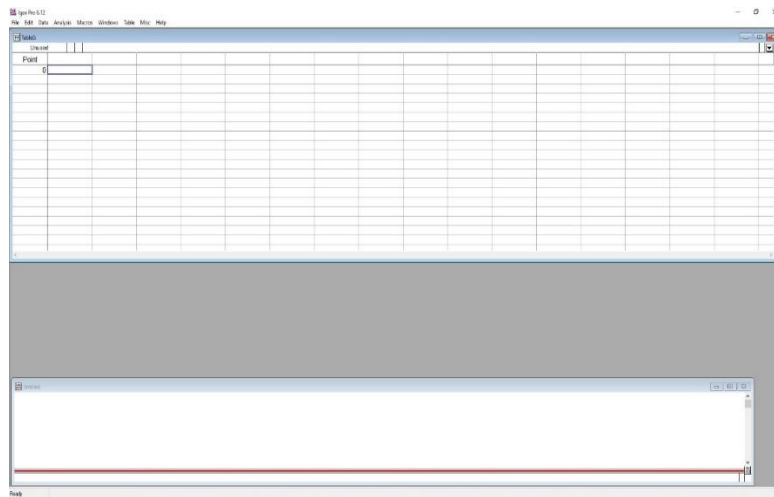
Τέλος, για την προσομοίωση του πειράματος στήλης χρησιμοποιήθηκε η επιλογή Colloid Transport. Τα δεδομένα τα οποία απαιτήθηκαν ήταν το χρονικό διάστημα όπου ο ρύπος ήταν ελεύθερος (pulse period, t_p) και η (Interstitial velocity, U). Μετά τη συμπλήρωσή τους, το μοντέλο ήταν έτοιμο για την έναρξη της προσομοίωσης. Στο Σχήμα 6.3 απεικονίζεται το περιβάλλον εργασίας του λογισμικού ColloidFit.



Σχήμα 6. 3: περιβάλλον εργασίας του λογισμικού ColloidFit.

6.3.5 IGOR – Pro

Μετά την ολοκλήρωση της μοντελοποίησης των πειραματικών δεδομένων, το σύνολο των διαγραμμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας απεικονίζονται χρησιμοποιώντας το γραφιστικό και στατιστικό λογισμικό “IGOR - Pro” 6.12 της εταιρείας WaveMetrics Inc. Τα διαγράμματα των πειραμάτων περιλαμβάνουν τις τιμές προσομοίωσης του μοντέλου καθώς και τις τιμές των πειραματικών δεδομένων. Στο x -άξονα είναι ο χρόνος t και στο y -άξονα, η προσροφημένη συγκέντρωση σε χρόνο t της εκάστοτε ουσίας στην άμμο, C_t^*



Σχήμα 6. 4: περιβάλλον εργασίας του λογισμικού του “IGOR - Pro”

6.4 Εργαστηριακός Εξοπλισμός

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων, έγινε χρήση του εξοπλισμού που παρατίθενται παρακάτω.

6.4.1 Αναδευτήρας (Orbital Shaker)

Το Μοντέλο PSU-20i της εταιρείας Biosan (Model No PSU-20i, Multi-functional Orbital Shaker, Biosan, Riga, Latvia), χρησιμοποιήθηκε με απώτερο σκοπό τον καθαρισμό της άμμου. Η οποία είναι απαραίτητη για την διεκπαιρέωση της φάσης II των πειραμάτων και απεικονίζεται στο σχήμα 6.5.



Σχήμα 6.5: Αναδευτήρας (Orbital Shaker PSU-20i)

6.4.2 Εργαστηριακή ζυγαριά

Η εργαστηριακή ζυγαριά, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.6, χρησιμοποιήθηκε για τη ζύγιση 300g χαλαζιακής άμμου. Με τη συγκεκριμένη ποσότητα άμμου ξεκινούσε κάθε φορά η διαδικασία πλύσης της, με σκοπό την πραγματοποίηση ενός μέρους των πειραμάτων. Παράλληλα, με την εργαστηριακή ζυγαριά έλαβε μέρος η ζύγιση της στήλης, με και χωρίς άμμο καθώς και μετρήσεις με κορεσμένη την άμμο. Το μοντέλο ονομάζεται PCB 1000-1, της εταιρείας KERN & Sohn GmbH με ανώτατη μετρήσιμη τιμή το 1kg.



Σχήμα 6. 6: Εργαστηριακή ζυγαριά (Precision balance PCB 1000-1)

6.4.3 Εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας

Η εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.7, χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των ποσοτήτων των νανοσωματιδίων του TiO_2 , MMT, με τα οποία πραγματοποιούνται τα πειράματα . Το χλωριούχο νάτριο (NaCl) το οποίο άλλαζε την ιοντική ισχύ. Το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), σκοπός του οποίου ήταν ο καθαρισμός της άμμου. Τέλος, μετρήθηκαν 14g χαλαζιακή μέσα σε γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες (vials), αφού βέβαια είχε μηδενιστεί η ζυγαριά με το βάρος του φιαλιδίου και της βάσης του. Η ονομασία του μοντέλου ήταν ABJ-NM / ABS-N, της εταιρείας KERN & Sohn GmbH



Σχήμα 6. 7: Εργαστηριακή ζυγαριά ακριβείας (Analytical balance ABJ-NM / ABS-N)

6.4.4 Λεκάνη Υπερήχων

Η λεκάνη υπερήχων (sonication bath), η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 6.8, χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα για την προετοιμασία του εκάστοτε διαλύματος. Το μηχάνημα δύναται να διασπάσει τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων TiO_2 και των κολλοειδών Μοντμοριλλονίτη (MMT) που κυρίως λάμβανε χώρα στον πυθμένα των ογκομετρικών φιαλών. Η ονομασία του μοντέλου που χρησιμοποιήθηκε ήταν Elmasonic S30/(H), της εταιρείας Elma Schmidbauer GmbH.



Σχήμα 6. 8: Λεκάνη Υπερήχων (sonication bath), Ultrasonic Cleaners Elmasonic S30/(H)

6.4.5 Φασματόμετρο UV-Visible

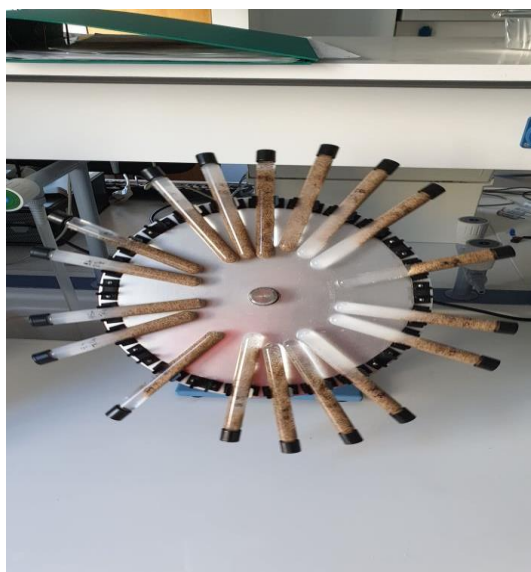
Το φασματοφωτόμετρο UV-Vis, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.9, χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της απορρόφησης διάφορων δειγμάτων από πειράματα διαλείποντος έργου και στήλης. Η ονομασία του μοντέλου ήταν UV-1900, της εταιρείας Shimadzu Corp. Η απορρόφηση των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου μετρήθηκαν στα 625nm και των κολλοειδών μοντμοριλλονίτη στα 280nm.



Σχήμα 6. 9: Φασματοφωτόμετρο UV-vis (UV-VIS Spectrophotometer UV-1900), της εταιρείας Shimadzu Corp., Kyoto, Japan.

6.4.6 Περιστρεφόμενος αναδευτήρας

Ο περιστρεφόμενος αναδευτήρας (rotator), ο οποίος απεικονίζεται στο σχήμα 6.10, χρησιμοποιήθηκε στα δυναμικά πειράματα διαλείποντος έργου, για να παρέχει τη βέλτιστη δυνατότητα αλληλεπίδρασης των νανοσωματιδίων τόσο με την χαλαζιακή άμμο όσο και μεταξύ τους. Το μοντέλο ήταν το 3002512, της εταιρείας JP SELECTA S.A. , Abrera Barcelona, Spain.



Σχήμα 6. 10: Περιστρεφόμενος αναδευτήρας (Agitador rotativo “Orbit” 3002512) της εταιρείας JP SELECTA S.A., Abrera Barcelona, Spain.

6.4.7 Εκκολαπτικός Φούρνος

Ο εκκολαπτικός φούρνος (incubator oven), όπως φαίνεται στο σχήμα 6.11, χρησιμοποιήθηκε για το καθαρισμό των γυάλινων αντικειμένων μετά το πέρας κάθε πειράματος και παράλληλα για την ξήρανση της άμμου μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρισμού της. Το μοντέλο είναι της εταιρείας Memmert GmbH + Co. KG, με ονομασία UN 30.



Σχήμα 6. 11: Εκκολαπτικός Φούρνος (Incubator Oven, UN30), της εταιρείας Memmert GmbH + Co. KG, Aeußere Rittersbacher, Germany.

6.4.8 Μηχάνημα ZetaSizer

Το μηχάνημα ZetaSizer, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.12, χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του ζ-δυναμικού και της υδροδυναμικής διαμέτρου (d_p) σε κάθε διάλυμα. Το μοντέλο είναι το Nano – ZS, της εταιρείας Malvern analytical.



Σχήμα 6. 12: Μηχάνημα ZetaSizer, της εταιρείας Malvern Panalytical, United Kingdom.

6.4.9 Στήλη

Η στήλη χρησιμοποιήθηκε για δύο πειράματα μεταφοράς και ένα πείραμα συμμεταφοράς. Πραγματοποιήθηκε πλήρωση με χαλαζιακή άμμο για κάθε πείραμα.



Σχήμα 6. 13: Στήλη

6.4.10 Σύστημα Περισταλτικής Αντλίας Στήλης

Το σύστημα αποτελείται από ένα μία αντλία και μία κεφαλή αντλίας και χρησιμοποιήθηκε για τη μεταφορά των διαλυμάτων κατά μήκος της κορεσμένης με χαλαζιακή άμμο στήλη. Το μοντέλο L/S series 7519-85 της εταιρείας Masterflex.



Σχήμα 6. 14: Σύστημα Περισταλτικής Αντλίας Στήλης, της εταιρείας Masterflex, μοντέλο 7519-85.

Κεφάλαιο 7

Αποτελέσματα & Συζήτηση

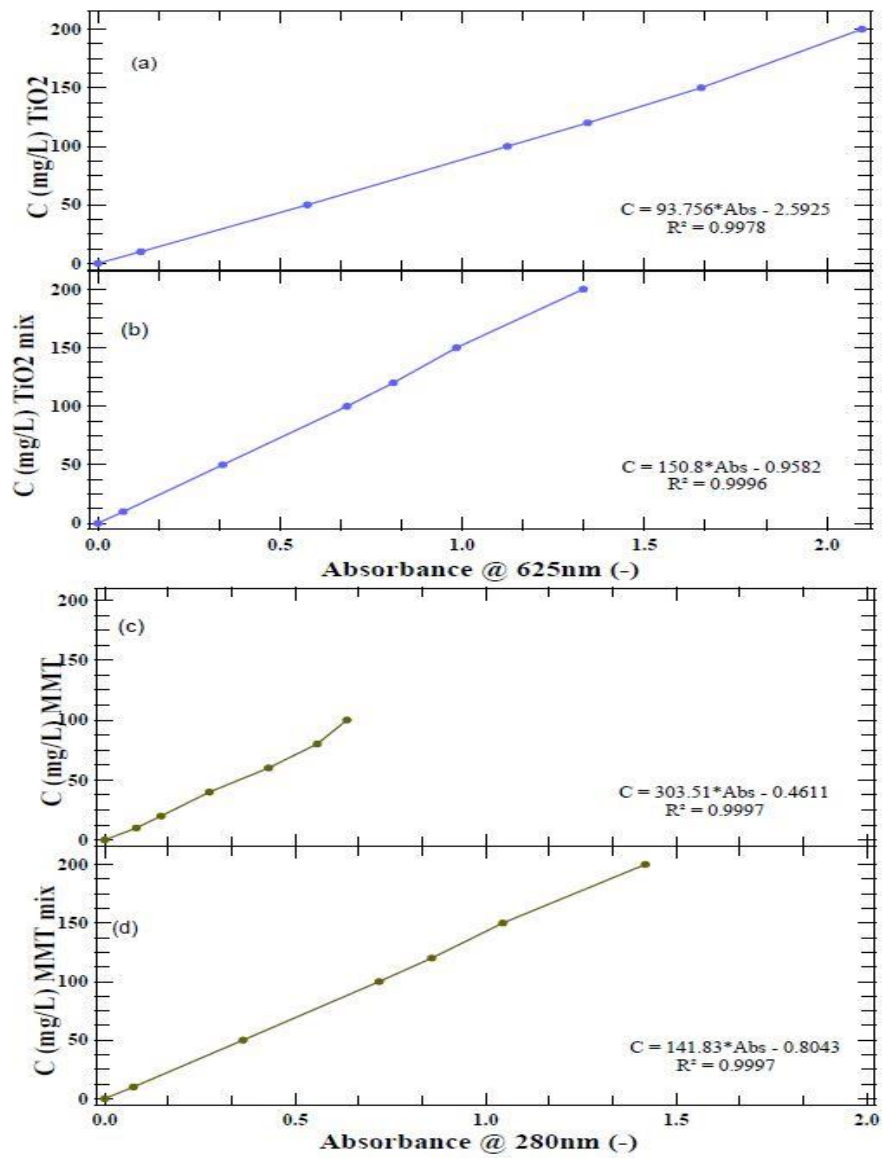
Με τη συνδρομή του προγράμματος Excel του Microsoft Office 2016 υλοποιήθηκε η μαθηματική ανάλυση και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων. Έπειτα, επιδιώκοντας την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με μαθηματικά μοντέλα προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα μη γραμμικής συσχέτισης ελαχίστων τετραγώνων Colloid Fit (Katzourakis, 2018), το οποίο έχει ενσωματωμένο το πακέτο υπολογισμού εξαρτημένων μεταβλητών “Pest” (Doherty, 1994). Τέλος, με το γραφιστικό και στατιστικό λογισμικό “IGOR - Pro” 6.12 κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα.

7.1 Καμπύλες Βαθμονόμησης

Οι καμπύλες βαθμονόμησης για τα νανοσωματίδια TiO_2 , τα κολλοειδή MMT καθώς και του μίγματος των δύο μαζί, αποτέλεσαν χρονικά τα πρώτα γραφήματα. Με την πραγμάτωση των εν λόγω γραφημάτων, επιδιώκεται η εύρεση της σχέσης μεταξύ των οπτικών μετρήσεων απορρόφησης και της συγκέντρωσης του εκάστοτε αιωρήματος.

Οι παράμετροι σημασίας όπως η κλίση (slope) και η αποτέμνουσα (y-intercept) προέκυψαν με γραμμική παλινδρόμηση (linear regression) με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (least squares method) και με τη χρήση των υπολογιστικών φύλλων του Excel 2016 του Microsoft Office. Επιπλέον, η τελική μορφοποίηση των καμπυλών βαθμονόμησης διεξήχθη στο λογισμικό IGOR Pro 6.12 της εταιρείας Wavemetrics Inc.

Οι τιμές του συντελεστή προσδιορισμού ή αποφασιστικότητας R^2 (coefficient of determination ή R-squared) των εξισώσεων των καμπυλών βαθμονόμησης υπογραμμίζουν το γεγονός ότι η προετοιμασία των δειγμάτων και η εκτέλεση των πειραμάτων ήταν ορθή, καθώς ο συντελεστής είναι σχεδόν ίσος με τη μονάδα. Το μοναδικό γεγονός το οποίο χρειάζεται να υπογραμμιστεί, είναι ότι η καμπύλη βαθμονόμησης του Μοντμοριλλονίτη προϋπήρχε στο αρχείο δεδομένων του εργαστηρίου, συνεπώς η βαθμονόμηση του δεν πραγματοποιήθηκε στις ακριβώς ίδιες συνθήκες, δηλαδή συγκεντρώσεις, με τα υπόλοιπα πειράματα, ωστόσο τα αποτελέσματα και το R^2 αναδεικνύουν την ορθότητα του. Στο σχήμα 7.1 απεικονίζονται τα διαγράμματα βαθμονόμησης τα οποία πραγματοποιήθηκαν. Οι πίνακες των δεδομένων περιγράφονται στο Παράρτημα Α΄.



Σχήμα 7. 1: Διαγράμματα Βαθμονόμησης

7.2 Κινητικά Πειράματα Προσρόφησης

Στοχεύοντας στον προσδιορισμό της αλληλεπίδρασης μεταξύ των $n\text{TiO}_2$ και των κολλοειδών μοντμοριλλονίτη μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης των νανοσωματιδίων TiO_2 στα κολλοειδή μοντμοριλλονίτη καθώς και αντίστροφα, με και χωρίς άμμο. Για αυτό το λόγο, υλοποιήθηκαν συνολικά 14 πειράματα διαλείποντος έργου και χωρίστηκαν σε δύο φάσεις, σε επτά στατικά, τα οποία αποτελούν τη φάση I, και σε επτά δυναμικά δηλαδή τη φάση II. Η χρονική διάρκεια κάθε πειράματος ήταν 4 ώρες και οι παράμετροι οι οποίοι εξετάστηκαν ήταν η συγκέντρωση (50, 100, 200 mg/L) και η ιοντική ισχύς (1, 25, 50, 100 mM), ενώ το pH και η θερμοκρασία, T, διατηρήθηκαν σταθερές στις τιμές 7 και 25 °C αντίστοιχα.

Υλοποιήθηκαν πειράματα βάσης και στις δύο κατηγορίες. Τα πειράματα βάσης έλαβαν τη μορφή των διαγραμμάτων μεταβολής της συγκέντρωσης (C/Co). Τα εν λόγω διαγράμματα μελετούν την εκάστοτε μείωση της συγκέντρωσης. Στα στατικά πειράματα αυτά στόχευαν στη μελέτη της συσσωμάτωσης, της καθίζησης και της τυχόν προσκόλλησης των σωματιδίων στα τοιχώματα των φιαλιδίων. Στα δυναμικά, τα πειράματα βάσης μελετούσαν τη συμπεριφορά των $n\text{TiO}_2$ ή των κολλοειδών MMT ξεχωριστά, με τη χαλαζιακή άμμο, έτσι ώστε να δύναται η δυνατότητα σύγκρισης της συμπεριφοράς των $n\text{TiO}_2$ ή των κολλοειδών όταν αργότερα στο αιώρημα με τη χαλαζιακή άμμο προστεθούν και κολλοειδή MMT ή $n\text{TiO}_2$ αντίστοιχα. Σκοπός των διαγραμμάτων είναι να προιδεάσει για το αν θα υπάρχει προσρόφηση.

Τα στατικά και τα δυναμικά πειράματα διαλείποντος έργου, δεν είναι δόκιμο να συγκριθούν μεταξύ τους, καθώς στα δυναμικά υφίσταται ακόμα ένα προσροφητικό μέσο, η άμμος. Προηγούμενα εργαστηριακά πειράματα καθώς και παρατηρήσεις από αυτήν την διπλωματική εργασία οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα στατικά πειράματα με άμμο, σε μεγάλο βαθμό δεν είναι ορθά καθώς η άμμος καθιζάνει και παρασέρνει τα σωματίδια τα οποία μελετώνται κάθε φορά. Αφήνοντας ένα υπερκείμενο το οποίο δεν είναι αντιπροσωπευτικό. Λόγος για τον οποίο δεν πραγματοποιήθηκαν στατικά πειράματα με άμμο. Συνεπώς στα στατικά πειράματα εξετάστηκε μονάχα η αλληλεπίδραση των $n\text{TiO}_2$ με τα κολλοειδή MMT μέσω μελέτης των κινητικών προσρόφησης και στα δυναμικά πειράματα εξετάστηκε και πάλι η αλληλεπίδραση τους ωστόσο με την προσθήκη άμμου.

Στο σύνολο των δυναμικών πειραμάτων τα οποία εξέταζαν τις διαφορετικές τιμές της συγκέντρωσης, μετά από τη μαθηματική επεξεργασία των δεδομένων, προέκυψαν αρκετές αρνητικές τιμές για την προσροφημένη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων TiO_2 και των κολλοειδών MMT στη στερεά φάση (χαλαζιακή άμμος). Πιο συγκεκριμένα, οι αρνητικές τιμές προέκυψαν στα αιωρήματα των 50 και 100 mg/L. Σε αυτά τα δύο, τα πειράματα βάσης C/Co (Παράρτημα Β'), τα οποία ήταν ανάμεσα στην άμμο και τα $n\text{TiO}_2$ και στα κολλοειδή με την άμμο, έδειξαν ότι δεν υπάρχει μείωση της συγκέντρωσης των αιωρημάτων, προιδεάζοντας ότι

δεν θα υπάρχει προσρόφηση. Παράλληλα, στα πειράματα όπου συνυπήρχαν και οι τρεις ουσίες, οι οπτικές μετρήσεις για τα κolloειδή, έτειναν να αυξάνονται με τη πάροδο του χρόνου αντί να μικραίνουν, δείχνοντας ότι υπάρχει αύξηση μάζας μέσα στο φιαλίδιο, το οποίο δεν ισχύει, ξεπερνώντας αριθμητικά την αρχική απορρόφηση. Λόγος για αυτό το φαινόμενο, ενδέχεται να είναι ότι η άμμος κατά τη διάρκεια του πειράματος, λόγω ανάδευσης, απελευθερώνει κolloειδή σωματίδια των οποίων το μήκος κύματος επηρεάζει τη μέτρηση του μηχανήματος. Για την αντιμετώπιση του συγκεκριμένου προβλήματος διεξήχθησαν τυφλά πειράματα, όπως έχει αναφερθεί στο υποκεφάλαιο 6.2.4.3. Συνεπώς, γινόταν αφαίρεση των τιμών των συγκεντρώσεων των τυφλών πειραμάτων από αυτές των πειραματικών τιμών. Όμως αυτό απέβη μάταιο, καθώς ακόμα και μετά την εν λόγω αφαίρεση, οι τιμές εξακολουθούσαν να είναι μεγαλύτερες από την αρχική μέτρηση, έχοντας σαν αποτέλεσμα αρνητικές τιμές προσρόφησης C^* . Στα πλαίσια της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων, επειδή οι τιμές ήταν σχεδόν μηδενικές πραγματοποιούνταν η στρογγυλοποίηση στο μηδέν. Παράλληλα, είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι, η χαλαζιακή άμμος, το TiO_2 και ο MMT φέρουν αρνητικά φορτισμένα φορτία στην εξωτερική τους στοιβάδα (Stephan & Chase, 2001; Syngouna & Chrysikopoulos, 2010; Yoshida & Suzuki, 2008), το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις στο μηχάνημα zetameter. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη απωστικών δυνάμεων μεταξύ των δύο σωματιδίων, το οποίο καθιστά την προσρόφηση δύσκολη.

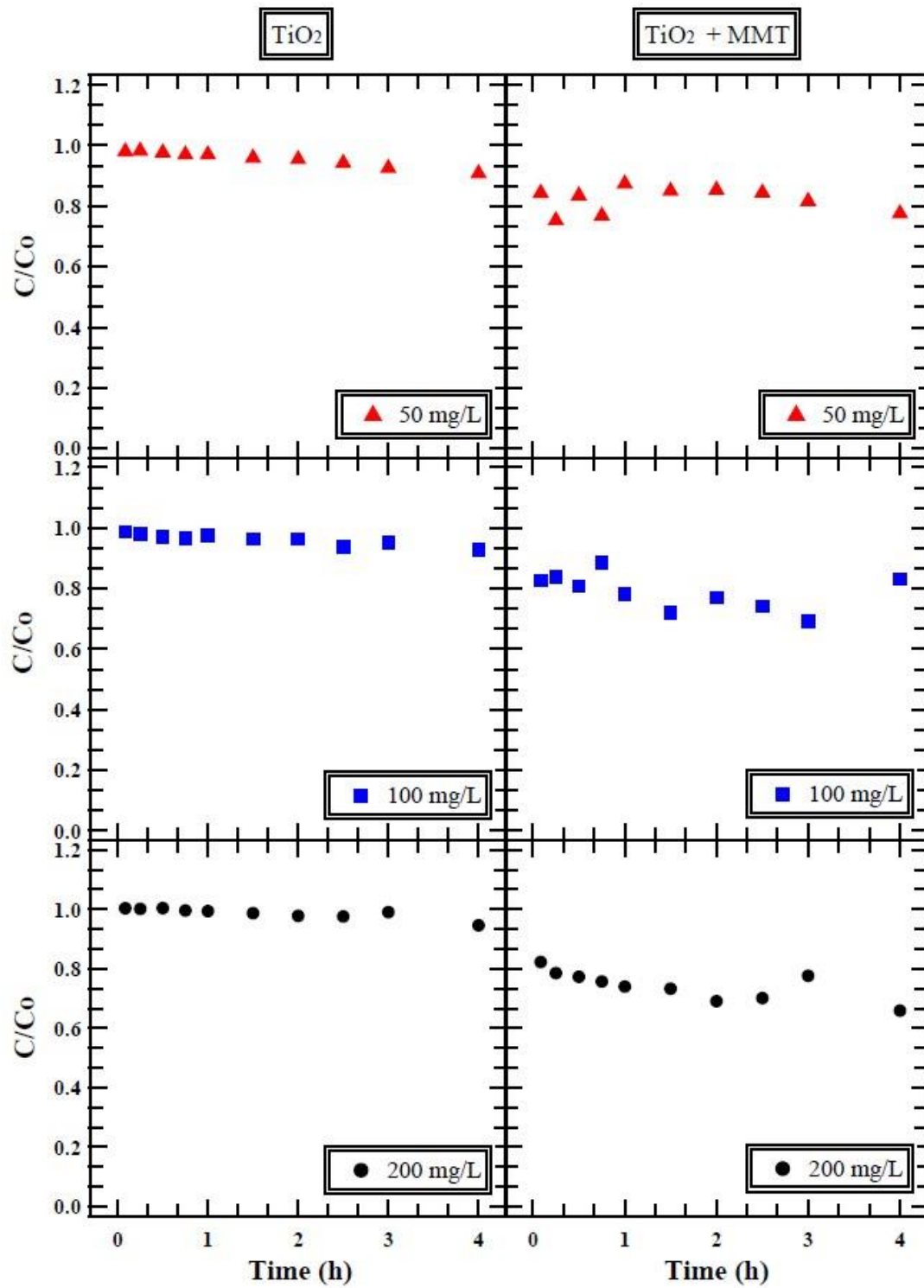
Πειραματικά σφάλματα κατά τις μετρήσεις πιθανώς έλαβαν χώρα, γιατί μετρούνται πολύ μικρές ποσότητες, συνεπώς μικρά λάθη κατά τη διεξαγωγή του πειράματος δύναται να επηρεάσουν σημαντικά τη τελική μέτρηση του φασματοφωτόμετρου. Ένα από αυτά είναι, η δειγματοληψία από διαφορετικό βάθος του vial. Επίσης, η τυχαία συμπεριφορά των $nTiO_2$ έχει παρατηρηθεί από τους (Sygouni & Chrysikopoulos, 2015). Το αίτιο πιθανόν να είναι ότι οι τιμές των οπτικών μετρήσεων αποτελούν το άθροισμα της απορροφούμενης και της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας η οποία παράγεται από το μηχάνημα μέτρησης UV-Vis Spectrophotometer, μέσα στη κυψελίδα όπου και βρίσκεται το δείγμα. Στο υποκεφάλαιο 7.2.1, μελετάται η κινητική της προσρόφησης των κolloειδών MMT στα $nTiO_2$ και αντίστροφα σε στατικά πειράματα διαλείποντος έργου. Στο υποκεφάλαιο 7.2.2 μελετάται η κινητική της προσρόφησης των νανοσωματιδίων TiO_2 στην χαλαζιακή άμμο με παρουσία κolloειδών MMT καθώς και η κινητική της προσρόφησης των κolloειδών MMT στην χαλαζιακή άμμο με παρουσία $nTiO_2$ σε δυναμικά πειράματα διαλείποντος έργου.

7.2.1. Στατικά Κινητικά Πειράματα Προσρόφησης

7.2.1.1 Προσρόφηση $n\text{TiO}_2$ σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης

Αρχικά, μελετήθηκε η συμπεριφορά των $n\text{TiO}_2$ όταν υπάρχουν μόνο τους στο αιώρημα αλλά και όταν συνυπάρχουν με κολλοειδή MMT. Στην αριστερή στήλη του σχήματος 7.2 παρατίθενται τα διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης (C/Co) του αιωρήματος των $n\text{TiO}_2$ και στη δεξιά εκείνα, του αιωρήματος των $n\text{TiO}_2$ με τα κολλοειδή MMT. Μελετώνται οι συγκεντρώσεις των 50, 100 και 200 mg/L και σε κάθε διάγραμμα αναγράφεται η συγκέντρωση του αιωρήματος. Ο τρόπος απεικόνισης του σχήματος 7.2 αποσκοπούσε στη σύγκριση της συμπεριφοράς των $n\text{TiO}_2$ όταν αυτά είναι μόνο τους στο αιώρημα και όταν συνυπάρχουν με κολλοειδή MMT. Το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης μελετάει την εκάστοτε μείωση της συγκέντρωσης των $n\text{TiO}_2$ σε κάθε αιώρημα. Σκοπός των διαγραμμάτων είναι να προϋποθέσει για το αν θα υπάρχει προσρόφηση μεταξύ των $n\text{TiO}_2$ και των κολλοειδών MMT.

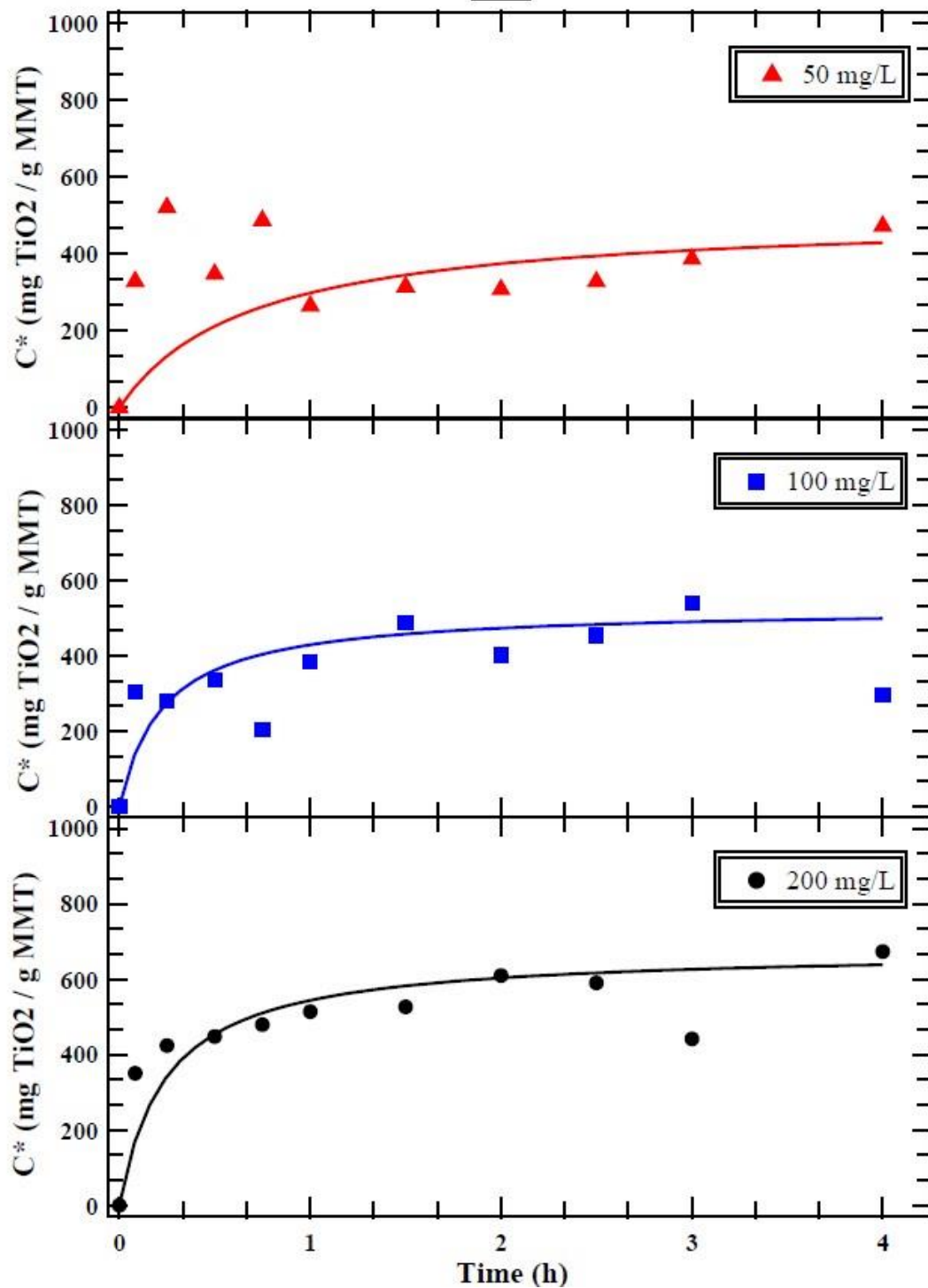
Παρατηρώντας, τα διαγράμματα του σχήματος 7.2 για την περίπτωση όπου υπάρχει μονάχα το αιώρημα των $n\text{TiO}_2$, διαπιστώνεται ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης δεν επηρεάζει το σύστημα, καθώς στο χρονικό διάστημα των τεσσάρων ωρών η συγκέντρωση παραμένει περίπου σταθερή. Αντιθέτως, φαίνεται πως στην περίπτωση των 200 mg/L της δεξιάς στήλης, δηλαδή όταν συνυπάρχουν τα $n\text{TiO}_2$ με τα κολλοειδή MMT, η τελική συγκέντρωση έχει μειωθεί αρκετά. Οι Almeida et al., (2009) έδειξαν πως η αύξηση της συγκέντρωσης του μοντιμοριλλονίτη σαν προσροφητή, είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης της εξεταζόμενης προσροφημένης ουσίας. Με άλλα λόγια, η ύπαρξη των κολλοειδών MMT βοήθησε λίγο παραπάνω τη μείωση της τελικής συγκέντρωσης των $n\text{TiO}_2$.



Σχήμα 7. 2: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για αιώρημα nTiO₂ (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα nTiO₂ μαζί με κολλοειδή MMT (δεξιά στήλη) σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης.

Συνεχίζοντας, στο σχήμα 7.3 παρατίθενται οι καμπύλες της κινητικής της προσρόφησης των $n\text{TiO}_2$ στα κολλοειδή MMT. Στο πρώτο διάγραμμα του σχήματος 7.3 απεικονίζονται οι προσομοιωμένες τιμές, μέσω της καμπύλης, και οι πειραματικές τιμές, μέσω σημείων, της κινητικής της προσρόφησης των $n\text{TiO}_2$ στα κολλοειδή MMT για 50 mg/L, 100 mg/L και 200 mg/L αντίστοιχα. Γίνεται αντιληπτό ότι, η αύξηση της συγκέντρωσης στο αιώρημα των $n\text{TiO}_2$ οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης τους στα κολλοειδή μοντμοριλλονίτη. Οι καμπύλες της κινητικής της προσρόφησης έχουν φτάσει την ισορροπία στο χρονικό διάστημα του πειράματος.

C



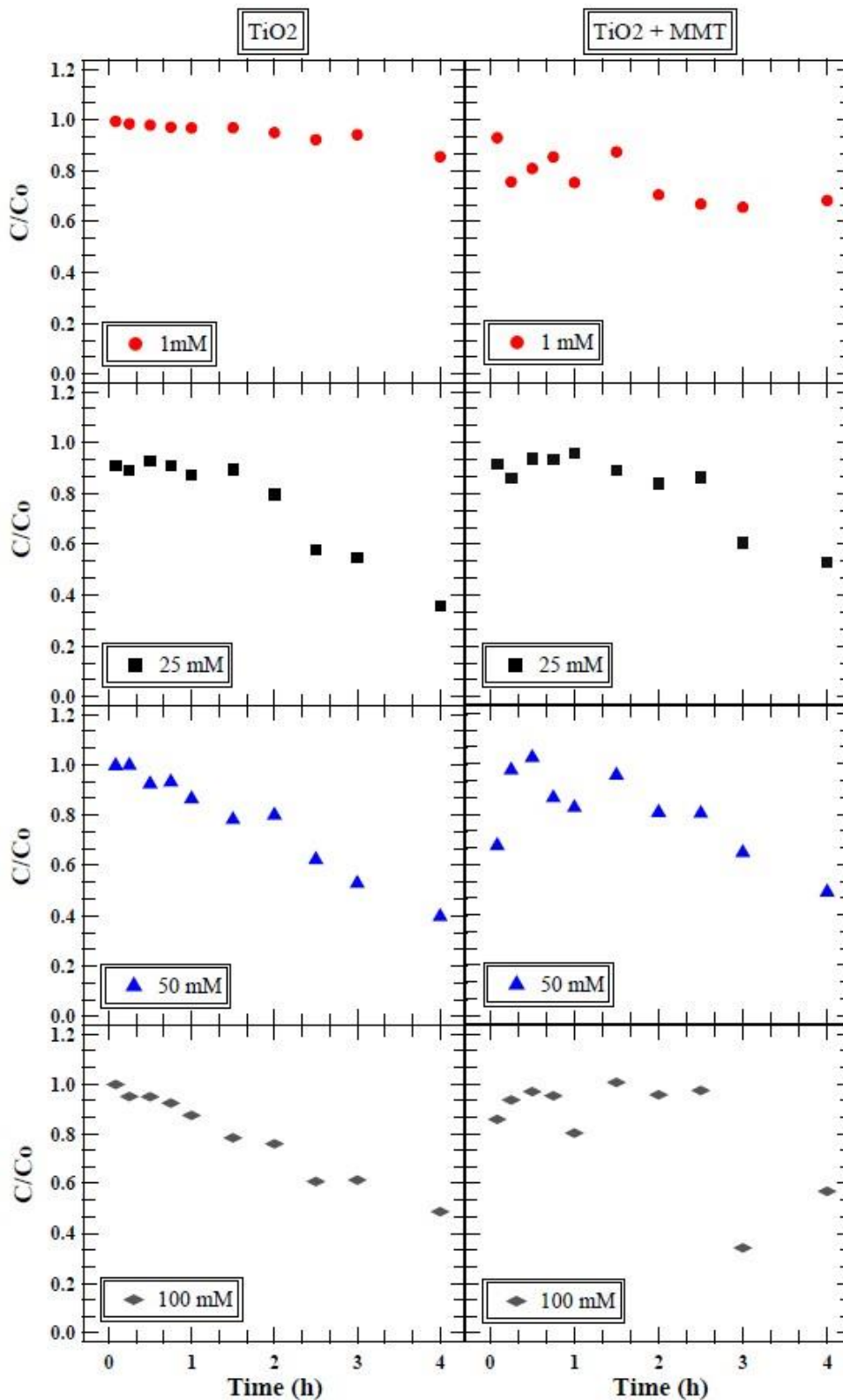
Σχήμα 7. 3: Καμπύλες κινητικής της προσρόφησης των nTiO₂ στα κολλοειδή MMT σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης.

7.2.1.2 Προσρόφηση $n\text{TiO}_2$ σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος

Στο σχήμα 7.4 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης, τα οποία μελετούν τη μείωση της συγκέντρωσης του αιωρήματος των $n\text{TiO}_2$ (βλέπε αριστερή στήλη) και του αιωρήματος των $n\text{TiO}_2$ με παρουσία κολλοειδών MMT (βλέπε δεξιά στήλη) για αυξανόμενη τιμή της ιοντικής ισχύος, δηλαδή για 1, 25, 50, 100 mM. Η συγκέντρωση κάθε αιωρήματος είναι σταθερή και ίση με 100 mg/L.

Ειδικότερα, διακρίνεται και για δύο αιωρήματα ότι η αύξηση της ιοντικής ισχύος ενισχύει τη μείωση της συγκέντρωσης. Το αιώρημα με ιοντική ισχύ 1 mM, ακολουθεί τη συμπεριφορά των προηγούμενων αιωρημάτων, σχήμα 7.2, καθώς η τιμή της ιοντικής ισχύος είναι μικρή για να προκαλέσει κάποια μεταβολή στο σύστημα, ωστόσο αυτά των 25, 50 και 100 mM παρουσιάζουν μείωση της συγκέντρωσης της τάξης έως και 50%. Το αιώρημα όπου συνυπάρχουν και τα $n\text{TiO}_2$ και τα κολλοειδή MMT παρουσιάζει διακυμάνσεις στις μετρήσεις, το οποίο ίσως οφείλεται στη προσπάθεια του συστήματος να φτάσει σε ισορροπία.

Αυτή η συμπεριφορά, δηλαδή η ελάττωση της συγκέντρωσης, δύναται να αποδοθεί στο γεγονός ότι η αύξηση της ιοντικής ισχύος ελαττώνει τις απωστικές δυνάμεις μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων έχοντας σαν αποτέλεσμα τη συσσωμάτωση μεταξύ τους (Jiang et al., 2009). Αυτό με τη σειρά του οδηγεί σε αύξηση της υδροδυναμικής διαμέτρου (βλέπε πίνακα 6.1) και στη διευκόλυνση της καθίζησης, καθώς μεγαλύτερα σωματίδια τείνουν να καθιζάνουν ευκολότερα.

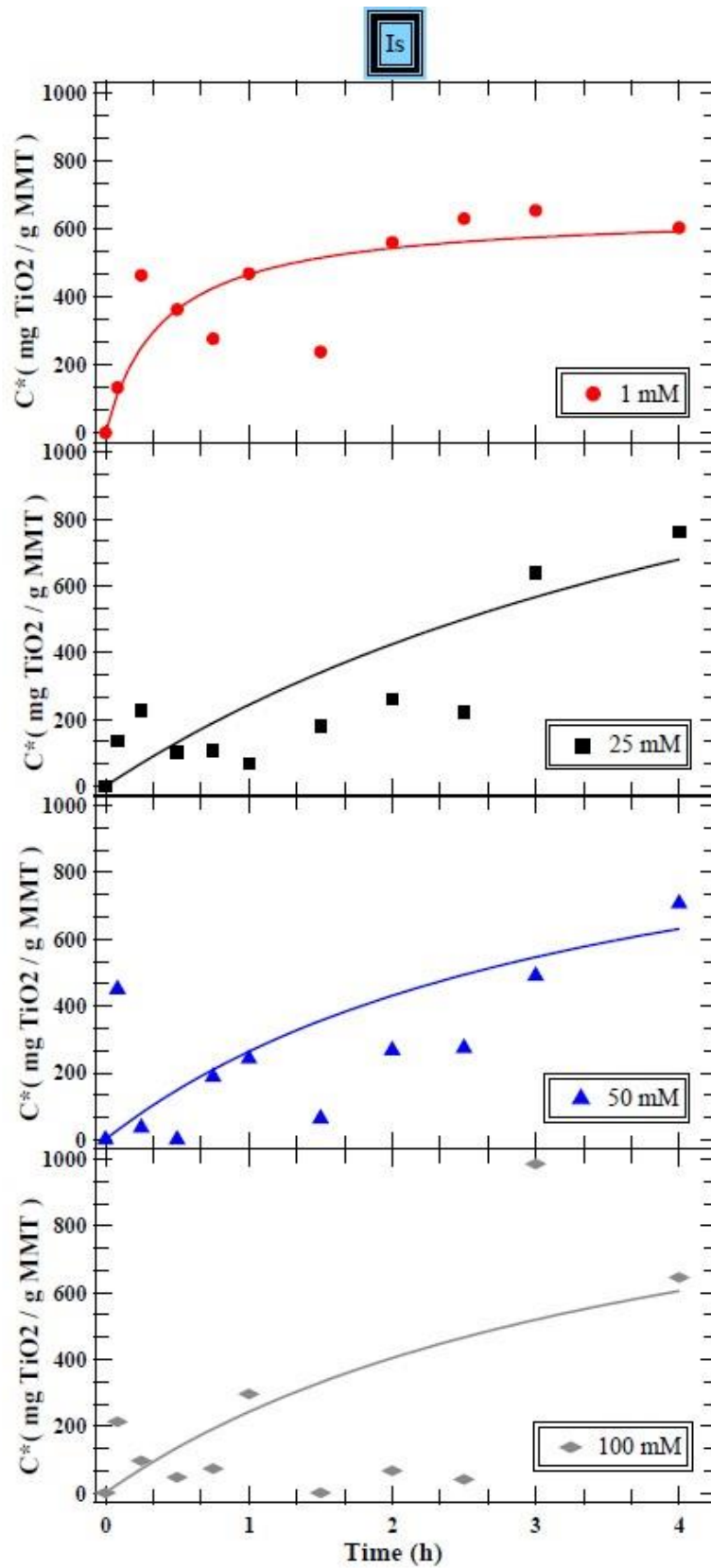


Σχήμα 7. 4: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για αιώρημα nTiO_2 (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα nTiO_2 μαζί με κολλοειδή MMT (δεξιά στήλη) σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος

Στη συνέχεια, στο σχήμα 7.5 απεικονίζονται οι καμπύλες της κινητικής της προσρόφησης των $n\text{TiO}_2$ στα κολλοειδή MMT, όπου και κατανοείται ότι η αύξηση της I_s οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης.

Αναλυτικότερα, παρατηρείται ότι η μέγιστη τιμή προσρόφησης στο διάγραμμα 7.3 των 100 mg/L ισούται με 540.87 mg $n\text{TiO}_2$ / g κολλοειδών MMT, ενώ με την άνοδο της ιοντικής ισχύος οι τιμές προσρόφησης ανεβαίνουν εκ νέου και φτάνουν έως και 800 mg $n\text{TiO}_2$ / g κολλοειδών MMT. Οι τιμές προσρόφησης στην αρχή του πειράματος παρουσιάζουν μια διακύμανση. Αιτία για αυτό το φαινόμενο ενδεχομένως να είναι ότι το σύστημα δεν έχει φτάσει ακόμα σε ισορροπία. Η καμπύλη προσρόφησης του 1 mM φτάνει σε κορεσμό σχετικά γρηγορότερα σε σχέση με τις υπόλοιπες, οι οποίες απαιτούν λίγο περισσότερο χρόνο για το κορεσμό τους. Βέβαια, χρειάζεται να τονιστεί ότι δεν είναι ξεκάθαρη η διαφορά της επίδρασης της I_s στην αύξηση της προσρόφησης μεταξύ των 25, 50 και 100 mM.

Τέλος, σύμφωνα με τους Liu et al., (2013) οποιαδήποτε αύξηση σε ιόντα Na^+ οδηγεί και σε αύξηση μεγέθους των συσσωματωμάτων, όπως φαίνεται και στον πίνακα 6.1 στο υποκεφάλαιο 6.2.4.5. Συνεπώς, εξαιτίας της αύξησης του μεγέθους των σωματιδίων και την επικράτηση στατικών συνθηκών, ένα ποσοστό της προσρόφησης ενδέχεται να οφείλεται στις βαρυτικές δυνάμεις, οι οποίες συνέδραμαν στο φαινόμενο της καθίζησης.

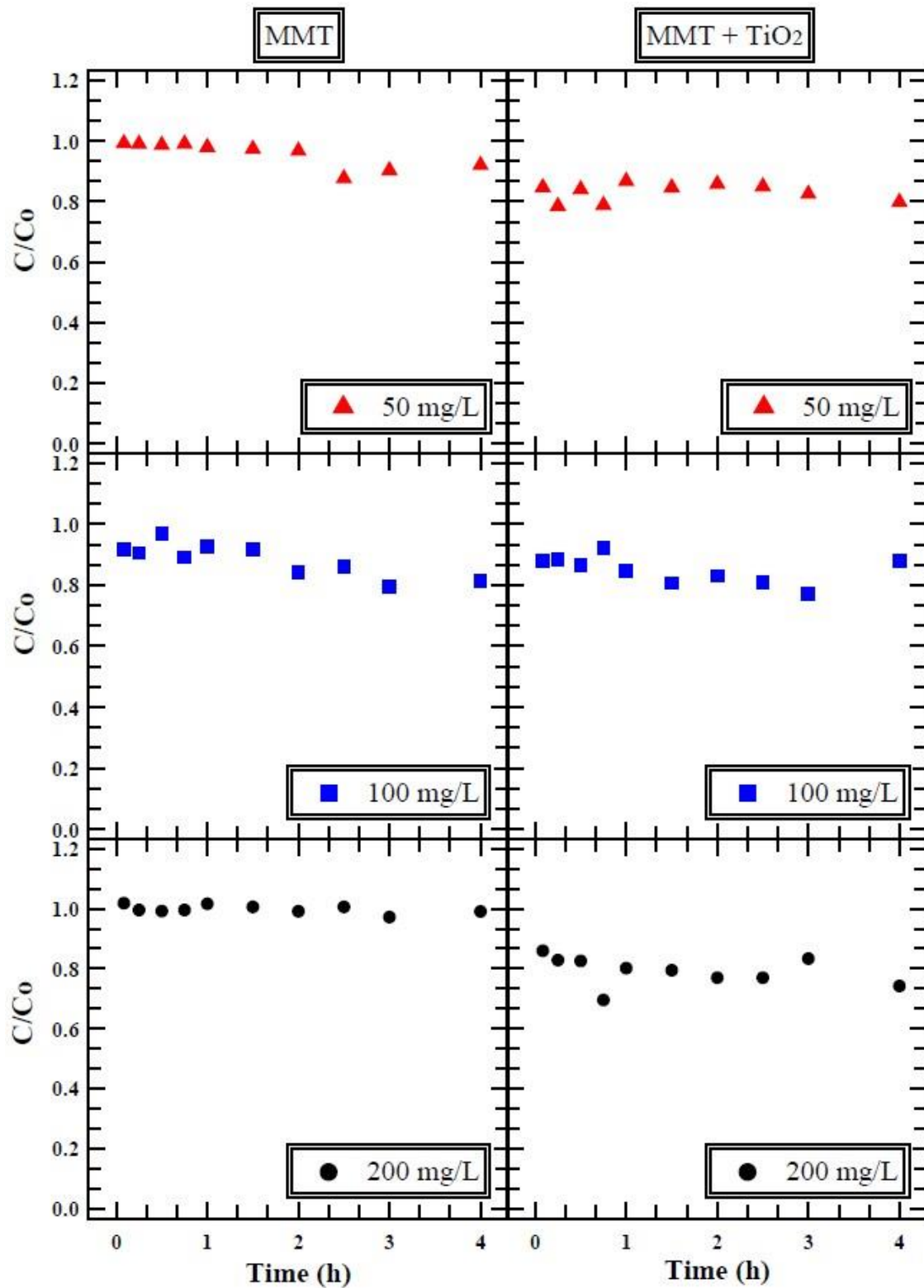


Σχήμα 7. 5: Καμπύλες κινητικής της προσρόφησης των nTiO₂ στα κolloειδή MMT σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος.

7.2.1.3 Προσρόφηση κολλοειδών MMT σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης

Κατά πρώτο λόγο, στο σχήμα 7.6 μελετήθηκε η συμπεριφορά των κολλοειδών MMT όταν υπάρχουν μόνο τους στο αιώρημα αλλά και όταν συνυπάρχουν με $nTiO_2$. Στην αριστερή στήλη του σχήματος 7.6 παρατίθενται τα διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης (C/Co) του αιωρήματος των κολλοειδών MMT ενώ στη δεξιά απεικονίζονται τα διαγράμματα των κολλοειδών MMT με $nTiO_2$. Ο τρόπος απεικόνισης του σχήματος 7.6 αποσκοπούσε στη σύγκριση της συμπεριφοράς όταν τα κολλοειδή MMT είναι μόνο τους στο αιώρημα και όταν συνυπάρχουν με $nTiO_2$ σε αυτό. Το διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης μελετάει την εκάστοτε μείωση της συγκέντρωσης των κολλοειδών MMT σε κάθε αιώρημα. Σκοπός των διαγραμμάτων είναι να προϋποθέσει για το αν θα υπάρξει προσρόφηση μεταξύ των κολλοειδών MMT και των $nTiO_2$.

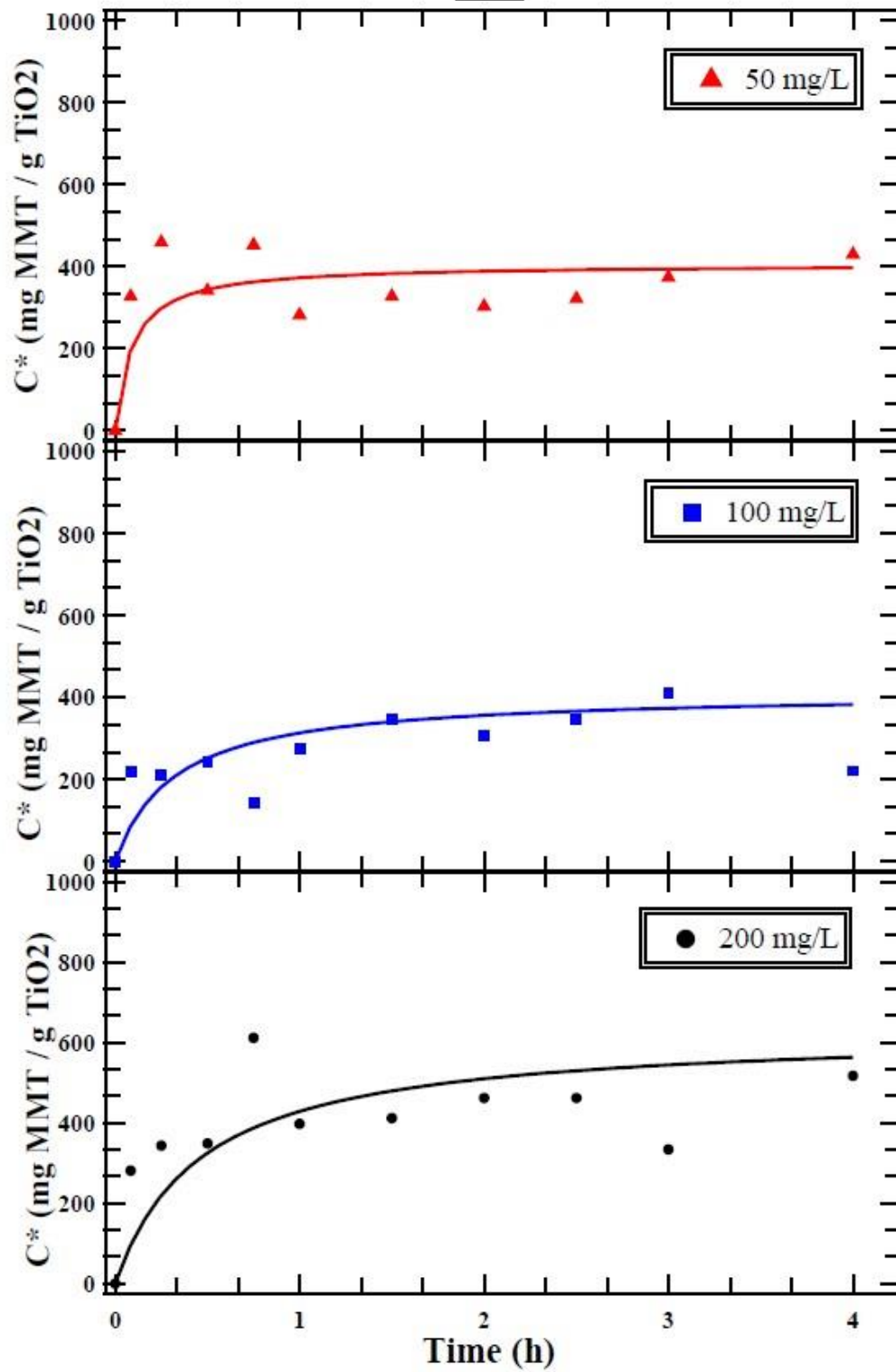
Από την αριστερή στήλη του σχήματος 7.6 απορρέει ότι, η συγκέντρωση των κολλοειδών MMT διατηρείται σχεδόν σταθερή, με την περισσότερη να παραμένει στην υγρή φάση. Υπό την παρουσία $nTiO_2$ μέσα στο φιαλίδιο, τα κολλοειδή MMT παρουσιάζουν περίπου την ίδια συμπεριφορά, όπως φαίνεται στην αριστερή στήλη του σχήματος 7.6, με εξαίρεση τα 200 mg/L όπου παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του αιωρήματος έχει μειωθεί περισσότερο. Γεγονός το οποίο σημαίνει ότι, η αύξηση της συγκέντρωσης του αιωρήματος, όταν συνυπάρχουν και τα δύο, οδήγησε σε μείωση της τελικής συγκέντρωσης.



Σχήμα 7. 6: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για το αιώρημα των κolloειδών MMT (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα κolloειδών MMT με nTiO₂ σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης

Στο σχήμα 7.7 απεικονίζονται οι καμπύλες της κινητικής της προσρόφησης των κολλοειδών μοντοριλλονίτη ως προς το χρόνο με προσροφητή το TiO_2 . Στο πρώτο περιγράφεται η κινητική της προσρόφησης για 50 mg/L, ενώ στα δεύτερο και τρίτο για 100 και 200 mg/L αντίστοιχα. Υπό την παρουσία TiO_2 διαπιστώνεται ότι το αιώρημα με συγκέντρωση 50 mg/L έρχεται πρώτο σε ισορροπία. Το αιώρημα των 100 mg/L φαίνεται πως έχει ελαφρώς μικρότερες τιμές προσρόφησης απ'ότι η καμπύλη των 50 mg/L, υποδεικνύοντας ίσως την ύπαρξη σφάλματος στις μετρήσεις. Ωστόσο, στο σχήμα 7.6 φαίνεται πως η συμπεριφορά των αιωρημάτων των 50 και 100 mg/L έχουν περίπου την ίδια συμπεριφορά, συνεπώς δεν είναι ξεκάθαρη η ύπαρξη σφάλματος. Το αιώρημα των 200 mg/L γίνεται αντιληπτό ότι έχει τη μεγαλύτερη προσρόφηση και προλαβαίνει να φτάσει τη κατάσταση ηρεμίας μέσα στα χρονικά πλαίσια του πειράματος. Με εξαίρεση το πείραμα των 50 mg/L, παρατηρείται μια τάση για αύξηση της προσρόφησης με αύξηση της συγκέντρωσης του αιωρήματος.

C



Σχήμα 7. 7: Καμπύλες κινητικής της προσρόφησης των κολλοειδών MMT στα nTiO₂ σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις

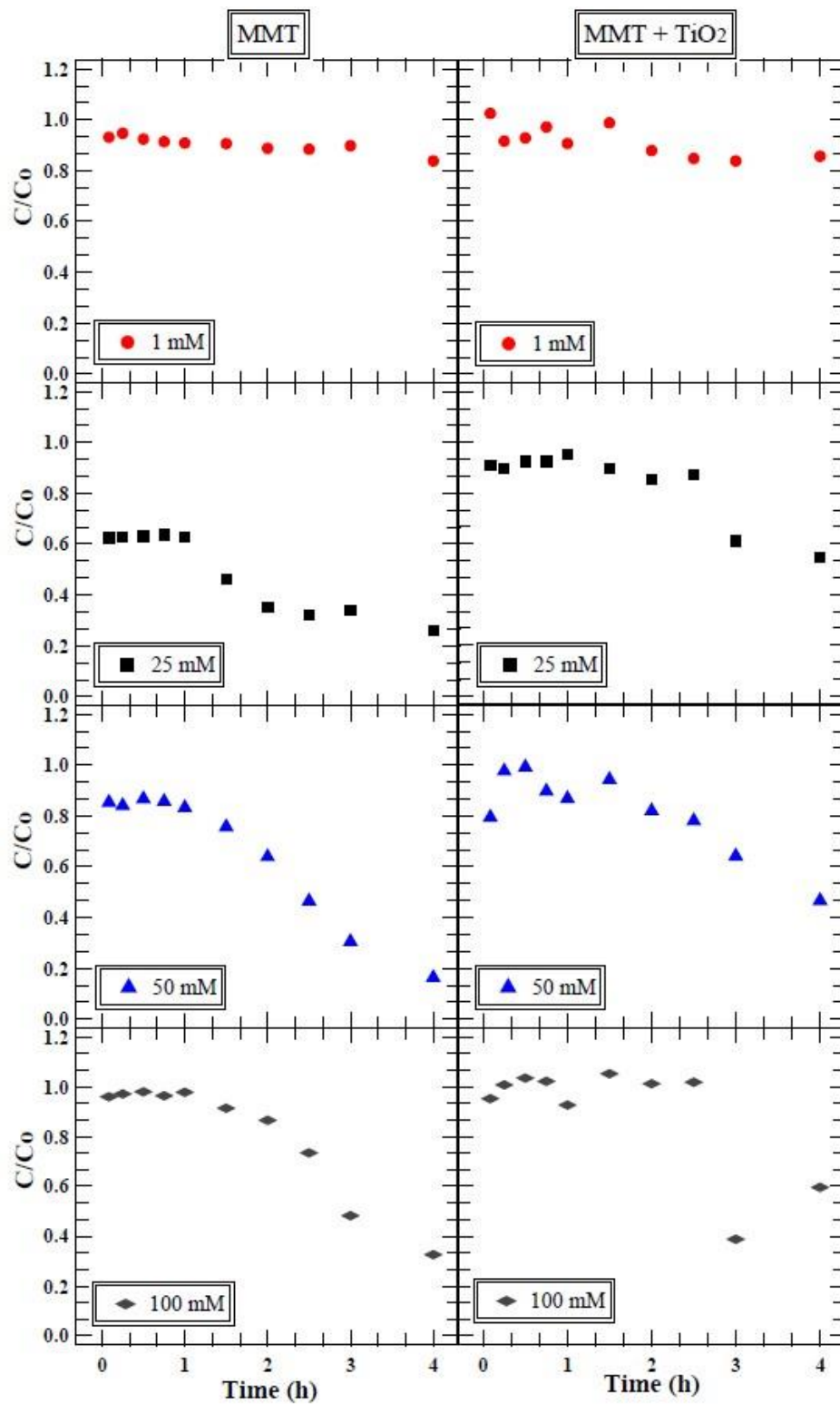
7.2.1.4 Προσρόφηση κολλοειδών MMT σε τέσσερις διαφορετικές τιμές Ιοντικής Ισχύος

Παρακάτω στο σχήμα 7.8, παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης, στα οποία μελετάται η μείωση της συγκέντρωσης των κολλοειδών MMT σε σχέση με την αύξηση της ιοντικής ισχύος. Στην αριστερή στήλη του σχήματος 7.8 απεικονίζεται το αιώρημα των κολλοειδών MMT ενώ στη δεξιά στήλη του σχήματος 7.8 υπάρχει το αιώρημα των κολλοειδών MMT υπό παρουσία $n\text{TiO}_2$, για τις τιμές 1, 25, 50, 100 mM της ιοντικής ισχύος αντίστοιχα.

Γίνεται κατανοητό, από τα διαγράμματα της αριστερής στήλης ότι, η αύξηση της I_s συνδέεται με έντονη μείωση της συγκέντρωσης των κολλοειδών. Με εξαίρεση την καμπύλη για 1 mM, οι υπόλοιπες παρουσιάζουν μια σταθερότητα καθώς καταλήγουν σε παραπλήσιες τελικές τιμές. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με τους Gorakhki & Bareither (2015), οι οποίοι έδειξαν πως ο μπεντονίτης, ένας άργιλος ο οποίος αποτελείται ως επί το πλείστον από μοντμοριλλονίτη, διέπεται από ένα σταθερό ρυθμό καθίζησης για τιμές της ιοντικής ισχύος μεταξύ 1 – 100 mM.

Όσον αφορά, τα διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για την περίπτωση συνύπαρξης των δύο ουσιών στη δεξιά στήλη, φαίνεται πως για 1 mM το σύστημα δεν επηρεάζεται. Ωστόσο, τα διαγράμματα των 25, 50 και 100 mM παρουσιάζουν αρκετά διαφορετική συμπεριφορά. Δεν γίνεται να διεξαχθεί το συμπέρασμα ότι η αύξηση της τιμής της ιοντικής ισχύος οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση, όμως χρειάζεται να τονιστεί πως είναι γεγονός ότι η καμπύλη για 1 mM διαφέρει αρκετά με τις μεγαλύτερες τιμές των 25, 50 & 100 mM.

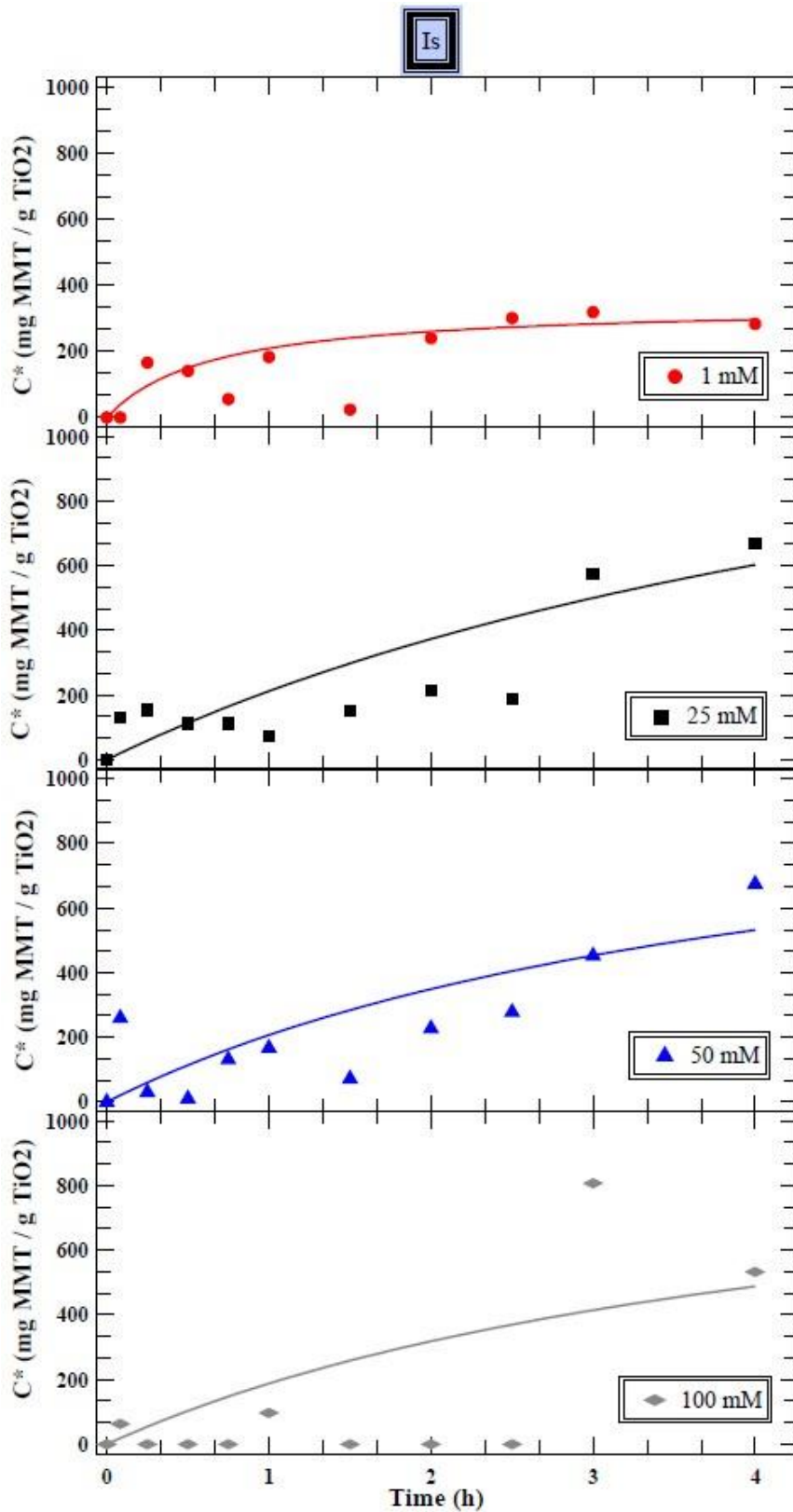
Όπως ειπώθηκε και στο υποκεφάλαιο 7.2.1.2 η αύξηση της ιοντικής ισχύος μειώνει τις απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων οδηγώντας στην αύξηση της συσσωμάτωσης και συνεπώς της καθίζησης (Chen & Elimelech, 2007). Είναι αξιοσημείωτο ότι στην περίπτωση της συνύπαρξης, το σύστημα δυσκολεύεται να έρθει σε ισορροπία εξαιτίας των φορτίων τους στην εξωτερική στοιβάδα. Ωστόσο μετά από το χρονικό σημείο των 2.5 h φαίνεται πως ακαριαία το σύστημα έρχεται σε ισορροπία.



Σχήμα 7. 8: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για το αιώρημα των κolloειδών MMT (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα των κolloειδών MMT και nTiO₂ (δεξιά στήλη) σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος

Επιπλέον, στο σχήμα 7.9 παρατίθενται οι καμπύλες της κινητικής της προσρόφησης των κolloειδών MMT στα νανοσωματίδια του TiO_2 για τις τιμές της ιοντικής ισχύος 1, 25, 50, 100 mM αντίστοιχα. Σημειώνεται το συμβάν ότι, το αιώρημα του 1 mM έρχεται μέσα στη πρώτη ώρα του πειράματος σχεδόν σε ισορροπία ενώ τα υπόλοιπα αιωρήματα χρειάζονται περίπου τέσσερις ώρες. Η εξαγωγή συμπεράσματος για την ιεράρχηση της σημαντικότητας της ιοντικής ισχύος δεν είναι εφικτή καθώς δεν υπάρχει ξεκάθαρη διαφορά στα αιωρήματα των 25, 50 και 100 mM.

Ωστόσο, η τάση για αύξηση της προσρόφησης των κolloειδών MMT στα νανοσωματίδια του TiO_2 είναι ξεκάθαρη. Η μέγιστη τιμή προσρόφησης των κolloειδών MMT στα nTiO_2 στο σχήμα 7.7 ήταν περίπου 400 mg κolloειδών MMT / g nTiO_2 , ενώ με την άνοδο της τιμής της ιοντικής ισχύος οι τιμές φτάνουν και ξεπερνούν τα 600 mg κolloειδών MMT / g nTiO_2 .



Σχήμα 7. 9: Καμπύλες κινητικής της προσρόφησης των κολλοειδών MMT στα nTiO₂ σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος.

7.2.2 Δυναμικά Κινητικά Πειράματα Προσρόφησης

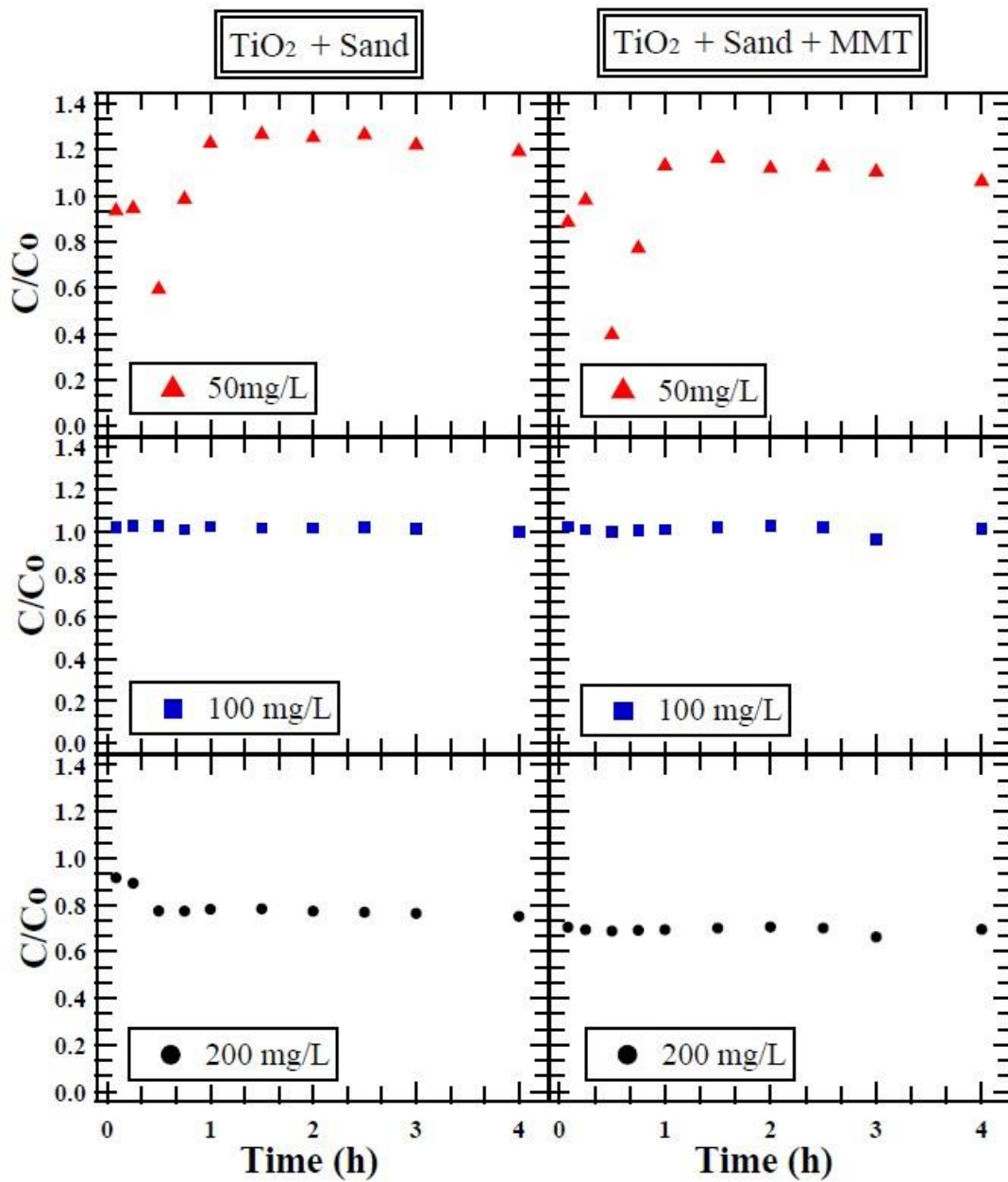
Όπως έχει προαναφερθεί στο υποκεφάλαιο 7.2, τα δυναμικά κινητικά πειράματα περιλαμβάνουν ένα ακόμα προσροφητικό μέσο, τη χαλαζιακή άμμο. Τα φιαλίδια είναι προσκολλημένα καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος σε περιστρεφόμενο αναδευτήρα, συνεπώς οι βαρυτικές δυνάμεις δεν επηρεάζουν το σύστημα. Στα δυναμικά πειράματα λόγω της απουσίας των βαρυτικών δυνάμεων η μείωση της συγκέντρωσης οφείλεται αποκλειστικά στη προσρόφηση των σωματιδίων και όχι στο φαινόμενο της καθίζησης.

Τα πειράματα βάσης είχαν σαν σκοπό να μελετήσουν τη συμπεριφορά των $n\text{TiO}_2$ και των κolloειδών MMT με την άμμο αντίστοιχα, καθώς και τη συμπεριφορά όταν στο ίδιο αιώρημα συνυπάρχουν και τα τρία. Με απώτερο σκοπό την υλοποίηση των καμπυλών της κινητικής της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση.

7.2.2.1 Προσρόφηση των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης

Κατά πρώτο λόγο, στην αριστερή στήλη του σχήματος 7.10 απεικονίζονται τα διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης των $n\text{TiO}_2$ μαζί με την άμμο ενώ στα διαγράμματα της δεξιάς στήλης υπάρχουν τα ίδια διαγράμματα αλλά για την περίπτωση όπου στο αιώρημα υπάρχουν και κolloειδή μοντμοριλλονίτη.

Είναι ξεκάθαρο ότι στο πείραμα των 50 mg/L, και στις δύο περιπτώσεις, πραγματοποιήθηκαν πειραματικά σφάλματα, έχοντας σαν αποτέλεσμα αυτό το θόρυβο στις πειραματικές τιμές. Συνεχίζοντας, παρατηρείται το αιώρημα των 100 mg/L παραμένει σταθερό, δηλαδή δεν υπάρχει κάποια μείωση της συγκέντρωσης και στις δυο περιπτώσεις. Τέλος, μονάχα στα 200 mg/L φαίνεται πως υπάρχει αποτέλεσμα, καθώς έλαβε χώρα μια μείωση περίπου του 20% της αρχικής τιμής της συγκέντρωσης, με άλλα λόγια το ποσοστό το οποίο προσροφήθηκε τελικά στην άμμο. Το αξιοσημείωτο είναι ότι στην αριστερή στήλη το αιώρημα χρειάστηκε μισή ώρα για να φτάσει σε αυτή τη μείωση ενώ στη δεξιά στήλη έγινε κατευθείαν. Αυτή η διαφορά οφείλεται στις έντονες απωστικές δυνάμεις οι οποίες υπάρχουν, καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί στο υποκεφάλαιο 7.2, τα $n\text{TiO}_2$, τα κolloειδή MMT και η άμμος διέπονται από αρνητικά φορτία.

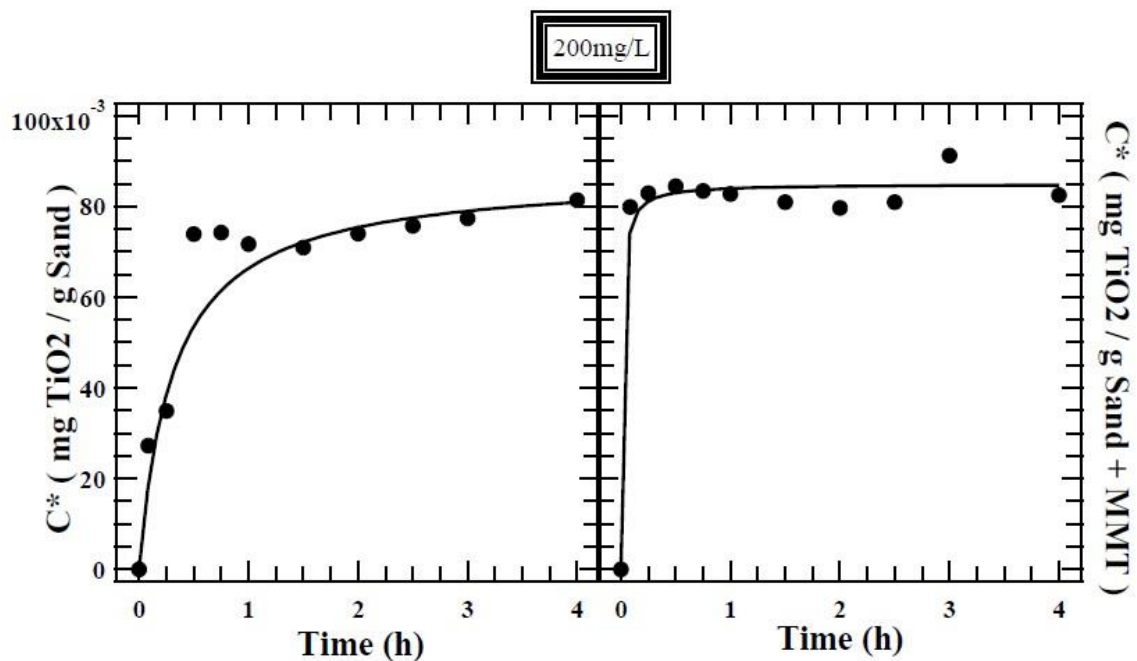


Σχήμα 7. 10: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για το αιώρημα nTiO₂ με άμμο (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα των nTiO₂ με την άμμο υπό παρουσία κολλοειδών MMT (δεξιά στήλη) σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι καμπύλες της κινητικής της προσρόφησης των $n\text{TiO}_2$ πάνω στην άμμο καθώς και η κινητική της προσρόφησης των $n\text{TiO}_2$ πάνω στην άμμο υπό την παρουσία κολλοειδών MMT.

Χρειάζεται να αναφερθεί το γεγονός ότι, σε δύο από τα τρία πειράματα δεν παρατηρήθηκε προσρόφηση. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο από το διάγραμμα 7.10, αφού το πείραμα των 50 mg/L είναι αποτέλεσμα πειραματικού σφάλματος και το πείραμα των 100 mg/L δεν εμφάνισε καθόλου μείωση της συγκέντρωσης. Το αρνητικό φορτίο το οποίο διέπει όλα τα σωματίδια δημιουργεί δυσμενείς συνθήκες για προσρόφηση των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο (Stephan & Chase, 2001; Syngouna & Chrysikopoulos, 2010; Yoshida & Suzuki, 2008).

Μονάχα στο πείραμα των 200 mg/L παρουσιάζεται προσρόφηση των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο και στις δυο περιπτώσεις, το οποίο ίσως σημαίνει ότι απαιτούνται μεγάλες συγκεντρώσεις για έναρξη της διαδικασίας. Στο αριστερό διάγραμμα του σχήματος 7.11 παρουσιάζεται η κινητική της προσρόφησης των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο ενώ στο διπλανό απεικονίζεται και με παρουσία κολλοειδών MMT στο αιώρημα.



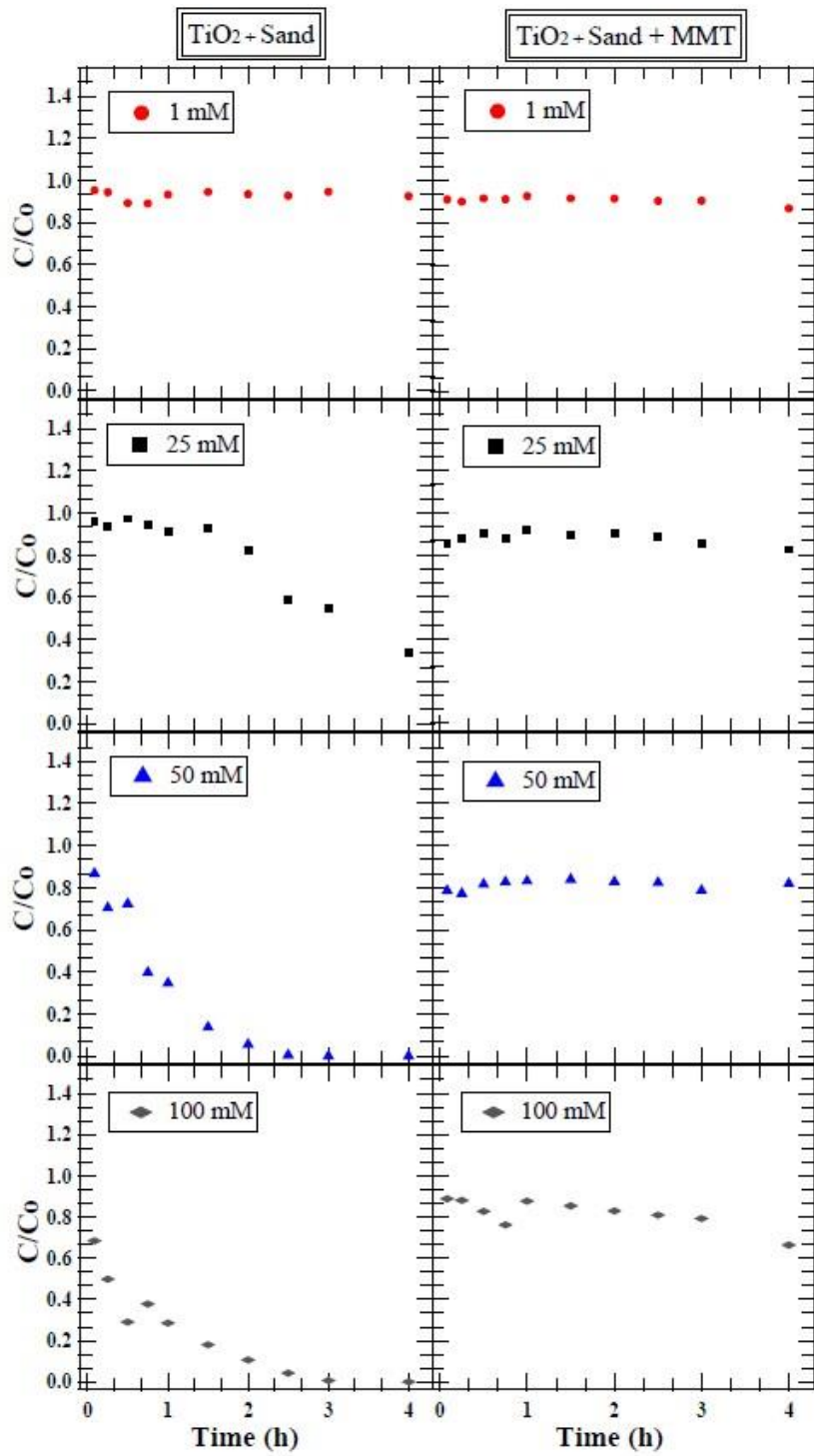
Σχήμα 7. 11: Καμπύλες κινητική της προσρόφησης των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο χωρίς (αριστερά) και με παρουσία κολλοειδών MMT(δεξιά)

7.2.2.2 Προσρόφηση των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο σε τέσσερις διαφορετικές τιμές Ιοντικής Ισχύος

Στην αριστερή στήλη του σχήματος 7.12 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης ως προς το αιώρημα των $n\text{TiO}_2$ με την άμμο και στη δεξιά στήλη ως προς το ίδιο αιώρημα αλλά με παρουσία κολλοειδών μοντμοριλλονίτη

Από την μία πλευρά, στην αριστερή στήλη γνωστοποιείται ότι υπάρχει σημαντική μείωση της συγκέντρωσης η οποία βρίσκεται στην υγρή φάση, με την άνοδο της ιοντικής ισχύος. Πιο συγκεκριμένα, στα διαγράμματα των 50 και 100 mM φαίνεται πως μέχρι το τέλος του πειράματος δεν έχει απομείνει συγκέντρωση $n\text{TiO}_2$ η οποία να έχει μείνει σε αιώρηση, το οποίο προϋδεάζει την ύπαρξη σημαντικής προσρόφησης των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο.

Από την άλλη πλευρά, όταν προστεθεί και ο μοντμοριλλονίτης, το αιώρημα δεν παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά. Όμως υπάρχει μια τάση για μείωση της συγκέντρωσης. Ειδικότερα, για τις τιμές 1, 25 & 50 mM φαίνεται πως το σύστημα παραμένει σταθερό ωστόσο με αύξηση της ιοντικής ισχύος στα 100 mM υπάρχει ελάττωση της συγκέντρωσης των $n\text{TiO}_2$. Η ενίσχυση της ιοντικής ισχύος σημαίνει αύξηση του ζ-δυναμικού, (βλέπε πίνακα 6.1), το οποίο προκαλεί ελάττωση του πάχους του διπλού στρώματος των σωματιδίων και αύξηση της προσρόφησης (Sotirelis & Chrysikopoulos, 2017). Τέλος, χρειάζεται να σημειωθεί ότι αυτή η μείωση δεν πραγματοποιείται τόσο γρήγορα ή σε τέτοιο βαθμό όπως στην αριστερή στήλη, όπου δεν υπάρχουν τα κολλοειδή MMT.

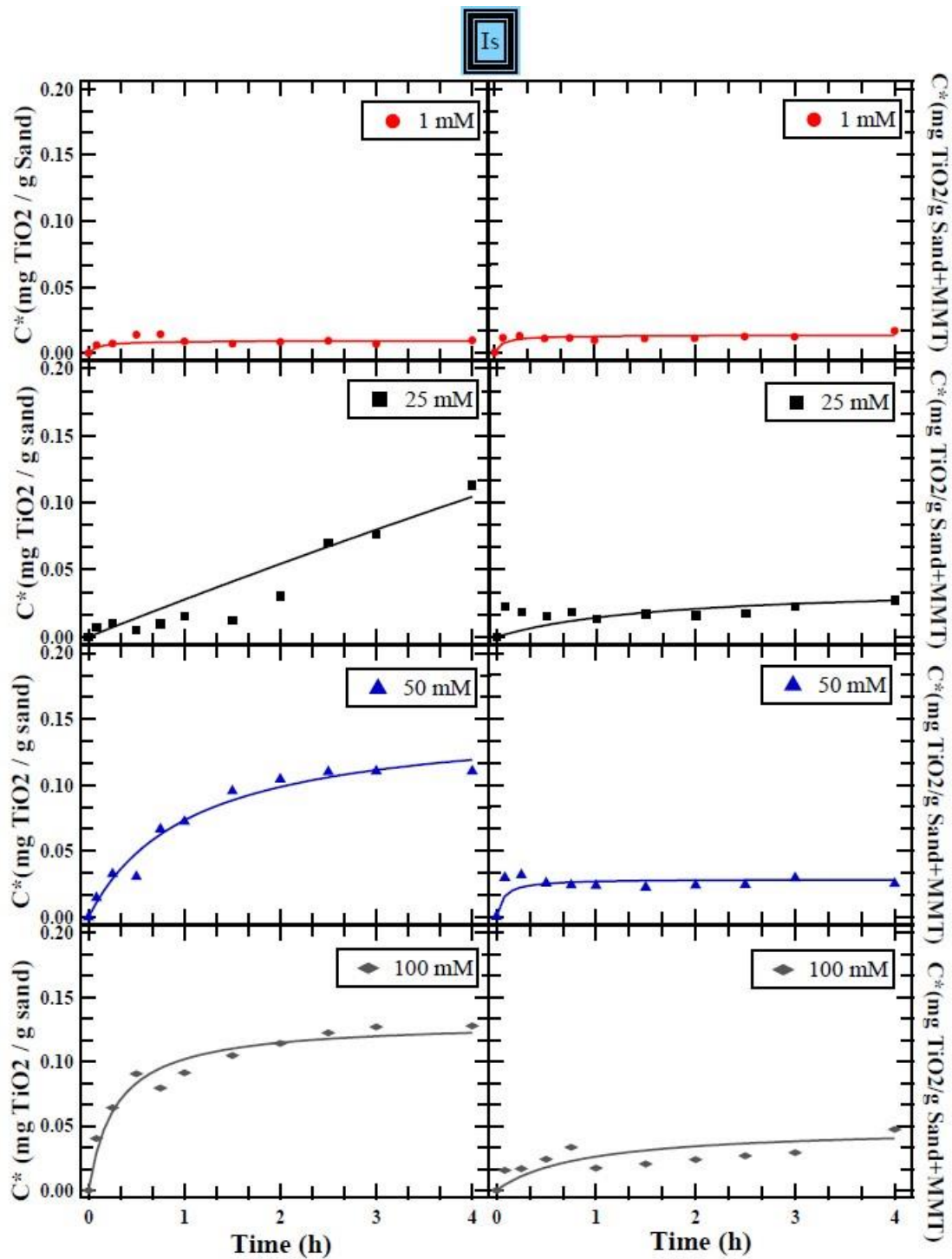


Σχήμα 7. 12: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για το αιώρημα των nTiO₂ με την άμμο (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα των TiO₂ με την άμμο υπό την παρουσία κολλοειδών MMT σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος.

Στο σχήμα 7.13 παρουσιάζονται οι καμπύλες της κινητικής της προσρόφησης των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο χωρίς (βλέπε αριστερή στήλη) και με την παρουσία κολλοειδών MMT (βλέπε δεξιά στήλη).

Όπως ήταν αναμενόμενο από το σχήμα 7.13, η προσρόφηση των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο και στις δύο στήλες αυξάνεται με την ανάλογη αύξηση της I_s καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί, αυτό συνδέεται με μείωση του διπλού στρώματος των σωματιδίων, βοηθώντας με αυτό το τρόπο την προσρόφηση.

Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι στο σχήμα 7.13 φαίνεται πως η παρουσία κολλοειδών MMT μειώνει την προσρόφηση των νανοσωματιδίων στην άμμο. Το φαινόμενο αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς και τα κολλοειδή MMT, όπως θα παρουσιαστεί αργότερα, προσροφούνται στην άμμο. Συνεπώς αναπτύσσονται ανταγωνιστικές σχέσεις μεταξύ των κολλοειδών και των νανοσωματιδίων για την προσρόφηση τους στην άμμο.



Σχήμα 7. 13: Καμπύλες κινητικής της προσρόφισης των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο (αριστερή στήλη) και των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο υπό την παρουσία κολλοειδών MMT (δεξιά στήλη) σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος

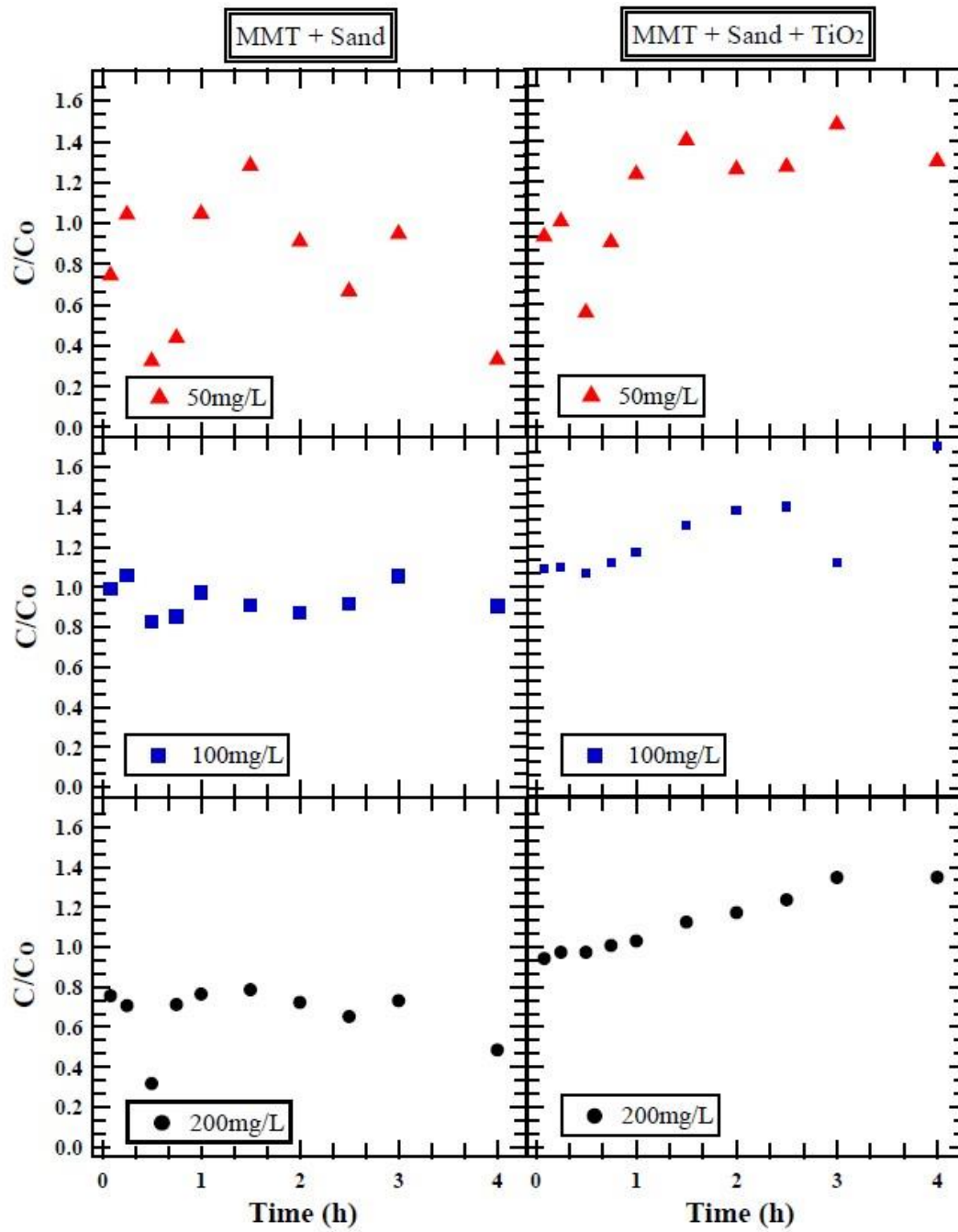
7.2.2.3 Προσρόφηση κολλοειδών MMT στην άμμο σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης

Παρουσιάζονται στην αριστερή στήλη του σχήματος 7.14 τα διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης των κολλοειδών MMT με την άμμο για τις συγκεντρώσεις των 50, 100 και 200 mg/L καθώς και στη δεξιά στήλη όταν υπάρχουν και νανοσωματίδια του TiO₂ στο ίδιο αιώρημα.

Τονίζεται το γεγονός ότι και εδώ, στο πείραμα των 50 mg/L συνέβησαν πειραματικά σφάλματα έχοντας σαν αποτέλεσμα μετρήσεις, οι οποίες δεν μπορούν να ερμηνευτούν. Παρατηρώντας την αριστερή στήλη για 100 mg/L φαίνεται πως σχεδόν όλη η συγκέντρωση παραμένει στην υγρή φάση και δεν πάει ποτέ στη στερεά φάση, δηλαδή την άμμο. Ωστόσο όταν η συγκέντρωση αυξάνεται στα 200 mg/L παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης έως και το 50% της αρχικής μέχρι το πέρας του πειράματος. Γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι θα υπάρχει προσρόφηση των κολλοειδών MMT στην άμμο.

Απεναντίας, όταν στο φιαλίδιο υπάρχουν και νανοσωματίδια TiO₂ τότε παρατηρείται ένα ιδιαίτερο φαινόμενο, όπου η μάζα η οποία βρίσκεται μέσα στο vial φαίνεται πως αυξάνεται. Αιτία για αυτό το φαινόμενο ενδέχεται να είναι ότι, η άμμος κατά τη διάρκεια του πειράματος, λόγω ανάδευσης, απελευθερώνει κολλοειδή σωματίδια των οποίων το μήκος κύματος επηρεάζει τη μέτρηση του μηχανήματος.

Συνεπώς, λόγω αυτού του φαινομένου, υπολογίσθηκε μηδενική προσρόφηση μεταξύ των κολλοειδών MMT και της άμμου υπό την παρουσία nTiO₂, οδηγώντας στην αδυναμία δημιουργίας των καμπυλών προσρόφησης.



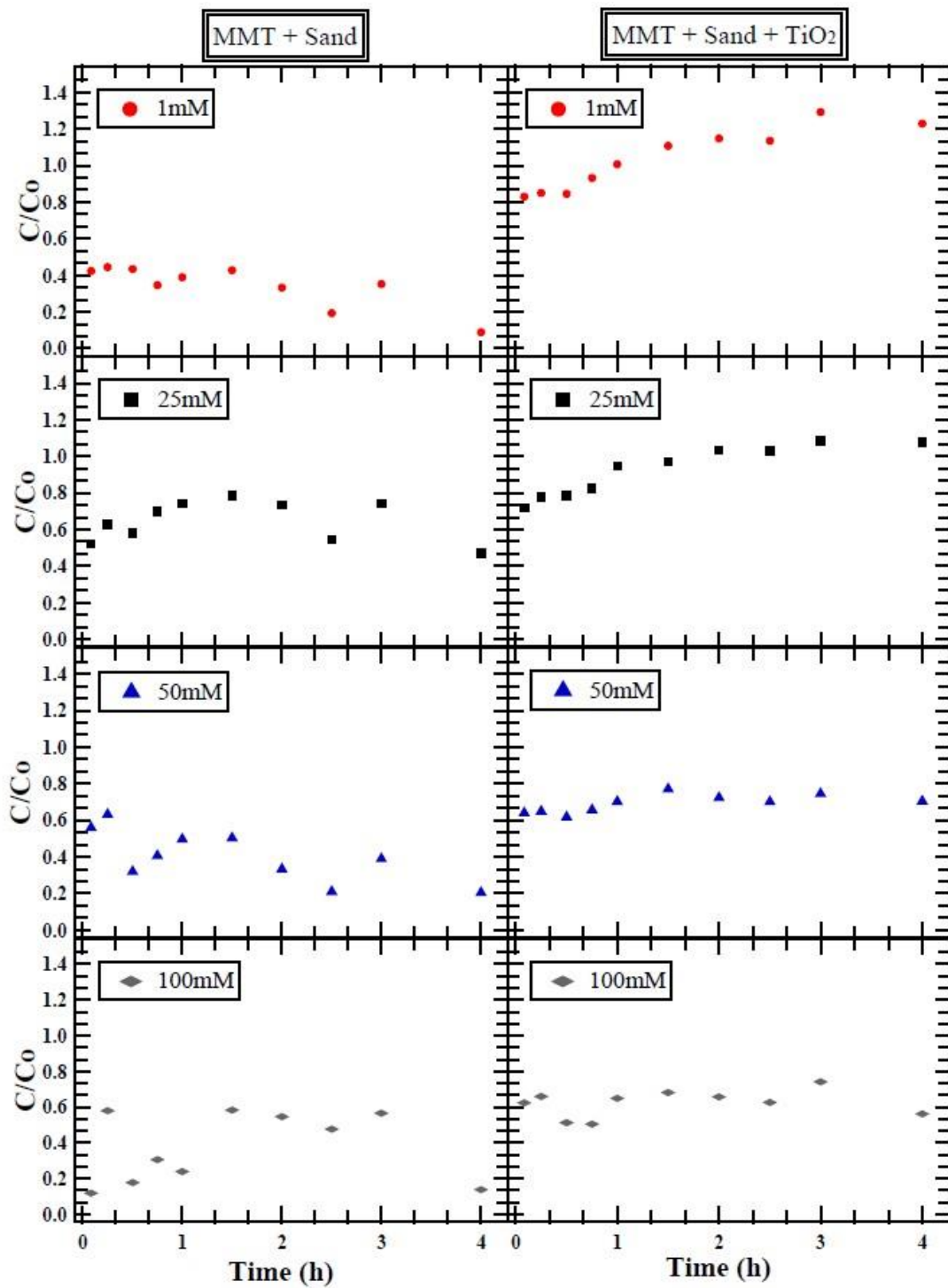
Σχήμα 7. 14: Διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για το αιώρημα των κολλοειδών MMT με άμμο (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα των κολλοειδών MMT με άμμο υπό την παρουσία nTiO₂ σε τρεις διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης

7.2.2.4 Προσρόφηση κολλοειδών MMT στην άμμο σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος

Όσον αφορά, τα διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης για τα αιωρήματα των κολλοειδών MMT με την άμμο και των κολλοειδών MMT με την άμμο υπό την παρουσία $n\text{TiO}_2$ αυτά απεικονίζονται στο σχήμα 7.15.

Αρχικά, στην αριστερή στήλη του αιωρήματος των κολλοειδών MMT με την άμμο, φαίνεται ότι με την αλλαγή της ιοντικής ισχύος, η συγκέντρωση στο σύστημα μειώνεται. Το διάγραμμα για 1 mM είναι μάλλον αποτέλεσμα πειραματικού σφάλματος καθώς τα διαγράμματα των 25, 50 και 100 mM παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά όπου η συγκέντρωση μειώνεται με αύξηση της ιοντικής ισχύος.

Ενδιαφέρον έχει η συμπεριφορά της δεξιάς στήλης όπου η συγκέντρωση αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, το οποίο δεν είναι ορθό. Το ίδιο συμβαίνει και στο σχήμα 7.14. Ωστόσο αυτό το φαινόμενο, όταν η τιμή της ιοντικής ισχύος φτάσει τα 50 και 100 mM όχι μόνο σταματάει να παρατηρείται, αλλά παρουσιάζει κανονικά μείωση της αρχικής τιμής της συγκέντρωσης έως και 40%. Με άλλα λόγια, η ιοντική ισχύς κατάφερε όχι μόνο να μεταβάλλει τη συμπεριφορά ενός συστήματος το οποίο δεν γινόταν να εξηγηθεί, αλλά και να μειώσει τη συγκέντρωση των κολλοειδών MMT τα οποία υπήρχαν στο αιώρημα.

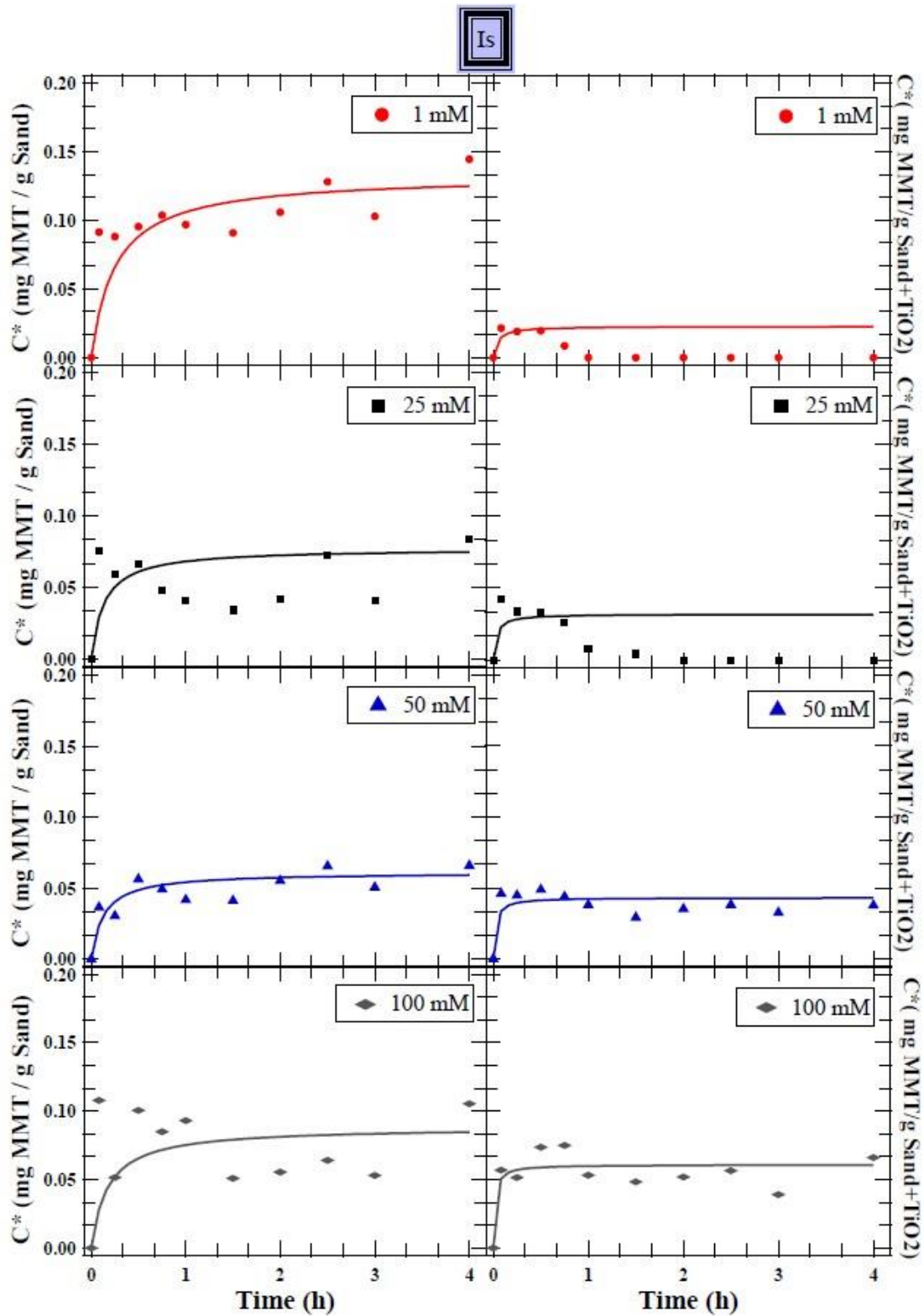


Σχήμα 7. 15: Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης για το αιώρημα των κολλοειδών MMT με την άμμο (αριστερή στήλη) και για το αιώρημα των κολλοειδών MMT με την άμμο υπό την παρουσία $nTiO_2$ σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος

Στην αριστερή στήλη του σχήματος 7.16 απεικονίζονται οι καμπύλες της κινητικής της προσρόφησης των κολλοειδών MMT στην άμμο ενώ στη δεξιά στήλη απεικονίζονται οι καμπύλες της κινητικής της προσρόφησης όταν στο αιώρημα υπάρχουν και $n\text{TiO}_2$.

Αναλυτικότερα, στα κινητικά πειράματα μεταξύ της άμμου και των κολλοειδών, με εξαίρεση το πείραμα για 1 mM το οποίο είναι αποτέλεσμα πειραματικού σφάλματος, τα υπόλοιπα παρουσιάζουν μια τάση για αύξηση της προσρόφησης με αύξηση της ιοντικής ισχύος. Αυτό οφείλεται όπως έχει ήδη προαναφερθεί στην ελάττωση του πάχους του διπλού στρώματος των σωματιδίων. Παράλληλα, στη δεξιά στήλη όπως ήταν αναμενόμενο, από το σχήμα 7.15 τα πειράματα των 1 και 25 mM δεν δύναται να ερμηνευτούν καθώς το μοντέλο δεν μπορεί να τα περιγράψει ικανοποιητικά. Ωστόσο, τα πειράματα των 50 και 100 mM δείχνουν ότι η αύξηση της ιοντικής ισχύος ενισχύει την προσρόφηση.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι, το φαινόμενο το οποίο παρατηρήθηκε στο υποκεφάλαιο 7.2.2.2, όπου η παρουσία των κολλοειδών MMT μείωσε τη προσρόφηση των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο, παρουσιάζεται και εδώ καθώς για τα πειράματα των 50 και 100 mM φαίνεται από το σχήμα 7.16 ότι η παρουσία των $n\text{TiO}_2$ μειώνει την προσρόφηση των κολλοειδών στην άμμο.



Σχήμα 7. 16: Καμπύλες κινητικής της προσρόφησης των κολλοειδών MMT με την άμμο (αριστερή στήλη) και των κολλοειδών MMT με την άμμο υπό την παρουσία $nTiO_2$ σε τέσσερις διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος

7.3 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

Σύμφωνα με τους Grobelny et al., (2009) τα νανοσωματίδια με τιμές ζ-δυναμικού στο εύρος -10 mV με +10 mV θεωρούνται ουδέτερα, ενώ για φορτία μεγαλύτερα από +30 mV ή μικρότερα από -30 mV θεωρούνται ισχυρά κατιονικά και ανιονικά αντίστοιχα. Στον πίνακα 6.3 στο υποκεφάλαιο 6.2.4.5 φαίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης και σε στατικές και σε δυναμικές συνθήκες μειώνει περαιτέρω τις τιμές του ζ-δυναμικού. Η αύξηση της ιοντικής ισχύος όπως έχει ήδη αναφερθεί αυξάνει τις τιμές του ζ-δυναμικού, γεγονός το οποίο διαγράφεται και στον πίνακα 6.3. Η αύξηση της συγκέντρωσης και της ιοντικής ισχύος είχαν σαν αποτέλεσμα την αύξηση της υδροδυναμικής διαμέτρου.

Στους πίνακες 7.1 και 7.2 σημειώνονται οι παράμετροι, k_{p2} και C_{eq}^* , του μοντέλου της κινητικής της ψευδο-δεύτερης τάξης, το οποίο προσομοιώνει την προσρόφηση των σωματιδίων για το σύνολο των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης. Χρειάζεται να σημειωθεί ότι, το μοντέλο είναι προγραμματισμένο για τη μοντελοποίηση και την προσομοίωση κολλοειδών σωματιδίων και όχι νανοσωματιδίων. Γι' αυτό το λόγο, δεν κατάφερε να προσαρμόσει όλα τα πειράματα, λόγω σφαλμάτων τα οποία προέκυπταν είτε στο πείραμα είτε στο μοντέλο.

Συνοψίζοντας, από τους πίνακες 7.1 και 7.2 γίνεται αντιληπτό πως οι προσροφήσεις στα στατικά πειράματα είναι αρκετά μεγάλες. Αιτία για αυτό, είναι ότι τα κολλοειδή μοντμοριλλονίτη είχαν πολύ μικρότερη μάζα (0.0005 - 0.002 g) σε σχέση με αυτή της άμμου (14g) στα δυναμικά. Με άλλα λόγια, θα υπάρχει γρηγορότερη εξάντληση του μοντμοριλλονίτη ως προσροφητή για τα $nTiO_2$ και αντίστροφα σε σχέση με αυτή της άμμου. Ανάλογη είναι η συμπεριφορά της σταθεράς k_{p2} , η οποία είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση όταν υπάρχει άμμος. Αυτό σημαίνει ότι το σύστημα αργεί να φτάσει σε ισορροπία, το οποίο και επιτρέπει την προσρόφηση. Από τους πίνακες επίσης παρατηρείται ότι, η σταθερά k_{p2} στα πειράματα συνύπαρξης των $nTiO_2$ και κολλοειδών MMT είναι μεγάλη, γεγονός το οποίο υποδηλώνει τη ταχεία προσρόφηση η οποία υπάρχει. Τέλος, η προσρόφηση φαίνεται πως αυξάνεται με την αύξηση της I_s , το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τα προηγούμενα συμπεράσματα.

Πίνακας 7. 1: Προσαρμοσμένοι παράμετροι για τα στατικά πειράματα.

	Στατικά Πειράματα TiO₂ με προσροφητή MMT			
	Πειραματικές Συνθήκες			
	$C \left(\frac{mg}{L}\right)$	Is (mM)	$k_{p2} \left(\frac{g \text{ MMT}}{mg \text{ TiO}_2 \cdot \text{min}}\right)$	$C_{eq}^* \left(\frac{mg \text{ TiO}_2}{g \text{ MMT}}\right)$
Πείραμα 1	50	-	$2.892 \cdot 10^{-3}$	503.33
Πείραμα 2	100	-	$8.286 \cdot 10^{-3}$	527.54
Πείραμα 3	200	-	$6.013 \cdot 10^{-3}$	677.55
Πείραμα 4	100	1	$3.867 \cdot 10^{-3}$	650.11
Πείραμα 5	100	25	$2.448 \cdot 10^{-4}$	1118.00
Πείραμα 6	100	50	$2.100 \cdot 10^{-4}$	1203.11
Πείραμα 7	100	100	$1.000 \cdot 10^{-4}$	1686.53
	Στατικά Πειράματα MMT με προσροφητή TiO₂			
	Πειραματικές Συνθήκες			
	$C \left(\frac{mg}{L}\right)$	Is (mM)	$k_{p2} \left(\frac{g \text{ TiO}_2}{mg \text{ MMT} \cdot \text{min}}\right)$	$C_{eq}^* \left(\frac{mg \text{ MMT}}{g \text{ TiO}_2}\right)$
Πείραμα 1	50	-	$2.7582 \cdot 10^{-2}$	406.00
Πείραμα 2	100	-	$7.5113 \cdot 10^{-3}$	413.00
Πείραμα 3	200	-	$3.3971 \cdot 10^{-3}$	629.10
Πείραμα 4	100	1	$4.5043 \cdot 10^{-3}$	344.40
Πείραμα 5	100	25	$2.0373 \cdot 10^{-4}$	1116.72
Πείραμα 6	100	50	$2.1000 \cdot 10^{-4}$	1044.62
Πείραμα 7	100	100	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	1565.80

Πίνακας 7. 2: Προσαρμοσμένοι παράμετροι για τα δυναμικά πειράματα

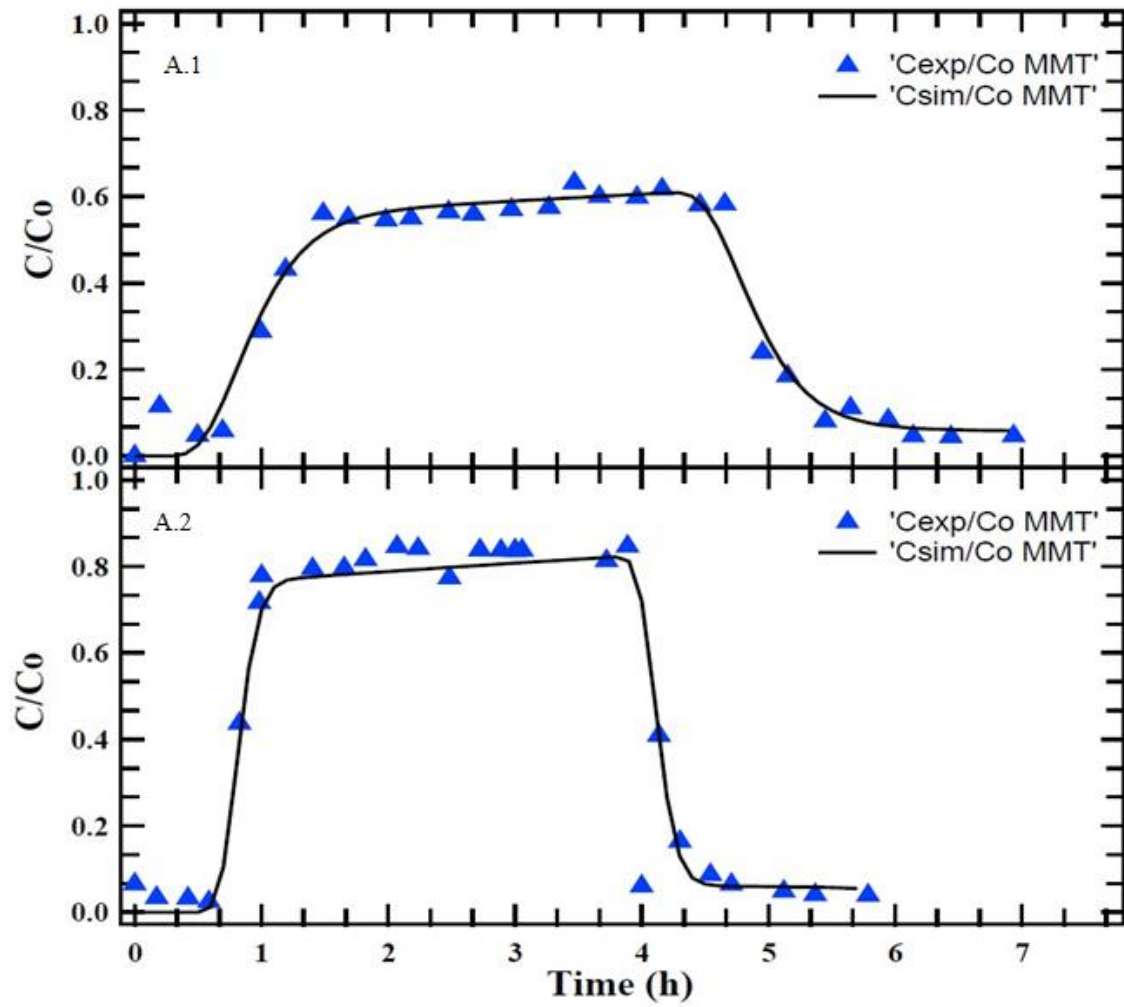
	Δυναμικά Πειράματα TiO₂ με προσροφητή Άμμο			
	Πειραματικές Συνθήκες			
	$C \left(\frac{mg}{L} \right)$	Is (mM)	$k_{p2} \left(\frac{g \text{ Sand}}{mg \text{ TiO}_2 \cdot \text{min}} \right)$	$C_{eq}^* \left(\frac{mg \text{ TiO}_2}{g \text{ Sand}} \right)$
Πείραμα 8	50	-	-	-
Πείραμα 9	100	-	-	-
Πείραμα 10	200	-	36.43	0.000872
Πείραμα 11	100	1	1000	0.000934
Πείραμα 12	100	25	0.0160	1,33632
Πείραμα 13	100	50	6.32	0.15050
Πείραμα 14	100	100	26.5	0.13120
	Δυναμικά Πειράματα MMT με προσροφητή Άμμο			
	Πειραματικές Συνθήκες			
	$C \left(\frac{mg}{L} \right)$	Is (mM)	$k_{p2} \left(\frac{g \text{ Sand}}{mg \text{ MMT} \cdot \text{min}} \right)$	$C_{eq}^* \left(\frac{mg \text{ MMT}}{g \text{ sand}} \right)$
Πείραμα 8	100	-	770.19	0.01872
Πείραμα 9	50	-	329.79	0.05465
Πείραμα 10	200	-	195.14	0.09056
Πείραμα 11	100	1	29.762	0.01327
Πείραμα 12	100	25	84.991	0.07742
Πείραμα 13	100	50	128.44	0.06109
Πείραμα 14	100	100	65.124	0.08836
	Δυναμικά Πειράματα TiO₂ με προσροφητή Άμμο παρουσία MMT			
	Πειραματικές Συνθήκες			
	$C \left(\frac{mg}{L} \right)$	Is (mM)	$k_{p2} \left(\frac{g \text{ Sand}}{mg \text{ TiO}_2 \cdot \text{min}} \right)$	$C_{eq}^* \left(\frac{mg \text{ TiO}_2}{g \text{ sand}} \right)$
Πείραμα 8	50	-	-	-
Πείραμα 9	100	-	-	-
Πείραμα 10	200	-	1000	0.08491
Πείραμα 11	100	1	1000	0.01304
Πείραμα 12	100	25	15.27	0.03859
Πείραμα 13	100	50	493.12	0.02847
Πείραμα 14	100	100	23.19	0.04921

7.4 Πειράματα Στήλης

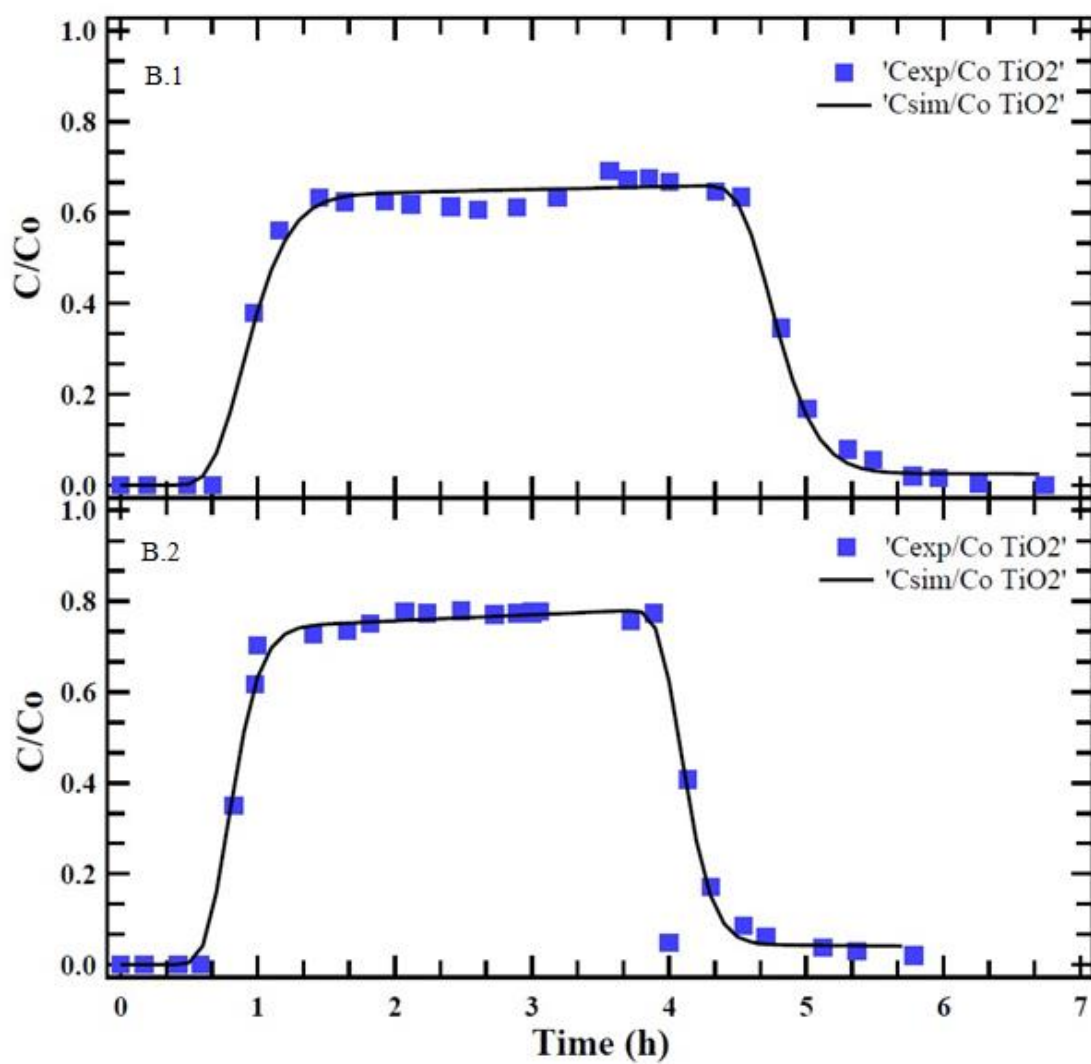
Όλα τα πειράματα, κατάφεραν να προσομοιωθούν με το πρόγραμμα ColloidFit (Katzourakis, 2018). Στα πειράματα μεταφοράς παρατηρείται ότι το 30.82% της ποσότητας των $n\text{TiO}_2$ προσροφάται στους πόρους της χαλαζιακής άμμου, ενώ παράλληλα το 38.24% των κολλοειδών MMT. Το ποσοστό ανάκτησης σύμφωνα με την εξίσωση 6.9, για τα $n\text{TiO}_2$ είναι $M_r(n\text{TiO}_2) = 59.9\%$ και για τα κολλοειδή MMT είναι $M_r(\text{MMT}) = 61.9\%$. Αυτό σημαίνει παρόλες τις απωστικές δυνάμεις οι οποίες αναπτύσσονται με την άμμο, σημαντικές ποσότητες σωματιδίων παραμένουν σε αυτήν.

Στη συνέχεια, στο πείραμα συμμεταφοράς παρατηρείται ότι οι κορυφές των καμπυλών αυξάνονται, το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα ποσοστά ανάκτησης της μάζας. Ειδικότερα, είναι $M_r(n\text{TiO}_2) = 78.3\%$ & $M_r(\text{MMT}) = 82.5\%$, δηλαδή στη στήλη παραμένει μονάχα ένα ποσοστό του 22.13% από $n\text{TiO}_2$ και 15.4% MMT αντίστοιχα. Με άλλα λόγια, το συμπέρασμα το οποίο εξάγεται είναι ότι, η μεταφορά των σωματιδίων μέσα στη στήλη υλοποιήθηκε γρηγορότερα. Σαφώς, η συνύπαρξη των κολλοειδών MMT και των $n\text{TiO}_2$ ελάττωσε τη κατακράτηση και των δύο στο πορώδες μέσο. Οι (Cai et al., 2014) απέδειξαν, ακριβώς αυτό, το γεγονός ότι η παρουσία μπεντονίτη και καολινίτη σε πείραμα στήλης με άμμο, αύξησε τη μεταφορά των νανοσωματιδίων του TiO_2 . Ο μπεντονίτης και ο καολινίτης είναι και οι δύο άργιλοι συγγενικοί με τον μοντμοριλλονίτη. Συνεπώς, η ίδια συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη.

Τα σχήματα 7.17 & 7.18 αποτελούν καμπύλες διέλευσης, όπου και παρατίθενται τα γραφικά αποτελέσματα για τα πειράματα μεταφοράς και συμμεταφοράς στη στήλη. Στο (A.1) και (A.2) μελετάται η μεταφορά και αντίστοιχα η συμμεταφορά των κολλοειδών MMT και στο (B.1), (B.2) ερευνάται το ίδιο για τα νανοσωματίδια TiO_2 . Στον πίνακα 7.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στήλης. Τέλος, χρειάζεται να σημειωθεί ότι δεν υπήρξαν σφάλματα στις μετρήσεις καθώς στην έξοδο της στήλης υπήρχε φίλτρο, το οποίο απομάκρυνε τις προσμίξεις με την άμμο.



Σχήμα 7. 17: Πειράματα Στήλης για κολλοειδή MMT (A.1, A.2)



Σχήμα 7. 18: Πειράματα Στήλης για $nTiO_2$ (B.1,B.2)

Πίνακας 7. 3: Αποτελέσματα Στήλης

Πείραμα Παράμετροι	Μεταφοράς $nTiO_2$	Μεταφοράς MMT	Συμμεταφοράς $nTiO_2$	Συμμεταφοράς MMT
C_{max}/C	0.6918	0.6176	0.7787	0.8460
M_r (%)	59.9	61.9	78.3	82.5
Κατακράτηση Στήλης (%)	30.82	38.24	22.13	15.4

Κεφάλαιο 8

Συμπεράσματα

8.1 Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας, η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε την αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου ($n\text{TiO}_2$) και των κolloειδών μοντμοριλλονίτη (MMT) σε κινητικά πειράματα προσρόφησης, σε στατικές και δυναμικές συνθήκες. Για την μελέτη της αλληλεπίδρασης δύο ουσιών απαιτείται η διερεύνηση της συμπεριφοράς τους, μεμονωμένα αλλά και εντός του περιβάλλοντός τους. Αυτό ακριβώς εξετάστηκε στα στατικά πειράματα, ενώ στα δυναμικά πειράματα προστέθηκε ένα ακόμα προσροφητικό μέσο, η άμμος. Επιπρόσθετα, για την προσομοίωση της μεταφοράς και συμμεταφοράς στο πλαίσιο του περιβάλλοντός τους, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ροής σε στήλη, πληρωμένη με άμμο.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων στα στατικά κινητικά πειράματα προσρόφησης των $n\text{TiO}_2$ πάνω στα κolloειδή MMT έδειξαν ότι, η συγκέντρωση αλλά και η ιοντική ισχύς είναι ικανοί παράμετροι για να προκαλέσουν μείωση της συγκέντρωσης των $n\text{TiO}_2$ στο αιώρημα. Η εν λόγω μείωση οφείλεται στην προσρόφηση των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια των κolloειδών. Το γεγονός αυτό απεικονίζεται και στις καμπύλες της κινητικής της προσρόφησης των $n\text{TiO}_2$ πάνω στα κolloειδή MMT.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα των πειραμάτων των κolloειδών μοντμοριλλονίτη, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά καθώς και η συγκέντρωση και η ιοντική ισχύς προκαλούν μείωση της τελικής συγκέντρωσής τους στο αιώρημα. Στις καμπύλες της κινητικής της προσρόφησης των κolloειδών MMT πάνω στα $n\text{TiO}_2$ φαίνεται πως η αύξηση και των δύο παραμέτρων οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης των κolloειδών στα νανοσωματίδια.

Περαιτέρω, μελετώντας την αλληλεπίδραση των $n\text{TiO}_2$ και των κolloειδών MMT σε στατικές συνθήκες, παρατηρείται πως η μεταβολή της ιοντικής ισχύος επιτρέπει μεγαλύτερες τιμές προσρόφησης συγκριτικά με την μεταβολή της συγκέντρωσης. Εντούτοις, αυτό δε σημαίνει ότι πάντα η αύξηση της ιοντικής ισχύος επιφέρει και αύξηση της προσρόφησης στο εκάστοτε προσροφούμενο μέσο, καθώς η διαφορά μεταξύ των 25, 50 και 100 mM δεν είναι ξεκάθαρη.

Εν συνεχεία, αναφορικά με τα δυναμικά κινητικά πειράματα προσρόφησης σημειώνεται πως για να παρατηρηθεί προσρόφηση των $n\text{TiO}_2$ στην άμμο υπό την παρουσία κolloειδών MMT απαιτούνται υψηλές συγκεντρώσεις, καθώς μέχρι τα 200 mg/L τα νανοσωματίδια δεν προσροφούνται στους κόκκους της άμμου. Αντιθέτως, όταν εξετάζεται η προσρόφηση των κolloειδών MMT στην άμμο υπό την παρουσία των $n\text{TiO}_2$ με βάση τη μεταβολή της

συγκέντρωσης, δεν εμφανίζεται καθόλου προσρόφηση. Ειδικότερα, οι μετρήσεις κατά τη διάρκεια του πειράματος έδειχναν ότι η μάζα μέσα στο φιαλίδιο αυξανόταν με την πάροδο του χρόνου. Κύριο αίτιο είναι ότι, η άμμος πιθανόν κατά την ανάδυσή της, απελευθέρωσε κολλοειδή σωματίδια των οποίων το μήκος κύματος επηρέασε τη μέτρηση του φασματοφωτομέτρου. Η ιοντική ισχύς και στις δύο περιπτώσεις κατάφερε να αυξήσει την προσρόφηση της εκάστοτε προσροφούμενης ουσίας στην άμμο είτε χωρίς είτε με την παρουσία ενός ακόμα προσροφητικού μέσου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από την αλληλεπίδραση σε δυναμικές συνθήκες, δεν είναι ξεκάθαρο αν κάποια από τις εξεταζόμενες παραμέτρους δύναται να βοηθήσει στην αύξηση της προσρόφησης. Αξιοσημείωτο είναι δε το γεγονός ότι, η προσρόφηση της εκάστοτε προσροφούμενης ουσίας στην άμμο ήταν πάντα μεγαλύτερη σε σχέση με όταν στο αιώρημα υπήρχε και ένα ακόμη προσροφητικό μέσο. Το ανωτέρω γεγονός είναι αποτέλεσμα των ανταγωνιστικών συνθηκών μεταξύ των νανοσωματιδίων και των κολλοειδών για την προσρόφηση τους, στην διαθέσιμη επιφάνεια των κόκκων της άμμου.

Η προσρόφηση των $n\text{TiO}_2$ στα κολλοειδή MMT και αντιστρόφως, είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την προσρόφηση στην άμμο. Ωστόσο, τα πειράματα χωρίς άμμο υλοποιήθηκαν σε στατικές συνθήκες, συνεπώς ένας βαθμός της προσρόφησης ίσως οφείλεται στην επίδραση των βαρυτικών δυνάμεων και όχι τόσο στην ικανότητα προσρόφησης των σωματιδίων. Συνολικά, τα μοντέλα της ψευδο-δεύτερης τάξης κατάφεραν ικανοποιητικά να περιγράψουν τις κινητικές προσρόφησης. Τα πειράματα ροής σε στήλη πληρωμένη με άμμο, απέδειξαν ότι η παρουσία κολλοειδών MMT επιταχύνει τη μεταφορά των νανοσωματιδίων TiO_2 και μειώνει την ποσότητα των $n\text{TiO}_2$, η οποία κατακρατείται στην άμμο. Σημειωτέον είναι δε, ότι αυτή η συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη, καθώς και τα πειράματα διαλείποντος έργου είχαν ήδη αποδείξει αυτή την ανταγωνιστική σχέση για προσρόφηση στους κόκκους της άμμου.

Εν κατακλείδι, τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας υποδηλώνουν ότι, αν απελευθερωθεί σημαντική ποσότητα $n\text{TiO}_2$ σε υπέδαφος πλούσιο σε μοντμοριλλονίτη τότε είναι πολύ πιθανόν να υπάρξει προσρόφηση των νανοσωματιδίων. Αν το υπέδαφος αποτελείται κυρίως από άμμο, θα χρειαστεί πολύ μεγάλη συγκέντρωση $n\text{TiO}_2$, για να παρατηρηθεί προσρόφηση, για λόγους οι οποίοι έχουν αναφερθεί ανωτέρω. Η παρουσία άργιλου σε μορφή μοντμοριλλονίτη στο υπέδαφος, δεν θα επηρεάσει την προσρόφηση, απεναντίας, ίσως μειώσει τη τελική ποσότητα, η οποία ενδέχεται να εισχωρήσει στο υπέδαφος, ενώ παράλληλα μπορεί να αυξήσει το ρυθμό μεταφοράς του ρύπου, δηλαδή των $n\text{TiO}_2$. Ο μοναδικός παράγοντας ο οποίος χρήζει προσοχής είναι η ιοντική ισχύς, καθώς εδάφη με αυξημένη ιοντική ισχύ, με βάση τα αποτελέσματα της εργασίας, θα προσροφήσουν τις μεγαλύτερες ποσότητες $n\text{TiO}_2$.

8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η μελλοντική έρευνα χρειάζεται να επικεντρωθεί και σε άλλους παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τη συγκράτηση και τη μεταφορά των $n\text{TiO}_2$ στο υπέδαφος όπως το μέγεθος των σωματιδίων και των πόρων, το είδος του πορώδους μέσου, και το pH. Διεξαγωγή πειραμάτων μεταφοράς ακόρεστης στήλης για την μελέτη της συμπεριφοράς των $n\text{TiO}_2$ μεταξύ της άμμου και του μοντμοριλλονίτη στις διάφορες πειραματικές συνθήκες. Στα πειράματα αυτά θα μπορούσε να εξεταστεί και η ικανότητα παρακράτησης οργανικών και άλλων ενώσεων παρουσία νανοσωματιδίων TiO_2 . Επίσης, με τις μετρήσεις ζ-δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου (d_p) των κolloειδών μοντμοριλλονίτη και των $n\text{TiO}_2$, θα μπορούσαν να υλοποιηθούν τα ενεργειακά προφίλ DLVO και XDLVO, τα οποία θα παρουσιάζουν την μεταξύ τους αλληλεπίδραση συναρτήσει της απόστασης διαχωρισμού για τις διάφορες υδατικές συνθήκες. Τέλος, διεξαγωγή των παραπάνω πειραματικών διατάξεων σε διαφορετικές θερμοκρασίες για την παρατήρηση της συμπεριφοράς μεταξύ άμμου, $n\text{TiO}_2$ και μοντμοριλλονίτη.

Βιβλιογραφία

- Almeida, C. A. P., Debacher, N. A., Downs, A. J., Cottet, L., & Mello, C. A. D. (2009). Journal of Colloid and Interface Science Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 332(1), 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.012>
- Bellou, M. I., Syngouna, V. I., Tselepi, M. A., Kokkinos, P. A., Paparrodopoulos, S. C., Vantarakis, A., & Chrysikopoulos, C. V. (2015). Science of the Total Environment Interaction of human adenoviruses and coliphages with kaolinite and bentonite. *Science of the Total Environment*, 517, 86–95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.036>
- Cai, L., Tong, M., Wang, X., & Kim, H. (2014). *Influence of Clay Particles on the Transport and Retention of Titanium Dioxide Nanoparticles in Quartz Sand*.
- Chen, K. L., & Elimelech, M. (2007). Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene (C60) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309(1), 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.074>
- Choi, S., Johnston, M. V., Wang, G., & Huang, C. P. (2017). *Science of the Total Environment Looking for engineered nanoparticles (ENPs) in wastewater treatment systems : Quali fi cation and quanti fi cation aspects*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.061>
- Chrysikopoulos, CV. (1999). Transport of colloids in saturated fractures. *Advances in Fracture Mechanics: Fractured Rock*, 297–330. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Transport+of+colloids+in+saturated+fractures#8>
- Chrysikopoulos, Constantinos V., & Syngouna, V. I. (2014). *Effect of Gravity on Colloid Transport through Water-Saturated Columns Packed with Glass Beads: Modeling and Experiments*.
- Dickinson, E. (2014). *Colloids in Food : Ingredients , Structure , and Stability*. November, 1–23. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-022814-015651>
- Doherty, J. (1994). *PEST Model-Independent Parameter Estimation*.
- Fabian, E., Landsiedel, R., Ma-Hock, L., Wiench, K., Wohlleben, W., & Van Ravenzwaay, B. (2008). Tissue distribution and toxicity of intravenously administered titanium dioxide nanoparticles in rats. *Archives of Toxicology*, 82(3), 151–157. <https://doi.org/10.1007/s00204-007-0253-y>
- Fountouli, T. V., Chrysikopoulos, C. V., & Tsanis, I. K. (2019). Effect of salinity on formaldehyde interaction with quartz sand and kaolinite colloid particles: batch and column experiments. *Environmental Earth Sciences*, 78(5). <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8147-x>
- Gao, X., & Lowry, G. V. (2017). Progress towards standardized and validated characterizations for measuring physicochemical properties of manufactured nanomaterials relevant to nano health and safety risks. *NANOIMPACT*. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2017.09.002>
- Garner, K. L., Suh, S., & Keller, A. A. (2017). *Assessing the Risk of Engineered Nanomaterials in the Environment : development and application of the nanoFate model Bren School of Environmental Science & Management , University of California , Santa Abstract :*
- Gopal, K., & Sen, S. (2008). *Adsorption of a few heavy metals on natural and modified*

- kaolinite and montmorillonite : A review*. 140, 114–131.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
- Gorakhki, M. H., & Bareither, C. A. (2015). Salinity effects on sedimentation behavior of kaolin, bentonite, and soda ash mine tailings. *Applied Clay Science*, 114, 593–602.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.018>
- Grobelny, J., DelRio, F. W., Pradeep, N., Kim, D.-I., Hackley, V. A., & Cook, R. F. (2009). NIST - NCL Joint Assay Protocol , PCC-6 Size Measurement of Nanoparticles Using Atomic Force Microscopy. *National Institute of Standards and Technology*, 21702(October). <https://doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1>
- Hanaor, D. A. H., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- Hattori, K., Nakadate, K., Morii, A., Noguchi, T., Ogasawara, Y., & Ishii, K. (2017). Exposure to nano-size titanium dioxide causes oxidative damages in human mesothelial cells: The crystal form rather than size of particle contributes to cytotoxicity. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 492(2), 218–223.
<https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2017.08.054>
- Ho, Y. (2006). *Review of second-order models for adsorption systems*. 136(April 2005), 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). *A COMPARISON OF CHEMISORPTION KINETIC MODELS APPLIED TO POLLUTANT REMOVAL ON VARIOUS SORBENTS*. 76(November).
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). *Pseudo-second order model for sorption processes*. 34, 451–465.
- Hsiung, C. E., Lien, H. L., Galliano, A. E., Yeh, C. S., & Shih, Y. H. (2016). Effects of water chemistry on the destabilization and sedimentation of commercial TiO₂ nanoparticles: Role of double-layer compression and charge neutralization. *Chemosphere*, 151, 145–151.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.046>
- Hu, C. H., Gu, L. Y., Luan, Z. S., Song, J., & Zhu, K. (2012). *Effects of montmorillonite – zinc oxide hybrid on performance , diarrhea , intestinal permeability and morphology of weanling pigs*. 177, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2012.07.028>
- Huggett, J. M. (2018). Clay Minerals. In *Earth Systems and Environmental Sciences* (Issue August). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09519-1>
- Jayrajsinh, S., Shankar, G., Pharm, M., Agrawal, Y. K., & Bakre, L. (2017). Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2017.03.023>
- Jiang, J., Oberdörster, G., & Biswas, P. (2009). Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(1), 77–89. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9446-4>
- Jovanović, B. (2015). Critical review of public health regulations of titanium dioxide, a human food additive. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 11(1), 10–20.
<https://doi.org/10.1002/ieam.1571>
- Kallithrakas-kontos, N. P. S. N. G. (2017). Cotransport of Graphene Oxide Nanoparticles and Kaolinite Colloids in Porous Media. *Transport in Porous Media*, 119(1), 181–204.
<https://doi.org/10.1007/s11242-017-0879-z>

- Katzourakis, V. (2018). *ColloidFit - A multipurpose fitting software for colloid fate and transport phenomena in porous media, User Manual v.1.1.1. July 2016.* <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1234.8405>
- Keller, A. A., & Lazareva, A. (2014). *Predicted Releases of Engineered Nanomaterials: From Global to Regional to Local.*
- Larue, C., Khodja, H., Herlin-Boime, N., Brisset, F., Flank, A. M., Fayard, B., Chaillou, S., & Carrière, M. (2011). Investigation of titanium dioxide nanoparticles toxicity and uptake by plants. *Journal of Physics: Conference Series*, 304(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/304/1/012057>
- Lazaridis, N. K., & Asouhidou, D. D. (2003). *Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg – Al – CO 3 hydrotalcite.* 37, 2875–2882. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00119-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00119-2)
- Li, L., & Sillanp, M. (2016). *In fl uences of water properties on the aggregation and deposition of engineered titanium dioxide nanoparticles in natural waters **. 219, 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.080>
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735–758. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>
- Liu, W., Sun, W., Borthwick, A. G. L., & Ni, J. (2013). Comparison on aggregation and sedimentation of titanium dioxide, titanate nanotubes and titanate nanotubes-TiO₂: Influence of pH, ionic strength and natural organic matter. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 434, 319–328. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.010>
- Loveland, J., P., Ryan, J., N., Amy, G., L., & Harvey, R., W. (1996). *The reversibility of virus attachment to mineral surfaces.*
- Macak, J. M., Schmidt-Stein, F., & Schmuki, P. (2007). Efficient oxygen reduction on layers of ordered TiO₂ nanotubes loaded with Au nanoparticles. *Electrochemistry Communications*, 9(7), 1783–1787. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.04.002>
- Matusiak, J., & Chemistry, C. (2017). *Stability of colloidal systems – a review of the stability measurements methods.* LXXII, 33–45.
- Mitchell, J. K., Soga, K., & Wiley, J. (n.d.). *Fundamentals of Soil Behavior Third Edition.*
- Nyamukamba, P., Okoh, O., Mungondori, H., Taziwa, R., & Zinya, S. (2018). Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review. *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment.* <https://doi.org/10.5772/intechopen.75425>
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., & Zhang, Q. (2009). *Critical review in adsorption kinetic models **. 10(5), 716–724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Reed, R. B., Martin, D. P., Bednar, A. J., Montañó, M. D., Westerhoff, P., & Ranville, J. F. (2017). Multi-day diurnal measurements of Ti-containing nanoparticle and organic sunscreen chemical release during recreational use of a natural surface water. *Environmental Science: Nano*, 4(1), 69–77. <https://doi.org/10.1039/c6en00283h>
- Rizk, M. Z., Ali, S. A., Hamed, M. A., El-Rigal, N. S., Aly, H. F., & Salah, H. H. (2017). Toxicity of titanium dioxide nanoparticles: Effect of dose and time on biochemical disturbance, oxidative stress and genotoxicity in mice. *Biomedicine and Pharmacotherapy*, 90, 466–472. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2017.03.089>

- Schoonheydt, R. A. (2016). *Applied Clay Science Reflections on the material science of clay minerals*. 131, 2015–2017.
- Serrão Sousa, V., Corniciuc, C., & Ribau Teixeira, M. (2017). The effect of TiO₂ nanoparticles removal on drinking water quality produced by conventional treatment C/F/S. *Water Research*, 109, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.030>
- Shin, J. P. H., Hwan, M., Kim, K. J., Kang, N., Kim, J. L. K., Ike, J., & Kim, D. (2016). Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems. *Journal of Pharmaceutical Investigation*. <https://doi.org/10.1007/s40005-016-0258-8>
- Simeonidis, K., Mourdikoudis, S., Kaprara, E., Mitrakas, M., & Polavarapu, L. (2016). Inorganic engineered nanoparticles in drinking water treatment: A critical review. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 2(1), 43–70. <https://doi.org/10.1039/c5ew00152h>
- Simonin, J. (2016). *On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics*. August. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>
- Sotirelis, N. P., & Chrysikopoulos, C. V. (2017). Heteroaggregation of graphene oxide nanoparticles and kaolinite colloids. *Science of the Total Environment*, 579, 736–744. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.034>
- Stephan, E. A., & Chase, G. G. (2001). A preliminary examination of zeta potential and deep bed filtration activity. *Separation and Purification Technology*, 21(3), 219–226. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00202-1](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00202-1)
- Sygouni, V., & Chrysikopoulos, C. V. (2015). Characterization of TiO₂ nanoparticle suspensions in aqueous solutions and TiO₂ nanoparticle retention in water-saturated columns packed with glass beads. *Chemical Engineering Journal*, 262, 823–830. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.044>
- Syngouna, V. I., & Chrysikopoulos, C. V. (2010). Interaction between viruses and clays in static and dynamic batch systems. *Environmental Science and Technology*, 44(12), 4539–4544. <https://doi.org/10.1021/es100107a>
- Syngouna, V. I., & Chrysikopoulos, C. V. (2013). Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Cotransport of clay colloids and viruses in water saturated porous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 416, 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.10.018>
- Thompson, T. L., & Yates, J. T. (2006). Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ - New photochemical processes. *Chemical Reviews*, 106(10), 4428–4453. <https://doi.org/10.1021/cr050172k>
- Troester, M., Brauch, H. J., & Hofmann, T. (2016). Vulnerability of drinking water supplies to engineered nanoparticles. *Water Research*, 96, 255–279. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.038>
- Uddin, F., & Sciences, M. (2018). *We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists*. September. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77987>
- Vasiliadou, I. A., & Chrysikopoulos, C. V. (2011). *Cotransport of Pseudomonas putida and kaolinite particles through water-saturated columns packed with glass beads*. 47(May 2010), 1–14. <https://doi.org/10.1029/2010WR009560>

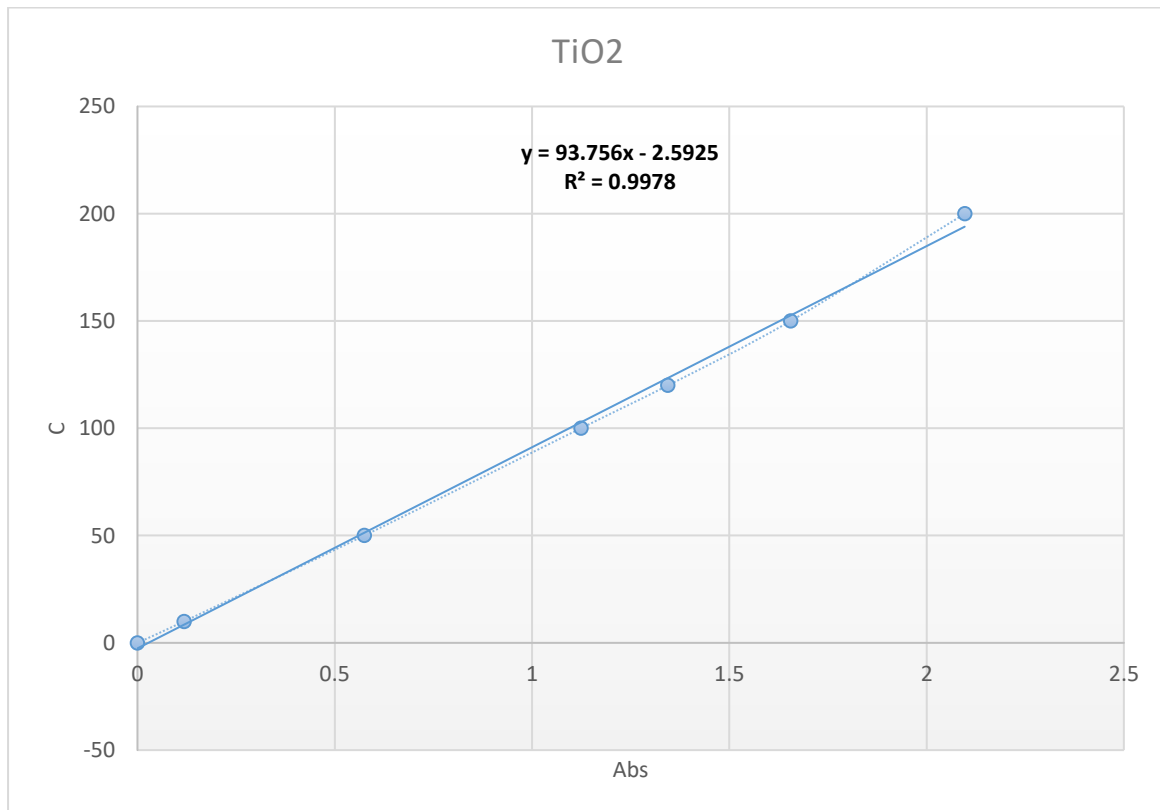
- Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K., & Von Goetz, N. (2012). Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environmental Science and Technology*, 46(4), 2242–2250. <https://doi.org/10.1021/es204168d>
- Xu, F. (2018). Review of analytical studies on TiO₂ nanoparticles and particle aggregation, coagulation, flocculation, sedimentation, stabilization. *Chemosphere*, 212, 662–677. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.108>
- Xu, S. (2008). *Xu, Shangping, 2008*.
- Yan, X., & Chen, X. (2012). Titanium Dioxide Nanomaterials. In *Materials Research Society Symposium Proceedings* (Vol. 1352, Issue October). <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2335>
- Yao, K., Hill, C., & Engi-, C. (1971). *current research*. 5(11), 1105–1112.
- Yoshida, T., & Suzuki, M. (2008). Effects of humic acid on migration of montmorillonite and alumina colloid in a quartz sand column. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 325(3), 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.04.043>
- Κ.Χρυσικόπουλος (2017), Εισαγωγή στις Διεργασίες Καθαρισμού,Νερού και Λυμάτων, 2013 Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, Κεφάλαιο 6,10, (pp. 321-334, 469-484)
- Παναγιώτου Κ.,(1998) Διεπιφανειακά Φαινόμενα & Κολλοειδή Συστήματα. Ζήτη, Θεσσαλονίκη, , 2η έκδοση. (pp 61- 65.)
- Διαμαντόπουλος Ε., (2017) Σημειώσεις μαθήματος Χημικές Διεργασίες, κεφάλαιο 5
- Χρυσικόπουλος Κ.,(2013-2014). Φαινόμενα Μεταφοράς Ρύπων στο υπέδαφος. Πανεπιστημιακές Σημειώσεις. Πολυτεχνείο Κρήτης, (σσ. 23, 26, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, και 82.)
- Σημειώσεις Μαθήματος Έλεγχος Ρύπανσης Νερών, Κεφάλαιο 5, Φασματοσκοπία

Παράρτημα Α΄

Διαγράμματα Καμπύλης Βαθμονόμησης

Πίνακας Α΄ 1: Καμπύλες Βαθμονόμησης για TiO₂

Concentration ($\frac{mg}{L}$)	Absorbance, TiO ₂ @ 625nm
0	0
10	0.1182
50	0.5748
100	1.12387
120	1.34443
150	1.65533
200	2.09653

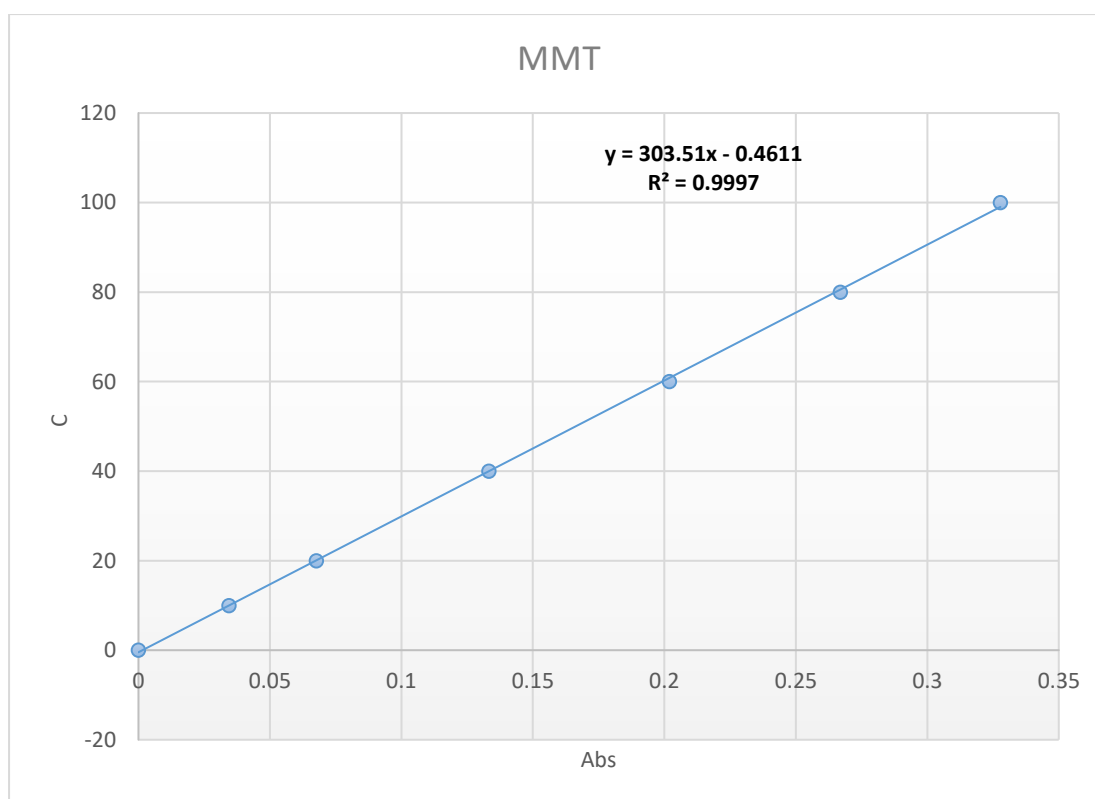


Σχήμα Α΄ 1: Καμπύλες Βαθμονόμησης για TiO₂

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης της TiO₂ είναι $y = 93.756 \cdot x - 2.5925$, δηλαδή $C = 93.756 \cdot \text{Abs} - 2.5925$

Πίνακας Α' 2: Καμπύλες Βαθμονόμησης για Μοντμοριλλονίτη

Concentration ($\frac{mg}{L}$)	Absorbance MMT @ 280 nm
0	0
10	0.034433
20	0.067667
40	0.133233
60	0.201967
80	0.266933
100	0.3278

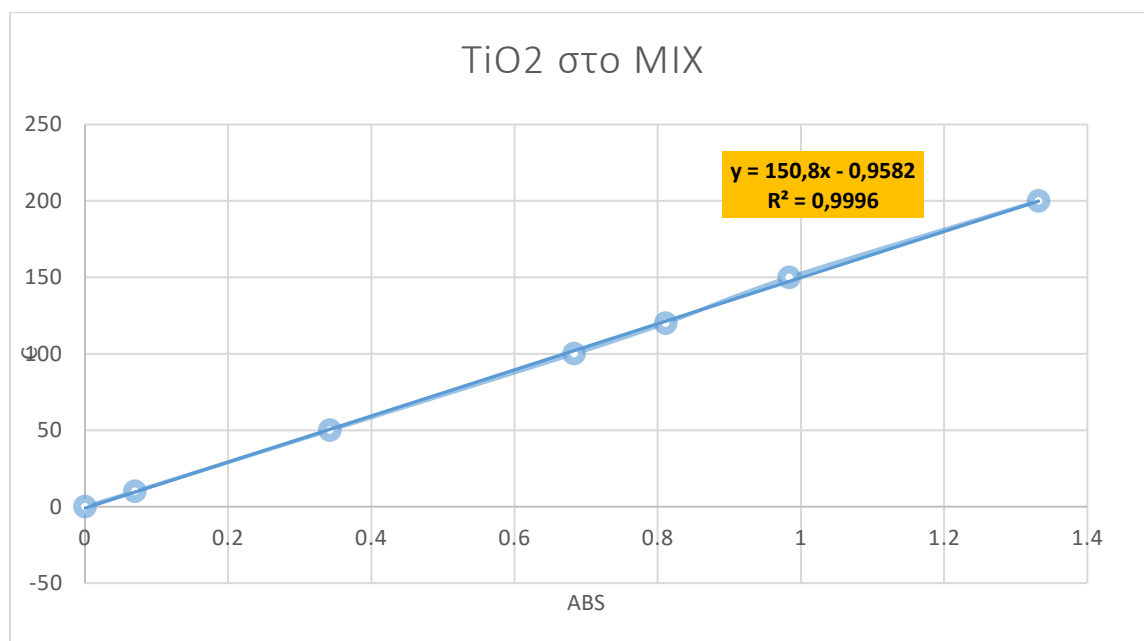


Σχήμα Α' 2: Καμπύλες Βαθμονόμησης για Μοντμοριλλονίτη

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης του Μοντμοριλλονίτη είναι $y = 303.51 \cdot x - 0.4611$ δηλαδή $C = 303.51 \cdot \text{Abs} - 0.4611$

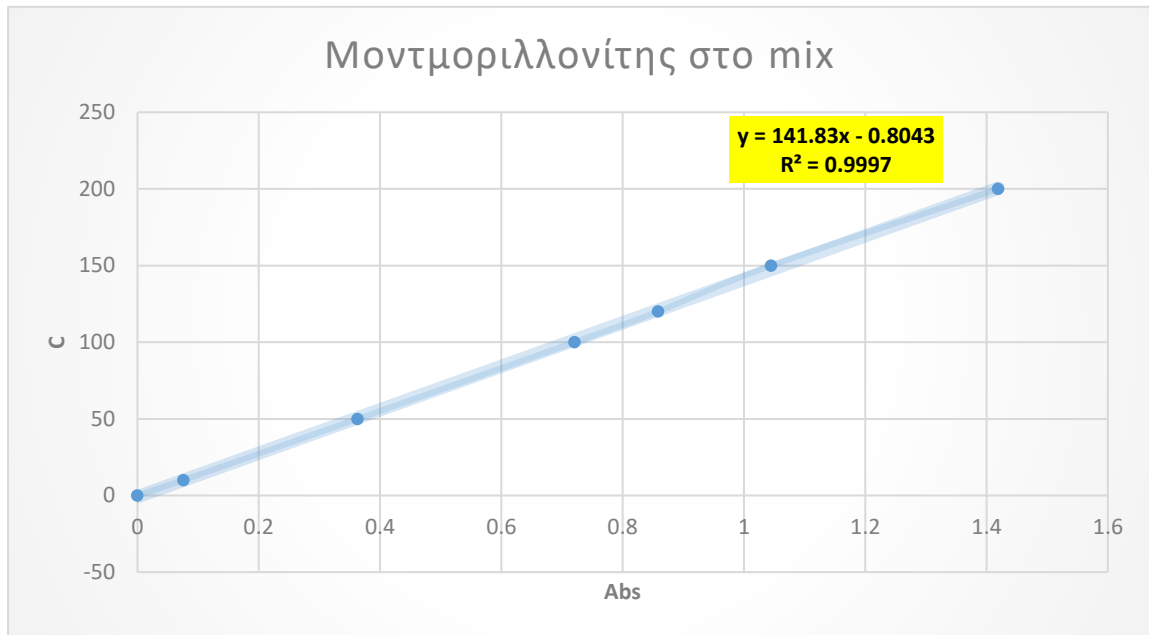
Πίνακας Α' 3: Καμπύλες Βαθμονόμησης για πειράματα ανάμιξης

Concentration ($\frac{mg}{L}$)	Absorbance Mix, TiO ₂ @ 625nm	Abs Mix, MMT @ 280nm
0	0	0
10	0.0698	0.0756333
50	0.3424	0.3630333
100	0.683433333	0.7205333
120	0.8111	0.8583333
150	0.983666667	1.0449667
200	1.331866667	1.4191333



Σχήμα Α' 3: Καμπύλες Βαθμονόμησης για TiO₂ σε μίγμα

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης της TiO₂ είναι $y = 150.8 * x - 0.9582$, δηλαδή $C = 150.8 * Abs - 0.9582$



Σχήμα Α' 4: Καμπύλες Βαθμονόμησης για ΜΜΤ σε μίγμα

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης του Μοντμοριλλονίτη είναι $y = 141.83 \cdot x - 0.8043$, δηλαδή $C = 141.83 \cdot \text{Abs} - 0.8043$

Παράρτημα Β΄

Πειράματα Βάσης Φάσης I & II

Καμπύλες Βαθμονόμησης :

- για το MMT $C = 303.51 \cdot \text{Abs} - 0.461$,
- για τη TiO_2 , $C = 93,756 \cdot \text{Abs} - 2,5925$
- για το Mix : για τη TiO_2 , $C = 150,8 \cdot \text{Abs} - 0,9582$ και $C = 141,83 \cdot \text{Abs} - 0,8043$ για MMT αντίστοιχα

Πίνακας Β' 1: Στατικό Πείραμα Φάσης I, C @ 100 mg/L.

t (h)	Abs TiO_2 @ 625 nm	Abs MMT @ 280 nm	Abs Mix @ 625nm	Abs Mix @ 280nm	C/Co TiO_2	C/Co MMT	C/Co Mix TiO_2	C/Co Mix MMT
0.08333	1.1806	0.287	0.4851	0.5661	0.98745	0.91594	0.82564	0.88017
0.25	1.1735	0.2839	0.4931	0.5687	0.98137	0.90599	0.83944	0.88425
0.5	1.1595	0.3032	0.4747	0.5569	0.96938	0.96792	0.80771	0.86572
0.75	1.1548	0.2792	0.5189	0.5928	0.96536	0.89091	0.88393	0.9221
1	1.1665	0.2903	0.4589	0.545	0.97538	0.92653	0.78046	0.84703
1.5	1.1523	0.2873	0.4243	0.5197	0.96322	0.9169	0.72079	0.8073
2	1.1526	0.2639	0.4531	0.5346	0.96347	0.84183	0.77046	0.8307
2.5	1.1209	0.2702	0.4356	0.5198	0.93632	0.86204	0.74028	0.80745
3	1.138	0.2493	0.407	0.4977	0.95097	0.79498	0.69095	0.77274
4	1.1125	0.2548	0.488	0.5647	0.92913	0.81263	0.83064	0.87797

Πίνακας Β' 2: Στατικό Πείραμα Φάσης I, C @ 50 mg/L.

t (h)	Abs TiO_2 @ 625 nm	Abs MMT @ 280 nm	Abs Mix @ 625nm	Abs Mix @ 280nm	C/Co TiO_2	C/Co MMT	C/Co Mix TiO_2	C/Co Mix MMT
0.08333	0.609	0.1463	0.3009	0.325	0.98027	0.99314	0.84386	0.84696
0.25	0.6105	0.1459	0.269	0.3017	0.9828	0.99039	0.75247	0.78516
0.5	0.607	0.1454	0.2978	0.3225	0.9769	0.98696	0.83498	0.84033
0.75	0.6032	0.146	0.2746	0.3028	0.97049	0.99108	0.76851	0.78808
1	0.6029	0.1444	0.3115	0.3329	0.96999	0.9801	0.87423	0.86791
1.5	0.5966	0.1435	0.3032	0.3249	0.95936	0.97393	0.85045	0.8467
2	0.5937	0.1426	0.3044	0.3292	0.95447	0.96776	0.85389	0.8581
2.5	0.5865	0.1293	0.301	0.326	0.94233	0.87652	0.84415	0.84961
3	0.5767	0.1332	0.2913	0.3168	0.92581	0.90328	0.81636	0.82521
4	0.5661	0.1357	0.2771	0.3069	0.90793	0.92043	0.77567	0.79895

Πίνακας Β' 3: Στατικό Πείραμα Φάσης I, C @ 200 mg/L.

t (h)	Abs TiO2 @ 625 nm	Abs MMT @ 280 nm	Abs Mix @ 625nm	Abs Mix @ 280nm	C/Co TiO2	C/Co MMT	C/Co Mix TiO2	C/Co Mix MMT
0.08333	2.1193	0.5866	1.083	1.2234	1.00324	1.01845	0.82247	0.8599
0.25	2.1149	0.5737	1.034	1.1795	1.00113	0.996	0.78503	0.8289
0.5	2.1205	0.5714	1.0182	1.1757	1.00381	0.99199	0.77296	0.82622
0.75	2.1032	0.5735	0.9973	0.9905	0.99552	0.99565	0.757	0.69544
1	2.0989	0.5856	0.9746	1.1415	0.99345	1.01671	0.73966	0.80207
1.5	2.0843	0.5795	0.9659	1.1315	0.98645	1.00609	0.73301	0.795
2	2.066	0.5713	0.911	1.0962	0.97767	0.99182	0.69107	0.77008
2.5	2.0615	0.5795	0.9238	1.0962	0.97551	1.00609	0.70085	0.77008
3	2.0915	0.56	1.0226	1.1865	0.9899	0.97215	0.77633	0.83384
4	2.0001	0.5706	0.8687	1.0573	0.94606	0.9906	0.65876	0.74261

Πίνακας Β' 4: Στατικό Πείραμα Φάσης I, C @ 100 mg/L & Is @ 1mM

t (h)	Abs TiO2 @ 625 nm	Abs MMT @ 280 nm	Abs Mix @ 625nm	Abs Mix @ 280nm	C/Co TiO2	C/Co MMT	C/Co Mix TiO2	C/Co Mix MMT
0.08333	1.1903	0.3922	0.5923	0.7205	0.99436	0.93168	0.93001	1.02495
0.25	1.1792	0.3987	0.483	0.6445	0.98486	0.94718	0.75653	0.91598
0.5	1.1734	0.3891	0.5164	0.6535	0.9799	0.92428	0.80954	0.92888
0.75	1.1636	0.3846	0.5449	0.6836	0.97152	0.91355	0.85477	0.97204
1	1.1607	0.3825	0.4813	0.6384	0.96904	0.90854	0.75383	0.90723
1.5	1.1614	0.3817	0.5575	0.6945	0.96964	0.90664	0.87477	0.98767
2	1.1391	0.374	0.4509	0.6185	0.95057	0.88827	0.70558	0.8787
2.5	1.1064	0.3722	0.4279	0.5968	0.9226	0.88398	0.66907	0.84758
3	1.1292	0.3781	0.42	0.5905	0.9421	0.89805	0.65653	0.83855
4	1.0278	0.353	0.4368	0.6032	0.85538	0.83819	0.6832	0.85676

Πίνακας Β' 5: Στατικό Πείραμα Φάσης I, C @ 100 mg/L & Is @ 25 mM

t (h)	Abs TiO ₂ @ 625 nm	Abs MMT @ 280 nm	Abs Mix @ 625nm	Abs Mix @ 280nm	C/Co TiO ₂	C/Co MMT	C/Co Mix TiO ₂	C/Co Mix MMT
0.08333	0.982333	0.2509	0.4994	0.4774	0.9083	0.6245	0.9161	0.9103
0.25	0.964933	0.2528	0.4694	0.4698	0.8918	0.6293	0.8604	0.8956
0.5	1.002767	0.2536	0.5106	0.4840	0.9277	0.6312	0.9370	0.9231
0.75	0.983333	0.2560	0.5087	0.4844	0.9093	0.6372	0.9334	0.9240
1	0.943	0.2528	0.5226	0.4980	0.8709	0.6293	0.9593	0.9501
1.5	0.9683	0.1864	0.4853	0.4709	0.8949	0.4628	0.8899	0.8978
2	0.8653	0.1416	0.4582	0.4485	0.7969	0.3509	0.8396	0.8545
2.5	0.6357	0.1301	0.4710	0.4571	0.5784	0.3219	0.8634	0.8712
3	0.6047	0.1370	0.3329	0.3216	0.5490	0.3393	0.6068	0.6098
4	0.4022	0.1052	0.2914	0.2877	0.3564	0.2596	0.5297	0.54428

Πίνακας Β' 6: Στατικό Πείραμα Φάσης I, C @ 100 mg/L & Is @ 50 mM

t (h)	Abs TiO ₂ @ 625 nm	Abs MMT @ 280 nm	Abs Mix @ 625nm	Abs Mix @ 280nm	C/Co TiO ₂	C/Co MMT	C/Co Mix TiO ₂	C/Co Mix MMT
0.08333	0.9604	0.2473	0.3169	0.3597	0.99612	0.85287	0.67523	0.79475
0.25	0.9614	0.2438	0.4545	0.440433	0.99719	0.84073	0.97441	0.97598
0.5	0.89297	0.251367	0.477633	0.4475	0.92411	0.86698	1.02471	0.99184
0.75	0.8995	0.248333	0.404067	0.405033	0.93108	0.85646	0.86476	0.89651
1	0.83717	0.2414	0.386033	0.3923	0.86451	0.8324	0.82555	0.86793
1.5	0.7597	0.219533	0.4454	0.4257	0.78178	0.75652	0.95463	0.94291
2	0.77647	0.185567	0.3776	0.370833	0.79969	0.63865	0.80721	0.81974
2.5	0.61073	0.135467	0.375333	0.353233	0.6227	0.4648	0.80228	0.78023
3	0.5224	0.0896	0.303667	0.291567	0.52836	0.30564	0.64645	0.6418
4	0.3992	0.048667	0.231767	0.213533	0.39679	0.1636	0.49012	0.46662

Πίνακας Β' 7: Στατικό Πείραμα Φάσης I, C @ 100 mg/L & Is @ 100 mM

t (h)	Abs TiO ₂ @ 625 nm	Abs MMT @ 280 nm	Abs Mix @ 625nm	Abs Mix @ 280nm	C/Co TiO ₂	C/Co MMT	C/Co Mix TiO ₂	C/Co Mix MMT
0.08333	1.01753	0.264	0.4321	0.44853	0.99731	0.95954	0.85776	0.95206
0.25	0.96967	0.267	0.47063	0.474	0.94909	0.97051	0.93539	1.00681
0.5	0.96903	0.26936	0.48727	0.486933	0.94845	0.97916	0.96891	1.03461
0.75	0.94347	0.26493	0.478767	0.4807	0.92269	0.96296	0.95178	1.02121
1	0.89463	0.26897	0.4045	0.436633	0.87349	0.9777	0.80215	0.92648
1.5	0.80547	0.25136	0.5055	0.494933	0.78365	0.91336	1.00564	1.05181
2	0.78143	0.2381	0.48066	0.4762	0.75944	0.86486	0.95561	1.01154
2.5	0.63083	0.20243	0.48926	0.479	0.60771	0.73448	0.97294	1.01756
3	0.63673	0.1335	0.1759	0.1862	0.61365	0.48248	0.34159	0.3881
4	0.51067	0.0906	0.28866	0.28296	0.48664	0.32565	0.56878	0.59613

Πίνακας Β' 8: Δυναμικό Πείραμα Φάσης II, C @ 100 mg/L

t (h)	Abs TiO ₂ @ 625 nm	Abs MMT @ 280 nm	Abs Mix @ 625nm	Abs Mix @ 280nm	C/Co TiO ₂	C/Co MMT	C/Co Mix TiO ₂	C/Co Mix MMT
0.08333	1.21043	0.3195	0.69493	0.7776	1.02195	0.99261	1.02659	1.08917
0.25	1.22083	0.3406	0.68397	0.7816	1.03093	1.05848	1.01024	1.09471
0.5	1.21953	0.2668	0.67847	0.76166	1.02981	0.8281	1.00204	1.06659
0.75	1.19883	0.2747	0.68227	0.79933	1.01192	0.85287	1.0077	1.11973
1	1.21333	0.3138	0.68463	0.83603	1.02445	0.97492	1.01123	1.17151
1.5	1.20713	0.2926	0.6911	0.92933	1.01909	0.90864	1.02087	1.30314
2	1.20823	0.28073	0.6958	0.98233	1.02005	0.8716	1.02788	1.37792
2.5	1.2085	0.2954	0.6912	0.9966	1.02028	0.91738	1.02107	1.398
3	1.2037	0.33987	0.6540	0.799	1.0161	1.05619	0.96566	1.11926
4	1.1849	0.29143	0.6857	1.2078	0.99986	0.905	1.01282	1.69611

Πίνακας Β' 9: Δυναμικό Πείραμα Φάσης II, C @ 50 mg/L

t (h)	Abs TiO ₂ @ 625 nm	Abs MMT @ 280 nm	Abs Mix @ 625nm	Abs Mix @ 280nm	C/Co TiO ₂	C/Co MMT	C/Co Mix TiO ₂	C/Co Mix MMT
0.08333	0.4317	0.111866667	0.270467	0.301333	0.93505	0.34446	0.88507	0.93186
0.25	0.4363	0.156166667	0.2991	0.324933	0.94569	0.48275	0.98102	1.00624
0.5	0.283766667	0.0495	0.1249	0.1833	0.5927	0.14978	0.39726	0.55985
0.75	0.453366667	0.066433333	0.236433	0.292267	0.98519	0.20264	0.77102	0.90329
1	0.5579	0.156766667	0.343767	0.397967	1.2271	0.48462	1.13071	1.23643
1.5	0.5747	0.191633333	0.353167	0.450833	1.26598	0.59346	1.16221	1.40305
2	0.568566667	0.136433333	0.3403	0.405467	1.25178	0.42115	1.11909	1.26007
2.5	0.574333333	0.1003	0.3422	0.409633	1.26513	0.30836	1.12546	1.2732
3	0.555266667	0.142033333	0.336033	0.474933	1.22101	0.43863	1.10479	1.47901
4	0.542733333	0.050533333	0.3234	0.418033	1.192	0.153	1.06246	1.29967

Πίνακας Β' 10: Δυναμικό Πείραμα Φάσης II, C @ 200 mg/L

t (h)	Abs TiO ₂ @ 625 nm	Abs MMT @ 280 nm	Abs Mix @ 625nm	Abs Mix @ 280nm	C/Co TiO ₂	C/Co MMT	C/Co Mix TiO ₂	C/Co Mix MMT
0.08333	1.768966667	0.357233333	0.694933	1.026367	0.91646	0.75639	0.7044	0.94308
0.25	1.7245	0.334233333	0.683967	1.059667	0.89306	0.70748	0.69318	0.97385
0.5	1.497733333	0.150433333	0.678467	1.059867	0.77371	0.31665	0.68755	0.97404
0.75	1.495833333	0.336566667	0.682267	1.0969	0.77271	0.71244	0.69144	1.00825
1	1.5106	0.361	0.684633	1.120867	0.78048	0.7644	0.69386	1.0304
1.5	1.515133333	0.3713	0.6911	1.223067	0.78287	0.7863	0.70047	1.12483
2	1.4972	0.341533333	0.6958	1.274367	0.77343	0.723	0.70528	1.17223
2.5	1.4874	0.308266667	0.691233	1.343033	0.76827	0.65226	0.70061	1.23567
3	1.477633333	0.345833333	0.654067	1.4638	0.76313	0.73215	0.66259	1.34726
4	1.454433333	0.229733333	0.6857	1.465733	0.75092	0.48527	0.69495	1.34904

Πίνακας Β' 11: Δυναμικό Πείραμα Φάσης II, C @ 100 mg/L & Is @ 1 mM

t (h)	Abs TiO ₂ @ 625 nm	Abs MMT @ 280 nm	Abs Mix @ 625nm	Abs Mix @ 280nm	C/Co TiO ₂	C/Co MMT	C/Co Mix TiO ₂	C/Co Mix MMT
0.08333	0.743333333	0.1222	0.4179	0.4098	0.95325	0.42347	0.91041	0.82956
0.25	0.736166667	0.1281	0.413266667	0.419966667	0.9437	0.44417	0.90016	0.85043
0.5	0.697833333	-0.0796	0.4203	0.417766667	0.89265	-0.2846	0.91572	0.84591
0.75	0.6961	0.10013333	0.4184	0.4599	0.89034	0.34604	0.91151	0.9324
1	0.727766667	0.11256667	0.425033333	0.4961	0.93251	0.38967	0.92619	1.00671
1.5	0.737133333	0.12333333	0.42	0.545033333	0.94499	0.42745	0.91505	1.10715
2	0.7294	0.0965	0.419633333	0.564733333	0.93469	0.33329	0.91424	1.14759
2.5	0.7244	0.05636667	0.414666667	0.559033333	0.92803	0.19246	0.90325	1.13589
3	0.738066667	0.1018	0.415233333	0.635266667	0.94623	0.35189	0.90451	1.29237
4	0.722833333	0.02706667	0.399033333	0.6042	0.92594	0.08965	0.86867	1.2286

Πίνακας Β' 12: Δυναμικό Πείραμα Φάσης II, C @ 100 mg/L & Is @ 25 mM

t (h)	Abs TiO ₂ @ 625 nm	Abs MMT @ 280 nm	Abs Mix @ 625nm	Abs Mix @ 280nm	C/Co TiO ₂	C/Co MMT	C/Co Mix TiO ₂	C/Co Mix MMT
0.08333	0.9747	0.150133	0.4884	0.42433333	1.275	0.5219772	0.85548	0.71989
0.25	0.955533333	0.179833	0.50213333	0.45786667	1.2492	0.6262922	0.87985	0.77755
0.5	0.987933333	0.166633	0.51446667	0.46163333	1.29282	0.57993	0.90174	0.78403
0.75	0.9601	0.200733	0.50213333	0.4857	1.25535	0.6996991	0.87985	0.82541
1	0.9254	0.212933	0.52226667	0.55656667	1.20863	0.7425491	0.91558	0.94727
1.5	0.946133333	0.224733	0.5089	0.57073333	1.23654	0.7839941	0.89186	0.97163
2	0.838833333	0.210867	0.51323333	0.607	1.09209	0.7352903	0.89955	1.03399
2.5	0.6072	0.156733	0.50676667	0.6041	0.78024	0.5451583	0.88808	1.029
3	0.5709	0.2131	0.4879	0.63623333	0.73137	0.7431344	0.85459	1.08426
4	0.3583	0.1357	0.47173333	0.63253333	0.44515	0.4712831	0.8259	1.07789

Πίνακας Β' 13: Δυναμικό Πείραμα Φάσης ΙΙ, C @ 100 mg/L & Is @ 50 mM

t (h)	Abs TiO2 @ 625 nm	Abs MMT @ 280 nm	Abs Mix @ 625nm	Abs Mix @ 280nm	C/Co TiO2	C/Co MMT	C/Co Mix TiO2	C/Co Mix MMT
0.08333	0.585866667	0.0848	0.397766667	0.318733333	0.86749	0.55938	0.78548	0.63947
0.25	0.4808	0.0956333	0.390666667	0.3233	0.70421	0.63214	0.77123	0.6488
0.5	0.493266667	0.0490333	0.412933333	0.307766667	0.72359	0.31914	0.81591	0.61707
0.75	0.2832	0.0619333	0.418366667	0.327066667	0.39713	0.40579	0.82682	0.6565
1	0.2504	0.0754	0.420266667	0.349266667	0.34616	0.49624	0.83063	0.70184
1.5	0.115766667	0.0764333	0.424633333	0.3833	0.13693	0.50318	0.83939	0.77136
2	0.063333333	0.0510333	0.418833333	0.3597	0.05545	0.33258	0.82775	0.72315
2.5	0.0307	0.0328333	0.417233333	0.348966667	0.00474	0.21033	0.82454	0.70123
3	0.004093333	0.0594667	0.3986	0.3701	-0.0366	0.38922	0.78715	0.7444
4	0.002966667	0.03197	0.4144	0.3503	-0.0384	0.20453	0.81886	0.70395

Πίνακας Β' 14: Δυναμικό Πείραμα Φάσης ΙΙ, C @ 100 mg/L & Is @ 100 mM

t (h)	Abs TiO2 @ 625 nm	Abs MMT @ 280 nm	Abs Mix @ 625nm	Abs Mix @ 280nm	C/Co TiO2	C/Co MMT	C/Co Mix TiO2	C/Co Mix MMT
0.08333	0.536533333	0.027466667	0.459166667	0.368033333	0.6851	0.118116	0.88889	0.62308
0.25	0.397633333	0.1287	0.455166667	0.389366667	0.4981	0.578935	0.88104	0.65977
0.5	0.2434	0.040366667	0.428166667	0.3039	0.29046	0.176837	0.82804	0.51281
0.75	0.308133333	0.0686	0.3946	0.298733333	0.37761	0.305357	0.76214	0.50392
1	0.2397	0.053733333	0.453266667	0.382666667	0.28548	0.237683	0.87731	0.64825
1.5	0.161733333	0.129666667	0.441733333	0.401533333	0.18051	0.583335	0.85467	0.68069
2	0.1062	0.121433333	0.429133333	0.387666667	0.10575	0.545857	0.82993	0.65684
2.5	0.0589	0.106066667	0.418533333	0.369866667	0.04207	0.475907	0.80913	0.62624
3	0.031966667	0.125733333	0.409933333	0.4369	0.00581	0.565431	0.79224	0.7415
4	0.0033	0.031733333	0.3444	0.332866667	-0.0328	0.137538	0.6636	0.56262

Παράρτημα Γ'

Πειράματα Στήλης

Πίνακας Γ' 1: Στήλη για nTiO₂ με C₀ @ 100 mg/L

t	C	$\frac{C}{C_0}$
00 h : 00 min : 00 s	-2.4456156	-0.023418713
00 h : 11 min : 55 s	-2.811264	-0.026920087
0 h : 29 min : 28 s	-2.6268772	-0.025154437
0 h : 40 min : 43 s	-2.5862496	-0.024765395
0 h : 58 min : 16 s	39.6352024	0.379538564
1 h : 9 min : 32 s	58.5551632	0.560712226
1 h : 27 min : 05 s	66.1493992	0.633433072
1 h : 38 min : 20 s	65.1805872	0.624155927
1 h : 55 min : 53 s	65.4181024	0.626430324
2 h : 08 min : 19 s	64.5242952	0.617871409
2 h : 24 min : 41 s	64.0430144	0.613262763
2 h : 36 min : 31 s	63.3085924	0.606230089
2 h : 55 min : 29 s	63.8211252	0.611137998
3 h : 11 min : 19 s	66.208778	0.634001671
3 h : 22 min : 17 s	70.1496552	0.671738702
3 h : 34 min : 12 s	72.2497896	0.691849158
3 h : 51 min : 06 s	70.6340612	0.676377275
4 h : 03 min : 06 s	69.6871256	0.667309614
4 h : 20 min : 35 s	67.4151052	0.645553213
4 h : 31 min : 48 s	66.2525308	0.634420639
4 h : 49 min : 21 s	36.0724744	0.345422612
5 h : 00 min : 37 s	17.5744156	0.168288997
5 h : 18 min : 19 s	8.2113164	0.078629881
5 h : 29 min : 25 s	5.9111692	0.056604143
5 h : 46 min : 58 s	2.0359212	0.019495564
5 h : 58 min : 13 s	1.6390208	0.015694927
6 h : 15 min : 46 s	0.4139424	0.003963827
6 h : 44 min : 34 s	0.0701704	0.000671937

Πίνακας Γ' 2: Πίνακας Εύρεσης Δειγματοληπτικών Χρόνων για nTiO₂

No. of sample	Pore Volume	Ογκος Διαλύματος (mL)	Χρόνος Δειγματοληψίας(min)
1	0.0000	0	0
2	0.2000	11.55266667	11.55266667
3	0.5000	28.88166667	28.88166667
4	0.7000	40.43433333	40.43433333
5	1.0000	57.76333333	57.76333333
6	1.2000	69.316	69.316
7	1.5000	86.645	86.645
8	1.7000	98.19766667	98.19766667
9	2.0000	115.5266667	115.5266667
10	2.2000	127.0793333	127.0793333
11	2.5000	144.4083333	144.4083333
12	2.7000	155.961	155.961
13	3.0000	173.29	173.29
14	3.3000	190.619	190.619
15	3.5000	202.1716667	202.1716667
16	3.7000	213.7243333	213.7243333
17	4.0000	231.0533333	231.0533333
18	4.2000	242.606	242.606
19	4.5000	259.935	259.935
20	4.7000	271.4876667	271.4876667
21	5.0000	288.8166667	288.8166667
22	5.2000	300.3693333	300.3693333
23	5.5000	317.6983333	317.6983333
24	5.7000	329.251	329.251
25	6.0000	346.58	346.58
26	6.2000	358.1326667	358.1326667
27	6.5000	375.4616667	375.4616667
28	7.0000	404.3433333	404.3433333

Πίνακας Γ' 3: Στήλη για MMT με C_0 @ 100 mg/L

t	C	$\frac{C}{C_0}$
0 h : 00 min : 00 s	-20.128448	-0.23252293
0 h : 12 min : 29 s	9.95951	0.115051812
0 h : 30 min : 12 s	4.132118	0.047734041
0 h : 42 min : 01 s	5.062882	0.058486185
0 h : 59 min : 45 s	24.973138	0.288488567
1 h : 11 min : 36 s	37.346229	0.431421958
1 h : 29 min : 17 s	48.50528	0.560330813
1 h : 41 min : 06 s	47.675686	0.55074738
1 h : 59 min : 29 s	47.230538	0.545605051
2 h : 11 min : 18 s	47.614984	0.550046154
2 h : 29 min : 02 s	48.869492	0.564538174
2 h : 40 min : 51 s	48.424344	0.559395844
2 h : 58 min : 34 s	49.375342	0.57038173
3 h : 16 min : 17 s	49.780022	0.575056575
3 h : 28 min : 06 s	54.686767	0.631739073
3 h : 40 min : 35 s	51.934943	0.599950126
3 h : 58 min : 19 s	51.783188	0.598197059
4 h : 10 min : 08 s	53.46261	0.617597666
4 h : 27 min : 51 s	50.295989	0.581017003
4 h : 39 min : 40 s	50.437627	0.582653199
4 h : 57 min : 23 s	20.703764	0.239168951
5 h : 09 min : 13 s	15.999359	0.184823876
5 h : 27 min : 36 s	6.954761	0.080341086
5 h : 39 min : 24 s	9.595298	0.110844451
5 h : 57 min : 08 s	7.248154	0.083730349
6 h : 08 min : 57 s	3.960129	0.045747232
6 h : 26 min : 40 s	3.818491	0.044111036
6 h : 56 min : 13 s	4.030948	0.04656533

Πίνακας Γ' 4: Πίνακας Εύρεσης Δειγματοληπτικών Χρόνων για MMT

No. of sample	Pore Volume	Volume o solution (mL)	Sample time(min)
1	0.0000	0	0
2	0.2000	11.88933333	11.88933333
3	0.5000	29.72333333	29.72333333
4	0.7000	41.61266667	41.61266667
5	1.0000	59.44666667	59.44666667
6	1.2000	71.336	71.336
7	1.5000	89.17	89.17
8	1.7000	101.0593333	101.0593333
9	2.0000	118.8933333	118.8933333
10	2.2000	130.7826667	130.7826667
11	2.5000	148.6166667	148.6166667
12	2.7000	160.506	160.506
13	3.0000	178.34	178.34
14	3.3000	196.174	196.174
15	3.5000	208.0633333	208.0633333
16	3.7000	219.9526667	219.9526667
17	4.0000	237.7866667	237.7866667
18	4.2000	249.676	249.676
19	4.5000	267.51	267.51
20	4.7000	279.3993333	279.3993333
21	5.0000	297.2333333	297.2333333
22	5.2000	309.1226667	309.1226667
23	5.5000	326.9566667	326.9566667
24	5.7000	338.846	338.846
25	6.0000	356.68	356.68
26	6.2000	368.5693333	368.5693333
27	6.5000	386.4033333	386.4033333
28	7.0000	416.1266667	416.1266667

Πίνακας Γ' 5: Στήλη για Mix με C₀ @ 100 mg/L

Για TiO₂

t	C	$\frac{C}{C_0}$
0 h : 00 min : 00 s	-0.06848	-0.000714522
0 h : 10 min : 31 s	-0.23436	-0.002445317
0 h : 25 min : 18 s	0.303493333	0.003166656
0 h : 35 min : 08 s	-0.289653333	-0.003022249
0 h : 49 min : 55 s	33.48954667	0.349430664
0 h : 59 min : 06 s	59.14565333	0.617127044
1 h : 14 min : 32 s	67.29388	0.702145819
1 h : 24 min : 23 s	69.62122667	0.726429405
1 h : 39 min : 01 s	70.42549333	0.734821141
1 h : 49 min : 01 s	71.89830667	0.750188508
2 h : 04 min : 27 s	74.40158667	0.776307786
2 h : 14 min : 18 s	74.15528	0.773737817
2 h : 29 min : 05 s	74.63281333	0.778720411
2 h : 43 min : 52 s	73.87881333	0.770853158
2 h : 53 min : 43 s	74.13014667	0.773475575
3 h : 03 min : 34 s	74.52208441	0.777565063
3 h : 18 min : 02 s	74.58254667	0.778195927
3 h : 28 min : 11 s	74.12512	0.773423127
3 h : 43 min : 37 s	72.41102667	0.75553824
3 h : 53 min : 28 s	74.12512	0.773423127
4 h : 08 min : 15 s	39.03898667	0.407333643
4 h : 18 min : 06 s	16.28829333	0.16995241
4 h : 32 min : 52 s	8.22552	0.085825256
4 h : 42 min : 43 s	5.928333333	0.06185636
4 h : 57 min : 30 s	4.626426667	0.048272237
5 h : 07 min : 21 s	3.6412	0.037992361
5 h : 22 min : 08 s	2.726346667	0.028446761
5 h : 47 min : 15 s	1.92208	0.020055025

Πίνακας Γ' 6: Στήλη για Mix με C₀ @ 100 mg/L

Για MMT

t	C	$\frac{C}{C_0}$
0 h : 00 min : 00 s	6.225740333	0.065331252
0 h : 10 min : 31 s	3.237855	0.033977183
0 h : 25 min : 18 s	3.086569667	0.032389635
0 h : 35 min : 08 s	2.320687667	0.024352675
0 h : 49 min : 55 s	41.645419	0.437015873
0 h : 59 min : 06 s	68.26218233	0.716325058
1 h : 14 min : 32 s	74.21431467	0.778785141
1 h : 24 min : 23 s	75.727168	0.794660618
1 h : 39 min : 01 s	75.91627467	0.796645053
1 h : 49 min : 01 s	77.76952	0.816092513
2 h : 04 min : 27 s	80.62503067	0.846057477
2 h : 14 min : 18 s	80.152264	0.841096391
2 h : 29 min : 05 s	73.71790967	0.773576
2 h : 43 min : 52 s	79.87333167	0.838169349
2 h : 53 min : 43 s	79.75986767	0.836978689
3 h : 03 min : 34 s	79.83299474	0.837746065
3 h : 18 min : 02 s	79.698408	0.836333747
3 h : 28 min : 11 s	79.797689	0.837375576
3 h : 43 min : 37 s	77.46694933	0.812917418
3 h : 53 min : 28 s	80.65812433	0.846404753
4 h : 08 min : 15 s	38.99792567	0.409233787
4 h : 18 min : 06 s	15.562882	0.163312715
4 h : 32 min : 52 s	8.230271	0.086366259
4 h : 42 min : 43 s	6.154825333	0.064587089
4 h : 57 min : 30 s	5.757701333	0.060419776
5 h : 07 min : 21 s	4.618333667	0.048463557
5 h : 22 min : 08 s	3.87609	0.04067465
5 h : 47 min : 15 s	3.767353667	0.0395336

Πίνακας Γ' 7: Πίνακας Εύρεσης Δειγματοληπτικών Χρόνων

No. of sample	Pore Volume	Volume o solution (mL)	Sample time(min)
1	0.0000	0	0
2	0.2000	11.88933333	11.88933333
3	0.5000	29.72333333	29.72333333
4	0.7000	41.61266667	41.61266667
5	1.0000	59.44666667	59.44666667
6	1.2000	71.336	71.336
7	1.5000	89.17	89.17
8	1.7000	101.0593333	101.0593333
9	2.0000	118.8933333	118.8933333
10	2.2000	130.7826667	130.7826667
11	2.5000	148.6166667	148.6166667
12	2.7000	160.506	160.506
13	3.0000	178.34	178.34
14	3.3000	196.174	196.174
15	3.5000	208.0633333	208.0633333
16	3.7000	219.9526667	219.9526667
17	4.0000	237.7866667	237.7866667
18	4.2000	249.676	249.676
19	4.5000	267.51	267.51
20	4.7000	279.3993333	279.3993333
21	5.0000	297.2333333	297.2333333
22	5.2000	309.1226667	309.1226667
23	5.5000	326.9566667	326.9566667
24	5.7000	338.846	338.846
25	6.0000	356.68	356.68
26	6.2000	368.5693333	368.5693333
27	6.5000	386.4033333	386.4033333
28	7.0000	416.1266667	416.1266667

Παράρτημα Δ'

Πίνακες Επεξεργασμένων Πειραματικών Αποτελεσμάτων

Πίνακας Δ' 1: Φάση I, @ 100mg/L, Προσροφητής MMT με προσροφημένη ουσία τα nTiO₂

Abs [Co-C] (mg/L)	Νδιαλυματος (L)	Time (h)	C* (mg/g)
-	-	0	0
15.24588	0.02	0.08333	304.918
14.03948	0.02	0.25	280.79
16.8142	0.02	0.5	336.284
10.14884	0.02	0.75	202.977
19.19684	0.02	1	383.937
24.41452	0.02	1.5	488.29
20.07148	0.02	2	401.43
22.71048	0.02	2.5	454.21
27.02336	0.02	3	540.467
14.80856	0.02	4	296.171

Πίνακας Δ' 2: Φάση I, @ 100mg/L, Προσροφητής nTiO₂ με προσροφημένη ουσία το MMT

Abs [Co-C] (mg/L)	Νδιαλυματος (L)	Time	C* (mg/g)
-	-	0	0
10.821629	0.02	0.083333333	216.433
10.452871	0.02	0.25	209.057
12.126465	0.02	0.5	242.529
7.034768	0.02	0.75	140.695
13.814242	0.02	1	276.285
17.402541	0.02	1.5	348.051
15.289274	0.02	2	305.785
17.388358	0.02	2.5	347.767
20.522801	0.02	3	410.456
11.020191	0.02	4	220.404

Πίνακας Δ' 3: Φάση I, @ 50mg/L, Προσροφητής MMT με προσροφημένη ουσία τα nTiO₂

Abs [Co-C] (mg/L)	Νδιαλυματος (L)	Time	C* (mg/g)
-	-	0	0
8.2186	0.02	0.083333333	328.744
13.02912	0.02	0.25	521.165
8.68608	0.02	0.5	347.443
12.18464	0.02	0.75	487.386
6.62012	0.02	1	264.805
7.87176	0.02	1.5	314.87
7.6908	0.02	2	307.632
8.20352	0.02	2.5	328.141
9.66628	0.02	3	386.651
11.80764	0.02	4	472.306

Πίνακας Δ' 4: Φάση I, @ 50mg/L, Προσροφητής nTiO₂ με προσροφημένη ουσία το MMT

Abs [Co-C] (mg/L)	Vδιαλυματος (L)	Time	C* (mg/g)
-	-	0	0
8.183591	0.02	0.083333333	327.34364
11.48823	0.02	0.25	459.5292
8.538166	0.02	0.5	341.52664
11.33222	0.02	0.75	453.28868
7.063134	0.02	1	282.52536
8.197774	0.02	1.5	327.91096
7.587905	0.02	2	303.5162
8.041761	0.02	2.5	321.67044
9.346597	0.02	3	373.86388
10.75071	0.02	4	430.02856

Πίνακας Δ' 5: Φάση I, @ 200mg/L, Προσροφητής MMT με προσροφημένη ουσία τα nTiO₂

Abs [Co-C] (mg/L)	Vδιαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
35.04592	0.02	0.083333333	350.4592
42.43512	0.02	0.25	424.3512
44.81776	0.02	0.5	448.1776
47.96948	0.02	0.75	479.6948
51.39264	0.02	1	513.9264
52.7046	0.02	1.5	527.046
60.98352	0.02	2	609.8352
59.05328	0.02	2.5	590.5328
44.15424	0.02	3	441.5424
67.36236	0.02	4	673.6236

Πίνακας Δ' 6: Φάση I, @ 200mg/L, Προσροφητής nTiO₂ με προσροφημένη ουσία το MMT

Abs [Co-C] (mg/L)	Vδιαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
28.139072	0.02	0.083333333	281.3907
34.365409	0.02	0.25	343.6541
34.904363	0.02	0.5	349.0436
61.171279	0.02	0.75	611.7128
39.754949	0.02	1	397.5495
41.173249	0.02	1.5	411.7325
46.179848	0.02	2	461.7985
46.179848	0.02	2.5	461.7985
33.372599	0.02	3	333.726
51.697035	0.02	4	516.9704

Πίνακας Δ' 7: Φάση I, @ 100mg/L & Is @ 1mM, Προσοροφητής MMT με προσροφημένη ουσία τα nTiO₂

Abs [Co-C] (mg/L)	Υδαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
6.65028	0.02	0.08333	133.0056
23.13272	0.02	0.25	462.6544
18.096	0.02	0.5	361.92
13.7982	0.02	0.75	275.964
23.38908	0.02	1	467.7816
11.89812	0.02	1.5	237.9624
27.9734	0.02	2	559.468
31.4418	0.02	2.5	628.836
32.63312	0.02	3	652.6624
30.09968	0.02	4	601.9936

Πίνακας Δ' 8: Φάση I, @ 100mg/L & Is @ 1mM, Προσοροφητής nTiO₂ με προσροφημένη ουσία το MMT

Abs [Co-C] (mg/L)	Υδαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
0	0.02	0.08333	0
8.311238	0.02	0.25	166.2248
7.034768	0.02	0.5	140.6954
2.765685	0.02	0.75	55.3137
9.176401	0.02	1	183.528
1.219738	0.02	1.5	24.39476
11.998818	0.02	2	239.9764
15.076529	0.02	2.5	301.5306
15.970058	0.02	3	319.4012
14.168817	0.02	4	283.3763

Πίνακας Δ' 9: Φάση I, @ 100mg/L & Is @ 25mM, Προσοροφητής MMT με προσροφημένη ουσία τα nTiO₂

Abs [Co-C] (mg/L)	Υδαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
6.806107	0.02	0.08333	136.1221
11.33011	0.02	0.25	226.6021
5.117147	0.02	0.5	102.3429
5.39864	0.02	0.75	107.9728
3.30252	0.02	1	66.0504
8.932387	0.02	1.5	178.6477
13.01404	0.02	2	260.2808
11.0838	0.02	2.5	221.676
31.91431	0.02	3	638.2861
38.16748	0.02	4	763.3496

Πίνακας Δ' 10: Φάση I, @ 100mg/L & Is @ 25mM, Προσοροφητής nTiO₂ με προσροφημένη ουσία το MMT

Abs [Co-C] (mg/L)	Vδιαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
6.590367333	0.02	0.08333	131.8073
7.668275333	0.02	0.25	153.3655
5.649561667	0.02	0.5	112.9912
5.588102	0.02	0.75	111.762
3.663941667	0.02	1	73.27883
7.507534667	0.02	1.5	150.1507
10.68925433	0.02	2	213.7851
9.464788667	0.02	2.5	189.2958
28.678026	0.02	3	573.5605
33.49079067	0.02	4	669.8158

Πίνακας Δ' 11: Φάση I, @ 100mg/L & Is @ 50mM, Προσοροφητής MMT με προσροφημένη ουσία τα nTiO₂

Abs [Co-C] (mg/L)	Vδιαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
22.52454	0.02	0.083333333	450.4909
1.774464	0.02	0.25	35.48927
-1.71404	0.02	0.5	0
9.37981	0.02	0.75	187.5962
12.09924	0.02	1	241.9847
3.146744	0.02	1.5	62.93487
13.37098	0.02	2	267.4197
13.7128	0.02	2.5	274.2559
24.52013	0.02	3	490.4026
35.36265	0.02	4	707.253

Πίνακας Δ' 12: Φάση I, @ 100mg/L & Is @ 50mM, Προσοροφητής nTiO₂ με προσροφημένη ουσία το MMT

Abs [Co-C] (mg/L)	Vδιαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
12.96799	0.02	0.083333333	259.3598
1.517581	0.02	0.25	30.35162
0.515316	0.02	0.5	10.30631
6.538363	0.02	0.75	130.7673
8.344332	0.02	1	166.8866
3.60721	0.02	1.5	72.14419
11.38895	0.02	2	227.779
13.88516	0.02	2.5	277.7031
22.63134	0.02	3	452.6268
33.69881	0.02	4	673.9762

Πίνακας Δ' 13: Φάση I, @ 100mg/L & Is @ 100mM, Προσοροφητής MMT με προσροφημένη ουσία τα nTiO₂

Abs [Co-C] (mg/L)	Vδιαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
10.64648	0.02	0.08333	212.93
4.835653	0.02	0.25	96.7131
2.327347	0.02	0.5	46.5469
3.609147	0.02	0.75	72.1829
14.80856	0.02	1	296.171
-0.42224	0.02	1.5	0
3.322627	0.02	2	66.4525
2.025747	0.02	2.5	40.5149
49.28144	0.02	3	985.629
32.27623	0.02	4	645.525

Πίνακας Δ' 14: Φάση I @ 100mg/L & Is @ 100mM, Προσοροφητής nTiO₂ με προσροφημένη ουσία το MMT

Abs [Co-C] (mg/L)	Vδιαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
3.162809	0.02	0.08333	63.25618
-0.44913	0.02	0.25	0
-2.28346	0.02	0.5	0
-1.39939	0.02	0.75	0
4.850586	0.02	1	97.01172
-3.4181	0.02	1.5	0
-0.76115	0.02	2	0
-1.15828	0.02	2.5	0
40.36955	0.02	3	807.3909
26.64513	0.02	4	532.9026

Πίνακας Δ' 15: Φάση II, @ 100mg/L, Προσοροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία τα nTiO₂ υπό παρουσία MMT

Abs [Co-C] (mg/L)	Vδιαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
-2.68927	0.02566667	0.08333	0
-1.03549	0.02566667	0.25	0
-0.20609	0.02566667	0.5	0
-0.77913	0.02566667	0.75	0
-1.13603	0.02566667	1	0
-2.1112	0.02566667	1.5	0
-2.81996	0.02566667	2	0
-2.13131	0.02566667	2.5	0
3.473427	0.02566667	3	0.0064
-1.29688	0.02566667	4	0

Πίνακας Δ' 16: Φάση II, @ 100mg/L, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία το MMT υπό παρουσία nTiO₂

Abs [Co-C] (mg/L)	Υδαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
-8.963656	0.02566667	0.08333	0
-9.5215207	0.02566667	0.25	0
-6.694376	0.02566667	0.5	0
-12.036639	0.02566667	0.75	0
-17.2418	0.02566667	1	0
-30.474539	0.02566667	1.5	0
-37.991529	0.02566667	2	0
-40.010243	0.02566667	2.5	0
-11.989363	0.02566667	3	0
-69.978922	0.02566667	4	0

Πίνακας Δ' 17: Φάση II, @ 50mg/L, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία τα nTiO₂ υπό παρουσία MMT

Abs [Co-C] (mg/L)	Υδαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
5.171827	0.025667	0.009482	0.009482
0.85392	0.025667	0.001566	0.001566
27.12328	0.025667	0.049727	0.039028
10.30405	0.025667	0.018891	0.008193
-5.88181	0.025667	-0.01078	0
-7.29933	0.025667	-0.01338	0
-5.35904	0.025667	-0.00983	0
-5.64556	0.025667	-0.01035	0
-4.71563	0.025667	-0.00865	0
-2.81052	0.025667	-0.00515	0

Πίνακας Δ' 18: Πίνακας Φάση II, @ 50mg/L, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία το MMT υπό παρουσία nTiO₂

Abs [Co-C] (mg/L)	Υδαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
3.066193	0.025667	0.08333	0.005621
-0.28099	0.025667	0.25	0
19.80686	0.025667	0.5	0.036313
4.352119	0.025667	0.75	0.007979
-10.6393	0.025667	1	0
-18.1374	0.025667	1.5	0
-11.703	0.025667	2	0
-12.294	0.025667	2.5	0
-21.5555	0.025667	3	0
-13.4854	0.025667	4	0

Πίνακας Δ' 19: Πίνακας Φάση II, @ 200mg/L, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία τα nTiO₂ υπό παρουσία MMT

Abs [Co-C] (mg/L)	Υδαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
43.57617	0.025667	0.08333	0.07989
45.22995	0.025667	0.25	0.082922
46.05935	0.025667	0.5	0.084442
45.48631	0.025667	0.75	0.083392
45.12941	0.025667	1	0.082737
44.15424	0.025667	1.5	0.080949
43.44548	0.025667	2	0.07965
44.13413	0.025667	2.5	0.080913
49.73887	0.025667	3	0.091188
44.96856	0.025667	4	0.082442

Πίνακας Δ' 20: Πίνακας Φάση II, @ 200mg/L, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία το MMT υπό παρουσία nTiO₂

Abs [Co-C] (mg/L)	Υδαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
8.736728	0.025667	0.08333	0.016017
4.013789	0.025667	0.25	0.007359
3.985423	0.025667	0.5	0.007307
-1.26701	0.025667	0.75	0
-4.66621	0.025667	1	0
-19.1612	0.025667	1.5	0
-26.4371	0.025667	2	0
-36.1761	0.025667	2.5	0
-53.3044	0.025667	3	0
-53.5786	0.025667	4	0

Πίνακας Δ' 21: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 1mM, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία τα nTiO₂ υπό παρουσία MMT

Abs [Co-C] (mg/L)	Υδαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
6.1074	0.025667	0.08333	0.011197
6.806107	0.025667	0.25	0.012478
5.74548	0.025667	0.5	0.010533
6.032	0.025667	0.75	0.011059
5.031693	0.025667	1	0.009225
5.79072	0.025667	1.5	0.010616
5.846013	0.025667	2	0.010718
6.594987	0.025667	2.5	0.012091
6.509533	0.025667	3	0.011934
8.952493	0.025667	4	0.016413

Πίνακας Δ' 22: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 1mM, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία το MMT υπό παρουσία nTiO₂

Abs [Co-C] (mg/L)	Νδιαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
11.77662	0.025667	0.08333	0.02159
10.33468	0.025667	0.25	0.018947
10.64671	0.025667	0.5	0.019519
4.670935	0.025667	0.75	0.008563
-0.46331	0.025667	1	0
-7.40353	0.025667	1.5	0
-10.1976	0.025667	2	0
-9.38915	0.025667	2.5	0
-20.2013	0.025667	3	0
-15.7951	0.025667	4	0

Πίνακας Δ' 23: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 25mM, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία τα nTiO₂ υπό παρουσία MMT

Abs [Co-C] (mg/L)	Νδιαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
12.28015	0.025667	0.08333	0.022514
10.20916	0.025667	0.25	0.018717
8.349293	0.025667	0.5	0.015307
10.20916	0.025667	0.75	0.018717
7.173053	0.025667	1	0.013151
9.188747	0.025667	1.5	0.016846
8.53528	0.025667	2	0.015648
9.510453	0.025667	2.5	0.017436
12.35555	0.025667	3	0.022652
14.79348	0.025667	4	0.027121

Πίνακας Δ' 24: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 25mM, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία το MMT υπό παρουσία nTiO₂

Abs [Co-C] (mg/L)	Νδιαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
23.10411	0.025667	0.08333	0.042358
18.34807	0.025667	0.25	0.033638
17.81385	0.025667	0.5	0.032659
14.40047	0.025667	0.75	0.026401
4.349453	0.025667	1	0.007974
2.340195	0.025667	1.5	0.00429
-2.80351	0.025667	2	0
-2.3922	0.025667	2.5	0
-6.94967	0.025667	3	0
-6.4249	0.025667	4	0

Πίνακας Δ' 25: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 50mM, Προσοροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία τα nTiO₂ υπό παρουσία MMT

Abs [Co-C] (mg/L)	Υδαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
16.12052	0.025667	0.08333	0.029554
17.1912	0.025667	0.25	0.031517
13.83339	0.025667	0.5	0.025361
13.01404	0.025667	0.75	0.023859
12.72752	0.025667	1	0.023334
12.06903	0.025667	1.5	0.022127
12.94367	0.025667	2	0.02373
13.18495	0.025667	2.5	0.024172
15.99485	0.025667	3	0.029324
13.61221	0.025667	4	0.024956

Πίνακας Δ' 26: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 50mM, Προσοροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία το MMT υπό παρουσία nTiO₂

Abs [Co-C] (mg/L)	Υδαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
25.033	0.025667	0.08333	0.045894
24.3853	0.025667	0.25	0.044706
26.5884	0.025667	0.5	0.048745
23.85108	0.025667	0.75	0.043727
20.70245	0.025667	1	0.037954
15.8755	0.025667	1.5	0.029105
19.22269	0.025667	2	0.035242
20.745	0.025667	2.5	0.038033
17.74766	0.025667	3	0.032537
20.55589	0.025667	4	0.037686

Πίνακας Δ' 27: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 100mM, Προσοροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία τα nTiO₂ υπό παρουσία MMT

Abs [Co-C] (mg/L)	Υδαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
8.53528	0.025667	0.08333	0.015648
9.13848	0.025667	0.25	0.016754
13.21008	0.025667	0.5	0.024218
18.27193	0.025667	0.75	0.033499
9.425	0.025667	1	0.017279
11.16423	0.025667	1.5	0.020468
13.06431	0.025667	2	0.023951
14.66279	0.025667	2.5	0.026882
15.95967	0.025667	3	0.029259
25.84209	0.025667	4	0.047377

Πίνακας Δ' 28: Πίνακας Φάση II, @ 100mg/L & Is @ 100mM, Προσροφητής Άμμος με προσροφημένη ουσία το MMT υπό παρουσία nTiO₂

Abs [Co-C] (mg/L)	Vδιαλυματος (L)	Time	C*
-	-	0	0
31.08914	0.025667	0.08333	0.056997
28.06343	0.025667	0.25	0.05145
40.18517	0.025667	0.5	0.073673
40.91796	0.025667	0.75	0.075016
29.01369	0.025667	1	0.053192
26.33783	0.025667	1.5	0.048286
28.30454	0.025667	2	0.051892
30.82911	0.025667	2.5	0.05652
21.32178	0.025667	3	0.03909
36.07682	0.025667	4	0.066141