



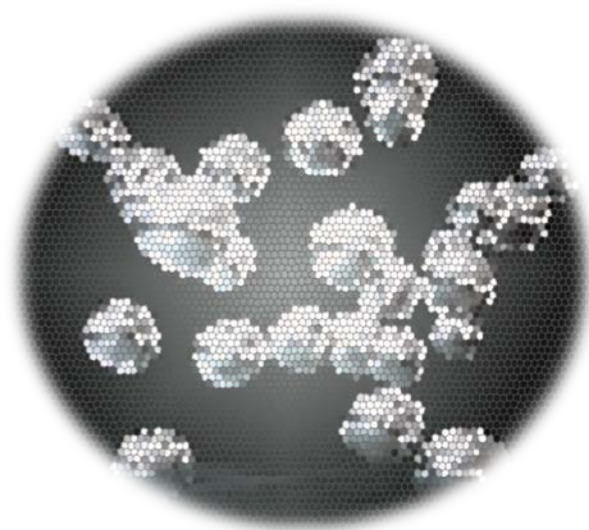
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ
ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ
ΔΙΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ-ΧΑΛΚΟΥ**



**ΒΑΣΙΛΑΣ ΑΛΚΙΒΙΑΔΗΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ
2020**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**«Απομάκρυνση μείγματος οργανικών ρύπων από υδατικά δείγματα με τη χρήση
μαγνητικών διμεταλλικών υλικών σιδήρου-χαλκού»**

**ΒΑΣΙΛΑΣ ΑΛΚΙΒΙΑΔΗΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

A.M. 1274

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Σταλίκας Κωνσταντίνος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Σταλίκας Κωνσταντίνος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Βλεσσίδης Αθανάσιος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Σακκάς Βασίλειος

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ιωάννινα

2020

“ Τίποτε δεν είναι δηλητήριο, τα πάντα είναι δηλητήριο.

Η δόση κάνει το δηλητήριο. ”

Παράκελσος, 1493-1541 μ.Χ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	3
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	5
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ	6
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	10
1.1. Εισαγωγή στη νανοεπιστήμη	10
1.1.1. Ορισμός και σπουδαιότητα των νανοδομών	10
1.1.2. Ταξινόμηση των νανοϋλικών	12
1.1.3. Τρόποι σύνθεσης των νανοϋλικών	16
1.1.4. Εφαρμογές των νανοϋλικών	17
1.2. Μαγνητικά νανοϋλικά μετάλλων	18
1.2.1. Σύντομη εισαγωγή.....	18
1.2.2. Ταξινόμηση των μαγνητικών υλικών	18
1.2.3. Φυσικές ιδιότητες των μαγνητικών νανοϋλικών	21
1.2.4. Τρόποι σύνθεσης μαγνητικών νανοϋλικών	23
1.2.5. Προστασία και σταθεροποίηση μαγνητικών νανοϋλικών	28
1.3. Μαγνητικά νανοϋλικά σιδήρου	29
1.3.1. Κατηγορίες μαγνητικών νανοϋλικών σιδήρου.....	29
1.3.2. Η σημασία των νανοϋλικών σιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI)	30
1.3.3. Δομή και μηχανισμός δράσης των nZVI	32
1.3.4. Μαγνητικά διμεταλλικά νανοϋλικά Σιδήρου-Χαλκού	36
1.3.5. Δομή διμεταλλικών νανοϋλικών Σιδήρου-Χαλκού	38
1.4. Ρύπανση των υδάτων από οργανικούς ρύπους	39
1.4.1. Παρούσα κατάσταση ρύπανσης και επικινδυνότητας	39
1.4.2. Στρατηγικές διαχείρισης μικρορύπων και μελλοντικά σχέδια	41
1.4.3. Κατηγορίες ενώσεων οργανικών ρυπαντών	44
1.5. Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	52
2.1. Αντιδραστήρια - διαλύτες - υλικά	52
2.2. Υπό μελέτη χημικές ενώσεις	53
2.3. Διαλύματα	54
2.4. Όργανα και συσκευές.....	55
2.5. Σύνθεση μαγνητικών νανοϋλικών σιδήρου-χαλκού (Fe-Cu)	57
2.6. Πορεία απομάκρυνσης των ενώσεων με διμεταλλικό Fe-Cu	58

2.7.	Χαρακτηρισμός των νανοϋλικών	59
2.8.	Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου (zero point of charge, ZCP)	60
2.9.	Έλεγχος απόπλυσης ιόντων Fe και Cu από το διμεταλλικό υλικό	61
2.10.	Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD).....	61
2.11.	Πορεία έκλυσης.....	62
2.12.	Προετοιμασία δείγματος αποβλήτων	62
2.13.	Προετοιμασία και πειράματα απομάκρυνσης σε στήλη σταθερής κλίνης	63
2.14.	Πειράματα τοξικότητας.....	64
2.15.	Στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων	66
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	67
3.1.	Βελτιστοποίηση της σύνθεσης.....	67
3.1.1.	Άλατα των μετάλλων σιδήρου και χαλκού	68
3.1.2.	Μοριακές αναλογίες των μετάλλων σιδήρου-χαλκού.....	69
3.1.3.	Συγκέντρωση αναγωγικού και μέθοδος προσθήκης του.....	71
3.1.4.	Λοιπές Παράμετροι	74
3.1.5.	Αναπαραγωγικότητα και κλιμάκωση (scale-up) της σύνθεσης.....	74
3.2.	Χαρακτηρισμός του νανοϋλικού Fe-Cu.....	75
3.2.1.	Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	75
3.2.2.	Φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS)	76
3.2.3.	Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) και επιφανειακό φορτίο	77
3.2.4.	Σημείο μηδενικού φορτίου (zero point of charge, ZPC)	78
3.2.5.	Απόπλυση ιόντων Fe και Cu κατά τη διαδικασία απομάκρυνσης των ρύπων ...	79
3.3.	Βελτιστοποίηση της διαδικασίας απομάκρυνσης των ενώσεων με ανάδευση	81
3.3.1.	Επίδραση του αρχικού pH.....	81
3.3.2.	Επίδραση της ιοντικής ισχύος	84
3.3.3.	Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου ανάδευσης.....	86
3.3.4.	Πειράματα πολυπαραγοντικής βελτιστοποίησης.....	87
3.4.	Πειράματα διερεύνησης του μηχανισμού απομάκρυνσης των ενώσεων.....	93
3.5.	Πειράματα απομάκρυνσης από δείγμα αποβλήτων με ανάδευση και υπό συνθήκες στήλης σταθερής κλίνης.....	97
3.6.	Αποτελέσματα τοξικότητας σε λάρβες zebrafish.....	101
3.7.	Συμπεράσματα	105
	Βιβλιογραφία.....	108
	Παράρτημα.....	117

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Κλίμακα σύγκρισης του μεγέθους διαφόρων σωματιδίων, από μακρο-μεγέθη έως και ατομικών διαστάσεων.....	10
Εικόνα 2. Αναλογία του εμβαδού διαθέσιμων ατόμων στην εξωτερική επιφάνεια των στερεών μεταλλικών σωματιδίων σε σχέση με το μέγεθος.	12
Εικόνα 3. Ταξινόμηση των νανοϋλικών ανάλογα με τις διαστάσεις τους.....	12
Εικόνα 4. Παρουσίαση των δύο βασικών τρόπων σύνθεσης των νανοϋλικών με «Top-down» και «Bottom-up» [4].....	17
Εικόνα 5. Εύρος εφαρμογών των νανοϋλικών.	17
Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση των μαγνητικών ροπών για τις διάφορες κατηγορίες των μαγνητικών υλικών, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (A:Παραμαγνητικό, B:Σιδηρομαγνητικό, C:Αντισιδηρομαγνητικό και D:Σιδηριμαγνητικό) ^[33]	20
Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση της σχέσης μεταξύ μεγέθους και μαγνητικής αντίστασης για τα νανοϋλικά [32].....	22
Εικόνα 8. Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με τα υλικά nZVI, σε σύνολο 445 ερευνητικών δημοσιεύσεων, όπου κατανεμηθήκαν (α) ανά τύπο ρυπογόνων ενώσεων που έχουν υποστεί επεξεργασία και (β) σύμφωνα με τις ιδιότητες τους, τις πτυχές της μηχανικής τους τροποποίησης, της εφαρμογής τους και τις επίπτωσής τους στο περιβάλλον. Το μέγεθος κάθε έγχρωμου κυκλικού τμήματος αντικατοπτρίζει τον αριθμό των δημοσιεύσεων ^[61]	31
Εικόνα 9. Σχηματική απεικόνιση της δράσης των nZVI στην παραγωγή δραστικών ριζών υδροξειδίου μέσω κατανάλωσης μοριακού οξυγόνου, υπό όξινες συνθήκες [66].	35
Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση των πιθανών μηχανισμών δράσης διμεταλλικών υλικών Fe-Cu [75].	38
Εικόνα 11. Σχηματική απεικόνιση των τριών διαφορετικών μοτίβων διμεταλλικών νανοδομών μηδενικής διάστασης: a) πυρήνα-κελύφους (core-shell), b) αλτήρων (dumbbell), c) κραμάτων (alloyed) ^[78]	39
Εικόνα 12. Εφαρμοζόμενες στρατηγικές για την αποκατάσταση των οργανικών ρύπων στο νερό ^[83]	41
Εικόνα 13. Χαρακτηριστικές ενώσεις της κατηγορίας των νιτροφαινολών, οι οποίες εμφανίζουν υψηλή τοξικότητα.	45
Εικόνα 14. Χαρακτηριστικές ενώσεις της κατηγορίας των βενζοφαινολών, με περιορισμένη διαλυτότητα στο νερό και υψηλή τοξικότητα.	46
Εικόνα 15. Χαρακτηριστικές ενώσεις της κατηγορίας των όξινων φαρμακευτικών.....	48
Εικόνα 16. Χαρακτηριστικές ενώσεις οργανοφωσφορικών, νιτροαρωματικών και βενζιμιδαζολικών φυτοφαρμάκων.	49
Εικόνα 17. Σχηματική απεικόνιση πειραματική διάταξη της στήλης σταθερής κλίσης υπό ροή.....	64
Εικόνα 18. Συνολική απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικό διάλυμα σε pH 4,0 και 7,0 με τη χρήση νανο Fe-Cu, τα οποία συντέθηκαν με διαφορετικά άλατα μετάλλων.	69
Εικόνα 19. Συνολική απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικό διάλυμα σε pH 4,0 και 7,0 με τη χρήση νανο Fe-Cu, τα οποία συντέθηκαν με διαφορετικές μοριακές αναλογίες Fe:Cu αλλά και των αντίστοιχων μονομεταλλικών νανοϋλικών σιδήρου (Fe) και χαλκού (Cu).	70

Εικόνα 20. Απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικό διάλυμα σε pH 4,0 με τη χρήση νανο Fe-Cu (με αναλογία 1:1), Fe και Cu.....	71
Εικόνα 21. Συνολική απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικό διάλυμα σε pH 4,0 και 7,0 με τη χρήση νανο Fe-Cu, τα οποία συντέθηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις NaBH ₄ (30, 45 και 60 mmol L ⁻¹).....	72
Εικόνα 22. Συνολική απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικό διάλυμα σε pH 4,0 και 7,0 με τη χρήση νανο Fe-Cu, τα οποία συντέθηκαν με διαφορετικές συνθήκες ανάμιξης και συγκέντρωση NaBH ₄ στα 45 mmol L ⁻¹	73
Εικόνα 23. Περιθλασιμογράφημα ακτίνων X (XRD) του νανοϋλικού Fe-Cu.	76
Εικόνα 24. Κατανομή μεγέθους του υλικού Fe-Cu ως προς την ένταση του σήματος σε DDW ως μέσο διασποράς.....	78
Εικόνα 25. Διαγραμματική απεικόνιση της διαφοράς της τιμής του pH εναιωρήματος νανοϋλικών σε σχέση με την αρχική τιμή του pH του διαλύματος.....	79
Εικόνα 26. Συγκέντρωση ελεύθερων ιόντων Fe (κόκκινο) και Cu (μπλε) κατά την έκπλυση της στήλης με συνολικό όγκο 50 mL DDW, που συλλέχθηκαν και μετρήθηκαν ανά 5 mL. ...	80
Εικόνα 27. Επίδραση της αρχικής τιμής pH στην Α) ολική απόδοση απομάκρυνσης των ενώσεων από υδατικά διαλύματα με νανοϋλικό Fe-Cu, Β) απόδοση απομάκρυνσης ανά κατηγορία ενώσεων (PESTs: φυτοφάρμακα, BPs: βενζοφαινόλες, 4NP: 4-νιτροφαινόλη και FEN: Fenbufen) με τη χρήση νανοϋλικού Fe-Cu.	84
Εικόνα 28. Συνολική απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικό διάλυμα σε pH 5,0 με τη χρήση νανο Fe-Cu, απουσίας και παρουσίας των αλάτων NaCl (Μπλε) Na ₂ SO ₄ (Κίτρινο) σε συγκεντρώσεις 5 - 20% w/v.....	85
Εικόνα 29. Συνολική απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικό διάλυμα σε pH=5,0 με τη χρήση νανο Fe-Cu σε διαφορετικούς χρόνους των 5, 10, 15, 20 και 30 λεπτών.	87
Εικόνα 30. Τρισδιάστατα διαγράμματα επιφάνειας απόκρισης (3D surface plots) για τις συσχετίσεις μεταξύ των παραμέτρων βελτιστοποίησης.	92
Εικόνα 31. Απόδοση έκλυσης (%) των επιλεγμένων ενώσεων από 5 mg νανοϋλικού Fe-Cu με τη χρήση 1 mL ακετόνης με 5% v/v HCOOH.....	94
Εικόνα 32. Περιθλασιμογράφημα ακτίνων X (XRD) των νανοϋλικών Fe-Cu μετά από τη διαδικασία απομάκρυνσης σε υδατικό διάλυμα (Α) παρουσία και (Β) απουσία των επιλεγμένων ρύπων.	96
Εικόνα 33. Απόδοση απομάκρυνσης των ενώσεων από δείγμα αποβλήτου χωρίς κάποια ρύθμιση των συνθηκών, δείγμα αποβλήτων υπό τις βέλτιστες συνθήκες απομάκρυνσης και από πρότυπο υδατικό διάλυμα υπό τις βέλτιστες συνθήκες.....	98
Εικόνα 34. Συνολική απόδοση απομάκρυνσης των ενώσεων από πρότυπο υδατικό διάλυμα και από δείγμα αποβλήτων. Η συλλογή του όγκου από την έξοδο της στήλης πραγματοποιήθηκε ανά 10 mL, εκφρασμένη ως συνολικός όγκος δείγματος ο οποίος πέρασε από την στήλη.	100
Εικόνα 35. Αντιπροσωπευτικές εικόνες των λαρβών zebrafish μετά από 48 ώρες έκθεσης σε: (Α-Β) υδατικό διάλυμα των ενώσεων, όπου οι κύριες δυσμορφίες υποδεικνύονται με βέλη, (C-D) υδατικό διάλυμα των ενώσεων μετά την απομάκρυνση με το νανοϋλικό Fe-Cu και (E-F) διάλυμα μάρτυρας (υδατικό διάλυμα απουσία ενώσεων).	103
Εικόνα 36. Αντιπροσωπευτικές εικόνες των λαρβών zebrafish μετά από 96 ώρες έκθεσης σε: (Α) υδατικό διάλυμα των ενώσεων (όλες οι λάρβες βρέθηκαν νεκρές), (Β) υδατικό διάλυμα των ενώσεων μετά την απομάκρυνση με το νανοϋλικό Fe-Cu (μία νεκρή λάρβα) και (C) διάλυμα μάρτυρας (όλες οι λάρβες ζωντανές).....	104

Εικόνα Π1. Φάσμα ευρείας σάρωσης XPS της επιφάνειας του νανοϋλικού Fe-Cu: (a) υπό βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης, (b) μετά από διεργασία απομάκρυνσης των ενώσεων σε υδατικό διάλυμα και (c) μετά από διεργασία απομάκρυνσης σε υδατικό διάλυμα απουσία ενώσεων.	117
Εικόνα Π2. Ανάλυση του φάσματος XPS για τις κορυφές (A) Cu2p και (B) XPS/XAES-CuL ₃ M _{4,5} M _{4,5} του νανοϋλικού Fe-Cu: (a) υπό βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης, (b) μετά από διεργασία απομάκρυνσης των ενώσεων σε υδατικό διάλυμα και (c) μετά από διεργασία απομάκρυνσης σε υδατικό διάλυμα απουσία ενώσεων.	117
Εικόνα Π3. Ανάλυση του φάσματος XPS για τις κορυφές Fe2p του νανοϋλικού Fe-Cu: (a) υπό βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης, (b) μετά από διεργασία απομάκρυνσης των ενώσεων σε υδατικό διάλυμα και (c) μετά από διεργασία απομάκρυνσης σε υδατικό διάλυμα απουσία ενώσεων.	118
Εικόνα Π4. Ανάλυση του φάσματος XPS για τις κορυφές C1s, μετά από διαδικασία αποσύνθεσης (deconvolution), του νανοϋλικού Fe-Cu: (a) υπό βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης, (b) μετά από διεργασία απομάκρυνσης των ενώσεων σε υδατικό διάλυμα και (c) μετά από διεργασία απομάκρυνσης σε υδατικό διάλυμα απουσία ενώσεων.	118
Εικόνα Π5. Χρωματογράφημα των οκτώ επιλεγμένων ενώσεων πριν (μαύρο) και μετά την απομάκρυνσή τους (μωβ) με τη χρήση 13 mg υλικού Fe-Cu από 25 mL, A) πρότυπου υδατικού διαλύματος B) δείγματος αποβλήτων.	119

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Συνοπτική σύγκριση των συνθετικών μεθόδων μαγνητικών νανοϋλικών.	23
Πίνακας 2. Ονοματολογία, συντομεύσεις, δομή, pK_a και συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού ($\log K_{ow}$) των επιλεγμένων ενώσεων-ρύπων.	53
Πίνακας 3. Διαφορετικά άλατα των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι συνδυασμοί τους, στην βελτιστοποίηση της σύνθεσης.	68
Πίνακας 4. Περιοχές τιμών των μεταβλητών.	88
Πίνακας 5. Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν βάση της πολυπαραγοντικής βελτιστοποίησης των τεσσάρων παραμέτρων με τις τιμές τους (A: όγκος διαλύματος, B: ποσότητα υλικού Fe-Cu, Γ: χρόνος ανάδευσης και Δ: ταχύτητα ανάδευσης). Η απόδοση αφορά την % συνολική απομάκρυνση των ενώσεων για σταθερή ολική συγκέντρωση.	89
Πίνακας 6. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA).	90

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

NPs: nanoparticles / νανοσωματίδια

ZVI: (zero-valent iron) / σίδηρος μηδενικού σθένους

nZVI: (nano zero-valent iron) / νάνο σίδηρος μηδενικού σθένους

Fe-Cu: σιδήρου-χαλκού

AOPs: (advanced oxidation processes) / προχωρημένοι οξειδωτικοί μέθοδοι

UV: Ultraviolet

ZCP: (zero point of charge) / σημείου μηδενικού φορτίου

COD: (chemical Oxygen Demand) / χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

dpf: (days post fertilization) / μέρες μετά τη γονιμοποίηση

ANOVA: (analysis of variance) / ανάλυση της διακύμανσης

RSM: (response surface methodology) / μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών (ΠΜΣ) του Τμήματος Χημείας, με κατεύθυνση: «*Αναλυτική Χημεία, Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος και Τροφίμων*», υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Κωνσταντίνου Σταλικά κατά την περίοδο 2018-2020.

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω ορισμένους ανθρώπους που έπαιξαν καταλυτικό ρόλο στην υλοποίηση της. Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κωνσταντίνο Σταλικά, τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στο συγκεκριμένο θέμα και με ένταξε στην ερευνητική του ομάδα, όσο και για την αστείρευτη καθοδήγηση και υποστήριξη του. Με την επιμονή, το αμείωτο ενδιαφέρον του και τις επιστημονικές του παρατηρήσεις, αποτέλεσε για μένα πρότυπο αλλά και κινητήρια δύναμη. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Θοδωρή Χατζημητάκο για τη συνεχή πρακτική αλλά και ηθική υποστήριξη τόσο στα πλαίσια της εργασίας όσο και σαν φίλος. Μέσω της συνεργασίας μας και τα εύστοχα ερωτήματα του κατάφερε να μου δώσει αρκετά ερέθισμα της κριτικής μου σκέψη, ώστε να εκμαιευτούν απόψεις και υποθέσεις για την επιστημονική προσέγγιση της έρευνας αυτής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Ζωολογίας του τμήματος *Βιολογικών Εφαρμογών & Τεχνολογιών* και ιδιαίτερα τον καθηγητή Λεονάρδο Ιωάννη για την ουσιαστική βοήθεια και υποστήριξη που μου παρείχε για την ολοκλήρωση της συγκεκριμένης εργασίας. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Εργαστήριο φυσικοχημείας βιολογικών συστημάτων του κ. Τρογκάνη και ιδιαίτερα την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Αθανασία Κασούνη για την πολύτιμη βοήθεια της. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή κ. Βλεσσίδα Αθανάσιο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Σακκά Βασίλειο, για το γεγονός ότι δέχθηκαν να είναι μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής του μεταπτυχιακού μου, καθώς και για τις καίριες υποδείξεις και τις διορθώσεις τους πάνω στο κείμενο της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Παπαχριστοδούλου Χριστίνα για την μελέτη των δειγμάτων με Περίθλαση Ακτίνων Χ, καθώς και την κ. Συγγέλου Λαμπρινή για την

μελέτη και ερμηνεία των δειγμάτων μέσω φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτινών Χ. Ευχαριστίες, επίσης, οφείλω σε όλα τα μέλη ΔΕΠ και ΕΔΙΠ του τομέα Ανόργανης και Αναλυτικής χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και ιδιαίτερα στο Καθηγητή κ. Μάμαντο Προδρομίδη και σε όλα τα μέλη της ερευνητικής του ομάδας, για το ευχάριστο κλίμα που υπήρχε στο εργαστήριο.

Κατά το διάστημα της παραμονής μου στο εργαστήριο είχα την τύχη να γνωρίσω και να συνεργαστώ με εξαιρετικούς συναδέλφους. Θα ήθελα, επομένως, να ευχαριστήσω τις αγαπημένες μου συναδέλφους Πλιάτσικα Κλαίρη, Μείντάνη Δήμητρα, Βενέτη Γεωργία και Σκολαρίκη Θωμαΐς, η παρουσία των οποίων ομόρφαινε την καθημερινότητα στο εργαστήριο, καθώς μοιραζόμασταν πάντα τους προβληματισμούς μας, ξεπερνούσαμε με αισιοδοξία τα προβλήματά μας, συζητούσαμε και ευθυμούσαμε. Ιδιαίτερα, θέλω να ευχαριστήσω δύο πολύ κοντινά μου άτομα τον Ντοριάν Μυρτάι και τον Θεμιστοκλή Κιουμουρτζή Παπαδόπουλο, που μου συμπαραστάθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω ξεχωριστές ευχαριστίες στους παππούδες μου και την οικογένειά μου για την αμέριστη υποστήριξη και την ηθική συμπαράσταση που μου προσέφεραν όλα αυτά τα χρόνια, προκειμένου να πραγματοποιήσω τα όνειρα και τις φιλοδοξίες μου.

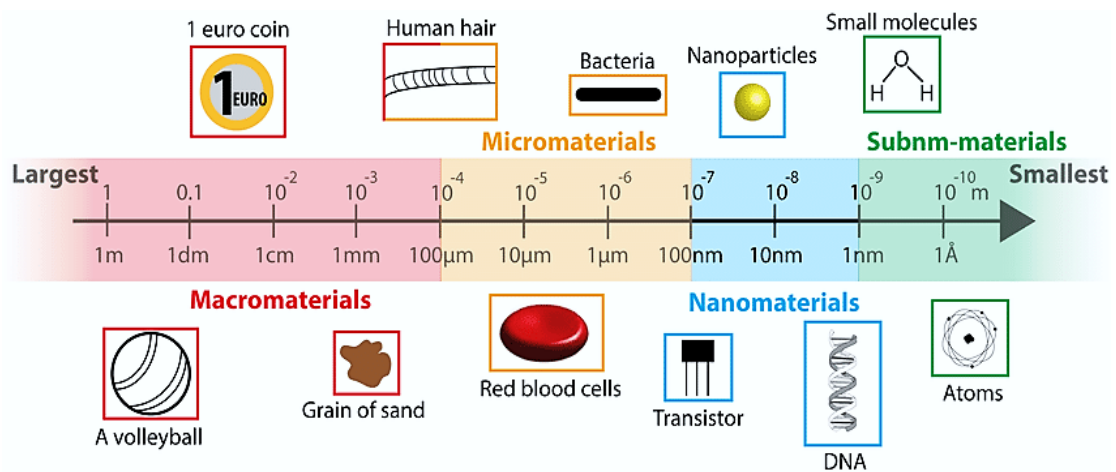
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Εισαγωγή στη νανοεπιστήμη

1.1.1. Ορισμός και σπουδαιότητα των νανοδομών

Το 1959, στην ετήσια συνεδρίαση της Αμερικανικής Ένωσης Φυσικών (American Physical Society), ο φυσικός Richard Feynman πραγματοποίησε μία ομιλία με τίτλο «*There's plenty of room at the bottom - An invitation to enter a new field of physics*»^[1]. Η ομιλία αυτή αποτέλεσε την απαρχή της νανοεπιστήμης καθώς ο Feynman υπήρξε ο πρώτος επιστήμονας που έδωσε έμφαση στη νανοτεχνολογία, η οποία μέχρι τότε δεν υπήρχε ούτε ως έννοια. Το 1974 κατά τη διάρκεια ενός επιστημονικού συνεδρίου, χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ο όρος νανοτεχνολογία από τον Norio Taniguchi, αναφερόμενος στη σύνθεση ημιαγωγών διαστάσεων του νανομέτρου^[2].

Με τους όρους νανοεπιστήμη και νανοτεχνολογία αναφερόμαστε στα διάφορα επιστημονικά πεδία που ασχολούνται με διεργασίες σύνθεσης, χαρακτηρισμού, εξερεύνησης αλλά και αξιοποίησης των νανοδομών. Ως νανοδομές ή νανοϋλικά ονομάζονται τα διάφορα υλικά τα οποία έχουν τουλάχιστον μία διάστασή τους στα όρια της νανοκλίμακας ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Τα νανοϋλικά σύμφωνα με την IUPAC, ορίζονται ως τα μικροσκοπικά σωματίδια των οποίων το μέγεθος μετριέται σε νανόμετρα.

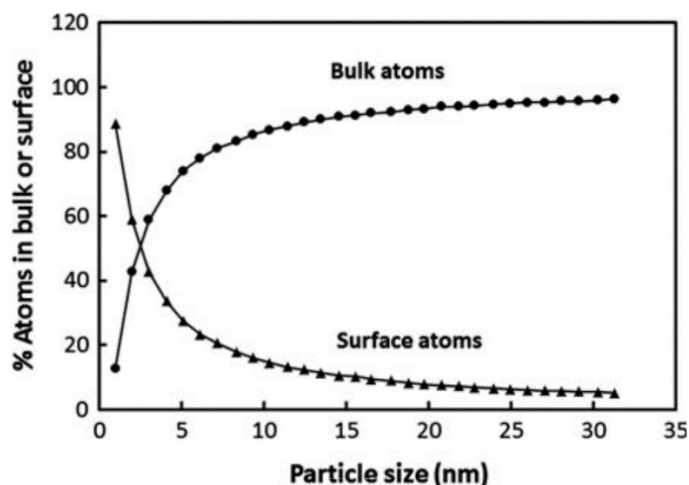


Εικόνα 1. Κλίμακα σύγκρισης του μεγέθους διαφόρων σωματιδίων, από μακρο-μεγέθη έως και ατομικών διαστάσεων.

Είναι, επίσης, γνωστά ως νανοσωματίδια (nanosized particles (NPs)<100 nm σε αεροδυναμική διάμετρο) ή ως εξαιρετικά λεπτά σωματίδια (ultrafine particles). Η *Εικόνα 1*, δείχνει μία σχηματική απεικόνιση των μεγεθών διαφόρων σωματιδίων ώστε να αποτελέσει ένα πλαίσιο αναφοράς του μεγέθους των νανοϋλικών ^[3].

Δεδομένου ότι τα νανοϋλικά χαρακτηρίζονται από τόσο μικρές διαστάσεις είναι λογικό να παρατηρούνται διαφορετικές φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα υλικά μεγαλύτερου μεγέθους. Το χαρακτηριστικό τους αυτό αποτελεί τη κύρια αιτία της επανάστασής τους, στον τομέα της νανοτεχνολογίας, καθώς τα καθιστά κατάλληλα για ευρεία εφαρμογή τους με μοναδικές και καινοτόμες ιδιότητες. Η διαφορετική τους συμπεριφορά, ωστόσο, βασίζεται σε κβαντικά και επιφανειακά φαινόμενα, τα οποία διέπονται από την νανοκλίμακα. Τα κβαντικά φαινόμενα μπορούν να «προικίσουν» τα νανοϋλικά με διαφορετικές οπτικές, ηλεκτρικές, θερμικές, μαγνητικές και μηχανικές (αντοχής ή/και ευλυγισίας) ιδιότητες. Ως προς τα επιφανειακά τους φαινόμενα, όσο μικρότερο μέγεθος έχει ένα σωματίδιο τόσο μεγαλύτερο είναι το εμβαδόν της εξωτερικής του επιφάνειας, όπως παρατηρείται και στην *Εικόνα 2*. Κατά συνέπεια, η δραστηριότητα τους αυξάνεται σημαντικά καθώς υπάρχει μεγαλύτερος αριθμός διαθέσιμων ατόμων στην επιφάνεια, που μπορούν να αλληλοεπιδράσουν με γειτονικά άτομα/μόρια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η δραστηριότητα του νάνο-χρυσού με διάμετρο 2-3 nm, ο οποίος δεν θεωρείται πλέον «ευγενές» μέταλλο αφού παρουσιάζει καταλυτικές και μαγνητικές ιδιότητες. Επίσης, νανοσωματίδια του, μεγέθους 10 nm, απορροφούν πράσινο φως με αποτέλεσμα να εμφανίζονται κόκκινα ενώ το σημείο τήξης τους μειώνεται σημαντικά ανάλογα με το μέγεθος^{[4],[5]}.

Επομένως, συνθέτοντας υλικά τα οποία μπορούν να παρουσιάσουν ένα συνδυασμό των παραπάνω ιδιοτήτων, οδηγούμαστε στην ανάπτυξη τεχνητών υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες όπως κατάλυση, διασποράς, προσρόφησης, τοξικότητας, συσσωμάτωσης ή μη κ.α. τα οποία οδηγούν εν τέλει, σε ένα καινούριο επιστημονικό κλάδο^[6].



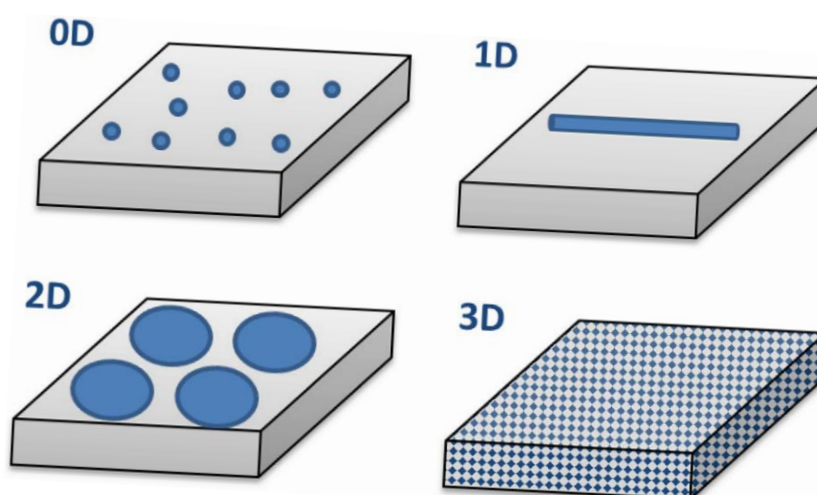
Εικόνα 2. Αναλογία του εμβαδού διαθέσιμων ατόμων στην εξωτερική επιφάνεια των στερεών μεταλλικών σωματιδίων σε σχέση με το μέγεθος.

1.1.2. Ταξινόμηση των νανοϋλικών

Από την στιγμή της ανακάλυψης των νανοϋλικών μέχρι σήμερα, έχει δημιουργηθεί μια πληθώρα νανοδομών από διάφορες πηγές προέλευσης, μεγέθους, διαστάσεων κ.α. Επομένως, μπορεί να γίνει μια σαφής ταξινόμηση των νανοϋλικών:

1. Ανάλογα με τις διαστάσεις τους

Τα νανοϋλικά μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις υποκατηγορίες, ανάλογα με τις διαστάσεις τους στο χώρο που βρίσκονται στην περιοχή της νανο-κλίμακας, όπως παρουσιάζεται στην [Εικόνα 3](#)^{[7],[8]}.



Εικόνα 3. Ταξινόμηση των νανοϋλικών ανάλογα με τις διαστάσεις τους.

Νανοϋλικά των οποίων όλες οι εξωτερικές διαστάσεις κυμαίνονται στη νανοκλίμακα (1–100 nm) χαρακτηρίζονται ως υλικά μηδενικής διάστασης (0D). Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν, κυρίως, νανοϋλικά μετάλλων ή οξειδίων τους και κβαντικές κουκκίδες. Το σχήμα τους μπορεί να είναι σφαιρικό, συμπαγές η κούφιο, αλλά και πολυγωνικό με διάφορα σχήματα με ή χωρίς συμμετρική δομή. Τα μονοδιάστατα (1D) νανοϋλικά χαρακτηρίζονται από δύο διαστάσεις τους στη νανοκλίμακα, όπως είναι οι νανοϊνες, οι νανοράβδοι και οι νανοσωλήνες. Η σύστασή τους μπορεί να ποικίλει και να αποτελείται από μέταλλα ή οξειδιά τους, πολυμερικά υλικά και άνθρακα. Τα δισδιάστατα (2D) νανοϋλικά έχουν μόνο μία εξωτερική διάσταση στη νανοκλίμακα και αποτελούν διάφορα νανοϋλικά επίστρωσης, πλάκες και φιλμ τα οποία μπορεί να έχουν πάχος μερικών μόνο ατόμων. Η χρήση τους αποσκοπεί στην αξιοποίηση των ιδιοτήτων της νανοδομής σε υλικά πολύ μεγαλύτερων διαστάσεων. Τέλος, τρισδιάστατα (3D) είναι τα υλικά των οποίων καμία διάστασή τους δεν ανήκει στην νανοκλίμακα αλλά είναι σύνθετα υλικά τα οποία περιέχουν στην σύστασή τους νανοϋλικά με τουλάχιστον μία διάσταση στη νανοκλίμακα.

II. Ανάλογα με τη δομή τους

Η δομή των νανοϋλικών παίζει σημαντικό ρόλο καθώς μπορεί να καθορίσει τις τελικές τους ιδιότητες οι οποίες οδηγούν στην δημιουργία καινοτόμων υλικών. Οι βασικές κατηγορίες νανοϋλικών με κριτήριο την σύστασή τους είναι:

- ❖ **Νανοϋλικά άνθρακα.** Οι κυριότερες κατηγορίες νανοϋλικών άνθρακα περιλαμβάνουν το γραφένιο, τους νανοσωλήνες άνθρακα και τα φουλερένια. Το γραφένιο αποτελείται από λεπτά φύλλα ατόμων άνθρακα με πάχος ενός ατόμου και χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές, όπως ηλιακά πάνελ, συστήματα αποθήκευσης αέριου υδρογόνου, οργανικές λυχνίες τύπου LED κ.α. Μέσω της αναδίπλωσης φύλλων γραφενίου και με ευθύγραμμη διάταξη τους, που συγκροτείται από δυνάμεις Van der Waals, προκύπτουν οι νανοσωλήνες άνθρακα. Οι εφαρμογές τους βασίζονται κυρίως στην ενίσχυση σύνθετων υλικών. Τέλος, τα φουλερένια είναι αναδιπλωμένα φύλλα γραφενίου, με τελική δομή σφαίρας η ελλειψοειδής, των οποίων οι εφαρμογές περιλαμβάνουν τη χρήση τους σε καλλυντικά,

στον καθαρισμό υδάτων, στην ηλεκτρονική, στα φωτοβολταϊκά καθώς και στην ενίσχυση διαφόρων υλικών^{[9]-[11]}.

- ❖ **Νανοϋλικά μέταλλων.** Η χρήση των μετάλλων μεμονωμένα ή σε συνδυασμούς τους παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον στην νανοτεχνολογία. Οι μοναδικές οπτικο-ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοϋλικών και κυρίως των ευγενών μετάλλων, οι οποίες είναι αποτέλεσμα του φαινομένου συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (surface plasmon resonance - SPR), οδηγεί σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε πολλά ερευνητικά πεδία. Επιπλέον εφαρμογές τους είναι η χρήση τους ως καταλυτικά ή αντιβακτηριακά υλικά (νανοσωματίδια χαλκού), ως μεταφορείς φαρμάκων (νανοσωματίδια χρυσού), ως μαγνητικά υλικά με εφαρμογές στην εξυγίανση υδάτων (νανοσωματίδια σιδήρου) κ.α. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και τα οξείδια των μετάλλων τα οποία επίσης παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον, όπως η νάνο-TiO₂ που χρησιμοποιείται ως UV φίλτρο σε αντηλιακά και το νάνο-ZnO που χρησιμοποιείται στην κατάλυση και ως υλικό με αντιβακτηριακές ιδιότητες^{[12]-[15]}.
- ❖ **Νανοϋλικά ημιαγωγών.** Οι ημιαγωγοί αποτελούν μια άλλη κατηγορία νανοϋλικών, με μεγέθη μικρότερα των 10-20 nm, των οποίων οι οπτικές και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες καθορίζονται από την κβαντομηχανική. Αποτελούνται κυρίως από συνδυασμό μετάλλων ή μεταλλοειδών με αμέταλλα, που χαρακτηρίζονται από ηλεκτρική αγωγιμότητα και ευρύ ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζωνών (bandgap). Επομένως, μπορούν να παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητές τους, εξαρτώμενες από την ικανότητα ρύθμισης του ενεργειακού τους χάσματος (bandgap tuning). Μειώνοντας το μέγεθος του κρυστάλλου του ημιαγωγού σε μεγέθη μικρότερα των 10 nm, τα νανοϋλικά, αρχίζουν να εμφανίζουν ιδιαίτερα κβαντικά φαινόμενα και ονομάζονται κβαντικές κουκκίδες (QDs). Οι κβαντικές κουκκίδες λόγω των κβαντικών ιδιοτήτων τους, όπως φαινομένων φωταύγειας με υψηλές κβαντικές αποδόσεις, παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον σε εφαρμογές της αναλυτικής χημείας και της βιο-απεικόνισης (bioimaging)^{[16], [17]}.

- ❖ **Δενδριμερή.** Αποτελούνται από πολυμερή με διακλαδισμένες μονάδες οι οποίες περιέχουν πολύ μικρού μεγέθους μονομερή. Οι διακλαδώσεις του πολυμερούς, οι οποίες απλώνονται από έναν σφαιρικό πυρήνα προς τα έξω και ακτινικά, μπορούν να τροποποιηθούν στην επιφάνεια τους ώστε να εκτελούν συγκεκριμένες χημικές λειτουργίες. Μεγάλο ενδιαφέρον και εφαρμογή παρουσιάζουν τα τρισδιάστατα δενδριμερή για τα βιολογικά συστήματα καθώς περιέχουν διαθέσιμες εσωτερικές κοιλότητες. Στις κοιλότητές τους, μπορούν να τοποθετηθούν μόρια με αποτέλεσμα να είναι ιδανικές για την μεταφορά φαρμάκων. Επίσης, οι μοναδικές τους ιδιότητες όπως υδατοδιαλυτότητα, ομοιόμορφο μέγεθος και η ικανότητα τροποποίησής τους τα καθιστούν ιδιαίτερες βιο-συμβατές νανοδομές με μεγάλο ενδιαφέρον στην ιατρική χημεία και τη φαρμακολογία^[18].
- ❖ **Νανοσύνθετα υλικά.** Ανήκουν στην κατηγορία των τρισδιάστατων νανοϋλικών, όπου περιλαμβάνουν υλικά τα οποία περιέχουν στην σύστασή τους νανοϋλικά, με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων του τελικού υλικού. Είναι πολυφασικά υλικά, όπου ως κύρια μήτρα διαθέτουν πολυμερή (π.χ. εποξυ, νάιλον, πολυεποξειδία), κεραμικά (π.χ. αλουμίνα, πορσελάνη) και μέταλλα (π.χ. σίδηρο, τιτάνιο, μαγνήσιο)^{[19], [20]}.

III. Ανάλογα με την προέλευσή τους

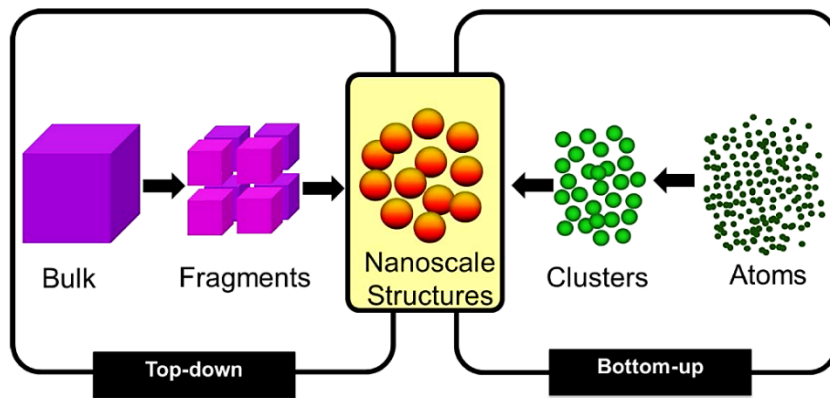
Μπορεί ο όρος νανοτεχνολογία να έγινε γνωστός από το 1970 και μετά στην επιστημονική κοινότητα, δεν σημαίνει όμως ότι τα νανοϋλικά δεν προϋπήρχαν. Πέραν από τα κατασκευασμένα από τον άνθρωπο, νανοϋλικά μπορούν να προκύψουν στο περιβάλλον κι από φυσικούς τρόπους. Διάφορες φυσικές πηγές ανόργανων νανοϋλικών είναι αποτέλεσμα ηφαιστειακής δραστηριότητας, θραυσμάτων θαλάσσιων κυμάτων, δασικές πυρκαγιές, καθώς και από διεργασίες στο έδαφος. Επίσης, ορισμένα νανοϋλικά αποτελούν φυσικό τμήμα των ζωντανών οργανισμών, όπως η φερριτίνη (πρωτεΐνη αποθήκευσης σιδήρου) και ο υδροξυαπατίτης του ασβεστίου (το σκληρό νανοκρυσταλλικό συστατικό των οστών). Επιπλέον, παράλληλα με τα νανοϋλικά φυσικής προέλευσης, μπορούν επίσης να βρεθούν στη φύση, νανοϋλικά ως ακούσια παραπροϊόντα της ανθρώπινης

δραστηριότητας. Για παράδειγμα, από κινητήρες εσωτερικής καύσης, μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, αποτεφρωτήρες, ατμούς μετάλλων (τήξη, συγκόλληση κ.λπ.), ηλεκτροκινητήρες κ.α.^{[7], [21]}

1.1.3. Τρόποι σύνθεσης των νανοϋλικών

Αν και υπάρχουν διάφοροι τρόποι με τους οποίους μπορεί να πραγματοποιηθεί σύνθεση της μεγάλης ποικιλίας νανοϋλικών, δύο είναι οι βασικές στρατηγικές σύνθεσης (*Εικόνα 4*)^{[7], [22]–[24]}.

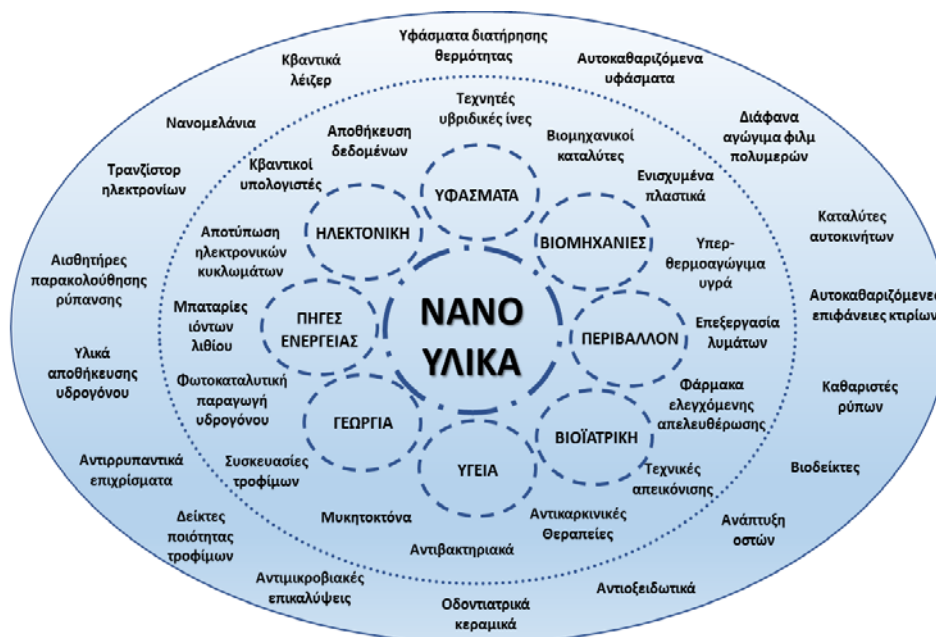
- ❖ «Bottom-up» προσέγγιση. Η σύνθεση των νανοϋλικών γίνεται από απλά μόρια ή άτομα τα οποία συνδυάζονται προς το σχηματισμό των νανοϋλικών. Η σύνθεση αυτή αποτελεί τον πιο συνήθη τρόπο για τη βιομηχανική παραγωγή νανοϋλικών. Ο μηχανισμός της σύνθεσης βασίζεται στην πυρήνωση και την ανάπτυξη των ατόμων, από μια σταθερή διασπορά, σε νανοϋλικά. Έτσι, η μέθοδος αυτή επιτρέπει την παραγωγή νανοϋλικών με ελεγχόμενο μέγεθος και κατανομή. Χρησιμοποιείται στην σύνθεση νανοϋλικών μετάλλων, νανοφίλφ, φουλερένια, νανοσωλήνες, κβαντικές κουκκίδες κ.α., ενώ περιλαμβάνει τεχνικές όπως καθίζησης, αναγωγής, sol-gel, πράσινης χημείας και βιοχημικής σύνθεσης.
- ❖ «Top-down» προσέγγιση. Περιλαμβάνει τη θραύση και την κονιοποίηση ογκωδέστερων υλικών σε μικρότερες μονάδες, που στη συνέχεια μετατρέπονται σε επιθυμητά νανοϋλικά. Αποτελεί μια γενική, φθηνή και εύκολη τεχνική παραγωγής νανοϋλικών αλλά συνήθως, οδηγεί στον σχηματισμό μεγάλων νανοϋλικών πολυδιασποράς. Η σύνθεση πραγματοποιείται με διάφορες τεχνικές αποσύνθεσης όπως άλεση, απόθεση μέσω χημικού ή φυσικού ατμού (CVD ή PVD) κ.α.



Εικόνα 4. Παρουσίαση των δύο βασικών τρόπων σύνθεσης των νανοϋλικών με «Top-down» και «Bottom-up» [4]

1.1.4. Εφαρμογές των νανοϋλικών

Η μεγάλη ανάπτυξη και ευελιξία των νανοϋλικών έχει προκαλέσει βαθμιαία εξέλιξη σε πληθώρα επιστημονικών τομέων αλλά και μαζική αξιοποίησή τους από τις παγκόσμιες μονάδες παραγωγής. Πλέον, η χρήση τους δεν περιορίζεται μόνο σε ερευνητικά εργαστήρια αλλά βρίσκει εφαρμογή σε πολλά καθημερινά προϊόντα, όπως είδη συσκευασίας, πρόσθετα τροφίμων, καλλυντικά, αθλητικά ρούχα αλλά και σε πεδία όπως η ηλεκτρονική, η ενέργεια, η μηχανική, η ιατρική και η φαρμακολογία, το περιβάλλον κ.α. (Εικόνα 5). Τα επόμενα χρόνια η παραγωγή και η χρήση των νανοϋλικών πρόκειται όχι μόνο να αυξηθεί αλλά να καλύψει νέα πεδία, αλλάζοντας σε σημαντικό βαθμό την καθημερινότητά μας^{[22], [24], [25]}.



Εικόνα 5. Εύρος εφαρμογών των νανοϋλικών.

1.2. Μαγνητικά νανοϋλικά μετάλλων

1.2.1. Σύντομη εισαγωγή

Στην *Ενότητα 1.1*, πραγματοποιήθηκε μία επισκόπηση των νανοϋλικών ως προς τις γενικές τους ιδιότητες, τις διαστάσεις, τη δομή τους κ.α. Απ' όλες τις κατηγορίες, τα νανοϋλικά των μετάλλων παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία εφαρμογών, κυρίως λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους και της μεγάλης προσαρμοστικότητάς τους, στην σύνθεση και την τροποποίηση της δομής τους. Επίσης, σημαντικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται γύρω από τις μαγνητικές τους ιδιότητες, όπου ο Σίδηρος, το Νικέλιο και το Κοβάλτιο αποτελούν τους κυριότερους φορείς μαγνητικών ιδιοτήτων^[26]. Το ερευνητικό ενδιαφέρον και οι εφαρμογές των μαγνητικών νανοϋλικών περιλαμβάνουν τη χρήση μαγνητικών υγρών, την αποθήκευση δεδομένων, την κατάλυση, τη βιοτεχνολογία/βιοϊατρική, την απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού (MRI), την αναλυτική χημεία και το περιβάλλον^{[27]–[29]}.

Η παρούσα ενότητα επικεντρώνεται στις μαγνητικές ιδιότητες, σε τρόπους σύνθεσης και πώς μπορούν να τροποποιηθούν και να σταθεροποιηθούν τα μαγνητικά νανοϋλικά.

1.2.2. Ταξινόμηση των μαγνητικών υλικών

Ένας τρόπος ταξινόμησης των υλικών μπορεί να γίνει βάση της απόκρισης τους σε ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Ο τρόπος προσανατολισμού των μαγνητικών ροπών στα υλικά οδηγεί στη διάκριση διαφορετικών μορφών μαγνητισμού που παρατηρούνται στη φύση. Οι πέντε βασικοί τύποι μαγνητισμού είναι ο παραμαγνητισμός, ο διαμαγνητισμός, ο σιδηρομαγνητισμός, ο αντισιδηρομαγνητισμός και ο σιδηριμαγνητισμός (*Εικόνα 6*)^{[30]–[33]}.

Κατά την παρουσία ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, δημιουργούνται βρόγχοι ρεύματος σε ατομικό επίπεδο, λόγω της τροχιακής κίνησης των ηλεκτρονίων τα οποία προσπαθούν να αντισταθούν στο εφαρμοζόμενο πεδίο. Αυτός ο τύπος ασθενής άπωσης που παρατηρείται σε όλα τα υλικά χαρακτηρίζεται ως διαμαγνητισμός. Ωστόσο, ο διαμαγνητισμός είναι αρκετά ασθενής και στην περίπτωση που σε ένα υλικό υπάρχει οποιαδήποτε άλλη μαγνητική συμπεριφορά, αυτή υπερισχύει. Διαμαγνητισμό εμφανίζουν τα υλικά των οποίων τα άτομα έχουν

συμπληρωμένες υποστιβάδες, όπου οι μαγνητικές τους ροπές είναι σε ζεύγη και αλληλοεξουδετερώνονται. Επίσης, τα διαμαγνητικά υλικά παρουσιάζουν μικρό αρνητικό συντελεστή μαγνητικής επιδεκτικότητας κι επομένως, απωθούν ελαφρά ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο.

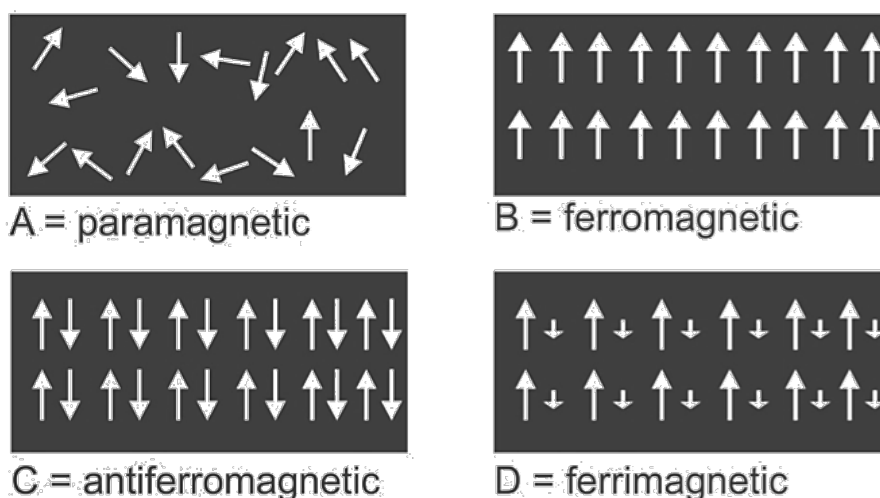
Οι υπόλοιποι τύποι μαγνητικής συμπεριφοράς που παρατηρούνται στα υλικά, οφείλονται κυρίως σε μη συζευγμένα ηλεκτρόνια στα ατομικά τους τροχιακά, όπως συνηθίζεται στις 3d ή 4f ηλεκτρονιακές υποστιβάδες κάθε ατόμου. Παραμαγνητισμό εμφανίζουν τα υλικά των οποίων οι ατομικές μαγνητικές ροπές είναι ασύζευκτες. Στα ασύζευκτα ηλεκτρόνια, κάθε ατόμου του παραμαγνητικού υλικού, οι μαγνητικές τους ροπές έχουν τυχαίο προσανατολισμό. Επομένως, το συνολικό μαγνητικό πεδίο του υλικού είναι μηδέν όταν δεν εφαρμόζεται εξωτερικό πεδίο ενώ κατά την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου οι μαγνητικές ροπές ευθυγραμμίζονται παράλληλα με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο.

Τα σιδηρομαγνητικά υλικά διαθέτουν ευθυγραμμισμένες ατομικές μαγνητικές ροπές ίσου μεγέθους ενώ οι κρυσταλλικές τους δομές επιτρέπουν άμεσες αλληλεπιδράσεις σύζευξης μεταξύ των μαγνητικών ροπών, οι οποίες μπορούν να ενισχύσουν ισχυρά την πυκνότητα της μαγνητικής τους ροής. Επίσης, η ιδιότητα των σιδηρομαγνητικών υλικών κατά την οποία οι ευθυγραμμισμένες ροπές τους μπορούν να πραγματοποιήσουν αυθόρμητη μαγνήτιση (ευθυγράμμιση των ροπών) μεταξύ τους, χωρίς να είναι απαραίτητη η παρουσία εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, ελαχιστοποιεί την ενέργεια ανταλλαγής (exchange energy) του μαγνητικού υλικού. Επακόλουθο είναι η διατήρηση συνολικής μαγνήτισης, απουσία εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου όπου όταν το φαινόμενο είναι μόνιμο τα υλικά χαρακτηρίζονται ως σκληροί μαγνήτες. Οι σιδηρομαγνήτες μπορούν να εμφανίζουν παραμαγνητική συμπεριφορά πάνω από μία χαρακτηριστική για κάθε υλικό θερμοκρασία γνωστή ως θερμοκρασία Curie (Curie Temperature).

Ο αντισιδηρομαγνητισμός εμφανίζεται σε υλικά τα οποία έχουν μαγνητικές ροπές ίσου μεγέθους αλλά είναι διατεταγμένες μεταξύ τους κατά αντιπαράλληλο τρόπο. Ως εκ τούτου, οι ίσου μέτρου αλλά αντιπαράλληλες ροπές οδηγούν σε μηδενικό μαγνητισμό στο εσωτερικό το οποίο παραμένει μηδέν ακόμα και με την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αντιστραφεί σε

περιπτώσεις ισχυρών εξωτερικών μαγνητικών πεδίων τα οποία μπορούν να ξεπεράσουν το ενεργειακό φράγμα που διατηρεί τις μαγνητικές ροπές αντιπαράλληλα. Επίσης, υπάρχει μία θερμοκρασία, γνωστή ως θερμοκρασία Neel (Neel Temperature), πάνω από την οποία τα αντισιδηρομαγνητικά υλικά αποκτούν παραμαγνητικές ιδιότητες.

Τέλος, ο σιδηριμαγνητισμός είναι μία ιδιότητα που εκδηλώνεται από υλικά των οποίων τα άτομα ή τα ιόντα τείνουν να αποκτούν μια οργανωμένη αλλά μη παράλληλη διεύθυνση κατά την εφαρμογή εξωτερικού μηδενικού πεδίου. Τα γειτονικά σημεία στο δίκτυο του υλικού έχουν μαγνητικές ροπές οι οποίες μπορούν να μην είναι ίσες κατά μέτρο. Αυτό συμβαίνει καθώς το δίκτυο του υλικού μπορεί να αποτελείται από πολλαπλές περιοχές όπου ο προσανατολισμός των μαγνητικών τους ροπών να έχει διαφορετικές κατευθύνσεις επομένως να υπάρχει μία συνολική συνισταμένη που να μην είναι μηδέν και να δημιουργείται ένα συνολικό μαγνητικό πεδίο εντός του υλικού. Οπότε τα υλικά αυτά εμφανίζουν σιδηρομαγνητική συμπεριφορά σε μακροσκοπικό επίπεδο (μη μηδενικής συνολικής μαγνήτισης κατά την εφαρμογή μηδενικού πεδίου) ενώ εμφανίζουν αντισιδηρομαγνητική συμπεριφορά σε μικροσκοπικό επίπεδο (αντιπαράλληλες μαγνητικές ροπές).



Εικόνα 6. Σχηματική απεικόνιση των μαγνητικών ροπών για τις διάφορες κατηγορίες των μαγνητικών υλικών, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (A: Παραμαγνητικό, B: Σιδηρομαγνητικό, C: Αντισιδηρομαγνητικό και D: Σιδηριμαγνητικό)^[33].

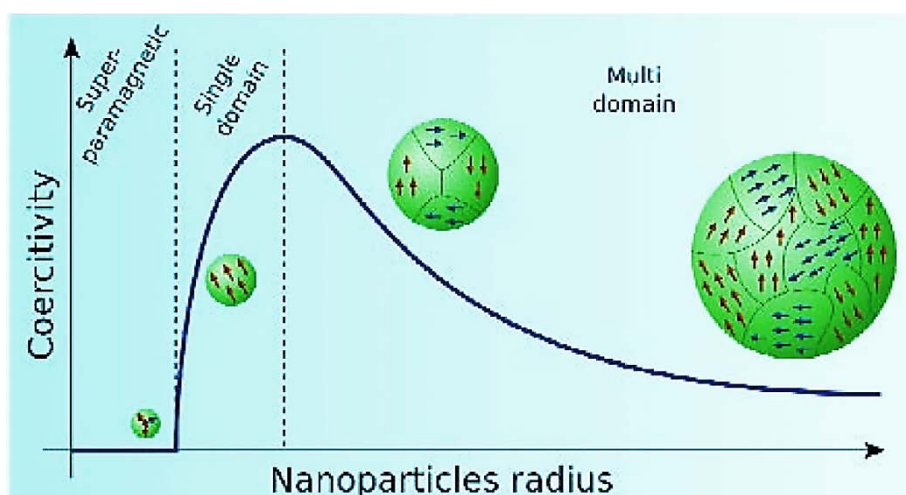
1.2.3. Φυσικές ιδιότητες των μαγνητικών νανοϋλικών

Οι κινήσεις των νανοϋλικών που φέρουν μάζα και ηλεκτρικό φορτίο οδηγεί στη δημιουργία μαγνητικών φαινομένων. Τέτοια σωματίδια μπορούν να είναι ηλεκτρόνια, πρωτόνια και θετικά ή αρνητικά ιόντα. Όταν ένα ηλεκτρικά φορτισμένο σωματίδιο περιστρέφεται, δημιουργεί ένα μαγνητικό δίπολο που ονομάζεται μαγνητόνιο (magneton). Στα σιδηρομαγνητικά υλικά, τα μαγνητόνια περιέχονται σε ομάδες όπου ορίζουν μία μαγνητική περιοχή. Ως μαγνητική περιοχή ή περιοχή Weiss (Weiss domain) περιγράφεται, η περιοχή του σιδηρομαγνητικού υλικού στην οποία όλα τα μαγνητόνια του είναι ευθυγραμμισμένα προς την ίδια κατεύθυνση. Η έννοια των μαγνητικών περιοχών αποτελεί στοιχείο διάκρισης του σιδηρομαγνητισμού από τον παραμαγνητισμό. Σ' ένα σιδηρομαγνητικό υλικό, η δομή των μαγνητικών περιοχών καθορίζει πως εξαρτάται από το μέγεθος του η μαγνητική του συμπεριφορά. Όταν το μέγεθος ενός σιδηρομαγνητικού υλικού μειωθεί κάτω από μια κρίσιμη τιμή, τότε μπορεί να υπάρξει μία μόνο μαγνητική περιοχή. Ο μαγνητισμός των σωματιδίων μικρού μεγέθους είναι αποτέλεσμα της επίδρασης του μεγέθους τους, οι οποίες βασίζονται στη δομή της μαγνητικής περιοχής του σιδηρομαγνητικού υλικού. Στα σιδηρομαγνητικά υλικά ως κατάσταση χαμηλότερης ελεύθερης ενέργειας θεωρείται η κατάσταση όπου υπάρχει ομοιόμορφη μαγνήτιση και ισχύει για σωματίδια μικρότερα από ένα ορισμένο κρίσιμο μέγεθος ενώ για σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους η μαγνήτιση είναι μη ομοιόμορφη. Επομένως, κατά την ομοιόμορφη μαγνήτιση παρατηρούνται σωματίδια μονής μαγνητικής περιοχής (single domain particles), ενώ κατά τη μη ομοιόμορφη μαγνήτιση σωματίδια πολλαπλών περιοχών (multidomain particles).

Σύμφωνα με την θεωρία της ομοιόμορφης μαγνήτισης, το κρίσιμο μέγεθος του σωματιδίου για την δημιουργία της μονής μαγνητικής περιοχής επηρεάζεται από διάφορες εγγενείς ιδιότητες του κάθε σιδηρομαγνητικού υλικού ενώ η αντίδραση του υλικού σε ένα εφαρμοζόμενο πεδίο περιγράφεται από ένα βρόχο υστέρησης (hysteresis loop). Ο βρόχο υστέρησης χαρακτηρίζεται από δύο κύριες παραμέτρους, την παραμένουσα μαγνήτιση (remanence, B_r) και τη μαγνητική αντίσταση (coercivity, H_c). Η μαγνητική αντίσταση αποτελεί μέτρο της ικανότητας ενός σιδηρομαγνητικού υλικού να αντέξει ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο χωρίς να

απομαγνητισθεί και σχετίζεται με το «πάχος» της καμπύλης. Όσον αφορά τα σωματίδια μικρού μεγέθους, η μαγνητική αντίσταση αποτελεί τη μόνη ιδιότητα που παρουσιάζει ενδιαφέρον καθώς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος. Όσο το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται, η μαγνητική αντίσταση αυξάνεται σε ένα μέγιστο και στη συνέχεια μηδενίζεται σταδιακά (Εικόνα 7). Όταν το μέγεθος των σωματιδίων, μονής μαγνητικής περιοχής, μειωθεί αρκετά κάτω από την κρίσιμη διάμετρο η τιμή της μαγνητικής αντίστασης μηδενίζονται και τα σωματίδια χαρακτηρίζονται ως υπερπαραμαγνητικά (super-paramagnetic). Με άλλα λόγια, τα υλικά αυτά δεν παρουσιάζουν μαγνητική αντίσταση ($H_c=0$) και συμπεριφέρονται σαν παραμαγνητικά αλλά με πολύ μεγάλες μαγνητικές ροπές και γι' αυτό ονομάζονται υπερπαραμαγνητικά.

Επομένως, τα νανοϋλικά γίνονται μαγνητικά με την παρουσία εξωτερικού μαγνήτη, αλλά επανέρχονται σε μη μαγνητική κατάσταση όταν αφαιρείται ο εξωτερικός μαγνήτης. Έτσι δεν υπάρχει «ενεργή» μαγνητική συμπεριφορά των σωματιδίων όταν δεν υπάρχει εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Η ιδιότητα αυτή δίνει στα νανοϋλικά ένα μοναδικό πλεονέκτημα. Σιδηρομαγνητισμό εμφανίζουν, πέρα από διάφορα κρυσταλλικά υλικά, το νικέλιο, το κοβάλτιο και ο σίδηρος αλλά και κάποια οξειδιά του, όπως ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) ο οποίος χρησιμοποιείται ευρέως υπό τη μορφή υπερπαραμαγνητικών νανοϋλικών σε πολλές εφαρμογές. [32], [34]–[36].



Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση της σχέσης μεταξύ μεγέθους και μαγνητικής αντίστασης για τα νανοϋλικά [32].

1.2.4. Τρόποι σύνθεσης μαγνητικών νανοϋλικών

Τα τελευταία χρόνια, λόγω της μεγάλης χρησιμότητας των μαγνητικών νανοϋλικών, έχουν προταθεί και εξεταστεί αρκετοί τρόποι σύνθεσης τους. Η αποτελεσματικότητα της σύνθεσης δεν εξαρτάται μόνο από την απόδοση της αλλά και από άλλους παράγοντες όπως την σταθερότητα των συντιθέμενων νανοϋλικών, τις μαγνητικές τους ιδιότητες, το σχήμα τους, το βαθμό συσσωμάτωσης τους και το μέγεθος τους. Στον [Πίνακα 1](#), παρουσιάζονται συγκριτικά τα κυριότερα χαρακτηριστικά των βασικότερων μεθόδων για την σύνθεση μαγνητικών νανοϋλικών^{[37]–[42]}.

Πίνακας 1. Συνοπτική σύγκριση των συνθετικών μεθόδων μαγνητικών νανοϋλικών.

Μέθοδος	Συνθετική πορεία	Θερμοκρασία σύνθεσης	Χρόνος αντίδρασης	Διαλύτης σύνθεσης	Χρήση επιφανειακών - προστατευτικών μορίων	Κατανομή μεγέθους	Έλεγχος σχήματος	Απόδοση
Καταβύθιση	Πολύ απλή, συνθήκες περιβάλλοντος ή αδρανείς	20 - 90	Λεπτά	Νερό ή/και νερό-αιθανόλης	Χρειάζεται συνήθως, προσθήκη κατά την διάρκεια η μετά την αντίδραση	Σχετικά στενή	Όχι καλός	Υψηλή
Αποσύνθεση	Σύνθετη, αδρανείς συνθήκες	100 - 320	Ώρες - μέρες	Οργανικές ενώσεις	Χρειάζεται, προσθήκη κατά την διάρκεια της αντίδραση	Πολύ στενή	Πολύ καλός	Υψηλή
Υδροθερμική	Απλή, υψηλή πίεση	220	Ώρες ή/και μέρες	Νερό	Χρειάζεται, προσθήκη κατά την διάρκεια της αντίδραση	Πολύ στενή	Πολύ καλός	Μέτρια
Μικκυλίων	Σύνθετη, συνθήκες περιβάλλοντος	20 - 50	Ώρες	Οργανικές ενώσεις	Χρειάζεται, προσθήκη κατά την διάρκεια της αντίδραση	Σχετικά στενή	Καλός	Χαμηλή

❖ Μέθοδος καταβύθισης μέσω αναγωγής

Η καταβύθιση μέσω αναγωγής αποτελεί μία εύκολη, απλή και αποτελεσματική μέθοδο για την σύνθεση νανοϋλικών μετάλλων, όπως σιδήρου μηδενικού σθένους (zero-valent iron, ZVI ή Fe^0). Παράλληλα με την καταβύθιση μέσω αναγωγής, υπάρχει και η μέθοδος συγκαταβύθιση (co-precipitation) η οποία όμως χρησιμοποιείται για την σύνθεση νανοϋλικών οξειδίων του Σιδήρου (Fe_3O_4 ή $\gamma-Fe_2O_3$) από υδατικά μείγματα αλάτων Fe^{2+}/Fe^{3+} με την προσθήκη βάσεων σε

αδρανείς συνθήκες (απουσία διαλυμένου οξυγόνου) και συνήθως σε αυξημένη θερμοκρασία. Οι δύο αυτοί μέθοδοι, μοιράζονται αρκετά χαρακτηριστικά καθώς υπόκεινται σε κοινούς περιορισμούς, όπως η κινητική των αντιδράσεων και οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων.

Η καταβύθιση μέσω αναγωγής ανήκει στις υδροχημικές μεθόδους όπου χρησιμοποιούνται διάφοροι αναγωγικοί παράγοντες. Πραγματοποιείται σε υδατικά διαλύματα ή σε αλκοολικά μείγματα (π.χ. αιθανόλης-νερού) με την προσθήκη ευδιάλυτων αλάτων των επιθυμητών μετάλλων. Παράγοντες όπως η συγκέντρωση, ο τρόπος και η σειρά προσθήκης των αντιδρώντων, τα άλατα των μετάλλων (π.χ. χλωριούχα, θειικά, νιτρικά κ.α.), το αναγωγικό αντιδραστήριο, το pH, η ιοντική ισχύς και η παρουσία διαλυμένου ατμοσφαιρικού οξυγόνου μπορούν να επηρεάσουν το μέγεθος, τη μορφολογία και την σύσταση των παραγόμενων νανοϋλικών. Αυτές οι παράμετροι επιτρέπουν τον σχηματισμό νανοϋλικών με μεγάλη κατανομή μεγέθους και κατά προσέγγιση σφαιρικών νανοϋλικών. Η συγκέντρωση των μετάλλων στο αρχικό μείγμα της αντίδρασης, μπορεί να επιφέρει τη μεγαλύτερη επίδραση στο συνολικό μέγεθος των νανοϋλικών. Χαμηλές συγκεντρώσεις οδηγούν σε περιορισμένη ανάπτυξη σωματιδίων, αν και τα σωματίδια που προκύπτουν είναι γενικά πιο ομοιόμορφα σε μέγεθος ενώ, σε αυξημένη συγκέντρωση, υπάρχει αυξημένη ανάπτυξη σωματιδίων με επακόλουθη απώλεια ομοιομορφίας μεγέθους.

Επίσης, και ο αναγωγικός παράγοντας επηρεάζει σημαντικά, όχι μόνο στο συνολικό μέγεθος των σωματιδίων, αλλά και στην καθαρότητα του σχηματιζόμενου σωματιδίου. Ο πιο κοινός τρόπος αναγωγής των μεταλλικών αλάτων πραγματοποιείται με αντιδραστήρια υδριδίων, όπως το βοροϋδρίδιο του νατρίου, που οδηγεί σε αρκετά ομοιόμορφα και σφαιρικά νανοϋλικά. Αν και η χημεία της αντίδρασης αναγωγής με βοροϋδρίδιο είναι αρκετά σύνθετη, έχει μελετηθεί αρκετά ώστε να είναι επιβεβαιωμένη ως επαναλήψιμη συνθετική πορεία. Βέβαια, η χρήση του σε υδατικά διαλύματα, παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, μπορεί να επηρεάσει την απόδοση της αντίδρασης αλλά και την καθαρότητα των νανοϋλικών. Ως εκ τούτου, αντιδράσεις με βοροϋδρίδιο τείνουν να πραγματοποιούνται υπό αδρανείς συνθήκες και σε μη υδατικά διαλύματα. Τα τελευταία χρόνια, έχουν χρησιμοποιηθεί και οργανικοί αναγωγικοί παράγοντες, όπως η υδραζίνη, το ασκορβικό οξύ, οι

πολυόλες αλλά και αέριο υδρογόνο. Σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι πολυαλκοόλες (πολυόλες – polyols), οι οποίες μπορούν να δράσουν ως αναγωγικός παράγοντας, διαλύτης και επιφανειοδραστικό ενώ αποτελούν κατάλληλη μέθοδο για την παρασκευή νανοσωματιδίων καθορισμένου σχήματος και ελεγχόμενου μεγέθους. Βέβαια, η χρήση των πολυολών αποτελεί μια ξεχωριστή τεχνική σύνθεσης νανοϋλικών όπου απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες (180-200°C) και επαναρροή (reflux) του διαλύτη.

Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου καταβύθισης είναι η δυνατότητα ποσοτικής σύνθεσης νανοϋλικών ενώ, μόλις οι συνθήκες της σύνθεσης σταθεροποιηθούν, μπορούν να λαμβάνονται πλήρως αναπαραγώγιμα και ποιοτικά νανοϋλικά. Βέβαια, ένα σύνθετο πρόβλημα είναι ότι οδηγεί στη σύνθεση νανοϋλικών πολυδιασποράς (polydisperse) καθώς, μόνο κινητικοί παράγοντες της αντίδρασης μπορούν να ελέγξουν την ανάπτυξη των νανοϋλικών. Η ταχεία πυρήνωση και η επακόλουθη ανάπτυξη τους, μπορεί να αποτελέσει κρίσιμη παράμετρος για την παραγωγή νανοϋλικών μονοδιασποράς (monodisperse). Η ελεγχόμενη ανάπτυξη του πυρήνα με την περισταλτική χρήση αναγωγικών αντιδραστηρίων αλλά και η προσθήκη οργανικών μορίων, όπως επιφανειοδραστικά μόρια, μπορούν να σταθεροποιούν τα συντιθέμενα νανοϋλικά και να προωθούν τον σχηματισμό μικρότερων μονάδων.

❖ Μέθοδος Αποσύνθεσης

Η θερμική αποσύνθεση (thermal decomposition) οργανομεταλλικών συμπλόκων σε οργανικούς διαλύτες υψηλού σημείου ζέσης αποτελεί μια από τις απλούστερες μεθόδους για τη σύνθεση νανοϋλικών. Η αποσύνθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω θερμότητας (θερμόλυση – thermolysis), φωτός (φωτόλυση – photolysis) ή υπερήχων (ηχώλυση – sonolysis). Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η σχετικά χαμηλή θερμοκρασία που απαιτείται για την αποσύνθεση των οργανομεταλλικών ενώσεων σε σχέση με άλλες τεχνικές, καθώς μέσω της θερμοκρασίας αποσύνθεσης καθορίζεται ο βαθμός ανάπτυξης των νανοϋλικών.

Στις περισσότερες συνθέσεις χρησιμοποιούνται πολυμερή, οργανικοί παράγοντες κάλυψης (capping agents) ή φιλοξενούμενα δομικά μόρια (structural hosts) για τον περιορισμό του μεγέθους του νανοϋλικού. Η χρήση των πολυμερών και των

παραγόντων κάλυψης αποσκοπεί στην στερεοχημική προστασία των σωματιδίων έτσι ώστε να εμποδίζεται η συνένωση τους. Ωστόσο, τα συντιθέμενα σωματίδια είναι συχνά συσσωματωμένα με μεγάλη κατανομή μεγέθους. Ακόμη κι αν σταθεροποιηθούν με επιφανειοδραστικά ή άλλα οργανικά μόρια για την πρόληψη της συσσωμάτωσης, αυτά μπορούν να αλληλεπιδράσουν με την επιφάνεια τους και να αλλάξουν τις μαγνητικές τους ιδιότητες.

Οι αναλογίες των αρχικών αντιδραστηρίων, συμπεριλαμβανομένων των οργανομεταλλικών ενώσεων, τα επιφανειοδραστικά και του διαλύτη, αποτελούν τους καθοριστικούς παράγοντες που επηρεάζουν το μέγεθος και την μορφολογία των μαγνητικών νανοϋλικών. Επίσης, η θερμοκρασία και ο χρόνος της αντίδρασης αλλά και η περίοδος γήρανσης (aging) μπορεί επίσης να έχει καθοριστική σημασία στον έλεγχο του μεγέθους και της μορφολογίας. Στην περίπτωση που το μέταλλο έχει μηδενικό φορτίο, στο οργανομεταλλικό σύμπλοκο, τότε μπορούν να προκύψουν μονομεταλλικά μαγνητικά νανοϋλικά κι όχι οξείδια.

❖ Υδροθερμική μέθοδος

Οι υδροθερμικές (hydrothermal) αντιδράσεις πραγματοποιούνται παρουσία νερού σε αυτόκλειστα δοχεία ή σε αντιδραστήρες υψηλής πίεσης (πάνω από 2000 psi) και σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 200°C. Σε αυτές τις υπερκρίσιμες συνθήκες, το νερό δρα ως αντιδραστήριο και επιταχύνει την κινητική των αντιδράσεων υδρόλυσης. Στις υψηλές θερμοκρασίες, η διαλυτότητα των περισσότερων ιοντικών ενώσεων αυξάνεται και λόγω του μειωμένου ιξώδους του νερού, παρατηρείται καλύτερη κινητικότητα η οποία επιτρέπει την ωρίμανση κατά Ostwald με γρηγορότερο ρυθμό, αυξάνοντας έτσι την ομοιομορφία των ιζημάτων. Στις υδροθερμικές αντιδράσεις, το μέγεθος και τα μορφολογικά χαρακτηριστικά ελέγχονται μέσω του χρόνου και της θερμοκρασίας. Οι συνθήκες αντίδρασης των πρόδρομων ενώσεων και το pH μπορούν να επηρεάσουν την καθαρότητα των νανοϋλικών. Δύο είναι οι κύριες πορείες για τον σχηματισμό φερριτών (ferrites) μέσω της υδροθερμικής μεθόδου. Η πρώτη περιλαμβάνει, υδρόλυση και οξείδωση ενώ στη συνέχεια ακολουθεί εξουδετέρωση του μείγματος υδροξειδίων μετάλλων. Κάποιες πιο σύντομες πορείες περιλαμβάνουν την υδροθερμική επεξεργασία μείγματος οξειδίων μετάλλων ή τη χρήση άλλων διαλυτών όπως η αιθυλενογλυκόλη

σε υπερκρίσιμες συνθήκες. Επομένως, με την χρήση της υδροθερμικής μεθόδου ευνοείται η σύνθεση μαγνητικών νανοϋλικών οξειδίων του σιδήρου με ομοιόμορφο σχήμα και πολύ στενή κατανομή μεγέθους.

❖ Μέθοδος μικκυλίων

Τα μικκύλια (micelles) ή αλλιώς μικρογαλακτώματα (microemulsions) είναι σφαιρικά συσσωματώματα τα οποία δημιουργούνται κατά την προσθήκη επιφανειοφραστικών μορίων σε διαλύματα. Ουσιαστικά αποτελούνε μια θερμοδυναμικά σταθερή ισοτροπική διασπορά δύο μη αναμίξιμων υγρών, όπου η μικρο-περιοχή που καταλαμβάνουν σταθεροποιείται από μία μεσεπιφανειακή μεμβράνη του επιφανειοδραστικού μορίου. Στην περίπτωση μικρογαλακτώματος νερού σε έλαιο, η υδάτινη φάση διασπείρεται ως μικροσταγονίδια, τα οποία περικλείονται από μία μονοστιβάδα επιφανειοδραστικών μορίων, μέσα στην οργανική φάση. Μέσα στο διάλυμα, τα μικροσταγονίδια συγκρούονται συνεχώς, συνενώνονται και ξαναδιασπώνται ώσπου τελικά θα σχηματιστεί ίζημα μέσα στα μικκύλια. Με την προσθήκη κατάλληλων διαλυτών το ίζημα μπορεί να εκχυλιστεί με διήθηση ή φυγοκέντρηση του μείγματος.

Αν και οι δύο αυτές έννοιες, μικρογαλακτώματα και μικκύλια, χρησιμοποιούνται αρκετές φορές σαν αλληλένδετες, ωστόσο φέρουν διαφορές στις διαστάσεις τους. Ως συσσωματώματα, τα μικκύλια έχουν εύρος μεγέθους 1-10 nm σε διάμετρο ενώ τα μικρογαλακτώματα 10-100 nm σε διάμετρο. Τα μικκύλια συνηθίζουν να έχουν το υδρόφιλο τμήμα του επιφανειοδραστικού στην εξωτερική επιφάνεια του συσσωματώματος, το οποίο βρίσκεται σε επαφή με κάποιον πολικό διαλύτη, ενώ υπάρχουν και αντίστροφα ή ανάστροφα μικκύλια των οποίων η εξωτερική επιφάνεια περιέχει το υδρόφοβο τμήμα τους, σε επαφή με έναν μη-πολικό διαλύτη. Ο σχηματισμός των μικκυλίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με ή χωρίς νερό. Στην περίπτωση των ανάστροφων μικκυλίων, που σχηματίζονται σε υδρογονάνθρακες, το νερό μπορεί να διαλύεται σχηματίζοντας μια «υδάτινη πισίνα» (water pool) όπου το μέγεθος μπορεί να καθοριστεί από την αναλογία ύδατος/επιφανειοδραστικού. Κατά συνέπεια, η «υδάτινη πισίνα» που σχηματίζεται σ' αυτά τα μικκύλια θέτει κινητικούς και θερμοδυναμικούς περιορισμούς στα σχηματιζόμενα σωματίδια με αποτέλεσμα να προκύπτουν περιορισμένοι «νανο-αντιδραστήρες».

Με την τεχνική των μικκυλίων είναι δυνατή η σύνθεση σφαιρικών νανοϋλικών αλλά και πιο στενόμακρης διατομής, όπως οι νανοσωλήνες. Αν και αρκετοί τύποι μαγνητικών νανοϋλικών έχουν συντεθεί, κατά ελεγχόμενο τρόπο, μέσω της τεχνικής των μικκυλίων, το μέγεθος και το σχήμα μπορεί να ποικίλει με σχετικά ευρύ φάσμα. Επίσης, το πλαίσιο εργασίας με μικκύλια είναι αρκετά στενό ενώ η απόδοση της σύνθεσης είναι αρκετά μικρότερη, σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Επομένως, αποτελεί μια περιορισμένη τεχνική σύνθεσης, καθώς μεγάλες ποσότητες διαλύτη είναι απαραίτητες για ποσοτική σύνθεση υλικού η οποία δύσκολα μπορεί να κλιμακωθεί.

1.2.5. Προστασία και σταθεροποίηση μαγνητικών νανοϋλικών

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, πολλές φορές η σύνθεση των νανοϋλικών απαιτεί την χρήση πρόσθετων μορίων που προστατεύουν τα νανοϋλικά καθώς, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της υψηλής δραστηριότητά τους, είναι επιρρεπή στην οξείδωση και την συσσωμάτωση. Η δημιουργία ενός στρώματος οξειδίων στην επιφάνεια των νανοϋλικών και η φυσική τάση τους να συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα συμπλέγματα είναι συχνά προβλήματα της σύνθεσης τα οποία όχι μόνο δυσκολεύουν την χρήση τους αλλά μπορούν να προκαλέσουν δραματικές αλλαγές στις ιδιότητες τους. Επομένως, κάποιες από τις βασικότερες στρατηγικές που χρησιμοποιούνται ώστε να λαμβάνονται προστατευμένα και πιο σταθερά μαγνητικά νανοϋλικά είναι^{[39], [43], [44]}:

- i. η οργανική επίστρωση τους με επιφανειοφραστικά μόρια και πολυμερή,
- ii. η ήπια οξείδωση της επιφάνειας τους με συνθετικό αέρα ή έκθεση τους σε υδατικά διαλύματα,
- iii. η επίστρωση τους με πυριτίας (SiO_2),
- iv. η επίστρωση τους με άνθρακα και
- v. η επίστρωση τους με ευγενή μέταλλα.

1.3. Μαγνητικά νανοϋλικά σιδήρου

1.3.1. Κατηγορίες μαγνητικών νανοϋλικών σιδήρου

Ο σίδηρος αποτελεί ένα άφθονο υλικό στη φύση ενώ επίσης είναι ένα οικονομικά προσιτό αλλά και φιλικό προς το περιβάλλον μέταλλο. Η μαγνητική του συμπεριφορά έχει αποτελέσει μία από τις κυριότερες αιτίες για την εκμετάλλευσή του στην παραγωγή διαφόρων νανοδομών, με πληθώρα εφαρμογών περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος όσο και σε τεχνικές τις αναλυτικής χημείας. Η υψηλή συγγένεια του σιδήρου με το οξυγόνο έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό οξειδίων του. Στη φύση υπάρχουν πολλές μορφές οξειδίων του σιδήρου όπου ο μαγνητίτης (Fe_3O_4 ή $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), ο μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και ο αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) αποτελούν τις πιο κοινές. Ως προς της μαγνητικές τους ιδιότητες, ο μαγνητίτης και ο μαγκεμίτης παρουσιάζουν φαινόμενα σιδηριμαγνητισμού και ο αιματίτης ασθενή σιδηρομαγνητισμό, αν και στη νανοκλίμακα (<20 nm) συμπεριφέρονται ως υπερπαραμαγνητικά υλικά. Από τις τρεις μορφές, ο μαγνητίτης και ο μαγκεμίτης είναι οι πιο δημοφιλής για την χρήση τους σε εφαρμογές. Ο μαγκεμίτης αποτελεί την οξειδωμένη μορφή του μαγνητίτη, ο οποίος λόγω της υψηλής χημικής δραστηρότητας οξειδώνεται εύκολα στον αέρα με αποτέλεσμα την απώλεια μαγνητισμού και διασποράς. Βέβαια, οι κυριότεροι τρόποι αξιοποίησης των μαγνητικών οξειδίων του σιδήρου είναι μέσω της επιφανειακής επικάλυψης των νανοϋλικών και η λειτουργικοποίησή τους με διάφορους υποκαταστάτες. Ως εκ τούτου, είναι εφικτή η δημιουργία τροποποιημένων νανοδομών, όπου αξιοποιώντας τις μαγνητικές τους ιδιότητες, βρίσκουν εφαρμογή στην αναλυτική χημεία με ποσοτική ανάκτηση των προσροφόμενων ενώσεων ή σε διάφορες βιολογικές εφαρμογές, όπως η στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων^{[45]-[47]}.

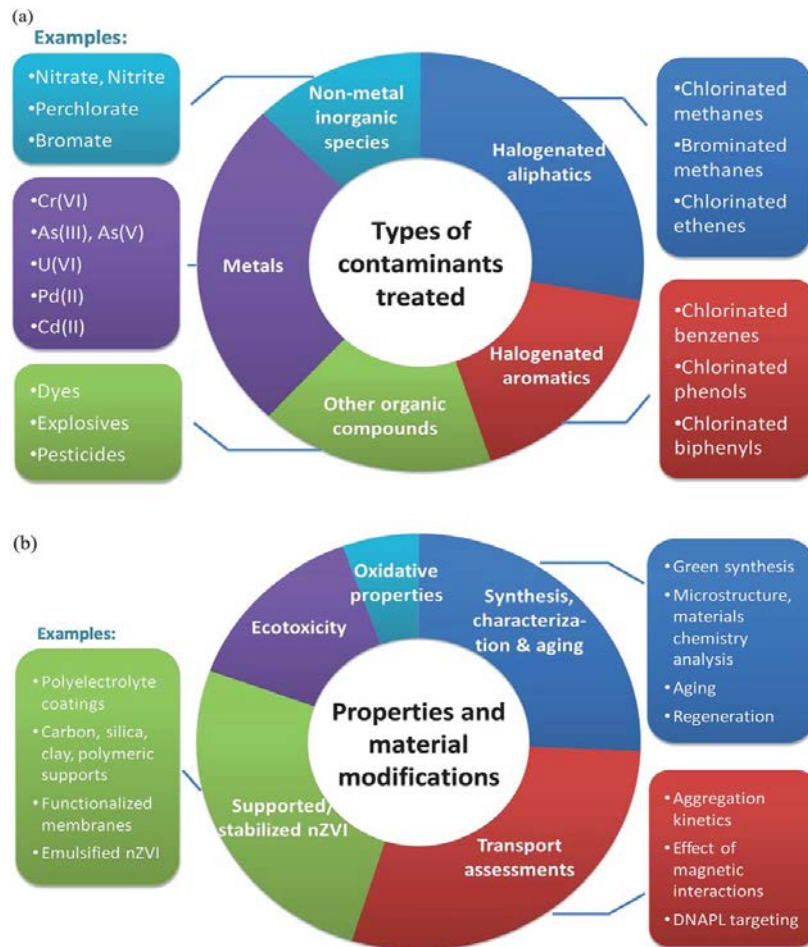
Παράλληλα με την αξιοποίηση των οξειδίων του σιδήρου, η χρήση σωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (ZVI ή Fe^0) αποτελεί τα τελευταία χρόνια, μια από τις πιο διαδεδομένες μορφές για την αποκατάσταση βεβαρημένων υδάτων από ρύπους. Η αξιοποίηση των σωματιδίων ZVI στα πλαίσια της νανοκλίμακας (nano-ZVI ή nZVI) έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός νανοϋλικού, με ισχυρές μαγνητικές ιδιότητες και υψηλή δραστηρότητα, για την επεξεργασία μεγάλης ποικιλίας

περιβαλλοντικών ρύπων και την αξιοποίηση τους σε πολλές περιβαλλοντικές εφαρμογές. Η συγκεκριμένη ενότητα εστιάζει στις ιδιότητες που παρουσιάζουν τα σωματίδια nZVI, στο μηχανισμό δράσης τους (τόσο μεμονωμένα όσο και σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα) αλλά και στις διάφορες εφαρμογές τους στη διαχείριση αρκετών ρυπογόνων ενώσεων που καταλήγουν στο περιβάλλον^[48].

1.3.2. Η σημασία των νανοϋλικών σιδήρου μηδενικού σθένους (nZVI)

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η χρήση του ZVI έχει εκτενώς χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν σε διάφορες διεργασίες αποκατάστασης υδάτων λόγω της εύκολης διαχείρισης του. Τα υλικά ZVI αποτελούν ένα είδος δραστικού μετάλλου μετάπτωσης το οποίο παρουσιάζει αναγωγικές ιδιότητες (τυπικό δυναμικό αναγωγής $E^0 = -0,44 \text{ V}$). Επομένως, ο μηχανισμός δράσης του βασίζεται κυρίως στην άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων στους διάφορους ρύπους με αποτέλεσμα να τους μετατρέπει σε μη τοξικές ή/και λιγότερο τοξικές μορφές. Ωστόσο, τα σωματίδια ZVI στα πλαίσια της νανοκλίμακας (nZVI μεγέθους, συνήθως, μικρότερο των 100 nm σε διάμετρο) περιλαμβάνουν μια ιδιαίτερη κατηγορία υλικών. Τόσο λόγω της μεγαλύτερης ειδικής τους επιφάνειας όσο και της υψηλότερης δραστικότητας τους, από τα αντίστοιχα μάκρο ή μικρο κλίμακας σωματίδια ZVI, οι αντίστοιχες εφαρμογές τους έχουν προσελκύσει αρκετά μεγάλη προσοχή την τελευταία δεκαετία. Πιο αναλυτικά, πλεονεκτήματα που αφορούν την χρήση των nZVI σε διάφορες διεργασίες αποκατάστασης υδάτων και επεξεργασία λυμάτων παρουσιάζουν^[49]:

- i. αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης ρύπων,
- ii. μειωμένη δοσολογία απαιτούμενου υλικού,
- iii. ελεγχόμενος κίνδυνος ενδιάμεσης τοξικής απελευθέρωσης και
- iv. ευρύτερο φάσμα στόχευσης ρυπογόνων ουσιών.



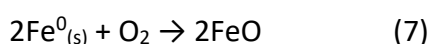
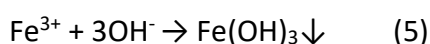
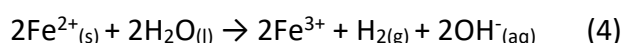
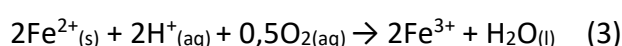
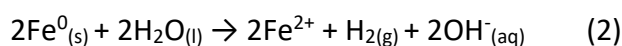
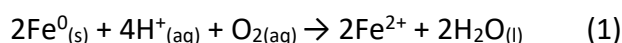
Εικόνα 8. Ανασκόπηση της βιβλιογραφίας σχετικά με τα υλικά nZVI, σε σύνολο 445 ερευνητικών δημοσιεύσεων, όπου κατανεμηθήκαν (α) ανά τύπο ρυπογόνων ενώσεων που έχουν υποστεί επεξεργασία και (β) σύμφωνα με τις ιδιότητές τους, τις πτυχές της μηχανικής τους τροποποίησης, της εφαρμογής τους και τις επίπτώσεις τους στο περιβάλλον. Το μέγεθος κάθε έγχρωμου κυκλικού τμήματος αντικατοπτρίζει τον αριθμό των δημοσιεύσεων ^[61].

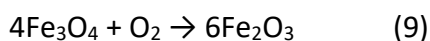
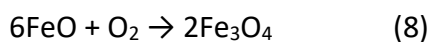
Συνεπώς, τα σωματίδια nZVI έχουν χρησιμοποιηθούν ευρέως στην αντιμετώπιση αρκετών κατηγοριών όπως ιόντα βαρέων μετάλλων, αρσενικού, αλογονομένων οργανικών ενώσεων, βαφές αζωτούχων ενώσεων, νιτρικά ιόντα, νιτροαρωματικών φυτοφαρμάκων, φαινολών[50]–[60]κ.α. Τέλος, η μεγάλη σημασία της χρήσης των nZVI αποτυπώνεται στην *Εικόνα 8*, όπου αντικατοπτρίζεται ο βαθμός της μελέτης και αξιοποίησης τους σε πληθώρα βιβλιογραφικών δημοσιεύσεων (445 ερευνητικών δημοσιεύσεων). Η *Εικόνα 8* παρουσιάζει μία ανασκόπηση της εφαρμογής τους, η οποία δεν περιορίζεται μόνο στη διαχείριση μεγάλης ποικιλίας ρύπων (*Εικόνα 8a*) αλλά και στη χρήση τους σε εφαρμογές πεδίου (όπως επίγεια επεξεργασία υπόγειων υδάτων ή εδάφους), ανάλογα με τις πτυχές της μηχανικής τους

τροποποίησης ως προς τις ιδιότητες, τη σταθερότητα, την κινητικότητα τους καθώς και τις μακροπρόθεσμες οικοτοξικολογικές επιπτώσεις των nZVI (Εικόνα 8b)^[61].

1.3.3. Δομή και μηχανισμός δράσης των nZVI

Λόγω της υψηλής τους δραστηριότητας, τα συντιθέμενα σωματίδια nZVI είναι ασταθή με αποτέλεσμα να οξειδώνονται άμεσα είτε από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας είτε από την επαφή τους με το νερό. Η αναπόφευκτη δημιουργία μιας στιβάδας οξειδίων οδηγεί στον σχηματισμό της δομής πυρήνα-κελύφους (core-shell), όπου ο πυρήνας από μεταλλικό σίδηρο (Fe^0) περικλείεται από διάφορα οξείδια/οξυ-υδροξείδια (oxyhydroxides) του σιδήρου. Εξαιτίας της συγκεκριμένης τους δομής, τα nZVI μπορούν και παρουσιάζουν συνδυαστική δράση. Ο μεταλλικός πυρήνας σιδήρου παρουσιάζει αναγωγικό χαρακτήρα, ως δότης ηλεκτρονίων, ενώ η στιβάδα οξειδίων επιτρέπει την ρόφηση των ενώσεων μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ή/και επιφανειακής συμπλοκοποίησης. Ουσιαστικά, η στιβάδα οξειδίων που σχηματίζεται γύρω από τα nZVI διαθέτει επιφανειακές ομάδες υδροξείδιων, όπως συμβαίνει σε πολλά προσροφητικά υλικά με βάση τα οξείδια του σιδήρου, που λειτουργήσουν ως θέσεις πρόσδεσης των ρύπων. Ως εκ τούτου, οι ενώσεις μπορούν να δεσμεύονται στην επιφάνεια της στιβάδα οξειδίων και ανάλογα από την σύσταση της στιβάδας, να επιτρέπεται η να μπλοκάρεται η μεταφορά ηλεκτρονίων από το μεταλλικό πυρήνα προς τις ενώσεις. Όπως γίνεται αντιληπτό, η στιβάδα οξειδίων μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο στις διεργασίες απομάκρυνση των διαφορετικών ειδών ρύπων καθώς η δραστηριότητα και η αποδοτικότητα των nZVI εξαρτάται από την συνολική σύσταση της δομής τους. Οι ακόλουθες αντιδράσεις διάβρωσης και οξείδωσης (1-9) αποτελούν τις πιο κοινές αντιδράσεις κατά την διάρκεια της σύνθεσης των nZVI ^{[61], [62]}:



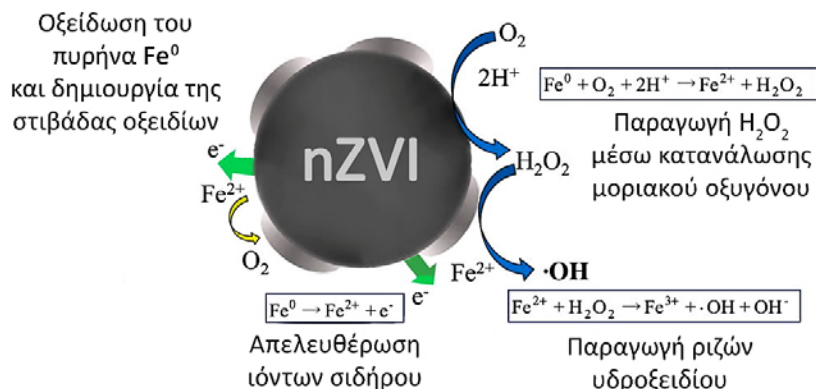


Τόσο οι συνθήκες της σύνθεσης όσο και η μετέπειτα έκθεση των nZVI έχει επίδραση στην σύσταση και στην περεταίρω οξειδωση των σωματιδίων, με αποτέλεσμα ναυοδομές με μέγεθος σωματιδίων μικρότερο από 8 nm να καταλήγουν σε πλήρως οξειδωμένα σωματίδια τα οποία θα έχουν χάσει πλέον την δραστικότητα τους^[62].

Επίσης, το πορώδες της στιβάδας οξειδίων μπορεί να επηρεάσει τη μεταφορά των ρύπων στην επιφάνεια του πυρήνα Fe^0 . Γενικά, οι οργανικοί ρύποι μπορούν να υποστούν συγκαταβύθιση με διάφορα προϊόντα διάβρωσης του σιδήρου (όπως οξείδια ή υδροξείδια) και να απορροφηθούν (absorbed) στην επιφάνεια των οξειδίων κατά την διαδικασία απομάκρυνσης τους. Μόλις βρεθούν στην επιφάνεια των οξειδίων, οι ρύποι μπορούν να μεταφερθούν διαμέσου της στιβάδας οξειδίων και να καταλήξουν στον πυρήνα του σιδήρου. Η μεταφορά των ρύπων κατά μήκος της στιβάδας οξειδίων εξαρτάται, από την βαθμίδωση της συγκέντρωσής τους αλλά και από τη δομή των πόρων της στιβάδας οξειδίων. Σε μία ιδανική περίπτωση, οι ρύποι θα μεταφερθούν μέσω του πορώδες της στιβάδας οξειδίων και θα καταλήξουν στην επιφάνεια του πυρήνα του σιδήρου (Fe^0), όπου θα αναχθούν άμεσα. Ωστόσο, λόγω της ευαισθησίας που παρουσιάζουν τα nZVI σωματίδια, στη διάβρωση τους σε υδατικά διάλυματα, τα παραγόμενα προϊόντα $\text{Fe}^{(II)}$ από τη διάβρωση του πυρήνα Fe^0 , είναι πιο πιθανό να συναντήσουν τα μόρια των ρύπων εντός των πόρων και να οδηγήσουν στην αναγωγή τους. Έτσι, η αναγωγή των ρύπων προτιμάτε να συμβαίνει εντός της στιβάδας οξειδίων παρά στην επιφάνεια πυρήνα Fe^0 . Παρατείνοντας τον χρόνο απομάκρυνσης, οδηγεί στην αύξηση της στιβάδας οξειδίων ενώ συνήθως συνοδεύεται από τη δημιουργία οξυ-υδροξειδίων, με αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας του κελύφους οξειδίου και τη μείωση του πορώδους του, περιορίζοντας σημαντικά τη μεταφορά των ρύπων και αναστέλλοντας την αναγωγή τους. Επιπρόσθετα, η αναγωγική αποδόμηση των οργανικών ενώσεων εξαρτάται και από την έμμεση μεταφορά ηλεκτρονίων από τον εσωτερικό πυρήνα στους προσροφημένους ρύπους, διά μέσου της στιβάδας οξειδίων. Η αγωγιμότητα της στιβάδας οξειδίων εξαρτάται από την σύστασή της, με τα οξυδροξείδια (FeOOH) να αποτελούν την λιγότερο αγωγική μορφή. Η

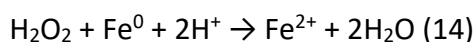
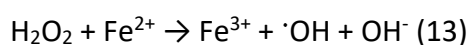
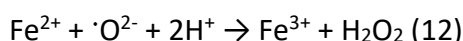
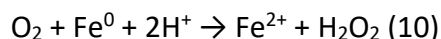
δημιουργία των FeOOH , όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ευνοείται κατά την παρατεταμένη αντίδραση των $n\text{ZVI}$ στο διάλυμα με αποτέλεσμα να μειώνουν την αναγωγική δραστηριότητα καθώς εμποδίζουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων^{[61]–[63]}.

Ωστόσο, η παρουσία μοριακού οξυγόνου αποτελεί μια ανεπιθύμητη παράμετρος ως προς την αναγωγική αποδόμηση των οργανικών ρύπων, καθώς μπορεί να καταναλώνει τα παραγόμενα ηλεκτρόνια από την οξείδωση των $n\text{ZVI}$. Βέβαια, η αντίδραση του μοριακού οξυγόνου με τα $n\text{ZVI}$ μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή δραστικών μορφών οξυγόνου, όπως το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), ρίζες σουπεροξειδίου ($\cdot\text{O}_2^-$) αλλά και ρίζες υδροξειδίου ($\cdot\text{OH}$) (Αντιδράσεις 10-13). Τέτοιες δραστικές μορφές είναι ικανές να προκαλέσουν μη εκλεκτική και εκτεταμένη οξείδωση των οργανικών ρύπων, οδηγώντας τους σε μικρότερου μοριακού βάρους οργανικά μόρια ή ακόμα και σε CO_2 . Αυτός ο μηχανισμός οξειδωτικής αποδόμησής με την χρήση των $n\text{ZVI}$ έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον από τους ερευνητές, καθώς σχετίζεται με τις ευρέως μελετημένες τεχνικές αποδόμησης οργανικών ενώσεων μέσω της αντίδρασης Fenton (Αντίδραση 13). Οι τεχνικές που αξιοποιούν την αντίδραση Fenton, αποτελούν τις πιο μελετημένες μεθόδους επεξεργασίες λυμάτων όπου είναι ικανές να οξειδώνουν μια μεγάλη ποικιλία ρύπων χρησιμοποιώντας αντιδραστήρια με τις μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Η αντίδραση Fenton βασίζεται στην παραγωγή ριζών υδροξυλίου μέσω της αντίδραση των ιόντων $\text{Fe}^{(II)}$ με το H_2O_2 . Οι παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου έχουν υψηλό δυναμικό οξείδωσης και είναι ικανές να οξειδώσουν τις περισσότερες από τις οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στα βιομηχανικά απόβλητα. Βέβαια, η υποβοηθούμενη αντίδραση Fenton μέσω των $n\text{ZVI}$ αποτελεί μια παραλλαγή της διαδικασίας Fenton όπου τα ιόντα $\text{Fe}^{(II)}$ προέρχονται από την οξείδωση του μεταλλικού σιδήρου (*Εικόνα 9*).



Εικόνα 9. Σχηματική απεικόνιση της δράσης των nZVI στην παραγωγή δραστικών ριζών υδροξειδίου μέσω κατανάλωσης μοριακού οξυγόνου, υπό όξινες συνθήκες [66].

Σημαντικό ρόλο κατέχει, επίσης, η στιβάδα οξειδίων η οποία μπορεί να διαθέτει επιφανειακά συνδεδεμένα ιόντα Fe^(III) τα οποία μπορούν να αντιδράσουν με το O₂, υπό όξινες συνθήκες, συνεχίζοντας την παραγωγή H₂O₂ όταν η μεταφορά ηλεκτρονίων από τον πυρήνα δεν θα είναι πλέον εφικτή. Αν και μέσω της παραλλαγμένης διαδικασίας Fenton, τα nZVI κατέχουν την ικανότητα μίας πρόσθετης οδού αποδόμησης, διάφορες ενδείξεις προβληματίζουν ως προς την ουσιαστική τους αποτελεσματικότητα. Έχει αποδειχθεί ότι κάτω από ορισμένες λειτουργικές συνθήκες, υπάρχει ανταγωνιστική σχέση μεταξύ της οξειδωτικής και της αναγωγικής δράσης στην αποδόμησης των ενώσεων. Επίσης, η κινητήρια δύναμη της αντίδρασης Fenton είναι η παρουσία όξινων συνθηκών, η οποία όμως μπορεί να οδηγεί στην κατανάλωση του παραγόμενου H₂O₂ από την επαφή του με τα nZVI (Αντίδραση 14). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η διαθέσιμη ποσότητα μοριακού οξυγόνου να μην είναι επαρκής ώστε να οδηγεί σε ποσοτική οξείδωση των ρυπογόνων ενώσεων μόνο μέσω της in-situ παραγωγής H₂O₂^{[50], [64]–[66]}.



1.3.4. Μαγνητικά διμεταλλικά νανοϋλικά Σιδήρου-Χαλκού

Τα μελετημένα υλικά nZVI έχουν αποδείξει την ικανότητα τους να απομακρύνουν μεγάλη ποικιλία ενώσεων ενώ επίσης, έχουν καθιερωθεί μέχρι και σήμερα σε διάφορες εφαρμογές αποκατάστασης υδάτων. Βέβαια, είναι γνωστό ότι η δράση τους συνοδεύεται από διάφορα μειονεκτήματα τα οποία δυσχεραίνουν την χρήση τους. Πέρα από την επιφανειακή αδρανοποίηση τους λόγω κορεσμού των διαθέσιμων δραστικών θέσεων με οξείδια, με αποτέλεσμα τη μείωση της δραστηριότητάς τους ως προς την αποδόμηση των ενώσεων, μελέτες δείχνουν ότι τα σωματίδια nZVI έχουν την τάση να συσσωματώνονται^[67]. Η ταχεία συσσωμάτωση των νανοϋλικών σε σωματίδια μικρο-κλίμακας και σε μεγαλύτερα συσσωματώματα στο νερό, θεωρείται πως είναι αποτέλεσμα ελκτικών αλληλεπιδράσεων, τύπου van der Waals και μαγνητικών δυνάμεων, μεταξύ των σωματιδίων, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν την κινητικότητα των νανοϋλικών, γεγονός που καθιστά δύσκολη την αλληλεπίδραση τους με τους ρύπους^[68]. Διάφοροι τρόποι τροποποίησης της επιφάνειάς τους μέσω της επικάλυψής τους με διάφορα πολυμερή ή οργανικά μόρια, όπου προσφέρουν σταθεροποίησης της κολλοειδούς τους κατάστασής τους αλλά και περιορισμό στην εξωτερική τους οξείδωση, έχουν εφαρμοστεί. Πολλές φορές όμως, η τροποποίηση της επιφάνειάς τους οδηγεί σε υλικά nZVI τα οποία παρουσιάζουν μειωμένη απόδοση απομάκρυνσης, καθώς μπορεί να παρεμποδίζεται η μεταφορά ηλεκτρονίων προς τους οργανικούς ρύπους^[69].

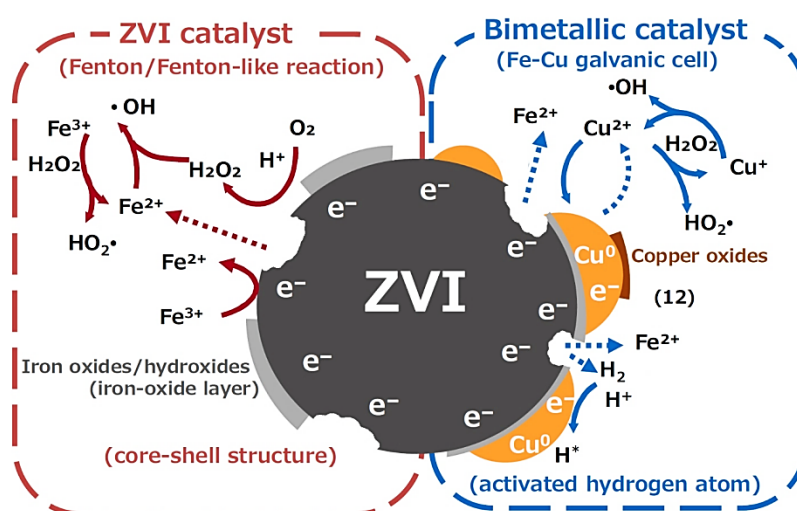
Τα τελευταία χρόνια, αρκετοί ερευνητές έχουν επικεντρωθεί στη σύνθεση διμεταλλικών νανοϋλικών σιδήρου ως μέσο υπέρβασης των περιορισμών που σχετίζονται με τη χρήση μη τροποποιημένων nZVI. Η συνένωση του nZVI με ένα άλλο, ηλεκτροθετικότερο, μέταλλο μπορεί να βελτιώσει αξιοσημείωτα τα ποσοστά και την ταχύτητα αντίδρασης των nZVI στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων. Πιο συγκεκριμένα, η σύνθεση διμεταλλικών νανοϋλικών σιδήρου-χαλκού (Fe-Cu) και η εφαρμογή τους έχει παρουσιάσει καλύτερη απόδοση σε μεγαλύτερο εύρος τιμών pH αλλά και μικρότερη συσσωμάτωση, σε σχέση με τα nZVI^{[67], [70], [71]}. Η επιλογή του χαλκού στην δημιουργία των διμεταλλικών νανοϋλικών, σε σχέση με κάποιο άλλο από τα μεταβατικά μέταλλα, δεν είναι τυχαία. Τα νανοϋλικά χαλκού παρουσιάζουν σημαντικές χημικές και φυσικές ιδιότητες, μικρότερο κόστος, υψηλή ειδική

επιφάνεια και περιορισμένη τοξικότητα, ενώ σε σύγκριση με τα nZVI είναι πιο σταθερά νανοϋλικά^[72]. Επίσης, τα νανοϋλικά του χαλκού μπορούν να συμμετάσχουν στην απομάκρυνση διαφόρων ρύπων από το υδάτινο περιβάλλον, όπως αποκαλύπτει μία πρόσφατη εργασία του 2020^[73], όπου ο μηδενικού σθένους χαλκός μπορεί να συμμετάσχει σε διαδικασίες οξειδωτικής αποδόμησης μέσω της διάσπασης H₂O₂ σε ρίζες υδροξειδίου. Επομένως, ο χαλκός αποτελεί μία πιο προσιτή επιλογή για την συνδυαστική χρήση με τον σίδηρο σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές διαχείρισης υδάτων.

Η συνολικά ενισχυμένη δράση που παρουσιάζεται από τα διμεταλλικά νανοϋλικά Fe-Cu, δεν οφείλεται μόνο στην μεμονωμένη δράση κάθε μονομεταλλικού υλικού. Η σύζευξη του σιδήρου ($E^0 = -0,44$ V) και του χαλκού ($E^0 = 0,33$ V), προωθεί την δημιουργία ενός γαλβανικού στοιχείου σε υδατικά διαλύματα όπου ο χαλκός (κάθοδος) δρα ως καταλύτης, αυξάνοντας τον ρυθμό οξείδωσης του Fe⁰ και προάγοντας τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο Cu⁰^{[74], [75]}. Ως εκ τούτου, η αναγωγική αποδόμηση των οργανικών ρύπων, από τα διμεταλλικά νανοϋλικά, είναι αρκετά ταχύτερη ενώ επίσης αυξάνεται ο διαθέσιμος αριθμός ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του νανοϋλικού. Βέβαια στην περίπτωση των διμεταλλικών νανοϋλικών Fe-Cu, ο υπεύθυνος μηχανισμός για την αναγωγική αποδόμηση των ρύπων πραγματοποιείται μέσω της παραγωγής προσροφημένου ατομικού υδρογόνου (H_{abs}) στην επιφάνεια του χαλκού^[75]. Η δημιουργία του H_{abs} ευνοείται παρουσία H⁺ ενώ μπορεί να δράσει σε μεγαλύτερο εύρος τιμών pH, σε αντίθεση με την παραλλαγμένη διαδικασία Fenton των nZVI. Επιπλέον, μπορεί να μετατρέψει τους ρύπους σε λιγότερο τοξικά προϊόντα, όπως συμβαίνει στις εφαρμογές της αναγωγικής αφαλογόνωσης κατά τη δράση διμεταλλικών νανοϋλικών με βάση το σίδηρο^[76].

Ως εκ τούτου, τα διμεταλλικά νανοϋλικά Fe-Cu όχι μόνο παρουσιάζουν ισχυρότερη δράση έναντι των ρύπων σε σχέση με τα nZVI, αλλά μπορούν να συνδυάζουν τόσο το μηχανισμό δράσης των nZVI όσο και τα οφέλη της καταλυτικής δράσης του χαλκού (*Εικόνα 10*). Με αυτό τον τρόπο, η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων πραγματοποιείται μέσω ρόφησης τους στα οξείδια/οξυ-υδροξείδια, κυρίως του σιδήρου, και στη συνέχεια μπορούν να υποβληθούν σε οξειδωτική (μέσω ριζών

υδροξειδίων) η αναγωγική (μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίων ή παραγωγής H_{abs}) αποδόμηση. Βέβαια, αμφιλεγόμενη παραμένει ακόμα και στα διμεταλλικά νανοϋλικά Fe-Cu η παραγωγή ριζών υδροξειδίων, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα. Κάποιες μελέτες^[75], πάνω στην προσθήκη Cu στην επιφάνεια των ZVI, υποδεικνύουν ότι οδηγεί σε παραγωγή H_{abs} ενώ παράλληλα, μειώνεται η παραγωγή ριζών υδροξειδίων, μέσω αντιδράσεων τύπου Fenton. Ωστόσο, υποστηρίζεται ότι δεν είναι ικανή η οξειδωτική αποδόμηση, χωρίς εξωτερική τροφοδοσία H_2O_2 , μία μέθοδο την οποία επιλέγουν αρκετές εργασίες που εξετάζουν την δράση των διμεταλλικών νανοϋλικών Fe-Cu στην αποδόμηση οργανικών ρύπων^[77]. Παρόλα αυτά, τα νανοϋλικά Fe-Cu μπορούν να απομακρύνουν και να αποδημήσουν οργανικούς ρύπους σε μεγαλύτερο βαθμό από τα σκέτα nZVI αλλά και να παρουσιάζουν υψηλότερη δράση ακόμα και σε ευρύτερο πεδίο τιμών pH.

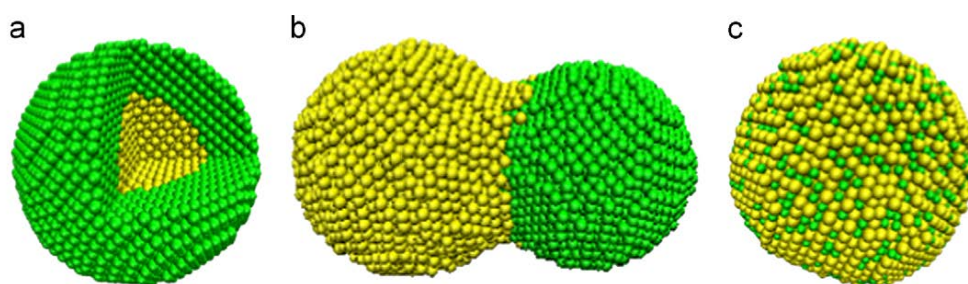


Εικόνα 10. Σχηματική απεικόνιση των πιθανών μηχανισμών δράσης διμεταλλικών υλικών Fe-Cu [75].

1.3.5. Δομή διμεταλλικών νανοϋλικών Σιδήρου-Χαλκού

Κάποιες ιδιότητες του διμεταλλικού υλικού επηρεάζονται από την τελική του δομή, όπου εξαρτάται από τον τρόπο αναγωγής των μετάλλων, η οποία μπορεί να έχει διαφορετικές επιπτώσεις στον συνδυαστικό μηχανισμό δράσης μεταξύ των δύο μετάλλων^[78]. Κατά τη διαδοχική αναγωγή των μετάλλων, προηγείται ο σχηματισμός ενός πυρήνα νανοϋλικών nZVI, όπου στην συνέχεια επικαλύπτεται με τα νανοϋλικά του δεύτερου μετάλλου, γνωστή και ως δομή νανοϋλικών τύπου «πυρήνα-κελύφους» (core-shell). Αν και η δομή αυτή προτιμάται στην περίπτωση που

θέλουμε να προστατεύσουμε από την οξείδωση τα nZVI και να περιορίσουμε την συσσωμάτωση, λόγω του κελύφους χαλκού. Ωστόσο, αναφορές δείχνουν ότι μεγάλες ποσότητες χαλκού μπορούν να καλύψουν τα nZVI σε βαθμό ώστε να αποτυγχάνετε πλήρως η επαφή με τους ρύπους ενώ, επίσης, να περιορίζεται η καταλυτική δραστηριότητα των διμεταλλικών σωματιδίων Fe-Cu, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει, εν τέλη, σε μικρότερη απόδοση απομάκρυνσης^{[67], [79]}. Επομένως, προτιμότερη είναι η δημιουργία διμεταλλικών δομών με μη-ομοιόμορφη κατανομή των δύο μετάλλων στο τελικό υλικό. Μία από αυτές είναι η δομή «αλτήρων» (dumbbell), όπου τα δύο μέταλλα του διμεταλλικού υλικού μοιράζεται μόνο μία επιφάνεια μεταξύ τους ενώ κάθε μέταλλο έχει μια ελεύθερη πλευρά εκτεθειμένη στο περιβάλλον. Τέλος, υπάρχει και η περίπτωση των «κραμάτων νανοϋλικών» (alloyed nanoparticles) όπου τα άτομα των μετάλλων αναμειγνύονται ομοιογενώς με τυχαίο ή καθορισμένο τρόπο. Στην *Εικόνα 11*, παρουσιάζεται η δομή των τριών διαφορετικών διμεταλλικών νανοδομών.



Εικόνα 11. Σχηματική απεικόνιση των τριών διαφορετικών μοτίβων διμεταλλικών νανοδομών μηδενικής διάστασης: a) πυρήνα-κελύφους (core-shell), b) αλτήρων (dumbbell), c) κραμάτων (alloyed)^[78].

1.4. Ρύπανση των υδάτων από οργανικούς ρύπους

1.4.1. Παρούσα κατάσταση ρύπανσης και επικινδυνότητας

Τα τελευταία χρόνια, η ραγδαία αύξηση της βιομηχανικής παραγωγής λόγω της οικονομικής ανάπτυξης και της αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού έχει οδηγήσει σε ανεξέλεγκτη ρύπανση των υδάτων, συμπεριλαμβανομένου του πόσιμου νερού, των υπόγειων υδάτων και των επιφανειακών υδάτων, με διάφορους ρύπους. Το νερό αποτελεί ένα ζωτικό φυσικό αγαθό για τον άνθρωπο, ενώ είναι επίσης

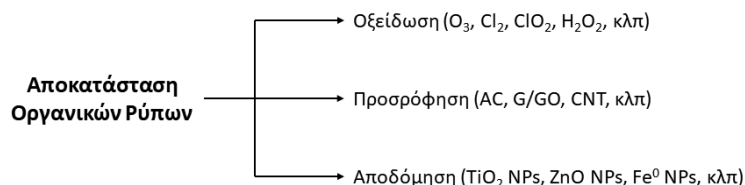
απαραίτητο για όλα τα οικοσυστήματα. Η υπάρχουσα κρίση του νερού σε κάποιες περιοχές του κόσμου, μπορεί να εξαπλωθεί εξαιτίας της αυξανόμενης κατανάλωσης και σπατάλης του, της μη-ελεγχόμενης παγκόσμιας κατανομής του, των κλιματικών αλλαγών που αντιμετωπίζει η Γη αλλά και του αυξανόμενου αριθμού ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Επιπλέον, οι αμέτρητες πηγές παραγωγής, χρήσης και απόρριψης πολλών χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται συχνά στην ιατρική, στη βιομηχανία, στη γεωργία αλλά και στα πλαίσια της οικιακής χρήσης, έχουν οδηγήσει στην ευρεία εμφάνιση οργανικών ρύπων στο περιβάλλον. Οι κυριότεροι οργανικοί ρύποι στο νερό περιλαμβάνουν φαρμακευτικές ενώσεις, προϊόντα προσωπικής φροντίδας, ενδοκρινικούς διαταράκτες, φυτοφάρμακα, οργανικές βαφές, απορρυπαντικά και κοινά βιομηχανικά οργανικά απόβλητα όπως φαινολικές, αλογονομένες και αρωματικές ενώσεις. Η ανεξέλεγκτη απόρριψη τέτοιων οργανικών ουσιών στο περιβάλλον, ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (όπως, ng L^{-1} ή $\mu\text{g L}^{-1}$, γνωστοί ως μικρορύποι), συμβάλλουν στη συσσώρευση ορισμένων από αυτές στο υδάτινο περιβάλλον, με δυνητικά επιβλαβείς επιπτώσεις, αμφότερες στα υδρόβια οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία^{[80], [81]}.

Οι περισσότερες συμβατικές αστικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (UWWTP) δεν έχουν σχεδιαστεί για την εξάλειψη των οργανικών μικρορύπων, αρκετοί από τους οποίους να αποτελούν πιθανές τοξικές ενώσεις, ενώ η αποτελεσματικότητά των UWWTP, ως προς την εξάλειψη τέτοιου τύπου ενώσεων, δεν είναι ακόμη σαφώς κατανοητή. Αποτέλεσμα της παγκόσμιας ευρείας χρήσης τους και της μερικής ή πλήρους αντίστασης των περισσότερων οργανικών μικρορύπων, στην εξάλειψη τους από τις UWWTP, οδηγεί συχνά στον εντοπισμό τους σε απόβλητα, επιφανειακά νερά ακόμα και σε νερό βρύσης. Βέβαια, η έλλειψη γνώσεων σχετικά με τις μεσοπρόθεσμες ή/και μακροπρόθεσμες επιπτώσεις των μικρορύπων στα οικοσυστήματα και την ανθρώπινη υγεία απαιτεί προληπτική συμπεριφορά, λόγω χρόνιας και μακροχρόνιας έκθεσης. Οι συνεχείς αλλά μη ανιχνεύσιμες επιδράσεις αυτών των μικρορύπων μπορεί να αποτελεί σημάδια σταδιακής συσσώρευσης τους, οδηγώντας σε μη αναστρέψιμες αλλαγές τόσο στην άγρια φύση όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, αρκετές μελέτες έχουν αναφέρει ότι διαφορετικές

ενώσεις μπορεί να έχουν συνεργιστικές αλληλεπιδράσεις που οδηγούν σε απρόσμενες δυσμενείς επιπτώσεις στον άνθρωπο και σε άλλους οργανισμούς. Τα υδρόβια είδη διατρέχουν τον μεγαλύτερο κίνδυνο έκθεσης σε μεμονωμένους ή σε συνδυασμούς αυτών των ενώσεων. Ωστόσο, οι άνθρωποι εξαρτώνται κυρίως, από την τύχη και τη συμπεριφορά των μικρορύπων στα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα που χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία των μονάδων επεξεργασίας πόσιμου νερού. Κατά συνέπεια, είναι επείγουσα η ανάγκη για καινοτομία και ανάπτυξη νέων προηγμένων τεχνολογιών για την αντιμετώπιση της ρύπανσης των υδάτων, μέσω των μονάδων επεξεργασίας υδάτων^{[80], [82]}.

1.4.2. Στρατηγικές διαχείρισης μικρορύπων και μελλοντικά σχέδια

Οι κυριότερες εφαρμοζόμενες στρατηγικές για την αποκατάσταση των οργανικών ρύπων στο νερό είναι η οξείδωση, η προσρόφηση και η αποδόμηση (*Εικόνα 12*)^[83].



Εικόνα 12. Εφαρμοζόμενες στρατηγικές για την αποκατάσταση των οργανικών ρύπων στο νερό^[83].

Η χημική οξείδωση είναι μια αποτελεσματική διαδικασία για την αντιμετώπιση των οργανικών ρύπων στο νερό, ιδιαίτερα σε εγκαταστάσεις διαχείρισης υδάτων. Τα πιο κοινά οξειδωτικά περιλαμβάνουν O₃ (όζον), Cl₂, ClO₂ και H₂O₂ ενώ ακόμα και ο αέρας ή το οξυγόνο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οξειδωτικό για την επεξεργασία των υδάτων. Οι προηγμένες διεργασίες οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes - AOPs) είναι σε θέση να οξειδώσουν αποτελεσματικά τους περισσότερους οργανικούς ρύπους, μέσω ριζών υδροξυλίου, σε ανόργανο άνθρακα (CO₂). Όσον αφορά τον τύπο ενέργειας που εφαρμόζεται για την παραγωγή ριζών, οι AOPs μπορούν να ταξινομηθούν σε: χημικές (π.χ. διεργασία Fenton ή μέσω O₃), φωτοχημικές και φωτοκαταλυτικές (π.χ. ακτινοβολίας UV με οξειδωτικό ή ακτινοβολίας UV με φωτοκαταλύτη), μηχανικές (π.χ. με χρήση υπερήχων) και ηλεκτρικές (π.χ. μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης). Συνηθέστερη και εφαρμόσιμη παραμένει η διαδικασία Fenton, η οποία χρησιμοποιεί ιόντα σιδήρου (Fe²⁺) και

H₂O₂ για τη δημιουργία ριζών υδροξυλίου (OH·) με σκοπό την αποδόμηση των οργανικών ρύπων μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, αφυδρογόνωσης και ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης. Άλλες παραλλαγές των AOPs, όπως οι ηλεκτροχημικές προηγμένες διεργασίες οξείδωσης που περιλαμβάνουν την ανοδική οξείδωση και την electro-Fenton, έχουν επίσης διερευνηθεί εκτενώς σε εργαστηριακή κλίμακα για χρόνια πάνω στην εξάλειψη αντιφλεγμονωδών και αναλγητικών φαρμακευτικών ενώσεων σε υδατικά συστήματα μέσω ριζών υδροξυλίου. Βέβαια, υπάρχουν κάποια μειονεκτήματα που συνοδεύουν την εφαρμογή των AOPs, ώστε να δυσχεραίνουν πολλές φορές την συνολική τους χρησιμότητα και να δημιουργούν την ανάγκη εκσυγχρονισμού τους. Ελλιπή προϊόντα αποδόμησης με αποτέλεσμα να δημιουργούν περισσότερο τοξικά παραπροϊόντα, διεργασίες που απαιτούν ισχυρά όξινες συνθήκες, υψηλές συγκεντρώσεις αντιδραστηρίων ώστε να απαιτείται δευτερογενής επεξεργασία των αποβλήτων, υψηλές ενεργειακές ανάγκες λειτουργίας και μεγάλοι χρόνοι αντίδρασης είναι κάποια από τα μειονεκτήματα των AOPs^{[84], [85]}.

Η προσρόφηση έχει αναδειχθεί ως η πιο αποτελεσματική και σημαντική μέθοδος για την απομάκρυνση των ρύπων από το νερό, χωρίς πιθανή δευτερογενή ρύπανση με σχετικά μικρό κόστος. Επομένως ως γρήγορη, αποτελεσματική και οικονομική φυσικοχημική μέθοδος, η τεχνολογία της προσρόφησης χρησιμοποιείται εκτενώς στην επεξεργασία λυμάτων εδώ και χρόνια. Η απόδοση της προσρόφησης εξαρτάται, σε μεγάλο βαθμό, από τον τύπο του προσροφητικού υλικού, της προσροφούμενης ένωσης αλλά και των συνθηκών λειτουργίας. Ο μηχανισμός προσρόφησης των οργανικών ρύπων οφείλεται κυρίως σε αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής, π-π, υδρόφοβης, οξέος-βάσης φύσεως αλλά και σε δεσμών υδρογόνου και αλληλεπιδράσεων van der Waals. Διάφορα προσροφητικά υλικά όπως ενεργός άνθρακας (AC), ζεόλιθοι, νανοϋλικά άνθρακα (π.χ. γραφένιο (G), οξείδιο του γραφενίου (GO) και νανοσωλήνες άνθρακα (CNT)) έχουν χρησιμοποιηθεί στην προσρόφηση διάφορων οργανικών ρύπων στο νερό. Ωστόσο, η μειωμένη απόδοση των εφαρμοζόμενων προσροφητικών υλικών στην απομάκρυνση ρύπων κατά τη διαχείριση μεγάλης κλίμακας αποβλήτων, όπως υψηλής συγκέντρωσης φαρμακευτικών ενώσεων σε τόνους λυμάτων, απαιτεί πολύ

πιο αποτελεσματική τεχνολογία με αποδεκτό κόστος, για τις υπάρχουσες συμβατικές εγκαταστάσεις των UWWTP^{[86], [87]}.

Εκτός από την αποδόμηση των οργανικών ρύπων μέσω διεργασιών όπως η Fenton, υπάρχουν κι άλλες στρατηγικές για την αντιμετώπιση των οργανικών ρύπων στο νερό όπως η φωτοκαταλυτική αποδόμηση. Για παράδειγμα, διάφορα νανοϋλικά από TiO_2 , ZnO ή νανοςύνθετα υλικά TiO_2 -γραφενίου έχουν μελετηθεί αρκετά ως προς την φωτοκαταλυτική τους αποδόμηση οργανικών ρύπων σε μικρότερου μοριακού βάρους μόρια όπου παρουσιάζουν μικρότερη ή μηδενική τοξικότητα. Η ανάπτυξη και εφαρμογή νανοϋλικών έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον σε όλο τον κόσμο για δεκαετίες. Η νανοτεχνολογία και τα νανοϋλικά παρέχουν μεγάλες δυνατότητες στην επεξεργασία του νερού καθώς, σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνολογίες όπως η προσρόφηση με AC, προσφέρουν πολύ καλύτερη και αποτελεσματικότερη αποκατάσταση των ρύπων σε νερό λόγω της μεγάλης τους ειδικής επιφάνειας και της υψηλής τους δραστηριότητας. Οι προσροφητικές ικανότητες των νανοϋλικών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το πορώδες της δομής και των επιφανειακών ιδιοτήτων τους, με αποτέλεσμα η προηγμένη ανάπτυξη της μεγάλης ποικιλίας διαφόρων νανοϋλικών να παρέχει μια εναλλακτική μεθοδολογία που μπορεί να συμβάλει στην επίλυση του παγκόσμιου προβλήματος ρύπανσης των υδάτων. Διάφορες σημαντικές καινοτομίες που έχουν επιτευχθεί μέσω των νανοϋλικών και της νανοτεχνολογίας έχουν καταφέρει να αυξήσουν την ικανότητα φιλτραρίσματος και αφαλάτωσης του θαλασσινού νερού, να μειώνουν τις συγκεντρώσεις τοξικών ενώσεων στο νερό και να βελτιώσουν, εν τέλη, την ποιότητα του νερού. Ως εκ τούτου, από την ανακάλυψη τους μέχρι σήμερα, τα νανοϋλικά έχουν διερευνηθεί εκτενώς και εφαρμοστεί στην επεξεργασία του νερού^{[88], [89]}.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, αξιοσημείωτη παραμένει στην κατηγορία των νανοϋλικών η χρήση του σιδήρου (ZVI), όπου η εφαρμογή του για την αποκατάσταση του νερού έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή από τα τέλη της δεκαετίας του 1990. Ως νέο πολλά υποσχόμενα οικονομικό υλικό με υψηλή δραστηριότητα έναντι των οργανικών ρύπων, τα νανοϋλικά ZVI παρουσιάζουν τόσο προσροφητικές ικανότητες όσο και δυνατότητες αποδόμησης των ρύπων. Επιπλέον,

έχει διερευνηθεί και επιτευχθεί η συνδυαστική χρήση των νανοϋλικών ZVI με άλλα μέταλλα οδηγώντας στην δημιουργία διμεταλλικών νανοϋλικών, τα οποία παρουσιάζουν υψηλότερη δραστικότητα λόγω καταλυτική δράση. Μέχρι σήμερα, τέτοια υλικά δεν έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές πάνω στην επεξεργασία λυμάτων, αλλά η ζήτηση για την επίτευξη επεξεργασμένων λυμάτων υψηλότερης ποιότητας, έχει οδηγήσει σε εντατική εξέταση ορισμένων αναδυόμενων τεχνολογιών, όπως των ZVI. Συνεπώς, σύμφωνα με μια πιλοτική δοκιμή επεξεργασίας μεγάλης κλίμακας βιομηχανικών λυμάτων με τη χρήση σιδήρου ως ξέσματα (shavings) παρουσία χαλκού 0,1% w/w, και σε συνδυασμό με βιολογική επεξεργασία των λυμάτων παρουσίασε αρκετά υποσχόμενα αποτελέσματα. Η συνδυασμένη εφαρμογή των ZVI με βιοκατεργασία απέδωσε υψηλότερα επίπεδα απομάκρυνσης οργανικών και όχι μόνο ρύπων, σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους βιοκατεργασίας απουσίας ZVI. Αυτή η συνδυαστική χρήση μπορεί να ανοίξει ένα νέο κεφάλαιο στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων και να εισάγει την χρήση νανοϋλικών σιδήρου σε συνδυασμό με άλλα οικονομικά σε μεγάλης κλίμακας μέταλλα, όπως ο χαλκός, για την επίτευξη ακόμα πιο αποδοτικών διεργασιών απομάκρυνσης οργανικών ρύπων^{[65], [90]}.

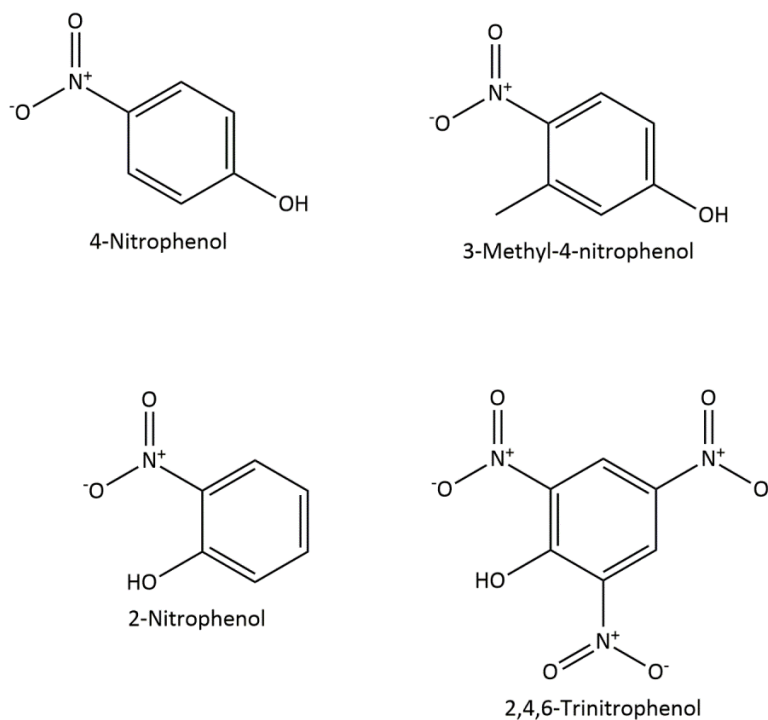
1.4.3. Κατηγορίες ενώσεων οργανικών ρυπαντών

Ο αριθμός των οργανικών ενώσεων που καταλήγουν στο περιβάλλον και παρουσιάζουν οικοτοξικότητα ολοένα και μεγαλώνει. Υπάρχουν, ωστόσο, κάποιοι τύποι οργανικών ενώσεων οι οποίοι θεωρούνται πιο επικίνδυνοι από άλλους, τόσο για το περιβάλλον όσο και την ανθρώπινη υγεία. Στην ενότητα αυτή, θα αναλύσουμε τέσσερις κατηγορίες οργανικών ρύπων οι οποίες απαντώνται αρκετά συχνά σε αστικά και βιομηχανικά λύματα, όπου τα τελευταία χρόνια παρακολουθούνται, όλο και περισσότερο, για την συχνότητα των ανεπιθύμητων παρενεργειών τους.

❖ Νιτροφαινόλες

Οι νιτροφαινόλες περιλαμβάνουν μια κατηγορία οργανικών ενώσεων που αποτελούνται από βενζοϊκούς δακτυλίους, νιτρο- ομάδες και υδροξυ- ομάδες στο μόριο τους (*Εικόνα 13*). Ανήκουν στις πιο διαδεδομένες βιομηχανικές οργανικές

ενώσεις καθώς χρησιμοποιούνται ευρέως στην σύνθεση πολλών άλλων ενώσεων όπως χρωστικών, πλαστικοποιητών, φυτοφαρμάκων, ζιζανιοκτόνων, χρωμάτων, φαρμακευτικών, εκρηκτικών και συντηρητικών ξύλου ή δέρματος. Οι νιτροφαινόλες και τα παράγωγά τους παρουσιάζουν συνήθως υψηλή τοξικότητα, καρκινογένεση και βιοσυσσώρευση.

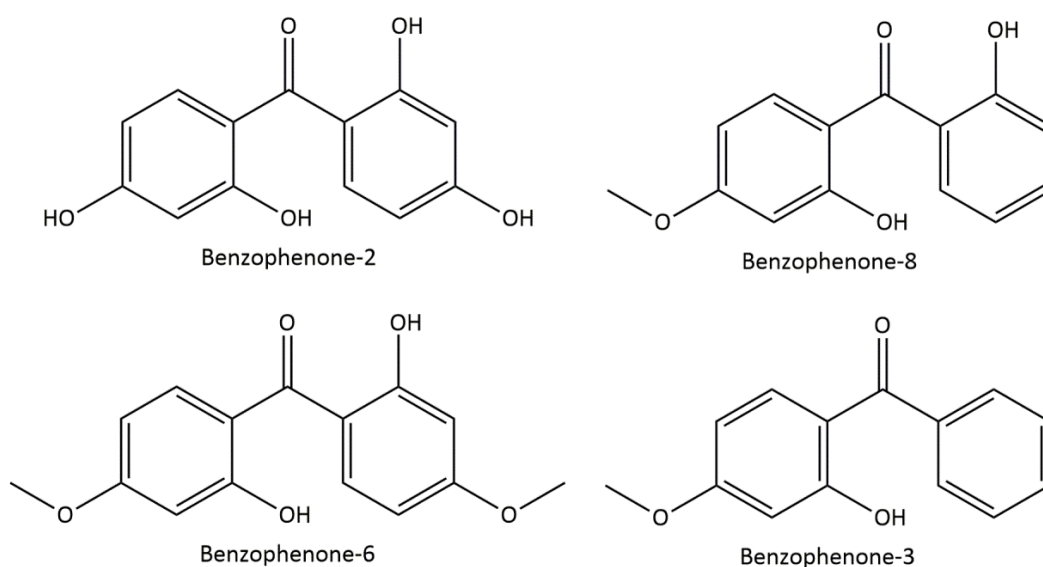


Εικόνα 13. Χαρακτηριστικές ενώσεις της κατηγορίας των νιτροφαινολών, οι οποίες εμφανίζουν υψηλή τοξικότητα.

Επίσης, ορισμένες νιτροφαινόλες έχουν καταχωρηθεί ως ρύποι προτεραιότητας από υπηρεσίες προστασίας περιβάλλοντος, όπως η USEPA (ΗΠΑ), όπου θεσπίζει τον περιορισμό τους σε συγκεντρώσεις στα φυσικά ύδατα κάτω από 10 ng L⁻¹. Εάν τα λύματα που περιέχουν νιτροφαινόλες απελευθερωθούν απευθείας στο υδρόβιο περιβάλλον, θα αποτελέσουν απειλή για το εκάστοτε οικοσύστημα και την ανθρώπινη υγεία. Έχει αναφερθεί ότι η έκθεση τους μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα, στο σύστημα κυκλοφορίας του αίματος και στα πρωτογενή όργανα (όπως πνεύμονες, νεφρούς, μάτια κλπ). Επιπρόσθετες, μελέτες πάνω στην τοξικότητα των νιτροφαινολών, συγκεκριμένα της 4-νιτροφαινόλης, σε οργανισμούς μοντέλα για τοξικολογικές μελέτες όπως το zebrafish (*Danio rerio*), απέδειξε ότι μπορούσε να εμπλακεί σε μεταβολικά μονοπάτια που οδηγούσαν σε

ηπατοτοξικότητα σε ενήλικα ψάρια zebrafish ($LC_{50} \approx 10-14 \text{ mg L}^{-1}$). Παρατεταμένη έκθεση ακόμα και σε μικρότερες συγκεντρώσεις ($<5 \text{ mg L}^{-1}$) παρουσίασε διάφορες εκφυλιστικές παθήσεις του ήπατος σε ένα μέρος του πληθυσμού των ψαριών. Τέλος, για την απομάκρυνση τους από τα ύδατα έχουν αναπτυχθεί διάφορα υλικά που βασίζονται στην προσρόφηση τους, όπως φυσικοί ζεόλιθοι (κλινοπτιλόλιθων) ενώ, η χρήση μεθόδων που βασίζονται στην αποδόμηση τους, όπως οι AOPs ή κάποιων νανοϋλικών (π.χ. TiO_2 , ZnO και ZVI), μπορούν να οδηγήσουν σε πλήρη ανοργανοποίηση τους^{[91]–[95]}.

❖ Βενζοφαινόνες



Εικόνα 14. Χαρακτηριστικές ενώσεις της κατηγορίας των βενζοφαινονών, με περιορισμένη διαλυτότητα στο νερό και υψηλή τοξικότητα.

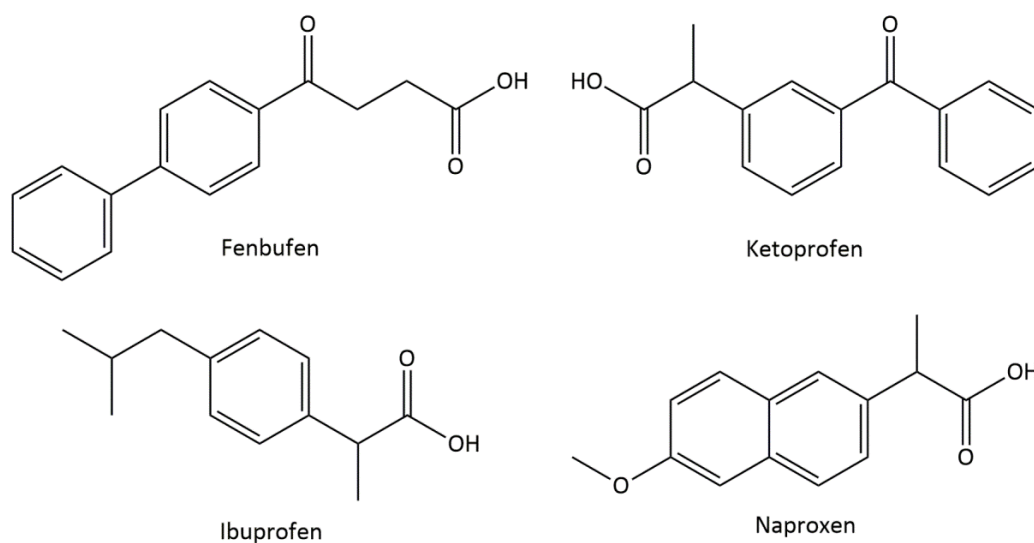
Οι βενζοφαινόνες είναι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως UV φίλτρα, λόγω της ικανότητάς τους να απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία τύπου UV-A και UV-B. Ως αρωματικές κετόνες, είναι επίπεδα μόρια με ικανότητες φωτοαπορρόφησης και σταθεροποίησης τους μέσω συντονισμού, γεγονός το οποίο εξηγεί την ικανότητά τους να προστατεύουν το ανθρώπινο δέρμα από την επιβλαβή υπεριώδη ακτινοβολία. Επομένως, η χρήση τους συναντάται κυρίως σε αντιηλιακά αλλά και σε διάφορα προϊόντα προσωπικής φροντίδας ή καλλυντικών όπως ενυδατικές κρέμες, σπρέι και βαφές μαλλιών, αρώματα, σαμπουάν, μπάρες απορρυπαντικών και βερνίκια νυχιών. Επίσης, κάποιες βενζοφαινόνες συναντώνται

στη βιομηχανία ως ενώσεις που ενσωματώνονται στην σύνθεση διαφόρων υλικά. Λόγω της ευρείας προώθησης και χρήσης των προϊόντων που περιλαμβάνουν βενζοφαινόνες, έχει οδηγήσει σε αύξηση της παρουσίας τους σε επιφανειακά νερά, λύματα, πόσιμο νερό, έδαφος, λάσπη και ψάρια ενώ η μέση συγκέντρωση τους στα λύματα μπορεί να υπερβαίνει τα 200 ng L⁻¹. Όσον αφορά την επικινδυνότητα τους, οι βενζοφαινόνες λόγω της σταθερότητάς τους και της λιποφιλικότητάς τους, μπορεί να βιοσυσσωρεύονται στο περιβάλλον και να προκαλούν μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στα οικοσυστήματα και στην ανθρώπινη υγεία. Αναφορές δείχνουν ότι η έκθεση σε αυξημένα επίπεδα μπορεί να προκαλεί ορισμένες οιστρογόνο-εξαρτώμενες ασθένειες ως πιθανοί ενδοκρινικοί διαταράκτες, εμφανίζοντας ορμονική δραστηριότητα που είναι σε θέση να επηρεάσει την σηματοδότηση που σχετίζεται με οιστρογόνα, ανδρογόνα και το θυρεοειδή. Επίσης, παρουσιάζουν φαινόμενα γονοτοξικότητα και αναπαραγωγικής τοξικότητας, ενώ in vitro μελέτες σε καρκινικά κύτταρα μαστού αποκάλυψαν ότι αυξάνεται η πιθανότητα ανάπτυξης καρκίνου του μαστού ή διεγείρεται η εξέλιξη προ υπάρχοντος όγκου. Λόγω της υψηλής τους συγκέντρωσης αλλά και της σταθερότητας τους, οι συμβατικοί μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία λυμάτων δεν επαρκούν ώστε να εξασφαλίσουν την απομάκρυνση τους. Η χρήση νέων εναλλακτικών λύσεων, όπως η photo-Fenton, μπορεί να οδηγήσει σε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης, μέσω οξειδωσης, ενώ αυξάνει την πιθανότητα να σημειωθούν σημαντικά ποσοστά ανοργανοποίησης και αύξησης της βιοαποικοδομησιμότητας αρκετών βενζοφαινονών^{[96]–[99]}.

❖ Όξινα φαρμακευτικά

Μεγάλες ποσότητες διαφορετικών φαρμακευτικών προϊόντων χρησιμοποιούνται παγκοσμίως. Συγκεκριμένα τα όξινα φαρμακευτικά προϊόντα (*Εικόνα 15*) είναι ενώσεις με την ίδια καρβοξυλική ομάδα και με παρόμοιες τιμές pKa (μεταξύ 3,6 και 4,9) όπου περιλαμβάνουν κυρίως αναλγητικά, αντιφλεγμονώδη φάρμακα και ρυθμιστές λιπιδίων. Τα φαρμακευτικά προϊόντα απεκκρίνονται κυρίως στα ούρα και στα κόπρανα ως μεταβολίτες, ενώ ένα μεγάλο μέρος της δόσης που χρησιμοποιείται αποβάλλεται από το ανθρώπινο σώμα, καθώς δεν μεταβολίζεται πλήρως. Επομένως, ένα μεγάλο ποσοστό φαρμακευτικών ενώσεων προέρχεται από

οικιακή χρήση, τα οποία καταλήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, όπου περνούν διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας.

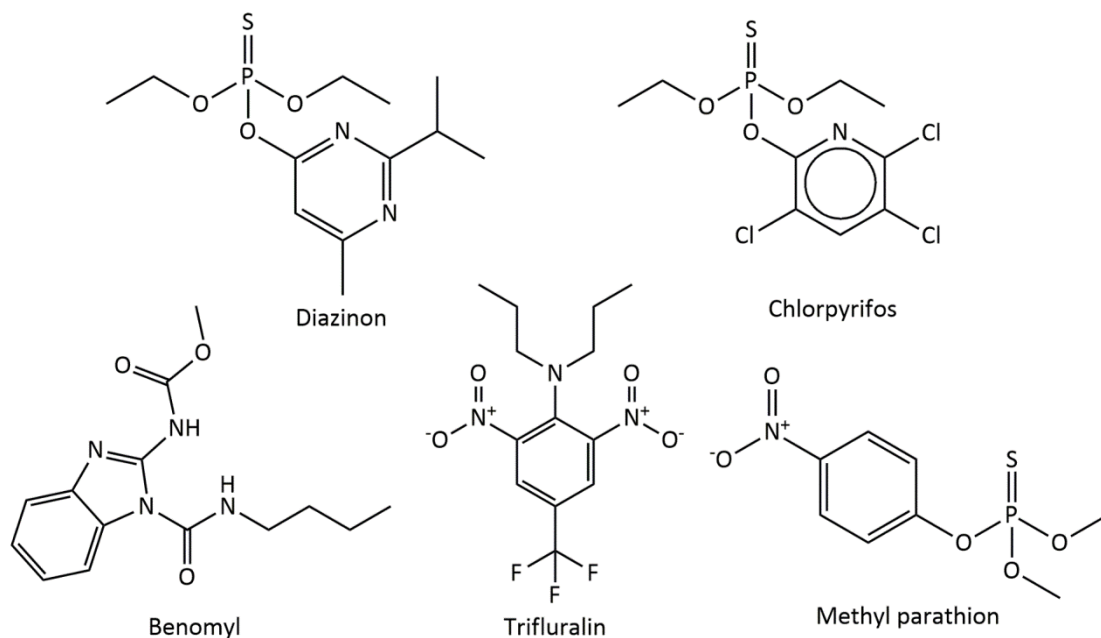


Εικόνα 15. Χαρακτηριστικές ενώσεις της κατηγορίας των όξινων φαρμακευτικών.

Η απομάκρυνση τους στις μονάδες επεξεργασίας, ωστόσο, έχει αποδειχθεί ατελής με αποτέλεσμα οι φαρμακευτικές ενώσεις να μολύνουν τα επιφανειακά ύδατα σε όλο τον κόσμο. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν στην απομάκρυνση τους τα όξινα φαρμακευτικά καθώς σε ουδέτερο pH, είναι ως επί το πλείστον ιοντικά με αποτέλεσμα να περιορίζεται η απομάκρυνση τους με φαινόμενα ρόφησης στη λυματολάσπη, κατά τη διαδικασία επεξεργασίας λυμάτων. Σύμφωνα με τα αναφερόμενα ποσοστά απομάκρυνσης τους στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, κυμαίνονται από 3% έως 90% ανάλογα με την δομή τους ενώ, σε αρκετές χώρες, τα επίπεδά τους σε λύματα και επιφανειακά ύδατα ανιχνεύονται σε $\mu\text{g L}^{-1}$. Μόλις οι φαρμακευτικές ενώσεις εισέλθουν στο περιβάλλον, έχουν τη δυνατότητα βιοσυσσώρευσης που προκαλεί χρόνιες επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους ζωντανούς οργανισμούς. Κάποια όξινα φαρμακευτικά έχουν βρεθεί να έχουν τοξικές επιδράσεις σε διάφορα είδη βακτηρίων και φυκιών, σε υψηλές συγκεντρώσεις. Τέλος, όσον αφορά την απομάκρυνση των όξινων φαρμακευτικών, λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της καρβοξυλομάδας, η απομάκρυνση τους μέσω ρόφησης δεν είναι σημαντική. Λόγω της επιμονής που παρουσιάζουν οι φαρμακευτικές ενώσεις στα υδρόβια οικοσυστήματα, εφαρμόζονται πιο δραστικοί μέθοδοι απομάκρυνσης τους, όπως διάφορες παραλλαγές των AOPs αλλά

συνδυασμοί τους με άλλα φωτοκαταλυτικά υλικά, όπως το TiO_2 , ή φυσικά προσροφητικά υλικά, που οδηγούν σε αποτελεσματικότερη απομάκρυνση και σε μείωση των τοξικών παραπροϊόντων της αποδόμησης^{[100]–[102]}.

❖ Φυτοφάρμακα



Εικόνα 16. Χαρακτηριστικές ενώσεις οργανοφωσφορικών, νιτροαρωματικών και βενζιμιδαζολικών φυτοφαρμάκων.

Τα φυτοφάρμακα είναι τοξικές χημικές ενώσεις, μείγμα ενώσεων ή βιολογικών παραγόντων που απελευθερώνονται σκόπιμα στο περιβάλλον με σκοπό να αποτρέψουν, εμποδίσουν, περιορίσουν και να σκοτώσουν ή εξολοθρεύσουν πληθυσμούς εντόμων, ζιζανίων, τρωκτικών, μυκήτων ή άλλων επιβλαβών παρασίτων. Η χρήση τους δεν περιορίζεται μόνο στα γεωργικά χωράφια, αλλά χρησιμοποιούνται και σε οικιακή χρήση για την εξάλειψη ή τον περιορισμό διαφόρων επικίνδυνων για τον άνθρωπο εντόμων ή τρωκτικών (κατσαρίδες, κουνούπια, αρουραίους, τσιμπούρια κ.α.). Τα φυτοφάρμακα κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τον στόχο τους ως ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα κ.λπ., ενώ η χημική ταξινόμηση των οργανικών φυτοφαρμάκων μπορεί να περιλαμβάνει ενώσεις όπως οργανοχλωριούχες, καρβαμιδικές, οργανοφωσφορικές, νιτροαρωματικές, βενζιμιδαζολικές κ.α. Αν και τα φυτοφάρμακα υπόσχονται την αποτελεσματική μείωση των ανεπιθύμητων εντόμων ή παρασίτων, δυστυχώς, οι κίνδυνοι που σχετίζονται με τη χρήση τους έχουν ξεπεράσει τα ευεργετικά τους αποτελέσματα. Η

μεγάλη ποικιλία, η εγγενής τοξικότητα και η στοχευμένη δράση τους, οδηγεί σε βλαβερές επιδράσεις στους ευαίσθητους οργανισμούς που δεν είναι στόχοι, όπως είναι ο άνθρωπος και τα άγρια ζώα. Τα φυτοφάρμακα απειλούν την ανθρώπινη υγεία, όχι μόνο σε υψηλές δόσεις, που προκαλούν οξείες δηλητηριάσεις, αλλά και σε χαμηλές δόσεις ή σε μείγματα αυτών. Μακροχρόνια έκθεση οδηγεί σε μια σειρά επιπτώσεων στην υγεία, συμπεριλαμβανομένου του καρκίνου, των νευροεκφυλιστικών ασθενειών, αναπαραγωγική και αναπτυξιακή τοξικότητα αλλά και αρνητικών παρενεργειών του αναπνευστικού. Επιπλέον, με την πάροδο του χρόνου και την αλόγιστη χρήση τους, ορισμένα παράσιτα αναπτύσσουν γενετική αντοχή στα φυτοφάρμακα με αποτέλεσμα να μειώνεται η αποτελεσματικότητά τους και να αυξάνονται τα ανεπιθύμητα αποτελέσματά τους. Η ύπαρξη των φυτοφαρμάκων στα ακατέργαστα λύματα μπορεί να κυμαίνεται σε συγκεντρώσεις από ng L^{-1} έως mg L^{-1} , ενώ μετά από συμβατική δευτερογενή (και ακόμα τριτογενή) επεξεργασία λυμάτων μπορούν και παραμένουν στα ύδατα. Για την απομάκρυνση τους από τα υδάτινα συστήματα τεχνικές που περιλαμβάνουν κυρίως προσρόφησης, φωτοκατάλυσης, διαχωρισμό μέσω μεμβρανών ή βιοαποικοδόμησης έχουν εφαρμοστεί. Επιπλέον, έχουν αναπτυχθεί καινοτόμοι μέθοδοι επεξεργασίας νερού για την ανάπτυξη αποτελεσματικότερων συστημάτων. Μέσω της νανοτεχνολογίας αρκετά υλικά έχουν αναπτυχθεί για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με δυνατότητες προσρόφησης (νανο-ροφητικά με βάση τον άνθρακα, το γραφένιο ή οξειδία μετάλλων), διήθηση (μεμβράνες νανοδιήθησης) και αποικοδόμηση (νάνο ZVI, οξειδωτική φωτοκατάλυση νάνο ημιαγωγών)^{[103]-[106]}.

1.5. Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής

Κύριος σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μελέτη της απομάκρυνσης επιλεγμένων οργανικών ενώσεων-ρύπων από υδατικά δείγματα με τη χρήση του διμεταλλικού νανοϋλικού Fe-Cu. Η μελέτη απομάκρυνσης των ενώσεων πραγματοποιείται σε μείγμα αυτών, ώστε να προσομοιάζονται καλύτερα σε συνθήκες ταυτόχρονης ύπαρξής τους σε υδάτινους αποδέκτες ή απόβλητα και να ληφθεί μια πιο αντιπροσωπευτική εικόνα των δυνατοτήτων του υλικού. Το επιλεγμένο μείγμα αποτελείται από συνολικά οκτώ ενώσεις που ανήκουν σε τέσσερις κατηγορίες οργανικών ρύπων, δηλ. νιτροφαινόλες, βενζοφαινόλες, όξινα φαρμακευτικά και φυτοφάρμακα, που συναντώνται συχνά σε υδάτινα συστήματα, με επιβεβαιωμένα δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Αναλυτικότερα, η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή έχει ως στόχους:

- ✚ Τη βελτιστοποίηση της συνθετικής πορείας του διμεταλλικού νανοϋλικού Fe-Cu με βάση την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των συγκεκριμένων ενώσεων από υδατικά δείγματα.
- ✚ Τη διερεύνηση των πειραματικών εκείνων παραμέτρων που δύνανται να επηρεάσουν την απόδοση λειτουργίας του συστήματος.
- ✚ Τη διερεύνηση του μηχανισμού απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικά δείγματα.
- ✚ Την δυνατότητα απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από δείγμα αποβλήτων, υπό συνθήκες ανάδευσης και υπό ροή σε στήλη σταθερή κλίσης.
- ✚ Την εκτίμηση της τοξικότητας υδατικού διαλύματος των επιλεγμένων ρύπων μετά από επεξεργασία του με το διμεταλλικό νανοϋλικό σε οργανισμό μοντέλο για τοξικολογικές μελέτες (*Danio rerio*).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Αντιδραστήρια - διαλύτες - υλικά

Όλα τα αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τουλάχιστον αναλυτικής καθαρότητας. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε δις-απεσταγμένο ύδωρ (double-distilled water, DDW). Παρακάτω αναφέρονται τα αντιδραστήρια, οι διαλύτες (ονοματολογία, χημικός τύπος και προμηθεύτρια εταιρεία) καθώς και κάποια άλλα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

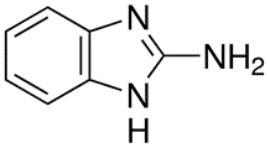
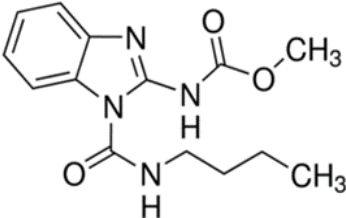
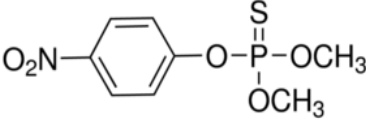
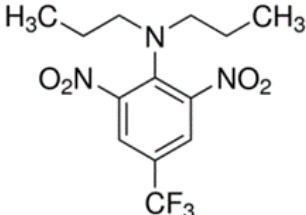
- Ένυδρος εναμμώνιος θειικός σίδηρος, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany)
- Ένυδρος θειικός χαλκός, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Germany)
- Χλωριούχο νάτριο, NaCl (Merck, Germany)
- Θειικό νάτριο, Na_2SO_4 (Sigma–Aldrich, Germany)
- Βοροϋδρίδιο του νατρίου, NaBH_4 (Merck, Germany)
- Τριχλωριούχος σίδηρος, FeCl_3 (Merck, Germany)
- Απόλυτη αιθανόλη, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Scharlau, Spain)
- Ισοπροπανόλη, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (Scharlau, Spain)
- Ακετόνη, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Merck, Germany)
- Μεθανόλη, CH_3OH (Merck, Germany)
- Ακετονιτρίλιο (HPLC-grade), $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ (Fisher Scientific, UK)
- Αμμωνία (25%, v/v), NH_3 (Sigma–Aldrich, Germany)
- Υδροχλωρικό οξύ (37%, w/w), HCl (Sigma–Aldrich, Germany)
- Υδροξείδιο του νατρίου ($\geq 99\%$, w/w), NaOH (Merck, Germany)
- Φορμικό οξύ (>97%), HCOOH (Alfa Aesar, Germany)
- Ήλιο καθαρότητας 99,999% για την απαέρωση της κινητής φάσης στην Υγροχρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)
- Μικρο-φίλτρα από μεμβράνη φθοριούχου πολυβινυλιδενίου (PVDF), διαμέτρου πόρων 0,45 μm (Whatman), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την διήθηση των δειγμάτων πριν την εισαγωγή τους στο σύστημα HPLC
- Μικροσύριγγα όγκου 50 μL για την έγχυση των δειγμάτων στο σύστημα HPLC (Sigma–Aldrich, Germany)

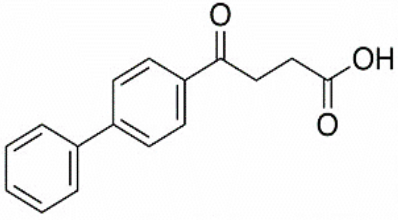
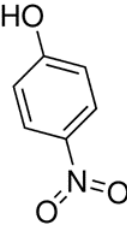
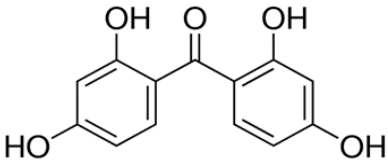
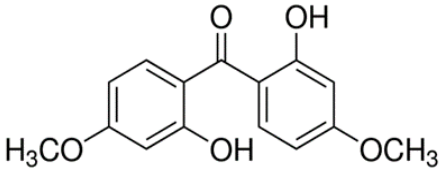
- ο Παραφίλμ 5 cm x 75 m (πλάτος x μήκος) (American National)

2.2. Υπό μελέτη χημικές ενώσεις

Οι οκτώ ενώσεις-ρύποι που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα απομάκρυνσης από το μελετώμενο υλικό Fe-Cu, ήταν αντιπροσωπευτικές των τεσσάρων κατηγοριών ρύπων. Τα πρότυπα των ενώσεων ήταν αναλυτικής καθαρότητας και αγοράστηκαν από Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Στον [Πίνακα 2](#), παρουσιάζονται αναλυτικά οι ενώσεις και κάποια χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 2. Ονοματολογία, συντομεύσεις, δομή, pK_a και συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού ($\log K_{ow}$) των επιλεγμένων ενώσεων-ρύπων.

Ενώσεις	Δομή	pK_a	$\log K_{ow}$
2-Aminobenzimidazole (2-AB)		12,6	1,1
Benomyl (BEN)		4,7	1,5
Methyl parathion (ME-PAR)		7,0	3,0
Trifluralin (TRIF)		-	5,4

Fenbufen (FEN)		4,5	3,6
4-Nitrophenol (4NP)		7,1	1,9
Benzophenone-2 (BP2)		7,0	3,2
Benzophenone-6 (BP6)		6,8	4,1

2.3. Διαλύματα

- Πρότυπα διαλύματα των ενώσεων, συγκέντρωσης 1 mg/mL:

Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με ζύγιση 10 mg κάθε ουσίας (Πίνακα 2) και διαλυτοποίησή τους σε ακετονιτρίλιο, μέχρι όγκου 10 mL, εντός ογκομετρικής φιάλης. Ακολούθως, η ογκομετρική φιάλη τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 5 λεπτά και σε συσκευή περιδίνησης για πλήρη διαλυτοποίηση της ουσίας. Το διάλυμα κάθε πρότυπης ένωσης μεταφέρθηκε σε υάλινο δοχείο με βιδωτό πώμα και αποθηκεύτηκε μακριά από άμεσο φως και σε θερμοκρασία 4°C, για ένα μήνα.

- Διάλυμα εργασίας των ενώσεων:

Το διάλυμα παρασκευάστηκε με την προσθήκη σε υάλινο δοχείο με βιδωτό πώμα, συγκεκριμένου όγκου από κάθε πρότυπο διάλυμα των ενώσεων και αραιώθηκε σε

τελικό όγκο 5 mL, με αναλογία ακετονιτριλίου:DDW 60:40 v/v. Πριν από τη χρήση τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων και σε συσκευή περιδίνησης για την πλήρη ομογενοποίησή του και στη συνέχεια, 100 μL του διαλύματος εργασίας προστέθηκαν σε 10 mL DDW για να προκύψει η επιθυμητή συγκέντρωση για κάθε ένωση στην περιοχή από 0,5 έως 4 mg L⁻¹. Τέλος, το διάλυμα εργασίας παρασκευάζονταν κάθε εβδομάδα και αποθηκευόταν μακριά από το άμεσο φως και σε θερμοκρασία 4°C.

2.4. Όργανα και συσκευές

Ακολουθεί μία πλήρης αναφορά του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

- Μαγνητικός αναδευτήρας AGE (Velp Scientifica)
- Πεχάμετρο PHM83 Autocal (Radiometer, Copenhagen, Denmark)
- Περισταλτική αντλία Miniplus 3 (Gilson, Middleton, Wisconsin)
- Αντλία κενού (Buchi B-169, Switzerland)
- Αναλυτικός ζυγός (Shimadzu, Tokyo, Japan)
- Συσκευή διπλής απόσταξης ύδατος (Aquatron, A4D, BIBBY Scientific Ltd., UK)
- Συσκευή διήθησης (Millipore Corporation Billerica, USA)
- Λουτρό Υπερήχων Elmasonic S40 (Elma, Germany)
- Συσκευή περιδίνησης, Vortex TK3S (Technokartell, Italy)
- Φυγόκεντρος Hettich Universal 1200
- Γεννήτρια αζώτου (N₂) Micro nitrogen generator (Claind S.r.l., Lenno, Italy)
- Περιθλασίμετρο ακτινών X (XRD) D8 advance της Bruker AXS (Madison, USA) με ακτινοβολία CuK_α (λ = 1,5406 Å)
- Φασματομέτρο φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS): Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε ημισφαιρικός αναλυτής ηλεκτρονίων SPECS Phoibos 100-1D-DLD, με μη-μονοχρωματική πηγή ακτινών-X διπλής ανόδου (Mg, Al). Η μέτρηση του δείγματος πραγματοποιήθηκε μέσα σε κατάλληλο σύστημα υπερυψηλού κενού (~5×10⁻¹⁰ mbar) και σε θερμοκρασία δωματίου. Ως ακτινοβολία διέγερσης χρησιμοποιήθηκε η μη μονοχρωματική ακτινοβολία MgK_α με

ενέργεια φωτονίου 1253,6 eV. Ο αναλυτής ηλεκτρονίων λειτουργούσε σε σταθερή ενέργεια διέλευσης ίση με 10 eV, που δίνει για την κορυφή του Ag3d5/2 πλάτος στο μισό του μεγίστου ύψους ίσο με fwhm = 0,85 eV. Το πειραματικό σφάλμα στην θέση της κορυφής XPS που προέρχεται από εσωτερικά ατομικά ενεργειακά επίπεδα, όταν έχουμε καλό λόγο σήματος/θόρυβο, είναι $\pm 0,05$ eV. Η περιοχή ανάλυσης του δείγματος πραγματοποιήθηκε σε σημείο διαμέτρου 3 mm. Τα δείγματα ήταν σε μορφή σκόνης και συμπιέστηκαν σχηματίζοντας ένα λεπτό φύλλο υλικού. Η συλλογή και ανάλυση φασμάτων έγινε με τη χρήση λογισμικό SpecsLab Prodigy (Specs GmbH, Berlin) και οι ατομικές αναλογίες υπολογίστηκαν με τη βοήθεια βιβλιοθήκης SPECS Prodigy. Για την βαθμονόμηση του άξονα των ενεργειών σύνδεσης χρησιμοποιήθηκε σαν κορυφή αναφοράς η κορυφή του C1s στα 285,0 eV.

- Nano Zetasizer (Nano ZS, Malvern, Herrenberg) με τεχνολογία δυναμικής σκέδασης φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS) για τον προσδιορισμό της υδροδυναμικής διαμέτρου και τη μέτρηση του ζ-δυναμικού.
- Φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS) GBC AAS 932 PLUS (GBC Scientific, Victoria, Australia) με τη χρήση λυχνία κοίλης καθόδου για τον προσδιορισμό σιδήρου και χαλκού στα 372,0 nm και 324,7 nm αντίστοιχα.
- Φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-2100 (Kyoto, Japan) με κυψελίδα από χαλαζία και με οπτική διαδρομή 10 mm.
- Επωαστήρας CR 3200 (WTW, Germany) και φορητό φωτόμετρο pHotoFlex® Turb (WTW, Germany) για την επώαση και τον προσδιορισμό του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD).
- Σύστημα Υγροχρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) για το διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση των ενώσεων, της εταιρείας Shimadzu (Shimadzu, Kyoto, Japan), αποτελούμενο από:
 - i. Σύστημα απαέρωσης με παροχή ηλίου (καθαρότητας 99,999%)
 - ii. Αντλία LC20AD με ενσωματωμένο μίκτη διαλυτών
 - iii. Βρόγχος χειροκίνητης εισαγωγής του δείγματος με όγκο 20 μ L

- iv. Χρωματογραφική στήλη Hypersil BDS C18 (200 mm × 4,0 mm, MZ-Analysentechnik, GmbH, Germany) με μέγεθος σωματιδίων του υλικού πλήρωσεως στα 5 μm
- v. Σύστημα θερμοστάτησης CTO 10AS, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία της στήλης στο 30°C
- vi. Ανιχνευτής συστοιχίας διόδων (diode array detector, DAD) SPD-M20A DAD, ρυθμισμένος σε εύρος μήκους κύματος από 200 έως 360 nm
- vii. Ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου με τη χρήση του λογισμικού LC-solution έκδοση 1.21, πραγματοποιήθηκε η συλλογή κι επεξεργασία των δεδομένων.

Η κινητή φάση αποτελούνταν από νερό (A) και ακετονιτρίλιο (B), των οποίων το pH είχε ρυθμιστεί στην τιμή 2,5 με τη προσθήκη 0,1 % φορμικού οξέος. Ο ρυθμός ροής της κινητής φάσης ρυθμίστηκε στο 1,0 mL min⁻¹. Για τον καλύτερο διαχωρισμό των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε ένα βαθμιδωτό πρόγραμμα έκλουσης. Το χρωματογραφικό πρόγραμμα, συνολικού χρόνου 57 λεπτών, είχε ως εξής:

- 5 - 28% B σε 26 λεπτά,
- 28 - 50% B σε 2 λεπτά,
- 50 - 54% B σε 12 λεπτά,
- 54 - 80% B σε 10 λεπτά και
- 80 - 95% B σε 7 λεπτά.

2.5. Σύνθεση μαγνητικών νανοϋλικών σιδήρου-χαλκού (Fe-Cu)

Η σύνθεση του διμεταλλικού νανοϋλικού Fe-Cu βασίστηκε σε μια υδροχημική μέθοδο συν-καταβύθισης των δύο μετάλλων με τη χρήση βοροϋδριδίου του νατρίου ως αναγωγικού, σύμφωνα με προηγούμενη μελέτη^[107]. Πιο αναλυτικά, 340 mg ένυδρου θεικού εναμμώνιου σιδήρου και 300 mg ένυδρου θεικού χαλκού, σε στοιχειομετρικές ποσότητες (Fe:Cu = 1:1), προστέθηκαν σε ποτήρι ζέσης των 250 mL που περιείχε 100 mL ψυχρού DDW (~5°C). Το ποτήρι ζέσης βυθίστηκε σε παγόλουτρο και το μείγμα των αλάτων διαλυτοποιήθηκε πλήρως, με έντονη

ανάδευση, ενώ πραγματοποιήθηκε απαέρωση με διαβίβαση αέριου αζώτου εντός του διαλύματος, για 10 λεπτά. Σ' ένα δεύτερο ποτήρι ζέσης προστέθηκαν 170 mg βοροϋδριδίου του νατρίου σε 100 mL ψυχρού απαερωμένου DDW και το διάλυμα ομογενοποιήθηκε υπό έντονη ανάδευση. Στη συνέχεια, το διάλυμα του βοροϋδριδίου του νατρίου βυθίστηκε σε παγόλουτρο και προστέθηκε στάγδην (με ταχύτητα περίπου 3 mL min^{-1}), στο υπό ανάδευση διαυγές διάλυμα των αλάτων. Μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης, το μείγμα αναδεύτηκε για επιπλέον 5 λεπτά. Καθ' όλη τη διάρκεια της σύνθεσης, το διάλυμα βρισκόταν υπό έντονη ανάδευση και απαέρωση με άζωτο. Το μαγνητικό στερεό συλλέχθηκε χρησιμοποιώντας ένα μαγνήτη νεοδυμίου και το υπερκείμενο απορρίφθηκε. Έπειτα, το στερεό εκπλύθηκε τρεις φορές με 50 mL απαερωμένου DDW και δύο φορές με 40 mL αιθανόλης. Τέλος, το στερεό ξηράθηκε και αποθηκεύτηκε σε ξηραντήρα κενού για να αποφευχθεί η οξείδωση του.

Η σύνθεση μονομεταλλικών υλικών σιδήρου και χαλκού πραγματοποιήθηκε με τον ίδιο τρόπο, με την προσθήκη μόνο του αντίστοιχου άλατος σε κάθε περίπτωση. Τα μη-μαγνητικά νανοϋλικά χαλκού διαχωρίστηκαν με φυγοκέντρηση για 5 λεπτά στα 7000 rpm. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα υλικά που προέκυψαν είχαν μαύρο χρώμα και αποθηκεύτηκαν στον ξηραντήρα κενού.

2.6. Πορεία απομάκρυνσης των ενώσεων με διμεταλλικό Fe-Cu

Για τα πειράματα απομάκρυνσης των ενώσεων-ρύπων, σε ποτήρι ζέσης των 25 mL προστέθηκαν 10 mL πρότυπου διαλύματος των ενώσεων και το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στο 5,0. Προστέθηκαν 0,5 g Na_2SO_4 και το διάλυμα αναδεύτηκε έντονα έως ότου να διαλυθεί πλήρως το άλας. Η διαδικασία της απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 20 λεπτά, μετά την προσθήκη 5 mg υλικού Fe-Cu με έντονη ανάδευση (900 rpm) για ομογενή διασπορά του υλικού. Το διμεταλλικό υλικό διαχωρίστηκε χρησιμοποιώντας μαγνήτη νεοδυμίου στον πυθμένα του ποτηριού. Τέλος, ένα μέρος από το υπερκείμενο διάλυμα εγχύθηκε σε σύστημα HPLC και η απόδοση απομάκρυνσης των ενώσεων υπολογίστηκε σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\text{Απόδοση απομάκρυνσης (\%)} = \frac{(E_i - E_f)}{E_i} \times 100$$

όπου το E_i είναι το εμβαδόν της κάθε ένωσης στο διάλυμα πριν από την προσθήκη των νανοϋλικών και το E_f είναι το εμβαδόν της κάθε ένωσης στο διάλυμα μετά την προσθήκη των νανοϋλικών Fe-Cu.

2.7. Χαρακτηρισμός των νανοϋλικών

Πληροφορίες για την ποιοτική σύσταση και δομή του συντιθέμενου νανοϋλικού Fe-Cu, πριν και μετά τη χρήση τους, λήφθηκαν με τη χρήση περίθλασης ακτίνων-Χ. Το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος του νανοϋλικού υπολογίστηκε με τη χρήση της εξίσωσης του Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Όπου:

- D είναι το μέσο μέγεθος των σωματιδίων (nm),
- λ είναι το μήκος κύματος (CuK α) (nm),
- β είναι το πλάτος της κορυφής στο μισό της ύψος (rad),
- θ είναι η γωνία περίθλασης (rad) και
- K είναι σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα του κρυστάλλου με συνηθέστερη τιμή να είναι 0,94, για σφαιρικούς κρυστάλλους με κυβική συμμετρία.

Στη συνέχεια, λήφθηκαν φάσματα XPS προκειμένου να ληφθούν επιπλέον δεδομένα της σύστασης στην επιφάνεια του νανοϋλικού, με μέσο βάθος ανάλυσης ~10 nm, ως προς το σίδηρο, το χαλκό, το οξυγόνο και τον άνθρακα.

Τέλος, υπολογίστηκε η μέση υδροδυναμική διάμετρος (Z-average) και ο δείκτης πολυδιασποράς (Pdi) των νανοϋλικών χρησιμοποιώντας αναλυτή μεγέθους (Nano Zetasizer), στον οποίο η μέτρηση του υδροδυναμικού μεγέθους έγινε με τη χρήση κατάλληλων κυψελίδων της Malvern, στους 25°C. Η συγκεκριμένη διάταξη χρησιμοποιεί την τεχνική της Δυναμικής Σκέδασης του Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS), η οποία προσφέρει τη δυνατότητα μέτρησης του μεγέθους

σωματιδίων, σε διασπορά, γρήγορα και απαιτώντας ελάχιστη προετοιμασία δείγματος. Η αρχή λειτουργίας της συγκεκριμένης μεθόδου στηρίζεται στο ότι, τα σωματίδια (μακρομόρια ή νανοσωματίδια) βρίσκονται σε διαρκή τυχαία κίνηση μέσα στο μέσο διασποράς (κίνηση Brown). Μέσω της τεχνικής αυτής, είναι δυνατός ο υπολογισμός του υδροδυναμικού μεγέθους των νανοϋλικών σε αραιά μέσα διασποράς (διαλύματα). Βέβαια, όταν ένα σωματίδιο βρίσκεται σε εναιώρημα, ως επί το πλείστον, δημιουργείται μία ηλεκτρική διπλοστιβάδα στη διεπιφάνεια του νανοϋλικού, σύμφωνα με το μοντέλο Gouy-Charman-Stern^[108]. Το πάχος του στρώματος εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υγρού, το επιφανειακό φορτίο του υλικού κ.α. Δεδομένου ότι αυτό το στρώμα επηρεάζει την κίνηση του σωματιδίου, η μετρούμενη (με τεχνική DLS) υδροδυναμική διάμετρος προκύπτει να είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη διάμετρο του υλικού μετρούμενη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM). Στο ίδιο όργανο ήταν εφικτή η μέτρηση του ζ-δυναμικού του νανοϋλικού, όπου πραγματοποιήθηκαν διπλές μετρήσεις, με 12 κύκλους μέτρησης δυναμικού ανά μέτρηση, στους 25°C και σε pH= 6,0.

2.8. Προσδιορισμός σημείου μηδενικού φορτίου (zero point of charge, ZCP)

Σε επτά δοκιμαστικούς σωλήνες, προστέθηκαν 10 mL απαερωμένων υδατικών διαλυμάτων 0,01 mol L⁻¹ NaCl. Η τιμές pH (pH_i) των επτά διαλυμάτων ρυθμίστηκαν σε εύρος τιμών από 3,0 ως 9,0, χρησιμοποιώντας υδατικά διαλύματα HCl και NaOH. Στα παραπάνω διαλύματα προστέθηκαν μαγνητάκια ανάδευσης και 10 mg από το διμεταλλικό υλικό Fe-Cu. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες καλύφθηκαν με παραφίλμ και με έντονη ανάδευση δημιουργήθηκε διασπορά του νανοϋλικού, για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, μετρήθηκαν οι τελικές τιμές pH (pH_f) του κάθε διαλύματος. Η τιμή ZCP υπολογίστηκε από το διάγραμμα των τιμών ΔpH (pH_f - pH_i) έναντι των αρχικών τιμών pH (pH_i), για κάθε διάλυμα. Το σημείο στο διάγραμμα, όπου το ΔpH είναι μηδέν, υποδηλώνει την τιμή του ZCP^[108].

2.9. Έλεγχος απόπλυσης ιόντων Fe και Cu από το διμεταλλικό υλικό

Εναιωρήματα των νανοϋλικών Fe-Cu αναδεύτηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία απομάκρυνσης των ενώσεων-ρύπων (Ενότητα 2.6), παρουσία και απουσία των επιλεγμένων ενώσεων. Έπειτα από φυγοκέντρηση, το υπερκείμενο διάλυμα κάθε δείγματος μετρήθηκε με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης, ώστε να υπολογιστεί η συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων Fe και Cu. Η συγκέντρωση των ιόντων βρέθηκε με χρήση πρότυπης καμπύλης, που κατασκευάστηκε ύστερα από μετρήσεις πρότυπων διαλυμάτων των ιόντων Fe και Cu σε διάφορες συγκεντρώσεις^[108].

2.10. Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD)

Το COD εκφράζει την ποσότητα οξυγόνου που προέρχεται από την αντίδραση του διχρωμικού καλίου με τις ενώσεις που μπορούν να οξειδωθούν και περιέχονται σε 1 λίτρο νερού. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg/L COD ή mg/L O₂, όπου 1 mol K₂Cr₂O₇ είναι ισοδύναμο με 1,5 mol O₂. Η μέθοδος προσδιορισμού βασίζεται στην οξείδωση του υδατικού δείγματος σε θερμό διάλυμα θειικού οξέος με διχρωμικό κάλιο, παρουσία θειικού αργύρου, ως καταλύτη. Η συγκέντρωση των κίτρινων διχρωμικών ιόντων που δεν έχουν καταναλωθεί, μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, προσδιορίζεται φωτομετρικά. Για τον προσδιορισμό του COD χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά διαθέσιμα προπαρασκευασμένα διαλύματα των αντιδραστηρίων (COD Cell test C3/25) και η πορεία πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την πιστοποιημένη μέθοδο προσδιορισμού (DIN ISO 15705) για εύρος COD 10-150 mg/L. Η πορεία προσδιορισμού του COD ήταν η εξής:

Δοκιμαστικοί σωλήνες που περιείχαν τα προπαρασκευασμένα διαλύματα των αντιδραστηρίων, ανακινήθηκαν έντονα ώστε να προκύψει εναιώρημα και προστέθηκε 3 mL από το κάθε, υπό ανάλυση, δείγμα. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες σφραγίστηκαν με βιδωτό πώμα, και μετά από έντονη ανακίνηση τοποθετήθηκαν σε προ-θερμασμένο επωαστήριο στους 148°C για 2 ώρες. Στη συνέχεια, αφαιρέθηκαν

από τον επωαστήρα, αφέθηκαν σε ηρεμία για 10 λεπτά, ομογενοποιήθηκαν με έντονη ανακίνηση και ψύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, οι δοκιμαστικοί σωλήνες φωτομετρήθηκαν σε κατάλληλο φωτόμετρο της εταιρίας WTW, επιλέγοντας την προ-εγκατεστημένη μέθοδο (COD Program no. 81). Η μέτρηση του εκάστοτε τυφλού χρησιμοποιήθηκε για τον μηδενισμό του φωτόμετρου πριν από την μέτρηση του αντίστοιχου δείγματος.

2.11. Πορεία έκλουσης

Για τον έλεγχο έκλουσης των ρύπων, μετά τη διαδικασία απομάκρυνσης του μείγματος των ενώσεων, το νανοϋλικό διαχωρίστηκε χρησιμοποιώντας μαγνήτη νεοδυμίου στον πυθμένα του ποτηριού και το υπερκείμενο διάλυμα απορρίφθηκε. Έπειτα, το υλικό Fe-Cu εκπλύθηκε με 20 mL DDW και ξηράθηκε σε ρεύμα αζώτου. Για την έκλουση χρησιμοποιήθηκαν 500 μL ακετόνης με 5% v/v φορμικό οξύ και συσκευή υπερήχων για 30 δευτερόλεπτα. Το προηγούμενο στάδιο επαναλήφθηκε δύο φορές. Το μείγμα έκλουσης που συλλέχθηκε είχε τελικό όγκο 1 mL και μέρος του εγχύθηκε σε σύστημα HPLC για να υπολογιστεί η απόδοση έκλουσης.

2.12. Προετοιμασία δείγματος αποβλήτων

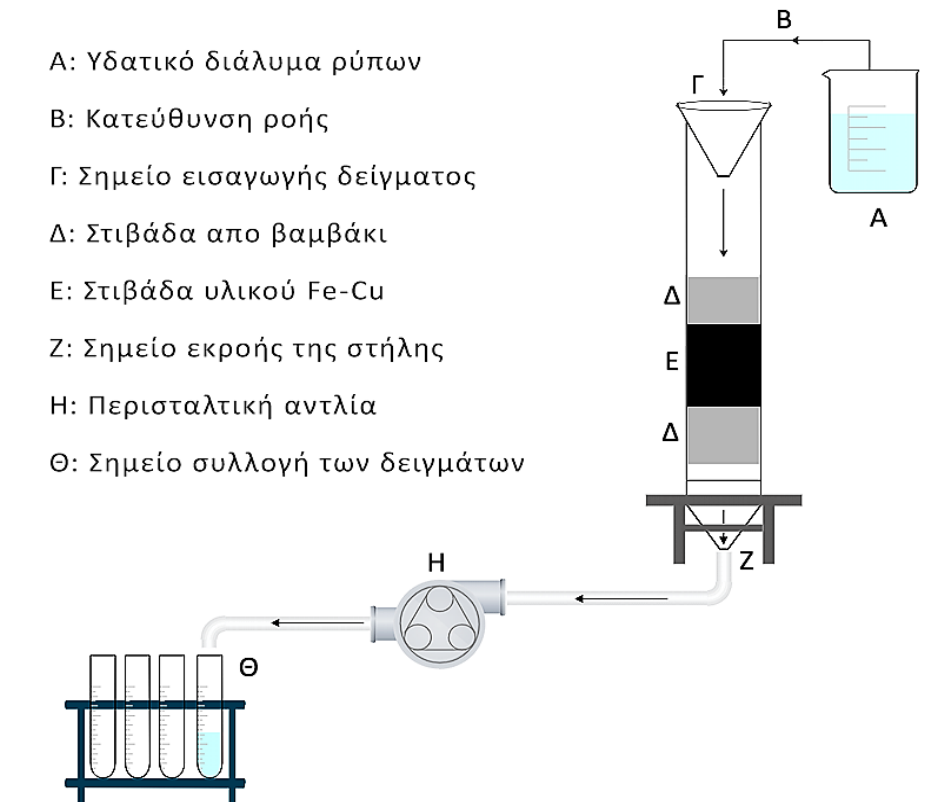
Υδατικό δείγμα συλλέχθηκε από την εκροή του βιολογικού καθαρισμού των Ιωαννίνων. Το δείγμα διηθήθηκε μέσω φίλτρου μεμβράνης (Whatman ME 25/21 ST) για την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων και αποθηκεύτηκε σε φιάλη με βιδωτό πώμα, στους 4°C. Πριν από τη χρήση, το δείγμα εμπλουτίστηκε με τους προς απομάκρυνση ρύπους (2 mg L^{-1} των 2AM, 4 mg L^{-1} BEN, 1 mg L^{-1} 4NP, 1 mg L^{-1} BP2, 0,5 mg L^{-1} FEN, 1,5 mg L^{-1} ME-PAR, 1 mg L^{-1} BP6, 1,5 mg L^{-1} TRIF), με προσθήκη 100 μL από το πρότυπο διάλυμα εργασίας. Η πορεία απομάκρυνσης των ενώσεων από το δείγμα αποβλήτων ήταν ίδια με την προτεινόμενη πορεία ([Ενότητα 2.6](#)), η οποία πραγματοποιήθηκε σε βελτιστοποιημένες και μη βελτιστοποιημένες συνθήκες απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων. Τέλος, η απομάκρυνση των

ενώσεων από το δείγμα αποβλήτων πραγματοποιήθηκε, επίσης, μέσω μιας στήλης σταθερής κλίνης πληρωμένης με το διμεταλλικό υλικό Fe-Cu ([Ενότητα 2.13](#)).

2.13. Προετοιμασία και πειράματα απομάκρυνσης σε στήλη σταθερής κλίνης

Τα πειράματα απομάκρυνσης σε στήλη σταθερής κλίνης πραγματοποιήθηκαν σε ειδικά διαμορφωμένη γυάλινη πιπέτα Pasteur με εσωτερική διάμετρο 6 mm. Η πιπέτα πληρώθηκε με 50 mg διμεταλλικού Fe-Cu και βαμβάκι πάνω και κάτω από το υλικό. Το βαμβάκι προστέθηκε ως μέσο στήριξης του υλικού και να αποτρέψει τη δημιουργία κενού χώρου στο κάτω μέρος της στήλης. Το μήκος της κλίνης του υλικού Fe-Cu εντός της κλίνης, ήταν 5 mm. Πριν από την εισαγωγή του δείγματος, η πληρωμένη στήλη εκπλύθηκε με DDW, όγκου τουλάχιστον δύο φορές τον όγκο του δείγματος. Η εισαγωγή του δείγματος πραγματοποιήθηκε από το πάνω μέρος της στήλης και με τη βοήθεια μιας περισταλτικής αντλίας διατηρήθηκε σταθερή η ροή του διαλύματος μέσω της κλίνης. Η σύνδεση με την περισταλτική αντλία έγινε στην εκροή της στήλης, μέσω στενής απόληξης που διέθετε. Χρησιμοποιήθηκε το μικρότερο δυνατό μήκος πλαστικής σωλήνωσης ως μέσο σύνδεσης, της στήλης με την αντλία και της αντλίας με το σημείο συλλογής του εξερχόμενου δείγματος. Η ταχύτητα ροής ρυθμίστηκε στα $0,75 \text{ mL min}^{-1}$ και τα δείγματα που εξέρχονταν από την περισταλτική αντλία συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες σε όγκους των 10 mL, από διάλυμα αρχικού όγκου 50 mL. Πριν την εισαγωγή του δείγματος στη στήλη, μέρος του εγχύθηκε σε σύστημα HPLC, ώστε στη συνέχεια να υπολογιστεί η απόδοση της απομάκρυνσης των ρύπων σύμφωνα με τον τύπο της [Ενότητας 2.6](#). Στην [Εικόνα 17](#), παρουσιάζεται αναλυτικά η πειραματική διάταξη της στήλης σταθερής κλίνης.

- A: Υδατικό διάλυμα ρύπων
- B: Κατεύθυνση ροής
- Γ: Σημείο εισαγωγής δείγματος
- Δ: Στιβάδα απο βαμβάκι
- Ε: Στιβάδα υλικού Fe-Cu
- Z: Σημείο εκροής της στήλης
- H: Περισταλτική αντλία
- Θ: Σημείο συλλογή των δειγμάτων



Εικόνα 17. Σχηματική απεικόνιση πειραματική διάταξη της στήλης σταθερής κλίνης υπό ροή.

2.14. Πειράματα τοξικότητας

❖ Διατήρηση και ανάπτυξη ενήλικων ψαριών zebrafish

Ενήλικα ψάρια zebrafish στελέχους άγριου τύπου (wild-type strain, AB), αναπτύχθηκαν και διατηρήθηκαν σε αυτοματοποιημένο σύστημα εκτροφής αποτελούμενο από κλειστό σύστημα ανανέωσης νερού (ZebTEC, Tecniplast). Η μονάδα ανάπτυξης λειτουργεί μέσω συστήματος αντίστροφης ώσμωσης στους $28 \pm 1^\circ\text{C}$, pH 6,5-7,5, αγωγιμότητα $500 \pm 50 \mu\text{S cm}^{-1}$ και με φωτοπερίοδο 10 ώρες σκοτάδι: 14 ώρες φως. Τα ψάρια τρέφονταν δύο φορές ημερησίως με εμπορική ξηρή τροφή^[109].

❖ Αναπαραγωγή, συλλογή και αποχορίωση των αυγών

Σεξουαλικά ώριμα ψάρια (ηλικίας τουλάχιστον τριών μηνών) χρησιμοποιήθηκαν για την αναπαραγωγή σε αναλογία αρσενικά προς θηλυκά 2:1. Τα ψάρια

τοποθετήθηκαν σε κατάλληλο σύστημα αναπαραγωγής (ISPAWN-S χωρητικότητας 20 L) το οποίο αποτελείται από πλαστικό διαχωριστικό και βρύση συλλογής των αυγών στο κάτω μέρος. Τα γονιμοποιημένα έμβρυα που συλλέχθηκαν, εκπλύθηκαν με απαραίτητο μέσο καλλιέργειας E3 (5,00 mmol L⁻¹ NaCl, 0,33 mmol L⁻¹ CaCl₂, 0,33 mmol L⁻¹ MgSO₄·7H₂O, και 0,17 mmol L⁻¹ KCl) και τοποθετήθηκαν σε τρυβλία Petri στους 28±1°C με E3. Η αποχορίωση των εμβρύων είναι μία μηχανική μέθοδος που πραγματοποιείται με την βοήθεια στερεοσκοπίου (Olympus BX43 stereoscope), χειρουργικής λαβίδας και χειρουργικής βελόνας. Η διαδικασία αποχορίωσης πραγματοποιείται τουλάχιστον 24 ώρες μετά τη γονιμοποίηση των εμβρύων και αποσκοπεί στην άμεση απελευθέρωση των λαρβών zebrafish^[110].

❖ Έκθεση των ψαριών zebrafish

Για τα πειράματα έκθεσης, χρησιμοποιήθηκαν τρία υδατικά διαλύματα που αποτελούνταν από διάλυμα των ενώσεων, διάλυμα μετά την απομάκρυνση των ενζώσεων και διάλυμα-μάρτυρας. Κάθε διάλυμα έκθεσης προστέθηκε σε 12 well-plates από 1,5 mL ανά πηγάδι (well). Μετά την αποχορίωση των εμβρύων, ακολούθησε η τοποθέτηση μίας λάρβας (τυχαία) σε κάθε well-plate.

Ειδικότερα, παρασκευάστηκαν 40 mL υδατικού μείγματος των ενώσεων-ρύπων, συνολικής συγκέντρωσης 6 mg L⁻¹ (1 mg L⁻¹ από 2AM, 2 mg L⁻¹ BEN, 0,5 mg L⁻¹ 4NP, 0,5 mg L⁻¹ BP2, 0,25 mg L⁻¹ FEN, 0,75 mg L⁻¹ ME-PAR, 0,25 mg L⁻¹ BP6 και 0,75 mg L⁻¹ TRIF). Από το διάλυμα αυτό, λήφθηκαν 20 mL και χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο υδατικό διάλυμα έκθεσης των ενώσεων. Τα υπόλοιπα 20 mL υποβλήθηκαν σε διαδικασία απομάκρυνσης των ενώσεων με τη χρήση στήλης σταθερής κλίνης ([Ενότητα 2.13](#)). Το διάλυμα που συλλέχθηκε από την εκροή της στήλης αποτέλεσε το υδατικό διάλυμα έκθεσης μετά την απομάκρυνση των ενώσεων-ρύπων. Τέλος, 20 mL DDW με ακετονιτρίλιο 0,5% v/v, χρησιμοποιήθηκε ως διάλυμα-μάρτυρας (Control). Στη συνέχεια, τα well-plates τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο με θερμοκρασία στους 28±1°C και η έκθεση των λαρβών στα διαλύματα έκθεσης διήρκησε 96 ώρες. Κατά τη διάρκεια των 96 ωρών ήταν εφικτή η παρατήρηση της ανάπτυξης, των μορφολογικών ανωμαλιών (περικαρδικό οίδημα, λεκιθικό οίδημα, λόρδωση σπονδυλικής στήλης και παραμόρφωση της ουράς) με τη χρήση

στερεοσκοπίου καθώς και της θνησιμότητας των λαρβών (απουσία καρδιακού παλμού). Με τη χρήση ψηφιακής κάμερας που διέθετε το στερεοσκόπιο, λήφθηκαν εικόνες υψηλής ανάλυσης στις 48 και στις 96 ώρες έκθεσης, οι οποίες συλλέχθηκαν και επεξεργάστηκαν με κατάλληλο λογισμικό (Image Pro Plus 7, Media Cybernetics).

❖ *Κώδικας ηθικής και δεοντολογίας*

Όλες οι πειραματικές διαδικασίες που διεξήχθησαν στα ψάρια zebrafish (*Danio rerio*), πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τους εθνικούς κανονισμούς και εγκρίθηκαν από την Επιτροπή Ερευνών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τα πειράματα και η έρευνα έγινε σύμφωνα με την Οδηγία 86/609/ΕΟΚ και την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2010/63/ΕΕ. Σύμφωνα με τις οδηγίες αυτές, τα έμβρυα επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται σε πειράματα μέχρι τη στιγμή της ελεύθερης διαβίωσης (περίπου 5-7 dpf).

2.15. Στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων

Για την αξιολόγηση των ποσοστών απομάκρυνσης ως προς τη στατιστική τους σημαντικότητα εφαρμόστηκε δοκιμασία *t*-Student. Τα πειράματα εκτελέστηκαν εις τριπλούν ($n=3$) και ως στατιστικά σημαντικές θεωρήθηκαν οι διαφορές των αποτελεσμάτων για $p<0,05$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

3.1. Βελτιστοποίηση της σύνθεσης

Προκειμένου να προκύψουν οι κατάλληλες συνθήκες σύνθεσης του νανοϋλικού Fe-Cu (*Παράγραφο 2.5*), προηγήθηκε βελτιστοποίηση της πορείας σύνθεσης. Με βάση τη βιβλιογραφία, οι αρχικές συνθήκες σύνθεσης περιλάμβαναν την προσθήκη 68 mg ένυδρου εναμμώνιου θειικού σιδήρου και 60 mg ένυδρου θειικού χαλκού (σε στοιχειομετρικές ποσότητες Fe:Cu=1:1), σε 20 mL ψυχρού DDW (~5°C), όπου η αναγωγή τους πραγματοποιήθηκε με στάγδην προσθήκη υδατικού διαλύματος βοροϋδριδίου του νατρίου (34 mg σε 20 mL). Μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης του αναγωγικού αντιδραστηρίου το μείγμα αφέθηκε υπό ανάδευση και απαέρωση για 30 λεπτά ενώ όλες οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμειναν ίδιες, όπως στην *Παράγραφο 2.5*. Ως παράγοντας αξιολόγησης των συντιθέμενων υλικών για την αποτελεσματικότητα της σύνθεσης ήταν η ικανότητα τους να απομακρύνουν (% ολική απομάκρυνση) το μείγμα των ενώσεων-ρύπων, που παρουσιάζονται στον *Πίνακα 2*, από υδατικά διαλύματα συνολικής συγκέντρωσης 12 mg L⁻¹ (2 mg L⁻¹ 2AM, 4 mg L⁻¹ BEN, 1 mg L⁻¹ 4NP και BP2, 0.5 mg L⁻¹ BP6 και FEN, 1.5 mg L⁻¹ of ME-PAR και TRIF) και όγκου 10 mL. Τα πειράματα απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση 5 mg νανοϋλικού Fe-Cu, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με μαγνητική ανάδευση στα 900 rpm, για 30 λεπτά. Ο έλεγχος της απομάκρυνσης των ρύπων για κάθε σύνθεση, πραγματοποιήθηκε σε τιμές pH 4,0 και 7,0, ώστε να γίνει ένας προκαταρκτικός έλεγχος αν το αποτελέσματα της απομάκρυνσης επηρεάζεται σημαντικά σε μικρό εύρος τιμών pH. Διαφορετικές τιμές pH, μπορούν να δημιουργούν ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις άπωσης μεταξύ ιοντικής ή μοριακής κατάστασης των ενώσεων και του επιφανειακού φορτίου του νανοϋλικού^[110]. Επίσης, όπως αναφέρεται και στην εισαγωγή, το νανοϋλικό Fe-Cu παρουσιάζει βέλτιστη απόδοση απομάκρυνσης σε ουδέτερα και ελαφρώς όξινες τιμές pH, ενώ σε χαμηλές τιμές pH προκύπτει και μερική διαλυτοποίησή του. Τέλος, οι παράμετροι σύνθεσης του υλικού που εξετάστηκαν ήταν: τα άλατα των μετάλλων σιδήρου και χαλκού καθώς και οι συνδυασμοί τους, η μοριακή αναλογία των δύο μετάλλων, η ποσότητα του αναγωγικού αντιδραστηρίου και ο τρόπος προσθήκης του κατά τη

σύνθεση, η θερμοκρασία της σύνθεσης, ο χρόνος παραμονής μετά την προσθήκη του αναγωγικού, η αναπαραγωγικότητα και η κλιμάκωση της σύνθεσης.

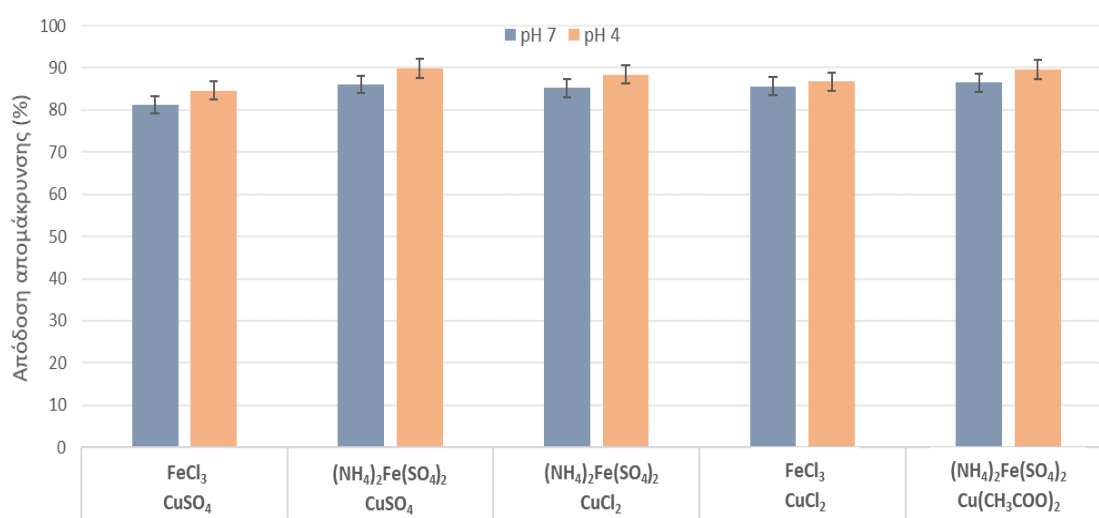
3.1.1. Άλατα των μετάλλων σιδήρου και χαλκού

Τα διάφορα άλατα σιδήρου και χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον [Πίνακα 3](#). Τα άλατα αυτά παρουσιάζουν διαφορές ως προς τα αντισταθμιστικά ιόντα τους, τα οποία έχουν διαφορετικό μέγεθος και φορτίο. Όπως προτείνεται από αναφορές στην σύνθεση νανοϋλικών μεταλλικού χαλκού^{[111], [112]}, τα διαφορετικά αντισταθμιστικά ιόντα μπορούν να επηρεάσουν το μέγεθος και τη μορφολογία των συντιθέμενων νανοϋλικών, μέσω της προκύπτουσας ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Άλατα μετάλλων προερχόμενα από ισχυρά οξέα (π.χ. CuSO_4 , FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ κ.α.) προκαλούν μεγαλύτερη αύξηση της ιοντικής ισχύος σε σχέση με ιόντα προερχόμενα από ασθενή οξέα (π.χ. το $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ που σε υδατικό διάλυμα υφίσταται σε κάποιο βαθμό ως CH_3COOH). Επομένως, η αύξηση αυτή μπορεί να επηρεάσει τη διπλοστιβάδα που δημιουργείται σε στερεά σωματίδια (χαρακτηριστικό των κολλοειδών σωματιδίων) συμπιέζοντας την και προωθώντας την συσσωμάτωση των νανοϋλικών. Επίσης, πιο ογκώδη ιόντα ή ακόμα και μικρά οργανικά μόρια μπορούν, όχι μόνο να περιορίζουν την συσσωμάτωση αλλά να σταθεροποιούν/προστατεύουν το νεοσυντιθέμενο νανοϋλικό από την οξειδωσή του^{[113], [114]}.

Πίνακας 3. Διαφορετικά άλατα των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι συνδυασμοί τους, στην βελτιστοποίηση της σύνθεσης.

Συνδυασμοί	Άλατα Χαλκού	Άλατα σιδήρου
1	CuSO_4	FeCl_3
2	CuSO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$
3	CuCl_2	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$
4	CuCl_2	FeCl_3
5	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$
6	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

Σύμφωνα με τα παραπάνω, αξιολογήθηκε αν η παρουσία διαφορετικών ιόντων στα διαφορετικά άλατα θα μπορούσε να επηρεάσει το μέγεθος ή τον βαθμό συσσωμάτωσης των νανοϋλικών και κατά συνέπεια την ικανότητα τους να απομακρύνουν τους επιλεγμένους ρύπους. Η σύνθεση που προέκυψε με το συνδυασμό αλάτων $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ με $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ απορρίφθηκε, καθώς το νανοϋλικό ήταν μη μαγνητικό. Τα αποτελέσματα της απόδοσης απομάκρυνσης των ρύπων με καθεμιά από τις συνθέσεις παρουσιάζονται στην *Εικόνα 18*.



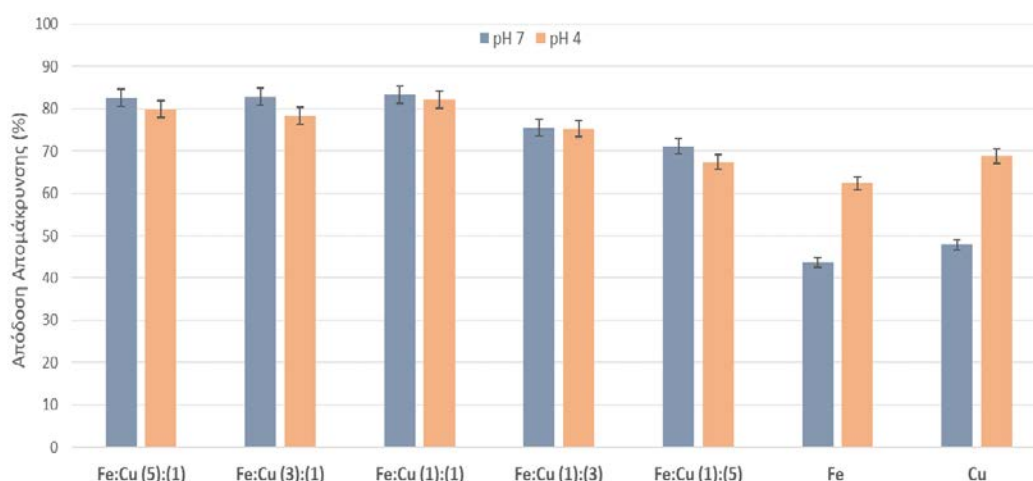
Εικόνα 18. Συνολική απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικό διάλυμα σε pH 4,0 και 7,0 με τη χρήση νανο Fe-Cu, τα οποία συντέθηκαν με διαφορετικά άλατα μετάλλων.

Απο τα αποτελέσματα, δεν παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0,05$) στην απόδοση της απομάκρυνσης μεταξύ των διαφορετικών συνθέσεων. Επομένως, επιλέχθηκαν τα άλατα $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ και $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, για τη σύνθεση του νανοϋλικού Fe-Cu, εφόσον τα συγκεκριμένα άλατα ήταν διαθέσιμα σε μεγαλύτερη ποσότητα.

3.1.2. Μοριακές αναλογίες των μετάλλων σιδήρου-χαλκού

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες^{[113], [114]}, το μέγεθος και η μορφολογία του διμεταλλικού νανοϋλικού μπορεί να επηρεαστεί τόσο από την μοριακή αναλογία των δύο μετάλλων όσο και από τον τρόπο καταβύθισής τους (διαδοχική ή ταυτόχρονη). Η συγκεκριμένη σύνθεση του διμεταλλικού νανοϋλικού,

πραγματοποιήθηκε μέσω μιας υδροχημικής μεθόδου συν-καταβύθισης των μετάλλων καθώς, όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, είναι επιθυμητή μία σύνθετη δομή με μη-ομοιόμορφη κατανομή των μετάλλων που θα έχουν και τα δύο άμεση επαφή με τις ενώσεις-ρύπους. Επομένως, πραγματοποιήθηκε σύνθεση του νανοϋλικού με μοριακές αναλογίες Fe:Cu 1:5, 1:3, 1:1, 3:1 και 5:1 ώστε να επιλεγεί η αναλογία που θα πετύχει τη βέλτιστη απομάκρυνση. Επίσης, για να διαπιστωθεί η επίδραση που μπορεί να έχει κάθε μέταλλο στην απομάκρυνση των επιμέρους ενώσεων, συντέθηκαν και τα αντίστοιχα μονομεταλλικά νανοϋλικά και εξετάστηκαν ως προς την ικανότητά τους για απομάκρυνση των ενώσεων. Όπως παρατηρείται στην *Εικόνα 19*, το διμεταλλικό νανοϋλικό παρουσίασε μεγαλύτερη συνολική απομάκρυνση και στα δυο pH, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα μονομεταλλικά.

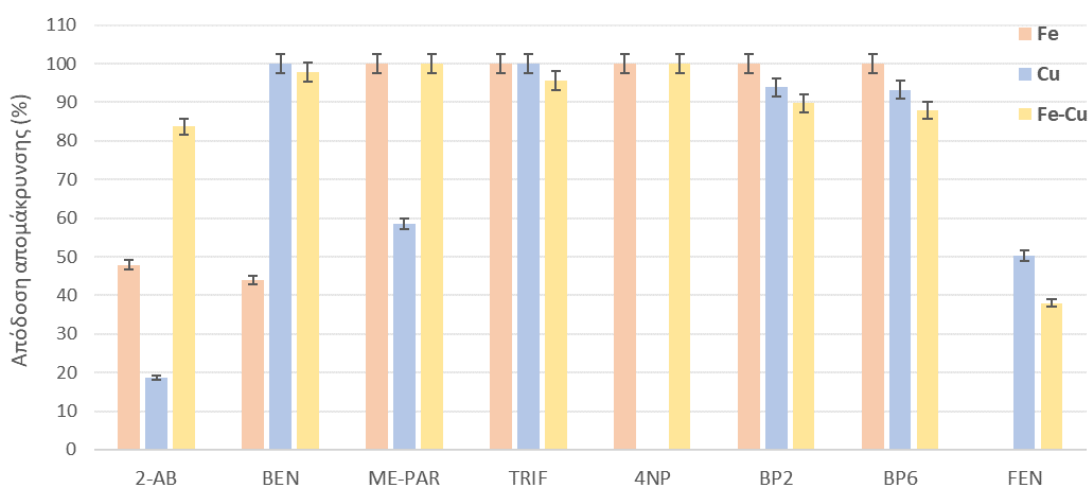


Εικόνα 19. Συνολική απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικό διάλυμα σε pH 4,0 και 7,0 με τη χρήση νανο Fe-Cu, τα οποία συντέθηκαν με διαφορετικές μοριακές αναλογίες Fe:Cu αλλά και των αντίστοιχων μονομεταλλικών νανοϋλικών σιδήρου (Fe) και χαλκού (Cu).

Όσον αφορά την μοριακή αναλογία των δύο μετάλλων, υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης και στα δύο pH, παρατηρήθηκαν σε ίση αναλογία ή σε μεγαλύτερες αναλογίες του Fe, ενώ καθώς αυξήθηκε η περιεκτικότητα σε Cu, τόσο η απόδοση απομάκρυνσης όσο και οι μαγνητικές ιδιότητες των νανοϋλικών μειώθηκαν. Επιπλέον, το νανοϋλικό με αναλογία Fe:Cu 1:1 απέδωσε παρόμοια ποσοστά απομάκρυνσης και στις δύο τιμές pH.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η απόδοση απομάκρυνσης κάθε ένωσης με την χρήση νανοϋλικού Fe-Cu (σε αναλογία 1:1), Fe και Cu, ώστε να διαπιστωθεί η συνεισφορά

κάθε υλικού στην απομάκρυνση των επιμέρους ενώσεων του μείγματος (Εικόνα 20). Τα ποσοστά απομάκρυνσης των ενώσεων αφορούν σε pH=4,0, καθώς τα μονομεταλλικά νανοϋλικά Fe και Cu στο pH αυτό παρουσίασαν μεγαλύτερη συνολική απόδοση απομάκρυνσης των ενώσεων κατά 20%, απ' ότι στο ουδέτερο. Όπως παρατηρήθηκε, το διμεταλλικό νανοϋλικό Fe-Cu είναι πιο αποτελεσματικό από τα αντίστοιχα μονομεταλλικά νανοϋλικά (Fe και Cu). Επιπλέον, επιτεύχθηκαν υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης για όλες τις ενώσεις, απομακρύνοντας, μάλιστα, ενώσεις που από μόνα τους τα υλικά Fe (π.χ. FEN) και Cu (π.χ. 4NP) δεν κατάφερναν να απομακρύνουν. Επομένως, η μοριακή αναλογία Fe:Cu ίση με 1:1 είναι βέλτιστη, καθώς μπορεί να οδηγήσει σε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης όλων των ενώσεων.



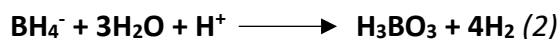
Εικόνα 20. Απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικό διάλυμα σε pH 4,0 με τη χρήση νανο Fe-Cu (με αναλογία 1:1), Fe και Cu.

3.1.3. Συγκέντρωση αναγωγικού και μέθοδος προσθήκης του

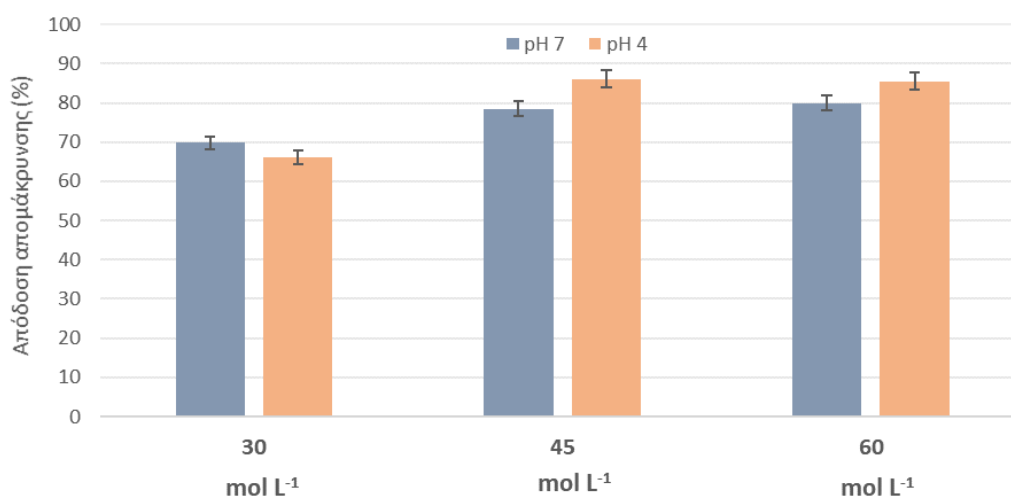
Δοκιμάστηκαν διάφοροι αναγωγικοί παράγοντες, όπως η υδραζίνη, το ασκορβικό οξύ και το βοροϋδρίδιο του νατρίου. Στις συγκεκριμένες συνθήκες, η παραγωγή νανοϋλικού με μαγνητικές ιδιότητες ήταν εφικτή μόνο μέσω του βοροϋδριδίου. Σύμφωνα με την *Εξίσωση 1*, για τη πλήρη αναγωγή των Fe²⁺ και Cu²⁺ από τα ανιόντα βοροϋδριδίου είναι απαραίτητη μια στοιχειομετρική αναλογία Fe²⁺:Cu²⁺:BH₄⁻ ίση με 1:1:1^{[115], [116]}.



Ωστόσο, το NaBH₄ μπορεί εύκολα να αντιδράσει με το νερό, κυρίως σε χαμηλό pH, οδηγώντας στην παραγωγή αέριου υδρογόνου με αποτέλεσμα τη μερική κατανάλωσή του (Εξίσωση 2).



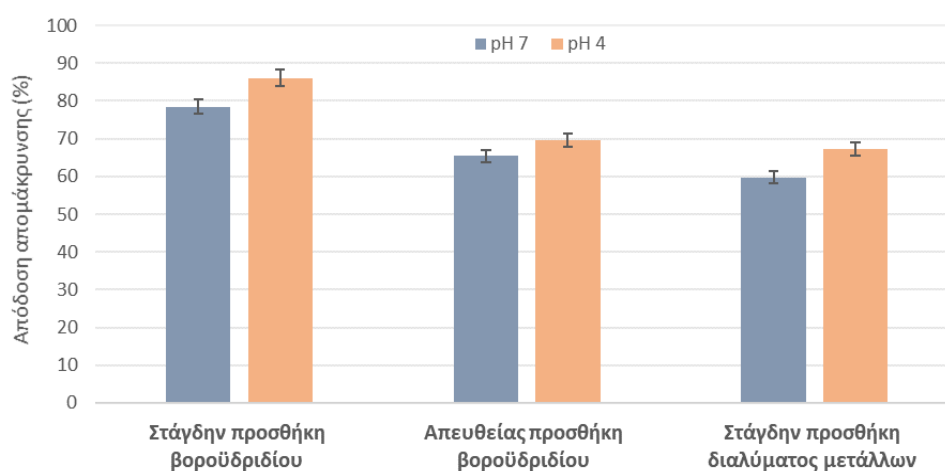
Βέβαια, η περίσσεια του NaBH₄, δεν είναι μόνο απαραίτητη για την ποσοτική σύνθεση του νανοϋλικού Fe-Cu αλλά σύμφωνα με αναφορές^{[114], [117]}, η χρήση του NaBH₄ σε υψηλότερη συγκέντρωση μπορεί να παρέχει μικρότερο μέσο μέγεθος σωματιδίων ενώ πραγματοποιείται και πιο γρήγορη και ομοιόμορφη ανάπτυξή τους.



Εικόνα 21. Συνολική απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικό διάλυμα σε pH 4,0 και 7,0 με τη χρήση νανο Fe-Cu, τα οποία συντέθηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις NaBH₄ (30, 45 και 60 mmol L⁻¹).

Οι συγκεντρώσεις NaBH₄ που εξετάστηκαν ήταν: 15, 30, 45 και 60 mmol L⁻¹, για σταθερή συγκέντρωση και μοριακή αναλογία 1:1 των δύο μετάλλων. Το υλικό που προέκυψε από τη συγκέντρωση των 15 mmol L⁻¹ απορρίφθηκε καθώς δεν είχε μαγνητικές ιδιότητες. Τα υπόλοιπα υλικά χρησιμοποιήθηκαν στην απομάκρυνση του μείγματος των επιλεγμένων ενώσεων και τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης τους παρατίθενται στην *Εικόνα 21*. Για τις συγκεντρώσεις 45 και 60 mmol L⁻¹, δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0,05$) στην απόδοση απομάκρυνσης ενώ για τη συγκέντρωση των 30 mmol L⁻¹ η απόδοση του υλικού μειώθηκε (~10% σε pH 7 και ~20% σε pH 4), σε σύγκριση με τις άλλες δύο συγκεντρώσεις. Επομένως, για τις

δεδομένες αναλογίες και συγκεντρώσεις μετάλλων, η ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση NaBH_4 είναι τα 45 mmol L^{-1} .



Εικόνα 22. Συνολική απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικό διάλυμα σε pH 4,0 και 7,0 με τη χρήση νανο Fe-Cu, τα οποία συντέθηκαν με διαφορετικές συνθήκες ανάμιξης και συγκέντρωση NaBH_4 στα 45 mmol L^{-1} .

Με τη συγκέντρωση του NaBH_4 στα 45 mmol L^{-1} , εξετάστηκε η μέθοδος προσθήκης του στο διάλυμα των μεταλλοϊόντων (στάγδην ή απευθείας) καθώς και ο αντίθετος τρόπος προσθήκης, κατά τον οποίο το διάλυμα των μεταλλοϊόντων προστέθηκε στάγδην στο διάλυμα του NaBH_4 . Σύμφωνα με προηγούμενη μελέτη της συγκεκριμένης σύνθεσης^[118], το μέγεθος του συντιθέμενου νανοϋλικού μπορεί να επηρεαστεί από τον τρόπο προσθήκης του NaBH_4 . Επομένως, έχοντας πραγματοποιήσει μια σύνθεση με στάγδην προσθήκη του διαλύματος NaBH_4 στο διάλυμα των μεταλλοϊόντων, πραγματοποιήθηκαν άλλες δύο συνθέσεις: Στη μία το διάλυμα του NaBH_4 προστέθηκε απευθείας στο διάλυμα των μεταλλοϊόντων και στην άλλη το διάλυμα των μεταλλοϊόντων προστέθηκε στάγδην στο διάλυμα του NaBH_4 . Σύμφωνα με την [Εικόνα 22](#), η στάγδην προσθήκη του NaBH_4 στο διάλυμα των μεταλλοϊόντων, υπερτερεί από τις άλλες δύο μεθόδους προσθήκης, παρουσιάζοντας μεγαλύτερη συνολική απόδοση απομάκρυνσης, τουλάχιστον 13% σε pH 7,0 και 16% σε pH 4,0.

3.1.4. Λοιπές Παράμετροι

❖ pH σύνθεσης

Μολονότι οι ακραίες τιμές pH μπορούν να επηρεάζουν τη διαθέσιμη συγκέντρωση του NaBH_4 ή να ευνοήσουν τη δημιουργία υδροξειδίων των μετάλλων, δεν ήταν εφικτή η ρύθμιση του pH κατά την διάρκεια της σύνθεσης καθώς η προσθήκη βάσης οδηγούσε σε καταβύθιση υδροξειδίων των μετάλλων. Το pH του υδατικού διαλύματος μετά την προσθήκη των αλάτων CuSO_4 και $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ είναι 4,2.

❖ Θερμοκρασία σύνθεσης

Προκειμένου να εξεταστεί αν η θερμοκρασία σύνθεσης επηρεάζει το συντιθέμενο υλικό πραγματοποιήθηκαν δύο συνθέσεις: μια σε θερμοκρασία δωματίου ($\sim 20^\circ\text{C}$) και μία με παγόλουτρο ($\sim 5^\circ\text{C}$). Οι αποδόσεις απομάκρυνσης των ενώσεων μεταξύ των δύο συνθέσεων δεν παρουσίασαν μεταξύ τους στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0,05$) και στις δύο τιμές pH. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες η υδρόλυση του NaBH_4 ενισχύεται ενώ η ικανότητα αναγωγής του μειώνεται^[118]. Αν και δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ των δύο θερμοκρασιών, η χαμηλότερη θερμοκρασία των 5°C επιλέχθηκε για να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια του αναγωγικού, μια παράμετρος κρίσιμη σε μια σύνθεση μεγαλύτερης κλίμακας, στην οποία η στάγδην προσθήκη του NaBH_4 θα είναι αναπόφευκτα πιο χρονοβόρα.

❖ Χρόνος σύνθεσης

Ως χρόνος σύνθεσης ορίζεται ο χρόνος που παραμένει το διάλυμα υπό ανάδευση, όταν έχει προστεθεί ολόκληρη η ποσότητα του NaBH_4 . Έτσι, πραγματοποιήθηκαν τρεις συνθέσεις με διαφορετικούς χρόνους σύνθεσης, δηλ. 5, 15 και 30 λεπτά και εξετάστηκε αν η παράμετρος αυτή επηρεάζει το συντιθέμενο υλικό. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, δεν υπήρχε στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των συνθέσεων ($p > 0,05$) και επομένως, η σύνθεση των 5 λεπτών επιλέχθηκε για τη σύνθεση του νανοϋλικού Fe-Cu.

3.1.5. Αναπαραγωγιμότητα και κλιμάκωση (scale-up) της σύνθεσης

Προκειμένου να αξιολογηθεί η πιστότητα της σύνθεσης εξετάστηκε η αναπαραγωγιμότητα της. Έτσι, ακολούθησαν συνθέσεις με τις βέλτιστες

επιλεγμένες συνθήκες, μεταξύ διαφορετικών ημερών. Η μεταβλητότητα της συνολικής απόδοσης απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων αξιολογήθηκε με βάση τη σχετική τυπική απόκλιση (Relative Standard Deviation, RSD%). Η RSD% για την αναπαραγωγιμότητα των διαφορετικών συνθέσεων υπολογίστηκε στο 4%, παρουσιάζοντας υψηλή πιστότητα για τη συγκεκριμένη σύνθεση.

Τέλος, για την παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας του Fe-Cu, ανά παρτίδα σύνθεσης, ακολούθησε κλιμάκωση της σύνθεσης. Πενταπλασιάστηκαν οι ποσότητες των αντιδρώντων διατηρώντας, όμως, σταθερές τις αρχικές συγκεντρώσεις τους (12 mmol L⁻¹ από το κάθε μεταλλοϊόν και 45 mmol L⁻¹ NaBH₄). Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση των επιλεγμένων ρύπων με τη βοήθεια του νανοϋλικού Fe-Cu, μετά την κλιμάκωση. Η επίτευξη υψηλών ποσοστών συνολικής απομάκρυνσης της τάξης του 82±4% σε pH 4,0, αποδεικνύει ότι είναι εφικτή η κλιμάκωση της σύνθεσης.

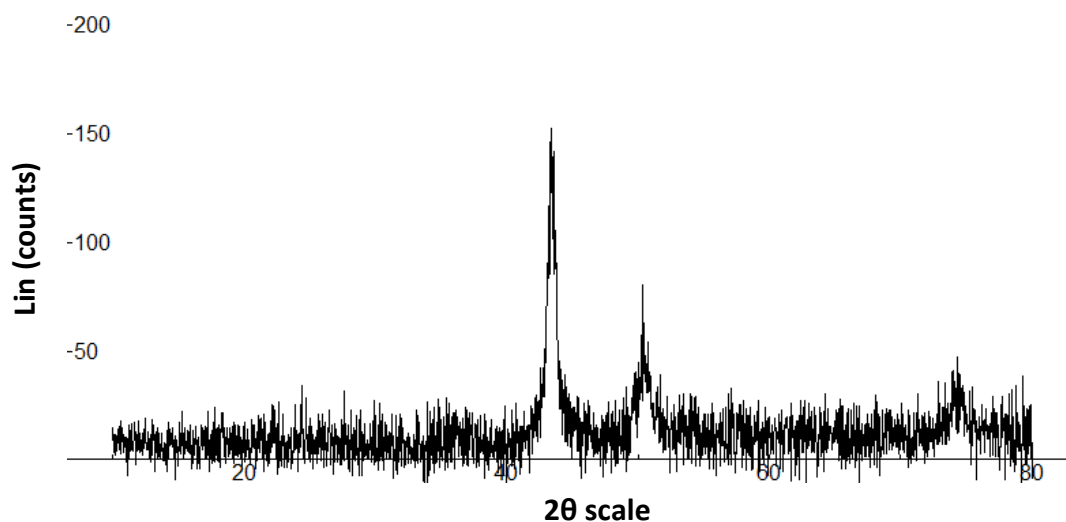
3.2. Χαρακτηρισμός του νανοϋλικού Fe-Cu

3.2.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Το βελτιστοποιημένο διμεταλλικό νανοϋλικό Fe-Cu αξιολογήθηκε με περιθλασιμετρία ακτίνων X, η οποία χρησιμοποιείται για να περιγράψει την ατομική δομή των κρυσταλλικών υλικών. Στην [Εικόνα 23](#), παρουσιάζεται το περιθλασιμογράφημα ακτίνων X (XRD) του νανοϋλικού Fe-Cu, το οποίο επιβεβαιώνει την ύπαρξη κορυφών περίθλασης (κορυφές Bragg). Οι απεικονιζόμενες κορυφές ταυτίζονται σε ικανοποιητικό βαθμό με κορυφές περίθλασης αντίστοιχων νανοϋλικών Fe⁰ και Cu⁰[119]-[121]. Μια χαρακτηριστική κορυφή μεγάλης έντασης και εύρους στα 2θ ~44,7°, υποδηλώνει την παρουσία του Fe, κυρίως στην κατάσταση μηδενικού σθένους (Fe⁰).

Βέβαια, η μεγάλη ένταση της συγκεκριμένης κορυφής σε συνδυασμό με τη μικρή σχάση που παρουσιάζει, είναι πιθανό να οφείλεται και στην ύπαρξη Cu⁰, με γωνία περίθλασης 2θ ~43,3°, η οποία όμως δεν είναι ξεκάθαρα διακριτή. Άλλες χαρακτηριστικές κορυφές του Cu⁰ ή πιθανών οξειδίων του (Cu₂O ή CuO) είναι ορατές στις γωνίες (2θ) ~50,7° και ~74,3°. Επιπλέον, δεν παρατηρούνται γωνίες

περίθλασης που να οφείλονται στην ύπαρξη οξειδίων του σιδήρου ($2\theta \sim 36^\circ$). Τέλος, σύμφωνα με τους υπολογισμούς της εξίσωσης Scherrer, το μέσο κρυσταλλικό μέγεθος του νανοϋλικού Fe-Cu είναι 4 ± 1 nm.



Εικόνα 23. Περιθλασιμογράφημα ακτίνων X (XRD) του νανοϋλικού Fe-Cu.

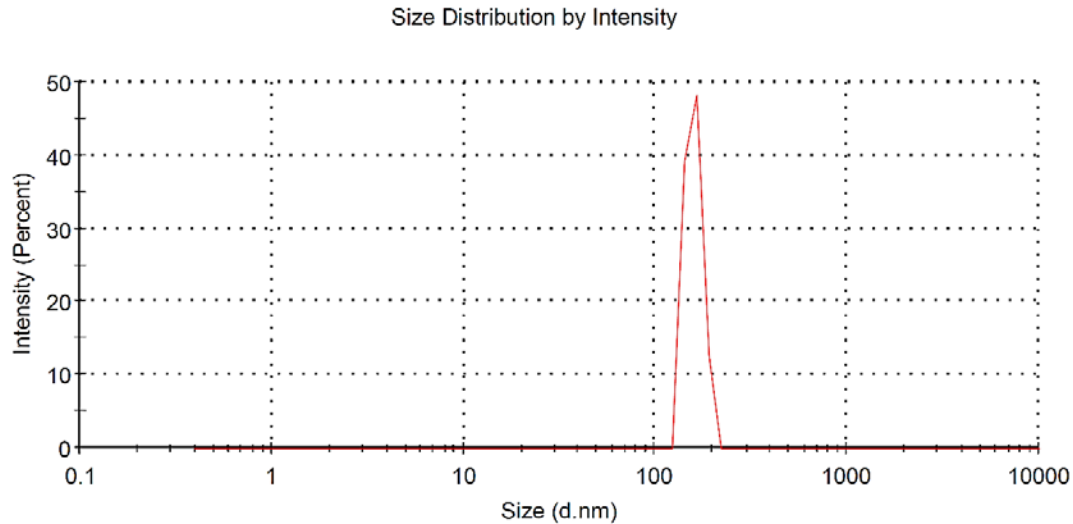
3.2.2. Φωτοηλεκτρονιακή φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS)

Η φασματοσκοπία XPS αποτελεί μια συμπληρωματική τεχνική για την ταυτοποίηση της χημικής σύστασης και της χημικής κατάστασης των στοιχείων που βρίσκονται στην επιφάνεια του υλικού. Για το νανοϋλικό Fe-Cu, λήφθηκαν φάσματα XPS ευρείας σάρωσης και λεπτομερέστερα φάσματα για τις κορυφές Fe, Cu και C, ώστε να πραγματοποιηθεί ανάλυση της επιφάνειας του νανοϋλικού σε βάθος ανάλυσης τα 10 nm. Όλα τα φάσματα XPS που λήφθηκαν για το νανοϋλικό Fe-Cu και οι σχετικοί πίνακες, παρατίθενται στο [Παράρτημα](#). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της [Εικόνας Π2Α\(α\) και Π2Β\(α\)](#), η επιφάνεια του νανοϋλικού περιέχει Cu^0 και οξειδία του χαλκού (I) με αντίστοιχες κορυφές σε ενέργειες σύνδεσης ~ 919 eV και ~ 932 eV. Ωστόσο, για τον ακριβή διαχωρισμό των δύο χημικών καταστάσεων του χαλκού ($\text{Cu}^{(I)}$ και $\text{Cu}^{(0)}$) ήταν αναγκαία η χρησιμοποίηση της τροποποιημένης παραμέτρου Auger (α), η οποία υπολογίστηκε από το άθροισμα της ενέργειας σύνδεσης της κορυφής $\text{Cu}2p_{3/2}$ και της κινητικής ενέργειας του φάσματος $\text{Cu}L3M_{4,5}M_{4,5}$. Η ενέργεια σύνδεσης 932,6 eV με παράμετρο $\alpha=1849,1 \pm 0,1$ eV, αποδίδεται σε οξείδιο του χαλκού (Cu_2O) ενώ, λαμβάνοντας υπόψη την κορυφή του φάσματος XPS/XAES-

Cu_{L3}M_{4,5}M_{4,5}, παρουσιάζει έναν χαρακτηριστικό ώμο στα ~919,8eV που αποδεικνύει την ύπαρξη μεταλλικού χαλκού (Cu⁰)^[122]. Στην *Εικόνα Π3(α)*, παρατηρείται το φάσμα XPS του Fe2p, με χαρακτηριστικές κορυφές οξειδίων του σιδήρου. Η κορυφή του Fe2p_{3/2} με ενέργεια σύνδεσης στα ~711 eV και με χαρακτηριστική δορυφορική κορυφή στα ~720 eV, αποδίδεται στο Fe₂O₃^[123]. Επίσης, δεν παρατηρείται κορυφή με ενέργεια σύνδεσης που να αντιστοιχεί σε μεταλλικό σίδηρο (Fe⁰). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η τεχνική XPS παρέχει πληροφορίες για την ανάλυση της επιφάνειας του υλικού και όχι ολόκληρου, όπως συμβαίνει με την XRD. Επομένως, τα σωματίδια του σιδήρου στο συγκεκριμένο διμεταλλικό νανοϋλικό είναι οξειδωμένα στην επιφάνεια τους σε βάθος τουλάχιστον 10 nm, όπου στο κέντρο τους υπάρχει ο μεταλλικός πυρήνας σιδήρου με δομή ανάλογη του πυρήνα-κελύφους. Επιπλέον πληροφορίες για την δομή και τη σύσταση του νανοϋλικού μπορούν να ληφθούν από τον *Πίνακα Π1*, όπου από το εμβαδόν των κορυφών Cu2p, Fe2p, C1s και O1s, υπολογίζεται η ποσοστιαία ατομική συγκέντρωση της επιφάνειας του υλικού. Σύμφωνα με το δείγμα A, η αναλογία Cu/Fe στην επιφάνεια του νανοϋλικού ισούται με 10, γεγονός που δηλώνει ότι η επιφάνεια του διμεταλλικού νανοϋλικού αποτελείται κυρίως από Cu, ενώ σε ποσοστό ~34,8% είναι οξειδωμένη.

3.2.3. Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) και επιφανειακό φορτίο

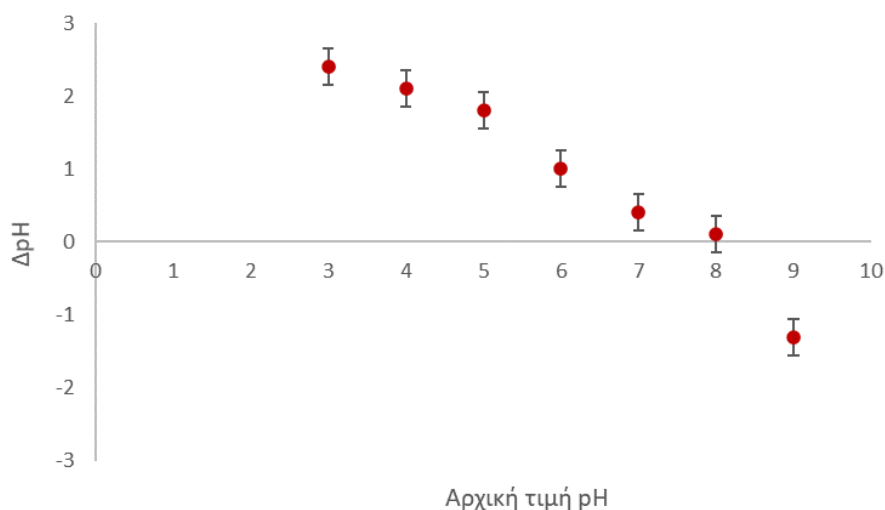
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της *Εικόνας 24*, το νανοϋλικό Fe-Cu παρουσιάζει μέση υδροδυναμική διάμετρο στα 150±16 nm. Ο δείκτης πολυδιασποράς (pdi) των νανοϋλικών ήταν 0,6, ο οποίος για τιμές >0,5 δείχνει ότι η κατανομή του νανοϋλικού Fe-Cu είναι μη ομοιόμορφη και αποτελεί μία πολυδιασπορά. Η τιμή του ζ δυναμικού αποτελεί ένδειξη για την εκτίμηση της σταθερότητας των κolloειδών διασπορών. Είναι κοινώς αποδεκτό ότι διασπορές με μεγάλη απόλυτη τιμή ζ δυναμικού εμφανίζουν απωστικές δυνάμεις, που εμποδίζουν τη συσσωμάτωση και κατακρήμνιση των σωματιδίων. Μετά τη μέτρηση του μεγέθους πραγματοποιήθηκε η μέτρηση του ζ δυναμικού (σε mV) της διασποράς. Ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων (τριπλών δειγμάτων) της μέτρησης του δυναμικού στους 25°C, σε pH=6,0 και σε υδατικό μέσο έδωσαν τιμή +26,8 mV. Η υψηλή απόλυτη τιμή του ζ δυναμικού είναι θετική ένδειξη της σταθερότητας του δείγματος.



Εικόνα 24. Κατανομή μεγέθους του υλικού Fe-Cu ως προς την ένταση του σήματος σε DDW ως μέσο διασποράς.

3.2.4. Σημείο μηδενικού φορτίου (zero point of charge, ZPC)

Το σημείο μηδενικού φορτίου (ZCP), είναι η τιμή του pH (pH_{ZCP}) στην οποία το αλγεβρικό άθροισμα των συνολικών επιφανειακών φορτίων του υλικού ισούται με το μηδέν. Επομένως, για τιμές pH μεγαλύτερες από το pH_{ZCP} , το νανοϋλικό είναι αρνητικά φορτισμένα, ενώ σε μικρότερες τιμές θα εμφανίζει θετικό φορτίο. Στην [Εικόνα 25](#), απεικονίζεται διαγραμματικά η διαφορά στη τιμή του pH του εναιωρήματος του διμεταλλικού υλικού Fe-Cu, σε σχέση με το αρχικό pH του διαλύματος. Η τιμή του pH_{ZCP} (σημείο τομής με τον άξονα x) για το διμεταλλικό νανοϋλικό Fe-Cu είναι 8,0. Σε τιμή pH ίση με 8,0, το νανοϋλικό Fe-Cu έχει τιμή ζ δυναμικού ίση με το μηδέν και εμφανίζει την μικρότερη σταθερότητα, γεγονός που σημαίνει ότι παρουσιάζει την μεγαλύτερη τάση να σχηματίζει συσσωματώματα. Η πειραματική τιμή του pH_{ZCP} είναι σε συμφωνία με προηγούμενες αναφορές με διμεταλλικό νανοϋλικό Fe-Cu^{[124], [125]}.



Εικόνα 25. Διαγραμματική απεικόνιση της διαφοράς της τιμής του pH εναιωρήματος νανοϋλικών σε σχέση με την αρχική τιμή του pH του διαλύματος.

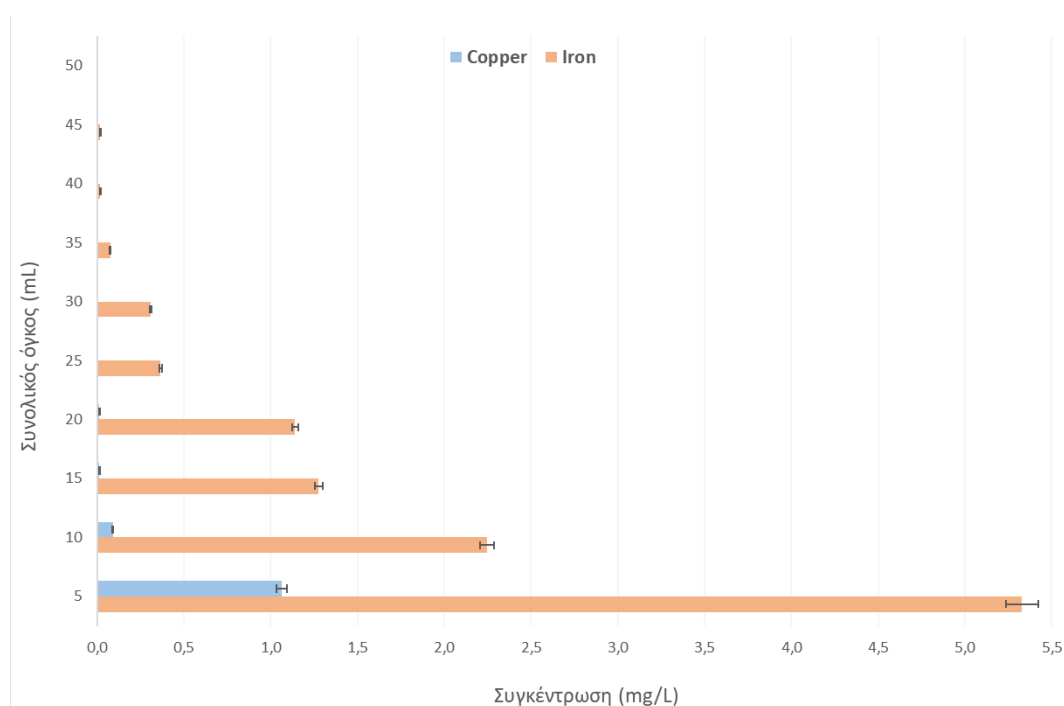
3.2.5. Απόπλυση ιόντων Fe και Cu κατά τη διαδικασία απομάκρυνσης των ρύπων

Η χρήση του διμεταλλικού νανοϋλικού Fe-Cu για την απομάκρυνση ρύπων από υδατικές μήτρες έχει συσχετιστεί με την παραγωγή προϊόντων διάβρωσης του υλικού, τα οποία προέρχονται κυρίως από το Fe^{[124], [125]}. Η απελευθέρωση τέτοιων ιόντων σε υψηλές συγκεντρώσεις και η απόρριψή τους στο περιβάλλον σε περίπτωση εφαρμογής του υλικού, μπορεί να οδηγήσει σε δευτερογενή ρύπανση. Επομένως, για να μετρηθεί η συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων Fe ή/και Cu, μετρήθηκε το υπερκείμενο υδατικό διάλυμα μετά τη διαδικασία απομάκρυνσης, σύμφωνα με την *Παράγραφο 2.6*, παρουσία και απουσία των επιλεγμένων ρύπων. Επίσης, αναλύθηκε και το υδατικό διάλυμα έκπλυσης της στήλης σταθερής κλίνης, προτού χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των ενώσεων, σύμφωνα με την *Παράγραφο 2.13*. Οι καμπύλες αναφοράς που κατασκευάστηκαν με χρήση προτύπων διαλυμάτων των μετάλλων παρουσίασαν γραμμικότητα στις περιοχές συγκεντρώσεων 0,5 έως 10 mg L⁻¹, με τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Καμπύλη αναφοράς Cu: $y = 0,0503x + 0,0025$, $R^2 = 0,9995$
- Καμπύλη αναφοράς Fe: $y = 0,0516x + 0,0061$, $R^2 = 0,9975$

Τα αποτελέσματα για το υπερκείμενο διάλυμα της διαδικασίας απομάκρυνσης παρουσία ενώσεων ήταν $8,0 \pm 0,2$ mg L⁻¹ Fe και $0,41 \pm 0,02$ mg L⁻¹ Cu και απουσία

ενώσεων ήταν $7,2 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}$ και $0,31 \pm 0,02 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cu}$. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις των ιόντων στις διεργασίες με ανάδευση, παρατηρείται ότι η απελευθέρωση των ιόντων είναι ανεξάρτητη της ύπαρξης των ενώσεων. Επιπλέον, οι απελευθέρωση ιόντων Cu ήταν περίπου 20 φορές χαμηλότερη από την συγκέντρωση των ιόντων Fe. Η απόπλυση ιόντων Fe της συγκεκριμένης διεργασίας απομάκρυνσης παρουσίασε υψηλές τιμές αλλά σχετικά χαμηλές αν συγκριθούν με άλλες διεργασίες απομάκρυνσης που χρησιμοποιούν Fe (π.χ. κλασική διαδικασία Fenton), όπου οι τυπικές συγκεντρώσεις των ιόντων Fe σε διαλύματα κυμαίνονται από 5,6 έως 840 mg L^{-1} ^[126].



Εικόνα 26. Συγκέντρωση ελεύθερων ιόντων Fe (κόκκινο) και Cu (μπλε) κατά την έκπλυση της στήλης με συνολικό όγκο 50 mL DDW, που συλλέχθηκαν και

Για την εκτίμηση της παρουσίας των μεταλλοϊόντων κατά την έκπλυση της στήλης, χρησιμοποιήθηκαν 50 mL DDW από τα οποία λήφθηκαν δείγματα ανά 5 mL από την έξοδο της στήλης και μετρήθηκαν για την ύπαρξη και των δύο ιόντων. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων από τα δείγματα της στήλης παρουσιάζονται στην [Εικόνα 26](#). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της στήλης, η απελευθέρωση των ιόντων μπορεί ευκολότερα να περιοριστεί καθώς για δεκαπλάσια ποσότητα νανοϋλικού προέκυψαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις ιόντων σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις στις διεργασίες με ανάδευση. Επίσης, μετά από την έκπλυση της στήλης με 25 mL

DDW, η συγκέντρωση των ιόντων Fe είναι αρκετά χαμηλή ($<0,37 \text{ mg L}^{-1}$) ενώ τα ιόντα Cu είναι μη ανιχνεύσιμα ($<0,15 \text{ mg L}^{-1}$).

3.3. Βελτιστοποίηση της διαδικασίας απομάκρυνσης των ενώσεων με ανάδευση

Εξετάστηκε η επίδραση παραμέτρων που μπορούν να επηρεάσουν την απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ρύπων, ώστε να βελτιστοποιηθεί η διαδικασία απομάκρυνσης. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι: το αρχικό pH, η αλατότητα, η θερμοκρασία, ο χρόνος και ο ρυθμός ανάδευσης, ο όγκος του υδατικού διαλύματος των ενώσεων και η ποσότητα του υλικού. Για τη βελτιστοποίηση του αρχικού pH, της αλατότητας, της θερμοκρασίας και του χρόνου ανάδευσης (προκαταρκτικά), επιλέχθηκε η κλασική μέθοδος μεταβολής της μιας παραμέτρου κρατώντας τις υπόλοιπες σταθερές. Για τις υπόλοιπες παραμέτρους που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα του μελετώμενου συστήματος, όπως ο ρυθμός ανάδευσης, ο όγκος του υδατικού διαλύματος, η ποσότητα του υλικού Fe-Cu και ο χρόνος ανάδευσης, επιλέχθηκε ένα πολυπαραγοντικό πείραμα τεσσάρων μεταβλητών. Και στις δύο περιπτώσεις, το κριτήριο βελτιστοποίησης ήταν η συνολική απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ρύπων.

3.3.1. Επίδραση του αρχικού pH

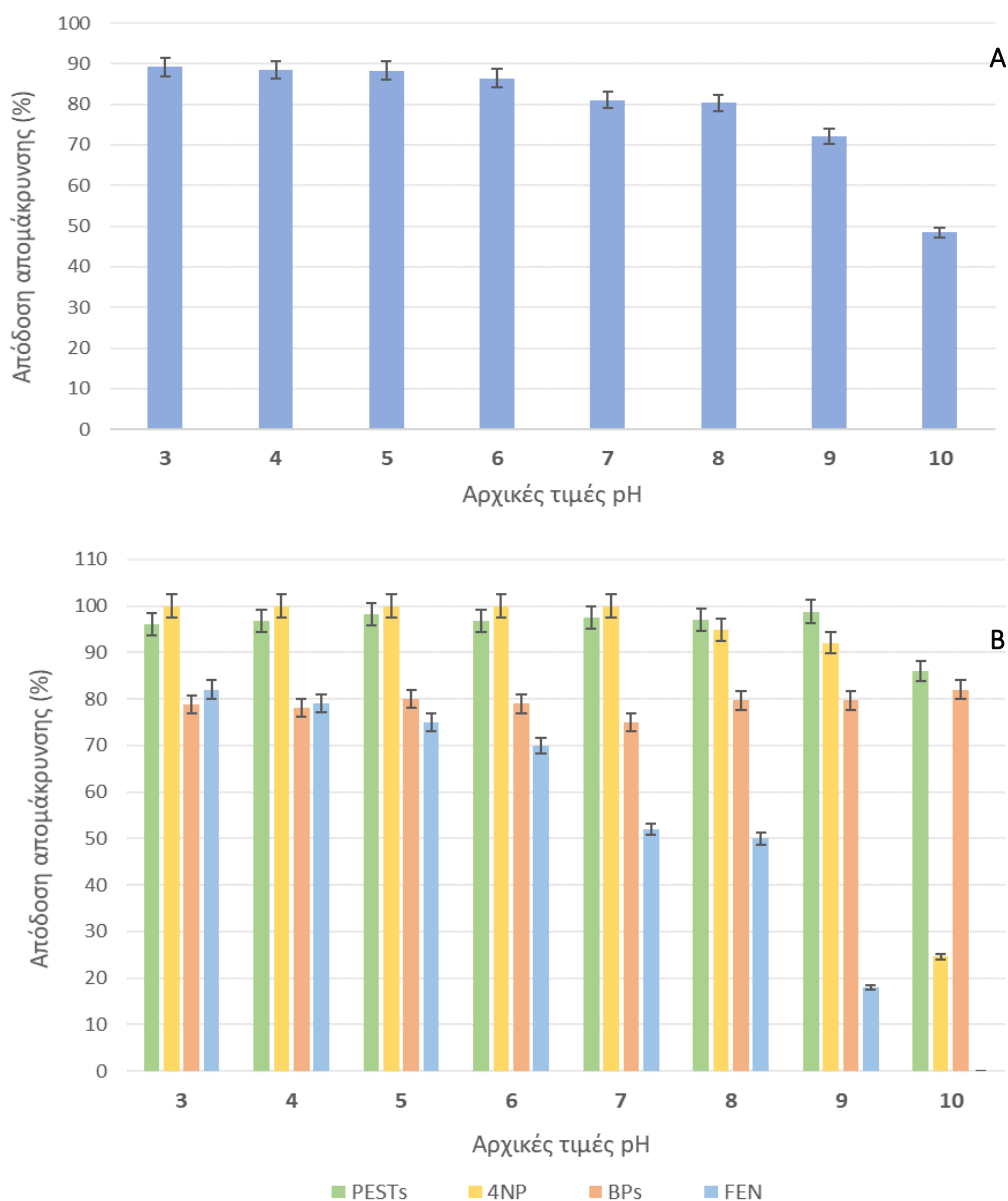
Το pH μπορεί να οδηγήσει σε μεταβολές του επιφανειακού φορτίου του υλικού, ενώ είναι ικανό να προκαλέσει αλλαγές και στο φορτίο των ενώσεων, το οποίο σχετίζεται κυρίως με τη σταθερά ιοντισμού τους, pK_a . Συνεπώς, το pH μπορεί να επηρεάζει την ικανότητα του υλικού να απομακρύνει τις ενώσεις (κυρίως μέσω προσρόφησης), καθορίζοντας τον τρόπο ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων στην υδατική φάση^[127]. Βεβαίως, όπως επισημαίνεται στην εισαγωγή, η απομάκρυνση των ρύπων δεν βασίζεται μόνο σε φαινόμενα ρόφησης αλλά και σε φαινόμενα αποδόμησης τους. Ομοίως, η αύξηση του pH οδηγεί σε παθητικοποίηση της επιφάνειας του Fe-Cu, με τη συσσώρευση οξειδίων ή οξυϋδροξειδίων του Fe, η οποία μπορεί να περιορίσει ή ακόμη και να σταματήσει φαινόμενα αποδόμησης των ενώσεων που βασίζονται στη μεταφορά ηλεκτρονίων^[75].

Ως εκ τούτου, πριν από τη διεργασία απομάκρυνσης, το pH του υδατικού διαλύματος των ενώσεων ρυθμίστηκε σε μία δεδομένη τιμή, η οποία μετά το πέρας της απομάκρυνσης μπορούσε να μεταβληθεί μέχρι μία μονάδα, πλησιάζοντας το $pH_{zcp}=8,0$ του υλικού. Στην [Εικόνα 27A](#), φαίνεται η επίδραση των διαφορετικών αρχικών τιμών pH (3,0 με 10,0) που δοκιμάστηκαν για τη συνολική απομάκρυνση του μείγματος των ενώσεων. Στο εύρος τιμών pH 3,0 έως 6,0, η συνολική απόδοση απομάκρυνσης δεν παρουσίασε στατιστικά σημαντική διαφορά ($p>0,05$), με μέση συνολική απομάκρυνση $87\pm 4\%$. Καθώς η τιμή του pH αυξήθηκε από 6,0 σε 8,0, η συνολική απόδοση απομάκρυνσης μειώθηκε στο 80%, η οποία αποτελεί μικρή αλλά στατιστικά σημαντική ($p<0,05$) μείωση. Περαιτέρω αύξηση του pH στην τιμή 10,0 μείωσε τη συνολική απόδοση απομάκρυνσης στο 48%.

Περαιτέρω αξιολόγηση της ενδεχόμενης επίδρασης του pH στην ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ του φορτίου της επιφάνειας του υλικού και των τεσσάρων κατηγοριών ρύπων, παρατηρείται στην [Εικόνα 27B](#). Η σύγκριση τους βασίστηκε στην μεταβολή της απόδοσης απομάκρυνσης που παρουσίασαν οι επιλεγμένες ενώσεις στις διαφορετικές αρχικές τιμές pH (μεταξύ 3,0 και 10,0). Οι BP2 και BP6 που ανήκουν στις βενζοφαινόνες (BPs) δεν παρουσίασαν μείωση στην απόδοση της απομάκρυνσής τους σε καμιά από τις τιμές pH, υποδηλώνοντας ότι δε δημιουργούνται απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των βενζοφαινονών και της επιφάνειας του υλικού. Επίσης, τα φυτοφάρμακα (PESTs) παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά με τις βενζοφαινόνες με στατιστικά σημαντική πτώση ($p<0,05$) $\sim 10\%$ σε $pH=10$, η οποία πιθανότατα οφείλεται στην περιορισμένη δράση του υλικού σε αλκαλικά pH. Ποσοτική απομάκρυνση της 4NP επιτεύχθηκε σε περιοχή pH 3,0-8,0. Για τιμές $pH>8,0$, η απόδοση απομάκρυνσης της 4NP άρχισε να μειώνεται από το 100%, φθάνοντας σε ποσοστό απομάκρυνσης 25%, σε $pH=10$. Συγκρίνοντας την τιμή $pK_a=7,1$ της 4NP και το $pH_{zcp}\approx 8,0$ των νανοϋλικών Fe-Cu, είναι λογικό σε τιμές $pH>8,0$ να μπορούν να δημιουργηθούν απωστικές δυνάμεις μεταξύ τους. Όταν η τιμή του pH αυξάνεται πάνω από το 7,0, υπερισχύει η αρνητικά φορτισμένη μορφή της 4NP. Επομένως, σε $pH\geq 8,0$ η επιφάνεια του Fe-Cu φορτίζεται αρνητικά και απωθεί τα μόρια της 4NP. Σε $pH=10,0$, το απωστικό αυτό φαινόμενο μπορεί να εξηγήσει την τόσο μειωμένη απόδοση απομάκρυνσης της 4NP. Ωστόσο, σύμφωνα

με προηγούμενη μελέτη^[79], που εξετάστηκε η επίδραση του συγκεκριμένου υλικού στην απομάκρυνση της 4NP, αναφέρει ότι η αποδόμηση της 4NP σε βασικό περιβάλλον ($\text{pH} > 8,0$) περιορίζεται λόγω παθητικοποίησης της επιφάνειας του υλικού Fe-Cu. Τέλος, η απομάκρυνση του FEN (όξινη φαρμακευτική ένωση) εμφανίστηκε να είναι περισσότερο εξαρτώμενη από το pH και ευνοήθηκε σημαντικά σε όξινο pH. Αυτό οφείλεται πιθανότατα στη χαμηλότερη τιμή $\text{pK}_a = 4,5$ του FEN, που σε pH μεγαλύτερο από την τιμή αυτή επικρατεί η αρνητικά φορτισμένη καρβοξυλομάδα και σε τιμή pH ίση με 8 (pH_{ZCP}) και άνω, οι απωστικές δυνάμεις εκφράζονται με ταχεία πτώση της απόδοσης απομάκρυνσης του FEN.

Συνοψίζοντας, το βέλτιστο εύρος τιμών pH παρατηρήθηκε μεταξύ 3,0 και 6,0, στο οποίο η απομάκρυνση όλων των επιμέρους ενώσεων ήταν αρκετά υψηλή (>70%) και με μέση συνολική απομάκρυνση $87 \pm 4\%$. Όσον αφορά τις επιμέρους κατηγορίες των ενώσεων, όλες παρουσίασαν βέλτιστη απόδοση απομάκρυνσης σε όξινο pH. Μόνο η απομάκρυνση των ενώσεων 4NP και FEN μειώθηκε σημαντικά σε $\text{pH} > 8,0$. Επίσης, η συνολική απόδοση απομάκρυνσης εντός της περιοχής pH 6,0–8,0 δεν μειώθηκε κάτω από το 80%, αποτέλεσμα αρκετά σημαντικό, καθώς η περιοχή αυτή εξυπηρετεί σε μεγάλο βαθμό εφαρμογές για πραγματικά υδατικά δείγματα χωρίς να απαιτείται ρύθμιση του pH. Συμπερασματικά, ως βέλτιστη τιμή επιλέχθηκε το $\text{pH} = 5,0$, καθώς έχει υψηλή απόδοση απομάκρυνσης, τόσο συνολική όσο και ανά κατηγορία ενώσεων, χωρίς η τιμή να είναι αρκετά όξινη ώστε να ενισχύεται η διαλυτοποίηση του σιδήρου^[128].



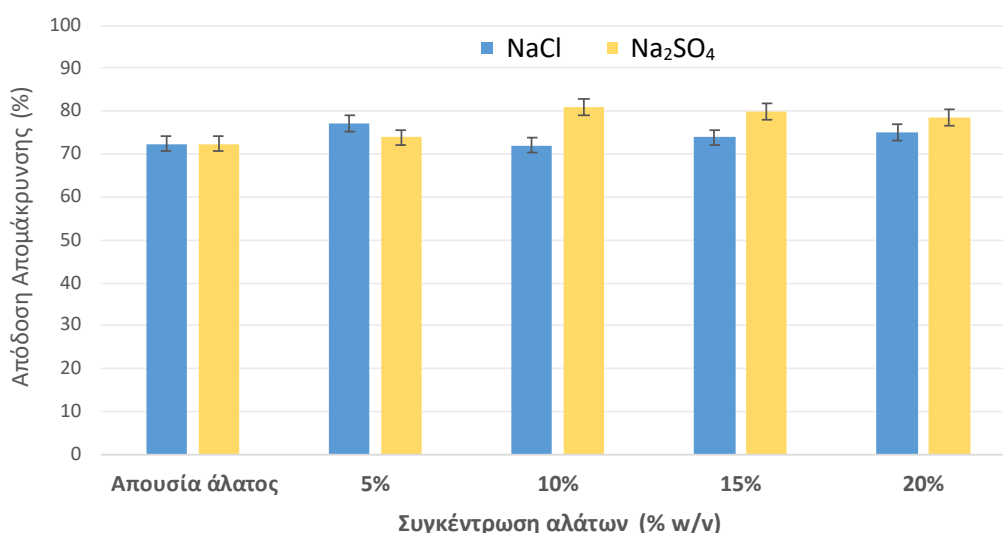
Εικόνα 27. Επίδραση της αρχικής τιμής pH στην Α) ολική απόδοση απομάκρυνσης των ενώσεων από υδατικά διαλύματα με νανοϋλικό Fe-Cu, Β) απόδοση απομάκρυνσης ανά κατηγορία ενώσεων (PESTs: φυτοφάρμακα, BPs: βενζοφαινόνες, 4NP: 4-νιτροφαινόλη και FEN: Fenbufen) με τη χρήση νανοϋλικού Fe-Cu.

3.3.2. Επίδραση της ιοντικής ισχύος

Έχει παρατηρηθεί ότι η ύπαρξη ηλεκτρολυτών κατά τη διάρκεια της απομάκρυνσης, μπορεί να επηρεάσει την αλληλεπίδραση μεταξύ ενώσεων και νανοϋλικών. Η αυξημένη ιοντική ισχύς μπορεί να μειώσει τη διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων, λόγω φαινομένων εξαλάτωσης (salting-out), με αποτέλεσμα να ευνοείται η

απομάκρυνση τους μέσω ρόφησης^[129]. Επίσης, στην περίπτωση απομάκρυνσης με αποδόμηση, οι ηλεκτρολύτες μπορούν να προωθήσουν τη μεταφορά φορτίου μεταξύ των ενεργών θέσεων αποδόμησης, ενισχύοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης^[79].

Χρησιμοποιώντας NaCl και Na₂SO₄, εξετάστηκε εάν η προσθήκη κάποιου από τα δύο μπορεί να μεταβάλει την απόδοση της απομάκρυνσης των ενώσεων με τη χρήση Fe-Cu. Η προσθήκη κάθε άλατος έγινε σε συγκεντρώσεις 5% έως 20% w/v, σε υδατικά διαλύματα των 10 mL και σε pH=5,0. Όπως φαίνεται στην *Εικόνα 28*, η προσθήκη και των δύο αλάτων βελτίωσε τη συνολική απόδοση απομάκρυνσης, σε σχέση με την απουσία άλατος.



Εικόνα 28. Συνολική απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικό διάλυμα σε pH 5,0 με τη χρήση νανο Fe-Cu, απουσίας και παρουσίας των αλάτων NaCl (Μπλε) Na₂SO₄ (Κίτρινο) σε συγκεντρώσεις 5 - 20% w/v.

Με την προσθήκη του NaCl, η μέγιστη συνολική απόδοση απομάκρυνσης ήταν 77% σε συγκέντρωση 5% w/v, ενώ στην περίπτωση Na₂SO₄ η μέγιστη συνολική απόδοση απομάκρυνσης ήταν 81% σε συγκέντρωση 10% w/v. Μεταξύ των δύο αλάτων, το Na₂SO₄ ήταν αυτό που παρουσίασε μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης. Αντίθετα, το NaCl παρουσίασε μικρότερη βελτίωση στην απόδοση απομάκρυνσης και ήταν στατιστικά σημαντική μόνο σε συγκέντρωση 5% w/v.

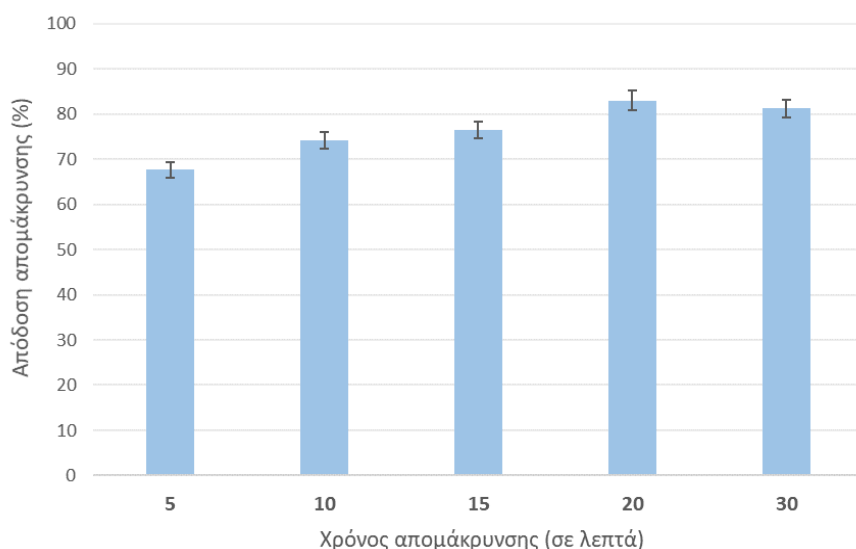
Ως βέλτιστο, επιλέχθηκε το Na₂SO₄ σε συγκέντρωση 10% w/v. Η θετική επίδραση της παρουσίας του Na₂SO₄ έχει επιβεβαιωθεί και σε προηγούμενη μελέτη, με τη χρήση

διμεταλλικών νανοϋλικών Fe-Cu στην αποδόμηση της 4NP^[79]. Επιπλέον, αποδεικνύεται ότι το νανοϋλικό Fe-Cu ανταποκρίνονται θετικά στην παρουσία αλάτων ως προς την απομάκρυνση των ενώσεων, δεδομένο πολλά υποσχόμενο για την επεξεργασία υδατικών λυμάτων με κάποια συγκέντρωση αλάτων.

3.3.3. Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου ανάδευσης

Δοκιμάστηκαν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (20°C, 30°C και 45°C) και παρατηρήθηκε μικρή αύξηση στην απόδοσης της απομάκρυνσης (~4%), όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε από τους 20°C στους 30°C, χωρίς περαιτέρω αύξηση στους 45°C. Η μικρή αύξηση της απόδοσης δεν αποτελεί στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0,05$) για το σύνολο των επιλεγμένων ενώσεων και επομένως, η χρήση αυξημένης θερμοκρασίας δεν ήταν απαραίτητη, απλοποιώντας έτσι τη διαδικασία.

Ο χρόνος ανάδευσης εξετάστηκε προκαταρκτικά, καθώς η παρατεταμένη χρήση του υλικού Fe-Cu σε υδατικά διαλύματα οδηγεί σε μεγαλύτερο βαθμό οξειδωσής του, γεγονός που το καθιστά ανενεργό στην απομάκρυνση των ενώσεων (κυρίως μέσω αποδόμησης). Προκειμένου να εξεταστεί σε ποια χρονική στιγμή έχουμε μέγιστη απομάκρυνση και αν μετά από ένα χρονικό σημείο η απόδοση μειώνεται, εξετάστηκε σε διαφορετικούς χρόνους (5, 10, 15, 20 και 30 λεπτά) η απομάκρυνση των ρύπων (15 mg L^{-1}). Όπως παρατηρείται στην [Εικόνα 29](#), το νανοϋλικό απομακρύνει ένα μεγάλο μέρος των ενώσεων (~68%) κατά τα πρώτα 5 λεπτά, το οποίο φτάνει στη μέγιστη απόδοση απομάκρυνσης στα 20 λεπτά. Μεγαλύτερος χρόνος ανάδευσης δεν δείχνει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0,05$) της απόδοσης, ορίζοντας ένα άνω όριο της απόδοσης απομάκρυνσης των ενώσεων από το νανοϋλικό Fe-Cu. Η αύξηση του χρόνου είναι λογικό να οδηγεί σε αύξηση της επαφής μεταξύ των μορίων των ενώσεων και των διαθέσιμων ενεργών θέσεων για απομάκρυνση από το υλικό. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα του χρόνου εξαρτάται από τον συνδυασμό του με άλλες παραμέτρους οι οποίες εξετάζονται πιο αναλυτικά μέσω της πολυπαραγοντικής βελτιστοποίησης.



Εικόνα 29. Συνολική απόδοση απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων από υδατικό διάλυμα σε pH=5,0 με τη χρήση νανο Fe-Cu σε διαφορετικούς χρόνους των 5, 10, 15, 20 και 30 λεπτών.

3.3.4. Πειράματα πολυπαραγοντικής βελτιστοποίησης

Μέσω των πειραμάτων πολυπαραγοντικής βελτιστοποίησης πραγματοποιήθηκε, ταυτόχρονα, η αξιολόγηση των ακόλουθων παραμέτρων: όγκος δείγματος, ποσότητα νανοϋλικού, χρόνος και ταχύτητα ανάδευσης. Κύριος στόχος της βελτιστοποίησης ήταν να ληφθούν υπόψη οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραμέτρων, διευκολύνοντας τον εντοπισμό των βέλτιστων τιμών των παραμέτρων με τη διεξαγωγή του ελάχιστου δυνατού αριθμού πειραμάτων. Όλα τα πειράματα απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκαν σε pH=5,0 και 10% w/v Na₂SO₄, όπως προέκυψε από την κλασική βελτιστοποίηση που προηγήθηκε. Η συνολική συγκέντρωση των επιλεγμένων ενώσεων ήταν σταθερή σε όλα τα πειράματα απομάκρυνσης, στα 15 mg L⁻¹. Πιο αναλυτικά, για την μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων στην απόκριση (% συνολική απόδοση απομάκρυνσης) εφαρμόστηκε ένας κεντρικός σύνθετος σχεδιασμός (Central Composite Design, CCD) που οδήγησε στις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες για τις τέσσερις παραμέτρους: Α) όγκος δείγματος, 25-75 mL, Β) ποσότητα υλικού, 5-15 mg, Γ) χρόνος ανάδευσης, 5-20 λεπτά και Δ) ταχύτητα ανάδευσης, 300-900 rpm. Η περιοχές μελέτης των παραμέτρων επιλέχθηκαν με σκοπό την επεξεργασία μεγαλύτερου όγκου υδατικού δείγματος, τον περιορισμό της ποσότητας του υλικού και του χρόνου ανάδευσης, όπως έδειξαν και τα προκαταρκτικά πειράματα. Τέλος, η περιοχή μελέτης της

ανάδευσης, μεταξύ 300-900 rpm, επιλέχθηκε καθώς δεν ήταν δυνατή ανάδευση σε μεγαλύτερες ταχύτητες.

Το εφαρμοζόμενο CCD αποτελείται από 27 πειράματα σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$N = 2^k + 2k + C_0 = 2^4 + 2 * 4 + 3 = 27$$

Όπου: N είναι ο συνολικός αριθμός των απαιτούμενων πειραμάτων, k είναι ο αριθμός των διαφορετικών παραμέτρων, $2k$ είναι τα αξονικά και C_0 είναι τα κεντρικά σημεία.

Τα τρία κεντρικά σημεία που περιλαμβάνονται στο CCD χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του πειραματικού σφάλματος. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τυχαίο τρόπο και οι τέσσερις παράμετροι με τις αντίστοιχες τιμές τους καθώς και η απόδοση απομάκρυνσης του κάθε πειράματος παρουσιάζονται στον [Πίνακα 4](#) και στον [Πίνακα 5](#). Τα δεδομένα αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας τη δοκιμαστική έκδοση του λογισμικού *Design-Expert® Version 10*.

Πίνακας 4. Περιοχές τιμών των μεταβλητών.

Παράγοντας	Όνομα	Μονάδες μέτρησης	-α	Ελάχιστη πραγματική τιμή (-1)	Κεντρική πραγματική τιμή (0)	Μέγιστη πραγματική τιμή (+1)	+α
A	Όγκος δείγματος	mL	11,3	25	50	75	89
B	Ποσότητα υλικού	mg	2,3	5	10	15	17,7
Γ	Χρόνος ανάδευσης	min	1	5	12,5	20	24
Δ	Ταχύτητα ανάδευσης	rpm	135	300	600	900	1000

“αξονικά σημεία” = α: Τα σημεία που εισάγονται στο μοντέλο παλινδρόμησης σε απόσταση α από το κέντρο του σχεδιασμού, ώστε να διατηρηθεί η δυνατότητα περιστροφής.

Πίνακας 5. Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν βάση της πολυπαραγοντικής βελτιστοποίησης των τεσσάρων παραμέτρων με τις τιμές τους (Α: όγκος διαλύματος, Β: ποσότητα υλικού Fe-Cu, Γ: χρόνος ανάδευσης και Δ: ταχύτητα ανάδευσης). Η απόδοση αφορά την % συνολική απομάκρυνση των ενώσεων για σταθερή ολική συγκέντρωση.

<i>Πείραμα</i>	<i>Α: Όγκος δείγματος (mL)</i>	<i>Β: Ποσότητα υλικού (mg)</i>	<i>Γ: Χρόνος ανάδευσης (min)</i>	<i>Δ: Ταχύτητα ανάδευσης (rpm)</i>	<i>% Απόδοση απομάκρυνσης</i>
1	11,3	10	12,5	600	85
2	25	5	5	900	80
3	75	15	20	900	82
4	75	15	5	900	74
5	50	10	12,5	600	74
6	89	10	12,5	600	53
7	75	5	20	900	54
8	50	10	1	600	39
9	75	5	20	300	44
10	25	15	20	900	76
11	25	15	20	300	77
12	25	5	5	300	58
13	25	5	20	900	73
14	75	15	5	300	45
15	75	5	5	900	61
16	50	17,7	12,5	600	80
17	25	5	20	300	73
18	25	15	5	900	79
19	50	10	24	600	63
20	50	10	12,5	1000	71
21	75	15	20	300	63
22	50	2,3	12,5	600	51
23	25	15	5	300	72
24	75	5	5	300	53
25	50	10	12,5	600	74
26	50	10	12,5	600	75
27	50	10	12,5	135	48

Η αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων που αναφέρονται στον [Πίνακα 6](#) οδήγησε στην ανάπτυξη μιας εξίσωσης, η οποία συσχετίζει μαθηματικά την απόδοση απομάκρυνσης με τις τιμές των μελετώμενων παραμέτρων. Με βάση τις δοκιμασίες F και t -Student, ορισμένα αποτελέσματα απορρίφθηκαν καθώς δεν ήταν στατιστικά σημαντικά. Επομένως, το μοντέλο δευτέρου βαθμού που προέκυψε περιγράφει τη σχέση μεταξύ του συνολικού ποσοστού απομάκρυνσης (%) των επιλεγμένων ενώσεων και των παραμέτρων Α, Β, Γ και Δ της διεργασίας και ορίζεται ως εξής:

$$\text{Απόδοση απομάκρυνσης (\%)} = 70,41 - 7,80 \times A + 5,69 \times B + 6,26 \times \Delta - 6,71 \times \Gamma^2$$

Πίνακας 6. Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA).

Πηγή	Άθροισμα τετραγώνων	Βαθμοί ελευθερίας	Τετράγωνο των μέσων	Τιμή F	Τιμή p Πιθανότητας $> F$	
Μοντέλο	3266,37	4	816,59	11,60	< 0,0001	σημαντικό
Α-Όγκος, mL	1264,14	1	1264,14	17,95	0,0003	
Β-Ποσότητα υλικού, mg	671,78	1	671,78	9,54	0,0054	
Δ-Ταχύτητα ανάδευσης, rpm	815,52	1	815,52	11,58	0,0026	
Γ^2 - Τετράγωνο χρόνου ανάδευσης	514,94	1	514,94	7,31	0,0130	
Υπολειμματικός όρος	1549,37	22	70,43			
Έλλειψη προσαρμογής	1535,37	20	76,77	10,97	0,0868	μη σημαντική
Καθαρό σφάλμα	14,00	2	7,00			
Συνολική συσχέτιση	4815,75	26				

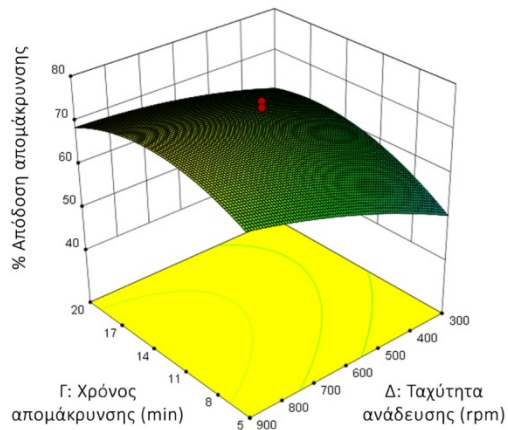
Σύμφωνα με τα δεδομένα του [Πίνακα 6](#), η «τιμή F » ίση με 11,60 δηλώνει ότι το συγκεκριμένο μοντέλο είναι σημαντικό. Υπάρχει μόνο 0,01% πιθανότητα κατά την

οποία η «τιμή F » του συγκεκριμένου μοντέλου θα μπορούσε να προκύψει λόγω θορύβου. Οι όροι του μοντέλου είναι σημαντικοί για τις τιμές «Τιμή p Πιθανότητας» μικρότερες από 0,05. Επιπλέον, από τα αποτελέσματα της δοκιμασία t -Student, αποδεικνύεται ότι τα A , B , Δ και Γ^2 είναι σημαντικοί όροι του μοντέλου. Επίσης, η τιμή F για «Έλλειψη προσαρμογής» που είναι ίση με 10,97, υποδηλώνει ότι υπάρχει πιθανότητα 8,68% κατά την οποία μία τιμή F με «Έλλειψη προσαρμογής» τόσο μεγάλη να μπορούσε να προκύψει λόγω θορύβου.

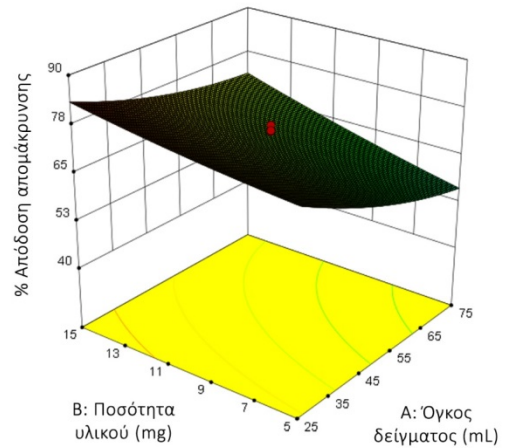
Επιπρόσθετα, δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταβλητών. Αφού ανιχνεύτηκαν οι πιο σημαντικοί παράμετροι, χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης για να εντοπιστούν οι ιδανικές συνθήκες απομάκρυνσης. Η απόδοση απομάκρυνσης αυξάνεται γραμμικά όσο αυξάνεται και η ποσότητα του υλικού Fe-Cu (*Εικόνα 30*). Αυτή η αύξηση της απόδοσης απομάκρυνσης οφείλεται στην παρουσία περισσότερων ενεργών θέσεων του υλικού, ώστε να ευνοείται η συνολική απομάκρυνση των ενώσεων. Παρόλα αυτά, μεγαλύτερη ποσότητα υλικού δεν επέφερε σημαντική βελτίωση στην απόδοση απομάκρυνσης. Για μεγαλύτερους όγκους αυξημένη απόκριση παρουσιάστηκε σε υψηλές ταχύτητες ανάδευσης παρά για μεγαλύτερες ποσότητες υλικού. Είναι λογικό σε υψηλές ταχύτητες ανάδευσης το υλικό να διασπείρεται καλύτερα σε όλη την μάζα του διαλύματος. Τέλος, παρατηρήθηκε αύξηση στην απόδοση απομάκρυνσης όταν αυξήθηκε ο χρόνος ανάδευσης, μέχρι ένα σημείο, μετά από το οποίο υπήρξε μείωση όσο πλησίαζε στο άνω όριο του χρόνου ανάδευσης. Σε μεγάλους χρόνους ανάδευσης, η απομάκρυνση των ενώσεων επηρεάζεται από την οξείδωση του υλικού Fe-Cu με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση.

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, οι βέλτιστες συνθήκες των τεσσάρων παραμέτρων της πολυπαραγοντικής βελτιστοποίησης περιλαμβάνουν όγκο δείγματος 25 mL, με τη χρήση 13 mg υλικού και για 17 λεπτά, στα 900 rpm.

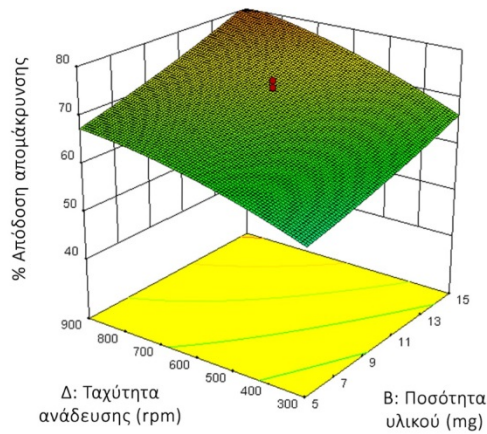
Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταβλητών Γ και Δ



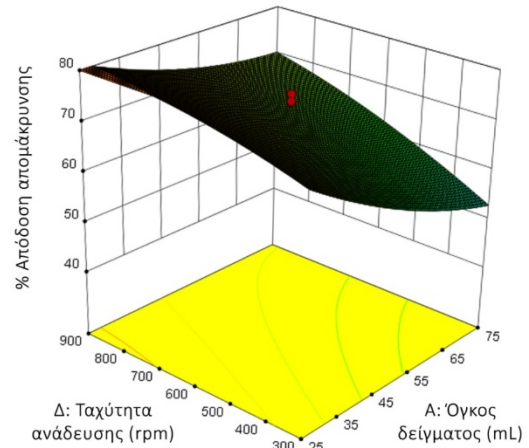
Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταβλητών Β και Α



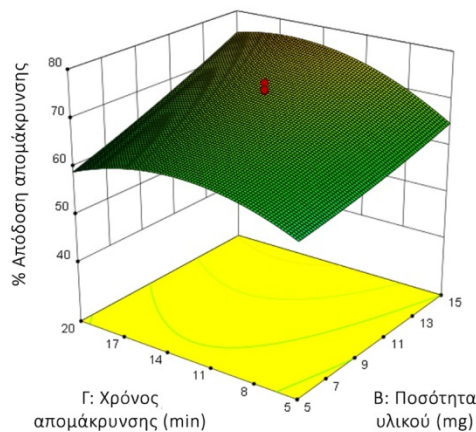
Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταβλητών Δ και Β



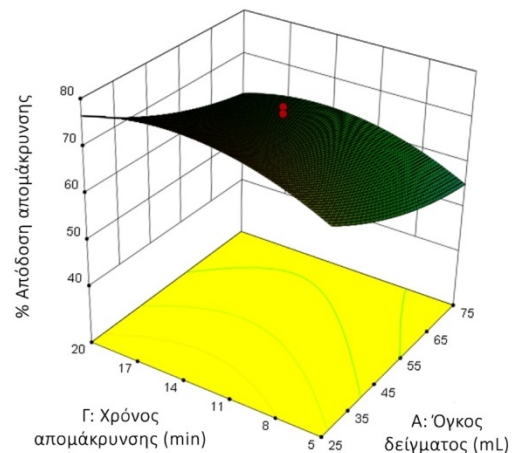
Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταβλητών Δ και Α



Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταβλητών Γ και Β



Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταβλητών Γ και Α



Εικόνα 30. Τρισδιάστατα διαγράμματα επιφάνειας απόκρισης (3D surface plots) για τις συσχετίσεις μεταξύ των παραμέτρων βελτιστοποίησης.

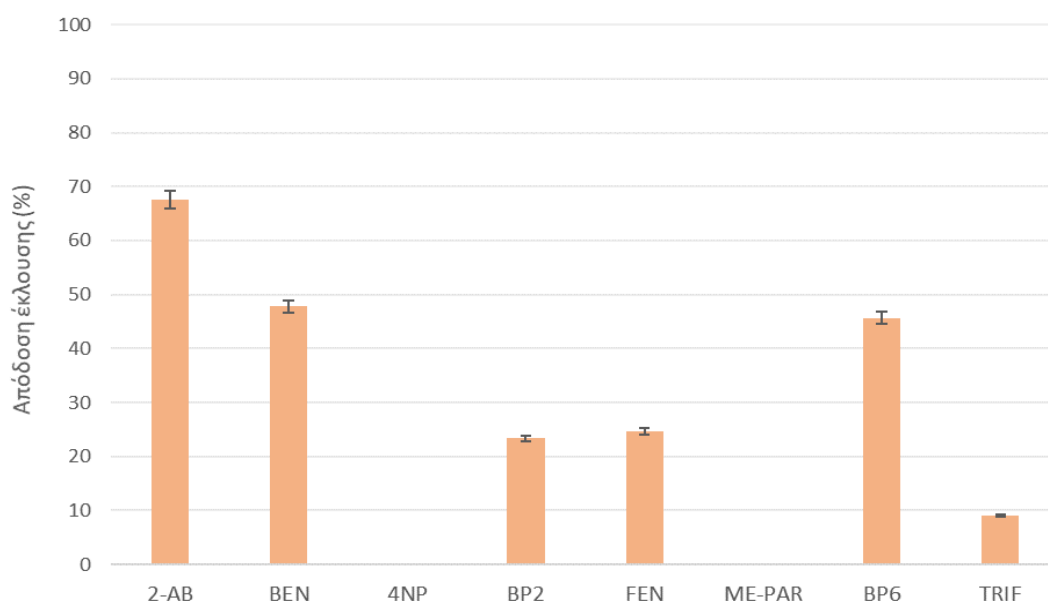
3.4. Πειράματα διερεύνησης του μηχανισμού απομάκρυνσης των ενώσεων

Το διμεταλλικό νανοϋλικό Fe-Cu είναι ικανό να απομακρύνει διαφορετικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων από υδατικά διαλύματα, όπως συνάγεται από τα παραπάνω. Η διαδικασία απομάκρυνσης των ενώσεων με το συγκεκριμένο νανοϋλικό, όπως έχει αναφερθεί στο θεωρητικό μέρος, είναι αποτέλεσμα συνδυαστικών διαδικασιών. Τέτοιες διαδικασίες περιλαμβάνουν ρόφηση των ενώσεων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό της στιβάδας οξειδίων/οξυϋδροξειδίων του νανοϋλικού και αποδόμηση των οργανικών ενώσεων μέσω αναγωγικής (άμεσης) ή οξειδωτικής (έμμεσης) δράσης. Κάποια επιπλέον πειράματα που ακολούθησαν, σε συνδυασμό με το χαρακτηρισμό του υλικού μετά την διαδικασία απομάκρυνσης, βοήθησαν περαιτέρω τη διερεύνηση του μηχανισμού απομάκρυνσης των ενώσεων.

Συνεπώς, πειράματα πραγματοποιήθηκαν ώστε να προκύψουν δεδομένα για την τύχη των ρύπων μετά την απομάκρυνση τους από το υδατικό διάλυμα. Επομένως, πραγματοποιήθηκε διαδικασία απομάκρυνσης των ενώσεων από υδατικό διάλυμα με τη χρήση Fe-Cu, η οποία οδήγησε σε συνολική απόδοση απομάκρυνσης $93\pm 4\%$. Το υλικό μετά την απομάκρυνση, υποβλήθηκε σε έκλυση των ενώσεων ενώ στο υδατικό διάλυμα των ενώσεων, πριν και μετά την απομάκρυνση, υπολογίστηκε το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD). Από τον υπολογισμό του COD, πριν και μετά την απομάκρυνση, διαπιστώθηκε μείωση κατά 60% της διαθέσιμης ποσότητας οξειδώσιμων οργανικών ενώσεων. Μία ερμηνεία αυτού είναι ότι πραγματοποιείται απομάκρυνση των ενώσεων από το υδατικό διάλυμα μέσω ρόφησης των ενώσεων στο υλικό Fe-Cu ή/και λόγω αποδόμησής τους. Στην περίπτωση της αποδόμησης, διάφορα σενάρια είναι πιθανά όπως, μερική αποδόμηση των ενώσεων με ταυτόχρονη ρόφηση των υπολειπόμενων ενώσεων και κάποιων παραπροϊόντων τους (στην επιφάνεια του υλικού) ή ολική αποδόμηση κάποιων ενώσεων και απομάκρυνση τους από το υδατικό διάλυμα (ανοργανοποίηση των ενώσεων).

Πρόσθετα δεδομένα προέκυψαν από την έκλυση των ενώσεων-ρύπων από το υλικό χρησιμοποιώντας ακετόνη με 5% v/v HCOOH, η οποία έδωσε συνολική απόδοση έκλυσης 37%. Σύμφωνα με τα ποσοστά έκλυσης των επιμέρους

ενώσεων (*Εικόνα 31*) συμπεραίνεται πως το διμεταλλικό υλικό Fe-Cu, παρουσιάζει διαφορετικό μηχανισμό απομάκρυνσης για κάποιες από αυτές.



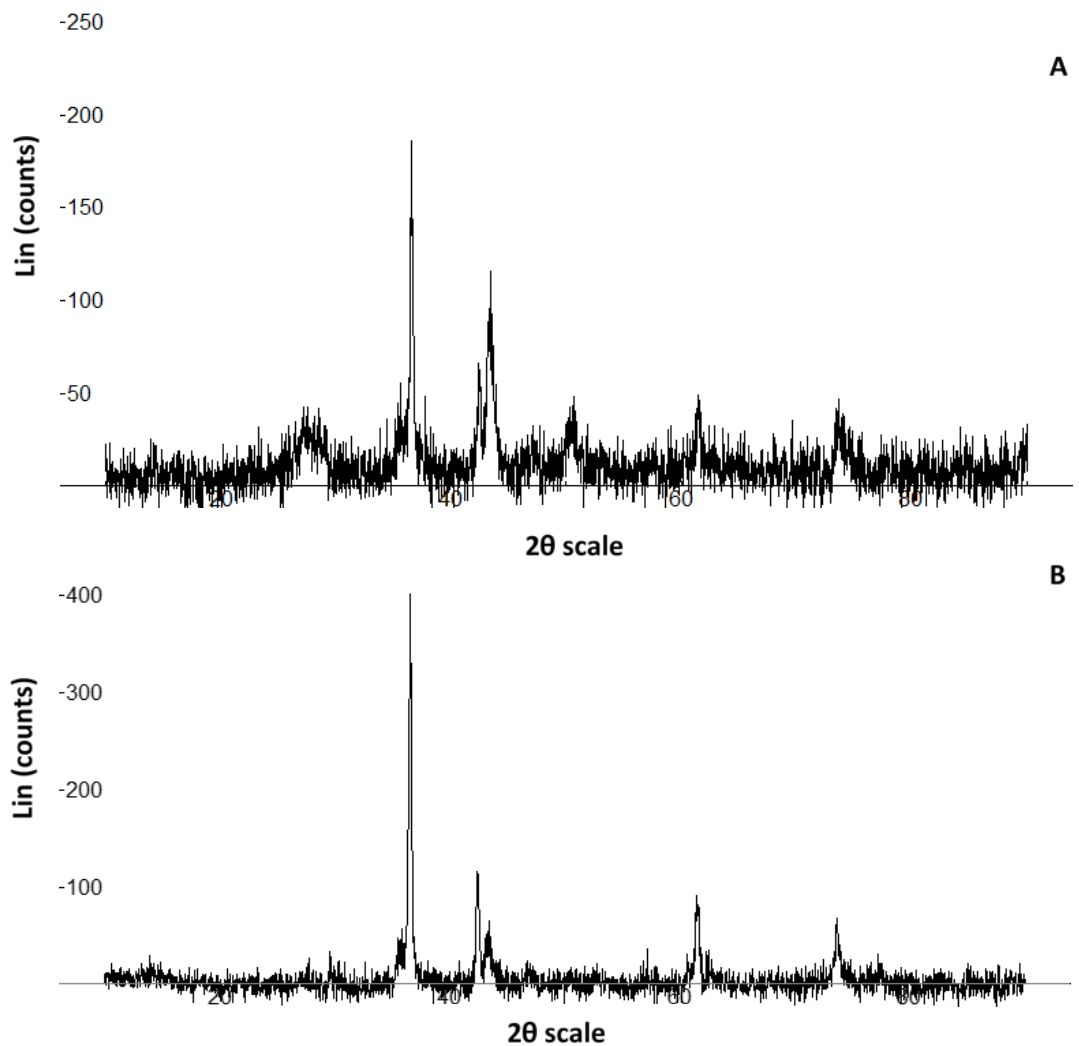
Εικόνα 31. Απόδοση έκλουσης (%) των επιλεγμένων ενώσεων από 5 mg νανοϋλικού Fe-Cu με τη χρήση 1 mL ακετόνης με 5% v/v HCOOH.

Οι 4NP και ME-PAR έδειξαν μηδενικά ποσοστά έκλουσης, συμπεραίνοντας ότι η απομάκρυνσή τους βασίζεται αποκλειστικά σε αποδόμηση, μερική ή ολική. Τα ποσοστά έκλουσης των BP2, BP6, FEN και TRIF κυμάνθηκαν σε ένα εύρος από 9% έως 46%, υποδηλώνοντας ότι το μεγαλύτερο μέρος των ενώσεων αυτών αποδομήθηκε. Είναι ενδιαφέρον ότι οι ενώσεις BEN και 2-AB παρουσίασαν υψηλά ποσοστά έκλουσης με 48% και 68% αντίστοιχα. Ωστόσο, από ένα πείραμα απομάκρυνσης των επιλεγμένων ενώσεων που πραγματοποιήθηκε (ποσοστό απομάκρυνσης $94\pm 4\%$) και έγινε πλήρη διαλυτοποίηση του υλικού (με υδατικό διάλυμα HCl 4M), βρέθηκε ότι οι ενώσεις 2-AB και BEN ανακτήθηκαν από το υλικό Fe-Cu σε υψηλά ποσοστά, 82% και 97% αντίστοιχα. Αυτό αποδεικνύει ότι οι συγκεκριμένες ενώσεις, οι οποίες έχουν παρόμοια δομή, παρουσιάζουν φαινόμενα μη αντιστρεπτής ρόφησης στο νανοϋλικό ενώ η αποδόμηση τους είναι περιορισμένη έως ελάχιστη.

Τα δεδομένα που προέκυψαν από την αξιολόγηση των περιθλασιμογραφημάτων XRD και των φασμάτων XPS του υλικού Fe-Cu, μετά τη διαδικασία απομάκρυνσης των ενώσεων, βοήθησαν στην επιβεβαίωση προηγούμενων υποθέσεων για το

μηχανισμό. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του XPS στον [Πίνακα Π1](#), το ποσοστό του άνθρακα στην επιφάνεια του νανοϋλικού στο δείγμα Β (υλικό Fe-Cu μετά την απομάκρυνση των επιλεγμένων ενώσεων) ήταν μεγαλύτερο σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα (Α και C). Αυτό ενισχύει την υπόθεση της ρόφηση των ενώσεων, στο υλικό Fe-Cu ενώ από την ανάλυση των χαρακτηριστικών ομάδων του άνθρακα ([Πίνακα Π2](#)), τη μεγαλύτερη αύξηση παρουσίασε η sp^2 ομάδα C-C. Η αύξηση της συγκεκριμένης κορυφής με ενέργεια σύνδεσης στα 285-284 eV στα φάσματα αποσύμπλεξης ([Εικόνα Π1](#)) αποδίδεται στην ύπαρξη αρωματικού άνθρακα, που περιέχεται σε όλες τις επιλεγμένες προς απομάκρυνση ενώσεις ([Πίνακας 2](#)). Ως προς την οξείδωση της επιφάνειας των νανοϋλικών, τα δεδομένα του [Πίνακα Π1](#), δείχνουν ότι αυξάνεται τουλάχιστον κατά 10% μετά τη χρήση τους και είναι ανεξάρτητη από την παρουσία ή μη των ενώσεων. Συγκρίνοντας τα τρία δείγματα της [Εικόνας Π1](#), παρατηρούμε ότι η οξείδωση της επιφάνειας αφορά και τα δύο μέταλλα. Ο χαλκός αλλάζει οξειδωτική κατάσταση με τις χημικές καταστάσεις Cu^I και Cu^{II} να αυξάνονται στα δείγματα μετά την απομάκρυνση. Επίσης, η κορυφή $Fe2p_{3/2}$ ([Εικόνα Π2](#)) που αρχικά στο υλικό πριν την απομάκρυνση (δείγμα *a*) αποδίδεται στο Fe_2O_3 , παρουσιάζει αύξηση του πλάτους της για τα υλικά Fe-Cu μετά την απομάκρυνση (δείγματα *b* και *c*), το οποίο υποδηλώνει τη δημιουργία οξυϋδροξειδίων του σιδήρου.

Συμπληρωματικά με τα δεδομένα του XPS, τα περιθλασιμογραφήματα XRD του νανοϋλικού Fe-Cu μετά την διαδικασία απομάκρυνσης, παρουσία ([Εικόνα 32A](#)) και απουσία ([Εικόνα 32B](#)) των ενώσεων, επιβεβαιώνουν τα παραπάνω δεδομένα οξείδωσης. Η εμφάνιση μιας οξείας και έντονης κορυφής στα 2θ 36° , η οποία δεν υπήρχε στο υλικό πριν την διαδικασία απομάκρυνσης ([Εικόνα 23](#)), υποδηλώνει την εκτεταμένη δημιουργία οξειδίων του σιδήρου (όπως μαγνητίτης, γ - Fe_2O_3 ή αιματίτης). Επίσης, λόγω της οξείδωσης του σιδήρου αποκαλύπτονται οι διπλές κορυφές στο διάστημα 2θ $42-45^\circ$. Σύμφωνα με τις γωνίες 2θ , η κορυφή κοντά στις 45° ανήκει στο Fe^0 (η ένταση της δείχνει να εξαρτάται από την ένταση της κορυφής των οξειδίων του σιδήρου με 2θ 36°) ενώ η κορυφή στις $42-43^\circ$ ανήκει στον Cu^0 . Επίσης, η εμφάνιση της κορυφής σε γωνία $2\theta \sim 61,3^\circ$, σχετίζεται με την δημιουργία οξειδίων του χαλκού (Cu_2O ή CuO).



Εικόνα 32. Περιθλασιμογράφημα ακτίνων Χ (XRD) των νανοϋλικών Fe-Cu μετά από τη διαδικασία απομάκρυνσης σε υδατικό διάλυμα (A) παρουσία και (B) απουσία των επιλεγμένων ρύπων

Συμπερασματικά, από τα δεδομένα των XPS και XRD είναι προφανές ότι κατά την επαφή του υλικού με το υδατικό διάλυμα, πραγματοποιείται οξείδωση του νανοϋλικού Fe-Cu με αλλαγές των οξειδωτικών βαθμίδων και στα δύο μέταλλα. Η αναπόφευκτη μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης των μετάλλων σε συνδυασμό με την ύπαρξη ροφημένων οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια του, καθιστά την αποδόμησή τους εφικτή.

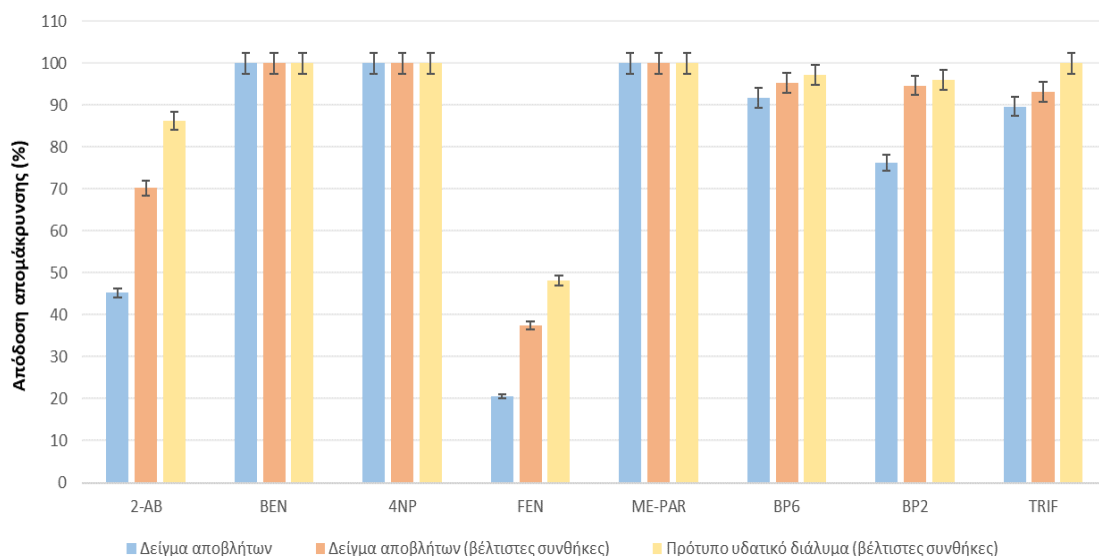
3.5. Πειράματα απομάκρυνσης από δείγμα αποβλήτων με ανάδευση και υπό συνθήκες στήλης σταθερής κλίνης

Πειράματα απομάκρυνσης πραγματοποιήθηκαν σε υδατικό δείγμα από την εκροή του βιολογικού καθαρισμού της δημοτικής μονάδας επεξεργασίας λυμάτων των Ιωαννίνων, εμβολιασμένο με μείγμα των επιλεγμένων ενώσεων, ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση της μήτρας στην απόδοση απομάκρυνσης των ενώσεων με το Fe-Cu. Η ύπαρξη φυσικών κολλοειδών και διαλυμένης οργανικής ύλης στα δείγματα αποβλήτων, συχνά υποβαθμίζει την ικανότητα των νανοϋλικών για απομάκρυνση ρύπων. Οργανικά μεγαλομόρια όπως, τα χουμικά οξέα που είναι άφθονα στο υδατικό περιβάλλον, μπορούν να συνδέονται στις ενεργές θέσεις προς απομάκρυνση, των νανοϋλικών και να προκαλούν μείωση της συνολικής απόδοσης απομάκρυνσης^[130].

Αρχικά, δοκιμάστηκε η απόδοση απομάκρυνσης επιλεγμένων ενώσεων, συνολικής συγκέντρωσης $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ από δείγμα αποβλήτων όγκου 10 mL, με τη χρήση 5 mg υλικού. Στο δείγμα αυτό πραγματοποιήθηκαν δύο διαδικασίες απομάκρυνσης: μία υπό βέλτιστες συνθήκες (pH=5,0 και 10% w/v Na_2SO_4) που έδειξε συνολική απόδοση απομάκρυνσης $88\pm 4\%$ και μια χωρίς τις βέλτιστες συνθήκες, με συνολική απόδοση απομάκρυνσης $78\pm 4\%$. Σύμφωνα με προηγούμενα αποτελέσματα, η αντίστοιχη διαδικασία απομάκρυνσης από πρότυπο υδατικό διάλυμα των επιλεγμένων ενώσεων, υπό τις βέλτιστες συνθήκες, είχε απόδοση απομάκρυνσης $93\pm 4\%$. Η απόδοση απομάκρυνσης κάθε ένωσης στο πρότυπο υδατικό διάλυμα αποτέλεσε απόδοση αναφοράς, για σύγκριση μεταξύ των πραγματικών δειγμάτων σε βέλτιστες και μη βέλτιστες συνθήκες. Στην [Εικόνα 33](#), παρατίθενται οι επιμέρους αποδόσεις απομάκρυνσης με τη χρήση του υλικού για κάθε ένωση, στις τρεις προαναφερθείσες διεργασίες.

Σύμφωνα με τις συνολικές αποδόσεις απομάκρυνσης από το πρότυπο υδατικό διάλυμα και από το δείγμα αποβλήτων, υπό βέλτιστες συνθήκες, δεν παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση της απόδοσης απομάκρυνσης λόγω μήτρας. Ωστόσο, από τις αποδόσεις των επιμέρους ενώσεων αποδείχθηκε ότι επηρεάστηκαν κυρίως συγκεκριμένες από αυτές, οι οποίες εμφάνισαν μεγάλη απόκλιση στην απόδοση τους στο δείγμα αποβλήτου σε σύγκριση με το πρότυπο υδατικό διάλυμα.

Συγκεκριμένα, για τις ενώσεις BEN, 4NP και ME-PAR δεν παρατηρήθηκε καμία μείωση στο ποσοστό απομάκρυνσής τους. Για τις ενώσεις BP6 και TRIF υπήρξε μικρή μείωση στο δείγμα αποβλήτων, η οποία δεν ξεπέρασε το 10%. Η μικρή αυτή διαφορά των αποδόσεων για τις BP6 και TRIF, μεταξύ των τριών διεργασιών απομάκρυνσης, δεν εντοπίστηκε τόσο στην επίδραση της μήτρας όσο στην απουσία βέλτιστων συνθηκών απομάκρυνσης.



Εικόνα 33. Απόδοση απομάκρυνσης των ενώσεων από δείγμα αποβλήτου χωρίς κάποια ρύθμιση των συνθηκών, δείγμα αποβλήτων υπό τις βέλτιστες συνθήκες απομάκρυνσης και από πρότυπο υδατικό διάλυμα υπό τις βέλτιστες συνθήκες.

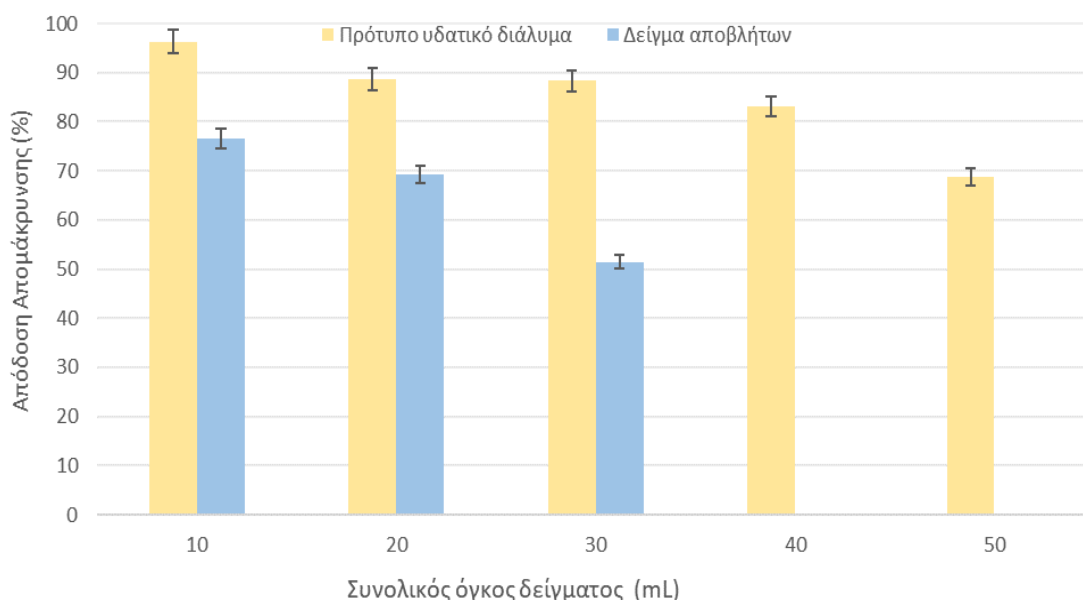
Όσον αφορά τις ενώσεις 2-AB, FEN και BP2, η απόκλιση της απόδοσής τους στο δείγμα αποβλήτων σε σύγκριση με το πρότυπο υδατικό διάλυμα για την καθεμία, ήταν αρκετά πιο μεγάλη. Στην περίπτωση του FEN, παρατηρήθηκε πολύ χαμηλή απόδοση απομάκρυνσης, ~20% στο δείγμα αποβλήτων, η οποία οφείλεται στην τιμή pH του πραγματικού δείγματος (ίση με 8,0). Το pH του διαλύματος κατά τη διαδικασία της απομάκρυνσης κρίθηκε ως περιοριστικός παράγοντας για το FEN (*Παράγραφος 3.3.1*). Όμως, με τη χρήση των βέλτιστων συνθηκών στο δείγμα αποβλήτων, η απόδοση απομάκρυνσης του FEN σχεδόν διπλασιάστηκε στο ~38%, αλλά και πάλι ήταν μακριά από αυτή του πρότυπου υδατικού διαλύματος (~48%), συμπεραίνοντας ότι εκτός από το pH η απομάκρυνση του FEN μειώθηκε (κατά ~10%) στο δείγμα αποβλήτων λόγω επίδρασης της μήτρας. Σε ότι αφορά την BP2, η διαφορά της απόδοσης απομάκρυνσής της μεταξύ προτύπου διαλύματος και δείγματος αποβλήτου, ~16%, εξαρτάται από την έλλειψη βέλτιστων συνθηκών. Στις

βέλτιστες συνθήκες, τόσο για το πραγματικό δείγμα όσο και για το δείγμα αποβλήτου, δεν υπήρξε στατιστικά σημαντική διαφορά ($p > 0,05$) μεταξύ των αποδόσεων. Τέλος, η απόδοση απομάκρυνσης της 2-AB παρουσίασε την μεγαλύτερη απόκλιση από το πρότυπο υδατικό διάλυμα (~45%) καθώς η μείωση της ήταν αποτέλεσμα τόσο της έλλειψης βέλτιστων συνθηκών απομάκρυνσης όσο λόγω παρεμποδίσεων από τη μήτρα.

Προκειμένου να αξιοποιήσουμε τις βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν από την πολυπαραγοντική βελτιστοποίηση, πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση σε μεγαλύτερο όγκο πραγματικού δείγματος. Πιο αναλυτικά, 25 mL δείγματος αποβλήτων με συνολική συγκέντρωση επιλεγμένων ενώσεων $12,5 \text{ mg L}^{-1}$, υποβλήθηκε σε διαδικασία απομάκρυνσής τους με 13 mg υλικού Fe-Cu για 17 λεπτά, στα 900 rpm, χωρίς την προσθήκη άλατος και ρύθμιση του pH. Το αποτέλεσμα της απομάκρυνσης οδήγησε σε συνολική απόδοση $80 \pm 4\%$, ενώ η απόδοση της ίδιας διαδικασίας απομάκρυνσης από υδατικό πρότυπο διάλυμα (σε $\text{pH}=5,0$ και $10\% \text{ w/v Na}_2\text{SO}_4$) ήταν $89 \pm 4\%$. Όπως ήταν αναμενόμενο, η διαφορά της συνολικής απόδοσης αποδόθηκε στη μειωμένη απόδοση απομάκρυνσης συγκεκριμένων ενώσεων από το δείγμα αποβλήτων. Δηλαδή, η απομάκρυνση των ενώσεων 2-AB, FEN και BP2 από το δείγμα αποβλήτου παρουσίασε αποδόσεις 31%, 6% και 9% αντίστοιχα, που αποτελούν χαμηλότερα ποσοστά σε σύγκριση με το πρότυπο υδατικό διάλυμα. Βέβαια, οι ενώσεις FEN και BP2, παρουσίασαν μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης κατά 14% και 8% αντίστοιχα, σε σύγκριση με την αντίστοιχη διεργασία απομάκρυνσης από πραγματικό δείγμα των 10 mL, απουσία βέλτιστων συνθηκών ($\text{pH}=5,0$ και $10\% \text{ w/v Na}_2\text{SO}_4$). Επομένως, η αύξηση του όγκου του δείγματος (από τα 10 στα 25 mL) και της ποσότητας του υλικού (από τα 5 στα 13 mg), στην συγκεκριμένη περίπτωση, οδήγησε σε μεγαλύτερη απόδοση απομάκρυνσης των επιμέρους ενώσεων. Χρωματογραφήματα της συγκεκριμένης απομάκρυνσης δίνονται στην [Εικόνα Π5](#).

Με σκοπό να γίνουν πειράματα απομάκρυνσης σε μεγαλύτερους όγκους πραγματικού δείγματος, μέσω απευθείας παροχής, χρησιμοποιήθηκε μια στήλη σταθερής κλίνης. Η στήλη δοκιμάστηκε σε πιλοτική κλίμακα με τη χρήση 50 mg υλικού Fe-Cu για την εκτίμηση του μέγιστου όγκου δείγματος, συγκέντρωσης $12,5$

mg L⁻¹ (σύνολο των ενώσεων), στον οποίο μπορούν να απομακρυνθούν σε ικανοποιητικό ποσοστό. Η αξιολόγηση της απομάκρυνσης έγινε με τη συλλογή κάθε 10 mL κλάσματος επεξεργασμένου δείγματος από την έξοδο της στήλης, με σταθερή ταχύτητα ροής 0,75 ml/min. Η χαμηλή ροή επιλέχθηκε ώστε να αυξηθεί ο χρόνος αλληλεπίδρασης των ρύπων με το υλικό Fe-Cu της κλίνης.



Εικόνα 34. Συνολική απόδοση απομάκρυνσης των ενώσεων από πρότυπο υδατικό διάλυμα και από δείγμα αποβλήτων. Η συλλογή του όγκου από την έξοδο της στήλης πραγματοποιήθηκε ανά 10 mL, εκφρασμένη ως συνολικός όγκος δείγματος ο οποίος πέρασε από την στήλη.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της [Εικόνας 34](#), η στήλη ανταποκρίθηκε ικανοποιητικά στην άμεση απομάκρυνση του πρότυπου υδατικού διαλύματος των ενώσεων, διατηρώντας υψηλό ποσοστό συνολικής απομάκρυνσης (79%) μετά τη διέλευση 50 mL συνολικού όγκου δείγματος. Ωστόσο, τα ίδια ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης δεν παρατηρήθηκαν στην περίπτωση του δείγματος αποβλήτων. Στα πρώτα 10 mL πραγματικού δείγματος ίδιας συνολικής συγκέντρωσης ενώσεων με το πρότυπο υδατικό διάλυμα, η συνολική απόδοση ήταν 77% και μετά από τη διέλευση συνολικού όγκου 30 mL πραγματικού δείγματος, η στήλη ήταν ικανή να απομακρύνει το 52% των συνολικών ενώσεων. Αν και τα αποτελέσματα της στήλης σε πρότυπα υδατικά δείγματα φαίνονται αρκετά υποσχόμενα, απαιτούνται περαιτέρω πειράματα και βελτιστοποίηση της

εφαρμογής καθώς, υπό αυτές τις συνθήκες, η στήλη δεν καταφέρνει να απομακρύνει ικανοποιητικά τις επιλεγμένες ενώσεις από πραγματικά δείγματα.

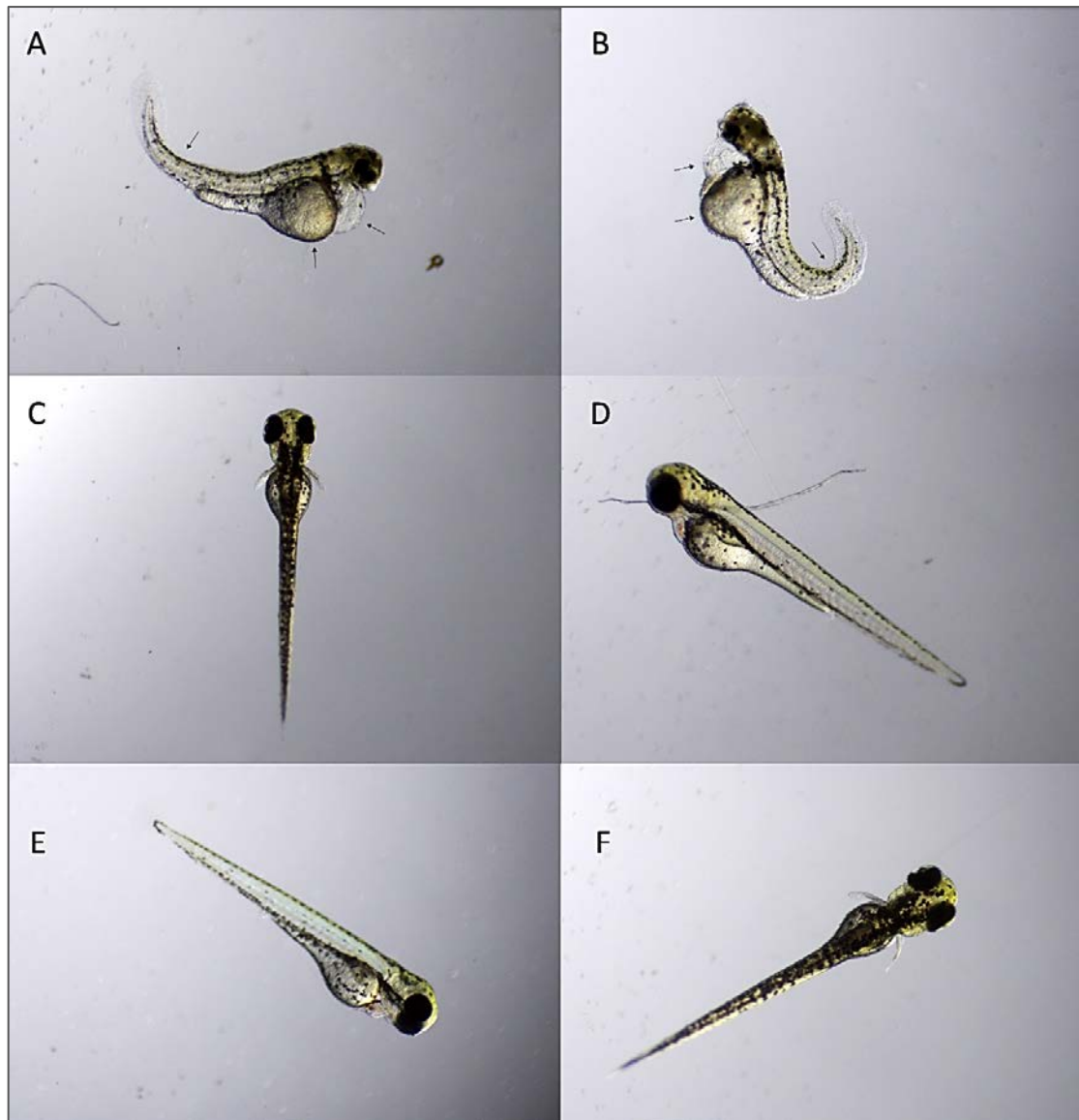
3.6. Αποτελέσματα τοξικότητας σε λάρβες zebrafish

Προκειμένου να αξιολογηθεί αν το νανοϋλικό Fe-Cu είναι ικανό να απομακρύνει αποτελεσματικά τις ενώσεις-ρύπους εξετάστηκε η τοξικότητα τους σε λάρβες zebrafish μετά την εφαρμογή του υλικού. Ως τρόπος απομάκρυνσης του μείγματος των ενώσεων από το υδατικό δείγμα επιλέχθηκε η χρήση των νανοϋλικών υπό ροή, σε στήλη σταθερής κλίσης. Όπως φάνηκε από τα αποτελέσματα απομάκρυνσης ρύπων με χρήση στήλης, η απόπλυση ιόντων από το νανοϋλικό μπορούσε να περιοριστεί σημαντικότερα σε σχέση με την απομάκρυνση υπό ανάδευση. Τόσο τα ιόντα των αντίστοιχων μετάλλων όσο και το νανοϋλικό Fe-Cu, παρουσιάζουν αντιμικροβιακές και τοξικές ιδιότητες ως προς κάποιους μικροοργανισμούς^[131]. Εφόσον οι λάρβες zebrafish παρουσιάζουν αυξημένη ευαισθησία στα μεταλλικά ιόντα, επιλέχθηκε η χρήση της στήλης ώστε τα αποτελέσματα πιθανής θνησιμότητας να οφείλονται μόνο στην ύπαρξη ή μη των ενώσεων.

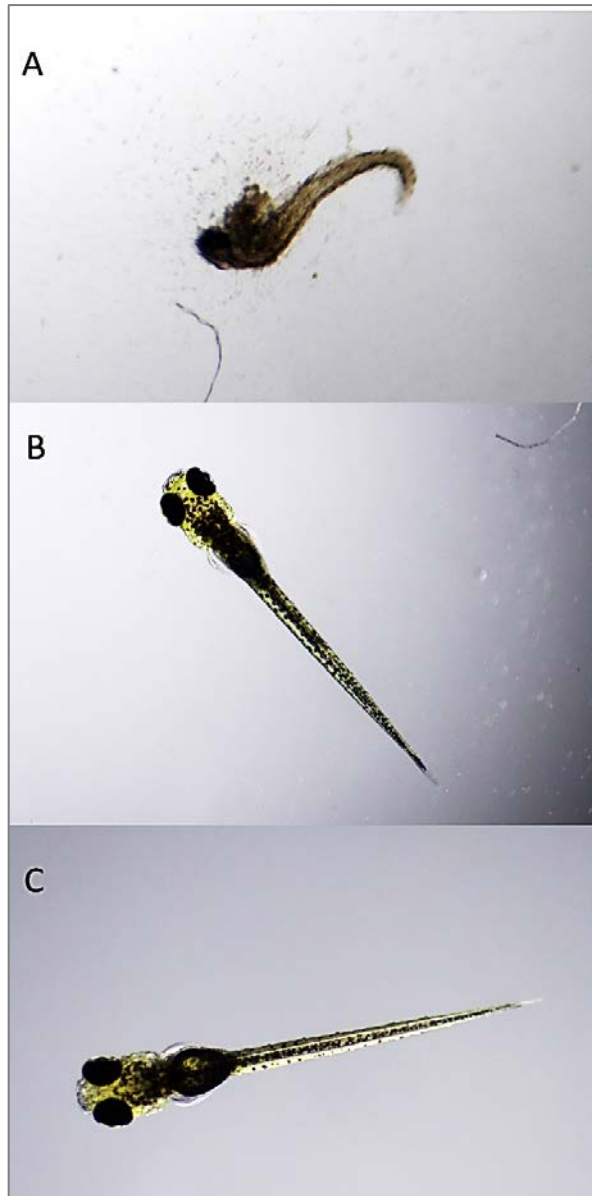
Η έκθεση των λαρβών στο μείγμα των ενώσεων, πριν και μετά την εφαρμογή του νανοϋλικού Fe-Cu, έδωσε τα εξής αποτελέσματα: Ακόμα και στις πρώτες 24 ώρες έκθεσης, η τοξικότητα προτύπων διαλυμάτων των επιλεγμένων ενώσεων εκδηλώθηκε με μορφολογικές δυσπλασίες, οι οποίες κορυφώθηκαν κατά την έκθεση σε 48 ώρες. Σύμφωνα με την [Εικόνα 35](#), ανωμαλίες, όπως περικαρδιακό οίδημα, κύρτωση ουράς και οίδημα λεκιθικού σάκου είναι ορατά μόνο στις λάρβες που εκτέθηκαν στο διάλυμα των ενώσεων-ρύπων πριν την απομάκρυνσή τους. Στις πρώτες 48 ώρες της έκθεσης, δεν βρέθηκαν νεκρές λάρβες στο διάλυμα-μάρτυρα (υδατικό διάλυμα με περιεκτικότητα ακετονιτριλίου 0,5% v/v και απουσία των επιλεγμένων ενώσεων) και στο πρότυπο υδατικό διάλυμα των ενώσεων ενώ μόνο μία νεκρή λάρβα εντοπίστηκε στο διάλυμα μετά την διαδικασία με το νανοϋλικό Fe-Cu. Στις 96 ώρες έκθεσης ([Εικόνα 36](#)), όλες οι λάρβες στο πρότυπο διάλυμα των ενώσεων πριν την εφαρμογή του υλικού ήταν νεκρές ενώ στο διάλυμα μάρτυρας

και στο διάλυμα μετά την απομάκρυνση των ρύπων, όλες οι λάβρες ήταν ζωντανές με σπουδαία κινητικότητα, εκτός από μία απώλεια που θεωρήθηκε τυχαία.

Εν κατακλείδι, τα αποτελέσματα από την έκθεση των λαρβών zebrafish έδειξαν ότι το υδατικό διάλυμα μετά την απομάκρυνση δεν δημιουργεί πρόβλημα στην ανάπτυξη των υδρόβιων οργανισμών. Επομένως, σε μία σχεδόν ποσοτική απομάκρυνση ($89\pm 4\%$) των επιλεγμένων ενώσεων από το υδατικό διάλυμα, το εναπομείναν οργανικό φορτίο από τα διάφορα παραπροϊόντα αποδόμησης και μικρή περιεκτικότητα από τις αρχικές ενώσεις δεν εμφάνισαν δυσμενείς επιπτώσεις για τους υδρόβιους οργανισμούς.



Εικόνα 35. Αντιπροσωπευτικές εικόνες των λαρβών zebrafish μετά από 48 ώρες έκθεσης σε: (A-B) υδατικό διάλυμα των ενώσεων, όπου οι κύριες δυσμορφίες υποδεικνύονται με βέλη, (C-D) υδατικό διάλυμα των ενώσεων μετά την απομάκρυνση με το νανοϋλικό Fe-Cu και (E-F) διάλυμα μάρτυρας (υδατικό διάλυμα απουσία ενώσεων).



Εικόνα 36. Αντιπροσωπευτικές εικόνες των λαρβών zebrafish μετά από 96 ώρες έκθεσης σε: (A) υδατικό διάλυμα των ενώσεων (όλες οι λάρβες βρέθηκαν νεκρές), (B) υδατικό διάλυμα των ενώσεων μετά την απομάκρυνση με το νανοϋλικό Fe-Cu (μία νεκρή λάρβα) και (C) διάλυμα μάρτυρας (όλες οι λάρβες ζωντανές).

3.7. Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή συντέθηκε και χαρακτηρίστηκε ένα μαγνητικό διμεταλλικό νανοϋλικό Fe-Cu με σκοπό τη χρήση του στην απομάκρυνση μείγματος οργανικών ενώσεων-ρύπων από υδατικά διαλύματα. Η επιλογή των κατηγοριών των ρύπων (νιτροφαινόλες, βενζοφαινόλες, όξινα φαρμακευτικά και φυτοφάρμακα) βασίστηκε στη συχνότητα εμφάνισής τους στο υδάτινο περιβάλλον ενώ οι μελετώμενες ενώσεις ήταν όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτικές για κάθε κατηγορία.

Η σύνθεση του διμεταλλικού υλικού Fe-Cu βελτιστοποιήθηκε με βάση την απόδοση απομάκρυνσης του μείγματος των ενώσεων-ρύπων. Το διμεταλλικό υλικό με μοριακή αναλογία Fe:Cu 1:1 οδήγησε σε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης όλων των ενώσεων-ρύπων. Τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσης με τη χρήση των μονομεταλλικών υλικών Fe και Cu έδειξαν χαμηλότερη συνολική απόδοση απομάκρυνσης και μερική απομάκρυνση των επιμέρους ενώσεων, με διαφορετική συμπεριφορά για το κάθε μέταλλο.

Επίσης, βελτιστοποιήθηκαν οι συνθήκες της διαδικασίας απομάκρυνσης των ενώσεων, υπό ανάδευση. Η μελέτη του αρχικού pH του διαλύματος κατά την απομάκρυνση των ενώσεων, έδειξε ότι το όξινο pH ευνοεί τη συνολική απόδοση απομάκρυνσης αν και ικανοποιητικά συνολικά ποσοστά απομάκρυνσης επιτεύχθηκαν μέχρι και σε τιμές pH=8,0. Η αρχική τιμή του pH=5,0 επιλέχθηκε ως βέλτιστη με κριτήριο τα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης όλων των επιμέρους ενώσεων ενώ δεν ευνοείται και η έκπλυση ιόντων Fe από το υλικό.

Η παρουσία αλάτων (NaCl και Na₂SO₄) ευνόησε την απομάκρυνση των ενώσεων, στοιχείο το οποίο είναι θετικό για την επεξεργασία υδάτων με υψηλή αλατότητα και ως βέλτιστη βρέθηκε η περιεκτικότητα 10% w/v Na₂SO₄. Η διαδικασία απομάκρυνσης των ενώσεων δεν επηρεάστηκε από τη θερμοκρασία και η μελέτη του χρόνου ανάδευσης έδειξε πως το χρονικό διάστημα των 20 λεπτών ήταν αρκετό για την ολοκλήρωση της απομάκρυνσης του μείγματος των ενώσεων συνολικής συγκέντρωσης 15 mg L⁻¹, με τη χρήση 5 mg υλικού σε όγκο διαλύματος 10 mL.

Όσον αφορά την ταυτόχρονη βελτιστοποίηση των πιο σημαντικών παραμέτρων της διαδικασίας, επιλέχθηκε ένα πολυπαραγοντικό πείραμα ώστε να ληφθούν υπόψη πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραμέτρων αλλά και να διευκολυνθεί ο εντοπισμός των βέλτιστων τιμών. Αν και οι μελετώμενοι παράμετροι αποτέλεσαν σημαντικούς όρους του πολυπαραγοντικού μοντέλου, δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, με τις βέλτιστες τιμές να είναι: 13 mg υλικού, όγκος δείγματος 25 mL, χρόνος ανάδευσης 17 λεπτά, ταχύτητα ανάδευσης 900 rpm.

Τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό του υλικού μετά τη διαδικασία απομάκρυνσης (δηλ. XRD και XPS) και σε συνδυασμό με τα πειράματα έκλουσης των ενώσεων και την παρακολούθηση της μεταβολής του COD, βοήθησαν στη διερεύνηση του μηχανισμού απομάκρυνσης των ρύπων με τη χρήση του διμεταλλικού υλικού. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαίωσαν την ικανότητα του υλικού να απομακρύνει τις ενώσεις, όχι μόνο μέσω ρόφησης αλλά και μέσω αποδόμησής τους.

Η ικανότητα του υλικού Fe-Cu να απομακρύνει, υπό ανάδευση, τις επιλεγμένες ενώσεις από δείγμα αποβλήτων παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα με μικρή πτώση της απόδοσης απομάκρυνσης, λόγω παρεμπόδισης της μήτρας. Ωστόσο, η μείωση της συνολικής απόδοσης απομάκρυνσης από το δείγμα αποβλήτων, σε σύγκριση με την αντίστοιχη απομάκρυνση από πρότυπο υδατικό διάλυμα, αποδόθηκε σε συγκεκριμένες ενώσεις του μείγματος, όπως 2-AB, FEN και BP2. Βέβαια, αύξηση της συνολικής απόδοσης απομάκρυνσης κατά ~10% μπόρεσε να επιτευχθεί όταν η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε δείγμα αποβλήτων με pH=5,0 και με προσθήκη 10% w/v Na₂SO₄. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η απομάκρυνση μέσω απευθείας παροχής δείγματος, με τη χρήση του υλικού Fe-Cu, σε στήλη σταθερής κλίνης. Παρόλη την υψηλή απόδοση της στήλης σε πρότυπα υδατικά δείγματα των ενώσεων, η ικανότητά της στην απομάκρυνση από δείγμα αποβλήτων παρουσίασε αρκετά πιο μειωμένη απόδοση, πιθανότατα λόγω μεγαλύτερης παρεμπόδισης εξαιτίας της μήτρας. Περαιτέρω διερεύνηση θα μπορούσε να βελτιώσει τα αποτελέσματα.

Τέλος, παρατηρήθηκε φυσιολογική ανάπτυξη των λαρβών zebrafish κατά την έκθεσή τους για 96 ώρες σε υδατικό δείγματα των ενώσεων-ρύπων μετά από τη διαδικασία απομάκρυνσης, φανερώνοντας ότι η απομάκρυνση (ρόφηση και αποδόμηση) μειώνει την τοξικότητα του υδατικού μίγματος των επιλεγμένων ενώσεων.

Με βάση τα παραπάνω, η απομάκρυνση των ενώσεων-ρύπων με τη χρήση του διμεταλλικού υλικού Fe-Cu, μπορεί να ενισχυθεί από τα διάφορα στάδια βελτιστοποίησης τόσο της σύνθεσής του όσο και της διεργασίας απομάκρυνσης. Επιπλέον, η απομάκρυνση είναι αποτέλεσμα της δράσης και των δύο μετάλλων του διμεταλλικού υλικού, και οφείλεται ταυτόχρονα σε διεργασίες ρόφησης και αποδόμησης των ενώσεων-ρύπων. Η χρήση του σε πραγματικό δείγμα αποβλήτων παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα με προοπτική να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μονάδες επεξεργασίας υδάτων. Αναγκαία κρίνεται και η βελτιστοποίηση της χρήσης του σε στήλη για την επεξεργασία μεγαλύτερου όγκου δείγματος με ικανοποιητικά ποσοστά απομάκρυνσης. Τελικά, η απομάκρυνση των επιλεγμένων ενώσεων σε μείγμα παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα με περιθώρια βελτίωσής της, με την εφαρμογή κατάλληλων συνθηκών απομάκρυνσης, καταλήγοντας ότι το διμεταλλικό υλικό Fe-Cu είναι πολλά υποσχόμενο για πραγματικές εφαρμογές.

Βιβλιογραφία

- [1] R. P. Feynman, "There's plenty of room at the bottom," *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 1, no. 1, pp. 60–66, 1992, doi: 10.1109/84.128057.
- [2] A. Zarzycki, "At source of nanotechnology," *Tecnológicas*, vol. 17, no. 32, pp. 09–10, 2014, Accessed: Dec. 10, 2020. [Online]. Available: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-77992014000100001&lng=en&nrm=iso&tlng=en.
- [3] W. Brullot, "Development, synthesis and characterization of multifunctional nanomaterials," 2014.
- [4] E. Roduner, "Size matters: Why nanomaterials are different," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 7, pp. 583–592, Jun. 2006, doi: 10.1039/b502142c.
- [5] K. J. Klabunde *et al.*, "Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 30, pp. 12142–12153, Jan. 1996, doi: 10.1021/jp960224x.
- [6] M. N. . F. G. & A. D., "Social and Environmental Implications of Nanotechnology Development in Africa.," 2012. Accessed: Dec. 10, 2020. [Online]. Available: www.csir.co.za.
- [7] P. I. Dolez, "Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications," in *Nanoengineering: Global Approaches to Health and Safety Issues*, Elsevier, 2015, pp. 3–40.
- [8] J. Njuguna, F. Ansari, S. Sachse, H. Zhu, and V. M. Rodriguez, "Nanomaterials, nanofillers, and nanocomposites: Types and properties," in *Health and Environmental Safety of Nanomaterials: Polymer Nanocomposites and Other Materials Containing Nanoparticles*, Elsevier Ltd., 2014, pp. 3–27.
- [9] Y. Zhu, D. K. James, and J. M. Tour, "New routes to graphene, graphene oxide and their related applications," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 36. Adv Mater, pp. 4924–4955, Sep. 18, 2012, doi: 10.1002/adma.201202321.
- [10] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. De Heer, "Carbon nanotubes - The route toward applications," *Science*, vol. 297, no. 5582. Science, pp. 787–792, Aug. 02, 2002, doi: 10.1126/science.1060928.
- [11] B. C. Yadav and R. Kumar, "Structure, properties and applications of fullerenes," 2008. Accessed: Dec. 10, 2020. [Online]. Available: <http://www.ripublication.com/ijna.htm>.
- [12] E. V. Varner, K. E., K. Rindfusz, and A. Gaglione, "State of the Science Literature Review: Nano Titanium Dioxide Environmental Matters," *U.S. Environmental Protection Agency*, Washington, DC, 2010. EPA/600/R-10/089.
- [13] B. I. Kharisov, H. V. Rasika Dias, O. V. Kharissova, V. Manuel Jiménez-Pérez, B. Olvera Pérez, and B. Muñoz Flores, "Iron-containing nanomaterials: Synthesis, properties, and environmental applications," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 25, pp. 9325–9358, Oct. 2012, doi: 10.1039/c2ra20812a.
- [14] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, and P. P. Edwards, "Metal nanoparticles and their assemblies," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 29, no. 1, pp. 27–35, Jan. 2000, doi: 10.1039/a904518j.
- [15] M. A. Garcia and M. A. García, "Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications Surface Plasmons in metallic nanoparticles Surface Plasmons in metallic nanoparticles: Fundamentals and applications," *Phys. D Appl. Phys.*, vol. 44, no. 28, p. 283001, 2011, doi: 10.1088/0022.
- [16] R. S. Pawar, P. G. Upadhaya, and V. B. Patravale, "Quantum dots: Novel realm in biomedical and pharmaceutical industry," in *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, Elsevier, 2018, pp. 621–637.

- [17] V. S. Gurin, "Nanoparticles of ternary semiconductors in colloids: Low-temperature formation and quantum size effects," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 142, no. 1, pp. 35–40, Nov. 1998, doi: 10.1016/S0927-7757(98)00407-5.
- [18] E. Abbasi *et al.*, "Dendrimers: Synthesis, applications, and properties," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, no. 1. Springer New York LLC, pp. 1–10, May 21, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-247.
- [19] P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, "Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities," *Mater. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–39, Mar. 2009, doi: 10.1590/S1516-14392009000100002.
- [20] H. Hu, L. Onyebueke, and A. Abatan, "Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites-Review and Evaluation," Scientific Research Publishing, Apr. 2010. Accessed: Dec. 10, 2020. [Online]. Available: <http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=20729&#abstract>.
- [21] M. Delay and F. H. Frimmel, "Nanoparticles in aquatic systems," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 402, no. 2. Springer, pp. 583–592, Jan. 25, 2012, doi: 10.1007/s00216-011-5443-z.
- [22] R. S. Rawat, "Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology," in *Journal of Physics: Conference Series*, Mar. 2015, vol. 591, no. 1, p. 012021, doi: 10.1088/1742-6596/591/1/012021.
- [23] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, no. 7. Elsevier B.V., pp. 908–931, Nov. 01, 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- [24] G. Adlakha-Hutcheon *et al.*, "Nanomaterials, Nanotechnology," Springer, Dordrecht, 2009, pp. 195–207.
- [25] O. V. Salata, "Applications of nanoparticles in biology and medicine," *Journal of Nanobiotechnology*, vol. 2, no. 1. BioMed Central, pp. 1–6, Apr. 30, 2004, doi: 10.1186/1477-3155-2-3.
- [26] D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, "Magnetic properties of nanostructured materials," *Chemistry of Materials*, vol. 8, no. 8. American Chemical Society, pp. 1770–1783, 1996, doi: 10.1021/cm960077f.
- [27] A. Pratt, "Environmental applications of magnetic nanoparticles," in *Frontiers of Nanoscience*, vol. 6, Elsevier Ltd, 2014, pp. 259–307.
- [28] L. Mohammed, H. G. Gomaa, D. Ragab, and J. Zhu, "Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review," *Particuology*, vol. 30. Elsevier B.V., pp. 1–14, Feb. 01, 2017, doi: 10.1016/j.partic.2016.06.001.
- [29] S. F. Hasany, N. H. Abdurahman, A. R. Sunarti, and R. Jose, "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Chemical Synthesis and Applications Review."
- [30] T. A. Taton, "Nanoscale Materials in Chemistry Edited by Kenneth J. Klabunde (Kansas State University). Wiley-Interscience: New York. 2001. xi + 292 pp. \$99.95. ISBN: 0-471-38395-3," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 35, pp. 10629–10630, Sep. 2002, doi: 10.1021/ja0252072.
- [31] C. W. Chen, *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*. Dover Publications, 2013.
- [32] A. Akbarzadeh, M. Samiei, and S. Davaran, "Magnetic nanoparticles: Preparation, physical properties, and applications in biomedicine," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–13, Feb. 2012, doi: 10.1186/1556-276X-7-144.
- [33] G. Schiavone, "Manufacturing integrated MEMS switching devices using electrodeposited NiFe," 2014.
- [34] E. H. Frei, S. Shtrikman, and D. Treves, "Critical size and nucleation field of ideal ferromagnetic particles," *Phys. Rev.*, vol. 106, no. 3, pp. 446–455, May 1957, doi:

- 10.1103/PhysRev.106.446.
- [35] K. M. Krishnan *et al.*, “Nanomagnetism and spin electronics: Materials, microstructure and novel properties,” *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 793–815, Feb. 2006, doi: 10.1007/s10853-006-6564-1.
- [36] Y. Bao, T. Wen, A. C. S. Samia, A. Khandhar, and K. M. Krishnan, “Magnetic nanoparticles: material engineering and emerging applications in lithography and biomedicine,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 513–553, Sep. 2015, doi: 10.1007/s10853-015-9324-2.
- [37] L. J. Cote, A. S. Teja, A. P. Wilkinson, and Z. J. Zhang, “Continuous hydrothermal synthesis and crystallization of magnetic oxide nanoparticles,” *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 9, pp. 2410–2416, 2002, doi: 10.1557/JMR.2002.0352.
- [38] M. A. Willard, L. K. Kurihara, E. E. Carpenter, S. Calvin, and V. G. Harris, “Chemically prepared magnetic nanoparticles,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 49, no. 3–4, pp. 125–170, Jun. 2004, doi: 10.1179/095066004225021882.
- [39] A. H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth, “Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 46, no. 8. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1222–1244, Feb. 12, 2007, doi: 10.1002/anie.200602866.
- [40] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, and S. Sun, “Magnetic nanoparticles: Synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 9, pp. 2532–2542, Aug. 2009, doi: 10.1039/b815548h.
- [41] A. G. Nene, M. Takahashi, and P. R. Somani, “Fe₃O₄ and Fe Nanoparticles by Chemical Reduction of Fe(acac)₃ by Ascorbic Acid: Role of Water,” *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 06, no. 01, pp. 20–28, Jan. 2016, doi: 10.4236/wjnse.2016.61002.
- [42] J. Lee, T. Isobe, and M. Senna, “Magnetic properties of ultrafine magnetite particles and their slurries prepared via in-situ precipitation,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 109, pp. 121–127, Apr. 1996, doi: 10.1016/0927-7757(95)03479-X.
- [43] M. Faraji, Y. Yamini, and M. Rezaee, “Magnetic nanoparticles: Synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications,” *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 7, no. 1. Springer Verlag, pp. 1–37, 2010, doi: 10.1007/BF03245856.
- [44] B. I. Kharisov, H. V. R. Dias, O. V. Kharissova, A. Vázquez, Y. Peña, and I. Gómez, “Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-Aqueous solvents: Recent trends,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 85. Royal Society of Chemistry, pp. 45354–45381, Sep. 19, 2014, doi: 10.1039/c4ra06902a.
- [45] M. Wierucka and M. Biziuk, “Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples,” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 59. Elsevier B.V., pp. 50–58, Jul. 01, 2014, doi: 10.1016/j.trac.2014.04.007.
- [46] S. Laurent *et al.*, “Gadolinium Nanohydrogels for Lymph Node Magnetic Resonance Imaging View project Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications,” doi: 10.1021/cr068445e.
- [47] A. Ali *et al.*, “Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles,” *Nanotechnol. Sci. Appl.*, vol. Volume 9, pp. 49–67, Aug. 2016, doi: 10.2147/NSA.S99986.
- [48] P. Mondal, A. Anweshan, and M. K. Purkait, “Green synthesis and environmental application of iron-based nanomaterials and nanocomposite: A review,” *Chemosphere*, vol. 259. Elsevier Ltd, p. 127509, Nov. 01, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127509.

- [49] X. Li, D. W. Elliott, and W. Zhang, "Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 31, no. 4, pp. 111–122, Dec. 2006, doi: 10.1080/10408430601057611.
- [50] A. Shimizu, M. Tokumura, K. Nakajima, and Y. Kawase, "Phenol removal using zero-valent iron powder in the presence of dissolved oxygen: Roles of decomposition by the Fenton reaction and adsorption/precipitation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 201–202, pp. 60–67, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.009.
- [51] Y. S. Keum and Q. X. Li, "Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron," *Chemosphere*, vol. 54, no. 3, pp. 255–263, Jan. 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2003.08.003.
- [52] H. K. Boparai, M. Joseph, and D. M. O'Carroll, "Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 1, pp. 458–465, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.029.
- [53] A. Ryu, S. W. Jeong, A. Jang, and H. Choi, "Reduction of highly concentrated nitrate using nanoscale zero-valent iron: Effects of aggregation and catalyst on reactivity," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 105, no. 1–2, pp. 128–135, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.04.002.
- [54] Y. H. Hwang, D. G. Kim, and H. S. Shin, "Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron," *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 1513–1521, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.078.
- [55] J. Cao, L. Wei, Q. Huang, L. Wang, and S. Han, "Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution," *Chemosphere*, vol. 38, no. 3, pp. 565–571, Feb. 1999, doi: 10.1016/S0045-6535(98)00201-X.
- [56] H. Song and E. R. Carraway, "Reduction of chlorinated ethanes by nanosized zero-valent iron: Kinetics, pathways, and effects of reaction conditions," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 16, pp. 6237–6245, Aug. 2005, doi: 10.1021/es048262e.
- [57] R. W. Gillham and S. F. O'Connell, "Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron," *Ground Water*, vol. 32, no. 6, pp. 958–969, Nov. 1994, Accessed: Dec. 10, 2020. [Online]. Available: <https://go.gale.com/ps/i.do?p=AONE&sw=w&issn=0017467X&v=2.1&it=r&id=GALE%7CA16445822&sid=googleScholar&linkaccess=fulltext>.
- [58] C. B. Wang and W. X. Zhang, "Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 7, pp. 2154–2156, Jul. 1997, doi: 10.1021/es970039c.
- [59] S. R. Kanel, J. M. Greneche, and H. Choi, "Arsenic(V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 6, pp. 2045–2050, Mar. 2006, doi: 10.1021/es0520924.
- [60] X. Zhang, S. Lin, Z. Chen, M. Megharaj, and R. Naidu, "Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism," *Water Res.*, vol. 45, no. 11, pp. 3481–3488, 2011, doi: 10.1016/j.watres.2011.04.010.
- [61] W. Yan, H. L. Lien, B. E. Koel, and W. X. Zhang, "Iron nanoparticles for environmental clean-up: Recent developments and future outlook," *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, vol. 15, no. 1. The Royal Society of Chemistry, pp. 63–77, Dec. 20, 2013, doi: 10.1039/c2em30691c.
- [62] Y. Mu, F. Jia, Z. Ai, and L. Zhang, "Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron," *Environ. Sci. Nano*, vol. 4, no. 1, pp. 27–45, Jan. 2017, doi: 10.1039/C6EN00398B.
- [63] W. Yan, A. A. Herzing, C. J. Kiely, and W. X. Zhang, "Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water," *J.*

- Contam. Hydrol.*, vol. 118, no. 3–4, pp. 96–104, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.jconhyd.2010.09.003.
- [64] J. A. Donadelli *et al.*, “Mechanisms of 4-phenylazophenol elimination in micro- And nano-ZVI assisted-Fenton systems,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 1, p. 103624, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jece.2019.103624.
- [65] F. Fu, D. D. Dionysiou, and H. Liu, “The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 267. Elsevier, pp. 194–205, Feb. 28, 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062.
- [66] T. Harada, T. Yatagai, and Y. Kawase, “Hydroxyl radical generation linked with iron dissolution and dissolved oxygen consumption in zero-valent iron wastewater treatment process,” *Chem. Eng. J.*, vol. 303, pp. 611–620, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.06.047.
- [67] J. Guo *et al.*, “Chemical reduction of nitrate using nanoscale bimetallic iron/copper particles,” *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 27, no. 5, pp. 2023–2028, 2018, doi: 10.15244/pjoes/78439.
- [68] T. Phenrat, N. Saleh, K. Sirk, R. D. Tilton, and G. V. Lowry, “Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 1, pp. 284–290, Jan. 2007, doi: 10.1021/es061349a.
- [69] D. O’Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai, and C. Kocur, “Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation,” *Adv. Water Resour.*, vol. 51, pp. 104–122, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.advwatres.2012.02.005.
- [70] L. Sun, H. Song, Q. Li, and A. Li, “Fe/Cu bimetallic catalysis for reductive degradation of nitrobenzene under oxic conditions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 366–374, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.06.065.
- [71] J. H. Fan and L. M. Ma, “The pretreatment by the Fe-Cu process for enhancing biological degradability of the mixed wastewater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 1392–1397, May 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.115.
- [72] J. Cao, R. Xu, H. Tang, S. Tang, and M. Cao, “Synthesis of monodispersed CMC-stabilized Fe-Cu bimetal nanoparticles for in situ reductive dechlorination of 1, 2, 4-trichlorobenzene,” *Sci. Total Environ.*, vol. 409, no. 11, pp. 2336–2341, May 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.02.045.
- [73] N. S. Shah *et al.*, “Nano-zerovalent copper as a Fenton-like catalyst for the degradation of ciprofloxacin in aqueous solution,” *J. Water Process Eng.*, vol. 37, p. 101325, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101325.
- [74] Y. Yuan *et al.*, “Removal of high-concentration C.I. acid orange 7 from aqueous solution by zerovalent iron/copper (Fe/Cu) bimetallic particles,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 7, pp. 2605–2613, Feb. 2014, doi: 10.1021/ie402739s.
- [75] R. Yamaguchi, S. Kurosu, and M. Suzuki, “Hydroxyl radical generation by zero-valent iron/Cu (ZVI/Cu) bimetallic catalyst in wastewater treatment: Heterogeneous Fenton/Fenton-like reactions by Fenton reagents formed in-situ under oxic conditions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 334, pp. 1537–1549, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.10.154.
- [76] D. M. Cwiertny, S. J. Bransfield, and A. L. Roberts, “Influence of the oxidizing species on the reactivity of iron-based bimetallic reductants,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 10, pp. 3734–3740, May 2007, doi: 10.1021/es062993s.
- [77] J. Wang *et al.*, “Iron-copper bimetallic nanoparticles supported on hollow mesoporous silica spheres: The effect of Fe/Cu ratio on heterogeneous Fenton degradation of a dye,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 59, pp. 54623–54635, Jun. 2016, doi: 10.1039/c6ra08501f.
- [78] S. Duan and R. Wang, “Bimetallic nanostructures with magnetic and noble metals and their physicochemical applications,” *Progress in Natural Science: Materials*

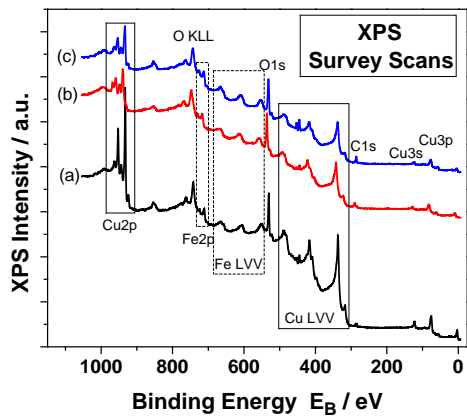
- International*, vol. 23, no. 2. Elsevier B.V., pp. 113–126, Apr. 01, 2013, doi: 10.1016/j.pnsc.2013.02.001.
- [79] B. Lai, Y. Zhang, Z. Chen, P. Yang, Y. Zhou, and J. Wang, "Removal of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by the micron-scale iron-copper (Fe/Cu) bimetallic particles," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 144, pp. 816–830, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.08.020.
- [80] S. Das, N. M. Ray, J. Wan, A. Khan, T. Chakraborty, and M. B. Ray, "Micropollutants in Wastewater: Fate and Removal Processes," in *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, InTech, 2017.
- [81] J. Wilkinson, P. S. Hooda, J. Barker, S. Barton, and J. Swinden, "Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field," *Environmental Pollution*, vol. 231. Elsevier Ltd, pp. 954–970, Dec. 01, 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2017.08.032.
- [82] J. C. G. Sousa, A. R. Ribeiro, M. O. Barbosa, M. F. R. Pereira, and A. M. T. Silva, "A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 344. Elsevier B.V., pp. 146–162, Feb. 15, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.09.058.
- [83] F. Lu and D. Astruc, "Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 408. Elsevier B.V., p. 213180, Apr. 01, 2020, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213180.
- [84] J. Liang *et al.*, "A highly efficient conditioning process to improve sludge dewaterability by combining calcium hypochlorite oxidation, ferric coagulant re-flocculation, and walnut shell skeleton construction," *Chem. Eng. J.*, vol. 361, pp. 1462–1478, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.10.143.
- [85] M. Aleksić, H. Kušić, N. Koprivanac, D. Leszczynska, and A. L. Božić, "Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water - The application of zeolite assisted AOPs," *Desalination*, vol. 257, no. 1–3, pp. 22–29, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.desal.2010.03.016.
- [86] T. Alvarino, S. Suarez, J. Lema, and F. Omil, "Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies," *Science of the Total Environment*, vol. 615. Elsevier B.V., pp. 297–306, Feb. 15, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.278.
- [87] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, and M. Notarnicola, "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 9. Elsevier B.V., pp. 10–40, Sep. 01, 2016, doi: 10.1016/j.susmat.2016.06.002.
- [88] B. A. Bhanvase, T. P. Shende, and S. H. Sonawane, "A review on graphene–TiO₂ and doped graphene–TiO₂ nanocomposite photocatalyst for water and wastewater treatment," *Environmental Technology Reviews*, vol. 6, no. 1. Taylor and Francis Ltd., pp. 1–14, Jan. 01, 2017, doi: 10.1080/21622515.2016.1264489.
- [89] T. Bora and J. Dutta, "Applications of nanotechnology in wastewater treatment-A review," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 14, no. 1. pp. 613–626, Jan. 2014, doi: 10.1166/jnn.2014.8898.
- [90] L. Ma and W. X. Zhang, "Enhanced biological treatment of industrial wastewater with bimetallic zero-valent iron," *Environmental Science and Technology*, vol. 42, no. 15. American Chemical Society, pp. 5384–5389, Aug. 01, 2008, doi: 10.1021/es801743s.
- [91] S. H. Lam *et al.*, "Molecular insights into 4-nitrophenol-induced hepatotoxicity in zebrafish: Transcriptomic, histological and targeted gene expression analyses," *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.*, vol. 1830, no. 10, pp. 4778–4789, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.bbagen.2013.06.008.
- [92] V. Kavitha and K. Palanivelu, "Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-

- Fenton processes," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 170, no. 1, pp. 83–95, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.08.003.
- [93] T. Sismanoglu and S. Pura, "Adsorption of aqueous nitrophenols on clinoptilolite," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 180, no. 1–2, pp. 1–6, May 2001, doi: 10.1016/S0927-7757(00)00751-2.
- [94] Z. Xiong, H. Zhang, W. Zhang, B. Lai, and G. Yao, "Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 359, Elsevier B.V., pp. 13–31, Mar. 01, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.11.111.
- [95] Y. Nakatsuji, Z. Salehi, and Y. Kawase, "Mechanisms for removal of p-nitrophenol from aqueous solution using zero-valent iron," *J. Environ. Manage.*, vol. 152, pp. 183–191, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.jenvman.2015.01.012.
- [96] G. Kerdivel, R. Le Guevel, D. Habauzit, F. Brion, S. Ait-Aissa, and F. Pakdel, "Estrogenic Potency of Benzophenone UV Filters in Breast Cancer Cells: Proliferative and Transcriptional Activity Substantiated by Docking Analysis," *PLoS One*, vol. 8, no. 4, p. e60567, Apr. 2013, doi: 10.1371/journal.pone.0060567.
- [97] H. Zúñiga-Benítez and G. A. Peñuela, "Application of solar photo-Fenton for benzophenone-type UV filters removal," *J. Environ. Manage.*, vol. 217, pp. 929–938, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.03.075.
- [98] H. Zúñiga-Benítez, A. Muñoz-Calderón, and G. A. Peñuela, "Removal of a mix of benzophenones and parabens using solar photo-Fenton and a cylinder parabolic collector in aqueous solutions," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 6, pp. 7347–7357, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.08.039.
- [99] A. R. Heurung, S. I. Raju, and E. M. Warshaw, "Benzophenones," *Dermatitis*, vol. 25, no. 1, pp. 3–10, 2014, doi: 10.1097/DER.0000000000000025.
- [100] D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemöller, "Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review," *Journal of Environmental Management*, vol. 219, Academic Press, pp. 189–207, Aug. 01, 2018, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103.
- [101] Y. P. Duan, X. Z. Meng, Z. H. Wen, and L. Chen, "Acidic pharmaceuticals in domestic wastewater and receiving water from hyper-urbanization city of China (Shanghai): Environmental release and ecological risk," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, no. 1, pp. 108–116, Jun. 2013, doi: 10.1007/s11356-012-1000-3.
- [102] N. Lindqvist, T. Tuhkanen, and L. Kronberg, "Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters," *Water Res.*, vol. 39, no. 11, pp. 2219–2228, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.watres.2005.04.003.
- [103] T. T. Firozjaee, N. Mehrdadi, M. Baghdadi, and G. R. Nabi Bidhendi, "Application of Nanotechnology in Pesticides Removal from Aqueous Solutions-A review," Iranian Nanotechnology Society, Mar. 2018. Accessed: Dec. 11, 2020. [Online]. Available: http://www.ijnnonline.net/article_30199.html.
- [104] A. F. Hernández, T. Parrón, A. M. Tsatsakis, M. Requena, R. Alarcón, and O. López-Guarnido, "Toxic effects of pesticide mixtures at a molecular level: Their relevance to human health," *Toxicology*, vol. 307, pp. 136–145, May 2013, doi: 10.1016/j.tox.2012.06.009.
- [105] I. Mahmood, S. R. Imadi, K. Shazadi, A. Gul, and K. R. Hakeem, "Effects of pesticides on environment," in *Plant, Soil and Microbes: Volume 1: Implications in Crop Science*, Springer International Publishing, 2016, pp. 253–269.
- [106] M. Kuster, M. J. López de Alda, M. D. Hernando, M. Petrovic, J. Martín-Alonso, and D. Barceló, "Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain)," *J. Hydrol.*, vol. 358, no. 1–2, pp. 112–123, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.jhydrol.2008.05.030.

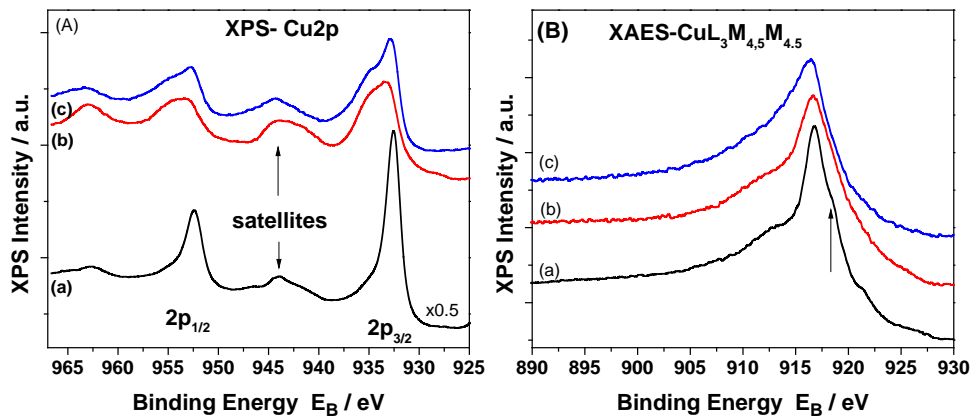
- [107] R. A. Morales-Luckie *et al.*, "One-step aqueous synthesis of stoichiometric Fe–Cu nanoalloy," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 26, pp. 4195–4197, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.039>.
- [108] M. O. Fatehah, H. A. Aziz, and S. Stoll, "Nanoparticle Properties, Behavior, Fate in Aquatic Systems and Characterization Methods," *J. Colloid Sci. Biotechnol.*, vol. 3, no. 2, pp. 111–140, Feb. 2015, doi: 10.1166/jcsb.2014.1090.
- [109] I. Chousidis, T. Chatzimitakos, D. Leonardos, M. D. Filiou, C. D. Stalikas, and I. D. Leonardos, "Cannabinol in the spotlight: Toxicometabolomic study and behavioral analysis of zebrafish embryos exposed to the unknown cannabinoid," *Chemosphere*, vol. 252, p. 126417, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126417.
- [110] C. Lawrence, "The husbandry of zebrafish (*Danio rerio*): A review," *Aquaculture*, vol. 269, no. 1–4. Elsevier, pp. 1–20, Sep. 14, 2007, doi: 10.1016/j.aquaculture.2007.04.077.
- [111] Y. Kobayashi, T. Shirochi, Y. Yasuda, and T. Morita, "Metal-metal bonding process using metallic copper nanoparticles prepared in aqueous solution," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 33, pp. 50–55, Mar. 2012, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2011.11.002.
- [112] D. Deng, Y. Jin, Y. Chen, T. Qi, and F. Xiao, "Preparation of copper nanoparticles with low sintering temperature," 2012, doi: 10.1109/EMAP.2012.6507927.
- [113] A. S. de Dios and M. E. Díaz-García, "Multifunctional nanoparticles: Analytical prospects," *Analytica Chimica Acta*, vol. 666, no. 1–2. Elsevier, pp. 1–22, May 07, 2010, doi: 10.1016/j.aca.2010.03.038.
- [114] Q. M. Liu, D. B. Zhou, Y. Yamamoto, R. Ichino, and M. Okido, "Preparation of Cu nanoparticles with NaBH₄ by aqueous reduction method," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 22, no. 1, pp. 117–123, Jan. 2012, doi: 10.1016/S1003-6326(11)61149-7.
- [115] C. Gómez-Lahoz, F. García-Herruzo, J. M. Rodríguez-Maroto, and J. J. Rodríguez, "Copper Removal from Water by Chemical Reduction with Sodium Borohydride," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 11, pp. 1449–1468, Sep. 1992, doi: 10.1080/01496399208019436.
- [116] Y. P. Sun, X. qin Li, J. Cao, W. xian Zhang, and H. P. Wang, "Characterization of zero-valent iron nanoparticles," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 120, no. 1–3. Elsevier, pp. 47–56, Jun. 30, 2006, doi: 10.1016/j.cis.2006.03.001.
- [117] H.-L. Lien and W. Zhang, "Transformation of Chlorinated Methanes by Nanoscale Iron Particles," *J. Environ. Eng.*, vol. 125, no. 11, pp. 1042–1047, Nov. 1999, doi: 10.1061/(asce)0733-9372(1999)125:11(1042).
- [118] R. A. Morales-Luckie *et al.*, "One-step aqueous synthesis of stoichiometric Fe–Cu nanoalloy," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 26, pp. 4195–4197, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2008.06.039.
- [119] Y. Wang, H. Zhao, and G. Zhao, "Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, pp. 396–406, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.047.
- [120] C. Y. Kao, Y. R. Tsai, and K. Sen Chou, "Synthesis and characterization of the iron/copper composite as an electrode material for the rechargeable alkaline battery," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 13, pp. 5746–5750, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.076.
- [121] J. Fang *et al.*, "Sorption and desorption of phenanthrene onto iron, copper, and silicon dioxide nanoparticles," *Langmuir*, vol. 24, no. 19, pp. 10929–10935, Oct. 2008, doi: 10.1021/la801459s.
- [122] M. C. Biesinger, "Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra," *Surf. Interface Anal.*, vol. 49, no. 13, pp. 1325–1334, Dec. 2017, doi: 10.1002/sia.6239.

- [123] M. Descostes, F. Mercier, N. Thromat, C. Beaucaire, and M. Gautier-Soyer, "Use of XPS in the determination of chemical environment and oxidation state of iron and sulfur samples: Constitution of a data basis in binding energies for Fe and S reference compounds and applications to the evidence of surface species of an oxidized pyrite in a carbonate medium," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 165, no. 4, pp. 288–302, Oct. 2000, doi: 10.1016/S0169-4332(00)00443-8.
- [124] Q. Wang, Y. Ma, and S. Xing, "Comparative study of Cu-based bimetallic oxides for Fenton-like degradation of organic pollutants," *Chemosphere*, vol. 203, pp. 450–456, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.013.
- [125] Y. Babae, C. N. Mulligan, and M. S. Rahaman, "Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous solutions through adsorption by Fe/Cu nanoparticles," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 93, no. 1, pp. 63–71, Jan. 2018, doi: 10.1002/jctb.5320.
- [126] C. Catrinescu, D. Arsene, P. Apopei, and C. Teodosiu, "Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC," *Appl. Clay Sci.*, vol. 58, pp. 96–101, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.clay.2012.01.019.
- [127] J. D. Hu, Y. Zevi, X. M. Kou, J. Xiao, X. J. Wang, and Y. Jin, "Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions," *Sci. Total Environ.*, vol. 408, no. 16, pp. 3477–3489, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.03.033.
- [128] S. Bae and K. Hanna, "Reactivity of Nanoscale Zero-Valent Iron in Unbuffered Systems: Effect of pH and Fe(II) Dissolution," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 17, pp. 10536–10543, Sep. 2015, doi: 10.1021/acs.est.5b01298.
- [129] Q. Li *et al.*, "Enhanced Adsorption of Bisphenol A from Aqueous Solution with 2-Vinylpyridine Functionalized Magnetic Nanoparticles," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 10, p. 1136, Oct. 2018, doi: 10.3390/polym10101136.
- [130] E. Illés and E. Tombácz, "The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 295, no. 1, pp. 115–123, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2005.08.003.
- [131] T. G. Chatzimitakos and C. D. Stalikas, "Qualitative Alterations of Bacterial Metabolome after Exposure to Metal Nanoparticles with Bactericidal Properties: A Comprehensive Workflow Based on 1H NMR, UHPLC-HRMS, and Metabolic Databases," *J. Proteome Res.*, vol. 15, no. 9, pp. 3322–3330, Sep. 2016, doi: 10.1021/acs.jproteome.6b00489.

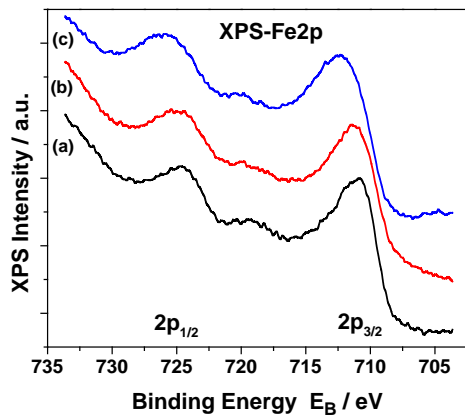
Παράρτημα



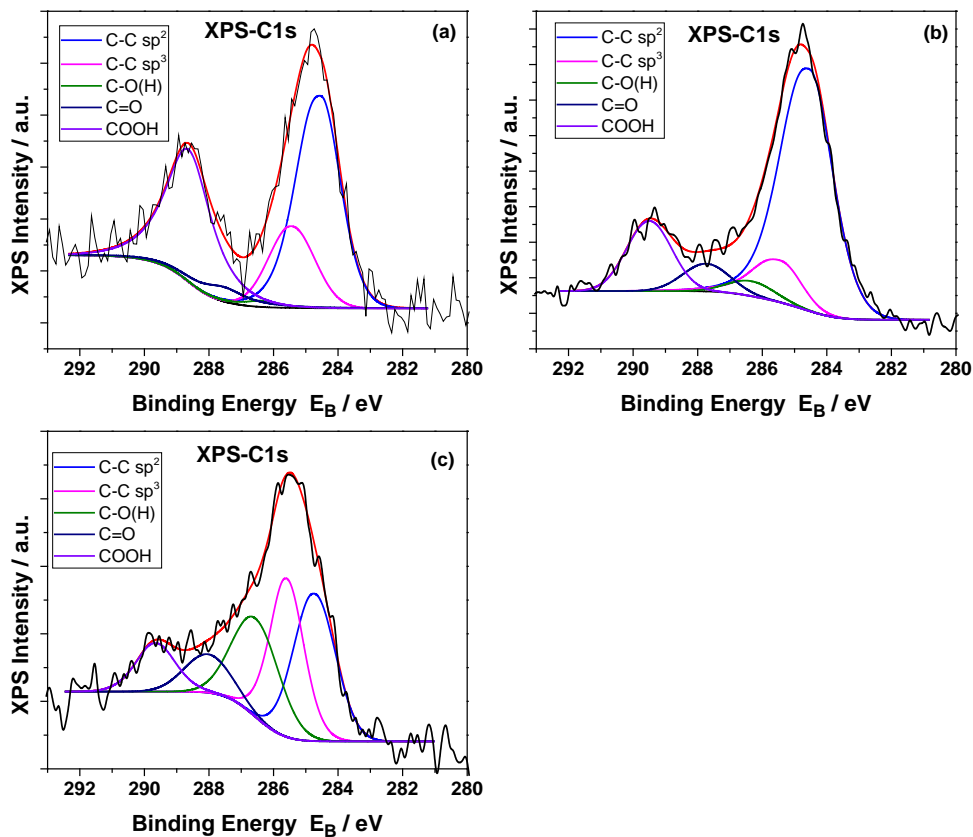
Εικόνα Π1. Φάσμα ευρείας σάρωσης XPS της επιφάνειας του νανοϋλικού Fe-Cu: (a) υπό βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης, (b) μετά από διεργασία απομάκρυνσης των ενώσεων σε υδατικό διάλυμα και (c) μετά από διεργασία απομάκρυνσης σε υδατικό διάλυμα απουσία ενώσεων.



Εικόνα Π2. Ανάλυση του φάσματος XPS για τις κορυφές (A) Cu2p και (B) XPS/XAES-CuL₃M_{4,5}M_{4,5} του νανοϋλικού Fe-Cu: (a) υπό βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης, (b) μετά από διεργασία απομάκρυνσης των ενώσεων σε υδατικό διάλυμα και (c) μετά από διεργασία απομάκρυνσης σε υδατικό διάλυμα απουσία ενώσεων.



Εικόνα Π3. Ανάλυση του φάσματος XPS για τις κορυφές Fe2p του νανοϋλικού Fe-Cu: (a) υπό βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης, (b) μετά από διεργασία απομάκρυνσης των ενώσεων σε υδατικό διάλυμα και (c) μετά από διεργασία απομάκρυνσης σε υδατικό διάλυμα απουσία ενώσεων.



Εικόνα Π4. Ανάλυση του φάσματος XPS για τις κορυφές C1s, μετά από διαδικασία αποσύμπλεξης (deconvolution), του νανοϋλικού Fe-Cu: (a) υπό βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης, (b) μετά από διεργασία απομάκρυνσης των ενώσεων σε υδατικό διάλυμα και (c) μετά από διεργασία απομάκρυνσης σε υδατικό διάλυμα απουσία ενώσεων.

Πίνακας Π1. Ποσοστιαία (%) ανάλυση των ατομικών συγκεντρώσεων της επιφάνειας του νανοϋλικού.

	Δείγμα A	Δείγμα B	Δείγμα C
Cu ($\pm 0,05$)	53,39	33,28	36,70
Fe ($\pm 0,05$)	5,28	5,58	8,48
C ($\pm 0,05$)	6,51	13,09	8,80
O ($\pm 0,05$)	34,82	48,05	45,98

Δείγμα A: νανοϋλικό Fe-Cu υπό βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης

Δείγμα B: νανοϋλικό Fe-Cu μετά από διεργασία απομάκρυνσης των ενώσεων σε υδατικό διάλυμα

Δείγμα C: νανοϋλικό Fe-Cu μετά από διεργασία απομάκρυνσης σε υδατικό διάλυμα απουσία ενώσεων

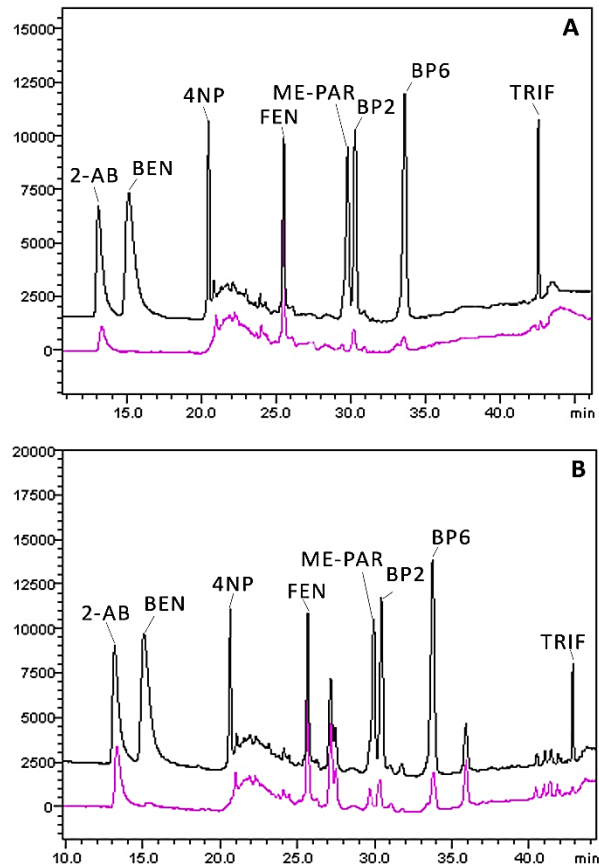
Πίνακας Π2. Ποσοστιαία (%) ανάλυση της συγκέντρωσης των χαρακτηριστικών ομάδων άνθρακα όπως προκύπτουν από την διαδικασία αποσύμπλεξης φάσματος XPS για τις κορυφές C1s.

Κορυφή χαρακτηριστικής ομάδας	Δείγμα A	Δείγμα B	Δείγμα C
C-C sp²	46,7 \pm 0,3	64,4 \pm 0,7	28,6 \pm 0,6
C-C sp³	16,3 \pm 0,4	10,6 \pm 0,6	28,8 \pm 0,6
C-O	0,08 \pm 0,05	3,4 \pm 0,4	20,8 \pm 0,7
C=O	7,76 \pm 0,6	6,3 \pm 0,4	12,3 \pm 0,4
COOH	29,2 \pm 0,4	15,3 \pm 0,5	9,5 \pm 0,7

Δείγμα A: νανοϋλικό Fe-Cu υπό βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης

Δείγμα B: νανοϋλικό Fe-Cu μετά από διεργασία απομάκρυνσης των ενώσεων σε υδατικό διάλυμα

Δείγμα C: νανοϋλικό Fe-Cu μετά από διεργασία απομάκρυνσης σε υδατικό διάλυμα απουσία ενώσεων



Εικόνα Π5. Χρωματογράφημα των οκτώ επιλεγμένων ενώσεων πριν (μαύρο) και μετά την απομάκρυνσή τους (μωβ) με τη χρήση 13 mg υλικού Fe-Cu από 25 mL, A) πρότυπου υδατικού διαλύματος B) δείγματος αποβλήτων.