

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



**ΜΕΛΕΤΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ  
ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΜΕ ΚΑΟΛΙΝΙΤΗ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
**ΔΗΜΗΤΡΑ ΦΑΣΟΥΛΕΤΟΥ**

ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εξεταστική επιτροπή:  
Χρυσικόπουλος Κωνσταντίνος (επιβλέπων)  
Καρατζάς Γεώργιος  
Τσάνης Ιωάννης

**ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2020 , ΧΑΝΙΑ**

"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".

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας του Περιβάλλοντος. Για την εκπόνηση της χρειάστηκε σημαντική προσπάθεια και πολλές ώρες στους εργαστηριακούς χώρους του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Στην ολοκλήρωση της ήταν απαραίτητη η βοήθεια ορισμένων προσώπων τα οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω, πιο συγκεκριμένα:

- ❖ Τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Κωνσταντίνο Χρυσικόπουλο, για την καθοδήγηση του, την επιμονή και τον χρόνο που αφιέρωσε σε μένα στο διάστημα πραγματοποίησης της διπλωματικής εργασίας
- ❖ Τους καθηγητές Καρατζά Γεώργιο και Τσάνη Ιωάννη που δέχτηκαν να είναι στη τριμελή επιτροπή.
- ❖ Την υποψήφια διδάκτορα Φουντούλη Θεοδοσία για την πολύτιμη εργαστηριακή και θεωρητική βοήθεια της.
- ❖ Την εργαστηριακή βοηθό κυρία Ροίκα Σαρικά για την καθοδήγηση και βοήθεια της στο εργαστήριο.
- ❖ Τον διδακτορικό Κατζουράκη Βασίλειο για την σημαντική βοήθειά του στη προσομοίωση των δεδομένων μου με το λογισμικό ColloidFit..
- ❖ Την οικογένεια μου για την στήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.
- ❖ Τους φίλους που με στηρίζουν.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή νανοσωματίδια καθώς έχει ευρεία εφαρμογή σε προϊόντα όπως καλλυντικά, αντηλιακά, χρώματα επικαλύψεις, φωτοκαταλύτες και περιβαλλοντικούς καταλύτες (**Mueller and Nowack, 2010**). Η συνεχώς αυξανόμενη χρήση του, καθιστά αναπόφευκτη την εισχώρηση του στο φυσικό περιβάλλον, και εν συνεχεία μεταφορά του στους υπόγειους σχηματισμούς. Τα σωματίδια αργίλου, ένας τύπος ανόργανων κolloειδών, είναι τα περισσότερα άφθονα κolloειδή σε φυσικά υδάτινα συστήματα. Δεδομένου ότι περιέχουν ετερογένεια επιφανειακού φορτίου, τα σωματίδια αργίλου βρέθηκαν να έχουν υψηλή δυνατότητα αλληλεπίδρασης με άλλα (βιο) κolloειδή και θα μπορούσε χρησιμεύουν ως φορείς των κolloειδών, επηρεάζοντας τις διανομές τους φυσικό περιβάλλον (**Schroth et al., 1997; Zhao et al., 1991; Vasiliadou et al., 2011; Syngouna et al., 2013**). Κρίνεται λοιπόν αξιόλογη η μελέτη της αλληλεπίδρασης του διοξειδίου του τιτανίου με το αργιλικό, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο και υπό ποιες συνθήκες είναι δυνατόν να επηρεαστεί η συμπεριφορά και προσρόφηση των νανοσωματιδίων του διοξειδίου του τιτανίου στο πορώδες μέσο. Για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  με τα κolloειδή καολινίτη (KGa-1b), αρχικά πραγματοποιήθηκαν στατικά και δυναμικά πειράματα διαλείποντος έργου. Στα δυναμικά πειράματα που χρησιμοποιήθηκε πορώδες μέσο και συγκεκριμένα χαλαζιακή άμμος. Αναλυτικότερα εκτελέστηκαν πειράματα διαλείποντος έργου με διαφορετικές συγκεντρώσεις (50, 100, 200mg/L) και διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος (1, 25, 50, 100mM) και υπολογίστηκαν τα αντίστοιχα κινητικά δεδομένα για κάθε πείραμα. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα ροής σε κορεσμένη στήλη με νερό και πληρωμένη με χαλαζιακή άμμο, με σκοπό να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  και του KGa-1b ξεχωριστά αλλά και τα χαρακτηριστικά της συμμεταφοράς αυτών. Με βάση τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων που εκτελέστηκαν προκύπτει το συμπέρασμα ότι η προσκόλληση των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου στον καολινίτη και στην άμμο περιγράφεται από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης ενώ παρατηρήθηκε μεγαλύτερη προσρόφηση των νανοσωματιδίων στο αργιλικό. Επιπλέον σύμφωνα με τα πειράματα μεταφοράς και συμμεταφοράς η παρουσία των νανοσωματιδίων μειώνει την ποσότητα του καολινίτη που κατακρατείται στη στήλη, ενώ η παρουσία του καολινίτη οδηγεί σε αύξηση της ποσότητας των νανοσωματιδίων που παραμένουν μέσα στη στήλη.

## ABSTRACT

Titanium dioxide is one of the most popular nanoparticles as it is widely used in products such as cosmetics, sunscreen, colour, coatings, photocatalysts and environmental catalyst **(Mueller and Nowack, 2010)**. The ever-increasing use makes it unavoidable to enter in the natural environment, and subsequently transport to underground formations. Clays a form of organic colloids are the most abundant colloids in natural aquatic systems. Since they contain surface charge heterogeneity, the clay particles have been found to have a high potential for interaction with other bio-colloids and could serve as colloidal carriers, affecting their distribution in the natural environment **(Schroth-et al., 1997; Zhao et al., 1991; Vasiliadou et al., 2011; Syngouna et al., 2013)**. It is therefore worthwhile to study the interaction of titanium dioxide with aluminate in order to determine whether and under what conditions the behavior and adsorption of titanium dioxide nanoparticles on the porous medium can be affected. To study the interaction of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with kaolinite colloids (KGa-1b), static and dynamic batch experiments were initially performed. In the dynamic experiments, quartz sand was used as porous medium. In detail, batch experiments with different concentrations (50, 100, 200 mg/L) and different ionic strength values (1, 25, 50,100 mM) were performed and the corresponding kinetic data were calculated for each experiment. Subsequently, flow experiments were performed on a saturated column of water, filled with quartz sand in order to determine the transport properties of the TiO<sub>2</sub> and KGa-1b separately and their contribution characteristics.

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<b>Πίνακας 5. 1:</b> Χημική σύσταση των δειγμάτων αργίλου της εργασίας των Chrysikopoulos and Syngouna (2012) (% κ.β., μη συμπεριλαμβανομένων των H <sub>2</sub> O).....	12
<b>Πίνακας 8. 1:</b> Πειραματικές συνθήκες πειραμάτων διαλείποντος έργου .....	29
<b>Πίνακας 8. 2:</b> μετρήσεις ζ δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου( $d_p$ ) των νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> για όλες τις πειραματικές συνθήκες.....	34
<b>Πίνακας 8. 3:</b> μετρήσεις ζ δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου ( $d_p$ ) των κολλοειδών KGa-1b για όλες τις πειραματικές συνθήκες. ....	34
<b>Πίνακας 8. 4:</b> μετρήσεις ζ δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου ( $d_p$ ) διαλύματος νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> με KGa-1b για όλες τις πειραματικές συνθήκες.....	35
<b>Πίνακας 8. 5:</b> μετρήσεις ζ δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου $d_p$ για τα πειράματα μεταφοράς.....	35
<b>Πίνακας 8. 6:</b> μετρήσεις ζ δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου $d_p$ για το πείραμα συμμεταφοράς.....	36
<b>Πίνακας 10. 1:</b> Απορροφήσεις του αιωρήματος KGa-1b στις διαφορετικές συγκεντρώσεις .....	40
<b>Πίνακας 10. 2:</b> Απορροφήσεις του αιωρήματος TiO <sub>2</sub> στις διαφορετικές συγκεντρώσεις .	41
<b>Πίνακας 10. 3:</b> Απορροφήσεις των νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> παρουσία αργλικού KGa-1b, στις διαφορετικές συγκεντρώσεις.....	42
<b>Πίνακας 10. 4:</b> Απορροφήσεις του αιωρήματος KGa-1b παρουσία νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> στις διαφορετικές συγκεντρώσεις.....	42
<b>Πίνακας 10. 5:</b> Προσαρμοσμένοι παράμετροι του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για προσρόφηση των νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> . ....	58
<b>Πίνακας 10. 6:</b> Προσαρμοσμένοι παράμετροι του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για προσρόφηση του KGa-1b. ....	59
<b>Πίνακας 10. 7:</b> Αποτελέσματα ανάκτησης μάζας $M_r$ (%) πειραμάτων μεταφοράς και συμμεταφοράς.....	62

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<b>Εικόνα 3. 1</b> Κρυσταλλικές δομές διοξειδίου του τιτανίου :ρουτίλιο, μπρουκίτης και ανάταση( <b>James et al., 2017</b> ). .....	4
<b>Εικόνα 5. 1</b> Απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του Καολινίτη (Credit: U.S. Geological Survey).....	10
<b>Εικόνα 5.2</b> Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) και περίθλασης ηλεκτρονίων ( <b>Chrysikopoulos and Syngouna, 2012</b> ). .....	11
<b>Εικόνα 5. 3</b> Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) ( <b>Chrysikopoulos and Syngouna, 2012</b> ).....	11
<b>Εικόνα 7. 1</b> Οι τρεις κατηγορίες προσρόφησης: (α) φυσική προσρόφηση όπου πολλές στρώσεις σχηματίζονται στην επιφάνεια του προσροφητή, (β) χημική προσρόφηση κατά την οποία σχηματίζεται μια στρώση ρύπων, και (γ) εναλλαγή ιόντων όπου διάφορα ιόντα εναλλάσσονται με άλλα του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου ( <b>Χρυσικόπουλος, 2013</b> ).....	17
<b>Εικόνα 8. 1</b> Φασματο-φωτόμετρο Shimadzu Visible Spectrophotometer UVmini-1240V .....	27
<b>Εικόνα 8. 2</b> Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας των πειραμάτων διαλείποντος έργου ( <b>Fountouli and Chrysikopoulos , 2016</b> ).....	31
<b>Εικόνα 8. 3</b> Απεικόνιση περιστρεφόμενου αναδευτήρα κατά τη διεξαγωγή πειράματος διαλείποντος έργου.....	32
<b>Εικόνα 8. 4</b> Απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας των πειραμάτων μεταφοράς και συµμεταφοράς ( <b>Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011</b> ).....	33
<b>Εικόνα 10. 1</b> Καμπύλη βαθμονόμησης για KGa-1b.....	41
<b>Εικόνα 10. 2</b> Καμπύλη βαθμονόμησης για TiO <sub>2</sub> .....	43
<b>Εικόνα 10. 3</b> Καμπύλη βαθμονόμησης για KGa-1b παρουσία νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> ....	43
<b>Εικόνα 10. 4</b> Καμπύλη βαθμονόμησης για TiO <sub>2</sub> παρουσία αργιλικού KGa-1b.....	44
<b>Εικόνα 10. 5</b> Η επίδραση τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων (50, 100, 200 mg/L) σε στατικά (a-c) και δυναμικά πειράματα (d-f) για αιώρημα KGa-1b.....	45
<b>Εικόνα 10. 6</b> Η επίδραση της ιοντικής ισχύος(1, 25, 50 ,100mM) σε στατικά(a-d) και δυναμικά(e-g) πειράματα για αιώρημα KGa-1b.....	47
<b>Εικόνα 10. 7</b> Η επίδραση τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων (50, 100, 200 mg/L) σε στατικά (a-c) και δυναμικά πειράματα (d-f) νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> .....	49
<b>Εικόνα 10. 8</b> Η επίδραση της ιοντικής ισχύς (1, 25, 50, 100 mM) σε στατικά (a-d) και δυναμικά πειράματα (e-g) νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> .....	51
<b>Εικόνα 10.9. 1</b> Η επίδραση τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων (50, 100, 200mg/L) στη κινητική της προσκόλλησης των νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> στο KGa-1b.Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα και οι καμπύλες τις προσαρμοσμένες προσομοιώσεις του μοντέλου.....	53

<b>Εικόνα 10.9. 2</b> Η επίδραση της ιοντικής ισχύς (1, 25, 50, 100mM) στη κινητική της προσκόλλησης των νανοσωματιδίων $TiO_2$ στο KGa-1b. Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα και οι καμπύλες τις προσαρμοσμένες προσομοιώσεις του μοντέλου.....	54
<b>Εικόνα 10.10. 1</b> Η επίδραση τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων (50mg/l, 100mg/l, 200mg/l) στη κινητική της προσκόλλησης των νανοσωματιδίων $TiO_2$ στο KGa-1b. Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα και οι καμπύλες τις προσαρμοσμένες προσομοιώσεις του μοντέλου. ....	56
<b>Εικόνα 10.10. 2</b> Η επίδραση της ιοντικής ισχύς (1mM,25mM,50mM,100mM) στη κινητική της προσκόλλησης των νανοσωματιδίων $TiO_2$ στο KGa-1b. Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα και οι καμπύλες τις προσαρμοσμένες προσομοιώσεις του μοντέλου. ....	57
<b>Εικόνα 10.1 1</b> Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (a) της μεταφοράς των κolloειδών του KGa-1b και (b) της συμμεταφοράς των κolloειδών του KGa-1b με νανοσωματίδια $TiO_2$ σε πληρωμένη στήλη με άμμο. ....	60
<b>Εικόνα 10.1 2</b> Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) (a) της μεταφοράς των νανοσωματιδίων $TiO_2$ και (b) της συμμεταφοράς των νανοσωματιδίων $TiO_2$ και των κolloειδών του KGa-1b σε πληρωμένη στήλη με άμμο. ....	61
<b>Εικόνα 12. 1</b> Απεικόνιση προγράμματος ColloidFit για την προσομοίωση των προσομοίωση των πειραματικών μετρήσεων για νανοσωματίδια $TiO_2$ onto Sand at C=100 mg/L and Is=25mM).....	78
<b>Εικόνα 12. 2</b> Απεικόνιση της κινητική προσκόλλησης του KGa-1b στην άμμο για (a) C=100mg/L ,(b) C=100 mg/L και Is=50mM και (c) C=100 mg/L και Is=100 mM. Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα και οι καμπύλες τις προσαρμοσμένες προσομοιώσεις του μοντέλου.....	79



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iv
ABSTRACT.....	v
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	vi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	vii
<b>1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>1</b>
<b>2.ΤΕΧΝΗΤΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....</b>	<b>2</b>
<b>3.ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ.....</b>	<b>3</b>
3.1 Γενικά.....	3
3.2 Εφαρμογές.....	3
3.4 Συσσωμάτωση.....	4
3.5 Τοξικότητα.....	5
<b>4.ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΡΓΙΛΙΚΑ.....</b>	<b>7</b>
4.1 Γενικά.....	7
4.2. Χαρακτηριστικά Αργιλικών.....	7
4.3 Τα Αργιλικά ως Προσροφητικά Υλικά.....	7
<b>5.ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ.....</b>	<b>9</b>
5.1 Γενικά.....	9
5.2 Σχηματισμός.....	9
5.3 Εφαρμογές.....	9
5.4 Χημική Δομή.....	10
5.5 Χημική Σύσταση.....	12
<b>6.ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ.....</b>	<b>13</b>
6.1 Θεωρία DLVO.....	13
6.2 Παράγοντες μεταβολής σταθερότητας κολλοειδών.....	14
<b>7. ΡΟΦΗΣΗ.....</b>	<b>15</b>
7.1 Μηχανισμοί Προσρόφησης.....	15
7.1.1 Φυσική προσρόφηση.....	15
7.1.2 Χημική προσρόφηση.....	16
7.1.3 Εναλλαγή ιόντων.....	16

7.2 Παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση .....	17
7.3 Σημασία της διεργασίας της προσρόφησης .....	20
7.4.1 Γενικά .....	20
7.4.2 Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης .....	20
7.4.3 Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης .....	21
<b>8. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>23</b>
8.1 Υλικά και Μέθοδοι .....	23
8.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός .....	26
8.3 Δημιουργία Καμπύλης Βαθμονόμησης .....	28
8.4 Πειράματα Διαλείποντος Έργου .....	28
8.4.1 Πειράματα διαλείποντος έργου για τον καολινίτη (KGa-1b): .....	29
8.4.2 Πειράματα διαλείποντος έργου των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (TiO <sub>2</sub> ): ....	30
8.4.3 Πειράματα διαλείποντος έργου για το διοξείδιο του τιτανίου (TiO <sub>2</sub> ) μαζί με καολινίτη (KGa-1b): .....	30
8.5 Πρόσθετα Πειράματα Διαλείποντος Έργου.....	31
8.6 Πειράματα Στήλης .....	32
8.7 Μετρήσεις ζ δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου.....	33
<b>9. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....</b>	<b>37</b>
9.1 Πειράματα Διαλείποντος Έργου .....	37
9.2 Αξιοποίηση μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για τα κινητικά πειράματα. ....	38
<b>10. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>	<b>40</b>
10.1 Καμπύλη Βαθμονόμησης .....	40
10.2 Αποτελέσματα Πειραμάτων Διαλείποντος Έργου.....	44
10.2.1 Πειράματα Καολινίτη – Καμπύλες Μεταβολής Συγκέντρωσης .....	44
10.2.2 Πειράματα Τιτανίας-Καμπύλες Μεταβολής Συγκέντρωσης .....	48
10.2.3 Πειράματα Νανοσωματιδίων TiO <sub>2</sub> παρουσία KGa-1b– Καμπύλες Προσρόφησης TiO <sub>2</sub> σε άμμο και καολινίτη. ....	52
10.3 Πειράματα Μεταφοράς και Συμμεταφοράς .....	59
<b>11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ .....</b>	<b>63</b>
<b>12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>65</b>
<b>ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ .....</b>	<b>77</b>
<b>13. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....</b>	<b>78</b>





## 1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το ευρύ φάσμα εφαρμογών της νανοτεχνολογίας, συμβάλει στη συνεχώς αυξανόμενη χρήση και παραγωγή των τεχνητών νανοσωματιδίων. Το διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή νανουκικά και έχει χρησιμοποιηθεί σε πλήθος βιομηχανικών και καταναλωτικών προϊόντων. Η εκτεταμένη χρήση του αυξάνει τις πιθανότητες διαφυγής του στο περιβάλλον και δημιουργεί ανησυχίες σχετικά με τις αρνητικές επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσει σε φυσικά οικοσυστήματα και στην ανθρώπινη υγεία. Αρκετές έρευνες έχουν διεξαχθεί με στόχο την κατανόηση της συμπεριφοράς των νανοσωματιδίων στο υδάτινο περιβάλλον (**Ming Chen et al., 2018; Sygouna and Chrysikopoulos, 2015**). Η κατάληξη του διοξειδίου του τιτανίου στο υπέδαφος καθιστά πιθανή την αλληλεπίδραση του με διάφορα αργιλικά ορυκτά τα οποία συναντώνται σε αφθονία στο υπέδαφος. Έτσι στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  με το κolloειδές καολινίτη, με στόχο τη κατανόηση της συμπεριφοράς του νανο-υλικού στο φυσικό περιβάλλον με και χωρίς την παρουσία του αργιλικού.

## 2.ΤΕΧΝΗΤΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Τα τεχνητά νανοσωματίδια αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία υλικών στην οποία περιλαμβάνονται σωματιδιακές ουσίες με διάσταση μικρότερη από 100 nm τουλάχιστον (Laurent et al., 2010). Η παραγωγή καθώς και οι εφαρμογές των τεχνητών νανοσωματιδίων (engineered nanomaterials, ENMs) έχουν αυξηθεί κατά πολύ τις τελευταίες δεκαετίες (Keller et al., 2013).

Εξαιτίας των μοναδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους βρίσκουν εφαρμογή σχεδόν σε κάθε τομέα της ζωής όπως η ιατρική, η επιστήμη των υλικών, η βιομηχανία τροφίμων (Tuhl et al., 2013), η ενεργητική, η φαρμακοβιομηχανία, τα καλλυντικά, οι αισθητήρες και τα ηλεκτρονικά (Khan et al., 2017). Άλλες χρήσεις των νανοσωματιδίων εντοπίζονται στη γεωργία (Gruère, 2012), στην αεροναυπηγική (Baur and Silverman, 2007), στην αυτοκινητοβιομηχανία (Coelho et al., 2012), στην κατάλυση (Zhou et al., 2011) και στον κατασκευαστικό τομέα (Lee et al., 2010). Μπορούν επιπλέον να αξιοποιηθούν και για την επίλυση προβλημάτων αποκατάστασης του εδάφους (Tuhl et al., 2013), για την απελευθέρωση φαρμάκων (Lee et al., 2011), για χημική και βιολογική ανίχνευση (Barrak et al., 2016), αίσθηση αερίου (Mansha et al., 2016; Rawal and Kaur, 2013, Ullah et al., 2017) και άλλες σχετικές εφαρμογές (Shaan et al., 2016).

Καθώς έχει υποστηριχθεί ότι η εφαρμογή των νανοσωματιδίων στο έδαφος δημιουργεί κινδύνους για το έδαφος αλλά και την ανθρώπινη υγεία, προκαλούνται ανησυχίες σχετικά με τις συνέπειες της ευρείας χρήσης νανοσωματιδίων (Bandala et al., 2019). Η εκτεταμένη χρήση νανοτεχνολογιών σε καταναλωτικά προϊόντα και η απόπλυση των ENMs (engineered nanomaterials) στα οικιακά απόβλητα θέτει τον άνθρωπο και την οικολογία σε κίνδυνο μέσω άμεσης ή έμμεσης έκθεσης. Το έδαφος είναι ο μεγαλύτερος περιβαλλοντικός "νεροχύτης" για τη διάθεση ENM μετά την υγειονομική ταφή, που αντιπροσωπεύει 80,400 μετρικούς τόνους ετησίως το 2010 (Kessler et al., 2015). Καθιστάτε λοιπόν αναπόφευκτη η απελευθέρωση τους στο φυσικό περιβάλλον (Gottschalk et al., 2009; Lin et al., 2010; Mueller and Nowack, 2008). Επομένως είναι επιτακτική η κατανόηση της τύχης και μεταφοράς του νανοσωματιδίων  $TiO_2$  σε φυσικά συστήματα, ιδιαίτερα στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, εξαιτίας του δυνητικού κινδύνου για το φυσικό οικοσύστημα και την ανθρώπινη υγεία (Baun et al., 2009; Scown et al., 2010; Wiesner et al., 2006).

Σύμφωνα με τις επιστημονικές μελέτες, η μεταφορά των μηχανικών νανοσωματιδίων, επηρεάζεται από τον τύπο και το μέγεθος υλικών που αποτελεί το πορώδες μέσο, την ταχύτητα ροής, τις βαρυτικές δυνάμεις, τη θερμοκρασία, την παρουσία χουμικού οξέος, βιοφίλμ, φυσική οργανική ύλη και από την παρουσία λεπτών ορυκτών σωματιδίων καθώς και από την υδατική χημεία (Jiang et al., 2013; Lanphere et al., 2013; 2014; Xiao and Wiesner, 2013; Chrysikopoulos and Syngouna, 2014; Kim and Lee, 2014; Lv et al., 2014; Bayat et al., 2015; Cai et al., 2015; Sun et al., 2015).

Τέλος όσον αναφορά τις περιβαλλοντικές συμπεριφορές των απελευθερωμένων τεχνητών νανοσωματιδίων που περιλαμβάνουν διασπορά, συσσωμάτωση, μεταφορά, καθίζηση και φωτοκαταλυτική οξειδοαναγωγική αντίδραση, εξαρτώνται από τις ιδιότητες του συγκεκριμένου είδους νανοσωματιδίου αλλά και από την πολυπλοκότητα των συστημάτων λήψης (Gottschalk and Nowack, 2011; Farner Budarz et al., 2017).

#### 3.1 Γενικά

Το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ) είναι ένα από τα πιο δημοφιλή εμπορικά διαθέσιμα υλικά νανομεγέθους και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε βιομηχανικά και καταναλωτικά προϊόντα. Η εμπορική του παραγωγή ξεκίνησε στις αρχές του 20ου αιώνα, ενώ εκτιμάται ότι η παγκόσμια ποσότητα παραγωγής του ανέρχεται περίπου σε 3000 τόνους/έτος (**Piccinno et al., 2012**). Συγκαταλέγεται μεταξύ των δέκα κορυφαίων κατασκευασμένων μηχανικών νανοϋλικών (ENM) ανά μάζα και συμπεριλήφθηκε στον κατάλογο των ENM προτεραιότητας για άμεσες δοκιμές από τον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ).

#### 3.2 Εφαρμογές

Πολλές εφαρμογές των τεχνητών νανοςωματιδίων  $\text{TiO}_2$  εξαρτώνται από το μέγεθος του σωματιδίου, και τις ιδιότητες που εξαρτώνται από τη δομή, όπως: υψηλή επιφάνεια, καθαρή κρυσταλλική μορφή, σταθερότητα, αντιδιαβρωτική και φωτοκαταλυτική δράση (**Chen and Selloni, 2014**).

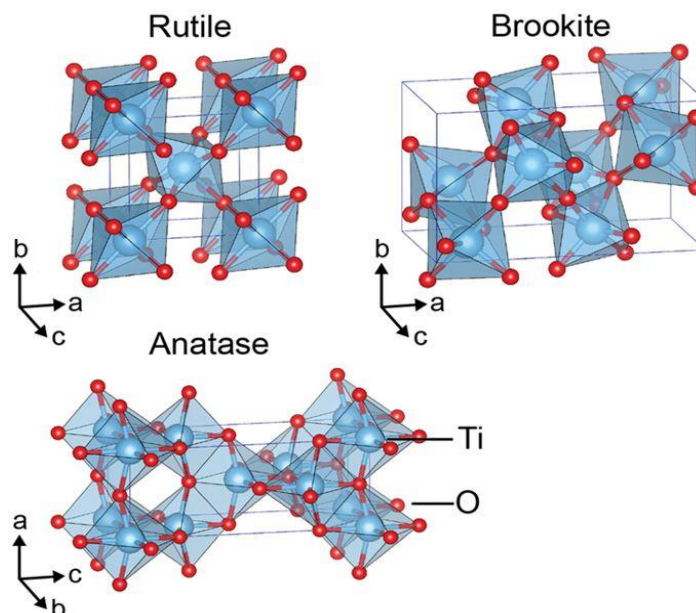
Το διοξείδιο του τιτανίου έχει λευκό χρώμα και χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία (λευκή σκόνη) σε όλα τα είδη βαφών, σε μελάνια εκτύπωσης, συνθετικές ίνες, καουτσούκ, συμπυκνωτές, χρώματα ζωγραφικής, κεραμικά, καλλυντικά, σε ηλεκτρονικές και ηλεκτροχρωμικές διατάξεις και στη βιομηχανία τρόφιμων. Επιπλέον χρησιμοποιείται ως αισθητήρας αερίων, ως αντιδιαβρωτικό αλλά και σε οργανικά φωτοβολταϊκά ως λεπτό φιλμ (**Τρυπαναγνωστοπούλου, 2010**).

Η ευρεία χρήση του αποδίδεται στο γεγονός ότι αποτελεί υλικό μεγάλης διαθεσιμότητας, βιοσυμβατότητας, έχει χαμηλό κόστος, είναι μη τοξικό, έχει υψηλή χημική σταθερότητα και είναι αποδοτικό στην επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας (**Τρυπαναγνωστοπούλου, 2010; Gnanasekar et al., 2002**).

#### 3.3 Χημική δομή

Από χημικής πλευράς το διοξείδιο του τιτανίου ανήκει στην οικογένεια των οξειδωτικών μετάλλων μεταπτώσεως. Η τυπική εκατοστιαία χημική σύσταση του διοξειδίου του τιτανίου είναι 59.93% τιτάνιο και 40.55% οξυγόνο (**Carp et al., 2004**). Είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό το οποίο βρίσκεται στην φύση έχοντας τρεις ευρέως γνωστές κρυσταλλικές δομές (**Blvd et al., 2002**), οι οποίες είναι: α) ανάταση (anatase): είναι περισσότερο σταθερή σε χαμηλές θερμοκρασίες, β) ρουτίλιο (rutile): είναι σταθερό σε πιο υψηλές θερμοκρασίες για αυτό το λόγο μερικές φορές βρίσκεται σε πυριγενείς βράχους και γ) μπρουκίτης (brookite): υπάρχει μόνο σε ορυκτά (**Yoshihiko Ohama et al., 2011**). Η ανάταση και το ρουτίλιο αποτελούν τις δύο σημαντικές δομές του  $\text{TiO}_2$  που βρίσκουν εφαρμογή στα περισσότερα εμπορικά προϊόντα (**Hanaor and Sorrell, 2011**). Στις δομές τους, το βασικό δομικό στοιχείο αποτελείται από ένα άτομο τιτανίου, το οποίο περιβάλλεται από έξι άτομα οξυγόνου, σε μια διεστραμμένη οκταεδρική διαμόρφωση. Και στις τρεις δομές του  $\text{TiO}_2$ , το στοιβαγμα

των οκταέδρων συντελεί σε τρίπτυχα συντεταγμένα άτομα οξυγόνου. Η θεμελιώδης δομική μονάδα σε αυτούς τους τρεις κρυστάλους του διοξειδίου του τιτανίου συγκροτείται από μονάδες οκταέδρων εξοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_6$ ) και έχει διαφορετικούς τρόπους διαμόρφωσης όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.1.



**Εικόνα 3. 1** Κρυσταλλικές δομές διοξειδίου του τιτανίου :ρουτίλιο, μπρουκίτης και ανάταση(**James et al., 2017**).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε η ανάταση, η οποία έχει τετραγωνική δομή και το οκτάεδρο είναι αρκετά διαστρεβλωμένο όπως απεικονίζεται στο Εικόνα3.1. Στην ανάταση δημιουργείται η τρισδιάστατη δομή από την αμοιβαία ένωση δύο ακμών των οκταέδρων εξοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_6$ ). Αυτό σημαίνει πως τα οκτάεδρα στην ανάταση μοιράζονται τέσσερις ακμές και είναι διατεταγμένα σε ζιγκ-ζαγκ αλυσίδες (**Yoshihiko Ohama, 2011; Blvd, 2002**)

### 3.4 Συσσωμάτωση

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  είναι ότι τείνουν να συσσωματώνονται (οι όροι του αθροίσματος και του συσσωματώματα χρησιμοποιούνται ευρέως και συχνά ανταλλάσσονται) σε ένα τρόπο που επηρεάζει δραστικά την αντιδραστικότητα, τη συμπεριφορά, την τύχη και τον κίνδυνο εμπλοκής τους σε φυσικά και μηχανικά περιβάλλοντα (**Sharma, 2009; Hotze et al., 2010**).

Υπάρχουν δύο τύποι συνόλων που μειώνουν τη σταθερότητα των NPs στο περιβάλλον η ομαδοσυσσωμάτωση και η ετερο-συσσωμάτωση. Το σύνολο που περιέχει σωματίδια πανομοιότυπων χαρακτηριστικών ονομάζονται ομοιοποικοδομήσιμο. Η ετερο-συσσωμάτωση μπορεί να είναι δυνατή με την προσθήκη σωματιδίων με διαφορετικά φυσικά ή χημικά χαρακτηριστικά (**Peijnenburg et al., 2015; Bansal et al., 2017**). Ο διαχωρισμός μπορεί επίσης να προχωρήσει τη διάσπαση των συσσωματωμάτων  $\text{TiO}_2$  (**Bennett et al., 2012**). Η τύχη, η δυνατότητα εφαρμογής και η επίδραση των τεχνητών νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  εξαρτώνται από τη στρατηγική που θα χρησιμοποιηθεί για τη



σταθεροποίηση τους κατά της συσσωμάτωσης. Γι' αυτό κρίνεται απαραίτητο να μελετηθούν οι παράγοντες που δύνανται να επηρεάσουν την σταθεροποίηση τους. Όσον αναφορά τα υδατικά διαλύματα έχει διαπιστωθεί ότι η σταθερότητα των NPs  $\text{TiO}_2$  επηρεάζεται σημαντικά από το pH του διαλύματος, το επιφανειακό φορτίο, τα ανόργανα άλατα και την οργανική ύλη (Keller et al., 2015; Burneli et al., 2013; Romanello et al., 2013; Xiang et al., 2013). Επίσης, η αρχική συγκέντρωση τους παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη συσσωματωμάτων, ειδικά για συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 0,1 και 10 mg/L (Keller et al., 2015).

### 3.5 Τοξικότητα

Οι πιθανές αρνητικές συνέπειες για τους ζώντες οργανισμούς τέθηκε εξέχουσας σημασία περισσότερο κατά τις τελευταίες δεκαετίες, μετά την έλευση και την εφαρμογή των μηχανικών νάνο-υλικών (ENM) στη δεκαετία του 1980 (R. Kessler et al. 2011). Οι συνεχώς αυξανόμενες εφαρμογές των νανοσωματιδίων θα οδηγήσουν αναπόφευκτα στην απελευθέρωση των  $\text{TiO}_2$  στο φυσικό περιβάλλον (Gottschalk et al., 2009; Lin et al., 2010; Mueller and Nowack, 2008). Με την απελευθέρωση τους σε φυσικά και μηχανικά περιβάλλοντα τα νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  υποβάλλονται συνήθως σε διασπορά, μεταφορά, συσσωμάτωση και καθίζηση. Για τον λόγο αυτό, αποτελεί ζωτική σημασία η διερεύνηση του τρόπου με τον οποίο συμπεριφέρονται, με σκοπό την καλύτερη πρόβλεψη και κατανόηση της αντιδραστικότητας των σωματιδίων, την κινητικότητα, την τύχη και την πιθανή τοξικότητα αυτών (Li et al., 2016; Choi et al., 2017; Gao and Lowry, 2018). Η σημασία του χαρακτηρισμού της συμπεριφοράς των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου, έχει τονιστεί και από πολλούς ερευνητές (Schaumann et al., 2015a). Καθώς με την ευρεία χρήση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  προκύπτουν ανησυχίες σχετικά με τις πιθανές και τις επακόλουθες επιδράσεις τους στο περιβάλλον αλλά και στην ανθρώπινη υγεία (Shi et al., 2013).

Όσον αναφορά το τοξικό δυναμικό τους έχει αποδειχθεί ότι ποικίλει όχι μόνο με το μέγεθος των σωματιδίων, αλλά επίσης με την κρυσταλλική δομή (Jana Petković et al., 2010). Τα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα μπορούν να εκφορτώσουν νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  στα εκβολικά ποτάμια ή στα θαλάσσια περιβάλλοντα. Τα νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  ακόμη ενσωματώνονται σε καταναλωτικά προϊόντα (π.χ. αντηλιακά) και είναι πιθανό να εισέλθουν στην ακτή του νερού. Όμως το θαλασσινό νερό, ως σύνθετο πλέγμα, ωθεί την αστάθεια του ENM, π.χ.  $\text{TiO}_2$  NPs και συμβάλλει στην ταχεία συσσωμάτωση/καθίζηση των σωματιδίων (Corsi et al., 2014; Sanchez-Quiles and Tovar-Sanchez, 2015; Minetto et al., 2017). Η επακόλουθη διείσδυση τους στο επεξεργασμένο πόσιμο νερό είναι μια πιθανή οδό έκθεσης και απειλή για την ανθρώπινη υγεία (Abbott Chalew et al., 2013). Έπειτα από έρευνα διαπιστώθηκε ότι η φωτοκαταλυτική φύση (Etacheri et al., 2015) και η μη βιοαποικοδομήσιμη ιδιότητα των νανοσωματιδίων συνιστούν απειλή για τους θαλάσσιους οργανισμούς μέσω της βιοδιαθεσιμότητας (Ge et al., 2013). Η μακροχρόνια έκθεση των υδρόβιων οργανισμών σε  $\text{TiO}_2$  μπορεί να μεταβάλει την αναπτυσσόμενη κατάσταση αυτών των οργανισμών, τόσο σε ατομικό όσο και σε πληθυσμιακό επίπεδο, που θέτουν σε κίνδυνο τα υδάτινα οικοσυστήματα. Τοξικότητα του  $\text{TiO}_2$  ENMs αναφέρεται για υδρόβιους οργανισμούς, όπως *Daphnia magna*, κλαδοκεραιωτά, φύκια, τροχόζωα, και τα φυτά (Metzler et al., 2011; Wiench et al., 2009). Επιπλέον έχει διαπιστωθεί ότι τα

νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  είναι γονιδιοτοξικά και ότι μπορούν να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις σε διαφορετικά επίπεδα: κυτταρικά, υποκυτταρικά και βιομοριακά (**Bhabra et al., 2009; Gong et al., 2015**). Βέβαια είναι απαραίτητο να αναφέρουμε ότι τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου σε ορισμένες περιπτώσεις δεν εκδηλώνουν τοξική συμπεριφορά. Όπως στην περίπτωση όπου αποδείχτηκε ότι τα νανο-μεγέθους  $\text{TiO}_2$  μπορεί να επιφέρουν θετική επίδραση στην ανάπτυξη του σπανακιού όταν χορηγούνται στη δράση πολλών ενζύμων και να προάγουν την προσρόφηση των νιτρικών αλάτων, την επιτάχυνση του μετασχηματισμού του ανόργανου σε οργανικό άζωτο. Αλλά σε υψηλότερη συγκέντρωση  $\text{TiO}_2$ , η βλάστηση των σπόρων, η ανάπτυξη των φυτών και οι φυσιολογικές δραστηριότητες που σχετίζονται με αυτό μπορεί να επηρεαστούν αρνητικά (**Zheng et al., 2005; Gao et al., 2008**).

## 4.ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΡΓΙΛΙΚΑ

### 4.1 Γενικά

Τα αργιλικά ορυκτά είναι φυσικά κρυσταλλικά γήινα υλικά με μέγεθος λεπτού κόκκου (μικρότερο από 2 μm μεγέθους σωματιδίων )συντιθέμενα χημικά από ένυδρα πυριτικά αργιλίου , με μαγνήσιο, σίδηρο, ασβέστιο, κάλιο ή νάτριο παρόντα ως βασικά συστατικά, οργανωμένα σε διαφορετικές μορφές ως υπερκείμενα εναλλασσόμενα στρώματα **(Auerbach et al., 2004)**.Μπορούν να αποτελούνται από μείγματα λεπτών κόκκων αργιλικών ορυκτών και αργιλικού μεγέθους κρυστάλλων από άλλα ορυκτά όπως ο χαλαζίας, τα ανθρακικά και μεταλλικά οξειδία **(Pinnavaia et al., 1983)**. Εκτός από τα ορυκτά αργίλου, οι άργιλοι μπορεί επίσης να περιέχουν οργανικές ενώσεις, διαλυτά άλατα, χαλαζιακά σωματίδια, πυρίτη , ασβεστίτη, άλλα μη αργιλικά ορυκτά και άμορφα συστατικά **(Auerbach et al., 2004)**.

Οι άργιλοι διαχωρίζονται σε κατηγορίες ή ομάδες όπως σμεκτίτες (montmorillonite, saponite),μίκα (illite),καολινίτης, βερμικουλίτης, σερπεντίνη, πυροφυλλίτης (talc)και σεπτιό λιθος κλπ. Σύμφωνα με τον Grim (1962), σημαντικές ομάδες ορυκτών αργίλου αποτελούν ο καολινίτης, ο μοντμοριλλονίτης και ο illite. Σχεδόν όλες οι άργιλοι αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μέλη αυτών των τριών ομάδων **(Grim et al., 1962)**.

### 4.2. Χαρακτηριστικά Αργιλικών

Οι άργιλοι και τα αργιλικά ορυκτά έχουν μικρό μέγεθος σωματιδίων και πολύπλοκη πορώδη δομή με υψηλή ειδική επιφάνεια, η οποία επιτρέπει ισχυρές φυσικές και χημικές αλληλεπιδράσεις με διαλυμένα είδη.Οι αλληλεπιδράσεις αυτές οφείλονται στην ηλεκτροστατική απώθηση, κρυσταλλικότητα και προσρόφηση ή σε ειδικές αντιδράσεις ανταλλαγής κατιόντων **(Grim et al., 1962)**.

Εξαιτίας των ιδιοτήτων αυτών τα ορυκτά αργίλου έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον για τη βιομηχανία, καθώς είναι υλικά σε αφθονία και οικονομικά βιώσιμα(Auerbach et al.,2004). Επιπλέον η δομή, η κρυσταλλική χημεία , η ορυκτολογία και η επιφανειακή χημεία τους είναι υπεύθυνες για τον σημαντικό ρόλο των αργιλικών στο φυσικό περιβάλλον και τις χρήσιμες περιβαλλοντικές εφαρμογές τους **(Auerbach et al., 2004)**.

### 4.3 Τα Αργιλικά ως Προσοφητικά Υλικά

Τα αργιλικά είναι γνωστά μεταξύ των καλύτερων προσροφητικών ουσιών διότι διακρίνονται από μεγάλη ειδική επιφάνεια, χημική και μηχανική σταθερότητα, στρωματική δομή, εξαιρετικές ιδιότητες προσρόφησης και υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων **(Gupta and Bhattacharyya, 2008)**. Επιπλέον η χρήση αργίλου ως προσροφητικό μέσο έχει πλεονεκτήματα σε σχέση με πολλά άλλα προσφερόμενα στο εμπόριο προσροφητικά από την άποψη του χαμηλού κόστους, της άφθονης διαθεσιμότητας και της μη τοξικής φύσης του **(Crini et al., 2010)**.

Η βασικότερη ιδιότητα που τα καθιστά εξαιρετική επιλογή ως προσροφητικά υλικά είναι η

ικανότητα ανταλλαγής ιόντων. Τα σωματίδια του αργίλου μπορούν να προσροφούν και να συγκρατήσουν τα περιβάλλοντα ιοντικά είδη από υδατικά ή μη υδατικά περιβάλλοντα. Εκτός από την προσρόφηση εξωτερικής επιφάνειας, η ενδομυελική περιοχή μπορεί επίσης να προσφέρει θέσεις προσρόφησης ανάλογα με τον τύπο των ορυκτών αργίλου (διόγκωση ή μη πρήξιμο). Τα δομικά στρώματα πυριτικού και αργιλικού άλατος παραμένουν αμετάβλητα από τις διεργασίες ανταλλαγής ιόντων **(Abdelrahman et al., 2019)**. Καθώς οι άργιλοι περιέχουν ανταλλάξιμα κατίοντα και ανιόντα που κρατούνται στην επιφάνεια η προσοχή των επιστημόνων παγκοσμίως έχει επικεντρωθεί στη χρήση φυσικών ή τροποποιημένων υλικών αργίλου ως προσροφητικά για την επεξεργασία νερού **(Srinivasan et al., 2011)**.

Έτσι τα αργιλικά ορυκτά συμβάλουν σημαντικά στη προστασία του περιβάλλοντος δρώντας ως φυσικός οδοκαθαριστής των ρύπων, μέσω ανταλλαγής ιόντων ή μέσω προσρόφησης.

## 5. ΚΑΟΛΙΝΙΤΗΣ

### 5.1 Γενικά

Ο καολινίτης είναι το πιο συνηθισμένο μεταλλικό άργιλο και χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία. Αποτελεί το πιο άφθονο μέλος της ομάδας καολίνης και ένα από τα πιο άφθονα ορυκτά αργίλου στη Γη (**Prasad et al., 1991**). Κατά κύριο λόγο έχει λευκό χρώμα ενώ οι έγχρωμες παραλλαγές του πηλού καολινίτη συνήθως περιέχουν ακαθαρσίες ή μεγάλες ποσότητες άλλων ορυκτών όπως ο μοντμοριλλονίτης ή τα οξειδία του σιδήρου (**Abdelrahman et al., 2019**). Επιπλέον έχει μαλακή σύσταση, λεπτόκοκκη υφή και χαρακτηρίζεται από εύκολη διασπορά, χημική αδράνεια και χαμηλό κόστος παραγωγής (**Prasad et al., 1991**).

### 5.2 Σχηματισμός

Ο σχηματισμός καολινίτη συμβαίνει μέσω υδροθερμικής τροποποίησης ή καιρικών συνθηκών των όξινων πυριγενών πετρωμάτων που περιέχουν πλούσια σε αργίλιο πυριτικά άλατα όπως οι άστριοι και μούσκοβιτ. Το ορυκτό μπορεί επίσης να είναι παρόν σε γρανίτη και gneisses. Τα πλούσια σε καολινίτη πετρώματα χαρακτηρίζονται γενικά ως καολινίτης (**Mukherjee et al., 2013**).

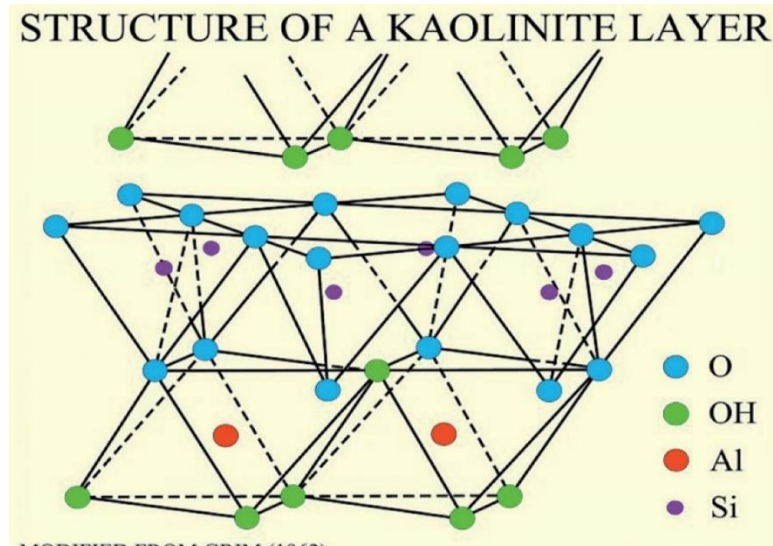
### 5.3 Εφαρμογές

Ο καολινίτης χρησιμοποιείται κυρίως σε κεραμικές και χάρτινες διαδικασίες κατασκευής. Τα λεπτά λευκά σωματίδια του παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα προσρόφησης για το νερό και διατηρούν έντονα το χρωματισμένο λούστρο, καθιστώντας το ιδιαίτερα κατάλληλο για εφαρμογή σε κεραμικά και πορσελάνες. Χρησιμοποιείται επίσης ως υλικό πλήρωσης και επίστρωσης για την παραγωγή χαρτιού υψηλής ποιότητας με λεία λευκή επιφάνεια και αυξημένη αντοχή (**Mukherjee et al., 2013**). Η προσθήκη καολινίτη 20% στο τσιμέντο Portland μειώνει τον σχηματισμό μικρο-καταγμάτων. Το μεταλλικό άργιλο χρησιμοποιείται επίσης στην κατασκευή πυρίμαχων τούβλων πυριτίου και ως πρόσθετο στις οδοντόκρεμες. Βρίσκει εφαρμογή στη τσιμεντοβιομηχανία και στη βιομηχανία ελαστικών και πλαστικών PVC (**Gupta, 2011**).

Εκτός από τις βιομηχανικές εφαρμογές, ο καολινίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περιβαλλοντική αποκατάσταση και επεξεργασία λυμάτων παράλληλα με άλλα ορυκτά αργίλου. Οι καολινίτικες άργιλοι βοηθούν στην αποικοδόμηση υδρογονανθράκων ενώ επεξεργάζονται γαλακτώματα νερού πετρελαίου-θαλάσσιου λόγω της παρουσίας του φύλλου πυριτικού άλατος. Επιπλέον, τα σπασμένα άκρα της κρυσταλλικής δομής μπορούν να απελευθερώσουν πρωτόνια σε όξινο περιβάλλον και να οδηγήσουν σε προσρόφηση ιόντων βαρέων μετάλλων από τα λύματα όπως το κάδμιο (II), ο ψευδάργυρος (II) και ο μόλυβδος (**Shaikh et al., 2017**). Ο καολινίτης έχει υπάρξει σε έρευνες που σχετίζονται με την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (**Gupta and Bhattacharyya, 2008**).

## 5.4 Χημική Δομή

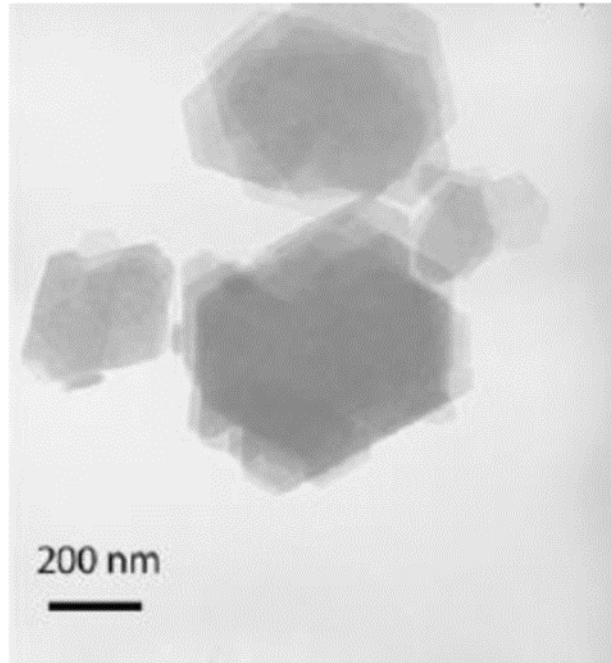
Η χημική σύνθεση του καολινίτη είναι  $\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4$ . Πρόκειται για ένα μεταλλικό πυριτικό στρώμα με δομή 1:1, περιλαμβάνει ένα τετραεδρικό φύλλο διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_4$ ) συνδεδεμένο μέσω ατόμων οξυγόνου σε ένα οκταεδρικό φύλλο αλουμίνα ( $\text{AlO}_6$ ) οκτάεδρα (Shaikh et al., 2017). Η χημική δομή του φαίνεται στην Εικόνα 5.1.



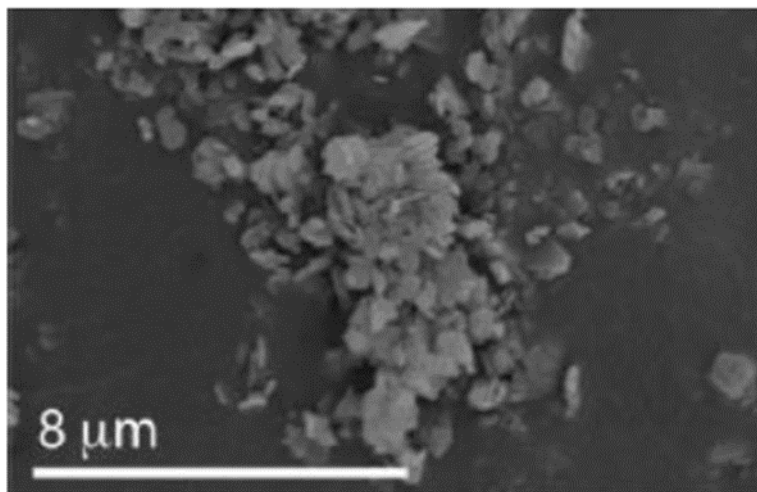
**Εικόνα 5. 1** Απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής του Καολινίτη (Credit: U.S. Geological Survey)

Η επιφάνεια του καολινίτη μπορεί να φέρει ένα μικρό αρνητικό φορτίο που προκύπτει από την ισομορφική υποκατάσταση των τετραεδρικών ιόντων πυριτίου. Πρόκειται για μη ογκώδες μεταλλικό άργιλο και στερείται της παρουσίας ανταλλάξιμων κατιόντων στην ενδομυελική περιοχή. Ως εκ τούτου, ο καολινίτης προσφέρει πολύ μικρότερες επιφάνειες και ικανότητες ανταλλαγής κατιόντων σε σύγκριση με τις ογκώδεις ομάδες πηλού όπως ο μοντμοριλλονίτης. Τα φύλλα καολινίτη εμφανίζονται σε σωρούς από δεσμούς υδρογόνου (Shaikh et al., 2017). Η δομή καολινίτη έχει μεγάλα πλεονεκτήματα σε πολλές διεργασίες, λόγω της υψηλής χημικής σταθερότητάς της, της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων και του χαμηλού συντελεστή διαστολής (Miranda-Trevino et al., 2003).

Στην εικόνα 5.2 και 5.3 παρουσιάζεται η μορφή του καολινίτη που χρησιμοποιήσαν στα πειράματά τους οι Chrysikoroulos and Syngouna (2012), ο οποίος είναι ο ίδιος και για τη παρούσα εργασία.



**Εικόνα 5.2** Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (TEM) και περίθλασης ηλεκτρονίων (**Chrysikopoulos and Syngouna, 2012**).



**Εικόνα 5.3** Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) (**Chrysikopoulos and Syngouna, 2012**).

## 5.5 Χημική Σύσταση

Ο καολινίτης που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική ήταν όμοιος με αυτόν που χρησιμοποίησαν στα πειράματα τους οι Chrysikopoulos and Syngouna (2012), η χημική δομή του οποίου παρουσιάζεται στο Πίνακα 1.1. Για την ανίχνευση της χημικής σύστασης του χρησιμοποιήθηκε φασματοόμετρο διασποράς ενέργειας (EDS). Επίσης μέσω της μεθόδου περίθλασης ακτινών Χ (XRD) οι Chrysikopoulos and Syngouna (2012) δείχνουν ότι ο συγκεκριμένος καολινίτης (ανεπεξεργαστος) είναι πολύ καθαρός όσο αναφορά την ορυκτολογική του σύσταση και ότι έχει κάποια ίχνη ανατάση και ιλλίτη (μαρμαρυγία).

**Πίνακας 5. 1:** Χημική σύσταση των δειγμάτων αργίλου της εργασίας των Chrysikopoulos and Syngouna (2012) (% κ.β., μη συμπεριλαμβανομένων των H<sub>2</sub>O).

	Καολινίτης (wt. %)
SiO <sub>2</sub>	44,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,7
TiO <sub>2</sub>	1,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13
FeO	0,08
MnO	0,002
MgO	0,03
CaO	n.d
Na <sub>2</sub> O	0,013
K <sub>2</sub> O	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,034



### 6.1 Θεωρία DLVO

Η θεωρία DLVO προτάθηκε από τους Derjaguin, Landau, Verwey και Overbeek (DLVO) (Derjaguin et al., 1941; Verwey et al., 1948) και εξετάζει τη σταθερότητα των κολλοειδών με βάση την συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης των σωματιδίων στο διάλυμα (Ortega-Vinuesa et al., 1996). Η θεωρία βασίζεται στην παραδοχή ότι οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις διπλού στρώματος και οι δυνάμεις van der Waals είναι ανεξάρτητες και επομένως μπορούν να τοποθετηθούν ή να προστεθούν σε κάθε απόσταση αλληλεπίδρασης για δύο σωματίδια (Adair et al., 2001). Πιο συγκεκριμένα υποστηρίζει την ύπαρξη δύο στοιβάδων (Stern και διάχυτο στρώμα) δηλαδή ένα διπλό στρώμα το οποίο περιβάλλει τα αιωρούμενα κολλοειδή σωματίδια (Sotirelis et al., 2014). Έτσι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων χωρίζονται στις ελκτικές δυνάμεις van der Waals και στις απωστικές δυνάμεις εξαιτίας της παρουσίας της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (Sato et al., 1980). Σύμφωνα με το διάγραμμα της ενεργειακής αλληλεπίδρασης δύο σωματιδίων σε συνάρτηση της απόστασης διαχωρισμού των σωματιδίων, φαίνεται ότι η αντίσταση των κολλοειδών στη συσσωμάτωση ορίζεται από το ύψος του ενεργειακού φραγμού, Εφ. Εάν η κινητική ενέργεια των σωματιδίων είναι αρκετά μεγάλη, ώστε να ξεπεραστεί ο ενεργειακός φραγμός και να ελαττωθεί η απόσταση διαχωρισμού των σωματιδίων στα όρια της ενεργειακής παγίδας Επ, τότε είναι δυνατή η συσσωμάτωση των σωματιδίων (Χρυσικόπουλος, 2013). Με άλλα λόγια όταν το άθροισμα των δυνάμεων απωθήσεως είναι υψηλότερο από αυτό των δυνάμεων έλξης, τότε το περιγραφόμενο σύστημα θεωρείται σταθερό (Grządka et al., 2015). Διαφορετικά στην περίπτωση που οι ελκτικές δυνάμεις είναι ισχυρότερες από τις απωθητικές τότε τα σωματίδια προσκολλώνται μεταξύ τους και εμφανίζεται κροκιδωσι-συσσωμάτωση (Sato et al., 1980).

Επίσης, η θεωρία DLVO αποδεικνύει ότι τα εξωτερικά όρια του κολλοειδούς σωματιδίου είναι στην επιφάνεια διάσπασης με ένα καθαρό αρνητικό φορτίο, το δυναμικό ζήτα. Τα κροκιδωτικά εξουδετερώνουν τα φορτία στο διάχυτο στρώμα με αποτέλεσμα την μείωση του πάχους του διπλού στρώματος. Ως εκ τούτου, τα κολλοειδή σωματίδια έχουν τη δυνατότητα να πλησιάζουν μεταξύ τους περισσότερο. Επίσης, είναι δυνατόν τα κροκιδωτικά να προσροφηθούν στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του κολλοειδούς και να εξουδετερώσουν το φορτίο της επιφάνειας. Έτσι, τα κολλοειδή σωματίδια δεν απωθούνται από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις και μπορούν να ελαττώσουν την απόσταση μεταξύ τους στα όρια της ενεργειακής παγίδας, όπου είναι δυνατή η συσσωμάτωσή τους (Χρυσικόπουλος, 2013).

Το δυναμικό ζήτα ( $z$ ) μπορεί να υπολογιστεί στο εργαστήριο με το zetameter, ένα όργανο το οποίο μετατρέπει την ηλεκτροφορητική κινητικότητα (electrophoretic mobility),  $UE$  [ $m^2/V \cdot s$ ], σε δυναμικό ζήτα χρησιμοποιώντας την εξίσωση Smoluchowski (Giese and Van Oss, 2002).

## **6.2 Παράγοντες μεταβολής σταθερότητας κolloειδών**

Η συνολική δυναμική ενέργεια των αλληλεπιδράσεων μπορεί να μεταβληθεί με την προσθήκη διαφόρων ουσιών ή με αλλαγή της συγκέντρωσης, της ιοντικής ισχύος και του pH (**Grządka et al., 2015**). Συγκεκριμένα οι μεταβολές στην ιοντική ισχύ του εναιωρήματος ελέγχουν το εύρος της αλληλεπίδρασης διπλού στρώματος, ενώ οι δυνάμεις van der Waals δεν είναι ευαίσθητες στην ιοντική ισχύ. Για χαμηλή ιοντική ισχύ, αμφότερα τα σωματίδια έχουν καθαρή απόσπαση σε μεγάλους και ενδιάμεσους διαχωρισμούς. Για να προσεγγίσουμε το ένα το άλλο απαιτεί η κινητική ενέργεια των σωματιδίων λόγω της θερμικής κίνησης να είναι μεγαλύτερη από το φραγμό πεπερασμένης ενέργειας.

Αντίθετα, σε υψηλή ιοντική ισχύ, η εμβέλεια της δύναμης van der Waals είναι μεγαλύτερη και η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι ελαφρώς ελκυστική σε μεγάλους διαχωρισμούς με ένα απωθητικό φράγμα ενέργειας σε μεσαίες διαχωριστικές αποστάσεις. Σε αυτή την περίπτωση δημιουργείται δευτερεύον ελάχιστο όριο. Ο φραγμός ενέργειας είναι χαμηλότερος και τα σωματίδια το ξεπερνούν πιο εύκολα. Έτσι, τα ηλεκτροστατικά σταθεροποιημένα εναιωρήματα, ακόμη και όταν ο φραγμός ενέργειας είναι σχετικά μεγάλος, οδηγούνται σε συσσωμάτωση. Δεδομένου ότι υπάρχει αρκετός χρόνος, αρκετά από τα σωματίδια θα συγκρουστούν με αρκετή κινητική ενέργεια για να ξεπεράσουν τον πιθανό φραγμό ενέργειας με το ελάχιστο ενεργειακό επίπεδο που βρίσκεται σε μικρές αποστάσεις διαχωρισμού (**Adair et al., 2001**).

## 7. ΡΟΦΗΣΗ

Ρόφηση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο, ρύποι σε μορφή ιόντων ή μορίων μιας διαλυμένης στο νερό ουσίας ή αιωρούμενων στο νερό σωματιδίων όπως εξετάζουμε στην παρούσα εργασία, συγκεντρώνονται στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό στερεών που αποτελούν το πληρωτικό υλικό φίλτρων διήθησης (π.χ. κοκκώδη ενεργό άνθρακα) ή το στερεό σκελετό εδαφικών στρωμάτων, ο οποίος στη παρούσα εργασία προσομοιάζεται από χαλαζιακή άμμο. Οι τύποι ρόφησης που εντοπίζονται είναι οι εξής:

- √ *προσρόφηση (adsorption): είναι η διαδικασία κατά την οποία μια διαλυμένη στο νερό ουσία ή ένα αιωρούμενο σωματίδιο προσκολλάται στην επιφάνεια του προσροφητή.*
- √ *απορρόφηση: είναι η διαδικασία όπου μια διαλυμένη στο νερό ουσία ή ένα αιωρούμενο σωματίδιο διαπερνά την επιφάνεια και εισέρχεται στο εσωτερικό του προσροφητή (Λέκκας, 1996)*

### 7.1 Μηχανισμοί Προσρόφησης

Κατά το φαινόμενο της προσρόφησης η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφούμενο υλικό (adsorbate) και η επιφάνεια στην οποία γίνεται η συσσώρευση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent). Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι η φυσική ρόφηση, η χημική ρόφηση και η εναλλαγή ιόντων (Λέκκας, 1996).

#### 7.1.1 Φυσική προσρόφηση

Η φυσική προσρόφηση οφείλεται στην επίδραση ασθενών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals που ασκούνται μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών ή τον προσροφητή (sorbent). Οι προσροφημένοι ρύποι δεν παραμένουν σε ένα συγκεκριμένο σημείο αλλά μετακινούνται σχετικά ελεύθερα επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Επίσης, είναι δυνατόν να σχηματιστούν πολλαπλές στρώσεις ρύπων επάνω στην επιφάνεια των στερεών. Η φυσική προσρόφηση είναι πολυστρωματική, όπου στρώσεις επικάθονται η μια πάνω στην άλλη. Αποτελεί μη εξειδικευμένη και πλήρως ανατρέψιμη διεργασία. Το φαινόμενο κατά το οποίο οι προσροφημένοι ρύποι επιστρέφουν από τη στερεά φάση ξανά στην υδατική φάση λόγω μείωσης της συγκέντρωσή τους στο νερό ονομάζεται εκρόφηση (desorption). Όταν ο ρυθμός εκρόφησης είναι ίσος με το ρυθμό προσρόφησης επικρατούν συνθήκες Ισορροπίας και ο προσροφητής (adsorbent, π.χ. πληρωτικό υλικό, έδαφος) θεωρείται εξαντλημένος, δηλαδή δεν έχει πλέον ικανότητα προσρόφησης άλλων ρύπων (Χρυσικόπουλος, 2013).

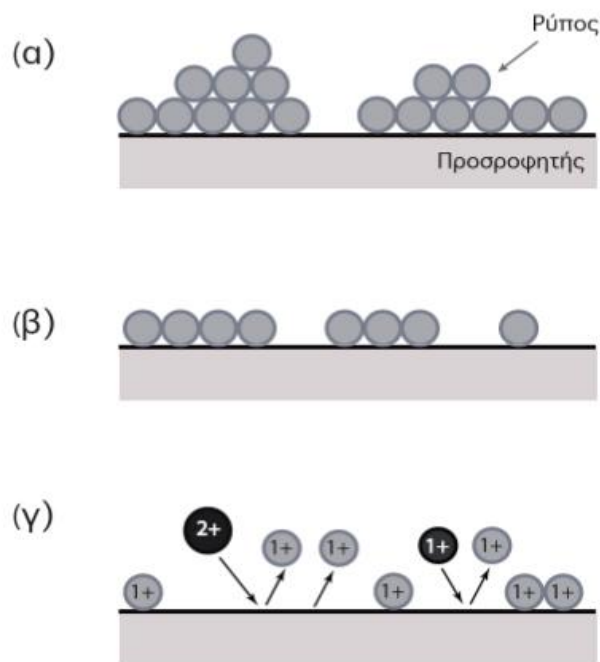
### 7.1.2 Χημική προσρόφηση

Η χημική προσρόφηση οφείλεται σε αρκετά ισχυρές ελκτικές δυνάμεις (δημιουργία δεσμών) μεταξύ των ρύπων και της επιφάνειας των στερεών προσροφητών, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων. Επομένως, η χημική προσρόφηση είναι χημικά εξειδικευμένη διεργασία, όπου οι προσροφημένοι ρύποι δεν μετακινούνται επάνω στην επιφάνεια των στερεών. Οι ρύποι μπορούν να σχηματίσουν μόνο μια στρώση επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή συνεπώς, η χημική προσρόφηση είναι μονοστρωματική. Όταν η επιφάνεια του προσροφητή καλυφθεί πλήρως, τότε το φαινόμενο της προσρόφησης σταματά. Αυτό είναι και το κύριο σημείο διαχωρισμού της χημειορρόφησης από τις χημικές αντιδράσεις. Η χημική προσρόφηση συνήθως δεν είναι ανατρέψιμη, παρά μόνο όταν αυξηθεί η θερμοκρασία της επιφάνειας του προσροφητή **(Χρυσικόπουλος, 2013)**.

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

Ο μηχανισμός εναλλαγής ιόντων διαφέρει από το μηχανισμό φυσικής προσρόφησης μόνο στο ότι κατά την φυσική προσρόφηση μειώνεται η τιμή των ολικών διαλυμένων στερεών, ενώ με την εναλλαγή ιόντων δεν παρατηρείται ουσιαστική μετατροπή στην τιμή των ολικών διαλυμένων στερεών, λόγω του ότι επιτελείται εναλλαγή ιόντων του ρύπου με άλλα ιόντα τα οποία ήδη παρευρίσκονταν στην επιφάνεια των στερεών προσροφητών **(Χρυσικόπουλος, 2013)**.



**Εικόνα 7. 1** Οι τρεις κατηγορίες προσρόφησης: (α) φυσική προσρόφηση όπου πολλές στρώσεις σχηματίζονται στην επιφάνεια του προσροφητή, (β) χημική προσρόφηση κατά την οποία σχηματίζεται μια στρώση ρύπων, και (γ) εναλλαγή ιόντων όπου διάφορα ιόντα εναλλάσσονται με άλλα του ίδιου ηλεκτρικού φορτίου (Χρυσικόπουλος, 2013).

## 7.2 Παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση

Η προσρόφηση ουσιών από υδατικά διαλύματα στην επιφάνεια ενός στερεού εξαρτάται από ορισμένους παράγοντες που σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ουσίας και του προσροφητικού μέσου, καθώς επίσης και με τις ιδιότητες του διαλύματος. Οι παράγοντες αυτοί επιδρούν αφενός μεν στην έκταση που λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, αφετέρου δε στη ταχύτητα προσρόφησης της ουσίας στη στερεή επιφάνεια (Άννα Ι. Μπουρλιβά, 2013). Οι παράγοντες αυτοί είναι:

### 1) Η φύση του προσροφητικού μέσου:

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες του προσροφητικού μέσου επηρεάζουν σημαντικά την προσρόφηση μιας ουσίας από ένα υδατικό διάλυμα. Οι χημικές ιδιότητες σχετίζονται με τη παρουσία λειτουργικών μονάδων στην επιφάνεια του στερεού, το βαθμό ιονισμού των ομάδων αυτών καθώς επίσης και το βαθμό στον οποίο οι ιδιότητες αυτές μεταβάλλονται κατά την επαφή με το διάλυμα. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες είναι υπεύθυνες για την ανάπτυξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων της ουσίας και του στερεού και οδηγούν στη χημική προσρόφηση της ουσίας. Επιπλέον, κατά την επαφή της στερεάς ουσίας με το διάλυμα ο ιονισμός των ομάδων αυτών μπορεί να προκαλέσει μεταβολή στις ιδιότητες του συστήματος με αποτέλεσμα να επηρεάζεται θετικά ή αρνητικά το φαινόμενο της προσρόφησης.

2)Οι φυσικές ιδιότητες του στερεού που σχετίζονται με την ειδική επιφάνεια του, το μέγεθος και το σχήμα των πόρων αλλά και με το μέγεθος των σωματιδίων :

Η προσρόφηση αποτελεί ένα επιφανειακό φαινόμενο, συνεπώς η έκταση της προσρόφησης μιας ουσίας σε ένα στερεό εξαρτάται από την επιφάνεια του στερεού. Σημαντικό επίσης ρόλο στην προσροφητική ικανότητα στερεών υλικών με πορώδη δομή έχει η κατανομή της ειδικής επιφάνειας σε πόρους με διαφορετικά μεγέθη. Καθεμιά από τις τρεις ομάδες πόρων που περιέχει ένα πορώδες στερεό (μακροπόροι, μεσοπόροι και μικροπόροι), έχει μια ορισμένη λειτουργία κατά τη διάρκεια της προσρόφησης. Μεγάλη σημασία για την προσρόφηση έχουν οι μικροπόροι οι οποίοι λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που παρουσιάζουν καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την προσροφητική ικανότητα σε ένα ορισμένο πορώδες στερεό.

Επιπλέον οι διαστάσεις των μικροπόρων είναι συγκρίσιμες με τις διαστάσεις των προσροφημένων μορίων και συνεπώς το μέγεθος των μικροπόρων καθορίζει την έκταση της επιφάνειας που διατίθεται για την προσρόφηση μιας ουσίας από την υγρή φάση. Ο ρόλος των μεσοπόρων στην προσρόφηση είναι διπλός: ένα μέρος της επιφάνειάς τους διατίθεται για την προσρόφηση της ουσίας, ενώ παράλληλα οι πόροι αυτοί δρουν ως διάδρομοι μεταφοράς των μορίων στους μικροπόρους.

Τέλος οι μακροπόροι έχουν ανάλογη συνεισφορά στο φαινόμενο, αφού επιτρέπουν την πρόσβαση της ουσίας στο εσωτερικό των στερεών σωματιδίων. Έτσι η έκταση της προσρόφησης μιας ουσίας καθορίζεται από το ποσοστό των μικροπόρων, ενώ οι μεσοπόροι και οι μακροπόροι συνεισφέρουν στη ταχύτητα μεταφοράς της ουσίας στους μικροπόρους. Σε στερεά υλικά που δεν έχουν ανεπτυγμένη πορώδη δομή, η ειδική επιφάνεια αυξάνεται με ελάττωση του μεγέθους των στερεών σωματιδίων. Έτσι η προσροφητική ικανότητα αυτών των στερεών αυξάνεται καθώς μειώνεται η διάμετρος των σωματιδίων. Αντίθετα, σε πορώδη υλικά το μεγαλύτερο ποσοστό επιφάνειας για προσρόφηση, βρίσκεται στην εσωτερική πορώδη δομή και επομένως η προσροφητική ικανότητα είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος των σωματιδίων (**Weber and Van Vliet, 1981**).

3)Η φύση της προσροφημένης ουσίας:

Η προσρόφηση σε πορώδη στερεά από υδατικά διαλύματα επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των ουσιών που πρόκειται να προσροφηθούν. Η διαλυτότητα αποτελεί τη σημαντικότερη ιδιότητα μιας ουσίας καθορίζοντας την έκταση της προσρόφησης της. Γενικά, υψηλή διαλυτότητα μιας ουσίας στο νερό αντιστοιχεί σε υψηλή αλληλεπίδραση ή συγγένεια μεταξύ διαλυμένης ουσίας διαλύτη και έχει σαν αποτέλεσμα τη μειωμένη προσρόφηση της ουσίας. Το μέγεθος και το των μορίων κατά δεύτερο λόγο επηρεάζουν την προσρόφηση μιας ουσίας στην επιφάνεια ενός στερεού. Η προσρόφηση των μορίων με μεγάλες διαστάσεις λαμβάνει χώρα σε μερική έκταση αφού για τη συγκράτησή τους απαιτείται μεγάλη επιφάνεια στερεού. Ταυτόχρονα τα μεγάλα μόρια μεταφέρονται διαμέσου της πορώδους δομής με πιο αργό ρυθμό από μόρια μικρότερου μεγέθους. Για τους ίδιους λόγους η παρουσία διακλαδώσεων στην ευθεία αλυσίδα ενός μορίου, καθώς επίσης και η εισαγωγή υποκατάστατων σε ορισμένες θέσεις μεταβάλλουν την προσρόφηση από υδατικά διαλύματα. Τέλος η συμπεριφορά των μορίων μιας ουσίας κατά την προσρόφηση από υδατικά διαλύματα εξαρτάται επίσης από την πολικότητά τους. Συγκεκριμένα μια πολική ουσία διαλυμένη σε μη πολικό διαλύτη

προσροφάτε εύκολα από ένα προσροφητικό μέσο, ενώ αντίθετα, παρουσία πολικού διαλύτη, δε προσροφάτε καθόλου σε μια μη πολική επιφάνεια.

#### 4) Οι ιδιότητες του διαλύματος:

Η προσρόφηση μιας ουσίας επηρεάζεται και από τις χαρακτηριστικές ιδιότητες του διαλύματος, οι οποίες είναι:

##### α) Το pH

Το pH ενός υδατικού διαλύματος επηρεάζει την έκταση της προσροφημένης ουσίας σε ένα στερεό προσροφητικό μέσο. Η εξάρτηση της προσροφητικής ικανότητας από τη συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα έχει αποδοθεί στη μεταβολή των χαρακτηριστικών του προσροφητικού μέσου, αλλά των μορίων της προσροφημένης ουσίας που συμβαίνει κατά τη μεταβολή του pH του διαλύματος. Έτσι η έκταση στην οποία ο ιονισμός των μορίων ενός συστατικού (όξινου ή βασικού) επηρεάζει την προσρόφηση της ουσίας, αφού το pH καθορίζει το βαθμό ιονισμού.

Επιπλέον, τα ιόντα υδρογόνου και τα υδροξύλια σε ένα διάλυμα είναι δυνατόν να προσροφώνται σε ορισμένες θέσεις στην επιφάνεια του προσροφητικού έτσι ώστε να επηρεάζουν επιφανειακές ομάδες του στερεού και παράλληλα να δρουν ανταγωνιστικά για την προσρόφηση άλλων ιόντων. Ακόμη η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου είναι δυνατόν να προκαλέσει εξουδετέρωση των αρνητικών φορτίων στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων με αποτέλεσμα μεγαλύτερο τμήμα της επιφάνειας να είναι πλέον διαθέσιμο για την προσρόφηση των αδιάστατων μορίων (**Faust and Aly, 1983**).

##### β) Η θερμοκρασία

Αναφορικά με τη θερμοκρασία, καθώς η προσρόφηση αποτελεί μια εξώθερμη διαδικασία ο βαθμός προσρόφησης αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας. Όμως η θερμοκρασία επηρεάζει και το ρυθμό της προσρόφησης μια ουσίας αφού μεταβάλλει την κινητική ενέργεια των μορίων της ουσίας και συνεπώς η ταχύτητα μεταφοράς των προσροφημένων μορίων διαμέσου της πορώδους δομής του στερεού αυξάνεται με τη θερμοκρασία του διαλύματος.

##### γ) Η παρουσία άλλων συστατικών που δρουν ανταγωνιστικά

Η προσρόφηση μιας ουσίας είναι δυνατόν να επηρεαστεί και από την παρουσία άλλων συστατικών στο ίδιο διάλυμα. Τα περισσότερα από τα προσροφητικά μέσα μπορούν να προσροφήσουν ένα μεγάλο αριθμό ουσιών. Άρα όλες οι ουσίες ενός διαλύματος που μπορούν να προσροφηθούν, θα ανταγωνίζονται για ένα σταθερό αριθμό θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του στερεού. Η ανταγωνιστική δράση κατά τη προσρόφηση διαφόρων ουσιών εξαρτάται από τη σχετική συγγένεια κάθε ουσίας με το προσροφητικό μέσο και από τις συγκεντρώσεις τους στο διάλυμα. Επιπρόσθετα αφού η φυσική προσρόφηση είναι αντιστρεπτό φαινόμενο, η παρουσία συστατικών με μεγάλη συγγένεια ως προς το προσροφητικό μέσο είναι δυνατό κάτω από ορισμένες συνθήκες συνεχούς επαφής, να προκαλέσει εκρόφηση ή απομάκρυνση από την επιφάνεια των ήδη προσροφημένων μορίων μιας ουσίας με μικρότερη συγγένεια ως προς το στερεό υλικό.

### 7.3 Σημασία της διεργασίας της προσρόφησης

Η διαδικασία της προσρόφησης είναι μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και τα εδάφη. Ο κύριος λόγος του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος του μηχανισμού της προσρόφησης, είναι το γεγονός ότι παρέχει την δυνατότητα απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών, μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησής τους στην επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων, επομένως συμβάλει σημαντικά στην ρύπανση και απορρύπανση των εδαφών και υδάτινων όγκων (**Stumm et al., 1992**).

Επιπλέον αποτελεί μια από τις πιο κατάλληλες τεχνικές για την αφαίρεση ανόργανων και οργανικών ρύπων από τα λύματα, λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων, όπως χαμηλού-κόστους, τη διαθεσιμότητα, την αποδοτικότητα, ευκολία λειτουργίας, της αποτελεσματικότητας, και την αποτελεσματικότητα σε σχέση με άλλες τεχνικές (**Khan et al., 2014; Rao et al., 2015; 2014; 2012a; 2012b; Gupta, 2013**)

### 7.4 Κινητική Προσρόφησης

#### 7.4.1 Γενικά

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης, περιγράφει την εξέλιξη της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητικού μέσου συναρτήσει του χρόνου (**Διαμαντόπουλος, 2004**). Μελετάτε ο ρυθμός προσέγγισης στην ισορροπία ο οποίος ρυθμίζεται από τη ταχύτητα με την οποία τα μόρια της διαλυμένης ουσίας μεταφέρονται από την υγρή φάση στο εσωτερικό των σωματιδίων του στερεού. Η μεταφορά των μορίων επηρεάζεται από παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού και της προσροφούμενης ουσίας, τις διαστάσεις των πόρων και τις ρευστοδυναμικές συνθήκες (**Μπουρλίβα, 2013**).

Για την μοντελοποίηση της προσρόφησης πολλών διαφορετικών ρύπων διαλυμένων στο νερό, δύο είναι οι κύριοι μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται και συγκρίνονται για να περιγράψουν τα δεδομένα από τις πειραματικές διαδικασίες: η κινητική ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης (**Simonin, 2008**).

#### 7.4.2 Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης

Η κινητική ψευδο-πρώτης τάξεως προτάθηκε για πρώτη φορά στο τέλος του 19ου αιώνα από τον (**Lagergren ,1989**), εκφράζεται από την παρακάτω διαφορική σχέση:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1} \cdot (q_e - q_t) \quad (7.1)$$

όπου



$q_e$  = η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας  
[ $M_{\text{ουσίας}}/M_{\text{προσροφητή}}$ ]

$q_t$  = η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που έχει προσροφηθεί σε χρονική στιγμή  $t$   
[ $M_{\text{ουσίας}}/M_{\text{προσροφητή}}$ ]

$k_{p1}$  = η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο- πρώτης τάξης.[ $1/T$ ]

Μέσω ολοκλήρωσης των μελών της εξίσωσης (7.1) για οριακές τιμές του χρόνου  $t=0$  και  $t=t$ , η εξίσωση μετατρέπεται ως εξής:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_p t}) \quad (7.2)$$

Στην συνέχεια λογαριθμώντας την σχέση (7.2) προκύπτει:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{p1} t}{2,303} \quad (7.3)$$

### 7.4.3 Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης

Η κινητική της ψευδο-δεύτερης τάξης συστήθηκε από τους **(Blanchard et al., 1984; Goss et al., 1986)** και εν συνέχεια έγινε ευρέως γνωστή από τους **(Ho and McKay, 1999)** οι οποίοι μετά από την χρήση της σε αποτελέσματα από την βιβλιογραφία κατέληξαν στον ότι παρέχει την καλύτερη συσχέτιση μεταξύ του μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων. Εκφράζεται από την παρακάτω διαφορική σχέση:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2} (q_e - q_t)^2 \quad (7.4)$$

όπου:

$q_e$  = η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας  
[ $M_{\text{ουσίας}}/M_{\text{προσροφητή}}$ ]

$q_t$  = η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που έχει προσροφηθεί σε χρονική στιγμή  $t$   
[ $M_{\text{ουσίας}}/M_{\text{προσροφητή}}$ ]

$k_{p2}$  = σταθερά ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης με διαστάσεις:  
[ $M_{\text{προσροφητή}} / M_{\text{ουσίας}} \cdot T$ ]

Ολοκληρώνοντας τα δύο σκέλη της εξίσωσης (7.4) για  $t=0$  και  $t=t$  η εξίσωση που προκύπτει έχει την μορφή:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p_2} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7.5)$$

Σύμφωνα με τους **(Qiu et al., 2009)** το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης όταν εφαρμόζεται ορθός, υποδεικνύει πως ο μηχανισμός προσρόφησης μεταξύ της ουσίας και του προσροφητή, χαρακτηρίζεται ως χημική προσρόφηση ή χημιορρόφηση.

## 8. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κατά την πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου (batch) όπως περιγράφονται αναλυτικά στην παράγραφο 8.4, στα οποία μελετήθηκε η επίδραση παραμέτρων όπως η συγκέντρωση και η ιοντική ισχύς των διαλυμάτων. Ακόμη πραγματοποιήθηκαν πειράματα στήλης τα οποία αναφέρονται εκτενώς στην παράγραφο 8.6. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) και ουδέτερο  $\text{pH}=7$ .

### 8.1 Υλικά και Μέθοδοι

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό την διεξαγωγή των πειραμάτων για τη μελέτη αλληλεπίδρασης νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου παρουσία του αργιλικού каолинίτη είναι τα εξής:

- ✓ Καοлинίτης (KGa-1b), ο οποίος αγοράστηκε από την εταιρία Αργιλικών Ορυκτών (CMS, Clay Minerals Society), Columbia, ΗΠΑ .

#### Μέθοδος Καθαρισμού και συλλογής κλάσματος <2 $\mu\text{m}$ για τον каолинίτη:

Ο каолинίτης πέρασε από την διαδικασία καθαρισμού και καθίζησης με σκοπό την συλλογή κolloειδούς κλάσματος διαμέτρου <2 $\mu\text{m}$ . Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν όμοια σύμφωνα με τους (Rong et al., 2008).

Αρχικά συλλέξαμε ποσότητα 12,5 gr αργίλου και την τοποθετήσαμε σε ογκομετρική φιάλη του 1L προσθέτοντας περίπου 100 ml απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια προσθέσαμε 10 ml υπεροξειδίου του υδρογόνου με σκοπό την οξειδωση όλων των οργανικών ουσιών και ανακινήσαμε καλά την φιάλη ώστε η διασπορά του να είναι παντού ομοιόμορφη. Έπειτα με κατάλληλη αραιώση παρασκευάσαμε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου συγκέντρωσης 2 M. Από το διάλυμα NaOH πήραμε μια ποσότητα περίπου 1 ml και το προσθέσαμε στην ογκομετρική φιάλη έως ότου το pH του διαλύματος να προσαρμοστεί στο 10. Ανακινήσαμε καλά την ογκομετρική φιάλη και την τοποθετήσαμε στο ultrasonication για 20 min. Με το πέρας των 20 min τοποθετήσαμε το παραπάνω διάλυμα σε ογκομετρικό κύλινδρο 500 ml και το διαλύσαμε/αραιώσαμε προσθέτοντας υπερκάθαρο νερό έως τα 500 mL. Το αφήσαμε σε ηρεμία (24 h) έως ότου καθιζάνει. Μόλις πραγματοποιήθηκε καθίζηση συλλέξαμε 175 mL από το υπερκείμενο. Επαναλάβαμε τη ίδια διαδικασία 3 φορές προσθέτοντας κάθε φορά υπερκάθαρο νερό μέχρι τα 500 mL, ανακινήσαμε το κύλινδρο και περιμέναμε μέχρι να καθιζάνει. Το υπερκείμενο το οποίο συλλέχθηκε τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 500 mL. Στη συνέχεια ζυγίσαμε 5,85 gr χλωριούχο νάτριο τα οποία τοποθετήσαμε σε ποτήρι ζέσεως και προσθέσαμε 100 mL απιονισμένο νερό. Από το διάλυμα του χλωριούχου νατρίου που παρασκευάσαμε συλλέξαμε 50 mL, τα οποία εκχωρήσαμε στο ποτήρι ζέσεως με το υπερκείμενο και το οποίο αφήσαμε σε ηρεμία μέχρι να καθιζάνει ο каолинίτης. Όταν το υπερκείμενο έγινε διαυγές το αφαιρέσαμε κι προσθέσαμε ίση ποσότητα υπερκάθαρου νερού, το αναδεύσαμε κι το αφήσαμε ξανά σε

ηρεμία για καθίζηση. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε 3 φορές. Έπειτα προσθέσαμε 2 γεμάτες σταγόνες αιθανόλης αναδεύσαμε, το αφήσαμε 5 λεπτά κι προσθέσαμε υπερκάρθαρo νερό αναδεύσαμε κι το αφήσαμε να καθιζάνει. Όταν έγινε διαυγές το υπερκείμενο εναποτέθηκε στο νεροχύτη κι ακολουθήσαμε την ίδια διαδικασία μέχρι τα συμπυκνωμένα κolloειδή να μη μυρίζουν αιθανόλη. Τέλος τοποθετήσαμε τα κolloειδή στον φούρνο στους 60°C, ώστε να ξηραθούν και να έχουν μορφή σκόνης.

#### Παρασκευή Αιωρήματος Καολινίτη (KGa-1b) :

Πριν από τη διεξαγωγή κάθε πειράματος παρασκευάζαμε ένα φρέσκο αιώρημα προσθέτοντας την κατάλληλη ποσότητα καολινίτη σε έναν όγκο υπερκάρθαρου (ddH<sub>2</sub>O). Τα διαλύματα με διαφορετική ιοντική ισχύ αλλά κοινό pH=7, θερμοκρασία T=25 C<sup>o</sup> και C=100 mg/l παρασκευάζονταν με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας άλατος (NaCl). Στη συνέχεια το παρασκευαζόμενο αιώρημα τοποθετούνταν για 45-60 λεπτά σε λεκάνη με υπερήχους ((Elmasonic S 30/(H), Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Germany), ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη διασπορά του TiO<sub>2</sub> σε όλο τον όγκο του διαλύματος.

- √ **Φύλλα Διοξειδίου του Τιτανίου(TiO<sub>2</sub>)**, τα οποία αγοράστηκαν από τη Sigma Aldrich (St. Louis, USA)

#### Παρασκευή Αιωρήματος Διοξειδίου του Τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) :

Για την παρασκευή αιωρημάτος TiO<sub>2</sub> αξιοποιήθηκαν τα φύλλα διοξειδίου του τιτανίου. Ένα φρέσκο αιώρημα ετοιμάζονταν πριν από κάθε πείραμα προσθέτοντας την κατάλληλη ποσότητα φύλλων TiO<sub>2</sub> σε έναν όγκο υπερκάρθαρου νερού (ddH<sub>2</sub>O). Για παρασκευή διαλυμάτων τα οποία διαφέρουν κατά την ιοντική ισχύ αλλά έχουν κοινό pH=7, θερμοκρασία ίση με T=25°C και συγκέντρωση C=100 mg/L, προσθέταμε στο δοχείο συγκεκριμένες ποσότητες άλατος (NaCl). Έπειτα το παρασκευαζόμενο κάθε φορά αιώρημα τοποθετούνταν για μισή ώρα σε λεκάνη με υπερήχους, ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη διασπορά του TiO<sub>2</sub> σε όλο τον όγκο του διαλύματος (**Sotirelis and Chrysikopoulos, 2015**).

- √ **Χαλαζιακή άμμος**

Η χαλαζιακή άμμος που χρησιμοποιήθηκε ως πορώδες μέσο στα πειράματα, ήταν μεσοκοκκική (0.425-0.600). Αγοράστηκε από τον κατασκευαστή (Filcom Filterzand & Grind) και κοσκινίστηκε στο επιθυμητό μέγεθος. Ο συντελεστής ομοιομορφίας,  $Cu=d_{60}/d_{10}$ , υπολογίστηκε να είναι  $Cu=1.21$ . Σύμφωνα με τον κατασκευαστή η χημική σύσταση της άμμου ήταν: 96.2% SiO<sub>2</sub>, 0.15% Na<sub>2</sub>O, 0.11% CaO, 0.02% MgO, 1.75% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.78% K<sub>2</sub>O, 0.06% SO<sub>3</sub> και 0.46% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.03% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.02% BaO, και 0.01% Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Filcom Filterzand & Grind). Επιπλέον η άμμος χαρακτηρίζεται από :

- ✓ Ειδική πυκνότητα = 2,6gr/cm<sup>3</sup>
- ✓ Σκληρότητα = 7 Mohs
- ✓ Μαζική πυκνότητα = 1,6t/m<sup>3</sup>

#### Μέθοδος Καθαρισμού Άμμου:

Πριν από κάθε πείραμα η άμμος καθαρίστηκε με μία συγκεκριμένη διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε από τους **(Loveland et al., 1996; Xu et al., 2008)**.

Αρχικά τοποθετήσαμε 300 g άμμου σε κωνική φιάλη όγκου 2L και προσθέσαμε ακριβώς 800 mL απιονισμένου νερού το οποίο αντλείται από ειδική στήλη. Στην συνέχεια τοποθετήσαμε την κωνική φιάλη στην τράπεζα ανάδευσης (orbital shaker PSU-20i), την οποία επιλέξαμε να περιστρέφεται στα 145rpm (rounds per minute), με την ίδια φορά. Μετά από περίπου μία ώρα εναποθέσαμε το υπερκείμενο νερό στον νεροχύτη μαζί με όλα τα εμπριεχόμενα αιωρούμενα στερεά τα οποία αιωρήθηκαν κατά την διάρκεια της πλύσης. Έπειτα προσθέσαμε τα 800 mL ξανά στην κωνική φιάλη και την τοποθετήσαμε στον απαγωγό ο οποίος τέθηκε σε λειτουργία καθώς έπρεπε να τοποθετήσουμε συσκευασία με πυκνό νιτρικό οξύ HNO<sub>3</sub> περιεκτικότητας 70% v/v. Προσεχτικά προσθέσαμε με ογκομετρικό σιφόνι 5,2 mL από το νιτρικό οξύ στην κωνική που εμπριείχε την άμμο και τα 800 mL απιονισμένου νερού. Η κωνική φιάλη τοποθετήθηκε ξανά στην τράπεζα ανάδευσης για 3 ώρες.

Μετά το πέρας των 3 ωρών το υπερκείμενο διάλυμα οξέος εναποτέθηκε στον νεροχύτη και πραγματοποιήθηκαν πλύσεις με απιονισμένο νερό για περίπου 3-4 φορές με σκοπό να ξεπλυθεί η άμμος από τα υπολείμματα οξέος που έχουν συγκρατηθεί μεταξύ των κόκκων της άμμου. Έπειτα προσθέσαμε 800 mL απιονισμένου νερού στην κωνική και την αφήσαμε για ανάδευση στη τράπεζα ανάδευσης. Μετά το πλύσιμο και το άδειασμα του υπερκείμενου νερού προσθέσαμε σε μία κωνική του 1 L, 800 mL απιονισμένου νερού και 3,2gr υδροξείδιο του νατρίου (NaOH). Με συνεχόμενη ανακίνηση με το χέρι το στερεό καυστικό νάτριο διαλύθηκε στα 800 mL και το διάλυμα της παρασκευασμένης βάσης εναποτέθηκε στην κωνική φιάλη με την άμμο, με σκοπό να αφαιρεθούν τελείως τα υπολείμματα οξέος που ενδεχομένως είχαν παραμείνει. Η διάρκεια πλύσης με το διάλυμα βάσης διήρκησε επίσης 3 ώρες όπως και με το οξύ. Μετά τις 3 ώρες, πλύσεις με απιονισμένο νερό επαναλήφθηκαν ρίχνοντας κάθε φορά το υπερκείμενο και προσθέτοντας απιονισμένο νερό για περίπου 3-4 φορές με σκοπό να ξεπλυθεί η άμμος από το διάλυμα της βάσης. Έπειτα προσθέσαμε 800 mL απιονισμένου νερού στην κωνική και αφήσαμε για ανάδευση στη τράπεζα ανάδευσης. Τέλος η άμμος μεταφέρθηκε σε αλουμινένιο δοχείο το οποίο τοποθετήσαμε στο κλίβανο στους 80°C για περίπου 24 ώρες. Η άμμος αφού ελέγχθηκε για την περιεκτικότητά της σε υγρασία μετά το πέρας των ωρών για την επιτυχή ξήρανση την αποθηκεύσαμε σε βάζο το οποίο κλείνει αεροστεγώς.

- ✓ **Οι 30 δοκιμαστικοί σωλήνες χωρητικότητας 20ml (vials) (Fisher Scientific)**, στα οποίους εξελίχθηκε όλη η πειραματική διαδικασία των πειραμάτων διαλείποντος έργου.

#### Μέθοδος Καθαρισμού Δοκιμαστικών Σωλήνων:

Πριν από την αρχική τους χρήση πλύθηκαν με κοινό καθαριστικό και αφού ξεπλύθηκαν πολύ καλά με νερό, ξεπλύθηκαν στην συνέχεια διεξοδικά και με απιονισμένο νερό. Έπειτα αφέθηκαν στον κλίβανο στους 80°C ώστε να εξατμιστεί όλο το εμπεριεχόμενο νερό και η υγρασία την οποία είχαν κατακρατήσει από το πλύσιμο. Η διαδικασία του πλυσίματος επαναλαμβανόταν μετά από την διεξαγωγή κάθε πειράματος.

- ✓ **Η κορεσμένη στήλη**, που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων στήλης, διαμέτρου 2,5 cm και μήκους 30 cm.

#### Μέθοδος Καθαρισμού Στήλης:

Πριν από την αρχική της χρήση πλύθηκε με κοινό καθαριστικό και αφού ξεπλύθηκε πολύ καλά με νερό, ξεπλύθηκε στην συνέχεια διεξοδικά και με απιονισμένο νερό. Έπειτα αφέθηκε στον κλίβανο στους 80°C ώστε να εξατμιστεί όλο το εμπεριεχόμενο νερό και η υγρασία την οποία είχαν κατακρατήσει από το πλύσιμο. Η διαδικασία του πλυσίματος επαναλαμβανόταν μετά από την διεξαγωγή κάθε πειράματος.

## **8.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός**

Ο εργαστηριακός εξοπλισμός ο οποίος χρειάστηκε για κατά την προετοιμασία αλλά και διεξαγωγή των πειραμάτων αποτελείται από:

### **1.Την τράπεζα ανάδευσης (Orbital Shaker PSU-20i) της Εταιρίας biosan (Medical-Biological Research & Technologies**

Η τράπεζα ανάδευσης χρησιμοποιήθηκε πριν και μετά από κάθε πείραμα για την ανάδευση της άμμου μέσα σε κωνική φιάλη με σκοπό την πραγματοποίηση πλύσης της άμμου.

### **2.Την ζυγαριά της εταιρίας KERN& Sohn GmbH μοντέλο (KERN PCB Version 1.5)**

Η συγκεκριμένη ζυγαριά έχει μέγιστη μάζα μέτρησης 1kg, χρησιμοποιήθηκε για την ζύγιση της άμμου με σκοπό την τοποθέτηση της σωστής μάζας μέσα στην κωνική φιάλη ώστε να εξελιχθεί ορθά και αποτελεσματικά η διαδικασία των πλύσεων της άμμου.

### **3.Την ζυγαριά της εταιρίας KERN& Sohn GmbH μοντέλο (KERNABS-N\_ABJ-NM Version 1.2)**

Είναι ζυγαριά ακριβείας με μέγιστη μάζα μέτρησης 20 g και ακρίβεια έως και 4 δεκαδικά ψηφία. Χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της μάζας του αργιλικού, των φύλων νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου και του άλατος (NaCl) με σκοπό την εκχώρηση σωστής ποσότητας αυτών σε συγκεκριμένο όγκο ρυθμιστικού διαλύματος για την παραγωγή κατάλληλου αιωρήματος για την χρήση τους στα πειράματα διαλείποντος έργου και στις καμπύλες βαθμονόμησης. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε κατά τη προετοιμασία των δυναμικών πειραμάτων διαλείποντος έργου για την μέτρηση των 14 gr άμμου που τοποθετούνταν στους γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες χωρητικότητας 20 mL.

### **4. Λεκάνη υπερήχων της εταιρίας Elma μοντέλο (Elmasonic S 30/(H), Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Germany)**

Η λεκάνη υπερήχων χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή των αιωρημάτων, με σκοπό την διάσπαση των συσσωματωμάτων του καολινίτη και του οξειδίου του τιτανίου σε μικρότερα μέρη, έπειτα από την προσθήκη τους στο διάλυμα. Έτσι ώστε να επιτευχθεί συγκεκριμένη συγκέντρωση αυτών σε όλο τον όγκο του κάθε διαλύματος, που χρησιμοποιήθηκε κατά την διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων.

### **5. Φασματο-φωτόμετρο της εταιρίας: SHIMADZU CORPORATION KYOTO JAPAN (ANALYTICAL & MEASURING INSTRUMENTS DIVISION) μοντέλο: Shimadzu Visible Spectrophotometer UVmini-1240V.**

Το φωτόμετρο χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της απορρόφησης των διαφόρων δειγμάτων από τα πειράματα σε συγκεκριμένο μήκος κύματος ( $\lambda$ ), 280nm για την άργιλο (KGa-1b) και 625nm για το οξείδιο του τιτανίου (Liu et al., 2013). Πριν από κάθε σειρά μετρήσεων εκχωρούνταν στην κυψελίδα το υπερκάθαρο νερό, χωρίς να υπάρχει κάποια από τις παραπάνω ουσίες (τυφλό), με σκοπό τον μηδενισμό (Auto Zero) του οργάνου ώστε να γίνουν με ορθότητα και ακρίβεια οι μετρήσεις των δειγμάτων.



**Εικόνα 8. 1** Φασματο-φωτόμετρο Shimadzu Visible Spectrophotometer UVmini-1240V

### **8.3 Δημιουργία Καμπύλης Βαθμονόμησης**

Απαραίτητο βήμα για τη διεξαγωγή των αποτελεσμάτων είναι η κατασκευή των καμπύλων βαθμονόμησης. Οι καμπύλες βαθμονόμησης πραγματοποιούνται ώστε να παραχθεί μία γραμμική σχέση μεταξύ απορρόφησης και συγκεντρώνσης καθώς αυτές οι δύο ποσότητες είναι ανάλογες σύμφωνα με τον νόμο Beer-Lambert. Για να γίνει σωστά η διαδικασία είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τις συγκεντρώσεις για τις οποίες το φωτόμετρο θα υπολογίσει την εκάστοτε απορρόφηση.

Καμπύλες βαθμονόμησης καολινίτη (KGa-1b): Για τον σκοπό αυτό αρχικά παρασκευάζεται αιώρημα καολινίτη 100 ppm. Τοποθετούμε το αιώρημα του αργιλικού στο λουτρό υπερήχων για 60 λεπτά και ταυτόχρονα χρησιμοποιούμε 5 ογκομετρικές φιάλες στις οποίες τοποθετούνται συγκεκριμένα mL υπερκάθαρου νερού.

Αυτό γίνεται ούτως ώστε, όταν προσθέσουμε κατάλληλη ποσότητα του πυκνού αιωρήματος (100 ppm) στις ογκομετρικές φιάλες να προκύψουν οι εξής συγκεντρώσεις: 10, 20, 40, 60, 80 και 100ppm. Μετά την προσθήκη του αιωρήματος γίνεται ανακίνηση των φιαλών ώστε να επέλθει ισορροπία του αιωρήματος σε ολόκληρο τον όγκο. Στη συνέχεια πραγματοποιείται η μέτρηση των δειγμάτων τα οποία τοποθετούνται σε ειδική κυψελίδα χαλαζία (5mL) για την ένδειξη της απορρόφησης σε μήκος κύματος  $\lambda=280\text{nm}$ . Πριν την έναρξη της διαδικασίας των μετρήσεων γίνεται μηδενισμός του οργάνου με την χρήση του υπερκάθαρου σαν τυφλό δείγμα.

Καμπύλες βαθμονόμησης διοξειδίου του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ): Με την ίδια διαδικασία προκύπτει η καμπύλη βαθμονόμησης για το  $\text{TiO}_2$ . Παρασκευάζεται πυκνό διάλυμα 200 ppm  $\text{TiO}_2$ . Στη συνέχεια με κατάλληλες αραιώσεις σε ογκομετρικές φιάλες παρασκευάζονται με προσθήκη συγκεκριμένων ml από το πυκνό διάλυμα και υπερκάθαρου νερού οι εξής συγκεντρώσεις: 10, 50, 100, 120, 150, και 200ppm. Πριν τις μετρήσεις χρησιμοποιείται υπερκάθαρο ως τυφλό δείγμα για τον μηδενισμό του φωτόμετρου όπως προαναφέρθηκε για τις καμπύλες βαθμονόμησης του αργιλικού.

### **8.4 Πειράματα Διαλείποντος Έργου**

Με σκοπό να προσδιορισθεί κατά πόσο τα πειραματικά αποτελέσματα επηρεάζονται αλλάζοντας την χημική σύσταση του διαλυμάτων των αιωρημάτων, πραγματοποιήθηκαν τόσο στατικά αλλά και δυναμικά πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαφορετική ιοντική ισχύ. Στον Πίνακα 8.1 παρατίθενται αναλυτικά οι πειραματικές συνθήκες των πειραμάτων διαλείποντος έργου.

Για την σφαιρική κατανόηση και μελέτη της αλληλεπίδρασης των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου παρουσία του αργιλικού καολινίτη, εκτελέστηκαν πειράματα διαλείποντος έργου τριών κατηγοριών οι οποίες αναλύονται στην παράγραφο 8.4.1., 8.4.2 και 8.4.3.



**Πίνακας 8. 1:** Πειραματικές συνθήκες πειραμάτων διαλείποντος έργου

Διάλυμα	Ιοντική Ισχύς $I_s$ (mM)	Συγκέντρωση C (mg/L)	pH	T(°C)	Πειραματικές Συνθήκες
TiO <sub>2</sub> / KGa-1b/ TiO <sub>2</sub> & KGa-1b	1	100	7	25	Static/Dynamic
-//-	25	100	7	25	Static/Dynamic
-//-	50	100	7	25	Static/Dynamic
-//-	100	100	7	25	Static/Dynamic
-//-	-	50	7	25	Static/Dynamic
-//-	-	100	7	25	Static/Dynamic
-//-	-	200	7	25	Static/Dynamic

#### 8.4.1 Πειράματα διαλείποντος έργου για τον καολινίτη (KGa-1b):

Η βασική μέθοδος για την διεξαγωγή των αποτελεσμάτων στα πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch) ήταν η λήψη δειγμάτων ανά τακτά χρονικά διαστήματα (0, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 και 240 min).

Τα δείγματα αυτά λαμβάνονταν από 2 διαφορετικές ομάδες με την σκοπό κατανόηση της συμπεριφοράς του αργιλικού. Η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει 10 δοκιμαστικούς σωλήνες (vials) καθένας εκ των οποίων περιλαμβάνει 20 mL του αιωρήματος KGa-1b, τα πειράματα αυτής της ομάδας είναι στατικά. Η δεύτερη ομάδα στην οποία συμβαίνει και το κυρίως πείραμα προσρόφησης του αργιλικού στην άμμο εξελίσσεται σε δυναμικές συνθήκες. Οι δυναμικές συνθήκες δημιουργούνται τοποθετώντας τα vials σε περιστρεφόμενο αναδευτήρα πάγκου με ταχύτητα περιστροφής 12rpm. Περιλαμβάνει ομοίως 10 δοκιμαστικούς σωλήνες στους οποίους εμπεριέχονται 14 gr άμμου και 14 mL από το εξεταζόμενο κάθε φορά αιώρημα καολινίτη. Κάθε παρασκευαζόμενο διάλυμα καολινίτη τοποθετείται στο λουτρό υπέρηχων όπου και ήχο-βολεύεται για 60 λεπτά. Έπειτα από μερικές αναδεύσεις κατά την διάρκεια των 60 λεπτών με σκοπό τη διευκόλυνση της διάσπασης των μεγαλύτερων μερών του αργιλικού, το αιώρημα βρίσκεται σε μια σχετικά σταθερή κατάσταση όπου και θεωρούμε ότι σε όλο του τον όγκο έχει σταθερή συγκέντρωση.

Για τη μέτρηση της απορρόφησης σε κάθε ένα από τα χρονικά διαστήματα συλλέγεται δείγμα από τον κατάλληλο τον δοκιμαστικό σωλήνα ώστε αντιστοιχώντας την εκάστοτε τιμή με την συγκέντρωση (μέσω των καμπυλών βαθμονόμησης) να διαπιστωθεί πως

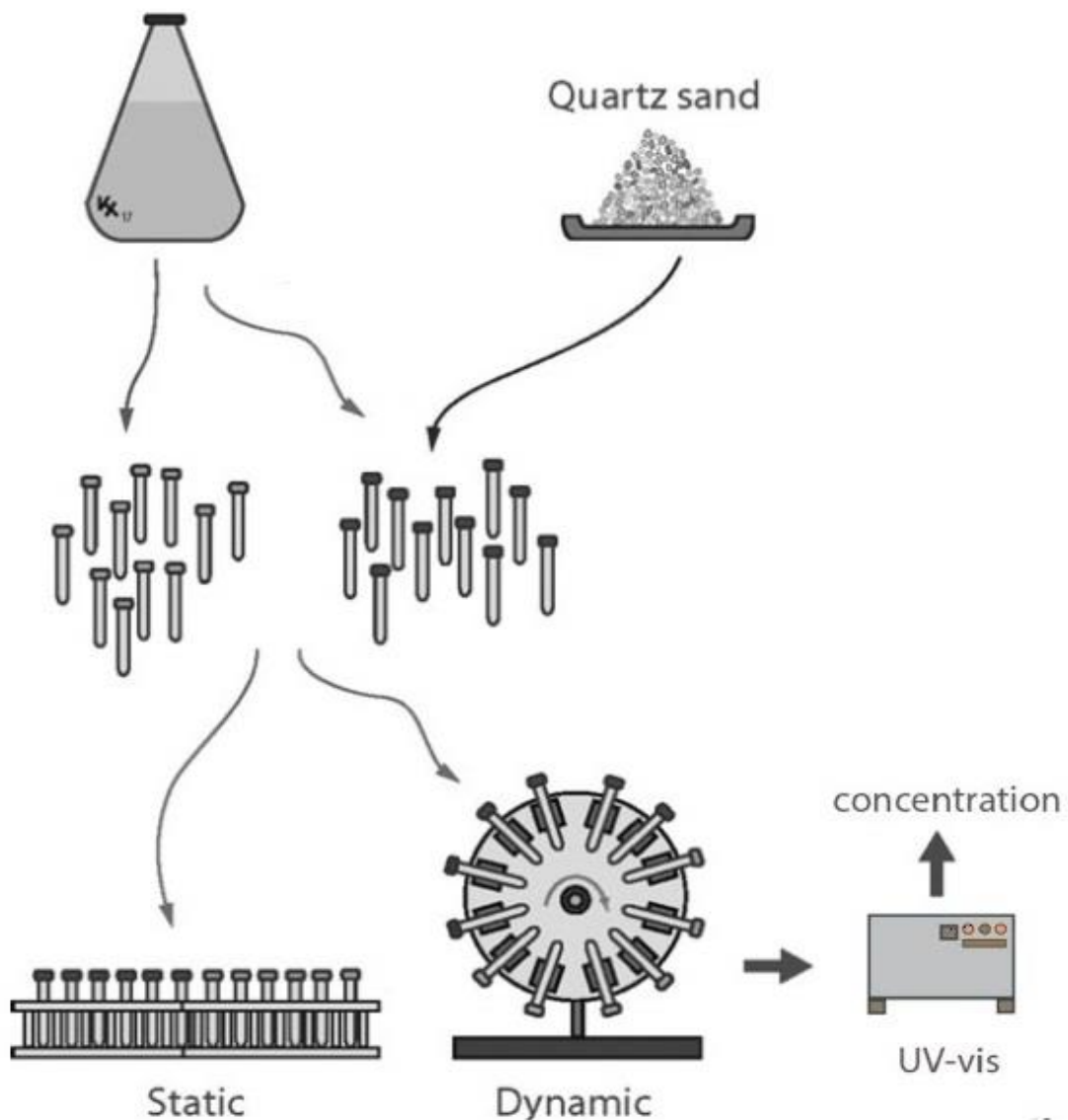
μεταβάλλεται η συγκέντρωση του αιωρήματος C<sub>i</sub> κατά την διάρκεια του πειράματος σε σχέση με την αρχική θεωρητική συγκέντρωση σε κάθε πείραμα.

#### *8.4.2 Πειράματα διαλείποντος έργου των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>):*

Τα πειράματα για το οξείδιο του τιτανίου διαχωρίζονται επίσης σε δύο ομάδες. Η πρώτη ομάδα αποτελείται από 10 δοκιμαστικούς σωλήνες στους οποίους προστίθενται 20ml αιωρήματος TiO<sub>2</sub> του εξεταζόμενου διαλύματος και αποτελεί στατικό πείραμα. Η δεύτερη ομάδα αποτελείται επίσης από 10 δοκιμαστικούς σωλήνες οι οποίοι αναδεύονται σε όλη τη διάρκεια του πειράματος και εμπεριέχουν 14 gr χαλαζιακής άμμου και 14 mL αιωρήματος TiO<sub>2</sub>. Με όμοιο τρόπο με το καολινίτη, μετράτε η συγκέντρωση των αιωρημάτων TiO<sub>2</sub> σε καθένα από τα χρονικά διαστήματα, σε μήκος κύματος λ=625 όπως έγινε και από τους (Liu et al., 2013). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της απορρόφησης που λαμβάνονται, από το φωτόμετρο, για κάθε χρονική στιγμή, προκύπτει η προσρόφηση ή μη του οξειδίου του τιτανίου(TiO<sub>2</sub>) στην άμμο, όσον αναφορά τη δεύτερη ομάδα πειραμάτων.

#### *8.4.3 Πειράματα διαλείποντος έργου για το διοξείδιο του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) μαζί με καολινίτη (KGa-1b):*

Τα πειράματα για την ανάμειξη των δύο υλικών περιλαμβάνουν 2 ομάδες. Η πρώτη ομάδα αποτελεί στατικό πείραμα , περιλαμβάνει 10 δοκιμαστικούς σωλήνες οι οποίοι εμπεριέχουν παρασκευασμένο αιώρημα 10 mL TiO<sub>2</sub> και 10mL παρασκευασμένο αιώρημα καολινίτη, με την προϋπόθεση ότι και τα δύο αιωρήματα έχουν ίδια συγκέντρωση. Η δεύτερη ομάδα αποτελείται εξίσου από 10 δοκιμαστικούς σωλήνες οι οποίοι εμπεριέχουν 7mL αιώρημα TiO<sub>2</sub>, 7mL αιώρημα καολινίτη και 14 gr άμμου , οι σωλήνες περιστρέφονται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος σε περιστρεφόμενο δίσκο. Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις που λαμβάνονται από το φωτόμετρο, παρατηρείται η προσρόφηση ή μη της TiO<sub>2</sub> στο KGa-1b καθώς επίσης και της TiO<sub>2</sub> στην άμμο παρουσία του KGa-1b.

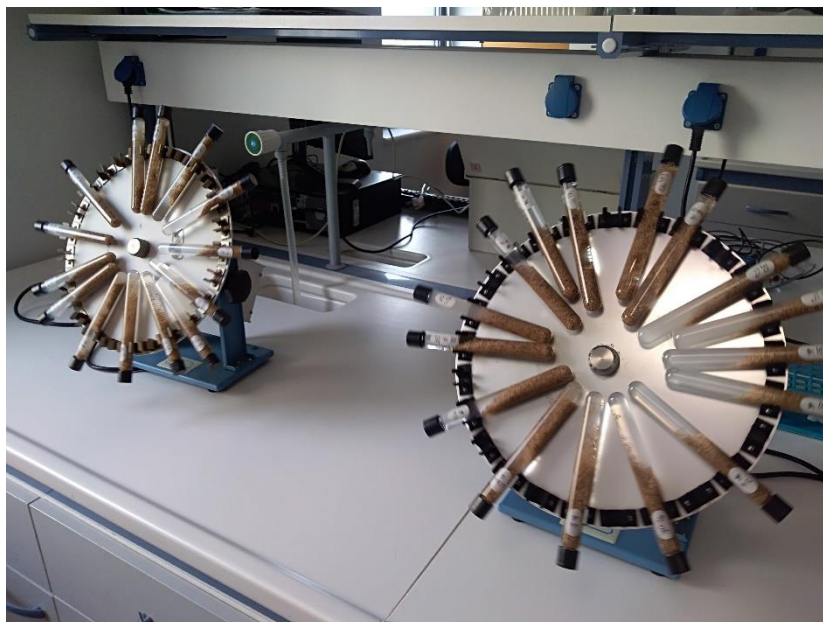


**Εικόνα 8. 2** Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας των πειραμάτων διαλείποντος έργου (Fountouli and Chrysikopoulos , 2016)

### 8.5 Πρόσθετα Πειράματα Διαλείποντος Έργου

Για την ορθότερη αξιοποίηση των αποτελεσμάτων απορρόφησης των δυναμικών πειραμάτων κρίθηκε αναγκαία η διεξαγωγή πρόσθετων πειραμάτων. Σκοπός ήταν η εύρεση της απορρόφησης, η οποία μετρούνταν στο υπερκείμενο των δειγμάτων στις χρονικές στιγμές των δειγματοληψιών και οφείλονταν στα παραγόμενα κολλοειδή της άμμου. Το πρόσθετο δυναμικό πείραμα περιλάμβανε 10 δοκιμαστικούς σωλήνες (vials) καθένας εκ των οποίων περιείχε 14 gr χαλαζίας άμμου και 14 mL υπερκάθαρο νερό (ddH<sub>2</sub>O), τα vials τοποθετούνταν σε ένα επιτραπέζιο περιστρεφόμενο δίσκο. Αφού συλλεχθεί το δείγμα τοποθετείται σε χαλαζιακή κυψελίδα και μετράτε η απορρόφηση στο U.V στα 280nm όπου μετράτε η απορρόφηση καολίνιτη (KGa-1b) και στα 625 nm όπου

μετράτε η απορρόφηση της τιτάνιας ( $\text{TiO}_2$ ). Έτσι οι τιμές της απορρόφησης από το πρόσθετο δυναμικό πείραμα αφαιρούνται από τις αντίστοιχες τιμές απορρόφησης σε κάθε δυναμικό πείραμα.



**Εικόνα 8. 3** Απεικόνιση περιστρεφόμενου αναδευτήρα κατά τη διεξαγωγή πειράματος διαλείποντος έργου.

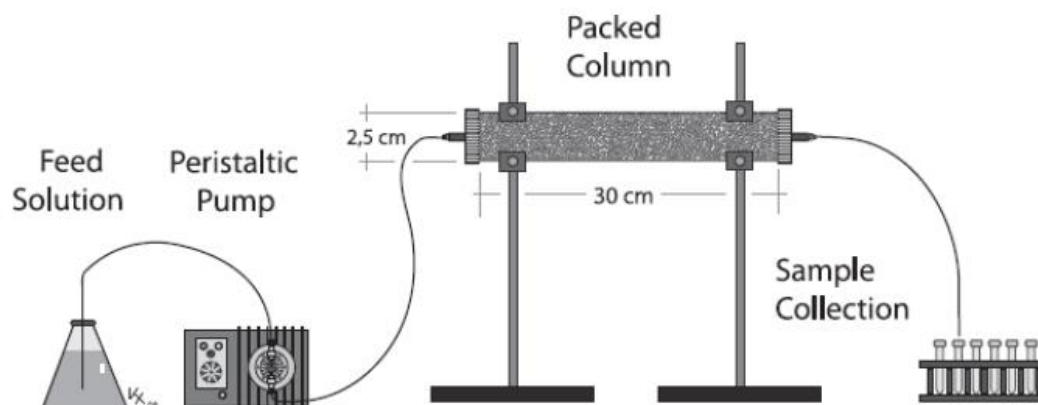
### 8.6 Πειράματα Στήλης

Τα πειράματα ροής σε στήλη διαχωρίζονται σε 2 κατηγορίες. Στη πρώτη κατηγορία πραγματοποιήθηκαν πειράματα μεταφοράς με τα νανοσωματίδια  $\text{TiO}_2$  και τα κολλοειδή KGa-1b μόνα τους έτσι ώστε να εξεταστούν τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς τους ξεχωριστά. Στη δεύτερη κατηγορία έγιναν πειράματα συμμεταφοράς, με σκοπό να μελετηθεί η μεταφορά των νανοσωματιδίων της  $\text{TiO}_2$  παρουσία κολλοειδών KGa-1b για τις ίδιες υδατικές συνθήκες. Η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  και των κολλοειδών KGa-1b, στα πειράματα μεταφοράς και συμμεταφοράς, ήταν  $C_{\text{GO}}=100\text{mg/L}$  και  $C_{\text{KGa-1b}}=100\text{mg/L}$  αντίστοιχα.

Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν γυάλινη στήλη με διάμετρο 2.5 cm και μήκος 30 cm. Η στήλη γέμιζε άμμο υπό στεκούμενο (standing) ώστε να ελαχιστοποιηθεί ο εγκλωβισμός αέρα. Κόσκινα στην είσοδο και στην έξοδο της στήλης συγκρατούσαν σταθερά την άμμο έτσι ώστε να διαμορφωθεί μια ομοιόμορφη ροή. Στη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος η στήλη ήταν τοποθετημένη οριζόντια, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι επιπτώσεις της βαρύτητας. Η υπολογισμένη ξηρή φαινόμενη πυκνότητα ήταν  $1.70 \pm 0.02\text{g/cm}^3$  για την άμμο, και το πορώδες ήταν  $\theta=0.38$  για την άμμο. Ο όγκος των πόρων (PV) ήταν  $58.1 \pm 0.10\text{mL}$  για την άμμο.

Για τη διεξαγωγή κάθε πειράματος γεμίζαμε καινούργια στήλη με καθαρή άμμο. Η ομοιογενοποίηση της στήλης γινόταν μέσω της έγχυσης 2 PVs υπερκάρθο νερό για κάθε

πείραμα, χρησιμοποιώντας περισταλτική αντλία (Masterflex L/S, Cole-Palmer). Έπειτα ακολουθούσε έγχυση 4 PVs του κατάλληλου αιωρήματος κάθε φορά ( $\text{TiO}_2$ , KGa-1b και  $\text{TiO}_2$ -KGa-1b) και τέλος 3 PVs υπερκάθαρο. Η παροχή ήταν σταθερή και ίση με 1 mL/min, που αντιστοιχεί σε ενδοπορώδη ταχύτητα  $U=q/\theta=0.52$  cm/min. Όλα τα πειράματα έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ). Η πειραματική διαδικασία παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 8.4



**Εικόνα 8. 4** Απεικόνιση πειραματικής διαδικασίας των πειραμάτων μεταφοράς και συμμεταφοράς (Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011).

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των αιωρούμενων σωματιδίων στα πειράματα στήλης συλλέγαμε δείγμα από την εκροή της στήλης σε καθορισμένα διαστήματα με διαφορά 0,2 και 0,3 PV εναλλάξ. Το δείγμα τοποθετούνταν σε μια χαλαζιακή κυψελίδα και με βάση τα αποτελέσματα της απορρόφησης που λαμβάνονταν από το φωτόμετρο, και μέσω της καμπύλη βαθμονόμησης προέκυπτε η συγκέντρωση του αιωρήματος τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή.

### 8.7 Μετρήσεις ζ δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου

Σε κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε μέτρηση του ζ δυναμικού και της διαμέτρου των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας. Προκειμένου να έχουμε μια καλύτερη εικόνα για τη σταθερότητα και πιθανή συμπεριφορά κάθε διαλύματος όπως αναφέραμε και στην παράγραφο 7.1. Η μέτρηση των δύο παραμέτρων πραγματοποιήθηκε με το πέρας της τελικής παρασκευής κάθε διαλύματος. Οι τιμές των μετρήσεων για τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα διαλείποντος έργου παρουσιάζονται στους Πίνακες 8.2, 8.3 και 8.4. Ενώ στον Πίνακα 8.5 και 8.6 παρατίθενται η τιμή του ζ δυναμικού και της υδροδυναμικής διαμέτρου ( $d_p$ ) για τα πειράματα μεταφοράς και συμμεταφοράς αντίστοιχα.

**Πίνακας 8. 2:** Μετρήσεις ζ δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου( $d_p$ ) των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  για όλες τις πειραματικές συνθήκες.

Πειραματικές Συνθήκες (pH=7 T=25 °C)		Στατικά Πειράματα		Δυναμικά Πειράματα	
C (mg/L)	Is (mM)	Z (mV)	$d_p$ (nm)	Z (mV)	$d_p$ (nm)
50 mg/l	-	-27,6	1.262	-28,6	1.154
100 mg/l	-	-19,4	1.548	-27,5	1.291
200 mg/l	-	-26	811	-21,4	4.569
100 mg/l	1 mM	-21,7	2.698	-27,3	4.226
100 mg/l	25 mM	-26	4.194	-27,5	3.572
100 mg/l	50 mM	-22,4	3.348	-21,6	3.305
100 mg/l	100 mM	-56,8	3.368	-16,5	2.576

**Πίνακας 8. 3:** Μετρήσεις ζ δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου ( $d_p$ ) των κολλοειδών KGa-1b για όλες τις πειραματικές συνθήκες.

Πειραματικές Συνθήκες (pH=7 T=25 °C)		Στατικά Πειράματα		Δυναμικά Πειράματα	
C (mg/L)	Is (mM)	Z (mV)	$d_p$ (nm)	Z (mV)	$d_p$ (nm)
50 mg/l	-	-29,5	648	-28,5	848
100 mg/l	-	-27,8	697	-30,9	832
200 mg/l	-	-39,8	641	-28,2	1.082
100 mg/l	1 mM	-33,8	680	-27,4	640
100 mg/l	25 mM	-25,1	1946	-25,9	2.159
100 mg/l	50 mM	-19,9	2.213	-21	2.038
100 mg/l	100 mM	-17,5	2.562	-16,6	1.820

**Πίνακας 8. 4:** Μετρήσεις ζ δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου ( $d_p$ ) διαλύματος νανοσωματιδίων  $TiO_2$  με KGa-1b για όλες τις πειραματικές συνθήκες.

Πειραματικές Συνθήκες (pH=7 T=25°C)		Στατικά Πειράματα		Δυναμικά Πειράματα	
C (mg/L)	Is (mM)	Z (mV)	$d_p$ (nm)	Z (mV)	$d_p$ (nm)
50 mg/l	-	-27,1	654	-19	855
100 mg/l	-	-28,4	782	-27	691
200 mg/l	-	-27,6	681	-26,9	666
100 mg/l	1 mM	-25	1.175	-29,3	1.435
100 mg/l	25 mM	-28,2	1.731	-28,6	1.420
100 mg/l	50 mM	-23,6	4.415	-21,3	1.691
100 mg/l	100 mM	-16,7	2.065	-18,8	1.833

**Πίνακας 8. 5:** Μετρήσεις ζ δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου ( $d_p$ ) για τα πειράματα μεταφοράς

Πειραματικές Συνθήκες (pH=7 T=25°C)		Πείραμα Συμμεταφοράς		
C (mg/L)	Is (mM)	Διάλυμα	Z (mV)	$d_p$ (nm)
100 mg/l	-	$TiO_2$	-29,5	1.119
100 mg/l	-	KGa-1b	-31	1.158
100 mg/l	-	$TiO_2$ & KGa-1b	-27,4	1.129

**Πίνακας 8. 6:** Μετρήσεις ζ δυναμικού και υδροδυναμικής διαμέτρου ( $d_p$ ) για το πείραμα συμμεταφοράς.

Πειραματικές Συνθήκες (pH=7 T=25 °C)		Πειράματα Μεταφοράς		
C (mg/L)	I <sub>s</sub> (mM)	Διάλυμα	Z (mV)	d <sub>p</sub> (nm)
100 mg/l	-	TiO <sub>2</sub>	-30,4	1.312
100 mg/l	-	KGa-1b	-29,2	2.805



### 9.1 Πειράματα Διαλείποντος Έργου

Με το πέρας κάθε πειράματος αφού συλλέξαμε τα αποτελέσματα των απορροφήσεων για κάθε ουσία, στη συνέχεια χρησιμοποιήσαμε την κατάλληλη καμπύλη βαθμονόμησης για να υπολογίσουμε τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις. Αναλυτικότερα για κάθε καμπύλη βαθμονόμησης προκύπτει εξίσωση της μορφής  $\alpha x + \beta = y$  όπου  $y$  η συγκέντρωση και  $x$  η τιμή της απορρόφησης. Αντικαθιστώντας στην εξίσωση της τιμές της απορρόφησης προκύπτει η τιμή της συγκέντρωσης της ουσίας.

Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων για τα δυναμικά πειράματα είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι από τις τιμές των απορροφήσεων αφαιρέσαμε την απορρόφηση του τυφλού διαλύματος για την αντίστοιχη χρονική στιγμή. Στη συνέχεια τοποθετήσαμε την νέα τιμή απορρόφησης στη εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης. Ο λόγος που πραγματοποιήσαμε αφαίρεση του τυφλού ήταν για να ελαττώσουμε το πειραματικό σφάλμα από τα αιωρούμενα της άμμου που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα της απορρόφησης.

Έπειτα με τις τιμές των συγκεντρώσεων που προκύπτουν λαμβάνοντας υπόψιν τον λόγο  $C_i/Co$  για τα πειράματα KGa-1b και  $TiO_2$  πραγματοποιήσαμε την απεικόνιση της μεταβολής της συγκέντρωσης του εκάστοτε αιωρήματος καθώς επίσης κατά πόσο το αιώρημα είναι σταθερό στις διάφορες αυτές συνθήκες. Το αιώρημα του  $TiO_2$  εξαιτίας των μεγάλων απωστικών δυνάμεων μεταξύ των νανοσωματιδίων διακρίνεται από μεγάλη σταθερότητά (Gregory, 2006; Chowdhury et al., 2013) ομοίως σταθερό αλλά όχι στον ίδιο βαθμό είναι αιώρημα του KGa-1b όμως ένα αιώρημα δεν γίνεται να έχει ποτέ σταθερή συγκέντρωση για αυτό και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον οι συγκεκριμένες γραφικές παραστάσεις των συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου.

Όσον αναφορά τα πειράματα των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  μαζί με το κolloειδές KGa-1b υπολογίστηκε η συγκέντρωση του προσροφημένου  $TiO_2$  στην άμμο ( $C_t^*$ ) για τα δυναμικά πειράματα και στο αργιλικό για τα στατικά, όπως αναλύεται παρακάτω.

$$\checkmark \text{ Για τα δυναμικά πειράματα: } C_t^* = \frac{C_{\text{προσ}} \cdot 0,014 \text{ L}}{m_{\text{προσροφητή}}}$$

$$\checkmark \text{ Για τα στατικά πειράματα: } C_t^* = \frac{C_{\text{προσ}} \cdot 0,02 \text{ l}}{m_{\text{προσροφητή}}}$$

όπου:

$C_t^*$ : προσροφημένη συγκέντρωση στη στερεά φάση για δυναμικά και στατικά πειράματα αντίστοιχα. (mg  $TiO_2$ /g sand)/(mg  $TiO_2$ /g KGa-1b)

$C_{\text{προσ}}$ : η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας (mg/L)

$m_{\text{προσροφητή}}$ : η μάζα του αργιλικού για τα δυναμικά πειράματα και η μάζα του KGa-1b για τα στατικά πειράματα.

Αντίστοιχα υπολογίστηκε και η προσρόφηση του KGa-1b στην άμμο παρουσία των νανοδωματιδίων, για τα δυναμικά πειράματα συνέχεια με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατασκευάσαμε τις γραφικές παραστάσεις της συγκέντρωσης του προσροφημένου  $TiO_2$  στην άμμο και στο αργιλικό KGa-1b ,παρουσία του KGa-1b.

## 9.2 Αξιοποίηση μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για τα κινητικά πειράματα.

Για την αξιοποίηση και περαιτέρω επεξεργασία των τιμών των συγκεντρώσεων που προέκυψαν, από τα πειράματα διαλείποντος έργου όπως αναφέραμε στη παράγραφο 8.1 χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα μη γραμμικής συσχέτισης ελαχίστων τετραγώνων Colloid Fit (**Katzourakis and Chrysikopoulos, 2016**), το οποίο έχει ενσωματωμένο το πακέτο υπολογισμού εξαρτημένων μεταβλητών “Pest” (**Doherty et al., 1994**). Το συγκεκριμένο πρόγραμμα έχει περιγράψει με επιτυχία την κινητική προσκόλλησης των *Bacillus subtilis* σε νάνο-σωλήνες άνθρακα (**Upadhyayula et al., 2009**), των *P. Putida* σε καολινίτη (**Vasiliadou and Chrysikopoulos, 2011**), του GO σε άμμο (**Sotirelis Chrysikopoulos, 2015**) και του GO σε καολινίτη (**Sotirelis and Chrysikopoulos, 2016**). Αναλυτικότερα τα δεδομένα των τιμών της προσροφημένης συγκέντρωσης για κάθε χρονική στιγμή εισάγονταν μαζί με τα χρονικά διαστήματα στο Colloid Fit. Στη συνέχεια σύμφωνα με αυτό το πρόγραμμα πραγματοποιήθηκε προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων για προσρόφηση ψευδο-δεύτερης τάξης και υπολογίστηκαν οι παράμετροι  $k_{p2}$  και  $C_{eq}^*$  για κάθε περίπτωση ξεχωριστά.

Η εξίσωση του μοντέλου της ψευδο-δεύτερης τάξης μπορεί εκτός της μορφής της (7.4) να γραφτεί και ως εξής:

$$\frac{dC_t^*}{dt} = k_{p2} (C_{eq}^* - C_t^*)^2 \quad (9.1)$$

όπου:

$t$  = ο χρόνος σε (min)

$C_t^*$  = η προσροφημένη συγκέντρωση σε χρόνο  $t$  της εκάστοτε ουσίας στην άμμο, ( $TiO_2$ , KGa-1b) σε [mg  $TiO_2$ /g sand] και [mg KGa-1b /g sand] αντίστοιχα. Για την προσρόφηση των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  σε κolloειδή KGa-1b η μεταβλητή μετριέται σε μονάδες [mg  $TiO_2$  / g KGa-1b ]

$k_{p2}$  = η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης σε [g sand/ (mg ( $TiO_2$ ) · min)] ή [g sand/ (mg (KGa-1b) · min)] αν η ουσία που μελετάτε είναι το  $TiO_2$  ή το KGa-1b αντίστοιχα και σε [g KGa-1b / (mg ( $TiO_2$ ) · min)] εάν ο προσροφητής είναι τα κolloειδή KGa-1b και η προσροφημένη ουσία το  $TiO_2$ .

$C_{eq}^*$  = περιγράφει την συγκέντρωση της προσροφημένης ποσότητας στον αντίστοιχο προσροφητή στη θέση ισορροπίας.

Με τον διαχωρισμό των μεταβλητών μεταβλητές  $C$ ,  $t$  και την ολοκλήρωση και των δύο μελών προκύπτει η εξίσωση:

$$C_t^* = \frac{(C_{eq}^*)^2 k_{p2} t}{1 + (C_{eq}^* k_{p2} t)} \quad (9.2)$$

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης (9.1) είναι:

$$\frac{1}{C_t^*} = \frac{1}{(C_{eq}^*)^2 k_{p2}} + \frac{t}{C_{eq}^*} \quad (9.3)$$

Μετά την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων στο Colloid-Fit όλα τα γραφήματα προσροφήσεων και καμπυλών βαθμονόμησης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το γραφιστικό και στατιστικό λογισμικό "IGOR-Pro" της εταιρίας (WaveMetrics Inc.). Στο παράρτημα I παρουσιάζεται το προγραμματιστικό περιβάλλον του προγράμματος Colloid-Fit για την περίπτωση της προσρόφησης των νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> σε άμμο για C=100mg/L και Is=25 mM.

### 9.3 Πειράματα Στήλης

Αντίστοιχα με τα πειράματα διαλείποντος έργου, από κάθε πείραμα στήλης προκύπτουν οι τιμές απορρόφησης τις οποίες χρησιμοποιούμε μαζί με την καμπύλη βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της εξεταζόμενης ουσίας για κάθε χρονική στιγμή. Υπολογίζοντάς τον λόγο C<sub>i</sub>/C<sub>0</sub> βρίσκουμε τη συγκέντρωση της ουσίας που έχει παραμείνει μες στη στήλη, σε κάθε χρονική στιγμή.

Στη συνέχεια εισάγουμε τα δεδομένα του λόγο C<sub>i</sub>/C<sub>0</sub> και τις αντίστοιχες χρονικές στιγμές στο πρόγραμμα μη γραμμικής συσχέτισης ελαχίστων τετραγώνων ColloidFit (**Katzourakis and Chrysikopoulos, 2016**). Αυτό το πρόγραμμα τρέχει τις εξισώσεις μεταφοράς και τελικά υπολογίζει την ανάκτησης μάζας (M<sub>r</sub>) των αιωρούμενων σωματιδίων με την ακόλουθη σχέση:

$$M_r(L) = \frac{\int_0^\infty (C_i(L,t) dt)}{\int_0^{t_p} C_i(0,t) dt} \quad (9.4)$$

όπου:

L: το μήκος της πληρωμένης στήλης

## 10. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

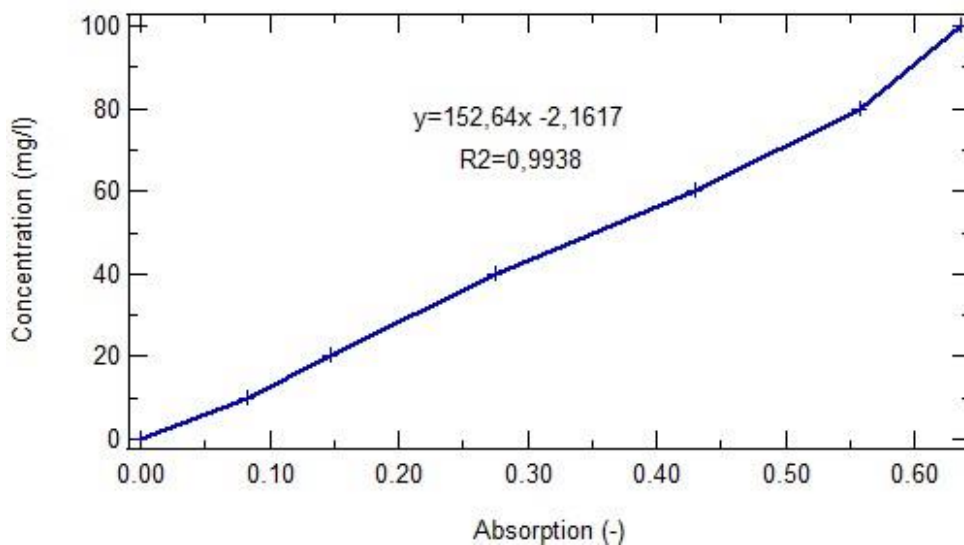
### 10.1 Καμπύλη Βαθμονόμησης

Αρχικά κατασκευάστηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης για το αργλικό KGa-1b, τα νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> και για τα νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> μαζί με καολινίτη. Στον πίνακα 10.1 παρουσιάζονται οι τιμές των απορροφήσεων του αιωρήματος KGa-1b σε όλες τις διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η θερμοκρασία σε όλες τις συνθήκες είναι σταθερή ίση με 25°C και το pH 7.

**Πίνακας 10. 1:** Απορροφήσεις του αιωρήματος KGa-1b στις διαφορετικές συγκεντρώσεις

Συγκέντρωση KGa-1b (mg/L)	Απορρόφηση
10	0,083
20	0,148
40	0,275
60	0,433
80	0,558
100	0,634

Στη συνέχεια με βάση τα δεδομένα του πίνακα 10.1 έγινε το γράφημα της καμπύλης βαθμονόμησης όπως φαίνεται στο Εικόνα 10.1



**Εικόνα 10. 1** Καμπύλη βαθμονόμησης για KGa-1b.

Ομοίως παράχθηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης και για τις υπόλοιπες ουσίες σύμφωνα με τους πίνακες 10.2.,10.3 και 10.4. αντίστοιχα.

**Πίνακας 10. 2:** Απορροφήσεις του αιωρήματος TiO<sub>2</sub> στις διαφορετικές συγκεντρώσεις

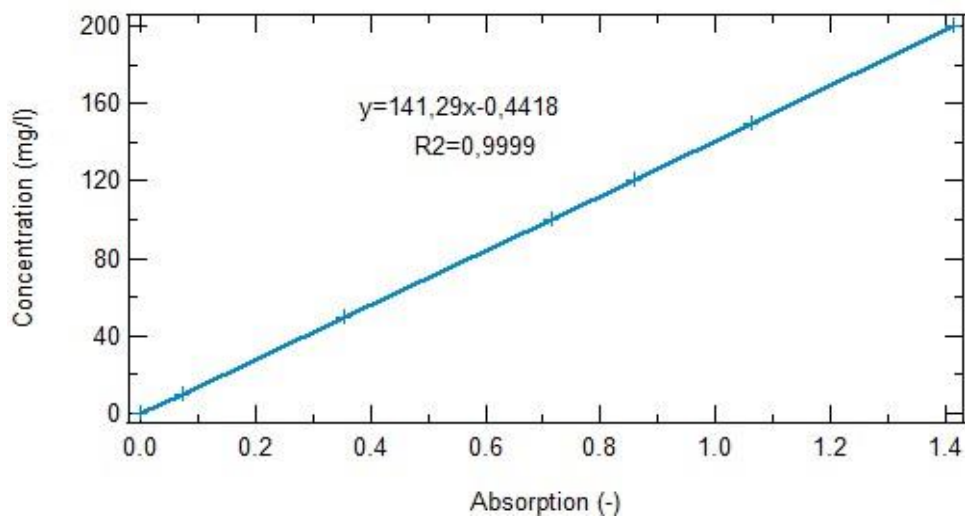
Συγκέντρωση TiO <sub>2</sub> (mg/L)	Απορρόφηση
10	0,118
50	0,574
100	1,124
120	1,34
150	1,62
200	2,09

**Πίνακας 10. 3:** Απορροφήσεις των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  παρουσία αργιλικού  $KGa-1b$ , στις διαφορετικές συγκεντρώσεις

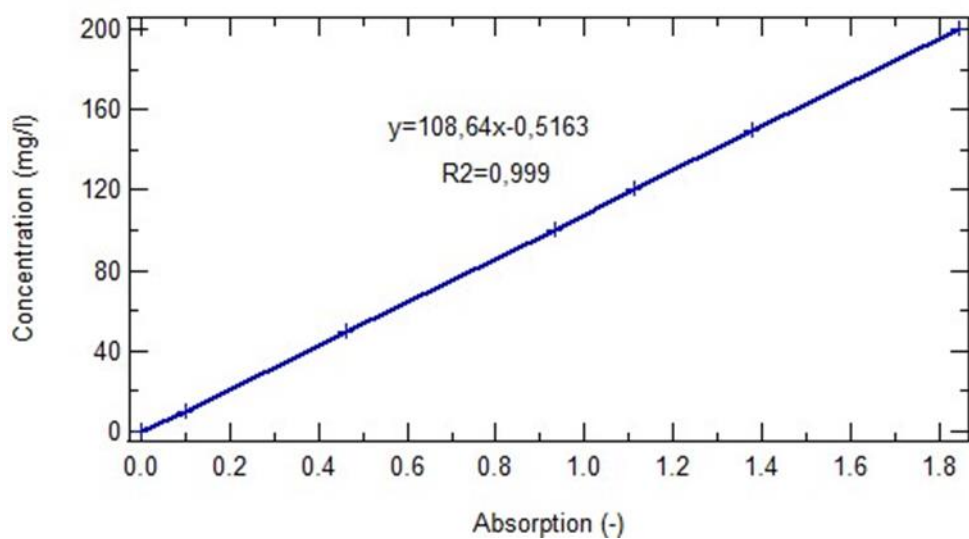
Συγκέντρωση $TiO_2$ (& $KGa-1b$ ) (mg/L)	Απορρόφηση
10	0,741
50	0,355
100	0,716
120	0,857
150	1,064
200	1,417

**Πίνακας 10. 4:** Απορροφήσεις του αιωρήματος  $KGa-1b$  παρουσία νανοσωματιδίων  $TiO_2$  στις διαφορετικές συγκεντρώσεις

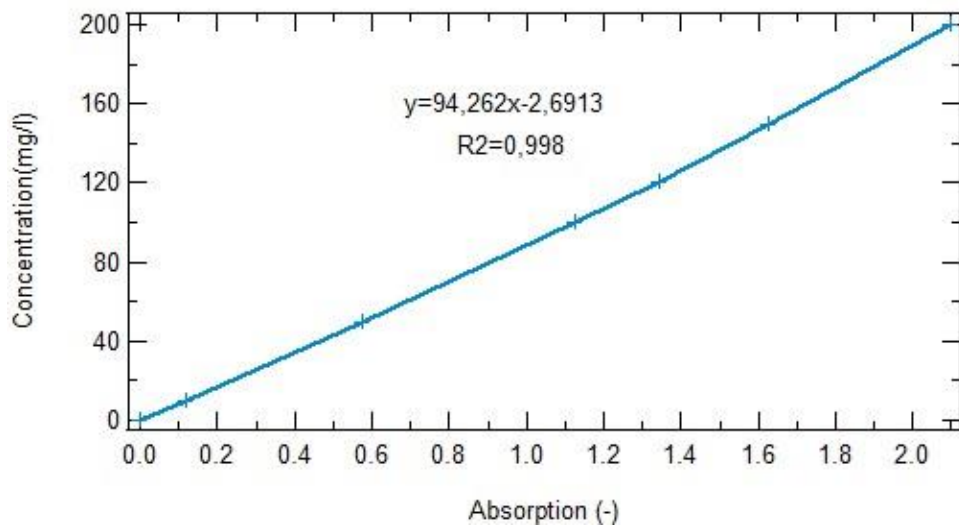
Συγκέντρωση $KGa-1b$ (& $TiO_2$ ) (mg/L)	Απορρόφηση
10	0,099
50	0,4643
100	0,9322
120	1,114
150	1,379
200	1,845



**Εικόνα 10. 2** Καμπύλη βαθμονόμησης για  $\text{TiO}_2$ .



**Εικόνα 10. 3** Καμπύλη βαθμονόμησης για  $\text{KGa-1b}$  παρουσία νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$ .



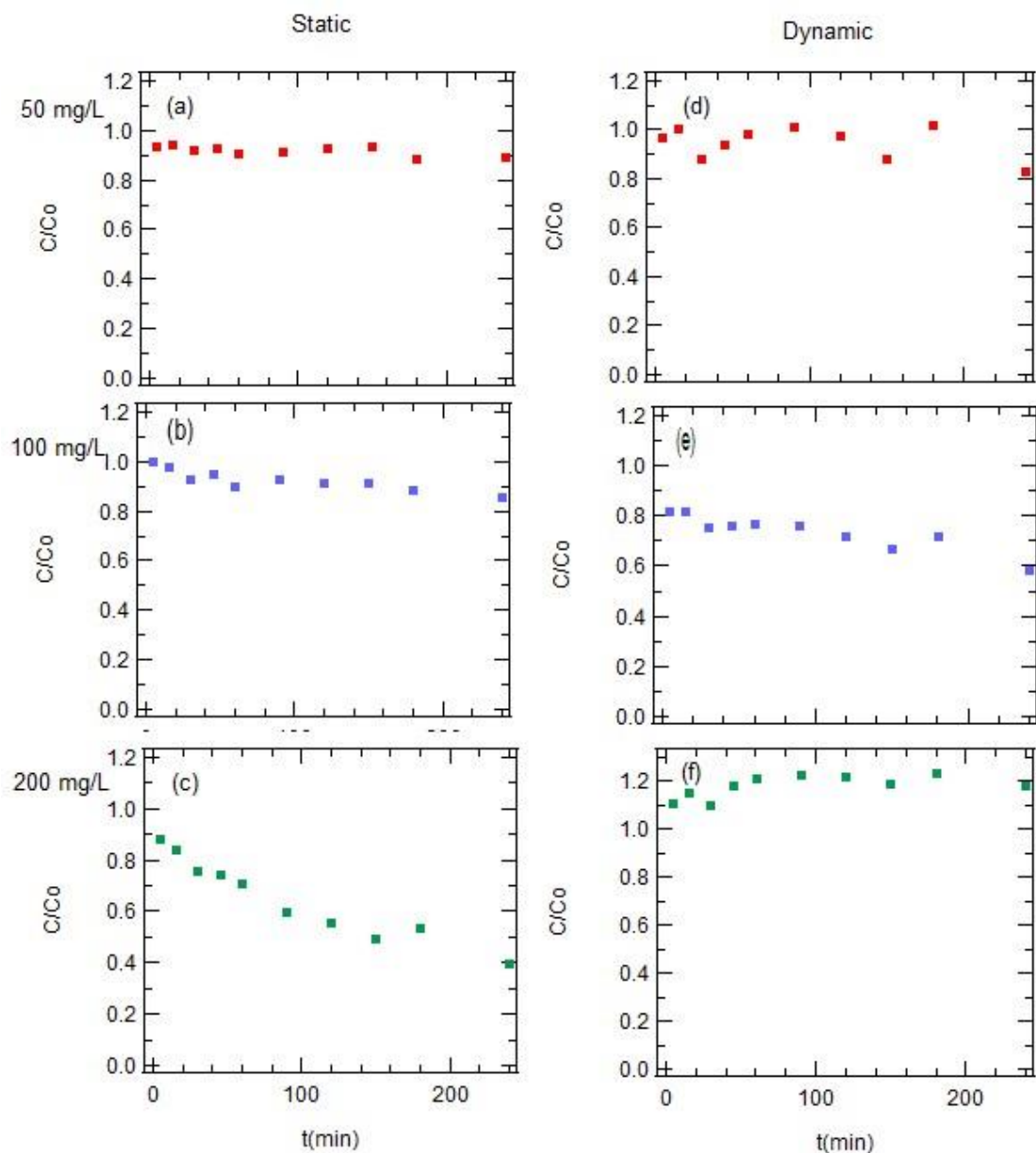
**Εικόνα 10. 4** Καμπύλη βαθμονόμησης για  $TiO_2$  παρουσία αργιλικού KGa-1b.

## 10.2 Αποτελέσματα Πειραμάτων Διαλείποντος Έργου

### 10.2.1 Πειράματα Καοлинίτη – Καμπύλες Μεταβολής Συγκέντρωσης

Στο Εικόνα 10.5 και 10.6 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής της συγκέντρωσης ( $C_i/C_0$ ) του καοлинίτη για κάθε πείραμα ξεχωριστά. Πιο αναλυτικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα στατικά και δυναμικά πειράματα για αλλαγή συγκέντρωσης και για αλλαγή ιοντικής ισχύος στο Εικόνα 10.5 και 10.6 αντίστοιχα.

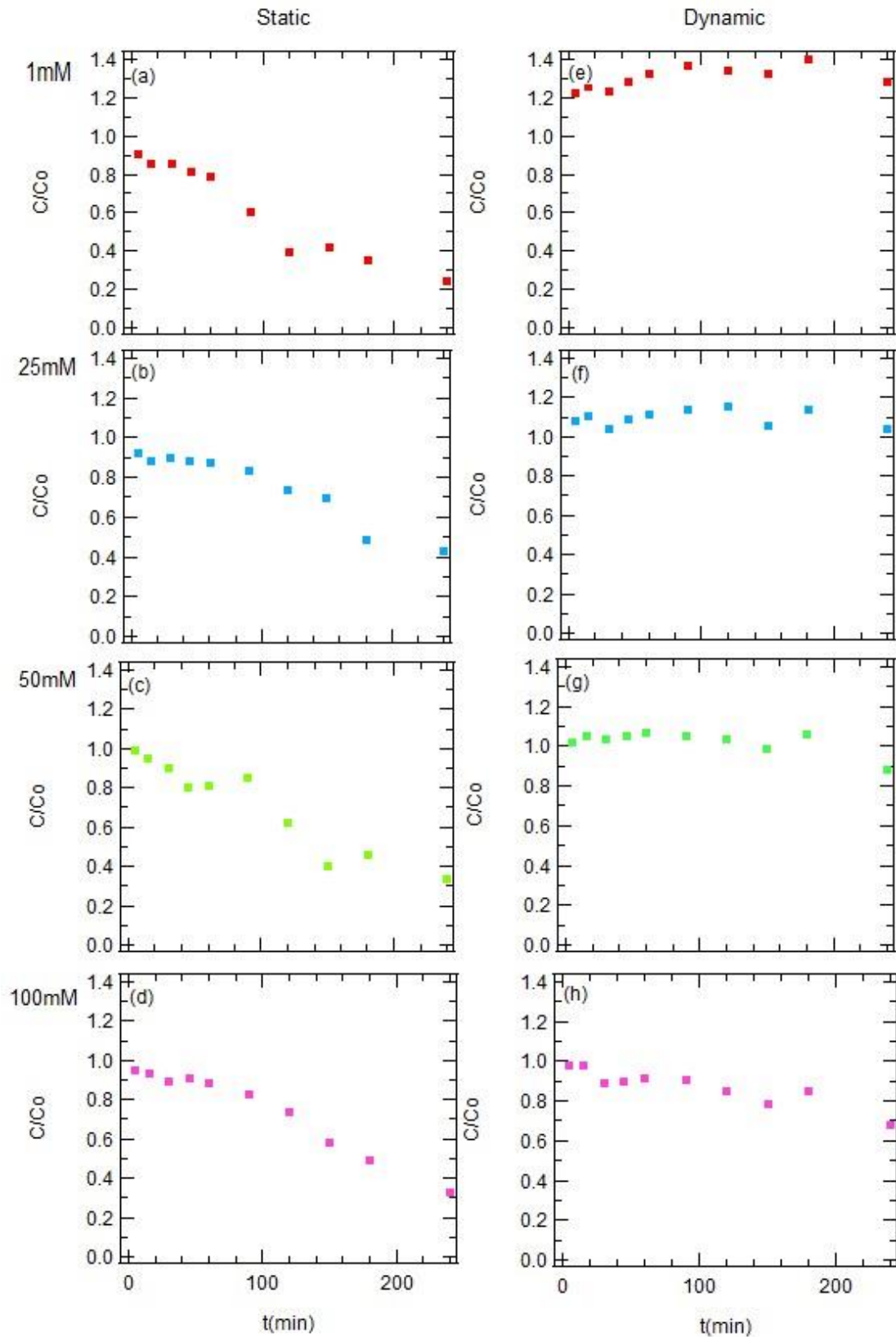




**Εικόνα 10. 5** Η επίδραση τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων (50, 100, 200 mg/L) σε στατικά (a-c) και δυναμικά πειράματα (d-f) για αιώρημα KGa-1b.

Όσον αφορά τα στατικά πειράματα έως και τη συγκέντρωση των 100mg/L βλέπουμε ότι η συγκέντρωση των κολλοειδών μειώνεται ελάχιστα όσο περνάει ο χρόνος μέχρι ένα σημείο ισορροπίας. Με αύξηση της συγκέντρωσης στα 200 mg/l έχουμε άμεση πτώση της συγκέντρωσης του καολινίτη η οποία σταδιακά αγγίζει το 60% της αρχικής συγκέντρωσης του αιωρήματος. Καθώς τα πειράματα ήταν στατικά η μείωση εξηγείται λόγω της καθίζησης. Θεωρούμε ότι τα κολλοειδή όσο αυξάνεται η συγκέντρωση ενώνονται και σχηματίζουν συσσωματώματα, τα οποία εξαιτίας τους βάρους τους καθιζάνουν. Αξίζει να αναφέρουμε ότι έχει παρατηρηθεί και από τον **Mustapha (2019)** ότι σε υψηλότερη δοσολογική ποσότητα, αυξήθηκε η διαδικασία προσρόφησης. Η εξήγηση για την ύπαρξη αυτού του φαινομένου είναι η αύξηση της διαθεσιμότητας ενεργών θέσεων δέσμευσης και της μεγάλης επιφάνειας του προσροφητή.

Στα δυναμικά πειράματα παρατηρώντας την Εικόνα 10.5 διαπιστώνουμε ότι η συγκέντρωση του καολινίτη μένει σχεδόν σταθερή. Είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι στη συγκέντρωση των 200 mg/L ο λόγος  $C_i/C_o$  είναι σχετικά σταθερός αλλά ελάχιστα μεγαλύτερος από το 1. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται σε σφάλματα κατά τη διεξαγωγή του πειράματος και κυρίως στην ύπαρξη των αιωρούμενων στερεών της άμμου, τα οποία επηρεάζουν τις τιμές των απορροφήσεων και κατά συνέπεια τις τιμές των συγκεντρώσεων. Σε αντίθεση με τις άλλες εξεταζόμενες συγκεντρώσεις, για συγκέντρωση 100 mg/L παρατηρούμε μικρή μείωση της συγκέντρωσης των κολλοειδών στη διάρκεια του χρόνου, το οποίο θεωρούμε ότι οφείλεται σε σφάλματα κατά τη διεξαγωγή του πειράματος το οποίο δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε. Καθώς τα δυναμικά πειράματα περιείχαν άμμο καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχει προσρόφηση του KGa-1b στην άμμο.



**Εικόνα 10. 6** Η επίδραση της ιοντικής ισχύος (1, 25, 50, 100mM) σε στατικά (a-d) και δυναμικά (e-g) πειράματα για αιώρημα KGa-1b.

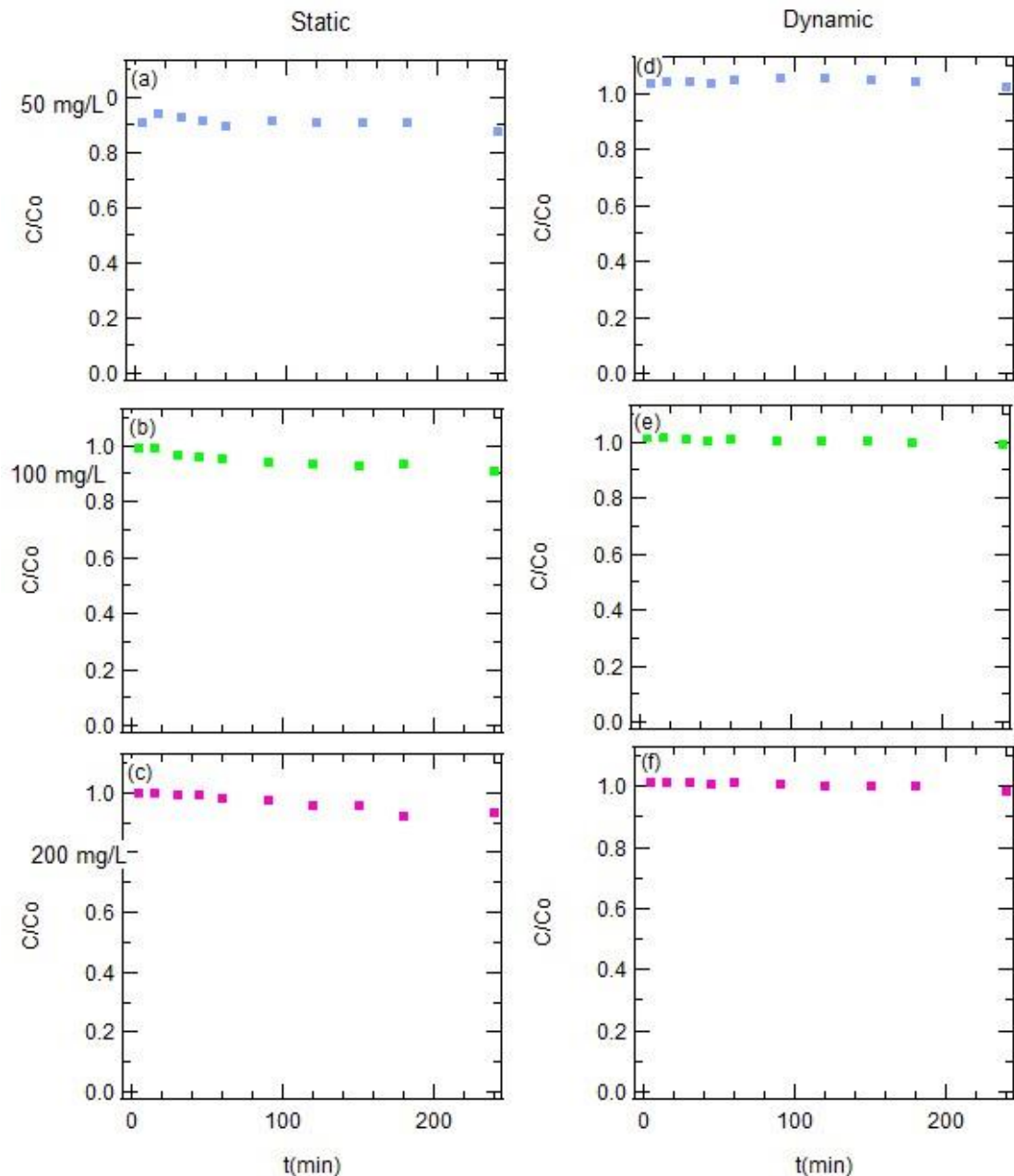
Με βάση τα γραφήματα της Εικόνας 10.6 βλέπουμε ότι σε στατικές συνθήκες με την παρουσία ιοντικής ισχύς η συγκέντρωση των κολλοειδών σταδιακά μειώνεται. Όμως η αύξηση της τιμής της ιοντικής ισχύς φαίνεται να επηρεάζει ελάχιστα έως καθόλου την μεταβολή της συγκέντρωσης της ουσίας καθώς παρατηρούμε ότι οι τελικές τιμές του λόγου  $C_i/C_o$ , και στα τέσσερα πειράματα είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους. Το αποτέλεσμα αυτό με την μεταβολή της ιοντικής ισχύς ομοιάζει με την διαπίστωση του **Mohammad (2015)** όπου παρατήρησε ότι ο αρχικός ρυθμός καθίζησης για καολίνη είναι περίπου σταθερός για συγκεντρώσεις διαλύματος αλατιού μικρότερες από 100 mM. Και σε αυτήν την περίπτωση η μείωση σχετίζεται με την καθίζηση των κολλοειδών, η οποία με την ύπαρξη αλατιού (NaCl) είναι εντονότερη.

Όσον αφορά τα δυναμικά πειράματα συμπεραίνουμε ότι με την αλλαγή της ιοντικής ισχύος το αιώρημα του καολινίτη παραμένει σχετικά σταθερό. Ενώ εντοπίζουμε μείωση της συγκέντρωσης του αιωρήματος κυρίως για τιμή ιοντικής ισχύς ίση με 100 mM. Είναι να σημαντικό και εδώ να τονίσουμε ότι οι τιμές που προκύπτουν δεν είναι ορθές και αντιπροσωπευτικές και εμπεριέχουν σφάλματα εξαιτίας του χρώματος που βγάζει η άμμος κατά την ανακίνηση των vials στα δυναμικά πειράματα. Έτσι μελετώντας τη γενική εξέλιξη των πειραμάτων και όχι αποδεχόμενοι τις τιμές αυτές καθαυτές θεωρούμε ότι η αύξηση της ιοντικής ισχύς έως και τα 100mM δεν συμβάλει στη μείωση της συγκέντρωσης του αργιλικού σε δυναμικές συνθήκες, και κατά συνέπεια στην προσρόφηση του στην άμμο.

Συμπερασματικά λοιπόν από το σύνολο των πειραμάτων για το αργιλικό προκύπτει ότι ο καολινίτης όσον αφορά τα δυναμικά πειράματα δεν προσροφάει ιδιαίτερα στα σωματίδια της άμμου. Ενώ σε στατικές συνθήκες είδαμε ότι το αργιλικό καθιζάνει και τόσο η συγκέντρωση όσο και η ιοντική ισχύς του αιωρήματος επηρεάζουν τη ποσότητα του KGa-1b η οποία καθιζάνει.

### *10.2.2 Πειράματα Τιάνιας-Καμπύλες Μεταβολής Συγκέντρωσης*

Οι καμπύλες μεταβολής της συγκέντρωσης ( $C_i/C_o$ ) των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  για τις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζονται στην Εικόνα 10.7 και 10.8. Συγκεκριμένα παρατίθενται τα αποτελέσματα από τα στατικά και δυναμικά πειράματα για αλλαγή της συγκέντρωσης και για την αλλαγή της ιοντικής ισχύος στην Εικόνα 10.7 και 10.8 αντίστοιχα.



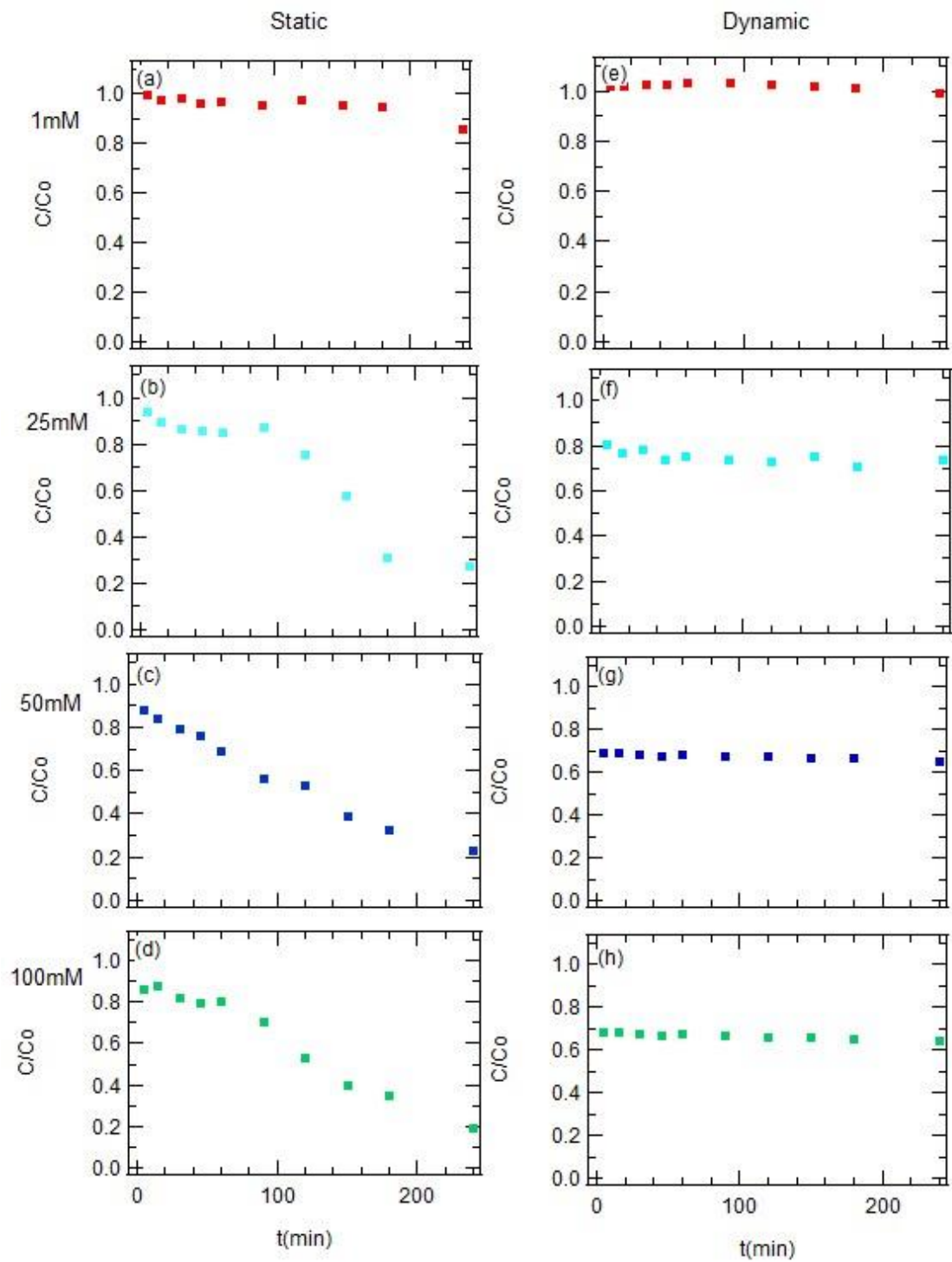
**Εικόνα 10. 7** Η επίδραση τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων (50, 100, 200 mg/L) σε στατικά (a-c) και δυναμικά πειράματα (d-f) νανοσωματιδίων  $TiO_2$ .

Βλέποντας τα διαγράμματα στην Εικόνα 10.7 διαπιστώνουμε ότι η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  παραμένει περίπου σταθερή σε στατικές συνθήκες και δεν επηρεάζεται από την μεταβολή της συγκέντρωσης του αιωρήματος. Παρατηρούμε ότι υπάρχει μια πάρα πολύ μικρή μείωση της τάξεως του 7-9% της τελικής συγκέντρωσης σε σχέση με την αρχική. Καθώς έχει αποδειχθεί ότι μαζί με το μέγεθος των σωματιδίων, το δυναμικό ζ που συνδέεται με το επιφανειακό φορτίο των σωματιδίων αποτελεί μια θεμελιώδη παράμετρος για την εκτίμηση της σταθερότητας του κolloειδούς συστήματος. (**Deshmukh et al., 2014; Bhattacharjee et al., 2016**), η σταθερότητα τους διαλύματος είναι διακριτή κι με βάση τις τιμές του ζ δυναμικού που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 8.2.

Παρατηρώντας τις τιμές του πίνακα βλέπουμε ότι με αύξηση συγκέντρωσης έχουμε μικρότερη απόλυτη τιμή στο  $\zeta$  κι γι' αυτό κι μελετώντας με προσοχή τις γραφικές εντοπίζουμε ότι το αιώρημα  $\text{TiO}_2$  γίνεται λιγότερο σταθερό και υπάρχει μια αρκετά μικρή καθίζηση των νανοσωματιδίων.

Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί και με έρευνες που έχουν δείξει ότι υψηλό δυναμικό zeta υποδηλώνει ηλεκτρικά σταθεροποιημένο νανοφλουϊδίο ενώ το χαμηλό δυναμικό zeta υποδεικνύει πήξη κολλοειδών (**Lewis et al., 1987**).

Αντίστοιχο συμπέρασμα εξαγάγουμε και για τα δυναμικά πειράματα παρόλο που υπάρχουν τιμές του λόγου  $C_i/C_o$  οι οποίες για πάρα πολύ λίγο ξεπερνούν την τιμή 1 εξαιτίας τους σφάλματος από τα αιωρούμενα της άμμου. Βέβαια στην περίπτωση των πειραμάτων  $\text{TiO}_2$  η άμμος δεν δημιούργησε μεγάλα σφάλματα. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι το διάλυμα της τιτάνιας οπτικά είναι πιο σκούρο και συνεπώς τα αιωρούμενα από την άμμο δεν επηρέασαν καθοριστικά τις τιμές των απορροφήσεων που προκύπτανε από το φωτόμετρο.



**Εικόνα 10. 8** Η επίδραση της ιοντικής ισχύος (1, 25, 50, 100 mM) σε στατικά (a-d) και δυναμικά πειράματα (e-g) νανοσωματιδίων  $TiO_2$ .

Στο Εικόνα 10.8 παρατηρούμε ότι η ιοντικής ισχύς επιδρά σημαντικά στη συμπεριφορά των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου. Συγκεκριμένα στα στατικά πειράματα βλέπουμε ότι με την αύξηση της ιοντικής ισχύος προκαλείται μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας και επιτυγχάνεται σταδιακή πτώση της συγκέντρωσης. Θεωρούμε ότι το φαινόμενο αυτό οφείλεται σε αυξημένη συσσωμάτωση των σωματιδίων. Σημαντική αύξηση της συσσωμάτωσης  $n\text{TiO}_2$  είχε παρατηρηθεί σε υψηλότερη ιοντική ισχύ και από τον **Chem (2011)**, εξαιτίας της μεγαλύτερης συμπίεσης του διπλού στρώματος η οποία οδήγησε σε μείωση των απωθητικών δυνάμεων.

Στα δυναμικά πειράματα για την ιοντική ισχύ παρατηρούμε επίσης ότι καθώς αυξάνεται η τιμή της ιοντικής ισχύς δημιουργείται μείωση της συγκέντρωσης της ουσίας αρχικά. Στη συνέχεια όμως η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων μένει σχεδόν σταθερή δηλαδή φθάνει σε σημείο ισορροπίας. Σύμφωνα με τις καμπύλες μεταβολής συγκέντρωσης θεωρούμε ότι έχουμε μια μικρή και σχετικά σταθερή στη διάρκεια του χρόνου προσρόφηση της τιτανίας στην άμμο, η οποία είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνεται η ιοντικής ισχύς.

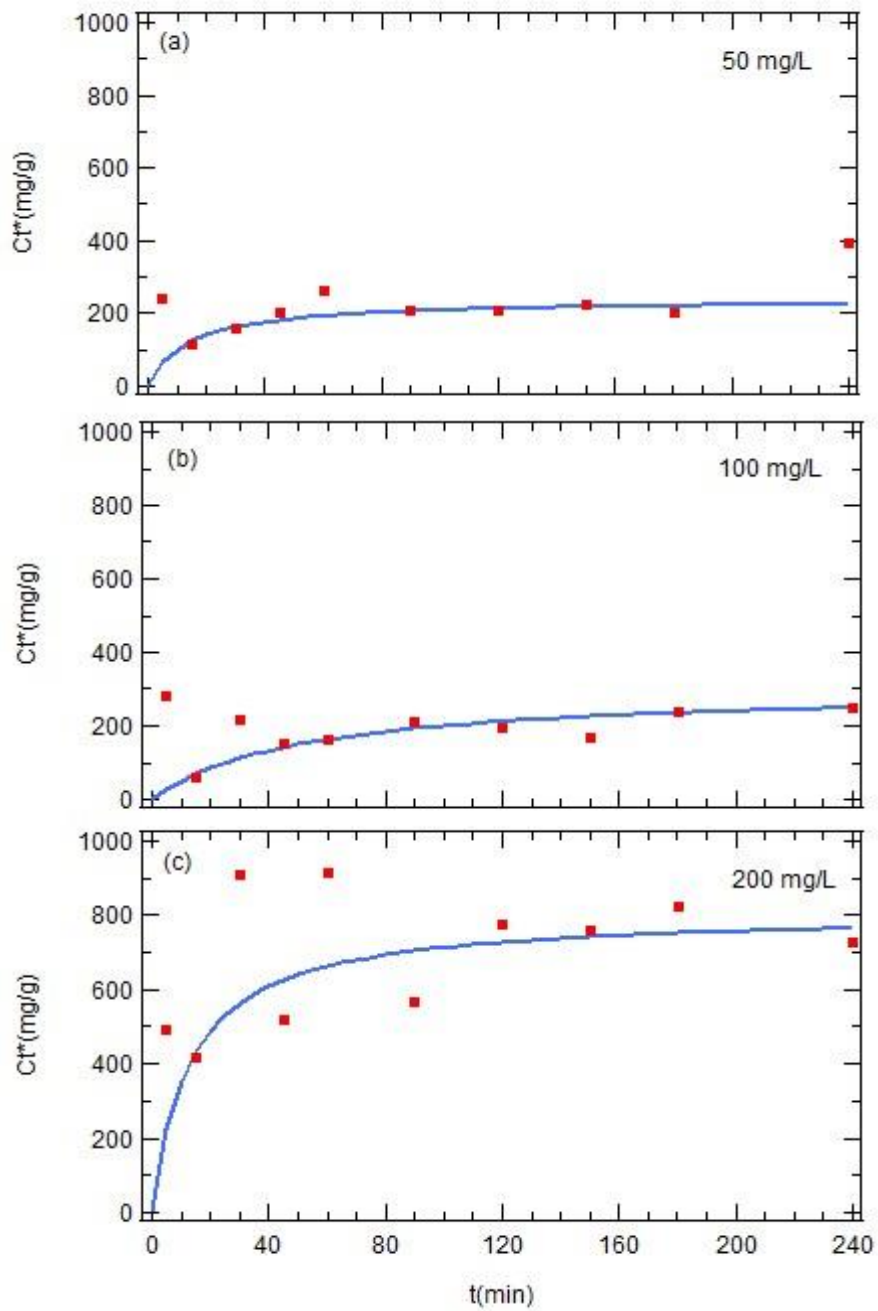
### *10.2.3 Πειράματα Νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2$ παρουσία $\text{KGa-1b}$ – Καμπύλες Προσρόφησης $\text{TiO}_2$ σε άμμο και καολινίτη.*

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  με  $\text{KGa-1b}$  κατασκευάστηκαν οι καμπύλες προσρόφησης των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στον καολινίτη και στην άμμο για τις στατικές και δυναμικές συνθήκες, αντίστοιχα. Ακόμη από τα στατικά πειράματα εξάχθηκαν και οι καμπύλες προσρόφησης του αργιλικού στην άμμο.

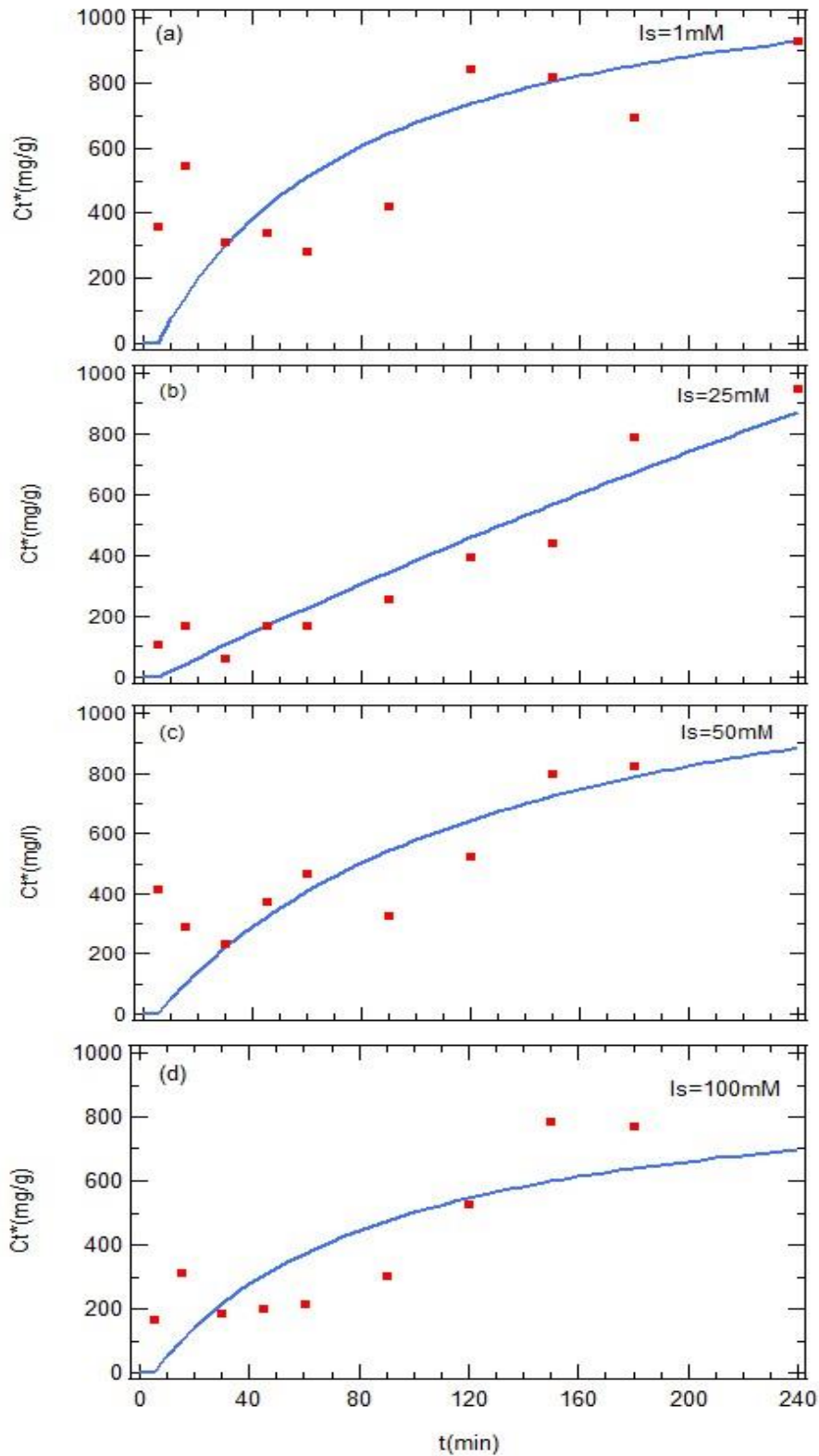
Στην εικόνα 10.9.1 και 10.9.2 παρουσιάζεται η επίδραση της ιοντικής ισχύος και της συγκέντρωσης στην προσρόφηση του  $\text{TiO}_2$  στο αργιλικό. Ενώ στην εικόνα 10.10.1 και 10.10.2 παρουσιάζεται η επίδραση της ιοντικής ισχύος και της συγκέντρωσης στην προσρόφηση του  $\text{TiO}_2$  στην άμμο.

Οι τιμές των προσαρμοσμένων παραμέτρων  $C_{eq}^*$  και  $k_{p2}$  του μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης σχετικά με τη προσρόφηση του  $\text{TiO}_2$  σε κάθε προσροφητικό μέσο, παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.5





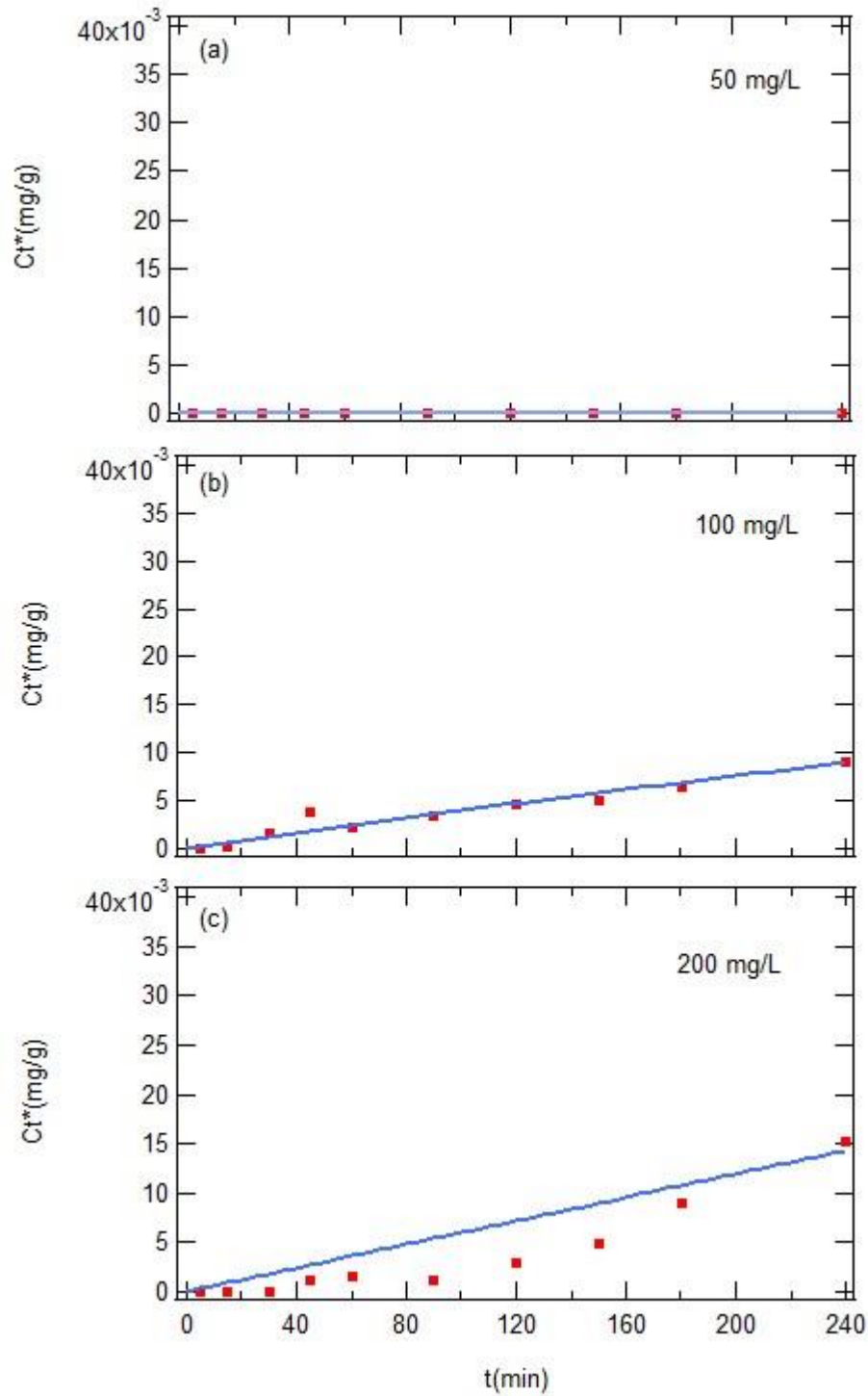
**Εικόνα 10.9. 1** Η επίδραση τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων (50, 100, 200mg/L) στη κινητική της προσκόλλησης των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  στο KGa-1b. Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα και οι καμπύλες τις προσαρμοσμένες προσομοιώσεις του μοντέλου.



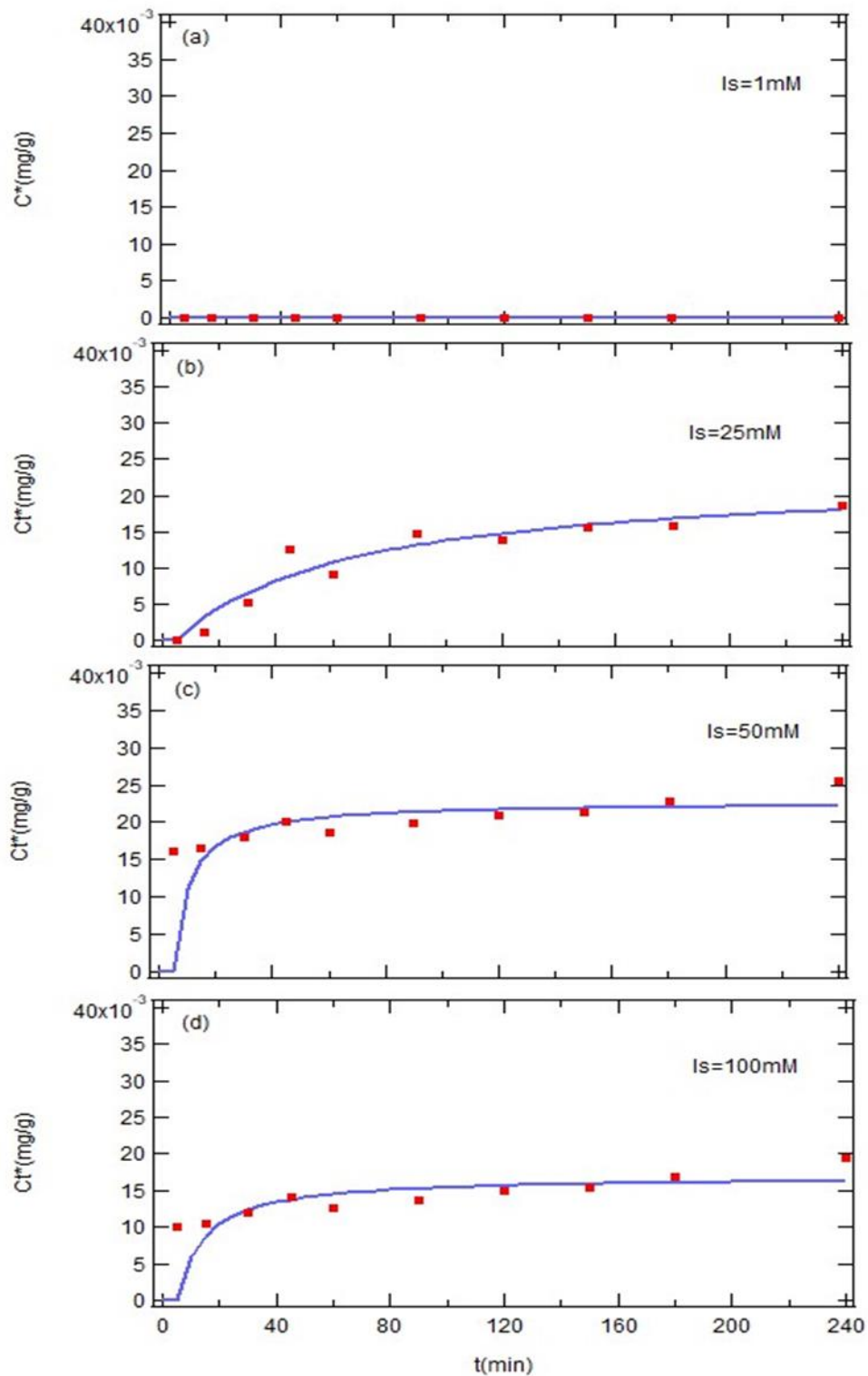
**Εικόνα 10.9. 2** Η επίδραση της ιοντικής ισχύς (1, 25, 50, 100mM) στη κινητική της προσκόλλησης των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στο KGa-1b. Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα και οι καμπύλες τις προσαρμοσμένες προσομοιώσεις του μοντέλου.

Στην Εικόνα 10.9.1 παρατηρούμε ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος έχουμε τελικώς αύξηση της ποσότητας των νανοσωματιδίων που προσροφώνται στον καολινίτη. Επιπλέον είναι ευδιάκριτο ότι με αύξηση της ιοντικής ισχύος έχουμε αρκετά μεγαλύτερη προσρόφηση των νανοσωματιδίων στο αργιλικό, δηλαδή η ιοντική ισχύ επιδρά δραστικότερα σε σχέση με τη συγκέντρωση στην διεργασία της προσρόφησης. Αυτό οφείλεται στο ότι η αύξηση της  $I_s$  οδηγεί σε μικρότερες απόλυτες τιμές ζ δυναμικού (βλέπε Πίνακες 8.5 και 8.6) και άρα σε μικρότερες απωστικές δυνάμεις λόγω της μείωσης του ηλεκτροστατικού διπλού στρώματος (**Chen and Elimelech, 2007**). Αντίστοιχα έχει διαπιστωθεί ότι η αύξηση της  $I_s$  οδηγεί σε σημαντική αύξηση της προσκόλλησης των νανοσωματιδίων του GO στα κολλοειδή του KGa-1b (**Sotirelis, 2016**). Αποτέλεσμα το οποίο συμφωνεί και με παλαιότερες έρευνες που έγιναν όσο αναφορά την συσσωμάτωση ENMs με αργιλικά σωματίδια (**Zhou et al., 2012; Labille et al., 2015**).

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η συμπεριφορά του διαλύματος δεν είναι σταθερή σε όλο το χρονικό διάστημα εκτέλεσης του πειράματος. Δηλαδή δεν υπάρχει συνεχή αύξηση της προσροφούμενης συγκέντρωσης νανοσωματιδίων όσο περνάει ο χρόνος. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν οφείλεται στη ύπαρξη καολινίτη, ο οποίος επηρεάζει τη σταθερότητα της  $TiO_2$  που παρατηρήθηκε στα πειράματα με μόνο  $TiO_2$ . Ο Hontgao Wang (2015), διαπίστωσε ότι γενικά η σταθερότητα του δυαδικού συστήματος  $TiO_2$ -καολίνης μειώνεται αργά από pH 8 σε 5, και στη συνέχεια γίνεται πολύ ασταθής σε pH 4. Ακόμη έχει αποδειχθεί ότι το κολλοειδές KGa-1b αποσταθεροποιεί σε κάποιο βαθμό το αιώρημα του νανοσωματιδίου GO (**Sotirelis et al., 2016; Zhao et al., 2015**).



**Εικόνα 10.10. 1** Η επίδραση τριών διαφορετικών συγκεντρώσεων (50, 100, 200mg/L) στη κινητική της προσκόλλησης των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  στην άμμο. Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα και οι καμπύλες τις προσαρμοσμένες προσομοιώσεις του μοντέλου.



**Εικόνα 10.10. 2** Η επίδραση της ιοντικής ισχύς (1, 25, 50, 100mM) στη κινητική της προσκόλλησης των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  στην άμμο. Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα και οι καμπύλες τις προσαρμοσμένες προσομοιώσεις του μοντέλου.

Στην Εικόνα 10.10.1 φαίνεται ότι αρχικά σε συγκέντρωση 50 mg/L δεν υπάρχει προσρόφηση των νανοσωματιδίων στην άμμο και καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση υπάρχει μια μικρή αύξηση της ποσότητας της ουσίας που προσροφάται. Το ίδιο συμβαίνει και κατά την αύξηση της ιοντικής ισχύος, βλέποντάς ότι η μέγιστη ποσότητα της τιτανίας προσροφήθηκε στην άμμο σε ιοντική ισχύς 50 mM. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η προσρόφηση του TiO<sub>2</sub> στην άμμο είναι εφικτή σε πολύ μικρά ποσοστά εξαιτίας του αρνητικού φορτίου που χαρακτηρίζει τα νάνο-σωματίδια (Gregory, 2006; Chowdhury et al., 2013).

Συγκρίνοντας την προσρόφηση στα δύο προσροφητικά μέσα, βλέπουμε ότι η TiO<sub>2</sub> προσροφάται στον καολινίτη σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες σε σχέση με την ποσότητα νανοσωματιδίων που προσροφώνται στην άμμο. Η παρατήρηση αυτή συμβαδίζει και με άλλες μελέτες που αναφέρουν ότι τα τροποποιημένα νανοσωματίδια (ENPs), σε γενικές γραμμές, τείνουν να έχουν σχετικά καλύτερη κατακράτηση σε αργιλώδη εδάφη (υψηλότερη περιεκτικότητα σε άργιλο) από ό, τι σε αμμώδη εδάφη (Braun et al., 2015; Sun et al., 2015; Μυστριώτη et al., 2015; Zhang et al., 2017; Lu et al., 2017; Han et al., 2017; Wang et al., 2017).

**Πίνακας 10. 5:** Προσαρμοσμένοι παράμετροι του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για προσρόφηση των νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub>.

Πειραματικές Συνθήκες (pH=7, T=25°C)		Προσρόφηση TiO <sub>2</sub> Στο KGa-1b		Προσρόφηση TiO <sub>2</sub> Στην Άμμο	
C (mg/L)	Is (mM)	C <sub>eq</sub> <sup>*</sup> (mg/g)	k <sub>p2</sub> g KGa-1b / (mg (TiO <sub>2</sub> ) ·min)	C <sub>eq</sub> <sup>*</sup> (mg/g)	k <sub>p2</sub> g sand/ (mg (TiO <sub>2</sub> ) ·min)
50	-	237,40	3,07 10 <sup>-4</sup>	0	0
100	-	301,66	6,47 10 <sup>-5</sup>	0,0833	0,0060
200	-	805,58	9,56 10 <sup>-5</sup>	0,0161	0,0001
100	1	1.301,60	7,91 10 <sup>-6</sup>	0	0
100	25	6.210,90	1,17 10 <sup>-7</sup>	0,0027	0,635
100	50	1.482,70	4,23 10 <sup>-6</sup>	0,0217	17,17
100	100	1.000,00	9,88 10 <sup>-6</sup>	0,0161	11,21

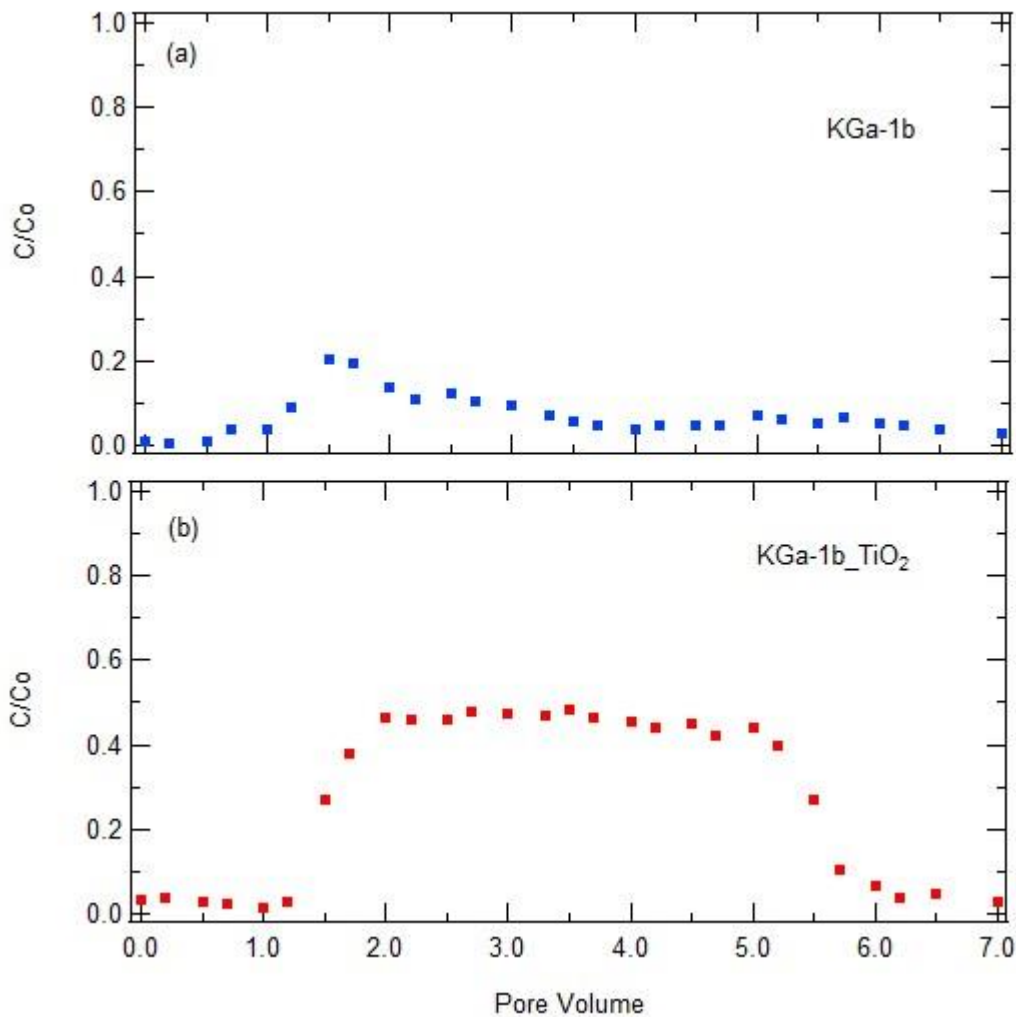
Τέλος όσον αναφορά την προσρόφηση του καολίνη στην άμμο παρουσία των νανοσωματιδίων, δεν υπήρξε αποτέλεσμα καθώς παρατηρήθηκε προσρόφηση του καολινίτη στην άμμο, μόνο σε 3 τρείς από τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες. Τα αποτελέσματα των προσαρμοσμένων παραμέτρων της ψευδοδεύτερης τάξης φαίνονται στον πίνακα 10.6, ενώ τα σχετικά διαγράμματα τους απεικονίζονται στο Παράρτημα II.

**Πίνακας 10. 6:** Προσαρμοσμένοι παράμετροι του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης για προσρόφηση του KGa-1b.

Πειραματικές Συνθήκες (pH=7, T=25°C)		Προσρόφηση KGa-1b Στην Άμμο	
C (mg/L)	I <sub>s</sub> (mM)	C <sub>eq</sub> <sup>*</sup> (mg/g)	k <sub>p2</sub> g sand/ (mg (KGa- 1b) ·min)
100	-	0,132	0,0523
100	50	0,0455	0,631
100	100	0,204	0,0034

### 10.3 Πειράματα Μεταφοράς και Συμμεταφοράς

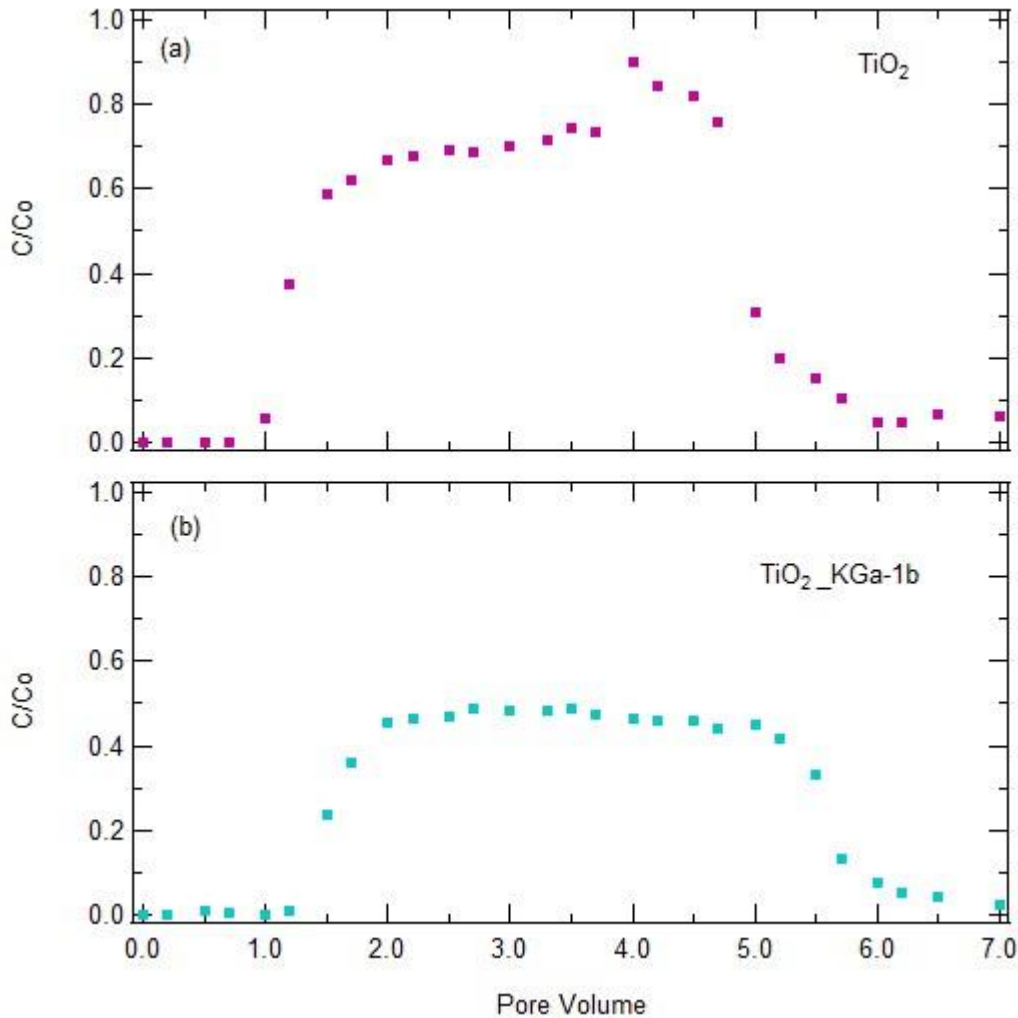
Στην Εικόνα 10.11 και 10.12 παρουσιάζονται οι καμπύλες από τα πείραματα μεταφοράς και συμμεταφοράς του καολινίτη και των νανοσωματιδίων TiO<sub>2</sub> αντίστοιχα. Στον Πίνακα 10.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ανάκτησης μάζας Mr (%), όπως υπολογίστηκε μέσω του προγράμματος ColloidFit, για τα πειράματα μεταφοράς και συμμεταφοράς.



**Εικόνα 10.1 1** Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (a) της μεταφοράς των κολλοειδών του KGa-1b και (b) της συμμεταφοράς των κολλοειδών του KGa-1b με νανοσωματίδια TiO<sub>2</sub> σε πληρωμένη στήλη με άμμο.

Από, τα αποτελέσματα του πειράματος μεταφοράς (a) φαίνεται ότι υπάρχει μικρή έως ελάχιστη μεταφορά του αργιλικού, της τάξεως του 10% του KGa-1b και το μεγαλύτερο ποσοστό αυτού κατακρατείται στη στήλη. Όμως στο πείραμα συμμεταφοράς με τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου εντοπίζεται διαφορετική συμπεριφορά του αργιλικού. Πιο συγκεκριμένα όσο περνάει ο χρόνος αυξάνεται η συγκέντρωση του καολινίτη που εκρέει από τη στήλη έως το σημείο όπου δημιουργείται ισορροπία για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια αρχίζει ξανά να υπάρχει πτώση της συγκέντρωσης του καολινίτη στην υδατική φάση. Συνεπώς είναι εμφανές ότι η παρουσία των νανοσωματιδίων τιτανίας συνέβαλε στη μείωση της κατακράτησης του αργιλικού στην άμμο.





**Εικόνα 10.1 2** Πειραματικά δεδομένα συγκέντρωσης (symbols) (a) της μεταφοράς των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  και (b) της συμμεταφοράς των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  και των κολλοειδών του KGa-1b σε πληρωμένη στήλη με άμμο.

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων μεταφοράς και συμμεταφοράς διακρίνουμε ότι η συμπεριφορά των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου είναι παρόμοια και στις δυο περιπτώσεις. Με την διαφορά ότι με τη παρουσία του αργλικού προκαλείται αύξηση της συγκέντρωσης της τιτανίας που παραμένει στην στήλη. Όπως βλέπουμε ο λόγος  $C_i/C_0$  είναι 0,7 ενώ παρουσία του καολινίτη πέφτει στο 0,5. Αξίζει να αναφέρουμε ότι και σε άλλες πρόσφατες μελέτες παρατηρήθηκε ότι η παρουσία σωματιδίων αργίλου σε εναιωρήματα μείωσε σημαντικά τη μεταφορά μικροβίων σε πορώδη μέσα (**Vasileiadou et al., 2011; Yang et al., 2012**). Επιπλέον σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν από τον **Li Cai (2014)** η παρουσία καολινίτη αύξησε τη μεταφορά του  $nTiO_2$  σε διαλύματα NaCl. Καταλήγουμε έτσι στο συμπέρασμα ότι οι δυο ουσίες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και άρα η προσθήκη καολινίτη μπορεί να μας βοηθήσει στην κατακράτηση των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  στην άμμο.

**Πίνακας 10. 7:** Αποτελέσματα ανάκτησης μάζας  $M_r$  (%) πειραμάτων μεταφοράς και συμμεταφοράς.

	Ανάκτηση Μάζας $M_r$ (%)	
	Πείραμα Μεταφοράς	Πείραμα Συμμεταφοράς
<b>ΚGa-1b</b>	12,2	<b>48,5</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	72,5	48,8

## 11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων διαλείποντος έργου διαπιστώσαμε ότι το αιώρημα του καολινίτη καθίζει σε στατικές συνθήκες κι η καθίζηση εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωση όσο κι από την ιοντική ισχύ του αιωρήματος. Αναλυτικότερα παρατηρήθηκε υψηλή καθίζηση του καολινίτη στα 200 mg/L, ενώ η καθίζηση λόγω ιοντικής ισχύς παρέμεινε σταθερή παρόλη τη μεταβολή της ιοντικής ισχύς. Όσον αναφορά τη τιτάνια φαίνεται να είναι αρκετά σταθερή σε στατικές συνθήκες. Η καθίζηση των νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου επηρεάζεται ελάχιστα από την αύξηση της συγκέντρωσης. Όμως η αύξηση της ιοντικής ισχύς οδηγεί σε αύξηση της καθίζησης των νανοσωματιδίων τιτανίας, εξαιτίας συσσωμάτωσής τους με το αλάτι (NaCl).

Από την άλλη μεριά από τα πειράματα διαλείποντος έργου με άμμο σε δυναμικές συνθήκες προέκυψε ότι ο καολινίτης δεν προσροφάτε στην άμμο και η προσρόφηση του δεν επηρεάζεται από τη αλλαγή της συγκέντρωσης ή της ιοντικής ισχύς. Αναφορικά με τα δυναμικά πειράματα τιτανίας διαπιστώθηκε ότι μια μικρή ποσότητα νανοσωματιδίων  $TiO_2$  προσροφάτε στην άμμο καθώς αυξάνεται η τιμή της ιοντικής ισχύς του διαλύματος. Σε αυτό το σημείο είναι απαραίτητο να αναφέρουμε ότι τα συμπεράσματα σχετικά με τα δυναμικά πειράματα στηρίχθηκαν στη γενική συμπεριφορά των ουσιών και όχι καθαρά στις τιμές των αποτελεσμάτων καθώς υπήρξαν σφάλματα εξαιτίας των αιωρούμενων της άμμου, τα οποία επηρέασαν κυρίως τα δυναμικά πειράματα του αργιλικού.

Σχετικά με τα κινητικά πειράματα που εκτελέστηκαν για διάλυμα νανοσωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου με καολινίτη αποδείχθηκε ότι η προσκόλληση των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  στα κolloειδή του KGa-1b αλλά και στην άμμο περιγράφεται από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Παρατηρήθηκε μεγαλύτερη προσρόφηση των νανοσωματιδίων στο αργιλικό. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι η ιοντική ισχύς διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του  $TiO_2$  και στα δύο προσροφητικά μέσα, συγκεκριμένα η αύξηση της συντελεί στην αύξηση της προσρόφησης των νανοσωματιδίων. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μείωση των απωστικών δυνάμεων του διπλού ηλεκτροστατικού στρώματος, εξαιτίας της ύπαρξης αλατιού αυξάνοντας έτσι την ετεροσυσσωμάτωσή τους.

Τα πειράματα ροής σε στήλη πληρωμένη με άμμο, έδειξαν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα καολινίτη παραμένει μέσα στη στήλη κι μια μικρή ποσότητα εκρέει από αυτήν. Αντίθετα παρατηρήθηκε ότι τα νανοσωματίδια  $TiO_2$  δεν κατακρατούνται από την στήλη. Όμως από το πείραμα συμμεταφοράς του αργιλικού με τα νανοσωματίδια συμπεραίνουμε ότι η παρουσία κolloειδών KGa-1b επηρεάζει την μεταφορά των νανοσωματιδίων του  $TiO_2$ , παρατηρώντας ότι η τιμή ανάκτησης μάζας ήταν μικρότερη στο πείραμα συμμεταφοράς σε σχέση με τη τιμή από το πείραμα μεταφοράς των νανοσωματιδίων. Αντίστοιχα η παρουσία των νανοσωματιδίων  $TiO_2$  αύξησε την ανακτημένη μάζα του καολινίτη στο πείραμα συμμεταφοράς. Συνεπώς καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι οι δύο ουσίες αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους.

Σε μελλοντική έρευνα θα μπορούσε να μελετηθεί ο ρόλος που διαδραματίζει η άμμος κυρίως σε δυναμικά πειράματα διαλείποντος έργου και η πιθανή αλληλεπίδραση χημικών στοιχείων της άμμου με τα αργιλικά. Ακόμη θα μπορούσε να μελετηθεί η αλλαγή και άλλων

φυσικοχημικών παραμέτρων όπως το pH ή να γίνει αλλαγή της ιοντικής ισχύος των διαλυμάτων με άλλη χημική ουσία, τόσο στα πειράματα διαλείποντος έργου όσο και στα πειράματα μεταφοράς και συμμεταφοράς. Τέλος θα μπορούσε να εξεταστεί η αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων  $\text{TiO}_2$  με άλλα ENMs (π.χ. GO), βιοκολλοειδή (βακτήρια/ιοί) και βαρέα μέταλλα σε πειράματα διαλείποντος έργου όσο και σε πειράματα μεταφοράς και συμμεταφοράς, με ταυτόχρονη παρουσία ή όχι αργλικών.

## 12.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abdelrahman, M.Awada, Shifa, M.R., Shaikh, Jalab, Rem, Mona, H.Gulied, Mustafa, S.Nasser, Abdelbaki, Benamor, Samer, Adham, 2019. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review) Separation and Purification Technology ,228, 115719 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>
2. Adair, J.H. and Suvaci, E., Sindel J., 2011. Surface and Colloid Chemistry Encyclopedia of Materials: Science and Technology (2),1-10 DOI:<https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01622-3>
3. Auerbach, SM, Carrado, K.A., Dutta P.K., 2004. Handbook of Layered Materials(1η έκδοση) , Marcel Dekker Inc. , Νέα Υόρκη
4. Abbott, Chalew, T.E., Ajmani, G.S., Huang, H., Schwab, K.J., 2013. Evaluating nanoparticle breakthrough during drinking water treatment. Environ. Health Perspect.121, 1161e1166. DOI:<https://doi.org/10.1289/ehp.1306574>. K.G.
5. Baun, N.B., Hartmann, K.D., Grieger, S.F. Hansen, 2009. Setting the limits for engineered nanoparticles in European surface waters – are current approaches appropriate? J. Environ. Monit.,11, 1774-1781
6. Barrak, E., Saied, T., Chevallier, P., Laroche, G., M'nif, A., Hamzaoui, AH., 2016. Synthesis, characterization, and functionalization of ZnO nanoparticles by N-(trimethoxysilylpropyl) ethylenediamine triacetic acid (TMSEDTA): investigation of the interactions between Phloroglucinol and ZnO@TMSEDTA. Arabian Journal of Chemistry DOI:10.1016 / j.arabjc.2016.04.019
7. Bandala, Erick R, Berli, Markus, 2019. Engineered nanomaterials (ENMs) and their role at the nexus of Food, Energy, and Water. Materials Science for Energy Technologies 2(1), 29-40 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.09.004>
8. Bansal, P., Deshpande, A.P., Basavaraj, M.G., 2017. Hetero-aggregation of oppositely charged nanoparticles. J. Colloid Interface Sci. 492, 92e100. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.059>.
9. Baur, J., Silverman, E., 2007. Challenges and opportunities in multifunctional nanocomposite structures for aerospace applications. MRS Bull. 32, 328–334
10. Bayat, A.E., Junin, R., Mohsin, R., Hokmabadi, M., Shamshirband, S., 2015. Influence of clay particles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles transport and retention through

limestone porous media: measurements and mechanisms. *J. Nanoparticle Research*, 17 (219), 1-14 DOI: 10.1007/s11051-015-3031-4

11. Bennett, S.W., Zhou, D., Mielke, R., Keller, A.A., 2012. Photoinduced disaggregation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles enables transdermal penetration. *PLoS One* 7, e48719. DOI:<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0048719>.
12. Bhabra, G., Sood, A., Fisher, B., Cartwright, L., Saunders, M., Evans W.H., Surprenant, A., Lopez-Castejon, G., Mann, S., Davis, SA, et al., 2009. Nanoparticles can cause DNA damage across a cellular barrier *Nat. Nanotechnol.*, 4 (12), 876 – 883 DOI:10.1038/nnano.2009.313
13. Bhattacharyya, Gupta, S.S., 2008. *Advances in Colloid and Interface Science* 140, 114–131
14. Bhattacharjee, S., 2016. DLS and zeta potential – what they are and what they are not? *J. Contr. Release*, 235, 337-351 DOI:10.1016/j.jconrel.2016.06.017
15. Blvd, W., 2002. "Technology Characterization: Steam Turbines " M.sc thesis University Arlington, Virginia
16. Braun, E. Klumpp, Azzam, R., Neukum C., 2015. Transport and deposition of stabilized engineered silver nanoparticles in water saturated loamy sand and silty loam. *Science of The Total Environment*, 535 ,102 – 112 DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.12.023
17. Brunelli, G. Pojana, Callegaro, S., Marcomini, A., 2013. Agglomeration and sedimentation of titanium dioxide nanoparticles (n-TiO<sub>2</sub>) in synthetic and real waters, *J. Nanopart. Res.*, 15, 1–10
18. 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. *Environ. Sci. Technol.* 48 (13), 7323–7332 DOI:10.1021/es5019652
19. Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog in Solid State Chem*, 32, 33–117
20. Chen, G., Liu, X., Su C., 2011. Transport and Retention of TiO<sub>2</sub> Rutile Nanoparticles in Saturated Porous Media under Low-Ionic-Strength Conditions: Measurements and Mechanisms *Langmuir* , 27 , 5393 - 5402 DOI: <https://doi.org/10.1021/la200251v>
21. Chen, X., Selloni, A., 2014. Introduction: titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanomaterials. *Chem. Rev.* 114, 9281e9282. DOI:<https://doi.org/10.1021/cr500422r>.
22. Choi, S., Johnston, M.V., Wang, G.-S., Huang, C.P., 2017. Looking for engineered nanoparticles (ENPs) in wastewater treatment systems: qualification and

quantification aspects. *Sci. Total Environ.* 590e591, 809e817.  
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.061>

23. Chowdhury, I., Duch, M.C., Mansukhani, N.D., Hersam, M.C., Bouchard, D., 2013. Colloidal Properties and Stability of Graphene Oxide Nanomaterials in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6288–6296, DOI:10.1021/es400483
24. Coelho, M.C., Torro, G., Emami, N., Gracio, J., 2012. Nanotechnology in automotive industry: research strategy and trends for the future-small objects, big impacts. *J Nanosci Nanotechnol.* 12, 6621–6630 G.
25. Crini, P.M. Badot 2010. Starch-based biosorbents for dyes in textile wastewater treatment . *International Journal of Environmental Technology and Management (IJETM)*, 12 DOI:<https://doi.org/10.1504/IJETM.2010.031524>
26. Chrysikopoulos, C.V., Syngouna, V.I., 2014. Effect of gravity on colloid transport through water-saturated columns packed with glass beads: modeling and experiments, *Environ. Sci. Technol.*, 48, 6805–6813 DOI:10.1021/es501295n
27. Chrysikopoulos, C.V., Syngouna, V.I., 2012. Attachment of bacteriophages MS2 and FX174 onto kaolinite and montmorillonite: extended-DLVO interactions, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92, 74-83 DOI:10.1016/j.colsurfb.2011.11.028,2012
28. Corsi, I., Cherr, G.N., Lenihan, H.S., Labille, J., Hasselov, M., Canesi, L., Dondero, F., Frenzilli, G., Hristozov, D., Puntès, V., Della Torre, C., Pinsino, A., Libralato, G., Marcomini, A., Sabbioni, E., Matranga, V., 2014. Common strategies and technologies for the ecosafety assessment and design of nanomaterials entering the marine environment. *ACS Nano* , 8, 9694e9709. DOI:<https://doi.org/10.1021/nn504684k>
29. Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992. *Introduction to rock-forming minerals* (2nd edition). Harlow: Longman (Wikipedia)
30. Derjaguin, B.V., Landau L.D., 1941. *Acta Physicochimica*, 14, 633–662
31. Deshmukh K., Ahmad, J., Joshi, G., Ahamed, M.B. and Hägg, M.B. 2014. Stability and electrokinetic properties of aqueous TiO<sub>2</sub> nanoparticles dispersion in polyallylamine and polyvinyl alcohol blend systems *J. Polym. Res.*, 21 ,393 DOI :10.1007/s10965-014-0393-8
32. Etacheri, V., Valentin, C. Di, Schneider, J., Bahnemann, D., Pillai, S.C., 2015. Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev*, 25, 1-29 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>
33. Faust, S.D., Aly, D.M., 1983. *Chemistry of water treatment*. Butterworths, Ann Arbor Science Book, London

34. Farner Budarz, J., Turolla, A., Piasecki, A.F., Bottero, J.-Y., Antonelli, M., Wiesner, M.R., 2017. Influence of aqueous inorganic anions on the reactivity of nanoparticles in TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Langmuir* 33, 2770e2779. DOI:<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04116>.
35. Fountouli, Theodosia and Chrysikopoulos, C.V., 2018. Adsorption and Thermodynamics of Pharmaceuticals, Acyclovir and Fluconazole, onto Quartz Sand Under Static and Dynamic Conditions. *Envir. Engin.Science*, 35(9), 911 DOI: 10.1089/ees.2017.0499
36. Ganesh, M., Hemalatha, P., Peng, M.M., Jang, H.T., 2013. One pot synthesized Li, Zr doped porous silica nanoparticle for low temperature CO<sub>2</sub> adsorption. *Arab. J. Chem.*
37. Gao, S.T., Liu, C., Qu, C., Zheng, L., Yang, F., Su, M., Hong F., 2008. Was improvement of spinach growth by nano-TiO<sub>2</sub> treatment related to the changes of Rubisco activase? *Biometals*, 21, 211 – 217 DOI: 10.1007/s10534-007-9110-y
38. Gao, X., Lowry, G.V., 2018. Progress towards standardized and validated characterizations for measuring physicochemical properties of manufactured nanomaterials relevant to nano health and safety risks. *NanoImpact*, 9, 14e30. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.impact.2017.09.002>.
39. Giese, R. F., and Van Oss, C., 2002. Colloid and surface properties of clays and related minerals. New York: Marcel Dekker Inc.
40. Gnanasekar, K.I. and Rambabu, B., 2002. "Nanostructure semiconductor oxide powders and thin films for gas sensor ", *Surface Science* 200
41. Gong, M., Yang, H., Zhang, S., Yang, Y., Zhang, D., Qi, Y., Zou, L., 2015. Superparamagnetic core/shell GoldMag nanoparticles: size-, concentration- and time-dependent cellular nanotoxicity on human umbilical vein endothelial cells and the suitable conditions for magnetic resonance imaging *J. Nanobiotechnol.* ,13 ( 1 ) , 1 – 16 DOI: 10.1186/s12951-015-0080-x
42. Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R.W., Nowack, B., 2009. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9216e9222.
43. Gottschalk, F., Nowack, B., 2011. The release of engineered nanomaterials to the environment. *J. Environ. Monit.* 13, 1145e1155. DOI:<https://doi.org/10.1039/c0em00547a>
44. Gottschalk F., Sonderer, T., Scholz, R.W., Nowack, B., 2009. Modified environmental concentrations of technologically processed nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions. *Environmental Science and Technology* , 43 , 9216 – 9222



45. Gregory, J., 2006. *Particles in Water: Properties and Processes*, CRC Press: Boca Raton, FL, U.S.A.
46. Grim, R.E., 1962 *Applied Clay Mineralogy* McGraw Hill Press.
47. Gruère, G.P., 2012. Implications of nanotechnology growth in food and agriculture in OECD countries. *Food Policy*. 37, 191–198.
48. Grządka, E., 2015. Factors influencing the stability of the polysucrose/alumina system *Colloid and Polymer Science*, 293, 2845–2853.
49. Grządka, E., 2015., Electrokinetic and Stabilizing Properties of the Guar Gum/Surfactant/Alumina System *Journal of Surfactants and Detergents. J Adsorption*, 18, 445–453.
50. Gupta, V., 2011. Surface charge features of kaolinite particles and their interactions, University of Utah, Department of Metallurgical Engineering
51. Gupta, V.K., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T.A., Barakat, M.A., 2013. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review *Adv. Colloid Interface Sci.*, 193, 24 – 34 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.003>
52. Haggerty, James E.S., Schelhas Laura T., Kitchaev, Daniil A., Mangum, John S., Garten, Lauren M., Sun, Wenhao, Stone, Kevin H., Perkins, John D., Toney, Michael F., Ceder, Gerbrand, Ginley, David S., Gorman, Brian P. & Tate, Janet, 2017. High-fraction brookite films from amorphous precursors. *Sci Rep*, 7, 15232 DOI:10.1038/s41598-017-15364-y
53. Han, B., Liu, W., Zhao, X., Cai Z., Zhao, D., 2017. Transport of multi-walled carbon nanotubes stabilized by carboxymethyl cellulose and starch in saturated porous media: Influences of electrolyte, clay and humic acid. *Sci Total Environ*, 599 ,188 – 197 DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.222
54. Jiang, X., Wang, X., Tong, M., Kim, H., 2013. Initial transport and retention behaviors of ZnO nanoparticles in quartz sand porous media coated with *Escherichia coli* biofilm. *Environ. Pollut.* 174, 38–49.
55. Keller, A.A., Wang, H., Zhou, D., Lenihan, H.S., Cherr, G., Cardinale B.J., Miller R., Ji, Z., 2010. Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 1962–1967.
56. Keller, S. Mc Ferran, Lazareva, A., Suh, S., 2013. Worldwide releases of manufactured nanomaterials. *J. Nanopart. Res.*, 15, 1 – 17

57. Kim, C., Lee, S., 2014. Effect of seepage velocity on the attachment efficiency of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in porous media. *J. Hazard. Mater.* 279, 163–168.
58. Khan I., Saeed K., Khan, I., 2019. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arab. Journal of Chemistry*, 12(7), 908-931 DOI :10.1016 / j.arabjc.2017.05.011.
59. Khan, M.A., Uddin, M.K., Bushra, R., Ahmad, A., Nabi, S.A., 2014. Synthesis and characterization of Zr (IV) polyanilinephosphate for the adsorption of phenol from aqueous solution *React. Kinet. Mech. Catal.*, 113, 499 - 517 DOI: 10.1007/s11144-014-0751-x
60. Lanphere, J.D., Luth, C.J., Walker, S.L., 2013. Effects of solution chemistry on the transport of graphene oxide in saturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 47, 4255–4261.
61. Lanphere, J.D., Rogers, B., Luth, C.J., Bolster, C.H., Walker, S.L., 2014. Stability and Transport of Graphene Oxide Nanoparticles in Groundwater and Surface Water. *Environmental Engineering Science.*, 31 (7), 350-359 DOI: 10.1089/ees.2013.0392
62. Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., Muller, R.N., 2010. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, generators, physicochemical characterization and biological applications. *Chem. Rev.*, 110, 2574-2574 DOI:10.1021 / cr900197g
63. Lee, J.E, Lee, N., Kim, T., Kim, J., Hyeon, T. 2011. Multifunctional nanoparticle silica nanoparticles for nanoparticle applications *Acc. Chem. Res.*, 44, 893 - 902 DOI:10.1021 / ar2000259
64. Lee, C.W., Mahendra, S., Zodrow, K., Li D., Tsai, Y.C., Braam J., 2010. Developmental phytotoxicity of metal oxide nanoparticles to *Arabidopsis thaliana* *Environ Toxicol Chem* , 29(3) , 669 – 675
65. Lee, J., Mahendra, S., Alvarez, P.J.J., 2010. Nanomaterials in the construction industry: a review of their applications and environmental health and safety considerations. *ACS Nano.*, 4, 3580–3590.
66. Lewis, R.S., Ming, T., Wacker, J.F., Anders, E., Steel, E. 1987. *Nature* 326:160.
67. Li, L., Sillanpää, M., Risto, M., 2016. Influences of water properties on the aggregation and deposition of engineered titanium dioxide nanoparticles in natural waters. *Environ. Pollut.* 219, 132e138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.080>.
68. Lin, D., Tian, X., Wu, F., Xing, B., 2010. Fate and transport of engineered nanomaterials in the environment. *J. Environ. Qual.* 39, 1896e1908

69. Lv, X., Gao, B., Sun, Y., Shi, X., Xu, H., Wu, J., 2014. Effects of Humic Acid and Solution Chemistry on the Retention and Transport of Cerium Dioxide Nanoparticles in Saturated Porous Media. *Water Air Soil Pollut*, 225:2167 DOI: 10.1007/s11270-014-2167-7.
70. Loveland, J.P., Ryan, J.N., Amy, G.L., Harvey, R.W., 1996. The reversibility of virus attachment to mineral surfaces. *Colloids and Surfaces A.*, 107, 205–221.
71. Labille, J., Harns, C., Bottero, J.-Y., Brant, J.A., 2015. Heteroaggregation of titanium dioxide nanoparticles with natural clay colloids. *Environ. Sci. Technol.*, 49(11), 6608-6616 DOI:10.1021/acs.est.5b00357
72. Mansha, M., Qurashi, A., Ullah, N., Bakare, F.O., Khan, I., Yamani, Z.H., 2016. Synthesis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/graphene heterostructure and their hydrogen gas sensing properties *Ceram. Int.*, 42 ,11490 - 11495 DOI 101016 / j.ceramint.2016.04.035
73. Metzler D.M, Li, M., Erdem, A., Huang, C.P., 2011. Responses of algae to photocatalytic nano-TiO<sub>2</sub> particles with an emphasis on the effect of particle size. *Chemical Engineering Journal*, 170(2-3), 538-546
74. Miranda-Trevino, J.C., Coles, C.A., 2003. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Applied Clay Science*, 23(1–4),133-139 DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00095-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00095-4)
75. Minetto, D., Libralato, G., Marcomini, A., Volpi Ghirardini, A., 2017. Potential effects of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and TiCl<sub>4</sub> in saltwater to *Phaeodactylum tricornutum* and *Artemia franciscana*. *Sci. Total Environ.*, 579, 1379e1386. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.135>
76. Mohammad, H., Gorakhki, Christopher, A. Bareither, 2015. Effects of salinity on the sedimentation behavior of kaolin, bentonite and sodium carbonate waste. *Applied Clay Science* ,114 , 593-6 DOI:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.018>
77. Mueller, N.C., Nowack, B., 2008. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4447 - 4453 , DOI:10.1021 / es7029637
78. Mukherjee, S. (Ed.), 2013. *Clays: Industrial Applications and Their Determinants.*, The Science of Clays. Springer, Dordrecht, 113 – 122 DOI: [https://doi.org/10.1007/978-94-007-6683-9\\_7](https://doi.org/10.1007/978-94-007-6683-9_7)
79. Mustaphaac, S., Ndamitsoab, M.M., Abdulkareembc, A.S., Tijaniab, J.O., Mohammed, A.K., Shuaibe, D.T., 2019. Potential of using kaolin as a natural adsorbent for the removal of pollutants from tannery wastewater. *Helyon*, 5(11), e02923 DOI:<https://doi.org/10.1016/j.helyon.2019.e02923>

80. Ortega-Vinuesa, J.L., Martin-Rodrigues, A., Hidalgo-Alvarez, R., 1996. Journal of Colloid and Interface Science, 184, 259-267.
81. Petković, Jana, Žegura, Bojana, Stevanović, Magdalena, Drnovšek, Nataša, Uskoković, Dragan, Novak, Saša & Filipič, Metka, 2010. DNA Damage and alterations in expression of DNA damage responsive genes induced by TiO<sub>2</sub> nanoparticles in human hepatoma HepG2 cells. Journal Nanotoxicology, 5(3), 341-353 DOI: <https://doi.org/10.3109/17435390.2010.507316>
82. Pinnavaia, T.J., 1983. Intercalated Clay Catalysts Science 220, 365-371 DOI: 10.1126/science.220.4595.365.
83. Pursley, J.N., 2016. Observing the Sedimentation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Aqueous Solution Using a Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring. University of Missouri-Kansas City, Kansas City, Missouri.
84. Peijnenburg, W.J.G.M., Baalousha, M., Chen, J., Chaudry, Q., von der Kammer, F., Kuhlbusch, T.A.J., Lead, J., Nickel, C., Quik, J.T.K., Renker, M., Wang, Z., Koelmans, A.A., 2015. A review of the properties and processes determining the fate of engineered nanomaterials in the aquatic environment.
85. Prasada, M.S, Reida, K.J., Murray, H.H., 1991. Kaolin: processing, properties and applications science.direct). Applied Clay Science, 6(2), 87-119. DOI: [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90001-P](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90001-P)
86. Ramacharyulu, P.V.R.K., Muhammad, R., Praveen Kumar, J., Prasad, G.K., Mohanty, P., 2015. Iron phthalocyanine modified mesoporous titania nanoparticles for photocatalytic activity and CO<sub>2</sub> capture applications. Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 26456-26462
87. Rawal, A. Kaur, 2013. Synthesis of mesoporous polypyrrole nanowires/nanoparticles for ammonia gas sensing application. Sens. Actuators A Phys., 203, 92-102
88. Rao, R.A.K., Ikram, S., Uddin, M.K., 2015. Removal of Cr(VI) from aqueous solution on seeds of *Artimisia absinthium* (novel plant material) *Επεξεργασία νερού.*, 54 , 3358 – 3371 DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.908147>
89. Rao, R.A.K., Ikram, S., Uddin, M.K., 2014. Removal of Cd (II) from aqueous solution by investigating the bioaccumulation characteristics of *gaozaban* (*Onosma bracteatum*) J. Environ. Chem. Eng., 2, 1155 – 1164
90. Rao, R.A.K., Kashifuddin, M., 2012. Adsorption properties of coriander seed powder (*Coriandrum sativum*): extraction and concentration of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) ions from aqueous solution. Adsorption.Sci. Technol., 30, 127 – 146

91. Rao, R.A.K., Rehman, F., Kashifuddin, M., 2012. Removal of Cr(VI) from electroplating wastewater using fruit peel of Leechi (*Litchi chinensis*). *Desalination and Water Treatment*, 49(1-3), 136–146 DOI: <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.708211>
92. Romanello, M.B., Fidalgo de Cortalezzi, M.M., 2013. An experimental study on the aggregation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles under environmentally relevant conditions, *Water Res.*, 47 ,3887–3898.
93. Sanchez-Quiles, D., Tovar-Sanchez, A., 2015. Are sunscreens a new environmental risk associated with coastal tourism? *Environ. Int.*, 83, 158e170. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.06.007>.
94. Sato, T., Ruch, R., 1980. *Stabilization Of Colloidal Dispersion By Polymer Adsorption*”, Marcel Dekker Inc., New York
95. Scown, T.M., R. van Aerle, Tyler, C.R., 2010. Review: Do engineered nanoparticles pose a significant threat to the aquatic environment? *Critical Reviews in Toxicology* 40(7),653-70 DOI:10.3109/10408444.2010.494174
96. Schroth, B. K., Sposito, G., 1997. Surface charge properties of kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 45, 85–91.
97. Schaumann, G.E., Philippe, A., Bundschuh, M., Metreveli, G., Klitzke, S., Rakcheev, D., Grün, A., Kumahor, S.K., Kühn, M., Baumann, T., Lang, F., Manz, W., Schulz, R., Vogel, H.-J., 2015a. Understanding the fate and biological effects of Ag- and TiO<sub>2</sub>-nanoparticles in the environment: the quest for advanced analytics and interdisciplinary concepts. *Sci. Total Environ.*, 535, 3e19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.035>.
98. Sun, P., Zhang, K., Fang, J., Lin, D., Wang, M., Han J., 2015. Transfer of TiO<sub>2</sub> nanoparticles to the soil in the presence of surfactants. *Science of The Total Environment*, 527, 420 – 428
99. Sun, Y., Gao, B., Bradford, S. A., Wu, L., Chen, H., 2015. Transport, retention, and size perturbation of graphene oxide in saturated porous media: Effects of input concentration and grain size. *Water Res.* 68, 24–33 DOI:10.1016/j.watres.2014.09.025
100. Shaalan, M., Saleh, M., El-Mahdy, M., El-Matbouli M., 2016. Recent progress in applications of nanoparticles in fish medicine: a review. *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.*, 12 , 701-710 DOI 10.1016/j.nano.2015.11.005
101. (II) Shaikh, S.M.R., Nasser, M.S., Hussein, I., Benamor, A., Onaizi, S.A., Qiblawey, H., 2017. Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review:

102. Sharma, V.K., 2009. Aggregation and toxicity of titanium dioxide nanoparticles in aquatic environment. *Review. J. Environ. Sci. Heal. Part A*, 44, 1485-1495. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934520903263231>.
103. Shi, H., Magaye, R., Castranova, V., Zhao, J., 2013. Titanium dioxide nanoparticles: a review of current toxicological data. *Part. Fibre Toxicol.* 10, 15. DOI: <https://doi.org/10.1186/1743-8977-10-15>.
104. Shichi, T. and Takagi, K. 2000. Aluminum minerals as photochemical reaction fields. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 1, 113-130. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00008-3](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00008-3)
105. Srinivasan, R., 2011. Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1687-8434 DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2011/872531>
106. Stumm, W., 1992. *Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. New York: John Wiley & Sons.
107. Syngouna, V.I., Chrysikopoulos, C.V., 2013. Cotransport of clay colloids and viruses in water saturated porous media. *Colloids Surf.*, 416, 56-65
108. Syngouni, Varvara, Chrysikopoulos C.V., 2015. Characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticle suspensions in aqueous solutions and TiO<sub>2</sub> nanoparticle retention in water-saturated columns packed with glass beads. *J. Chem. Engin.*, 262, 823-830
109. Tuhl, S.T., Sarangi, B.K., Pandey, R.A., 2013. Nanotechnology in the agro-ecosystem: implications for plant productivity and soil environment. *Expert Opin Environ Biol*, 2, 1-7
110. Ullah H., Khan, I., Yamani, Z.H., Qurashi, A., 2017. Sonochemical-driven ultrafast facile synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles: growth mechanism structural electrical and hydrogen gas sensing properties *Ultrason. Sonochem.*, 34, 484-490,
111. Vasiliadou, I. A., Chrysikopoulos, C.V. 2011. Cotransport of *Pseudomonas putida* and kaolinite particles through water-saturated columns packed with glass beads. *Water Resour. Res.*, 47.
112. Verwey, E.J.W., Overbeek, J.Th.G., 1948. *Theory of stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam.

113. Wang, H., Dong, Ya-nan, Zhu, M., Li, X., Keller, A.A, Wang, T., Li, F., 2015. Heteroaggregation of engineered nanoparticles and kaolin clays in aqueous environments. *Waters Research*, 80, 130-138 DOI:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.023>
114. Wang, M., Gao, B., Tang, D., Sun, H., Yin, X., Yu, C., 2017. Effects of temperature on graphene oxide deposition and transport in saturated porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 331, 28–35 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.02.014>
115. Weber, W.J., Van Vliet, B.M., 1981. Synthetic adsorbents and activated carbons for water treatment: overview and experimental comparisons. *Journal of the American Water Works Association*, 73, 420-428.
116. Wiench, K., Wohlleben, W., Hisgen, V., Radke, K., Salinas, E., Zok, S., Landsiedel, R., 2009. Acute and chronic effects of nano- and non-nano-scale TiO<sub>2</sub> and ZnO particles on mobility and reproduction of the freshwater invertebrate *Daphnia magna* *Chemosphere*, 76 , 1356-13
117. Willie, J.G.M. Peijnenburg, Baalousha, Mohammed, Chen, Jingwen, Chaudry, Qasim , Von der kammer, Frank, Kuhlbusch, Thomas A. J., Lead, Jamie, Nickel, Carmen, Quik, Joris T. K., Renker, Mareile, Wang, Zhuang & Koelmans, Albert A, 2015. A Review of the Properties and Processes Determining the Fate of Engineered Nanomaterials in the Aquatic Environment 2015. *Journal Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 45(19),2084e2134. DOI:<https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1010430>
118. Wiesner, M.R., Lowry, G.V., Alvarez, P., Διονυσίου, Δ., Biswas, P., 2006. Risk assessment of manufactured nanomaterials *Environ Sci Technol.*,40, 4336 – 4345
119. Xiang, C., Feng, Y., Li, M., Jaridi M., Wu, N., 2013. Experimental and statistical analysis of surface charge, aggregation and adsorption behaviors of surface functionalized titanium dioxide nanoparticles in aquatic system. *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 1293–1304.
120. Xiao, Y., Wiesner, M.R., 2013. Transport and Retention of Selected Engineered Nanoparticles by Porous Media in the Presence of a Biofilm. *Environ. Sci. Technol.* 47 (5), 2246–2253, DOI:10.1021/es304501n.
121. Xu, S., Gao, B., Saiers, J. E., 2006. Straining of colloidal particles in saturated porous media. *Water Resources Research*, 42, W12S16, DOI:10.1029/2006WR004948.
122. Yoshihiko, Ohama 2011. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials, Dionys Van Gemert Editors

123. Ge, Y., Priester, J.H., Van De Werfhorst, L.C., Schimel, J.P., Holden, P.A., 2013. Potential mechanisms and environmental controls of TiO<sub>2</sub> nanoparticle effects on soil bacterial communities. *Environmental Science & Technology*, 47 ,14411-14417
124. Zhang, W., Zhang, F., Han Z., LÜ X., Lin, D., Werner, D., 2017. Effect of Clay Minerals on Transport of Surfactants Dispersed Multi-walled Carbon Nanotubes in Porous Media. *Acta Geol Sin (English edition)*, 91 , 135 – 144 DOI: <https://doi.org/10.1111/1755-6724.13067>
125. Zhao, J., Liu, F., Wang, Z., Cao, X., Xing, B., 2015. Heteroaggregation of graphene oxide with minerals in aqueous phase. *Environ. Sci. Technol.*, 49 (5), 2849-2857, DOI:10.1021/es505605w
126. Zhao, H., Low, P. F., Bradford, J. M., 1991. Effects of pH and electrolyte concentration on particle interaction in three homoionic sodium soil clay suspensions. *Soil Science*, 151, 196–207.
127. Zheng, L., Hong, F., Lv, S., Liu, C., 2005. Effect of nano-TiO<sub>2</sub> on strength of naturally aged seeds and growth of spinach *Biological Trace Element Research*, 104, 83 – 92 DOI :10.1385/bter%3A104%3A1%3A083
128. Zhou, Z.Y., Tian, N., Li, J.T., Broadwell, I., Sun, S.G., 2011. Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage. *Chem. Soc. Rev.*, 40, 4167–4185.
129. Zhou, D.X., Abdel-Fattah, A.I., Keller, A.A., 2012. Clay particles destabilize engineered nanoparticles in aqueous environments. *Environ. Sci. Technol.*, 46(14), 7520-7526, DOI:10.1021/es3004427.
130. Μυστριώτη, Γ., Παπασσιόπη, Ν., Ξενίδης, Α., Δερμάτας, Δ., Χρυσοχοίου, Μ., 2015. Μελέτη στήλης για την αξιολόγηση των ιδιοτήτων μεταφοράς επικαλυμμένων πολυφαινόλης. *J Hazard Mater* , 281, σελ. 64 – 69
131. Διαμαντόπουλος, Ευάγγελος, 2004. «Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία νερού και Υγρών Αποβλήτων». Πανεπιστημιακές Παραδόσεις: Πολυτεχνείο Κρήτης.
132. Λέκκας, Δ. Θ. 1996. «Διαχείριση Υδατικών Πόρων.» Στο Περιβαλλοντική Μηχανική Ι. Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος Μυτιλήνη.
133. Μπουρλίβα, Α.Ι., 2013. Χρήση Φυσικών Αργίλων στην Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων από Υδατικά Διαλύματα και Αστικά και Βιομηχανικά λύματα. Διδακτορική διατριβή DOI <http://ikee.lib.auth.gr/record/133495/files/GRI-2013-11545.pdf>
134. Τρυπαναγνωστοπούλου, Μ., “Σύνθεση και μελέτη υβριδικών φωτοβολταϊκών κυττάρων: Νέα πρόκληση για το περιβάλλον και τα κτίρια”, Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Μάιος 2010. DOI:<https://ktisis.cut.ac.cy/bitstream/10488/8710/1/Michalis%20Antoniou.pdf>



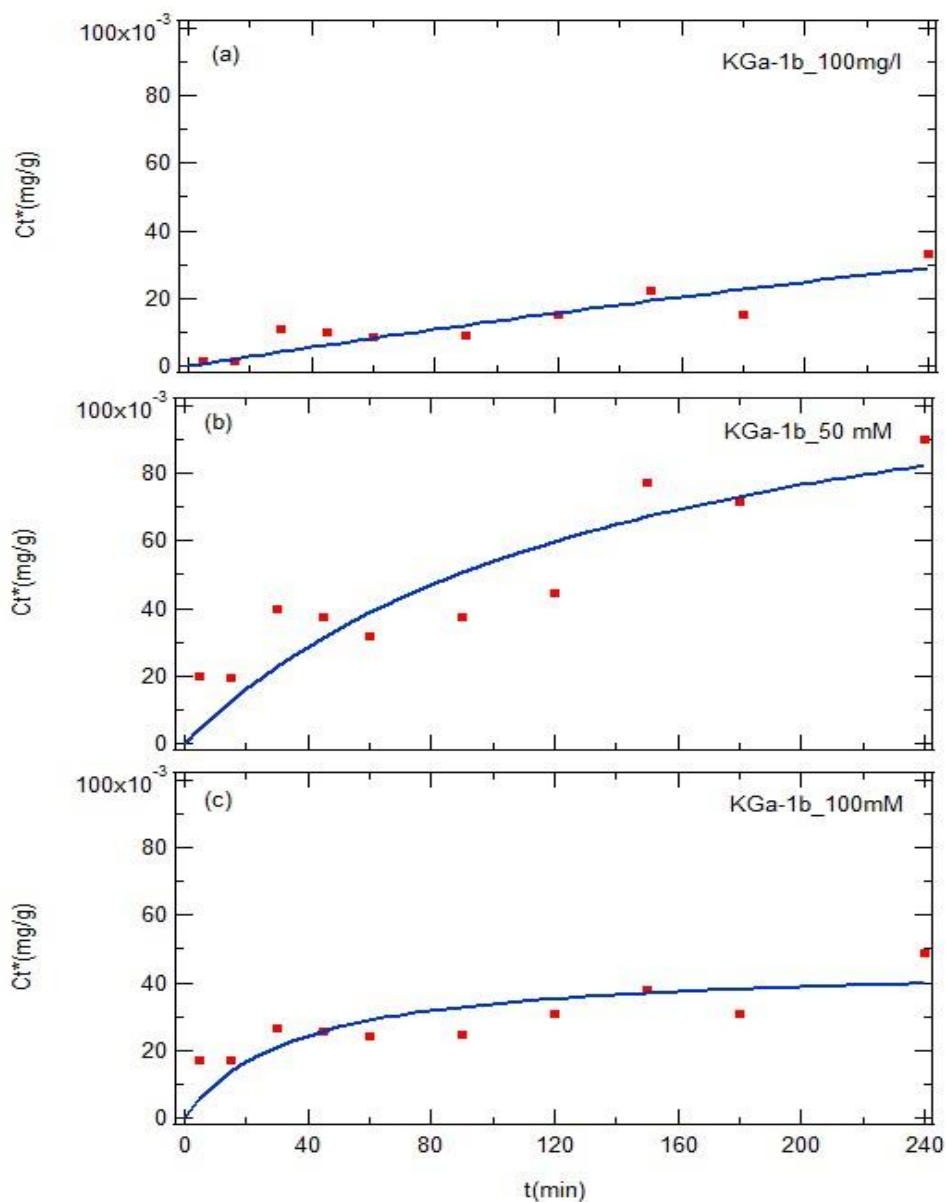
135. Χρυσικόπουλος, Κ. Β. 2013. Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερού και λυμάτων. Εκδόσεις Τζιολα.

## ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

Για χημική δομή καολινίτη [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2448-167X2016000400473](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2448-167X2016000400473)



**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ:** Αποτελέσματα προσρόφησης του αργιλικού KGa-1b στην άμμο.



**Εικόνα 12. 2** Απεικόνιση της κινητική προσκόλλησης του KGa-1b στην άμμο για (a)  $C=100\text{mg/L}$ , (b)  $C=100\text{ mg/L}$  και  $I_s=50\text{mM}$  και (c)  $C=100\text{ mg/L}$  και  $I_s=100\text{ mM}$ . Τα σύμβολα αντιπροσωπεύουν τα πειραματικά δεδομένα και οι καμπύλες τις προσαρμοσμένες προσομοιώσεις του μοντέλου.

