



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ ΣΕ
ΥΦΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΩΣ ΠΑΘΗΤΙΚΟΥΣ
ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΞΥΑΝΙΟΝΤΩΝ As(V)
ΚΑΙ Se(IV) ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Μουσιάδης Ηλίας
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2021



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΑΚΙΝΗΤΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟ-ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ ΣΕ
ΥΦΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΩΣ ΠΑΘΗΤΙΚΟΥΣ
ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΠΤΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΞΥΑΝΙΟΝΤΩΝ As(V)
ΚΑΙ Se(IV) ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Μουσιάδης Ηλίας
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2021

Εισαγωγή στο Π.Μ.Σ. του τμήματος Χημείας: 03/2019

Επιβλέπον μέλος ΔΕΠ:

Αναπληρωτής Καθηγητής Δημοσθένης Γκιώκας

Θέμα: <<Ακινητοποίηση Μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων σε υφάσματα και εφαρμογή τους ως παθητικούς δειγματολήπτες για την απομάκρυνση οξυανιόντων As(V) και Se(IV) από υδατικά δείγματα >>

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Δημοσθένης Γκιώκας, Αναπληρωτής Καθηγητής
2. Εμμανουήλ Μάνος, Αναπληρωτής Καθηγητής
3. Τσόγκας Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής

I.Περιεχόμενα

II. Ευχαριστίες.....	viii
III. Περίληψη.....	ix
IV. Abstract	x
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Γενικά για το Αρσενικό	2
1.2 Γενικά για το Σελήνιο.....	5
1.3 MOFs.....	8
1.3.1 Ιδιότητες & Εφαρμογές των MOFs.....	11
1.3.2 Μέθοδοι σύνθεσης των MOFs	12
1.4 Πορώδη Υλικά.....	15
1.5 MOFs με ιδιότητες προσρόφησης As(V)	17
1.5.1 Fe-BTC	17
1.5.2 MIL-53 (Al).....	18
1.5.3 MIL-53 (Fe).....	20
1.5.4 ZIF-8.....	21
1.5.5 UiO-66.....	22
1.6 MOFs με ιδιότητες προσρόφησης Se(IV)/(VI)	24
1.6.1 NU-1000	24
1.6.2 MOF-808	25
1.6.3 CAU-17	27
1.6.4 UiO-66, UiO-66-NH ₂ , UiO-66-(NH ₂) ₂	28
1.7 Παθητική Δειγματοληψία.....	29
1.7.1 Πλεονεκτήματα και Εφαρμογές	30
1.7.2 Βαθμονόμηση και Αρχές Δειγματοληψίας.....	31
1.8 Ρόφηση και Διεργασίες Ρόφησης.....	33
1.8.1 Ισόθερμες Προσρόφησης	35
1.8.2 Ισόθερμη Langmuir	36
1.8.3 Ισόθερμη Freundlich	37
1.9 Σκοπός-Στόχος της εργασίας.....	39
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	41
2.1 Εισαγωγή.....	42
2.2 Αντιδραστήρια.....	44
2.3 Σύνθεση βαμβακερού υφάσματος επικαλυμμένο με PDA.....	45

2.4	Σύνθεση του MOR-1 πάνω στο τροποποιημένο ύφασμα.....	45
2.5	Μελέτες χαρακτηρισμού	46
2.6	Κινητικές και Ισόθερμες μελέτες προσρόφησης.....	46
2.7	Μελέτες πρόσληψης οξυανιόντων από φυσικά δείγματα νερού.....	47
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	51
3.1	Σύνθεση του MOR-1 πάνω στο τροποποιημένο ύφασμα.....	52
3.2	Χαρακτηρισμός του βαμβακερού υφάσματος με MOR-1.....	54
3.3	Επίδραση των πειραματικών συνθηκών στην προσροφητική ικανότητα	59
3.3.1	Επίδραση του pH.....	59
3.3.2	Επίδραση της ακινητοποιημένης ποσότητας του MOR-1	60
3.3.3	Επίδραση της επιφάνειας του βαμβακερού υφάσματος-MOR-1	61
3.4	Διερεύνηση του μηχανισμού ρόφησης.....	62
3.5	Μελέτες Προσρόφησης.....	64
3.5.1	Κινητικές Μελέτες.....	64
3.5.2	Μελέτες Ισόθερμης Προσρόφησης	66
3.5.3	Εκλεκτικότητα του βαμβακερού υφάσματος με MOR-1	68
3.6	Απορρύπανση του νερού με την χρήση παθητικής δειγματοληψίας.....	70
3.7	Επαναχρησιμοποίηση του βαμβακερού υφάσματος με MOR-1	75
4.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	78
5.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	79

Περιεχόμενα Σχημάτων

<u>ΣΧΗΜΑ 1.1α:</u> Διάγραμμα Eh-pH για τις υδατικές μορφές του αρσενικού στο σύστημα As-O ₂ -H ₂ O σε θερμοκρασία 25°C και συνολική πίεση 1 bar.....	3
<u>ΣΧΗΜΑ 1.1β:</u> Διαχωρισμός των ειδών του αρσενικού συναρτήσει του pH a) As(III) και b) As(V).....	4
<u>ΣΧΗΜΑ 1.2α:</u> Διάγραμμα μορφών σεληνίου ως συνάρτηση του pH Se(VI) (a) και Se(IV)(b).....	6
<u>ΣΧΗΜΑ 1.2β:</u> Διάγραμμα pE-pH στους 25°C και πίεση 1bar για τις υδατικές μορφές του σεληνίου.....	7
<u>ΣΧΗΜΑ 1.3:</u> Σχηματική αναπαράσταση 1D, 2D και 3D πολυμερών ένταξης.....	10
<u>ΣΧΗΜΑ 1.3.1:</u> Ιδιότητες και εφαρμογές των MOFs.....	11
<u>ΣΧΗΜΑ 1.3.2α:</u> Σύνοψη των μεθόδων σύνθεσης των MOFs.....	13
<u>ΣΧΗΜΑ 1.3.2β:</u> Παραδείγματα οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό MOFs.....	14
<u>ΣΧΗΜΑ 1.4:</u> Σχηματική αναπαράσταση διατομής ενός πορώδους υλικού.....	16
<u>Σχήμα 1.5.1α:</u> (α) Επίδραση του χρόνου επαφής στον ρυθμό απορρόφησης και (β) γραφικές παραστάσεις των κινητικών ψευδο-δεύτερης τάξης για την προσρόφηση του As (V).....	17
<u>Σχήμα 1.5.1β:</u> (α) Ισόθερμοι προσρόφησης και (β) ισόθερμοι προσρόφησης για As (V) σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir.....	18
<u>Σχήμα 1.5.2α:</u> Κινητική προσρόφησης του As (V) στο MIL-53 (Al).....	19
<u>Σχήμα 1.5.2β:</u> Ισόθερμες προσρόφησης του As(V) στο MIL-53 (Al).....	19
<u>Σχήμα 1.5.3:</u> a) Ισόθερμες προσρόφησης του MIL-53(Fe) σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις As(V) και b) καμπύλη της προσροφητικής ικανότητας του MIL-53(Fe) ανάλογα με τις συγκεντρώσεις του As(v).....	20
<u>ΣΧΗΜΑ 1.5.4α:</u> Σύνθεση του ιεραρχικού ZIF-8 με ενισχυμένο πορώδες μέσω μιας μεθόδου παρασκευής σε νερό.....	22
<u>ΣΧΗΜΑ 1.5.4β:</u> Ισόθερμη προσρόφησης του As(V) από νανοσωματίδια του ZIF-8.....	22

<u>ΣΧΗΜΑ 1.5.5:</u> Η επίδραση του Ph στην προσρόφηση του As(V) από το UiO-66 και οι ισόθερμες προσρόφησης του As(V) σε pH 2 και 7 (κόκκινη γραμμή = εξίσωση Langmuir και μπλε γραμμή = εξίσωση Freundlich).....	23
<u>ΣΧΗΜΑ 1.6.1:</u> α) Κρυσταλλική δομή του NU-1000 και β) Οι πιθανοί τρόποι σύνδεσης των ανιόντων Se(IV) ή Se(VI) στο NU-1000.....	25
<u>ΣΧΗΜΑ 1.6.2α:</u> Ισόθερμες προσρόφησης ιόντων α) SeO_3^{2-} και β) SeO_4^{2-} σε διάφορες συγκεντρώσεις.....	26
<u>ΣΧΗΜΑ 1.6.2β:</u> Η Κρυσταλλική δομή του MOF-808.....	26
<u>ΣΧΗΜΑ 1.6.3:</u> (α) Οι ισόθερμες προσρόφησης των ιόντων SeOx^{2-} από το CAU-17 σε διάστημα 48 ωρών. (β) Η επίδραση του pH στην προσρόφηση των ιόντων in SeOx^{2-}	27
<u>ΣΧΗΜΑ 1.6.4:</u> Η τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή του UiO-66.....	28
<u>ΣΧΗΜΑ 1.7.2:</u> Σχηματική αναπαράσταση των 3 μοντέλων της συσσώρευσης των αναλυτών στους παθητικούς δειγματολήπτες με την πάροδο του χρόνου.....	32
<u>ΣΧΗΜΑ 1.8.3:</u> Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich.....	38
<u>ΣΧΗΜΑ 3.1:</u> Αναπαράσταση της συνθετικής μεθόδου για την κατασκευή βαμβακερών υφασμάτων με MOR-1. Στο πρώτο στάδιο, το βαμβάκι βυθίζεται στο διάλυμα ντοπαμίνης, με αποτέλεσμα να λαμβάνουμε το βαμβάκι-PDA. Στο δεύτερο στάδιο, το βαμβάκι-PDA προστίθεται στην αντίδραση του MOR-1 οδηγώντας στην ακινητοποίηση των σωματιδίων του MOR-1 πάνω στην επιφάνεια του βαμβακιού. Οι ένθετες φωτογραφίες δείχνουν το μη τροποποιημένο και το τροποποιημένο βαμβάκι.....	53
<u>ΣΧΗΜΑ 3.2α:</u> Διάγραμμα PXRD του MOR-1, του βαμβακιού-PDA, του τροποποιημένου υφάσματος με MOR-1 και του τροποποιημένου υφάσματος με MOR-1 ύστερα από την προσρόφηση οξυανιόντων As(V) και Se (IV).....	54
<u>ΣΧΗΜΑ 3.2β:</u> Εικόνες από το FE-SEM για το μη τροποποιημένο ύφασμα (αριστερά) και το MOR-1 τροποποιημένο ύφασμα (στη μέση και δεξιά).....	55
<u>ΣΧΗΜΑ 3.2γ:</u> Διάγραμμα κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων του MOR-1 στο βαμβακερό ύφασμα όπως προσδιορίζεται από το FE-SEM χρησιμοποιώντας το λογισμικό ImageJ.....	55

<u>ΣΧΗΜΑ 3.2δ:</u> Στοιχειακή χαρτογράφηση EDS του βαμβακερού υφάσματος με MOR-1...	56
<u>ΣΧΗΜΑ 3.2ε:</u> EDS ανάλυση του βαμβακερού υφάσματος με MOR-1.....	56
<u>ΣΧΗΜΑ 3.2στ:</u> Φάσμα ATR-IR του βαμβακιού-PDA, του MOR-1 και του βαμβακερού υφάσματος-MOR-1.....	57
<u>ΣΧΗΜΑ 3.2ζ:</u> Απεικόνιση SEM των ιόντων του As(V) και Se(IV) που βρίσκονται πάνω στο τροποποιημένο ύφασμα-MOR-1.....	58
<u>ΣΧΗΜΑ 3.2η:</u> Στοιχειακή χαρτογράφηση EDS του βαμβακερού υφάσματος-MOR-1 που περιέχει ιόντα As(V) και Se(IV).....	58
<u>ΣΧΗΜΑ 3.3.1:</u> Επίδραση του pH στην αποτελεσματική απομάκρυνση των ειδών As (V) και Se (IV) από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας βαμβακερό ύφασμα με MOR-1 (12,6 cm ²). Πειραματικές συνθήκες: χρόνος ανάμιξης 2 ώρες, 150 rpm, [As (V)] = 12 mg L ⁻¹ (ως As), [Se (IV)] = 20 mg L ⁻¹ (ως Se), V = 60 mL.....	59
<u>ΣΧΗΜΑ 3.3.2:</u> Επίδραση συνθετικών κύκλων στην απομάκρυνση των ειδών As (V) και Se (IV) από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας βαμβακερό ύφασμα με MOR-1 (12,6 cm ²). Πειραματικές συνθήκες: χρόνος ανάμιξης 2 ώρες, 150 rpm, [As (V)] = 12 mg L ⁻¹ (ως As), [Se (IV)] = 20 mg L ⁻¹ (ως Se), pH = 7, V = 60 mL.....	61
<u>ΣΧΗΜΑ 3.3.3:</u> Επίδραση της επιφάνειας του βαμβακερού υφάσματος-MOR-1 στην αφαίρεση των ειδών As (V) και Se (IV) από υδατικά διαλύματα. Πειραματικές συνθήκες: χρόνος ανάμιξης 2 ώρες, 150 rpm, [As (V)] = 12 mg L ⁻¹ (ως As), [Se (IV)] = 20 mg L ⁻¹ (ως Se), pH = 7, V = 60 mL.....	62
<u>ΣΧΗΜΑ 3.4:</u> Προτεινόμενος μηχανισμός ρόφησης As (V) και Se (IV) από το MOR-1.....	63
<u>ΣΧΗΜΑ 3.5.1:</u> Οι τιμές των φορτίων των ατόμων στα είδη οξυανιόντων του As (V) και Se (IV) που υπολογίστηκαν μέσω ανάλυσης φυσικού δεσμού (NBO). Τα άτομα του As, Se, O και H εμφανίζονται ως μοβ, πορτοκαλί, κόκκινες και λευκές μπάλες αντίστοιχα.....	65
<u>ΣΧΗΜΑ 3.5.3:</u> Οι τιμές των φορτίων των ατόμων στα CrO ₄ ²⁻ και HCrO ₄ ⁻ που υπολογίστηκαν μέσω ανάλυσης φυσικού δεσμού (NBO). Τα άτομα Cr, O και H εμφανίζονται ως μπλε, κόκκινες και λευκές μπάλες αντίστοιχα.....	69
<u>ΣΧΗΜΑ 3.6.1:</u> Κινητικές πρόσληψης οξυανιόντων As(V) πάνω σε βαμβακερό ύφασμα με MOR-1. (I) Νερό ποταμού που αναδεύεται σε 50 rpm, (II) Νερό ποταμού που αναδεύεται σε 150 rpm, (III) Νερό λίμνης που αναδεύεται σε 50 rpm, (IV) Νερό λίμνης που αναδεύεται στα 150 rpm.....	71

ΣΧΗΜΑ 3.6.2: Κινητικές πρόσληψης οξυανιόντων Se(IV) πάνω σε βαμβακερό ύφασμα με MOR-1. (I) Νερό ποταμού που αναδεύεται σε 50 grm, (II) Νερό ποταμού που αναδεύεται σε 150 grm, (III) Νερό λίμνης που αναδεύεται σε 50 grm, (IV) Νερό λίμνης που αναδεύεται στα 150 grm.....72

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1.5: MOFs που έχουν χρησιμοποιηθεί για την πρόσληψη οξυανιόντων As(V) από υδατικά δείγματα.....24

Πίνακας 1.6: MOFs που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση οξυανιόντων Se (IV)/(VI) από υδατικά διαλύματα.....29

Πίνακας 1.8: Σύγκριση Παραμέτρων Φυσικής και Χημικής Προσρόφησης.....35

Πίνακας 2.7: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των περιβαλλοντικών δειγμάτων νερού.....47

Πίνακας 3.5.1: Κινητικές παράμετροι για τη ρόφηση των As (V) και Se (IV) σε υδατικά διαλύματα με σκόνη MOR-1 και βαμβακερό ύφασμα με MOR-1. Πειραματικές συνθήκες: χρόνος ανάμιξης 15 λεπτά - 24 ώρες, 150grm, [As (V)] = 12 mg L⁻¹ (ως As), [Se (IV)] = 20 mg L⁻¹ (ως Se), pH = 7 , V = 60 mL.....66

Πίνακας 3.5.2: Παράμετροι των ισόθερμων Langmuir και Freundlich που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για τη σύνδεση As (V) και Se (VI) σε βαμβακερό ύφασμα-MOR-1 σε pH 7.....67

Πίνακας 3.6.1: Παράμετροι παθητικής δειγματοληψίας σε αυθεντικά δείγματα νερού για As (V) και Se (IV) που συσσωρεύονται στο ροφητή στο τέλος της γραμμικής φάσης πρόσληψης.....74

Πίνακας 3.6.2: Σύγκριση των ρυθμών δειγματοληψίας για διάφορα μεταλλικά ιόντα που προσδιορίζονται με Chemcacter χρησιμοποιώντας δίσκους ιμινοδιοξικού πολυμερούς (3M Empore) και για οξυανιόντα As (V) και Se (VI) που προσδιορίζονται με βαμβακερά υφάσματα-MOR-1.....75

II. Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Ερευνητικό Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας στα πλαίσια του Π.Μ.Σ. του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντά μου Αναπληρωτή Καθηγητή Δρ. Δημοσθένη Γκιώκα που με εμπιστεύτηκε και μου έδωσε την δυνατότητα εκπόνησης της συγκεκριμένης εργασίας καθώς επίσης και για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές του τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, Αναπληρωτή Καθηγητή Εμμανουήλ Μάνο και Επίκουρο Καθηγητή Τσόγκα Γεώργιο, που συνέβαλαν σε μεγάλο βαθμό στην εκπόνηση της εργασίας αυτής και δέχθηκαν να συμμετάσχουν στην αξιολόγηση της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Δρ Αθανάσιο Βλεσσίδα, την Δρ Αναστασία Πουρνάρα και τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο την Δρ Τατιάνα Χολέβα, την υποψήφια διδάκτορα Χαρίκλεια Τζιάσιου, την υποψήφια διδάκτορα Βασιλική Γκούμα και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια Δέσποινα Γκόγκου για την άριστη συνεργασία που είχαμε όλο αυτό το διάστημα και την άψογη επικοινωνία μέσα σε ένα τελείως φιλικό κλίμα.

Τέλος, χρωστάω και ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου, η οποία μου πρόσφερε αμέριστη συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου μέχρι σήμερα.

III. Περίληψη

Η χρήση προσροφητικών υλικών σε διεργασίες καθαρισμού του νερού ή επεξεργασίας λυμάτων είναι ιδιαίτερα συνηθισμένη πρακτική καθώς αυτά μπορούν να ακινητοποιηθούν ή να ανακτηθούν μέσω συμβατικών τεχνικών διαχωρισμού στερεών-υγρών. Αντιθέτως, η χρήση τέτοιων υλικών σε περιβαλλοντικά δείγματα δεν είναι ακόμη εφικτή λόγω της ταχείας διασποράς και καθίζησης των υλικών αυτών στο υδάτινο περιβάλλον. Για να αντιμετωπιστεί λοιπόν αυτό το ζήτημα, η εργασία αυτή περιγράφει την ανάπτυξη ενός τροποποιημένου μεταλλο-οργανικού πλέγματος που λειτουργεί σαν παθητικός δειγματολήπτης και μπορεί να εφαρμοστεί σε περιβαλλοντικές ροές νερού. Το ροφητικό υλικό αποτελείται από ένα βαμβακερό ύφασμα που λειτουργεί σαν υπόστρωμα πάνω στο οποίο ακινητοποιείται το μεταλλικό-οργανικό πλέγμα ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NH}_2\text{BDC})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$, με $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} = 2\text{-αμινο-τερεφθαλικό οξύ}$). Η διαδικασία παρασκευής πραγματοποιείται μέσω μιας φθηνής και φιλικής προς το περιβάλλον συνθετικής πορείας δύο βημάτων σε νερό που περιλαμβάνει αρχικά την ενεργοποίηση του υφάσματος με πολυντοπαμίνη και στην συνέχεια τον σχηματισμό και την ακινητοποίηση του προσροφητικού MOF πάνω σε αυτό. Το επεξεργασμένο αυτό υφασμάτινο MOF έχει υψηλή εκλεκτικότητα για οξυανιόντα As (V) και Se (IV) εξαιτίας της σύνδεσης των οξυανιόντων αυτών με τα ιόντα Zr^{4+} και παρέχει υψηλές τιμές προσροφητικής ικανότητας έως $169,5 \text{ mg g}^{-1}$ για As (V) και $48,4 \text{ mg g}^{-1}$ για Se (IV) κάτω από συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης. Χρησιμοποιώντας μια πρωτότυπη συσκευή δειγματοληψίας, η πρόσληψη As (V) και Se (IV) πραγματοποιήθηκε σε γνήσια δείγματα νερού (ευτροφικά νερά λίμνης και νερό ποταμού) τα οποία ήταν εμβολιασμένα και με τα δύο είδη οξυανιόντων, κάτω από διαφορετικές ταχύτητες ροής (αργή και γρήγορη ανάδευση) για 20 συνεχόμενες ημέρες. Οι αντίστοιχοι ρυθμοί δειγματοληψίας (δλδ. ο όγκος του νερού που εκχυλίζεται από το υλικό ανά μονάδα χρόνου) ήταν σημαντικά υψηλότεροι από εκείνους που έχουν αναφερθεί στο παρελθόν για συμβατικές συσκευές παθητικής δειγματοληψίας για μεταλλικά ιόντα. Επομένως, με κατάλληλη προσαρμογή της συσκευής, τόσο η ικανότητα ρόφησης όσο και οι ρυθμοί δειγματοληψίας μπορούν να αυξηθούν σημαντικά επιτρέποντας τη χρήση της ως αυτόνομης συσκευής για καθαρισμό νερού μεγάλης κλίμακας υπό ρεαλιστικές συνθήκες.

IV. Abstract

The use of sorbent materials is common in water and wastewater treatment facilities where the sorbents can be immobilized or retrieved via conventional solid-liquid separation techniques. In contrast, the use of sorbents in environmental systems is not yet feasible due to the fast dispersion and sedimentation of the materials in the environmental water medium. To address this issue, this work describes the development of a sorption-based, passive sampling-like sorbent system that can be applied in environmental water streams. The system is composed of a bulk material (i.e. cotton textiles) which act as a solid support of a highly efficient sorbent made up from a metal-organic framework ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NH}_2\text{BDC})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, with $\text{NH}_2\text{-H}_2\text{BDC} = 2\text{-amino-terephthalic acid}$). The fabrication process is performed via a two-step green synthetic route in water that involves the initial functionalization of the cotton textiles with polydopamine and the subsequent *in-situ* formation and immobilization of the MOF sorbent. The prepared MOF@fabric sorbent has high selectivity for As(V) and Se(IV) oxyanions due to the ligation of the oxyanions with Zr^{4+} ions and affords high sorption capacities up to 169.5 mg g^{-1} for As(V) and 48.4 mg g^{-1} for Se(IV) under competitive sorption conditions. Using a prototype sampling-like device, the uptake of As(V) and Se(IV) was modelled in genuine water samples (eutrophicated lake water and river water) fortified with both oxyanion species, under variable linear water flow velocities (simulating medium and high turbulent water streams) for 20 consecutive days. The corresponding sampling rates (i.e. the equivalent volume of water extracted by the device per unit of time) was significantly higher than those reported for conventional passive sampling devices for metal ions. Therefore, by scaling-up the device, both sorption capacity and sampling rates can be significantly increased enabling its use as a stand-alone device for large-scale water purification under realistic conditions.

1.Εισαγωγή

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

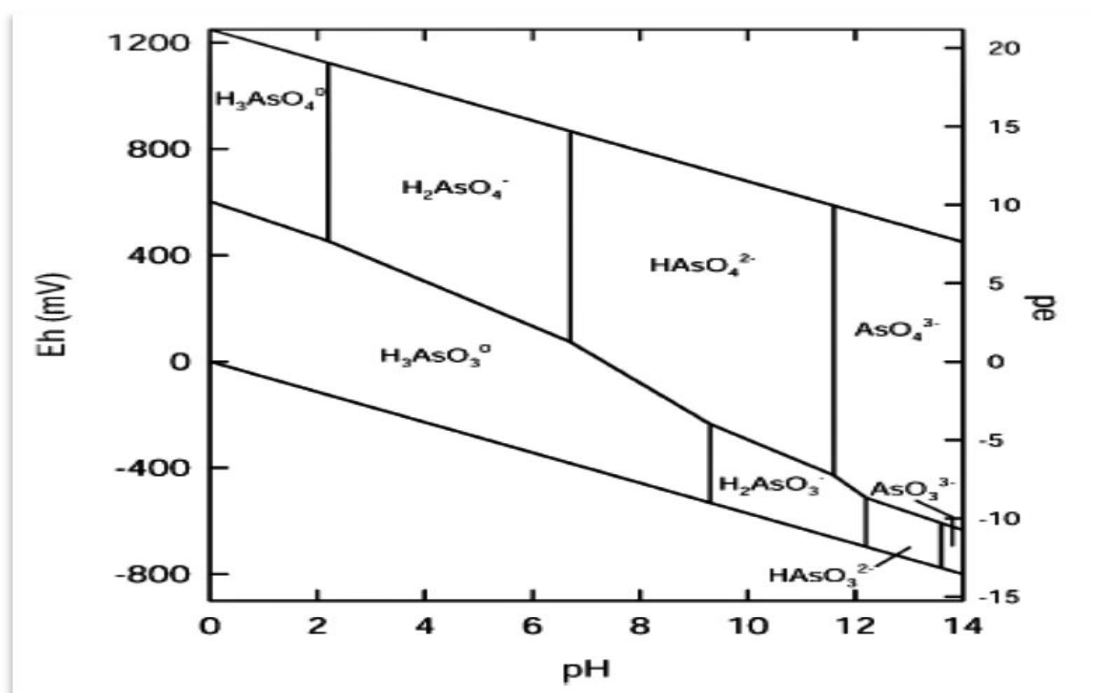
1.1 Γενικά για το Αρσενικό

Το αρσενικό είναι ένα βαρύ μεταλλοειδές με ατομικό αριθμό 33, ατομικό βάρος 74.9216, συμβολίζεται ως As και τοποθετείται στην ομάδα VA του περιοδικού πίνακα των χημικών στοιχείων μαζί με το άζωτο, τον φωσφόρο, το αντιμόνιο και το βισμούθιο. Το αρσενικό έχει 5 ηλεκτρόνια σθένους και η ηλεκτρονιακή του δόμηση είναι η εξής: $[Ar]^{18} 4s^2 3d^{10} 4p^3$ (C. Wang et al., 2019). Δυστυχώς στις μέρες μας η ρύπανση του περιβάλλοντος από αρσενικό αποτελεί παγκόσμια απειλή λόγω της οξείας τοξικότητάς του και της καρκινογένεσης που προκαλεί. Για παράδειγμα η έκθεση ενός ανθρώπινου οργανισμού σε νερό το οποίο είναι ρυπασμένο με αρσενικό θα του επιφέρει σοβαρά προβλήματα υγείας και κυρίως στο ήπαρ, τους πνεύμονες, τα νεφρά και το δέρμα (Mohammed Abdul et al., 2015). Εξαιτίας λοιπόν της μεγάλης αυτής συσσώρευσης του αρσενικού στην τροφική αλυσίδα και κατ' επέκταση στο ανθρώπινο σώμα κρίθηκε αναγκαία η απομάκρυνση του από τα φυσικά ύδατα (Singh et al., 2015).

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι το αρσενικό απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα με 2 κύριους τρόπους : i) από φυσικές διεργασίες και ii) από βιομηχανικές δραστηριότητες. Μερικές φυσικές διεργασίες από τις οποίες μπορεί να απελευθερωθεί το αρσενικό στο περιβάλλον είναι οι πυρκαγιές, οι ηφαιστειακές εκρήξεις, η διάβρωση των πετρωμάτων, γεωθερμικές δραστηριότητες και η αιολική σκόνη. Αντίθετα το αρσενικό έχει την δυνατότητα να εισέρθει στο εδαφικό περιβάλλον από την εξόρυξη-τήξη-επεξεργασία μεταλλευμάτων, τα φυτοφάρμακα, τα λιπάσματα και διάφορες άλλες χημικές βιομηχανίες (Smedley & Kinniburgh, 2002). Η ταχεία εξάπλωση του αρσενικού στο περιβάλλον εξαρτάται κυρίως από τη μητρική μορφή των ορυκτών, την οξειδωτική τους κατάσταση και τους μηχανισμούς κινητοποίησης (Al-Abed et al., 2007). Όσον αφορά την οξειδωτική κατάσταση, το αρσενικό μπορεί να υπάρχει σε τέσσερις μορφές, που είναι i) τα αρσενικόδη ανιόντα AsO_3^{3-} (As (III)) ii) τα αρσενικά ανιόντα AsO_4^{3-} (As(V)) iii) το στοιχειακό αρσενικό (As(0)) και iv) τα αρσάνια (κορεσμένα υδρίδια του τρισθενούς αρσενικού) (As(III)). Μεταξύ αυτών των τεσσάρων ειδών αρσενικού, οι πιο διαδεδομένες

μορφές, οι οποίες απαντώνται συνήθως στο νερό, είναι τα αρσενικάδη και τα αρσενικά ανιόντα (Pous et al., 2015).

Στα φυσικά ύδατα οι μορφές που μπορούμε να συναντήσουμε το αρσενικό ποικίλουν ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του νερού, όπως είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) και το pH. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 1.1α, οι περιβαλλοντικές συνθήκες είναι αυτές που καθορίζουν την οξειδωτική κατάσταση και τη μορφή του αρσενικού στα υδατικά διαλύματα (Smedley & Kinniburgh, 2002).

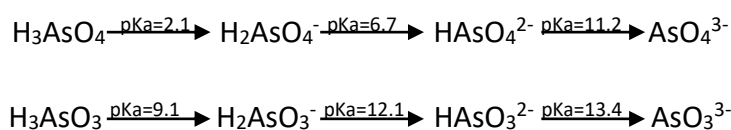


ΣΧΗΜΑ 1.1α: Διάγραμμα Eh-pH για τις υδατικές μορφές του αρσενικού στο σύστημα As-O₂-H₂O σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 bar.

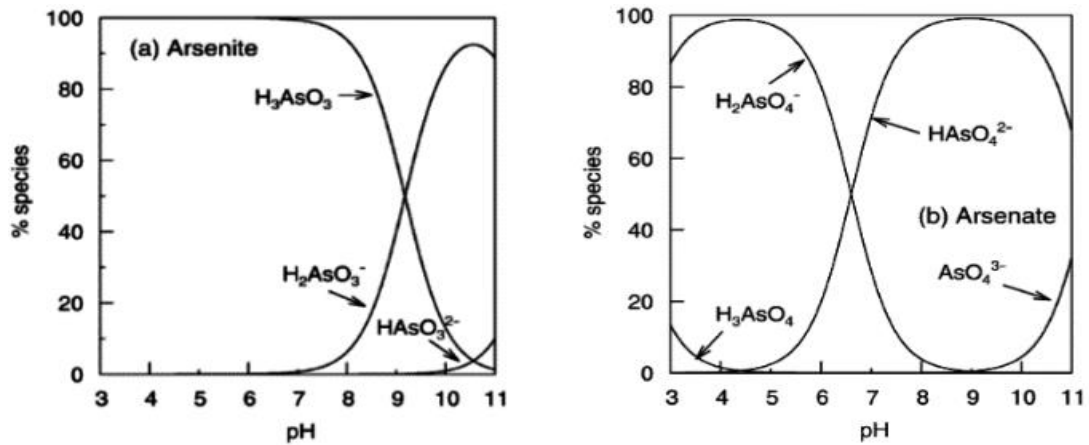
Σε οξειδωτικές συνθήκες σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα μεταξύ των τιμών 0-500 mV κυριαρχεί η αδιάστατη μορφή H₃AsO₃ του As(III) ενώ το As(V) υπό την μορφή διαφόρων αρνητικά φορτισμένων οξυ-ανιόντων είναι σταθερό πάνω από 500 mV σε όξινο περιβάλλον. Καθώς το pH αυξάνεται, το As (III) είναι σταθερό μόνο εάν το Eh μειώνεται συνεχώς. Η σταθερότητα του As (V) αυξάνεται πέραν των 0 mV καθώς το pH αυξάνεται. Ωστόσο, κάτω από αναγωγικές συνθήκες όπως για παράδειγμα στα υπόγεια νερά το αρσενικό υπάρχει κυρίως με την μορφή των αρσενικωδών ιόντων, ενώ τα αρσενικά είναι επικρατέστερα στα αερόβια

οξειδωτικά περιβάλλοντα όπως τα επιφανειακά νερά (Nicomel et al., 2015). Η οξειδωτική βαθμίδα του αρσενικού σχετίζεται άμεσα με την τοξικότητα του, καθώς το As(III) είναι 60 φορές πιο τοξικό από το As(V). Το διάγραμμα αυτό μας δίνει χρήσιμες πληροφορίες για την τοξικότητα της εκάστοτε οξειδωτικής κατάστασης του αρσενικού αν αναλογιστούμε το γεγονός ότι καθεμία από αυτές έχει και διαφορετική τοξικότητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) η συγκέντρωση του αρσενικού στο πόσιμο νερό θα πρέπει να είναι αυστηρά περιορισμένη στα 10 µg/L.

Κάτω από διαφορετικές συνθήκες το αρσενικό (H_3AsO_4) και το αρσενικόδες οξύ (H_3AsO_3), μπορούν να αποπρωτονιωθούν σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις, από τις οποίες προκύπτει η κατανομή των μορφών του αρσενικού συναρτήσει της τιμής του pH (Σχήμα 1.1β) ανάλογα με τις σταθερές διάστασης του κάθε οξέος για την κάθε μετάβαση.



Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.1β (a) για το As (III), σε τιμές pH < 9,2 κυριαρχεί η αδιάστατη μορφή H_3AsO_3 , ενώ στο ίδιο σχήμα (b) για το As(V), σε τιμές pH < 6,9 επικρατεί η ιοντική μονοσθενής μορφή του H_2AsO_4^- και σε υψηλότερες τιμές η δισθενής μορφή HAsO_4^{2-} . Επίσης η παρουσία των μορφών H_3AsO_4 και AsO_4^{3-} εννοείται κάτω από εξαιρετικά όξινης και αλκαλικές συνθήκες αντίστοιχα (Smedley & Kinniburgh, 2002).



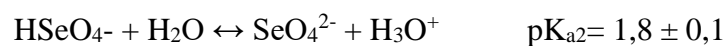
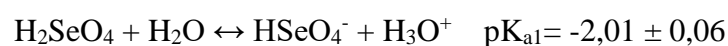
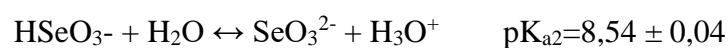
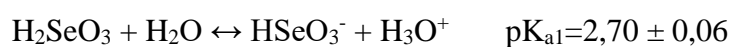
ΣΧΗΜΑ 1.1β: Διαχωρισμός των ειδών του αρσενικού συναρτήσει του pH a) As(III) και b) As(V)

1.2 Γενικά για το Σελήνιο

Το σελήνιο (Se) είναι ένα μεταλλοειδές με ατομικό αριθμό 34, ατομικό βάρος 78.96, μέλος της ομάδας VIA, ακριβώς κάτω από το θείο στον περιοδικό πίνακα. Στην ρύπανση του περιβάλλοντος από σελήνιο συμβάλουν και φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Στις φυσικές πηγές περιλαμβάνονται οι ηφαιστειακές εκρήξεις, οι επίγειες καιρικές συνθήκες και η διαπνοή των φυτών. Αντίθετα η διύλιση πετρελαίου, τα ορυκτά καύσιμα και η καύση τους καθώς και η εξόρυξη μεταλλευμάτων είναι παραδείγματα ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης Se (Reich & Hondal, 2016).

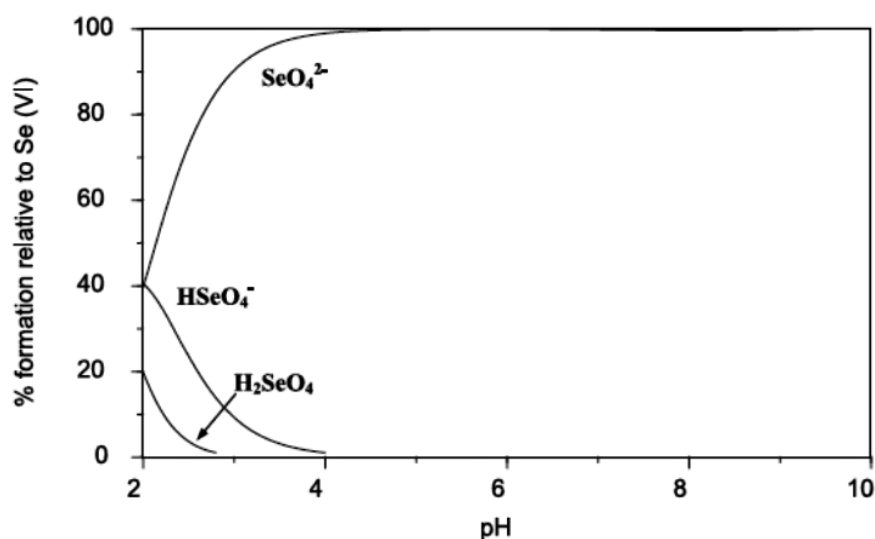
Μόλις το Se εισέλθει στο υδρόβιο περιβάλλον, παίρνει μέρος σε πολλούς βιογεωχημικούς μετασχηματισμούς που περιλαμβάνουν αυτές τις τέσσερις κύριες κατηγορίες του Se: (i) ανόργανο σελήνιο, (ii) πτητικό και μεθυλωμένο Se, (iii) αμινοξέα και πρωτεΐνες Se, και (iv) αμινοξέα μη πρωτεϊνών και βιοχημικά ενδιάμεσα (V. K. Sharma et al., 2018). Το σελήνιο υπάρχει στο περιβάλλον κυρίως ως σεληνιώδη ανιόντα SeO_3^{2-} (Se (IV)) και ως σεληνικά ανιόντα SeO_4^{2-} (Se (VI)). Τα σεληνικά είναι πιο δύσκολο να απομακρυνθούν λόγω της υψηλής διαλυτότητάς τους και της ασθενέστερης συμπλοκοποίησής τους με προσροφητικά υλικά .

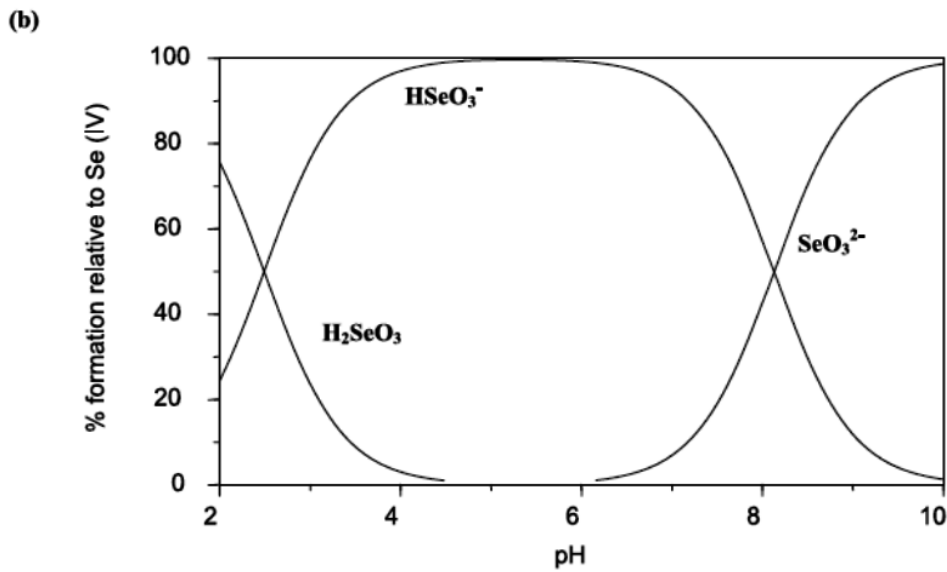
Ενώ το σελήνιο είναι ένα βασικό θρεπτικό συστατικό σε χαμηλές δόσεις (< 0,1 mg / kg), είναι μια τοξίνη και πιθανώς καρκινογόνος σε υψηλότερες δόσεις (> 0,3 mg / kg) (Pincus et al., 2020). Η οδηγία που έχει δοθεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) για το συνολικό σελήνιο στο πόσιμο νερό είναι περίπου 40 ppb. Ανόργανα είδη Se σε οξειδωτικές καταστάσεις (+4) και (+6) μπορούν να βρεθούν ως διπρωτικά οξέα γνωστά και ως σεληνιώδες και σεληνικό οξύ, αντίστοιχα. Τα οξέα αυτά κάτω από διαφορετικές συνθήκες μπορούν να αποπρωτονιωθούν σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Από τις σταθερές διάστασης των οξέων της κάθε μετάβασης είναι δυνατόν να υπολογιστεί η κατανομή των μορφών του σεληνίου ως συνάρτηση της τιμής του pH (Σχήμα 1.2α).

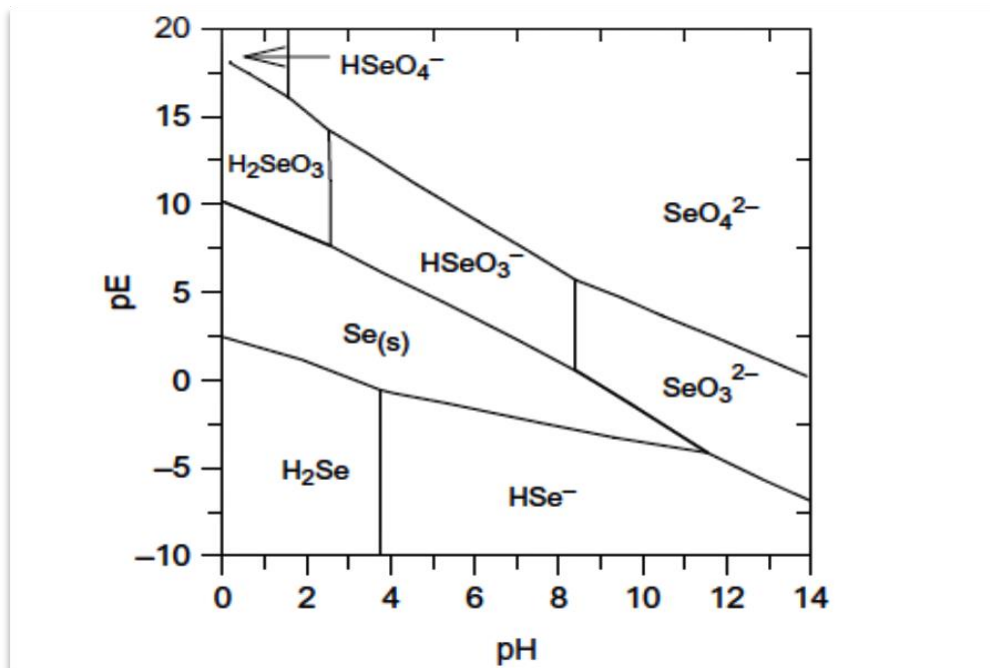
(a)





ΣΧΗΜΑ 1.2α: Διάγραμμα μορφών σεληνίου ως συνάρτηση του pH Se(VI) (a) και Se(IV)(b)

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.2α (b) για το Se (IV), σε τιμές pH < 7,9 επικρατεί η ιοντική μονοσθενής μορφή HSeO_3^- και σε υψηλότερες τιμές η δισθενής μορφή SeO_3^{2-} . Αντίθετα για το Se(VI) σε τιμές pH < 4 κυριαρχεί τόσο η ιοντική μονοσθενής μορφή HSeO_4^- όσο και η δισθενής μορφή SeO_4^{2-} (Torres et al., 2010).



ΣΧΗΜΑ 1.2β: Διάγραμμα pE-pH στους 25°C και πίεση 1bar για τις υδατικές μορφές του σεληνίου.

Στα φυσικά νερά, οι συνολικές συγκεντρώσεις του σεληνίου κυμαίνονται από $1 \text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ έως $5 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, κυρίως ως υδατοδιαλυτές μορφές Se (IV) ή Se (VI) (Conde & Sanz Alaejos, 1997). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σεληνίου συχνά απαντώνται στα οξειδωτικά υπόγεια ύδατα και σχετίζονται με την υψηλή περιεκτικότητα τους σε αλατόνερο. Σύμφωνα με το σχήμα 1.2β όπου παρουσιάζεται το διάγραμμα δυναμικού συναρτήσει του pH για τις οξειδωτικές καταστάσεις του σεληνίου ανάλογα με την διακύμανση του pH, είναι σαφές ότι σε αεριζόμενο νερό ($pE \approx 13,5$), τα HSeO_3^- είναι το θερμοδυναμικά κυρίαρχο είδος σε τιμές pH μεταξύ περίπου 3 και 8 (Séby et al., 1998). Το Se (VI) υπάρχει ως σεληνικά ιόντα SeO_4^{2-} μόνο σε υψηλό pH και ως HSeO_4^- σε εξαιρετικά οξειδωτικές συνθήκες. Σε υδατικά διαλύματα, η οξείδωση του Se (IV) σε Se (VI) είναι κινητικά αργή και έτσι το Se (IV) μπορεί να βρεθεί υπό συνθήκες μη ισορροπίας. Καθώς το σεληνικό ιόν προσροφάται ασθενώς μόνο από οξείδια και αργίλους κοντά σε σχεδόν ουδέτερο pH, η οξείδωση του Se (IV) σε Se (VI) ενισχύει την κινητικότητα και την παραμονή των ιόντων του σεληνίου σε φυσικά νερά. Κάτω από αναγωγικές συνθήκες, κυριαρχούν συνήθως το στοιχειακό Se και H_2Se (πτητικό), ενώ σε $pH > 4,0$ το κύριο είδος είναι το HSe^- (Σχήμα 1.2β). Οι αδιάλυτες μορφές του σεληνίου συνήθως περιλαμβάνουν στοιχειακό σελήνιο και σεληνίδια μετάλλων (Se^{2-}) (Torres et al., 2010).

1.3 MOFs

Στις μέρες μας η ρύπανση των υδάτινων πόρων από τοξικά απόβλητα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά ζητήματα παγκοσμίως. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ρύπων είναι τα 2 μεταλλοειδή As(III,V) και Se(IV,VI), τα οποία συναντώνται σε διάφορες μορφές και είναι γνωστά για την υψηλή τοξικότητα και την καρκινογένεση που προκαλούν (Staicu et al., 2015). Συνήθως αυτά τα στοιχεία βρίσκονται τις περισσότερες φορές στα ρεύματα λυμάτων από βιομηχανικές δραστηριότητες, γεωργική άρδευση, εξόρυξη και διύλιση πετρελαίου, τήξη μεταλλευμάτων, εξόρυξη άνθρακα και ορυκτών με τυπικές συγκεντρώσεις που φτάνουν από $0,0005 \text{ mg g}^{-1}$ έως και πάνω από $0,1 \text{ mg g}^{-1}$ (He et al., 2017). Σε διάφορα υδάτινα οικοσυστήματα, τα σεληνιώδη ανιόντα SeO_3^{2-} και τα σεληνικά SeO_4^{2-} είναι τα κύρια ανόργανα διαλυτά είδη και μπορεί να γίνουν τοξικά εάν οι συγκεντρώσεις τους υπερβαίνουν τα $0,4 \text{ mg L}^{-1}$. Από την άλλη πλευρά, το αρσενικό As (V), το κυρίαρχο είδος στα υδρόβια συστήματα, προκαλεί επίσης

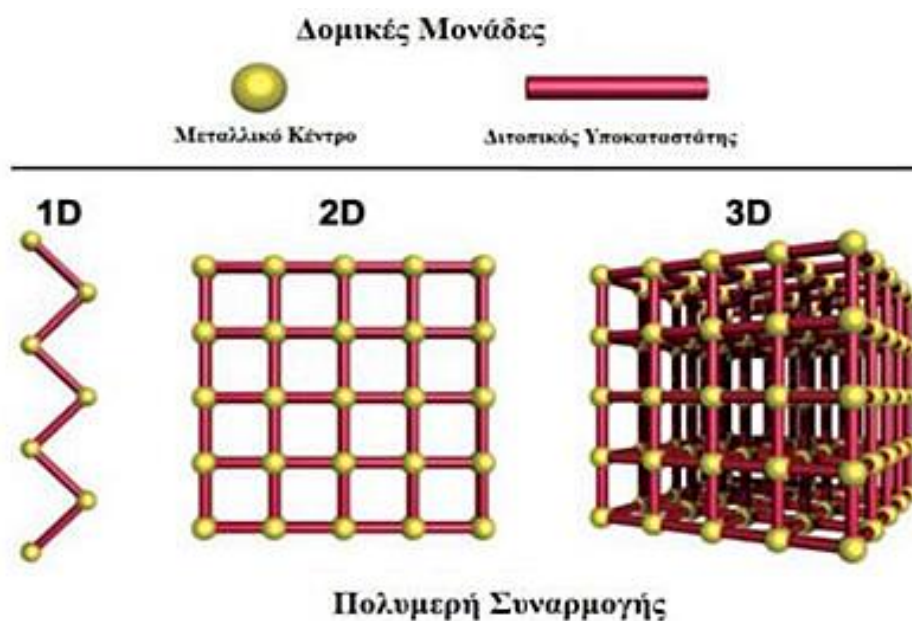
σοβαρά προβλήματα υγείας. Λόγω της υψηλής κινητικότητας των ιόντων του σεληνίου και του αρσενικού στο νερό σε συνδυασμό με την εύκολη συσσώρευση τους στον άνθρωπο και την οικόσφαιρα, κρίνεται αναγκαία η απομάκρυνση αυτών των δύο μεταλλοιδίων με σκοπό την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος (Jadhav et al., 2015).

Πολλές τεχνικές όπως η κροκίδωση, η χημική καθίζηση, η ιοντοανταλλαγή, η διήθηση εφαρμόστηκαν επιτυχώς για την επεξεργασία ρυπασμένου νερού. Ωστόσο, τεχνικές με υψηλότερη απόδοση, χαμηλότερο κόστος και εύκολα συντηρήσιμες αποτελούν ζητούμενο (S. Li et al., 2016). Μια από αυτές είναι και η προσρόφηση σε πορώδη υλικά η οποία τις τελευταίες δεκαετίες έχει προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον για τον καθαρισμό του νερού. Με σχετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια (τόσο εσωτερική καθώς και εξωτερική) πάνω στην οποία μπορούν να προσροφηθούν τα τοξικά ιόντα, διάφορα πορώδη υλικά όπως ζεόλιθοι, ενεργός άνθρακας, διοξείδιο του πυριτίου, ενεργοποιημένη αλουμίνα και άλλα πολυμερικά υλικά αποτελούν κυρίαρχες λύσεις στον καθαρισμό και την αποκατάσταση των υδάτων από τοξικούς ρύπους (Rafatullah et al., 2010). Ωστόσο, εκτός από την ειδική επιφάνεια, ο αριθμός των ενεργών θέσεων των υλικών αυτών πρέπει να ληφθεί υπόψη. Επομένως, καλό θα ήταν να χρησιμοποιηθούν προσροφητικά υλικά που να διαθέτουν συνδυαστικά με τα 2 παραπάνω χαρακτηριστικά και χαμηλό κόστος και καλή αποτελεσματικότητα (Van De Voorde et al., 2014).

Γνωστή και ως κατηγορία κρυσταλλικών πορωδών υλικών που διαθέτουν διατεταγμένες δομές, μεγάλη ειδική επιφάνεια, ρυθμιζόμενες λειτουργικές ομάδες και πολλές ενεργές μεταλλικές θέσεις, τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα (MOFs) θα μπορούσαν να είναι μια πολλά υποσχόμενη λύση στην απομάκρυνση αυτών των ρύπων. Οι έρευνες των MOFs που αφορούν τον καθαρισμό του νερού εστιάζονται κυρίως στη σταθερότητα, την προσροφητική ικανότητα, την αλληλεπίδραση και την αναγέννηση. Η σταθερότητα είναι ο βασικότερος παράγοντας για τα MOF που θα εφαρμοστούν για τον καθαρισμό του νερού. Η ικανότητα προσρόφησης (περιλαμβάνεται και η εκλεκτικότητα) είναι το κύριο σημείο που δείχνει τις σημαντικές δυνατότητες που έχουν τα MOFs τα οποία επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιμολυντών και των ενεργών θέσεων των MOF. Και τέλος, η αναγέννηση καθορίζει την διάρκεια ζωής ενός MOF και

πόσες φορές αυτό είναι δυνατό να επαναχρησιμοποιηθεί και με τι ποσοστά προσροφητικότητας κάθε φορά (S. Li et al., 2016).

Τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα (MOFs), γνωστά επίσης και ως μεταλλο-οργανικά πολυμερή ένταξης (MOCNs), είναι μικρο-πορώδη υλικά που αποτελούνται είτε από μεταλλοϊόντα, τα οποία συνδέονται με κατάλληλους πολυτοπικούς υποκαταστάτες, είτε από δευτεροταγείς δομικές μονάδες (secondary building units ή SBUs) (π.χ. μεταλλικές πλειάδες) οι οποίες ενώνονται μέσω πολυτοπικών υποκαταστατών, σχηματίζοντας, έτσι, τις πρωτοταγείς δομικές μονάδες (primary building units ή PBUs) των πολυδιάστατων πολυμερικών πλεγμάτων. Στις πρωτοταγείς δομικές μονάδες (primary building units) μέσω του συνδυασμού των μεταλλικών ιόντων και των οργανικών υποκαταστάτων, που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις στο χώρο μπορεί να προκύψει ο σχηματισμός μόνο-,δις- και τριδιάστατων δομών μεταλλο-οργανικών πλεγμάτων (Σχήμα 1.3) (Nair & Vellalath, 2011).



ΣΧΗΜΑ 1.3: Σχηματική αναπαράσταση 1D, 2D και 3D πολυμερών ένταξης.

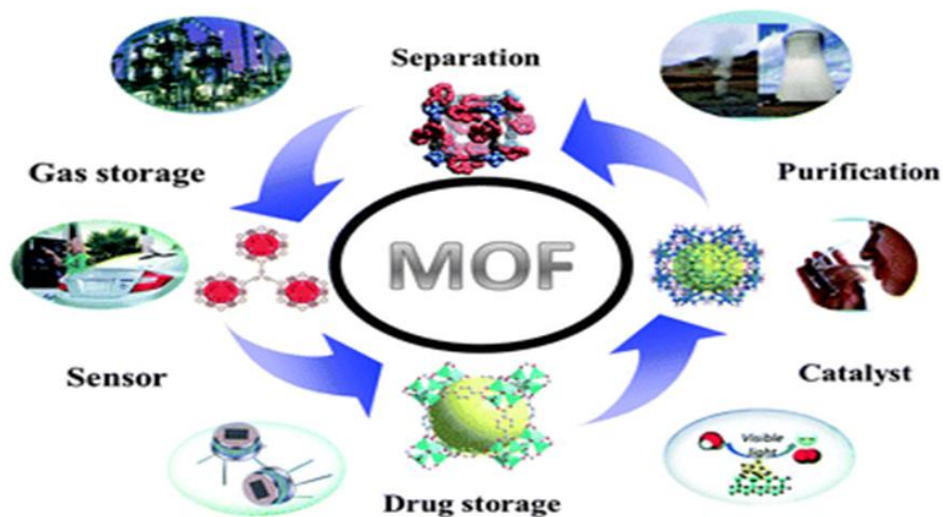
1.3.1 Ιδιότητες & Εφαρμογές των MOFs

Τα MOFs έχουν πολλά πλεονεκτήματα όταν εφαρμόζονται ως προσροφητικά μέσα. Ένα από αυτά είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια και το πορώδες τους, τα οποία μπορούν να βοηθήσουν στην προσβασιμότητα και την διάχυση τοξικών ή ραδιενεργών μεταλλικών ιόντων σε ενεργές θέσεις προσρόφησης μέσω του πλέγματος. Η επιφάνεια ενός MOF κυμαίνεται περίπου από 1000 έως 10.000 m²/g, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι ξεπερνά κατά πολύ τις επιφάνειες των παραδοσιακών πορωδών υλικών (π.χ. ζεόλιθοι και ενεργός άνθρακας). Οι πόροι των MOFs έχουν υψηλή τάξη λόγω της κρυσταλλικής τους δομής. Επιπλέον, το μέγεθος των πόρων καθώς και το σχήμα των MOFs μπορούν να διαμορφωθούν ανάλογα με την επιλογή του εκάστοτε οργανικού υποκαταστάτη και την σύνδεση του με μεταλλικά κέντρα (Furukawa et al., 2013).

Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι τα MOFs μπορούν να παραχθούν σε μεγάλη κλίμακα μέσα από απλές συνθετικές πορείες και με χαμηλό κόστος. Επίσης, πολλά MOFs έχουν εξαιρετική σταθερότητα κάτω από πολύ έντονες συνθήκες. Τα μεταλλο-οργανικά πλέγματα μπορούν να ενεργοποιηθούν μέσω μιας μετασυνθετικής τροποποίησης (PSM), η οποία μπορεί να προσαρμόσει τους τρόπους με τους οποίους αυτά αλληλεπιδρούν με τοξικά ή ραδιενεργά μεταλλικά ιόντα. Αυτά τα πλεονεκτήματά τους σε συνδυασμό με τις διατεταγμένες πορώδεις δομές τους και τις συντονισμένες φυσικοχημικές τους ιδιότητες, καθιστούν τα MOFs τα επικρατέστερα προσροφητικά υλικά όσον αφορά την απομόνωση τοξικών ή ραδιενεργών μεταλλο-ιόντων από υδατικά διαλύματα (J. Li et al., 2019).

Τα MOFs λόγω των δομικών χαρακτηριστικών τους και των ενδιαφερουσών φυσικών τους ιδιοτήτων μπορούν να λάβουν χώρα σε μια πληθώρα εφαρμογών. Έτσι, τέτοια υλικά μπορεί να έχουν πιθανές εφαρμογές στην αποθήκευση αερίων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος (H₂, CO₂, CH₄), στην κατάλυση, σαν χημικοί αισθητήρες, κλπ. Ως πορώδη υλικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κλασσικές εφαρμογές, όπως ετερογενή κατάλυση και αποθήκευση και διαχωρισμό αερίων και υδρογονανθράκων. Επίσης λόγω των οπτικών και μαγνητικών τους ιδιοτήτων είναι ελκυστικά σε εφαρμογές όπως η απεικόνιση βιολογικών συστημάτων-διαγνωστική

ιατρική. Τέλος πρόσφατα δοκιμάστηκαν για μεταφορά φαρμάκων (πχ. μεταφορά NO)(Ahmad et al., 2020).



ΣΧΗΜΑ 1.3.1: Ιδιότητες και εφαρμογές των MOFs.

1.3.2 Μέθοδοι σύνθεσης των MOFs

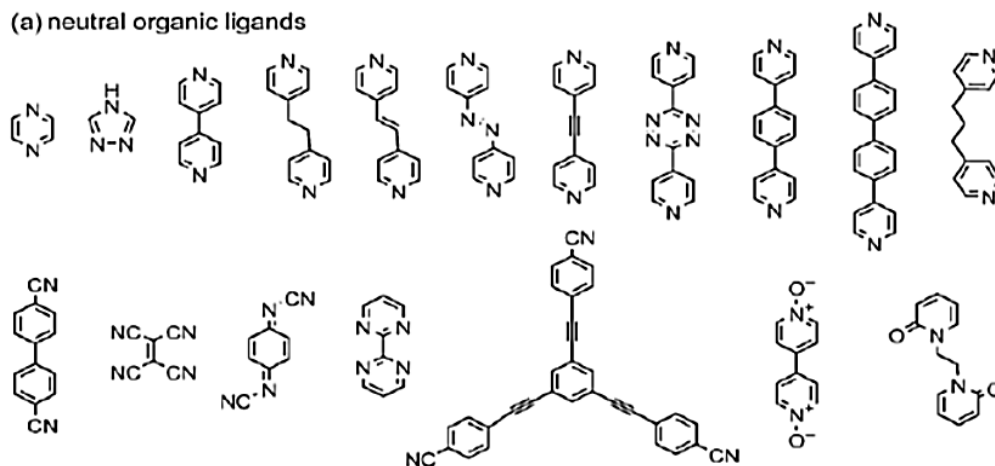
Παραδοσιακά, η μέθοδος σύνθεσης που έχει κυριαρχήσει για την παρασκευή των MOFs είναι η διαλυτοθερμική (solvothermal). Είναι σύνθεση σε κλειστά συστήματα σε υψηλές θερμοκρασίες 100-250 °C (και υπό αυτογενή πίεση), πολλές φορές πάνω από το σημείο ζέσεως του διαλύτη. Χρησιμοποιούνται αυτόκλειστες συσκευές ή γυάλινα μπουκαλάκια που κλείνονται ερμητικά με πώματα. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον για εναλλακτικές συνθετικές μεθόδους, που πραγματοποιούνται με μεγαλύτερη ταχύτητα και παράγουν καθαρότερα προϊόντα. Τέτοιες μέθοδοι είναι οι μηχανοχημικές μέθοδοι σύνθεσης, η σύνθεση με μικροκύματα και οι μέθοδοι με τη χρήση υπερήχων. Η μέθοδος υπερήχων έχει χαρακτηριστεί ως μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους σύνθεσης μικροκρυσταλλικών MOFs. Άλλες μέθοδοι σύνθεσης είναι η ηλεκτροχημική μέθοδος και η μέθοδος αργής εξάτμισης. Συνοπτικά όλες οι μέθοδοι σύνθεσης απεικονίζονται στο σχήμα 1.3.2α (Rowsell & Yaghi, 2004).



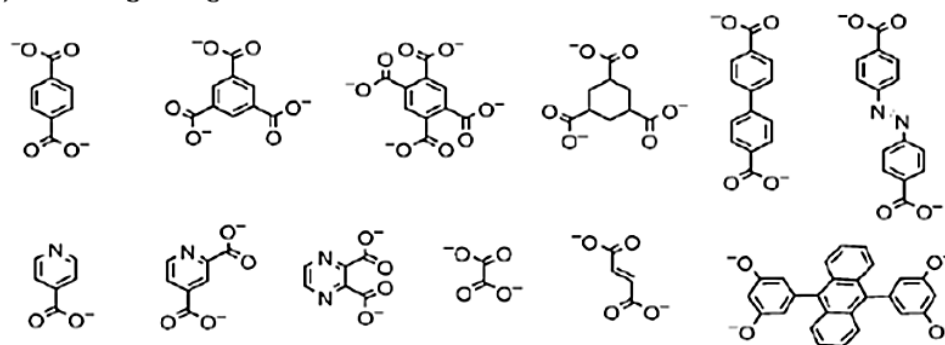
ΣΧΗΜΑ 1.3.2α: Σύνοψη των μεθόδων σύνθεσης των MOFs.

Συνήθως η σύνθεση των MOFs, λαμβάνει χώρα ύστερα από την αντίδραση μεταλλικών πλειάδων με διάφορους πολυτοπικούς υποκαταστάτες (Σχήμα 1.3.2β) (Mansour et al., 2018). Το αντιδρών μίγμα μπορεί επίσης, να περιέχει μία βάση για τη διευκόλυνση της αποπρωτονίωσης του υποκαταστάτη, έναν δεύτερο υποκαταστάτη (π.χ. καρβοξυλική ομάδα) και επίσης, διάφορα αντισταθμιστικά ιόντα (ανιόντα ή κατιόντα). Διαλύτες που χρησιμοποιούνται ευρέως σε τέτοιες συνθέσεις είναι το νερό (υδροθερμική), αλκοόλες όπως MeOH και EtOH, DMF και DMA κλπ. Την ταυτότητα του τελικού προϊόντος την καθορίζουν σημαντικοί παράγοντες όπως είναι η σχετική διαλυτότητα, οι ενέργειες πλέγματος, η κινητική κρυστάλλωσης, κλπ.

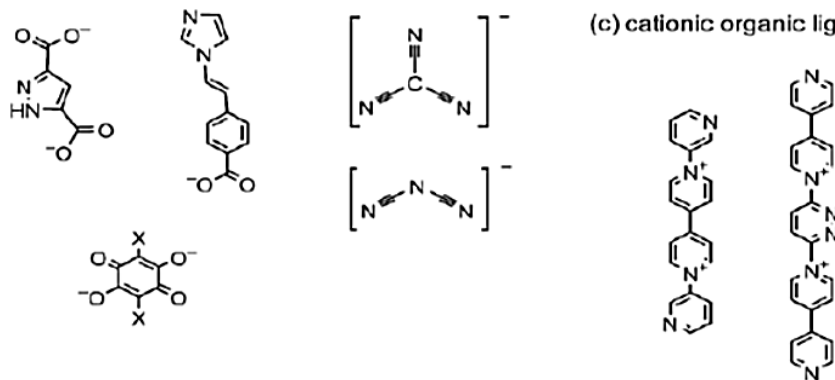
(a) neutral organic ligands



(b) anionic organic ligands



(c) cationic organic ligands

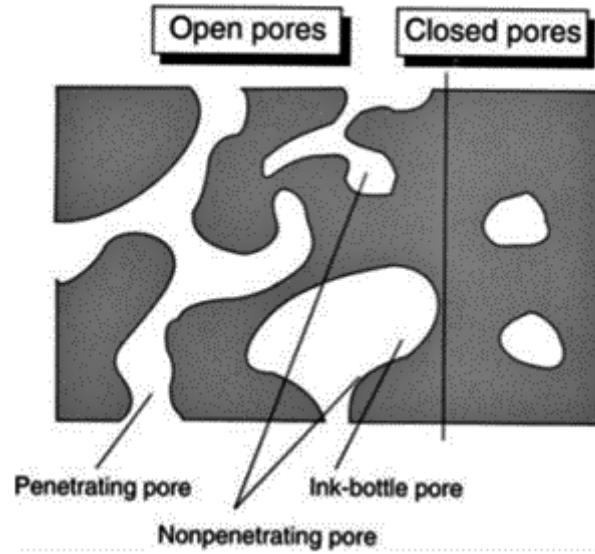


ΣΧΗΜΑ 1.3.2β: Παραδείγματα οργανικών υποκαταστατών που χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό MOFs.

1.4 Πορώδη Υλικά

Ως πορώδη υλικά μπορούμε να ορίσουμε εκείνα τα στερεά υλικά που φέρουν πόρους (οπές), οι όποιοι αποτελούν κενούς χώρους που κατανέμονται με συγκεκριμένο τρόπο μέσα στο υλικό και οι οποίοι μπορούν να προσροφήσουν χημικά ή φυσικά οποιοδήποτε ρευστό. Πορώδες υλικό χαρακτηρίζεται οποιοδήποτε υλικό περιέχει κοιλότητες, κανάλια ή σχισμές. Τα υλικά αυτά στα οποία υπάγονται και τα MOFs έχουν μια πληθώρα εφαρμογών χάρη στις ιδιαίτερες προσροφητικές τους ιδιότητες σε διάφορες διαδικασίες όπως είναι: διεργασίες διαχωρισμού, αποθήκευση φυσικών πόρων, κατάλυση κλπ. Η συσσώρευση των σωματιδίων που αφήνουν κενά μεταξύ τους στα στερεά υλικά έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία των πόρων. Κατά συνέπεια οι πόροι προκύπτουν κατά την διαδικασία της σύνθεσης ενός υλικού και η ύψη τους προέρχεται από τις τεχνικές προετοιμασίας του στέρεου (Leofanti et al., 1998).

Με την βοήθεια του σχήματος 1.4 παρατηρούμε ότι οι πόροι ταξινομούνται σε δύο βασικές κατηγορίες: i) στους ανοιχτούς πόρους που συνδέονται με το εξωτερικό περιβάλλον του υλικού και ii) στους κλειστούς πόρους που είναι απομονωμένοι από το εξωτερικό περιβάλλον του υλικού. Τέτοιοι πόροι επηρεάζουν μακροσκοπικές ιδιότητες όπως είναι η συνολική πυκνότητα και η θερμική αγωγιμότητα αλλά δεν συμμετέχουν καθόλου σε ιδιότητες όπως είναι η προσρόφηση αερίων. Ένα ακόμα είδος ανοιχτών πόρων είναι και οι διεισδυτικοί πόροι. Κάποιοι από αυτούς μπορεί να είναι ανοιχτοί από το ένα άκρο μόνο, οπότε και καλούνται τυφλοί πόροι και κάποιοι άλλοι πάλι είναι ανοιχτοί και από τα 2 άκρα (Ishizaki et al., 1998)



ΣΧΗΜΑ 1.4: Σχηματική αναπαράσταση διατομής ενός πορώδους υλικού.

Γενικά, τα πορώδη υλικά κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την διάμετρο των πόρων τους σε:

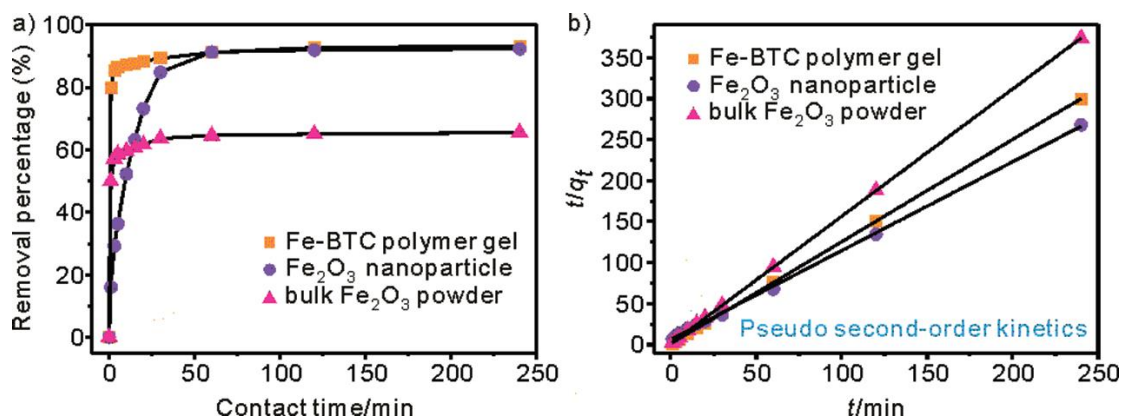
1. Μακροπορώδη ($\delta > 500 \text{ \AA}$)
2. Μεσοπορώδη ($20 \text{ \AA} < \delta < 500 \text{ \AA}$)
3. Μικροπορώδη ($\delta < 20 \text{ \AA}$)

1.5 MOFs με ιδιότητες προσρόφησης As(V)

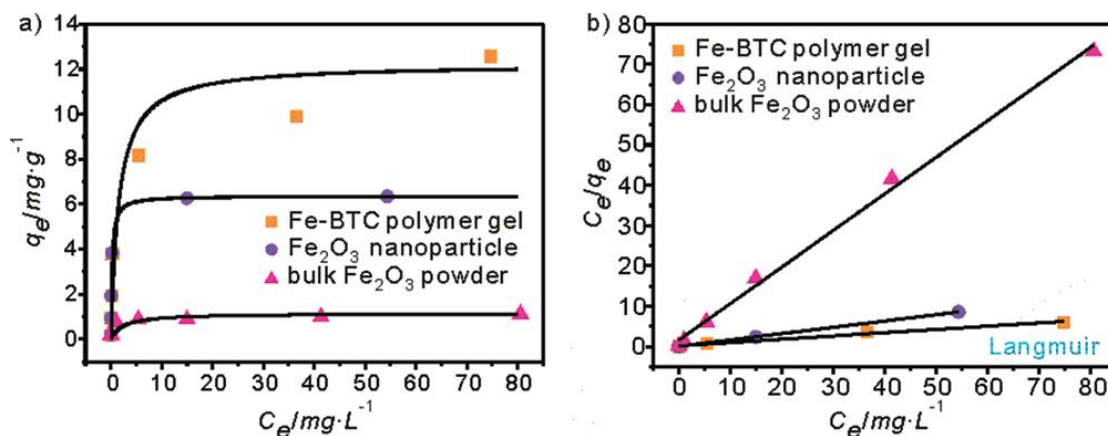
1.5.1 Fe-BTC

Το πρώτο MOF που μελετήθηκε για την απομάκρυνση ιόντων αρσενικού από υδατικά διαλύματα ήταν το Fe-BTC [$\text{Fe}_3\text{O}(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$]. Το Fe-BTC είναι ένα άμορφο υλικό που παράγεται ως γέλη μέσω μιας διαλυτοθερμικής αντίδρασης του $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και του H_3BTC σε διαλύτη DMF. Το MOF αυτό περιέχει κόμβους σιδήρου και 1,3,5-βενζοτρίκαρβοξυλικούς υποκαταστάτες. Η ρόφηση του As(V) διερευνήθηκε σε ένα ευρύ φάσμα pH (2-10). Η βέλτιστη κατάσταση ήταν το pH 4, στο οποίο βρέθηκε ότι η συνολική ικανότητα ρόφησης των ιόντων As (V) από το Fe-BTC ήταν 12,3 mg/g (Zhu et al., 2012). Ένα μειονέκτημα αυτού του MOF ήταν η αστάθεια του υπό βασικές συνθήκες καθώς όταν το pH πλησίαζε το 12 η ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων μειωνόταν από 98,2% σε 35,8%.

Η κινητική της ανταλλαγής ιόντων αρσενικού μπορεί να περιγραφεί μέσω μιας εξίσωσης ψευδο-δεύτερης τάξης. Η ισορροπία επιτεύχθηκε εντός 10 λεπτών. Μετά την διαδικασία προσρόφησης στο φάσμα IR του Fe-BTC παρατηρήθηκε μια νέα κορυφή στα 824 cm^{-1} , η οποία πιθανόν να αντιστοιχεί σε ομάδες των δεσμών Fe-O-As. Είναι ακόμη αξιοσημείωτο ότι τα ιόντα του αρσενικού δεν ανιχνεύθηκαν από το XPS, το οποίο είναι μια τεχνική χαρακτηρισμού στερεάς κατάστασης, υποδηλώνοντας έτσι ότι τα προσροφημένα ιόντα As (V) παγιδεύτηκαν στο εσωτερικό του Fe-BTC και όχι στην εξωτερική επιφάνεια (Zhu et al., 2012).



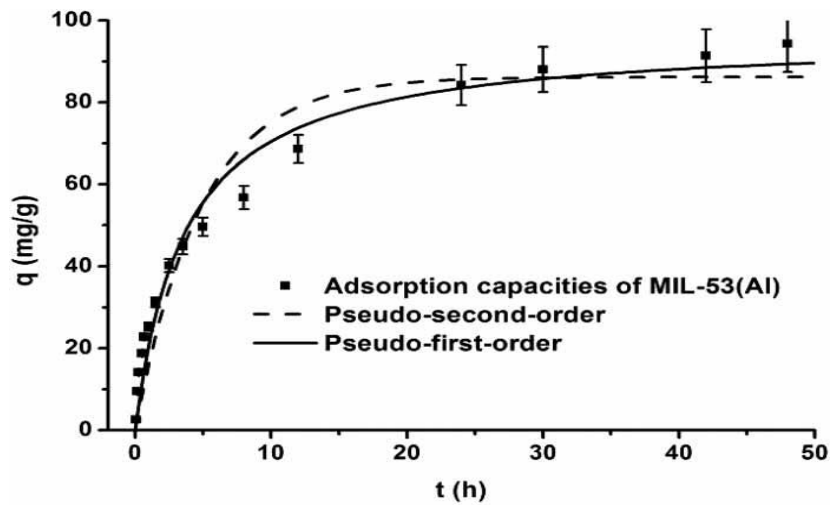
Σχήμα 1.5.1α: (α) Επίδραση του χρόνου επαφής στον ρυθμό προσρόφησης και (β) γραφικές παραστάσεις των κινητικών ψευδο-δεύτερης τάξης για την προσρόφηση του As (V)



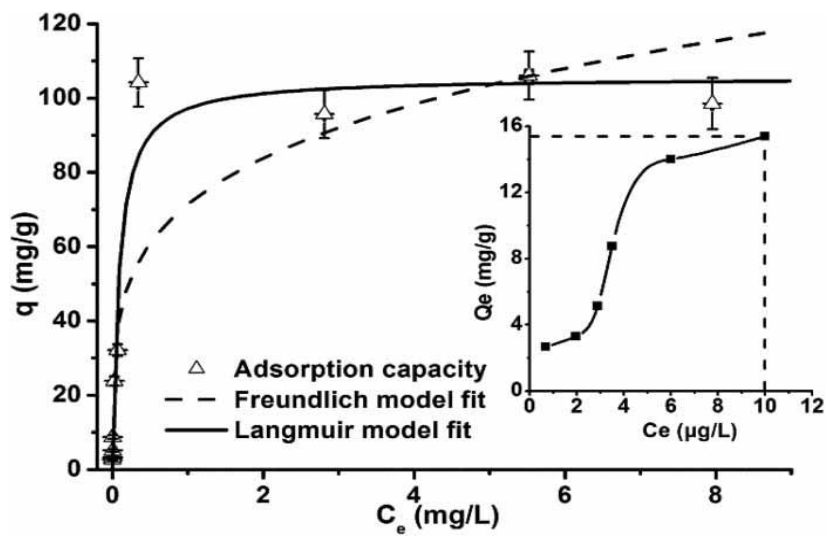
Σχήμα 1.5.1β: (α) Ισόθερμοι προσρόφησης και (β) ισόθερμοι προσρόφησης για As (V) σύμφωνα με το μοντέλο Langmuir

1.5.2 MIL-53 (Al)

Ένα άλλο 3-D MOF που έχει διερευνηθεί για ανταλλαγή ιόντων As(V) είναι το MIL-53(Al) MOF {[Al(OH)(BDC)] με H₂BDC = τερεφθαλικό οξύ}. Το MIL-53 (Al) συντέθηκε μέσω μιας διαλυτοθερμικής μεθόδου μεταξύ του Al(NO₃)₃·9H₂O και του τερεφθαλικού οξέος (H₂BDC) σε διαλύτη DMF (J. Li et al., 2014). Το πλέγμα του MIL-53 διαμορφώνεται μέσω της διασύνδεσης οκταεδρικών αλυσίδων AlO₄(OH)₂ γωνιακής κατανομής και υποκαταστατών BDC²⁻. Η κινητική προσρόφησης του As (V) στο MIL-53 μπορεί να περιγραφεί με ένα κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, φτάνοντας το 80% της μέγιστης προσροφητικής του ικανότητας σε 11 ώρες. Το MIL-53 βρέθηκε να έχει καλή αποτελεσματικότητα όσον αφορά την προσροφητική του ικανότητα μεταξύ pH 6 και 9, με βέλτιστο το pH 8. Το μέγιστο ποσό ρόφησης As (V) για το MIL-53 (Al) βρέθηκε να είναι 105,6 mg/g. Προτάθηκε από τα δεδομένα υπέρυθρων Fourier Transform (FTIR) και X-ray φωτοηλεκτρονίου (XPS) ότι ο μηχανισμός προσρόφησης οφειλόταν στους δεσμούς υδρογόνου και στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (J. Li et al., 2014). Επιπλέον, αποκαλύφθηκε ότι κάτω από την παρουσία διαφόρων ανταγωνιστικών ιόντων όπως Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ και PO₄³⁻, η προσροφητική ικανότητα μειώνεται δραματικά εξαιτίας της παρουσίας των ανιόντων PO₄³⁻ τα οποία μοιάζουν με τα AsO₄³⁻.



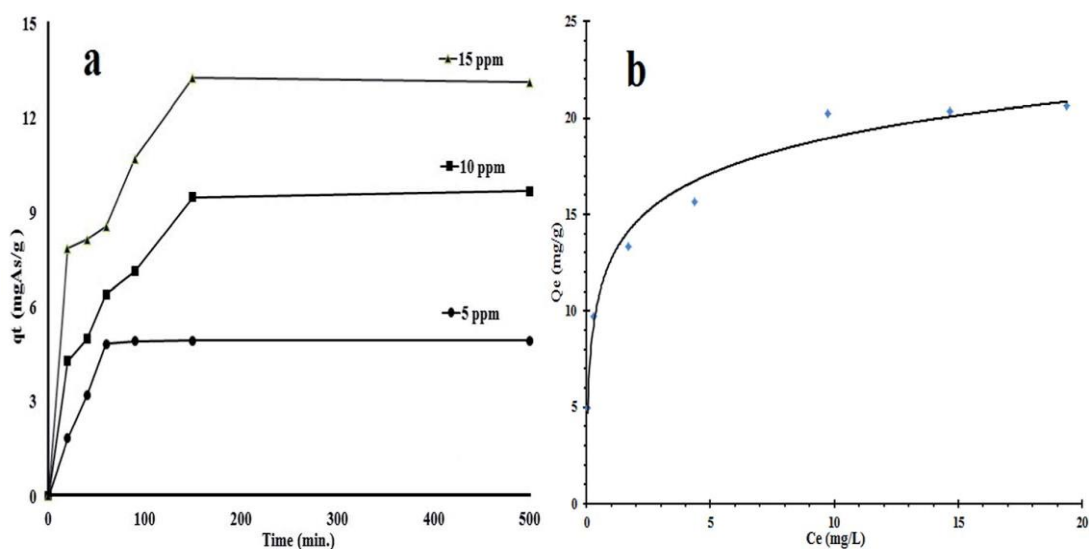
Σχήμα 1.5.2α: Κινητική προσρόφησης του As (V) στο MIL-53 (Al)



Σχήμα 1.5.2β: Ισόθερμες προσρόφησης του As(V) στο MIL-53 (Al)

1.5.3 MIL-53 (Fe)

Ένα ακόμα MOF της οικογένειας των MIL-53, το οποίο δοκιμάστηκε ως προς την ικανότητά του να απομακρύνει ιόντα As (V) από υδάτινα συστήματα ήταν το MIL-53 (Fe) [Fe(OH)(BDC)]. Η σύνθεση αυτού του MOF πραγματοποιήθηκε διαλυτοθερμικά μέσω της αντίδρασης του $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και του τερεφθαλικού οξέος (H_2BDC) σε διαλύτη DMF (Vu et al., 2015). Ύστερα μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης του για τρεις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις As(V) (5, 10 και 15 ppm). Και στις τρεις συγκεντρώσεις, η ισορροπία προσρόφησης επιτεύχθηκε εντός 60-150 λεπτών. Επίσης μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του MIL-53(Fe) για ιόντα αρσενικού κάτω από ένα μεγάλο εύρος pH (3-11) και διαπιστώθηκε ότι η βέλτιστη προσρόφηση (~ 99%) του επιτεύχθηκε σε pH 5. Η συνολική ικανότητα ρόφησης As(V) από το MIL-53(Fe) είναι ίση με 21 mg/g. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί εξαιτίας των έντονων αλληλεπιδράσεων που ασκούνται μεταξύ του As (V), που παίρνει τη μορφή H_2AsO_4^- (βάση Lewis) σε pH < 6,9, και των κατιόντων Fe^{3+} (οξύ Lewis) που υπάρχουν στο μεταλλικό πλέγμα του MOF (Vu et al., 2015).

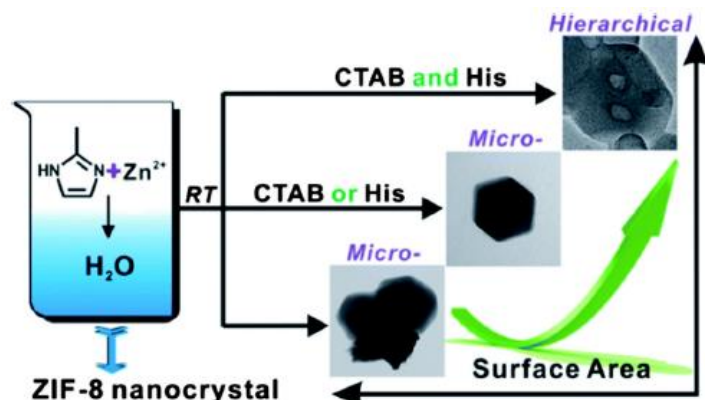


Σχήμα 1.5.3: a) Ισόθερμες προσρόφησης του MIL-53(Fe) σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις As(V) και b) καμπύλη της προσροφητικής ικανότητας του MIL-53(Fe) ανάλογα με τις συγκεντρώσεις του As(v)

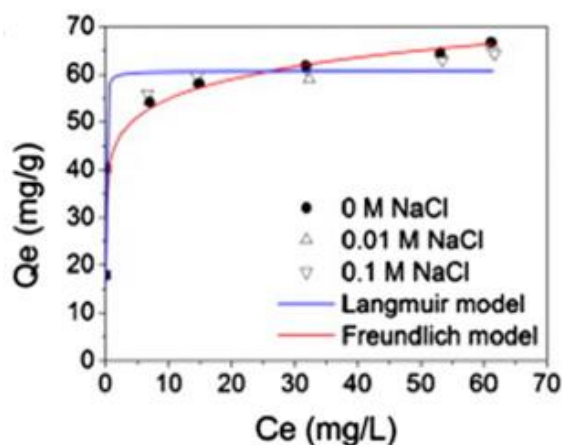
1.5.4 ZIF-8

Το ZIF-8 $\{[Zn(mIm)_2]$ με $HmIm=2$ -μεθυλ-ιμιδαζόλιο}, είναι ένα MOF της οικογενείας των ZIFs (Ζεολιθικά πλέγματα ιμιδαζολίου) και βρέθηκε να παρουσιάζει προσροφητική ικανότητα περίπου 76,5 mg/g σε χαμηλή συγκέντρωση ισορροπίας (9,8 mg/L). Εκτός από τα MOFs που έχουν συντεθεί διαλυτοθερμικά, το ιεραρχικό ZIF-8 παρήχθη με ανάδευση χρησιμοποιώντας το κατιονικό επιφανειοδραστικό βρωμιούχο κετυλομεθυλαμμώνιο (CTAB) και το αμινοξύ L-ιστιδίνη (His) ως πρότυπα αντιδραστήρια σε ένα υδατικό σύστημα σε θερμοκρασία δωματίου. Συγκεκριμένα, οι νανοκρύσταλλοι του ZIF-8 συντέθηκαν με ανάμιξη υδατικού διαλύματος $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ και μείγματος $Hmim/TEA/H_2O$ (με $TEA=$ τριαιθυλαμίνη) (Y. N. Wu et al., 2014). Η προσθήκη CTAB ή L-ιστιδίνης στο παραπάνω μείγμα αντίδρασης οδήγησε σε μικροπορώδη ZIF-8, ενώ χρησιμοποιώντας τόσο το CTAB όσο και το His οδήγησε σε ιεραρχική δομή του ZIF-8 (Σχήμα 1.5.4α). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ικανότητα ρόφησης 91 mg/g καθώς και ότι το ιεραρχικό ZIF-8 έχει εξίσου και μεσο και μικρο-πορώδεις δομές.

Οι μελέτες του μηχανισμού έδειξαν ότι η προσρόφηση οφείλεται στη μεγάλη ποσότητα εξωτερικών ενεργών θέσεων (Zn-OH) που παράγονται μέσω της προσρόφησης του νερού και στη συνέχεια σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας ένταξης με τα ιόντα του αρσενικού. Επομένως έχει διαπιστωθεί ότι το ZIF-8 που συντίθεται σε νερό έχει μικρότερη χωρητικότητα, ενώ το ιεραρχικά δομημένο ZIF-8 που συντίθεται με επιφανειοδραστικές ουσίες (βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο και L-ιστιδίνη) έχει καλύτερη αποτελεσματικότητα προσρόφησης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο πιθανούς λόγους: i) στη βελτιωμένη χρησιμότητα της εξωτερικής επιφάνειας των κρυστάλλων ZIF-8 με μεσοδομημένους πόρους και ii) στο ενισχυμένο πορώδες, το οποίο διευκολύνει τη μεταφορά μάζας εντός της δομής των πόρων και αυξάνει την περιοχή επαφής για τη ρόφηση του As (V). Η ηλεκτροστατική έλξη σε συνδυασμό με τις υδροξυλομάδες και τις αμινομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια του ZIF-8 και χαρακτηρίζονται από το XPS και το FT-IR αποδείχθηκε ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στις διαδικασίες προσρόφησης (H. Wu et al., 2007).



ΣΧΗΜΑ 1.5.4α: Σύνθεση του ιεραρχικού ZIF-8 με ενισχυμένο πορώδες μέσω μιας μεθόδου παρασκευής σε νερό



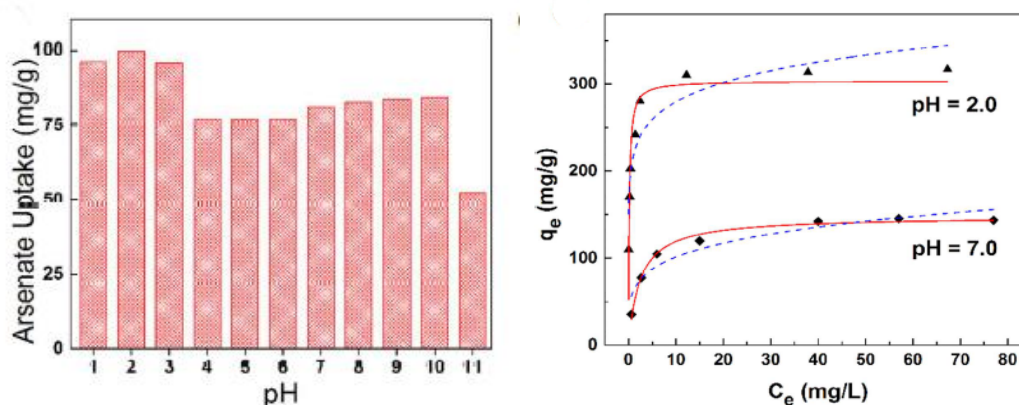
ΣΧΗΜΑ 1.5.4β: Ισόθερμη προσρόφησης του As(V) από νανοσωματίδια του ZIF-8

1.5.5 UiO-66

Ένα MOF Zr που έχει επίσης μελετηθεί για απορρόφηση As(V) από υδατικά διαλύματα είναι το UiO-66 (University of Oslo) ή $[Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6]$. Τα MOFs αυτά διαθέτουν ως δευτερεύουσες δομικές μονάδες (SBUs) εξαπυρηνικές μεταλλικές πλειάδες τύπου $[Zr_6O_4(OH)_4]$ και BDC^{2-} (τερεφθαλικό ανιόν) ως οργανικούς υποκαταστάτες. Το υλικό αυτό παράγεται ύστερα από ανάδευση και διάλυση των $ZrCl_4/BDC/H_2O$ σε διαλύτη DMF. Η ικανότητα απομάκρυνσης As (V) με την χρήση αυτού του MOF διερευνήθηκε σε ένα πολύ μεγάλο εύρος pH (1-10), εμφανίζοντας

μια μέση τιμή χωρητικότητας περίπου στα 75 mg / g για ένα αρχικό διάλυμα As (V) 50 ppm. Σε αυτήν την αρχική συγκέντρωση, το UiO-66 εμφάνισε τη βέλτιστη τιμή χωρητικότητας (100 mg/g) σε pH 2. Ωστόσο, σε pH 11 υπήρχε σημαντική μείωση της απόδοσης ρόφησης (μείωση κατά 50%), γεγονός το οποίο προκαλείται από τη δομική αποσύνθεση του UiO-66 κάτω βασικές συνθήκες (Chenghong Wang et al., 2015).

Η ισορροπία της ανταλλαγής ιόντων αρσενικού (V) με το UiO-66 επιτεύχθηκε εντός 48 ωρών, κάτι που υποδηλώνει μια αργή σχετικά διαδικασία. Ύστερα από επανειλημμένα πειράματα κάτω από διαφορές συγκεντρώσεις As(V), βρέθηκε ότι το UiO-66 σε pH 2, παρουσιάζει μια αξιοσημείωτη ικανότητα πρόσληψης As (V) 303,34 mg/g, τιμή η οποία είναι πολύ υψηλότερη από άλλα συνθετικά ή εμπορικά προσροφητικά υλικά (5-280 mg/g). Ωστόσο, σε pH 7, το οποίο είναι η συνήθης τιμή pH των υδάτινων πόρων που έχουν μολυνθεί με As (V), η ικανότητα ρόφησης είναι 147,7 mg/g. Αξίζει ακόμη να σημειωθεί ότι η απόδοση της προσροφητικής του ικανότητας δεν επηρεάστηκε καθόλου από την παρουσία και άλλων ανταγωνιστικών ανιόντων στο διάλυμα όπως : Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} και SO_4^{2-} . Τέλος η ανάλυση του μηχανισμού της αντίδρασης έδειξε ότι οι τερματικές ομάδες υδροξυλίου και οι οργανικοί υποκαταστάτες ήταν οι κύριες θέσεις προσρόφησης, οι οποίες εγκλώβισαν τα ιόντα του As (V) στους κόμβους Zr_6 μέσω του σχηματισμού δεσμών Zr-O-As (Chenghong Wang et al., 2015).



ΣΧΗΜΑ 1.5.5: Η επίδραση του pH στην προσρόφηση του As(V) από το UiO-66 και οι ισόθερμες προσρόφησης του As(V) σε pH 2 και 7 (κόκκινη γραμμή = εξίσωση Langmuir και μπλε γραμμή = εξίσωση Freundlich)

Πίνακας 1.5: MOFs που έχουν χρησιμοποιηθεί για την πρόσληψη οξυανιόντων As(V) από υδατικά δείγματα.

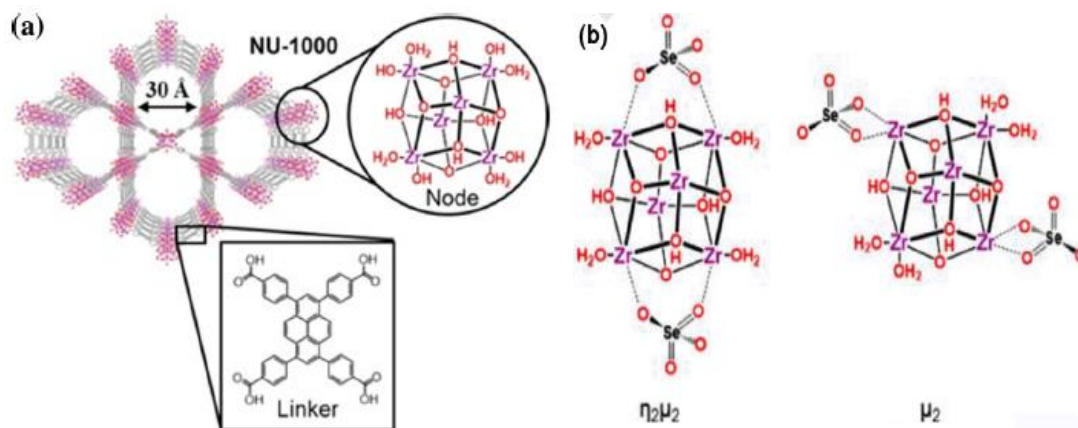
MOFs	Ειδική Επιφάνεια (m²/g)	Προσοφθητική Ικανότητα (mg/g)	Χρόνος Ισορροπίας	Βέλτιστο pH
Fe-BTC	-	12,3	10 min	4
MIL-53(Al)	14	105,6	11 h	5
MIL-53(Fe)	920	21,3	90 min	5
ZIF-8	1388	76,5	7 h	7
UiO-66	570	303,4	48 h	2

1.6 MOFs με ιδιότητες προσρόφησης Se(IV)/(VI)

1.6.1 NU-1000

Το NU-1000 $\{[Zr_6(\mu_3-OH)_8(OH)_8(TBAPy)_2], \text{ με } TBAPy = 1,3,6,8\text{-τετραυποκατεστημένου } p\text{-βενζοπυρένιο}\}$ είναι ένα 3D MOF που παρασκευάστηκε διαλυτοθερμικά μέσω της αντίδρασης του $ZrCl_4$ και του H_4TBAPy σε διαλύτη DMF. Το NU-1000 έχει τριγωνικούς και εξαγωνικούς πόρους μεγέθους 12 και 30 Å, αντίστοιχα. Επιπλέον, το NU-1000 μπορεί να απορροφήσει έως και δύο ανιόντα Se(IV) ή Se(VI) ανά ομάδα Zr_6 . Κινητικές μελέτες έδειξαν ότι, εντός 3 ωρών, το NU-1000 ήταν ικανό να απομακρύνει το 88% των ιόντων SeO_4^{2-} και το 90% των ιόντων SeO_3^{2-} από ένα διάλυμα Se 100 ppm. Επίσης παρατηρήθηκε ότι το NU-1000 απορροφά το 98% του Se(IV) ή του Se (VI) από διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης Se 1ppm σε λιγότερο από 5 λεπτά. Με βάση την εξίσωση Langmuir, η μέγιστη ικανότητα απορρόφησης του Se (IV) και Se (VI) από το NU-1000 βρέθηκε να είναι 95 και 85 mg/g, αντίστοιχα (Mondloch et al., 2013). Τα αποτελέσματα αυτά προκύπτουν εξαιτίας της αντικατάστασης 2 τερματικών υδροξυλομάδων (-OH) του μεταλλικού πλέγματος Zr_6 από ανιόντα SeO_3^{2-} και SeO_4^{2-} . Έτσι όπως φαίνεται και από το παρακάτω σχήμα, 2 από αυτά τα ανιόντα συνδέονται γεφυρωτικά ($Zr-O-Se-$

O–Zr) με τους μεταλλικούς κόμβους του Zr₆ σχηματίζοντας στο NU-1000 είτε την δομή η₂μ₂ είτε την μ₂ (Σχήμα 1.6.1) (T. C. Wang et al., 2015).



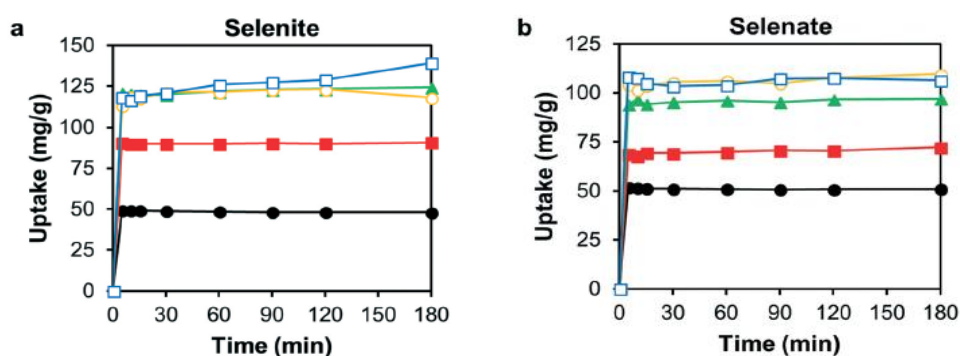
ΣΧΗΜΑ 1.6.1: α) Κρυσταλλική δομή του NU-1000 και β) Οι πιθανοί τρόποι σύνδεσης των ανιόντων Se(IV) ή Se(VI) στο NU-1000.

1.6.2 MOF-808

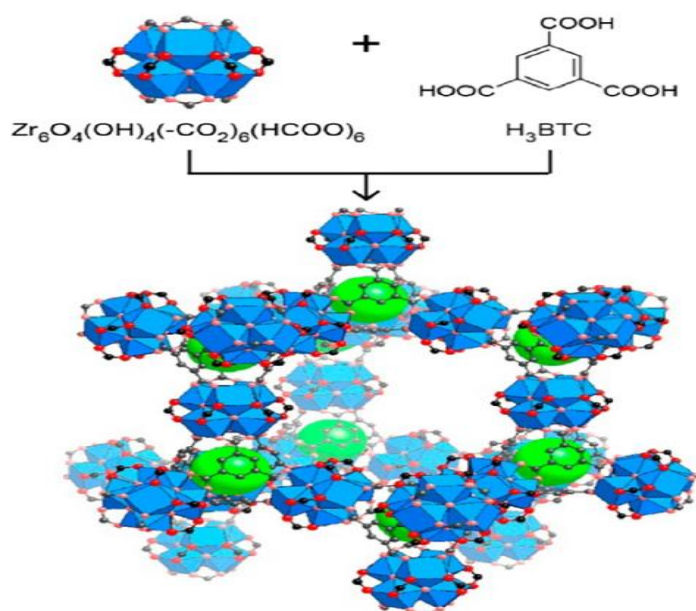
Ακόμη ένα 3D MOF που έχει μελετηθεί για την ικανότητα του να απορροφά οξυανιόντα σεληνίου είναι το MOF-808 [Zr₆O₄(OH)₄(BTC)₂(COOH)₆ με H₃BTC = τριμεσικό οξύ] το οποίο παράγεται επίσης διαλυτοθερμικά μέσω της αντίδρασης του H₃BTC και του ZrCl₄ σε διαλύτη DMF/HCOOH. Η κρυσταλλική δομή του MOF-808 αποτελείται από [Zr₆O₄(OH)₄(-COO)₆(HCOO)₆] SBUs (δευτερεύουσες δομικές μονάδες) που συνδέονται μέσω έξι ομάδων BTC³⁻ για να σχηματίσουν ένα 3D πορώδες πλέγμα. Σε αυτή την δομή βρίσκονται δύο τύποι πόρων: μικρού μεγέθους τετραεδρικοί πόροι (διαμέτρου 1,2 Å) και μεγάλοι πόροι σε σχήμα αδαμαντάνιου (διαμέτρου 14-18 Å).

Κινητικές έρευνες πάνω σε αυτό το υλικό έδειξαν ότι η συνολική ικανότητα ρόφησης των ιόντων Se (IV) και Se (VI) υπολογίζεται σε 133 και 118 mg/g αντίστοιχα, σε διάστημα μόλις 5 λεπτών. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται πρώτον στους μεγάλους τριγωνικούς πόρους (17 Å) που διαθέτει το MOF και δεύτερον στους ασταθείς υποκατάστατες των μεταλλικών κόμβων του πλέγματος που

είναι το νερό ($-OH_2$) και οι υδροξυλομάδες ($-OH$) (Drout et al., 2018). Όπως και προηγουμένως έτσι και εδώ λαμβάνει χώρα μια αντικατάσταση 2 τερματικών υποκατάστατων (στην συγκεκριμένη περίπτωση υδροξυλομάδων) στο μεταλλικό πλέγμα και επομένως τα ανιόντα του σεληνίου μπορούν να συνδεθούν με την μεταλλική πλειάδα του Zr_6 με 2 τρόπους. Με την η2μ2 δομή, 2 άτομα οξυγόνου από ένα οξοανιόν Se μπορούν να συνδεθούν με 2 διαφορετικά άτομα Zr του μεταλλικού κόμβου. Αντίθετα στην μ2 δομή, 2 άτομα οξυγόνου από ένα οξοανιόν Se συνδέονται σε ένα μόνο άτομο Zr .



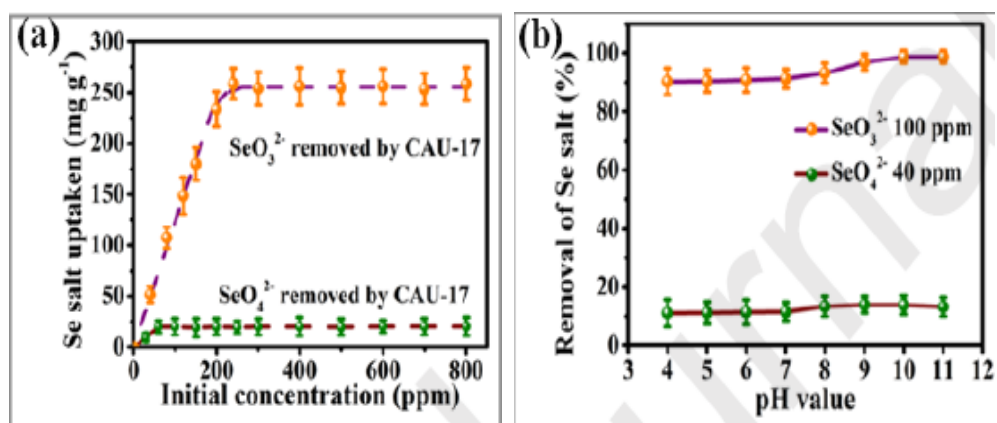
ΣΧΗΜΑ 1.6.2α: Ισόθερμες προσρόφησης ιόντων α) SeO_3^{2-} και β) SeO_4^{2-} σε διάφορες συγκεντρώσεις.



ΣΧΗΜΑ 1.6.2β: Η Κρυσταλλική δομή του MOF-808

1.6.3 CAU-17

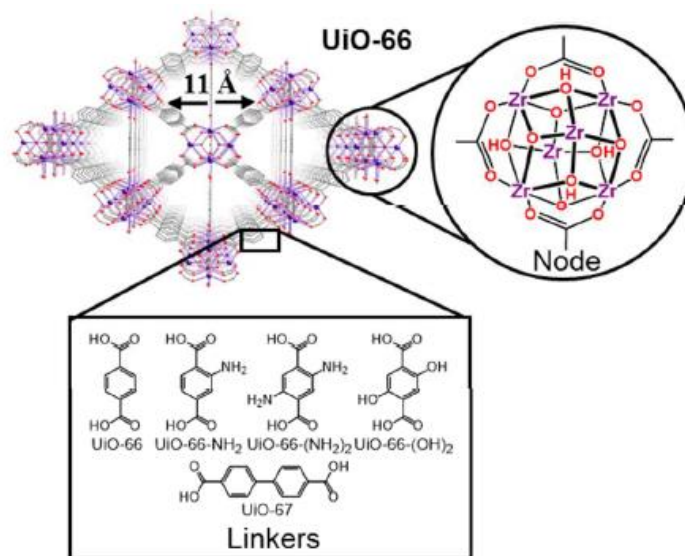
Ένα MOF που φημίζεται για την εξαιρετική ικανότητα του να προσροφά μεγάλες ποσότητες ιόντων SeO_3^{2-} (255 mg/g) είναι το CAU-17 ή $[\text{Bi}(\text{BTC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ με H_3BTC = τριμεσικό οξύ]. Το υλικό αυτό παρασκευάζεται διαλυτοθερμικά από την αντίδραση του H_3BTC και του $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ σε διαλύτη MeOH. Το CAU-17 διαθέτει εξαγωνικούς, ορθογώνιους και τριγωνικούς πόρους που προσφέρουν εύκολη πρόσβαση των ανιόντων SeO_3^{2-} στους μεταλλικούς κόμβους Bi-O (Ouyang et al., 2018). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα , το CAU-17 επέδειξε εξαιρετική σταθερότητα σε ένα ευρύ φάσμα pH από 4 έως 11 καθώς και εξαιρετικά υψηλή εκλεκτική ρόφηση ιόντων Se(IV) παρουσία υπερβολικών ανταγωνιστικών ανιόντων (NO_3^- , NO_2^- , F^- , SO_4^{2-}). Επιπλέον, ακόμη και αν η αρχική συγκέντρωση του SeO_3^{2-} ήταν τόσο χαμηλή όσο 20 ppm, η απόδοση απομάκρυνσης των ιόντων του SeO_3^{2-} μπορεί να φτάσει το 100% με την χρήση του CAU-17. Η εξαιρετική απόδοση που αναφέρθηκε παραπάνω αποδίδεται στους ενεργές θέσεις προσρόφησης του Bi-O (Inge et al., 2016).



ΣΧΗΜΑ 1.6.3: (a) Οι ισόθερμες προσρόφησης των ιόντων SeO_3^{2-} από το CAU-17 σε διάστημα 48 ωρών. (b) Η επίδραση του pH στην προσρόφηση των ιόντων in SeO_3^{2-} .

1.6.4 UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-(NH₂)₂

Το UiO-66, η δομή και οι ιδιότητες του οποίου έχουν αναφερθεί εκτενέστερα προηγουμένως μπορεί εκτός από την ικανότητα που έχει να απομακρύνει ιόντα αρσενικού από υδατικά διαλύματα να απομακρύνει και οξανιόντα Se. Ορισμένα MOFs όπως τα UiO-66-NH₂ (MOR-1) και UiO-66-(NH₂)₂ που ανήκουν στην οικογένεια των UiO-66 μελετήθηκαν επίσης για τις προσροφητικές τους ιδιότητες έναντι των ιόντων SeO₃²⁻ και SeO₄²⁻. Σύμφωνα με αποτελέσματα τα υλικά αυτά παρουσίασαν σχετικά αργή προσροφητική ικανότητα με την χημική ισορροπία να επιτυγχάνεται μετά το πέρας 27 ωρών. Όσον αφορά το ποσοστό των ιόντων Se που απομακρύνθηκε από τα υδατικά διαλύματα με την χρήση αυτών των υλικών διαπιστώθηκε ότι τα UiO-66-(NH₂)₂ και UiO-66-NH₂ ήταν κάπως καλύτερα αγγίζοντας το 90 και 73% ποσοστό αφαίρεσης SeO₃²⁻ και SeO₄²⁻ αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στην εισαγωγή των αμινομάδων (-NH₂) στη δομή του πρωταρχικού UiO-66 και στις αλληλεπιδράσεις που παίρνουν μέρος ανάμεσα σε αυτές τις ομάδες και τα ανιόντα του Se σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου (Howarth et al., 2015; Kumar et al., 2017).



ΣΧΗΜΑ 1.6.4: Η τρισδιάστατη κρυσταλλική δομή του UiO-66

Πίνακας 1.6: MOFs που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση οξυανιόντων Se (IV)/(VI) από υδατικά διαλύματα.

MOFs	Ειδική Επιφάνεια (m²/g)	Προσοφοητική Ικανότητα (mg/g)	Χρόνος Ισορροπίας	Βέλτιστο pH
NU-1000	2320	95/85	3 hrs	6
MOF-808	1140	133/118	5 min	7
CAU-17	506,3	255/20	6 hrs	7
UiO-66	1580	27/17	72 hrs	2
UiO-66-NH₂	873	36,5/36	72 hrs	2
UiO-66-(NH₂)₂	540	42/38,5	72 hrs	2

1.7 Παθητική Δειγματοληψία

Η ποιότητα του υδάτινου περιβάλλοντος εξαρτάται από την ύπαρξη ρύπων στο νερό και στο ίζημα. Η συχνή δειγματοληψία και ο μεγάλος αριθμός δειγμάτων πολλές φορές βοηθούν στο να ελεγχθεί η ποιότητα ενός υδάτινου οικοσυστήματος. Η παθητική δειγματοληψία είναι μια τεχνική που τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό και μας δίνει την δυνατότητα να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα της παρακολούθησης ενός τέτοιου συστήματος.

Σαν παθητική δειγματοληψία μπορούμε να ορίσουμε εκείνη την τεχνική που στηρίζεται στην παθητική διάχυση των μορίων των ρυπαντών (συνήθως οργανικοί ρύποι αλλά και μέταλλα) από το περιβάλλον σε ένα παθητικό δειγματολήπτη και στη συσσώρευση των ενώσεων στην προσροφητική φάση της συσκευής. Ως προσροφητική φάση εννοούμε εκείνο το μέσο που είναι ενσωματωμένο στο εσωτερικό του δειγματολήπτη και συγκρατεί τις χημικές ενώσεις. Το μέσο αυτό μπορεί να είναι κάποιο αντιδραστήριο, ένας διαλύτης ακόμα και ένα προσροφητικό υλικό (Namieśnik et al., 2005; Vrana et al., 2005).

Η διάχυση των ενώσεων από το ένα μέσο στο άλλο μπορεί να συνεχιστεί μέχρι να επέλθει ισορροπία ή μέχρι το πέρας της δειγματοληψίας. Βασικός παράγοντας είναι η διαφορά συγκεντρώσεων των 2 μέσων πάνω στην οποία βασίζεται και η δειγματοληψία. Επίσης, ένα κοινό χαρακτηριστικό που έχουν οι δειγματολήπτες είναι ότι ανάμεσα στη προσροφητική φάση και την υδατική φάση υπάρχει ένα διαχωριστικό μέσο (φίλτρο) για την συγκράτηση των αιωρούμενων στερεών και των μικροοργανισμών που καθορίζει τον ρυθμό δειγματοληψίας (Rs) (Namieśnik et al., 2005).

1.7.1 Πλεονεκτήματα και Εφαρμογές

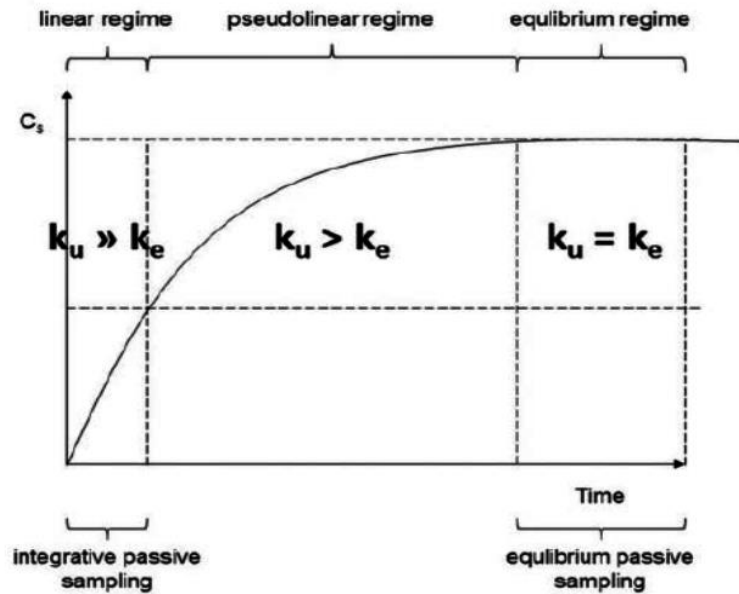
Ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα της παθητικής δειγματοληψίας σε σχέση με άλλων ειδών δειγματοληψίες είναι το γεγονός ότι απαιτείται η χρήση μιας μόνο συσκευής κάτι που σημαίνει ότι ελαττώνεται σημαντικά το κόστος των αναλύσεων αφού πραγματοποιείται μικρότερος αριθμός αναλύσεων κατά την περίοδο της δειγματοληψίας. Επιπλέον, με την διαδικασία της παθητικής δειγματοληψίας το δείγμα διατηρείται αναλλοίωτο κατά την μεταφορά και την συντήρησή του. Με την παθητική δειγματοληψία μπορούμε επίσης να διαχειριστούμε μεγάλους όγκους νερού. Σε αυτή την διαδικασία οι παθητικοί δειγματολήπτες βυθίζονται στο υδατικό μέσο για μεγάλο χρονικό διάστημα και στη συνέχεια διηθούνται μεγάλες ποσότητες νερού μέσα από την μάζα τους. (Vrana et al., 2005).

Εξαιτίας των παραπάνω πλεονεκτημάτων τους οι παθητικοί δειγματολήπτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές. Μια από αυτές είναι και η χρήση τους για τον εντοπισμό πιθανών πηγών ρύπανσης καθώς και η καταγραφή συγκεντρώσεων ρύπων. Επιπρόσθετα έχει παρατηρηθεί ότι είναι ικανοί να προσεγγίζουν την εκτίμηση της έκθεσης ενός οργανισμού σε ρύπους. Μια ακόμη εφαρμογή που βρίσκουν είναι σε βιολογικές δόκιμες καθώς εκεί μπορούν να εκτιμήσουν τα ποσοστά τοξικότητας ή της οιστρογόνου δράσης των εξεταζόμενων δειγμάτων (Alvarez et al., 2004; Vrana et al., 2005).

1.7.2 Βαθμονόμηση και Αρχές Δειγματοληψίας

Πριν από την απόθεση του παθητικού δειγματολήπτη στο νερό, αυτός πρέπει πρώτα να βαθμονομηθεί, πράγμα που σημαίνει ότι πρέπει να προσδιοριστούν οι τιμές του ρυθμού δειγματοληψίας (R_s) των αναλυτών. Το πείραμα βαθμονόμησης πρέπει να πραγματοποιηθεί σε συνθήκες παρόμοιες με το περιβάλλον που προορίζεται να αναλυθεί, το οποίο μπορεί να είναι δύσκολο να επιτευχθεί. Σύμφωνα με το απλούστερο μοντέλο βαθμονόμησης, η πρόσληψη των αναλυτών μπορεί να περιγραφεί με τρία διαφορετικά μοντέλα: i) το γραμμικό (γνωστό ως και κινητικό), όπου η τιμή k_u (σταθερά πρόσληψης ($L g^{-1} day^{-1}$)) είναι σημαντικά υψηλότερη από την τιμή k_e (σταθερά ρυθμού εξάλειψης (day^{-1})) ii) το ψευδογραμμικό ($k_u > k_e$) και iii) το μοντέλο ισορροπίας ($k_u = k_e$). Σύμφωνα και με το παρακάτω σχήμα η συγκέντρωση διάφορων χημικών ενώσεων στους παθητικούς δειγματολήπτες ακολουθεί το μοντέλο της κινητικής πρώτης τάξης που χαρακτηρίζεται από μια γραμμική φάση η οποία στη συνέχεια καμπυλώνεται για να επέλθει η ισορροπία.

Οι παθητικοί δειγματολήπτες μπορούν να χωριστούν σε 2 κύριες ομάδες ανάλογα με το διαχωριστικό μέσο και τα ποσοστά συσσώρευσης των ρύπων στο εσωτερικό του δειγματολήπτη. Έτσι έχουμε τους γραμμικούς δειγματολήπτες και τους παθητικούς δειγματολήπτες ισορροπίας. Στους πρώτους η δειγματοληψία στηρίζεται στη διάχυση ενώ στους δεύτερους στην διείσδυση. Δηλαδή μετά την έκθεση του δειγματολήπτη στο νερό, τα μόρια των αναλυτών που φτάνουν στη φάση αναφοράς συλλέγονται είτε με διάχυση μέσω ενός στρώματος νερού είτε με διείσδυση μέσω του υλικού της μεμβράνης. Ο κατάλληλος τύπος παθητικού δειγματολήπτη που θα πρέπει να εφαρμοστεί κάθε φορά εξαρτάται κυρίως από τον χρόνο έκθεσης, την συγκέντρωση των ενώσεων που θέλουμε να ανιχνεύσουμε καθώς και από τις ιδιότητες κατανομής τους (Męczykowska et al., 2017a).



ΣΧΗΜΑ 1.7.2: Σχηματική αναπαράσταση των 3 μοντέλων της συσσώρευσης των αναλυτών στους παθητικούς δειγματολήπτες με την πάροδο του χρόνου

Ο ρυθμός δειγματοληψίας (R_s) ($L \text{ day}^{-1}$) μπορεί να οριστεί ως ο όγκος του νερού του αναλύτη που εκχυλίζεται σε μια μονάδα χρόνου. Το R_s ανά μονάδα μάζας πρόσληψης (g) αποτελεί τον ρυθμό πρόσληψης ($L \text{ day}^{-1} g^{-1}$). Οι τιμές R_s μπορούν να υπολογιστούν με μια ποικιλία διαφορετικών εξισώσεων. Μια από αυτές είναι και η εξίσωση 1 η οποία περιλαμβάνει μόνο τις συγκεντρώσεις των αναλυτών στο νερο.

$$R_s = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times \frac{V_T}{t} \quad (1)$$

όπου C_i είναι η αρχική συγκέντρωση του αναλύτη ($\mu g L^{-1}$), C_t είναι η συγκέντρωση του αναλύτη σε χρόνο t ($\mu g L^{-1}$), V_T είναι ο συνολικός όγκος της δεξαμενής βαθμονόμησης και το t είναι ο χρόνος σε μέρες.

Ωστόσο η πιο κοινά χρησιμοποιούμενη εξίσωση είναι η:

$$R_s = \frac{C_s \times M_s}{C_w \times t} \quad (2)$$

όπου C_s είναι η συγκέντρωση του αναλύτη στο πληρωτικό υλικό (ng g^{-1}), C_w είναι η συγκέντρωση του αναλύτη στο νερό (ng L^{-1}) σε χρόνο t και M_s είναι η μάζα του προσροφητικού υλικού στον δειγματολήπτη (g).

Γενικά από την στιγμή που οι τιμές R_s λαμβάνονται από δειγματολήπτες που ακολουθούν το γραμμικό μοντέλο βαθμονόμησης θα πρέπει και η τιμή t να περιλαμβάνεται στα πλαίσια αυτού του κινητικού μοντέλου. Τα όρια μεταξύ γραμμικού και ψευδογραμμικού μοντέλου αντιστοιχούν σε χρόνο $t_{1/2}$ (χρόνος μετά τον οποίο η συγκέντρωση ισορροπίας επιτυγχάνεται κατά το ήμισυ). Κατά συνέπεια τα R_s πρέπει να υπολογιστούν κατά την διάρκεια $t < t_{1/2}$. Μερικοί παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τις τιμές R_s είναι το pH, η θερμοκρασία, ο ρυθμός ροής του νερού, η αρχική συγκέντρωση του αναλύτη και η βιολογική απόφραξη του δειγματολήπτη εξαιτίας της παρουσίας μικροοργανισμών ή ακόμα και αλγών. Τέλος ο ρυθμός πρόσληψης μπορεί να επηρεαστεί και από την κατασκευή του δειγματολήπτη (π.χ. επιφάνεια επαφής του πληρωτικού υλικού) καθώς και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των εξεταζόμενων ρύπων (Męczykowska et al., 2017a).

1.8 Ρόφηση και Διεργασίες Ρόφησης

Η ρόφηση (sorption) χημικών ουσιών μπορεί να οριστεί ως η διεργασία κατά την οποία λαμβάνει χώρα η μεταβολή της συγκέντρωσης μιας χημικής ουσίας στη στερεά φάση ως αποτέλεσμα της ανταλλαγής μάζας μεταξύ διαλύματος και στερεάς φάσης. Η διαδικασία αυτή μπορεί να διακριθεί σε προσρόφηση, απορρόφηση και ανταλλαγή (ιοντοανταλλαγή). Αυτές οι 3 τεχνικές, λόγω πολλών κοινών χαρακτηριστικών τους κατά την εφαρμογή τους σε διεργασίες ασυνεχούς ή σταθερής κλίνης, μπορούν να ομαδοποιηθούν υπό τον γενικό όρο ρόφηση με σκοπό την ενοποιημένη προσέγγιση τους (Διαμαντόπουλος Ε. 2007).

Η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο κατά το οποίο μια χημική ουσία προσκολλάται πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού σωματιδίου (προσροφητικό υλικό). Με άλλα λόγια η προσρόφηση που ανήκει στις διεργασίες διαχωρισμού διαφόρων αερίων ή υγρών μιγμάτων, περιλαμβάνει τη μεταφορά μάζας ενός συστατικού από μια ρευστή φάση (αέρια ή υγρή) σε μια επιφάνεια στερεού, όπου το συστατικό συγκρατείται πλέον με την ανάπτυξη δυνάμεων έλξης μεταξύ των

μορίων του αερίου ή υγρού και των μορίων της στερεής επιφάνειας. Αντίθετα η απορρόφηση, δεν αποτελεί επιφανειακό φαινόμενο καθώς είναι μια διεργασία κατά την οποία μια ουσία συσσωρεύεται μέσα σε μια άλλη φάση, δηλαδή περνάει στο εσωτερικό των στερεών σωματιδίων. Όσον αφορά την ιονταλλαγή αυτή συνήθως συμβαίνει σε κολλοειδή σωματίδια τα οποία είναι τύπου gel. Στην διεργασία αυτή προκύπτει η αντικατάσταση μιας χημικής ουσίας από μια άλλη πάνω στην επιφάνεια του στερεού υλικού (ιονανταλλάκτης) (Ανδρίτσος Ν.).

Η πιο σημαντική διαφορά ανάμεσα στην προσρόφηση και απορρόφηση από τη μία μεριά και την ιοντική ανταλλαγή από την άλλη, είναι ότι κατά την προσρόφηση – απορρόφηση οι εξισώσεις που τις περιγράφουν χρησιμοποιούν την συγκέντρωση μιας μόνο χημικής ουσίας και αγνοούν την επίδραση άλλων διαλυμένων στο νερό ουσιών, ενώ οι εξισώσεις της ιονανταλλαγής λαμβάνουν υπόψη όλα τα ιόντα που ανταγωνίζονται για την κατάληψη των θέσεων ιοντοανταλλαγής.

Η προσρόφηση μπορεί να είναι είτε φυσική (φυσιο-ρόφηση) είτε χημική (χημειο-ρόφηση) (Σδούκος και Πομώνης, 2010). Στις περισσότερες περιπτώσεις, η φυσική ρόφηση πραγματοποιείται όταν οι δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων και του στερεού είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις έλξεις μεταξύ των μορίων (προσρόφηση van der Waals). Η φυσική ρόφηση είναι γρήγορη, και μπορεί να είναι μονοστρωματική, οπότε είναι αντιστρέψιμη ή πολυστρωματική, οπότε μπορεί να εμφανιστούν φαινόμενα υστέρησης. Αποτελεί το μηχανισμό δράσης των στερεών που χρησιμοποιούνται στη διεργασία της προσρόφησης για το διαχωρισμό μιγμάτων. Η φυσιο-ρόφηση μπορεί να διακριθεί σε τρία στάδια: α) την δημιουργία ενός μονομοριακού στρώματος της ροφούμενης ουσίας πάνω στο στερεό, β) την ανάπτυξη δεύτερου ή και περισσότερων στρωμάτων ροφημένης ουσίας πάνω στο αρχικό, και γ) την τριχοειδή συμπύκνωση και πλήρωση των πόρων με την προσροφούμενη ουσία, στην περίπτωση που τα μόριά της έχουν μέγεθος παραπλήσιο με εκείνο των πόρων. Επομένως η αποτελεσματικότητα ενός προσροφητικού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον όγκο των πόρων του και όχι μόνο από την επιφάνειά του.

Αντιθέτως στην χημειορόφηση πραγματοποιείται ανάπτυξη χημικών δεσμών μεταξύ των ροφημένων μορίων και του προσροφητικού υλικού. Η ρόφηση είναι μονοστρωματική και η θερμότητα που εκλύεται είναι συχνά μεγαλύτερη της θερμότητας εξάτμισης (Βλεσσίδης Α.Γ., 2015). Πρόκειται για μια αργή διαδικασία,

που ορισμένες φορές είναι αντιστρεπτή και πραγματοποιείται κατά κανόνα σε υψηλές θερμοκρασίες (> 200°C). Η χημειορόφηση εμφανίζεται στη δράση των στερεών καταλυτών για την πραγματοποίηση χημικών μετατροπών.

Πίνακας 1.8: Σύγκριση Παραμέτρων Φυσικής και Χημικής Προσρόφησης (Σδούκος και Πομώνης, 2010)

<i>Παράμετρος</i>	<i>Φυσιο-ρόφηση</i>	<i>Χημειο-ρόφηση</i>
<i>Είδος στερεού</i>	<i>Όλα</i>	<i>Μερικά</i>
<i>Είδος ροφημένου</i>	<i>Όλα τα αέρια κάτω από την Tc</i>	<i>Μερικά χημικώς ενεργά αέρια</i>
<i>Θερμοκρασία</i>	<i>Χαμηλή</i>	<i>Συνήθως υψηλή</i>
<i>Ενθαλπία ρόφησης</i>	<i><5 kcal/mol</i>	<i>10-100 kcal/mol</i>
<i>Ρυθμός ρόφησης και Ενέργεια ενεργοποίησης</i>	<i>Μεγάλος Συνήθως μηδαμινή (<0,5 kcal/mol)</i>	<i>Ποικίλλει ανάλογα με την ενέργεια ενεργοποίησης</i>
<i>Κάλυψη επιφάνειας</i>	<i>Πολυστρωματική</i>	<i>Μονοστρωματική</i>
<i>Αντιστρεπτότητα</i>	<i>Πάντα αντιστρεπτή</i>	<i>Συχνά αντιστρεπτή</i>

1.8.1 Ισόθερμες Προσρόφησης

Με τον όρο ισόθερμη προσρόφησης εννοούμε ουσιαστικά την μεταβολή της επιφανειακής συγκέντρωσης ενός ροφημένου είδους πάνω σε ένα προσροφητικό υλικό σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του είδους που επικρατεί πάνω από την επιφάνεια του ροφητικού, υπό σταθερή θερμοκρασία. Με άλλα λόγια οι ισόθερμες προσρόφησης περιγράφουν μια θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή το οποίο σημαίνει ότι δεν υφίσταται καμία καθαρή μεταφορά μάζας μεταξύ των φάσεων αυτών. Γενικά η ποσότητα μιας ουσίας που προσροφάται πάνω σ' ένα ροφητικό υλικό μπορεί να υπολογιστεί από τον παρακάτω τύπο:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \times V \quad (3)$$

όπου q_e είναι η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στον ροφητη μετά από την ισορροπία σε mg/g, C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στην κύρια υγρή φάση σε mg/L, C_e είναι η συγκέντρωση της ουσίας αυτής στην κύρια υγρή φάση μετά την ισορροπία σε mg/L, V ο όγκος της υγρής φάσης σε L και m η μάζα του προσροφητικού υλικού σε gr.

Οι ισόθερμες προσρόφησης μπορούν να περιγραφούν με την χρήση διαφόρων μαθηματικών εξισώσεων οι κυριότερες από τις οποίες είναι η εξίσωση Langmuir και Freundlich που χρησιμοποιήθηκαν και στην παρούσα διατριβή.

1.8.2 Ισόθερμη Langmuir

Για την εφαρμογή της ισόθερμης του Langmuir που χρησιμοποιείται ευρέως σήμερα για την περιγραφή κυρίως της χημικής προσρόφησης θεωρείται ότι ισχύουν οι παρακάτω βασικές προϋποθέσεις (Γεντεκάκης Ι., 2010) :

- 1) Τα μόρια προσροφούνται σε συγκεκριμένα κέντρα της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου.
- 2) Κάθε κέντρο προσρόφησης μπορεί να συγκρατήσει μόνο ένα μόριο ή ιόν (σχηματισμός μονομοριακού στρώματος).
- 3) Το εμβαδόν κάθε κέντρου προσρόφησης είναι καθορισμένο και προσδιορίζεται μόνο από τη γεωμετρία της προσροφητικής επιφάνειας.
- 4) Η ενέργεια προσρόφησης είναι η ίδια για όλα τα κέντρα προσρόφησης. Επιπλέον, θεωρείται ότι τα προσροφούμενα μόρια ή ιόντα δεν μπορούν να μετακινηθούν κατά μήκος της επιφάνειας προσρόφησης ή να αλληλεπιδράσουν με γειτονικά τους.

Η εξίσωση Langmuir μπορεί να εκφραστεί συνήθως από την σχέση:

$$q_{eq} = \frac{KL \times C_{eq} \times qm}{1 + (KL \times C_{eq})} \quad (4)$$

όπου q_{eq} είναι η προσροφημένη ουσία ανά μονάδα μάζας του ροφητικού υλικού (mg/g), C_{eq} είναι η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mg/L), K_L

είναι η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης και q_m είναι η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση C.

Ωστόσο η παραπάνω σχέση χρησιμοποιείται κυρίως υπό την γραμμική της μορφή που δίνεται από τον τύπο (Kareem K.A.,2016):

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{K_L \times q_m} + \frac{1}{q_m} \times C_{eq} \quad (5)$$

Η μορφή αυτή χρησιμοποιείται πολλές φορές για τον προσδιορισμό των σταθερών K_L και q_m , με κλίση $1/q_m$ και σημείο τομής με τον άξονα y, $1/K_L q_m$. Όμως προκειμένου να προβλέψουμε αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή μη στην ισόθερμη αυτή, πρέπει να υπολογιστεί και ο αδιάστατος όρος K_L που δίνεται από την σχέση (Webber and Chakkravorti ,1974, Ayawei et al., 2015) :

$$R_L = \frac{1}{1+(K_L \times C_0)} \quad (6)$$

1.8.3 Ισόθερμη Freundlich

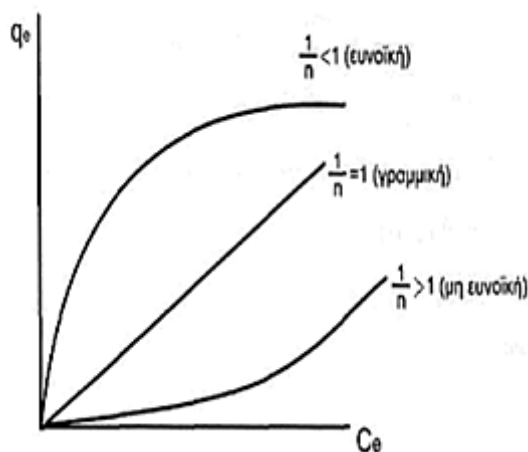
Η εξίσωση προσρόφησης Freundlich αποτελεί την ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μαθηματική περιγραφή της προσρόφησης σε υδατικά διαλύματα. Η εξίσωση Freundlich προήλθε από την εμπειρική συσχέτιση μεταξύ διαφόρων πειραματικών δεδομένων και περιγράφει την ισορροπία σε ετερογενείς επιφάνειες και (σε αντίθεση με την προσρόφηση Langmuir) δεν προϋποθέτει την δημιουργία μονομοριακού στρώματος κατά την προσρόφηση (Sawyer et.al., 2003). Η ισόθερμος Freundlich μπορεί να εκφραστεί και μαθηματικά σύμφωνα με την εξίσωση :

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n_F} \quad (7)$$

όπου q_{eq} είναι η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας στερεού προσροφητικού (mg/g), C_{eq} είναι η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας σε κατάσταση ισορροπίας (mg/L), K_F είναι μια σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του υλικού σε $(m^3/kg)^{1/n}$. Όσο μεγαλύτερη θα είναι η τιμή του K_F τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου. Τέλος το n_F είναι η σταθερά προσρόφησης και σχετίζεται με την κατανομή των δεσμών και την ετερογένεια της επιφάνειας του προσροφητικού (παίρνει τιμές από 0 μέχρι 1 και όσο πιο ετερογενής είναι η επιφάνεια του προσροφητικού τόσο η τιμή $1/n$ τείνει στο 0) (Sawyer et.al., 2003).

Όπως φαίνεται και από το παρακάτω σχήμα:

- Αν $1/n=0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- Αν $1/n=1$, η ισόθερμη είναι γραμμική
- Αν $1/n<1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν $1/n>1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



ΣΧΗΜΑ 1.8.3: Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich (Διαμαντόπουλος Ε. 2007)

1.9 Σκοπός-Στόχος της εργασίας

Η ρύπανση του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα των υδάτινων πόρων από τοξικά απόβλητα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα παγκοσμίως. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων ρύπων είναι και τα οξυανιόντα μετάλλων. Ουσιαστικά σκοπός αυτής της εργασίας ήταν η ανάπτυξη μιας τεχνικής απορρύπανσης για την απομάκρυνση τοξικών οξυανιόντων As(V) και Se(IV) από φυσικά δείγματα νερού. Παράλληλα βασικός μας στόχος ήταν και η ανάπτυξη αυτής της τεχνικής να ακολουθεί μια πορεία που θα είναι πολύ φιλική προς το περιβάλλον.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή λοιπόν, στηριχθήκαμε στην αναθεώρηση των αρχών της παθητικής δειγματοληψίας από μια τεχνική ανάλυσης σε μια τεχνική απορρύπανσης για την διαύγαση φυσικών νερών (ποταμού και λίμνης). Η απομάκρυνση των ρυπαντών-στόχων από τα υδατικά δείγματα επιτεύχθηκε ύστερα από την ενσωμάτωση ενός μεταλλο-οργανικού πλέγματος (MOF) πάνω σε ένα βαμβακερό υπόστρωμα το οποίο λειτουργεί σαν προσροφητικό υλικό και μπορεί στη συνέχεια να ροφήσει παθητικά τα οξυανιόντα As(V) και Se(IV) κάτω από χρόνιες συνθήκες έκθεσής του. Επιπλέον, σκοπός της εργασίας ήταν και η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας αυτού του τροποποιημένου υλικού καθώς και ο χαρακτηρισμός της δομής του.

2.Πειραματικό Μέρος

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Εισαγωγή

Αρκετά ανόργανα ιόντα υπάρχουν με τη μορφή οξυανιόντων, τα οποία είναι αρνητικά φορτισμένα πολυατομικά ιόντα που περιέχουν οξυγόνο και περιγράφονται από τον γενικό τύπο $M_xO_y^{z-}$ (όπου το M είναι μεταλλικό ιόν). Τα περισσότερα από αυτά τα οξυανιόντα, τα οποία απελευθερώνονται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές, είναι τοξικά και καρκινογόνα και χαρακτηρίζονται από την μη βιοαποικοδομησιμότητα τους και την υψηλή διαλυτότητα τους στο νερό (McNeill et al., 2012; Pincus et al., 2020; Santos et al., 2015). Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν τα οξυανιόντα εξαιρετικά σημαντική απειλή για την υγεία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος. Για το λόγο αυτό, τα περισσότερα οξυανιόντα περιλαμβάνονται στη λίστα των ρύπων προτεραιότητας πολλών ρυθμιστικών αρχών (S.R.J. Oliver, 2009).

Η απομάκρυνση των οξυανιόντων από το νερό έχει μελετηθεί σε αρκετές έρευνες, όπου αναφέρονται διάφορες μέθοδοι για την εξάλειψη των οξυανιόντων από υδατικά διαλύματα όπως είναι η ανταλλαγή ιόντων, η διήθηση, η ρόφηση, η αντίστροφη ώσμωση, η χημική καθίζηση, η ηλεκτροδιάλυση και η βιολογική επεξεργασία (Weidner & Ciesielczyk, 2019). Η ρόφηση είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους για την απομάκρυνση των οξυανιόντων (και άλλων μικρορύπων) από το νερό, προσφέροντας ορισμένα επιπλέον πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων, όπως χαμηλότερο κόστος, ευαισθησία σε τοξικές επιδράσεις, υψηλή απόδοση και δυνατότητα αναγέννησης. Για τον καθαρισμό του νερού από επιβλαβή οξυανιόντα έχουν προταθεί πολλά προσροφητικά υλικά, όπως φυσικά ορυκτά (ζεόλιθοι, ασβεστίτης κ.λπ.), ενεργοποιημένοι άνθρακες, υλικά με βάση το γραφένιο, υδροξείδια ή οξείδια μετάλλων, καθώς και προηγμένα υλικά όπως μεταλλικά-οργανικά πλέγματα (MOFs), υβριδικά υλικά με ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες, κλπ (Huang et al., 2020; John et al., 2018; C. Wang et al., 2019). Ωστόσο, παρά την υψηλή αποτελεσματικότητα όλων αυτών των υλικών, η χρήση τους ως αυτόνομα ροφητικά υλικά για την απομάκρυνση τοξικών οξυανιόντων από υδάτινα ρεύματα όπως ποτάμια, λίμνες ή υπόγεια ύδατα δεν έχουν ακόμη αναφερθεί λόγω του γεγονότος ότι παράγονται σε νανοσωματίδια ή σε μορφή σκόνης (μικροσωματίδια). Η διάδοση αυτών των σωματιδίων σε φυσικά οικοσυστήματα δεν αποτελεί μια

λογική επιλογή, καθώς αυτά θα συσσωματωθούν γρήγορα, θα προσκολληθούν στις επιφάνειες των φυτών ή των πετρωμάτων ή ακόμη χειρότερα θα προληφθούν κατά λάθος από τους έμβιους οργανισμούς. Επομένως, παρά τη μεγάλη πρόοδο τους, όλα αυτά τα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί μόνο σε εγκαταστάσεις πόσιμου νερού ή επεξεργασίας υδατικών λυμάτων χρησιμοποιώντας συμβατικές τεχνικές διαχωρισμού στερεών-υγρών σε υποδομές μεγάλης κλίμακας (π.χ. δεξαμενές επίπλευσης, δεξαμενές καθίζησης, αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης κ.λπ.) (Ahmaruzzaman & Gupta, 2011; Allaire et al., 2018; Mohan & Pittman, 2007).

Ένας εύλογος τρόπος για να ξεπεραστεί αυτός ο περιορισμός θα μπορούσε να είναι η ακινητοποίηση ορισμένων προσροφητικών υλικών πάνω σε στερεά υποστρώματα μεγάλης κλίμακας τα οποία μπορούν να προστεθούν στη ροή του νερού και να προσροφήσουν παθητικά τους αναλύτες χωρίς καμία άλλη παρέμβαση ή επίδραση εξωτερική ενέργειας (π.χ. ενεργή άντληση, ανάμιξη κ.λπ.). Με τον κορεσμό του ροφητή, το στερεό υπόστρωμα μπορεί να αποσυρθεί και να αντικατασταθεί χωρίς σημαντική προσπάθεια. Διάφορα στερεά υποστρώματα, όπως σφουγγάρια, υφάσματα και αφροί πολυουρεθάνης, μπορούν να τροποποιηθούν με προηγμένα ροφητικά υλικά για τη στατική αφαίρεση αργού πετρελαίου (Nandwana et al., 2020), ή να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα για την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων και οξυανιόντων από νερό με χαμηλή ταχύτητα ροής (Chen et al., 2016; Z. Li et al., 2018; Ma et al., 2020). Ωστόσο, δεν έχει ακόμη αναφερθεί η χρήση τους ως «παθητικών» προσροφητικών για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων. Από την άλλη πλευρά, η παθητική ρόφηση των μικρορύπων από υδάτινα συστήματα είναι μια πολύ γνωστή τεχνική που χρησιμοποιείται κυρίως για την παθητική δειγματοληψία και την παρακολούθηση σε επίπεδα ιχνών οργανικών και ανόργανων μικρορύπων σε υδρόβια οικοσυστήματα. Η αρχή των παθητικών δειγματοληπτών βασίζεται στην ελεύθερη ροή, την παθητική διάχυση (σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της διάχυσης του Fick) των μορίων ή ιόντων του αναλύτη από το μέσο δειγματοληψίας (δηλ. νερό) σε ένα μέσο συλλογής (δηλ. προσροφητικό υλικό) και στη συσσώρευση των ενώσεων μέσα στον ροφητή, ο οποίος στη συνέχεια συλλέγεται και χρησιμοποιείται για ανάλυση (Harman et al., 2012; Męczykowska et al., 2017b; Vrana et al., 2005).

Εμπνευσμένοι από την παθητική δειγματοληψία, παρουσιάζουμε για πρώτη φορά μια νέα προσέγγιση για την απομάκρυνση των οξυανιόντων από υδάτινους πόρους, που έχει ως βάση το MOF $[Zr_6O_4(OH)_4(NH_2BDC)_6] \cdot xH_2O$ (ουδέτερη μορφή

του MOR-1 ή του UiO-66-NH₂) (Cavka et al., 2008), το οποίο ακινητοποιήθηκε πάνω σε βαμβακερό ύφασμα μέσω μιας περιβαλλοντικά φιλικής συνθετικής πορείας. Το MOR-1 επιλέχθηκε ως προσροφητικό υλικό λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων του που διαθέτει, όπως υψηλή πορώδη επιφάνεια, υψηλή προσροφητική ικανότητα για οξυανιόντα, ρυθμιζόμενες επιφανειακές ιδιότητες και εξαιρετική σταθερότητα (Rapti, Pournara, Sarma, Papadas, Armatas, Hassan, et al., 2016; Rapti, Pournara, Sarma, Papadas, Armatas, Tsipis, et al., 2016), ενώ το βαμβακερό ύφασμα είναι ένα ευέλικτο υλικό που διατίθεται με χαμηλό κόστος και σε άφθονες ποσότητες. Τα τροποποιημένα βαμβακερά υφάσματα με MOF χρησιμοποιήθηκαν ως παθητικοί ροφητές ιόντων As (V) και Se (IV), από φυσικά δείγματα νερού υπό χρόνιες συνθήκες έκθεσης, εκθέτοντας τα υφάσματα@MOF σε μια σταθερή συγκέντρωση οξυανιόντων για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τα υφάσματα αυτά έδειξαν υψηλή ικανότητα ταυτόχρονης απομάκρυνσης ειδών οξυανιόντων, ακόμη και κάτω από την παρουσία πολλών ανταγωνιστικών ανιόντων. Εν κατακλείδι, η παρούσα εργασία υποδεικνύει ότι υιοθετώντας τις αρχές της παθητικής δειγματοληψίας, τα βαμβακερά υφάσματα με MOF μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως παθητικοί, αυτόνομοι ροφητές οξυανιόντων για φυσικά νερά.

2.2 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια και οι διαλύτες που πήραν μέρος στο συγκεκριμένο πείραμα ήταν όλα εμπορικά διαθέσιμα και χρησιμοποιήθηκαν έτσι ακριβώς όπως ελήφθησαν. Για την σύνθεση του MOF το άλας του μετάλλου ήταν το τετραχλωριούχο ζιρκόνιο (ZrCl₄) (99,5%) ενώ ο οργανικός υποκαταστάτης ήταν το 2-αμινοτερεφθαλικό οξύ (NH₂-H₂BDC) (99%). Επίσης χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης οξικό οξύ (CH₃COOH) (100% glacial) και απεσταγμένο νερό. Για την επεξεργασία του βαμβακερού υφάσματος χρησιμοποιήθηκε το χλωριούχο 3-υδροξυτυραμίνιο (PDA) και ως διαλύτης το tris base διάλυμα NH₂C(CH₂OH)₃. Τα διαλύματα των μετάλλων αρσενικού (V) και σεληνίου (IV) ήταν τα πρότυπα διαλύματα φασματοσκοπικής καθαρότητας (Certipur, 1000 mg L⁻¹ σε 0,5M HNO₃). Τέλος για την ενεργοποίηση του τροποποιημένου MOF@υφάσματος έγινε χρήση διαλύματος HCl.

2.3 Σύνθεση βαμβακερού ύφασματος επικαλυμμένο με PDA

Ένα βαμβακερό ύφασμα σε κυκλικό σχήμα διαμέτρου 4 cm (με επιφάνεια επαφής 12,56 cm² σε κάθε πλευρά και συνολική επιφάνεια 25,12 cm² και στις δύο πλευρές) πλύθηκε αρχικά με ακετόνη και απεσταγμένο νερό για την απομάκρυνση τυχόν ακαθαρσιών. Στη συνέχεια το ύφασμα τοποθετήθηκε σε μια κωνική φιάλη που περιείχε 0,05 g χλωριούχου 3-υδροξυτυραμίνιου (PDA) διαλυμένο σε 20 mL διαλύματος trisma-base (10 mM) και παρέμειναν υπό ανάδευση για 3 ώρες σε μαγνητικό αναδευτήρα. Το επικαλυμμένο με PDA ύφασμα ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό και ακετόνη για να απομακρυνθεί PDA που δεν αντέδρασε.

2.4 Σύνθεση του MOR-1 πάνω στο τροποποιημένο ύφασμα

Σε μια σφαιρική φιάλη διαλύθηκαν το ZrCl₄ (0,125 g, 0,54 mmol) και το NH₂-H₂BDC (0,136 g 0,75 mmol) σε μείγμα 20 mL H₂O και 5 mL CH₃COOH (glacial 100%). Το κυκλικό τροποποιημένο ύφασμα με PDA (διαμέτρου 4 cm και συνολικής επιφάνειας 25,12 cm² και στις δύο πλευρές) προστέθηκε στο μείγμα και αντέδρασαν υπό αναρροή (reflux) στους 100-110°C υπό ανάδευση για 1 ώρα. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε δύο φορές για να αυξηθεί η ποσότητα του MOR-1 που ακινητοποιείται πάνω στο ύφασμα. Το MOR-1@βαμβακερό ύφασμα ξεπλύθηκε καλά με απεσταγμένο νερό και ακετόνη. Στη συνέχεια το MOR-1@βαμβακερό ύφασμα υποβλήθηκε σε περαιτέρω επεξεργασία (μέσω υπερήχων) με 0,4 M HCl για 2 λεπτά, εις διπλούν, για να ενεργοποιηθεί και για να απομακρύνει τυχόν αντιδρώντα του οργανικού υποκαταστάτη που μπορεί να έχει φράξει τους πόρους του MOF. Πριν από τη χρήση, το ύφασμα MOR-1@ βαμβάκι αναδευτήκε σε απεσταγμένο νερό έως ότου το pH του διαλύματος πλησιάσει κοντά στο 7 για να προσομοιώσει το pH των φυσικών νερών και για να αποφευχθεί η απελευθέρωση πρωτονίων κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πρόσληψης ανιόντων που θα μπορούσαν να μειώσουν το pH στα δείγματα του νερού.

2.5 Μελέτες χαρακτηρισμού

Τα φάσματα ATR-IR καταγράφηκαν στην περιοχή $4000-400\text{ cm}^{-1}$ χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο Agilent Cary 630 FTIR. Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (PXRD) σε σκόνη έγιναν σε ένα περιθλασίμετρο Bruker D2 Phaser (ακτινοβολία CuK α , $\lambda = 1.54184\text{ \AA}$). Μελέτες ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς (EDS) πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο FEG-SEM Zeiss SUPRA 35VP (ανάλυση 1,7 nm στα 15kV) εξοπλισμένο με έναν ανιχνευτή EDS (QUANTA 200, Bruker AXS). Τα δείγματα επικαλύφθηκαν ύστερα από ψεκασμό με μεμβράνη Au 5-10 nm για μείωση της φόρτισης. Το δυναμικό ζετα μετρήθηκε με Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Worcestershire, UK) σε τριχοειδές κύτταρο δύο ηλεκτροδίων. Το As (V) και το Se (VI) προσδιορίστηκαν με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας και φούρνο-γραφίτη σε φασματοφωτόμετρο Shimadzu AA-6800 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) με λυχνίες κοίλης καθόδου που λειτουργούν στα 20 και 12 mA, αντίστοιχα. Υπολογίστηκαν οι πρότυπες καμπύλες των μετάλλων στα αντίστοιχα μήκη κύματος, 193,7 nm για το As (V) και 242,8 nm για το Se (VI) με διόρθωση υποβάθρου αυτοαναστροφής τη πηγής (SR) και λυχνίας δευτερίου, αντίστοιχα.

2.6 Κινητικές και Ισόθερμες μελέτες προσρόφησης

Οι κινητικές προσρόφησης των As (V) και Se (IV) προσδιορίστηκαν σε υδατικά διαλύματα τελικού όγκου 60 mL που περιείχαν άλλοτε και τα 2 είδη μεταλλοϊόντων και άλλοτε ένα από τα δυο σε συγκεντρώσεις 12 mg L^{-1} για το As (V) και 20 mg L^{-1} για το Se (IV). Το pH των διαλυμάτων ρυθμιζόταν κάθε φορά όσο το δυνατόν πιο κοντά στο 7 ώστε να προσομοιάζει το pH των περισσότερων φυσικών νερών. Στη συνέχεια προστίθεται στο διάλυμα ένα ημι-κυκλικό βαμβακερό ύφασμα με MOR-1 επιφάνειας $12,56\text{ cm}^2$ και αναδεύεται σε μαγνητικό αναδευτήρα στις 150 rpm. Η ελάττωση των συγκεντρώσεων του As (V) και Se (IV) παρακολουθήθηκε σε χρόνους επαφής που κυμαίνονταν μεταξύ 0-1440 λεπτών.

Οι ισόθερμες προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε υδατικά διαλύματα όγκου 60 mL και σε pH 7 παρουσία 30-250 mg L⁻¹ As (V) και 30-250 mg L⁻¹ Se (IV) τα οποία αλληλεπιδρούν με το βαμβακερό ύφασμα-MOR-1 επιφάνειας 12,56 cm² (δηλ. διάμετρος κύκλου 4 cm κομμένο στη μέση) για 24 ώρες μέσα σε κλειστές γυάλινες κωνικές φιάλες. Τα διαλύματα αναδεύτηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα σε δύο ταχύτητες ροής (50 και 150 rpm) για να προσομοιώσουν τις συνθήκες αργής και γρήγορης ανάδευσης.

2.7 Μελέτες πρόσληψης οξυανιόντων από φυσικά δείγματα νερού

Φυσικά δείγματα νερού (νερό ποταμού και λίμνης) ελήφθησαν σε δεξαμενές πολυαιθυλενίου, διηθήθηκαν μέσω φίλτρων 0,45 μm για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών που θα μπορούσαν να απορροφήσουν μέρος των αναλυτών και εμβολιάστηκαν με NaN₃ για να αποφευχθεί η βιολογική ανάπτυξη. Η σύσταση κάθε δείγματος δίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.7: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των περιβαλλοντικών δειγμάτων νερού.

	Alkalinity	pH	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
River water	216	7.7	17.62	3.54	3.95	0.05
Lake water	112	7.1	1.11	21.72	7.87	0.11

Οι μελέτες πρόσληψης πραγματοποιήθηκαν για 20 συνεχόμενες ημέρες χρησιμοποιώντας ένα πειραματικό σχεδιασμό που αποτελεί τροποποίηση των πειραμάτων στατικής ανανέωσης τα οποία χρησιμοποιούνται για τη βαθμονόμηση των παθητικών δειγματοληπτών. Ένα ημικυκλικό MOR-1@ύφασμα συνολικής επιφάνειας 12,56 cm² (και στις δύο πλευρές) στερεώθηκε στη μέση της κατασκευής με γυάλινη ράβδο και εκτέθηκε σε 1L φυσικού δείγματος νερού το οποίο είχε εμβολιαστεί με 150 μg As (V) και 150 μg Se (IV). Μετά από 24 ώρες, η ράβδος που συγκρατεί το ύφασμα με το MOR-1, αφαιρέθηκε και τοποθετήθηκε σε ένα φρέσκο δείγμα νερού εμβολιασμένο και με τα δύο είδη μετάλλων στο ίδιο επίπεδο συγκέντρωσης (δηλ. 150 μg L⁻¹). Η συγκέντρωση και των δύο οξυανιόντων

μετρήθηκε στην αρχή και στο τέλος του πειράματος (δηλ. 0 και 24 ώρες) και η διαφορά στην υδατική συγκέντρωση οξυανιόντων χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της ποσότητας οξυανιόντων που προσροφήθηκε στο υλικό. Ο ρυθμός ανάδευσης ελέγχεται από μαγνητική ράβδο ανάδευσης σε δύο ρυθμούς ανάδευσης (50 και 150 rpm) που αντιστοιχούν σε ταχύτητα ροής 0,28 και 0,86 m s⁻¹, αντίστοιχα, για την προσομοίωση οριζόντιων (γραμμικών) συνθηκών ταχύτητας ροής σε λίμνες και ποτάμια (Schulze et. al., 2005; Gartner et al., 2007) ο ρυθμός ανάδευσης μετατράπηκε σε ταχύτητα ροής (u σε m s⁻¹) σύμφωνα με τον τύπο:

$$u = \frac{2\pi r}{60} \times N$$

όπου r είναι το μήκος της ράβδου σε μέτρα και N είναι η γωνιακή ταχύτητα σε rpm.

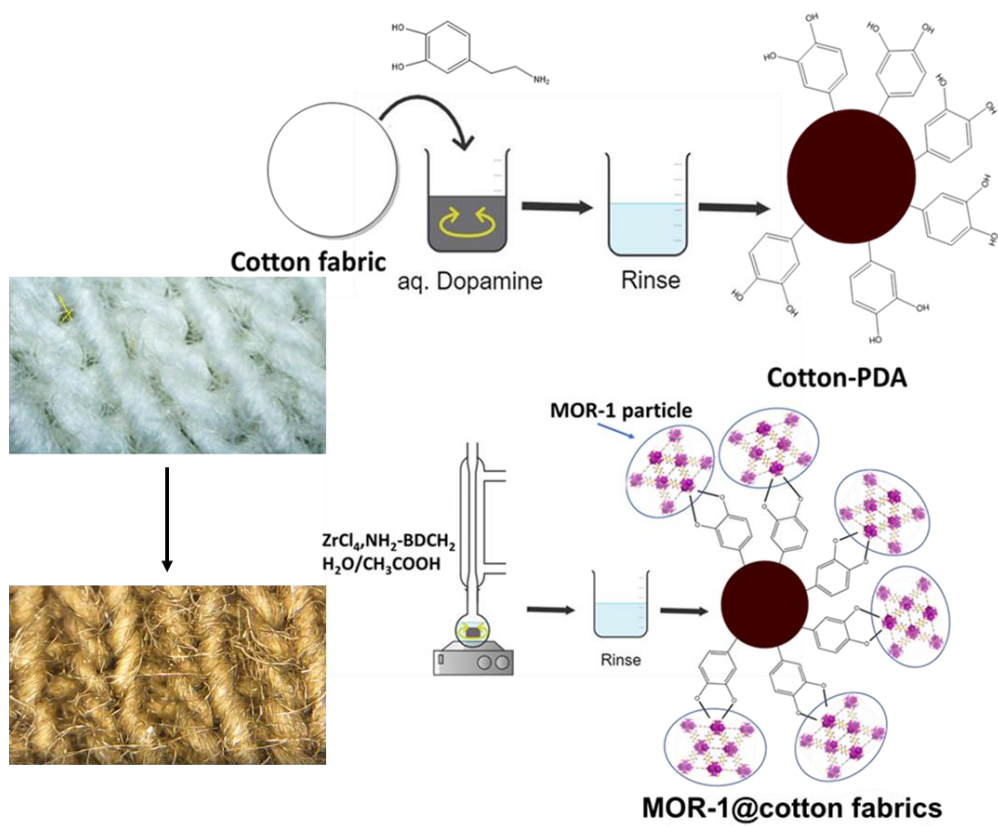
Επίσης πραγματοποιήθηκαν και πειράματα ελέγχου χωρίς MOR-1@ύφασμα για να εκτιμηθεί η πιθανή απώλεια των αναλυτών που δεν σχετίζεται με την πρόσληψη τους από το βαμβακερό MOR-1@ύφασμα και αφαιρέθηκε από τη προσροφημένη συγκέντρωση των οξυανιόντων. Η μέση απώλεια αναλυτών που δεν σχετίζεται με την απορρόφηση τους από το MOR-1@ύφασμα ήταν αμελητέα (< 2.5%, n = 50).

3.Αποτελέσματα και Συζήτηση

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Σύνθεση του MOR-1 πάνω στο τροποποιημένο ύφασμα

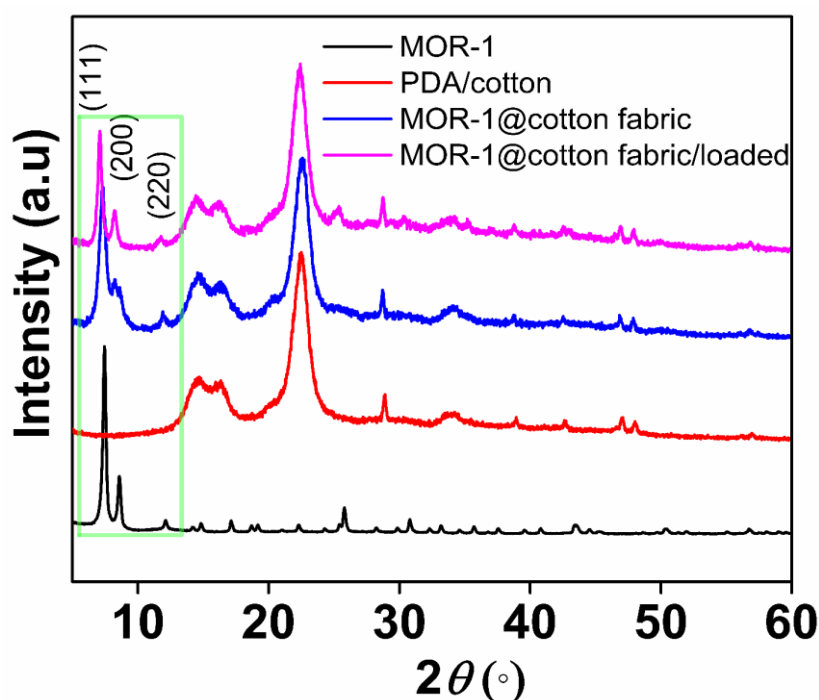
Τα MOFs του Zr^{4+} αποτελούν μια σημαντική κατηγορία προσροφητικών υλικών για εφαρμογές αποκατάστασης ρυπασμένων συστημάτων, εξαιτίας της υδρολυτικής-θερμικής αντοχής τους, των υψηλών ειδικών επιφανειών που κατέχουν καθώς και της εύκολης ενσωμάτωσης διαφόρων λειτουργικών ομάδων στη δομή τους. Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες ένα τέτοιο MOF (MOR-1) είναι ικανό να προσροφήσει αποτελεσματικά ιόντα Cr (VI) κάτω από όξινες συνθήκες λόγω της μικροπορώδους δομής του, η οποία επιτρέπει την γρήγορη διάχυση των ιόντων με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των οξυανιόντων του Cr (IV) και των λειτουργικών αμινομάδων του MOR-1 (Rapti, Pournara, Sarma, Papadas, Armatas, Hassan, et al., 2016; Rapti, Pournara, Sarma, Papadas, Armatas, Tsipis, et al., 2016). Βασισμένοι λοιπόν πάνω σε αυτή την έρευνα χρησιμοποιήσαμε το υλικό αυτό σε βαμβακερά υφάσματα για να δημιουργήσουμε έναν ισχυρό παθητικό ροφητή για τα οξυανιόντα του As (V) και του Se (IV). Η κατασκευή του τροποποιημένου βαμβακερού υφάσματος με το MOR-1 πραγματοποιήθηκε σε νερό μέσω μιας διαδικασίας δύο σταδίων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1. Συγκεκριμένα, το βαμβακερό ύφασμα βυθίστηκε σε διάλυμα ντοπαμίνης μέσα σε ρυθμιστικό διάλυμα Tris (pH = 8) και παρέμεινε εκεί υπό ανάδευση για 3 ώρες, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό μιας επίστρωσης πολυντοπαμίνης (PDA) στην επιφάνεια του βαμβακιού. Στο επόμενο βήμα, το βαμβάκι-PDA προστίθεται στην αντίδραση του MOR-1, όπου τα σωματίδια MOR-1 τα οποία βρίσκονται στο διάλυμα με την μορφή μικροκρυσταλλικής σκόνης αναπτύσσονται πάνω στην λειτουργική επιφάνεια του βαμβακιού-PDA. Πρέπει να σημειωθεί ότι η όλη διαδικασία αντιπροσωπεύει μια εντελώς πράσινη συνθετική μέθοδο, καθώς ο μόνος διαλύτης που συμμετέχει στην αντίδραση είναι το νερό. Μια τέτοια συνθετική μέθοδος, που εκτελείται αποκλειστικά σε υδατικά μέσα, μπορεί επίσης να είναι ελκυστική για την βιομηχανική παραγωγή τέτοιων ροφητικών υλικών που έχουν ως βάση MOFs, καθώς το κόστος του διαλύτη αντιπροσωπεύει το 40-80% του συνολικού κόστους παραγωγής MOFs σε βιομηχανική κλίμακα (DeSantis et al., 2017).



ΣΧΗΜΑ 3.1: Αναπαράσταση της συνθετικής μεθόδου για την κατασκευή βαμβακερών υφασμάτων με MOR-1. Στο πρώτο στάδιο, το βαμβάκι βυθίζεται στο διάλυμα ντοπαμίνης, με αποτέλεσμα να λαμβάνουμε το βαμβάκι-PDA. Στο δεύτερο στάδιο, το βαμβάκι-PDA προστίθεται στην αντίδραση του MOR-1 οδηγώντας στην ακινητοποίηση των σωματιδίων του MOR-1 πάνω στην επιφάνεια του βαμβακιού. Οι ένθετες φωτογραφίες δείχνουν το μη τροποποιημένο και το τροποποιημένο βαμβάκι.

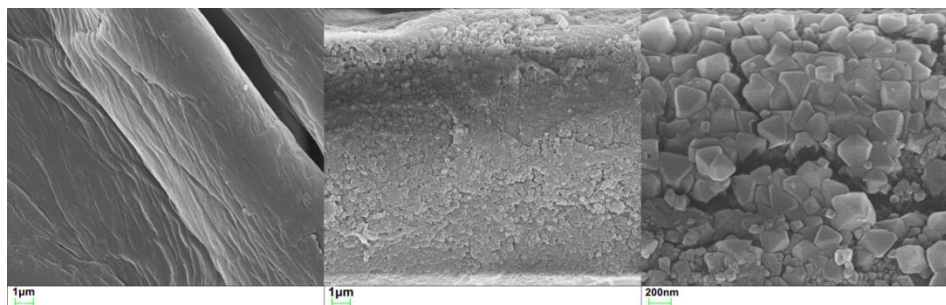
3.2 Χαρακτηρισμός του βαμβακερού υφάσματος με MOR-1

Εικόνες από τα τροποποιημένα υφάσματα και τα μη τροποποιημένα που λήφθηκαν από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Σχήμα 3.2α) αποδεικνύουν ότι η σύνθεση και η ακινητοποίηση του MOR-1 πάνω στο βαμβακερό ύφασμα δεν αλλάζει την υφή του. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι πόροι του βαμβακιού παρέμειναν ανεπηρέαστοι και κυμάνθηκαν από 70-100 μm , κάτι που είναι επωφελές για εφαρμογές σε φυσικά δείγματα νερού, καθώς δεν παρατηρείται απόφραξη από αιωρούμενα στερεά, γεγονός που αποτελεί ένα κοινό πρόβλημα των παθητικών δειγματοληπτών και των φίλτρων που χρησιμοποιούνται σε περιβαλλοντικά μέσα. Το περιθλασίγραμμα PXRD για το βαμβακερό ύφασμα με MOR-1 που φαίνεται στο Σχήμα 3.2α αποκαλύπτει ότι το υλικό MOR-1 συντέθηκε επιτυχώς και ακινητοποιήθηκε πάνω στο βαμβάκι, όπως υποδηλώνεται και από τις χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης στις γωνίες $7,3^\circ$, $8,5^\circ$ και 12° μοιρών που αντιστοιχούν στα επίπεδα (111), (200) και (220) αντίστοιχα, τα οποία επίσης εμφανίζονται στο περιθλασίγραμμα του βαμβακερού υφάσματος με MOR-1.

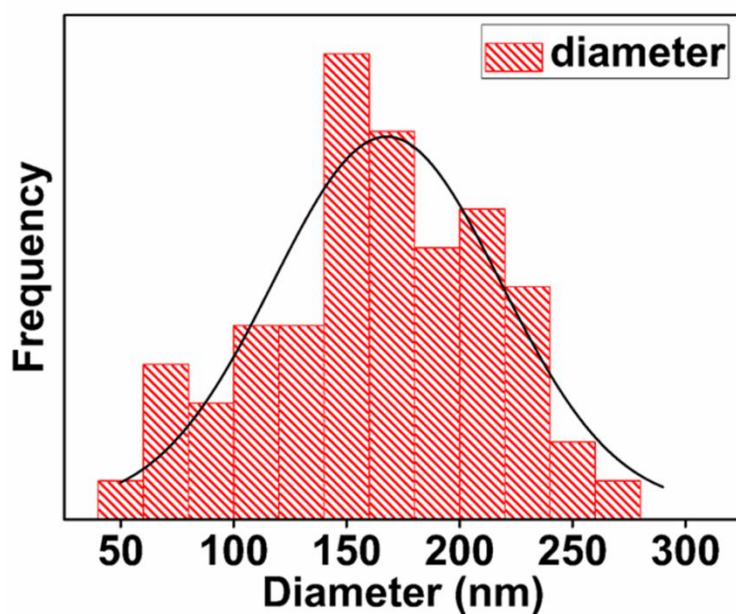


ΣΧΗΜΑ 3.2α: Περιθλασίγραμμα PXRD του MOR-1, του cotton-PDA, του τροποποιημένου υφάσματος με MOR-1 και του τροποποιημένου υφάσματος με MOR-1 ύστερα από την προσρόφιση οξυανιόντων As(V) και Se (IV).

Οι εικόνες από το FE-SEM για το βαμβακερό ύφασμα με MOR-1 αποκαλύπτουν ότι η επιφάνεια του βαμβακιού έχει καλυφθεί σε μεγάλο βαθμό με τα σωματίδια του MOF, δημιουργώντας πόρους με οκταεδρικό σχήμα και μέγεθος 168 ± 6 nm (Σχήμα 3.2β & Σχήμα 3.2γ).

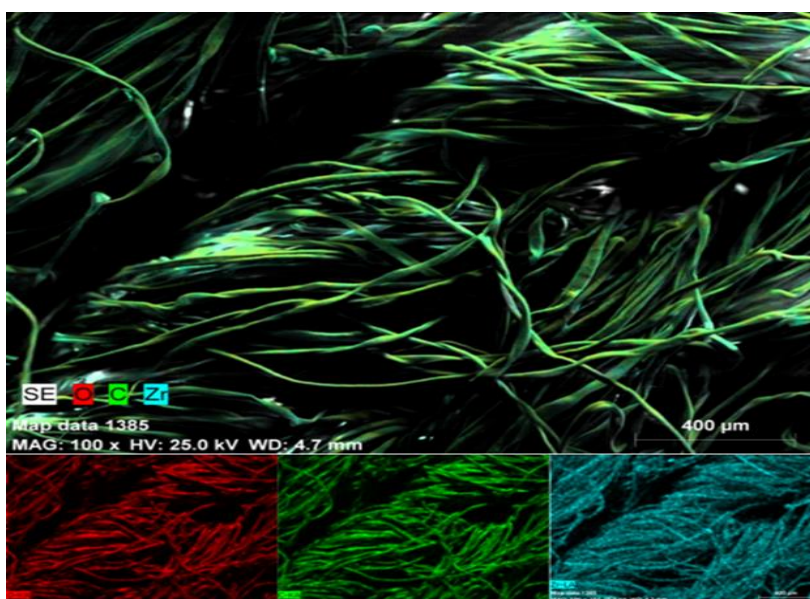


ΣΧΗΜΑ 3.2β: Εικόνες από το FE-SEM για το μη τροποποιημένο ύφασμα (αριστερά) και το MOR-1 τροποποιημένο ύφασμα (στη μέση και δεξιά).

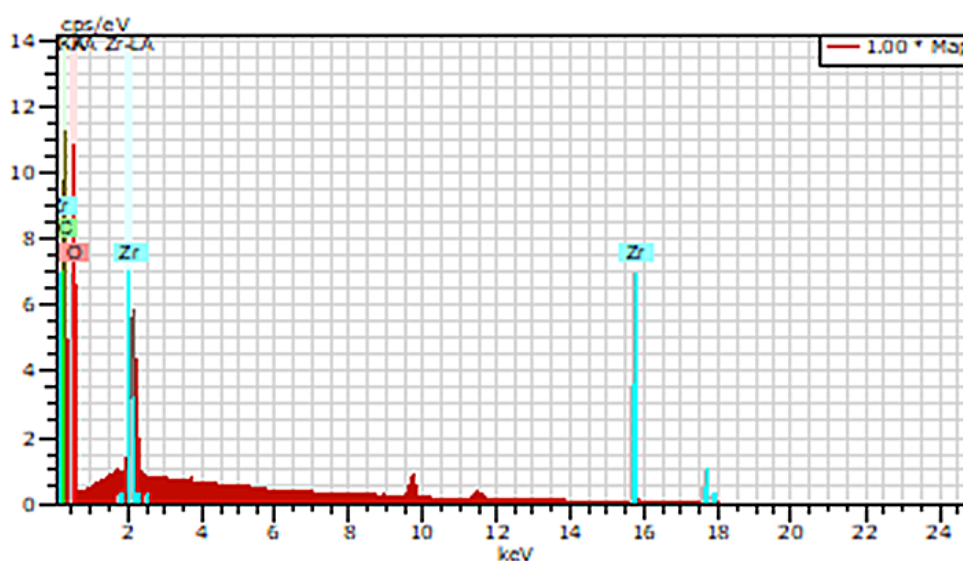


ΣΧΗΜΑ 3.2γ: Διάγραμμα κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων του MOR-1 στο βαμβακερό ύφασμα όπως προσδιορίζεται από το FE-SEM χρησιμοποιώντας το λογισμικό ImageJ.

Επιπλέον, η ανάλυση στοιχειακής χαρτογράφησης EDS έδειξε ότι το Zr κατανέμεται ομοιογενώς στο βαμβακερό ύφασμα (Σχήματα 3.2δ & 3.2ε). Επίσης, δεν ανιχνεύτηκε καθόλου Cl⁻ από το EDS, γεγονός που δείχνει ότι οι αμινομάδες του MOR-1 δεν είναι πρωτονιωμένες. Να αναφερθεί εδώ ότι το πλήρως πρωτονιωμένο MOR-1 περιέχει 6 Cl⁻ ανά δευτερεύουσα δομική μονάδα, δηλ. ο τύπος του είναι [Zr₆O₄(OH)₄(NH₃⁺-BDC)₆]Cl₆•xH₂O. Με βάση τα δεδομένα EDS, ο χημικός τύπος των σωματιδίων MOR-1 που ακινητοποιούνται στο βαμβάκι είναι [Zr₆O₄(OH)₄(NH₂BDC)₆]•xH₂O.

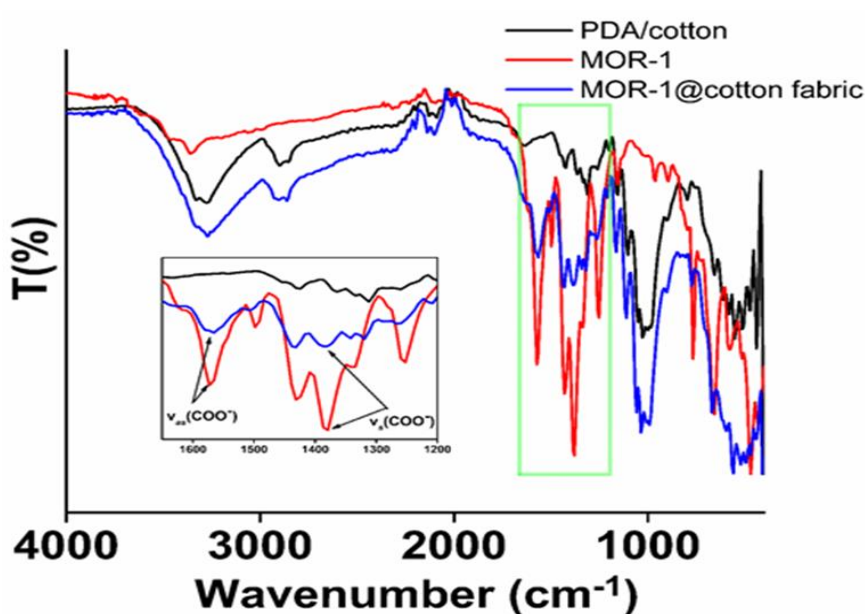


ΣΧΗΜΑ 3.2δ: Στοιχειακή χαρτογράφηση EDS του βαμβακερού υφάσματος με MOR-1.



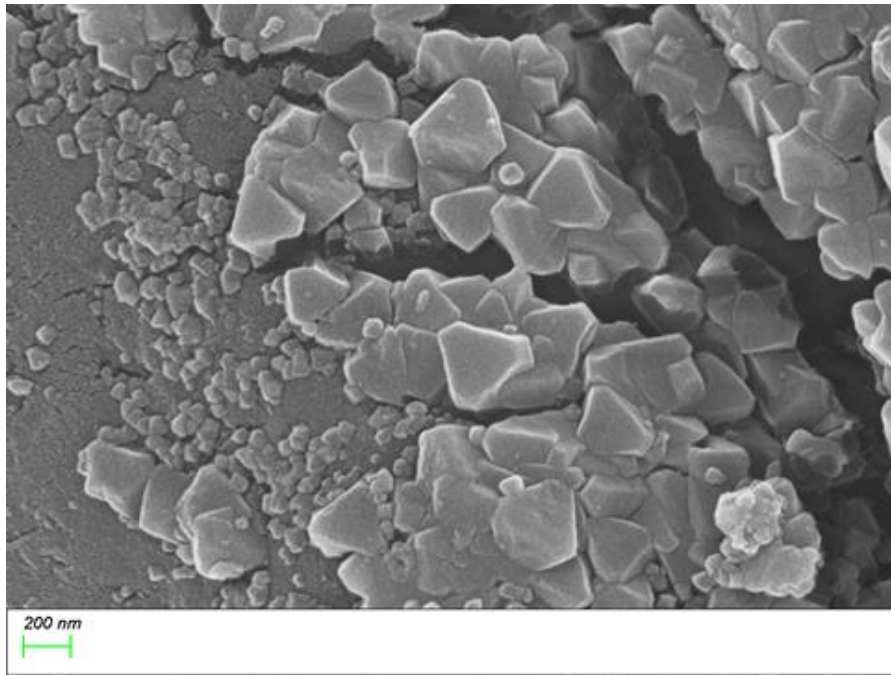
ΣΧΗΜΑ 3.2ε: EDS ανάλυση του βαμβακερού υφάσματος με MOR-1.

Η παρουσία του MOR-1 στην επιφάνεια του υφάσματος αποδεικνύεται επίσης και από το φάσμα ATR-IR του MOR-1@βαμβακιού, το οποίο δείχνει αρκετές χαρακτηριστικές κορυφές του MOR-1 όπως εκείνες στα 1570 και 1385 cm^{-1} που αντιστοιχούν στις τάσεις δονήσεων των καρβονυλομάδων $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ και $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ αντίστοιχα (Σχήμα 3.2στ).

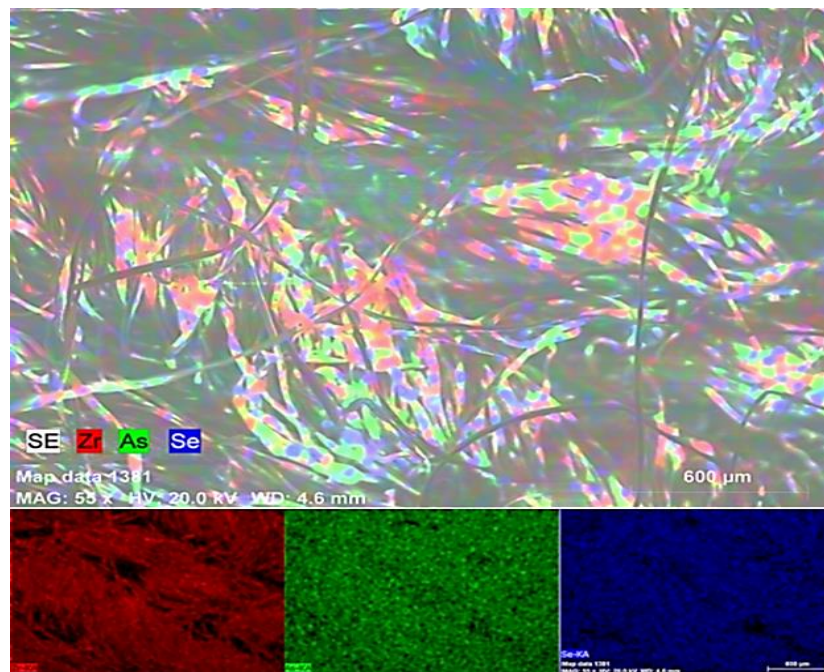


ΣΧΗΜΑ 3.2στ: Φάσμα ATR-IR του cotton-PDA, του MOR-1 και του MOR-1@cotton.

Οι απεικονίσεις του PXRD και οι εικόνες από το FE-SEM του βαμβακερού υφάσματος-MOR-1 ύστερα από την προσρόφηση As (V) / Se (IV) που φαίνονται στα σχήματα 3.2α & 3.2ζ είναι πανομοιότυπες με αυτές του αρχικού βαμβακερού υφάσματος-MOR-1 (Εικόνα 3.2α), υποδεικνύοντας έτσι ότι η δομή διατηρείται αναλλοίωτη ακόμη και μετά τη διαδικασία ρόφησης. Τα δεδομένα EDS και οι πολυστοιχειακές εικόνες χαρτογράφησης EDS των Zr, As και Se επιβεβαίωσαν την παρουσία όλων αυτών των στοιχείων και τη διατήρηση της ομοιογενούς κατανομής του MOR-1 στην επιφάνεια του βαμβακιού (Σχήμα 3.2η).



ΣΧΗΜΑ 3.2ζ: Απεικόνιση SEM των ιόντων του As(V) και Se(IV) που βρίσκονται πάνω στο τροποποιημένο ύφασμα-MOR-1.

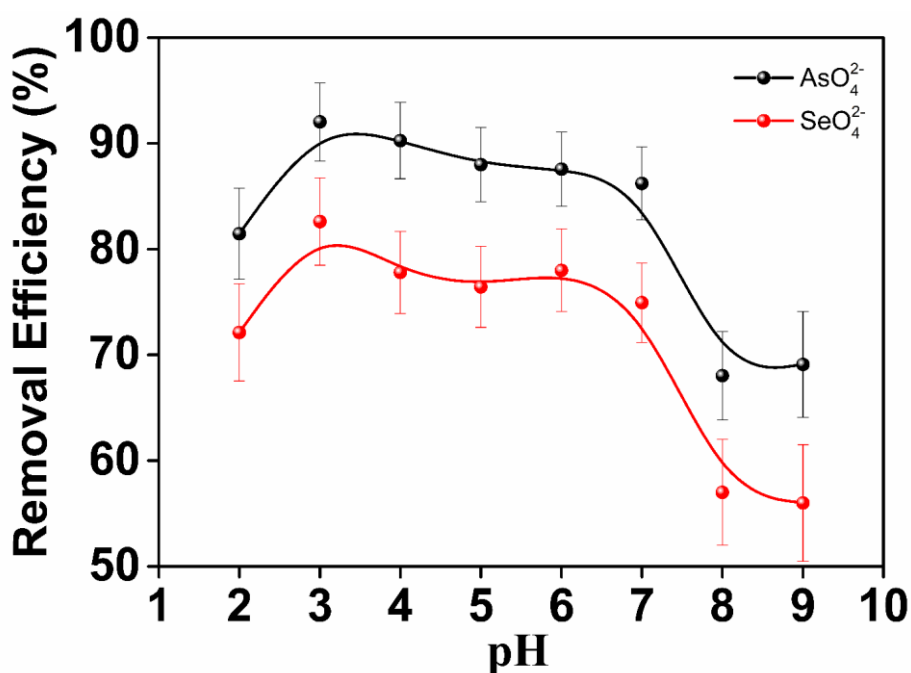


ΣΧΗΜΑ 3.2η: Στοιχειακή χαρτογράφηση EDS του βαμβακερού υφάσματος-MOR-1 που περιέχει ιόντα As(V) και Se(IV).

3.3 Επίδραση των πειραματικών συνθηκών στην προσροφητική ικανότητα

3.3.1 Επίδραση του pH

Η επίδραση του pH στην απομάκρυνση και των δύο ειδών οξυανιόντων As (V) και Se (IV) διερευνήθηκε μεταβάλλοντας το pH των υδατικών διαλυμάτων που περιείχαν As (V) και Se (IV) από 2-9 χρησιμοποιώντας αραιό HCl και NaOH. Τα αποτελέσματα που φαίνονται και από το Σχήμα 3.3.1 δείχνουν ότι η ικανότητα ρόφησης και των δύο μεταλλοιδίων είναι ικανοποιητική σε μεγάλο εύρος pH (από 3 έως 7) που καλύπτει το συνηθισμένο εύρος pH, το οποίο μπορεί να βρεθεί και σε φυσικά νερά. Σε πιο αλκαλικές συνθήκες, η αποτελεσματικότητα της ρόφησης μειώνεται σταδιακά αλλά εξακολουθεί να είναι ικανοποιητική (> 70% για το As (V) και > 50% για το Se (VI)).

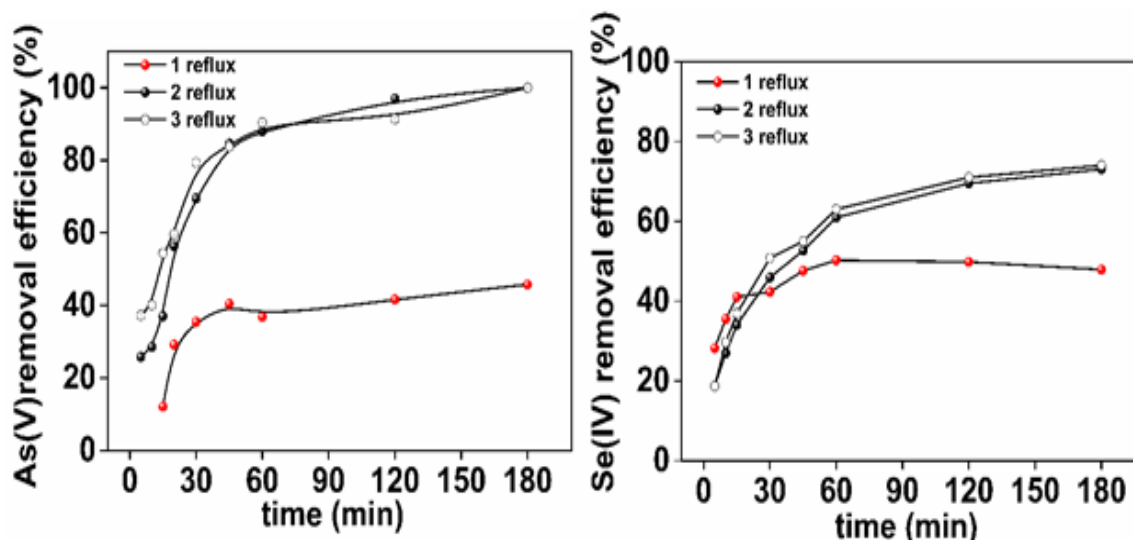


ΣΧΗΜΑ 3.3.1: Επίδραση του pH στην αποτελεσματική απομάκρυνση των ειδών As (V) και Se (IV) από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας βαμβακερό ύφασμα με MOR-1 (12,6 cm²). Πειραματικές συνθήκες: χρόνος ανάμιξης 2 ώρες, 150 rpm, [As (V)] = 12 mg L⁻¹ (ως As), [Se (IV)] = 20 mg L⁻¹ (ως Se), V = 60 mL.

Όπως θα συζητηθεί λεπτομερώς και στη συνέχεια η προσροφητική ικανότητα του MOR-1 δεν εξαρτάται και σε μεγάλο βαθμό από το pH του διαλύματος καθώς αυτό έχει την δυνατότητα να δεσμεύει έντονα τα είδη του As (V) και του Se (IV) στις μεταλλικές πλειάδες του Zr^{4+} ανεξάρτητα με την τιμή του pH του διαλύματος στο οποίο βρίσκονται. Με βάση αυτά τα ευρήματα, πραγματοποιήθηκαν κινητικές και ισόθερμες μελέτες προσρόφησης σε υδατικά διαλύματα σε pH 7, ώστε να πλησιάσουμε όσο το δυνατόν γίνεται πιο κοντά στις συνήθεις συνθήκες των φυσικών υδάτων. Σε αυτό το pH και υπό κανονικές οξειδωτικές συνθήκες, τα κυρίαρχα είδη As (V) είναι τα $H_2AsO_4^-$ και $HAsO_4^{2-}$ ενώ τα είδη Se (IV) είναι παρόντα ως $HSeO_3^-$ (Niu et al., 2020; Smedley & Kinniburgh, 2002; Torres et al., 2010)

3.3.2 Επίδραση της ακινητοποιημένης ποσότητας του MOR-1

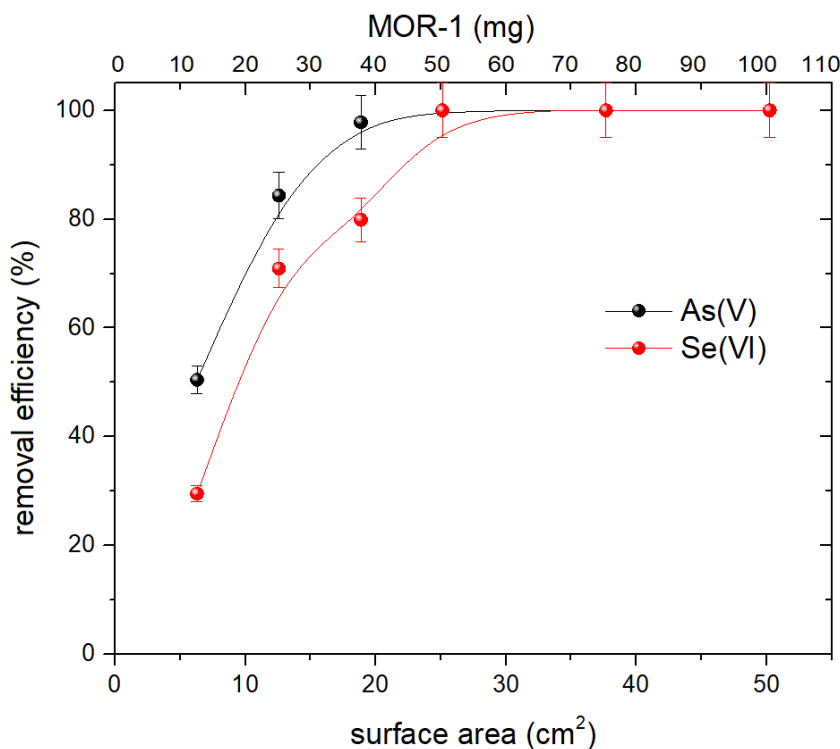
Ένας ακόμη παράγοντας που διερευνήθηκε είναι η μέγιστη ποσότητα MOR-1 που μπορεί να ακινητοποιηθεί πάνω στην επιφάνεια του υφάσματος. Αυτό πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας τη συνθετική διαδικασία στο ίδιο ύφασμα συνεχόμενες φορές. Κάθε ύφασμα ζύγιζε περίπου $0,26 \pm 0,1$ g ($n = 40$) και είχε διάμετρο 4 cm με επιφάνεια $12,56$ cm² σε κάθε πλευρά ($\times 2$ πλευρές = $25,12$ cm² συνολική επιφάνεια). Η ποσότητα του MOR-1 που ακινητοποιήθηκε στο ύφασμα υπολογίστηκε προσεγγιστικά από την διαφορά στο βάρος του υφάσματος πριν και μετά από κάθε σύνθεση. Τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι, περίπου 42 ± 8 mg ($n = 40$) του MOR-1 ακινητοποιήθηκαν στο ύφασμα (διάμετρος 4 cm) μετά από δύο διαδοχικούς κύκλους. Μετά και τον δεύτερο κύκλο της συνθετικής πορείας, το βάρος του υφάσματος αυξήθηκε ελαφρώς, υποδηλώνοντας ότι ακινητοποιήθηκε πολύ μικρή ποσότητα του MOR-1. Κινητικές μελέτες ανταγωνιστικής προσρόφησης με αυτά τα υφάσματα (Σχήμα 3.3.2), δεν δείχνουν βελτίωση στην αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των δύο ειδών μεταλλοιδίων ύστερα από δύο συνθετικούς κύκλους υποδεικνύοντας ότι δεν υπάρχει περαιτέρω βελτίωση στην αποτελεσματικότητα της ρόφησης.



ΣΧΗΜΑ 3.3.2: Επίδραση συνθετικών κύκλων στην απομάκρυνση των ειδών As (V) και Se (IV) από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας βαμβακερό ύφασμα με MOR-1 (12,6 cm²). Πειραματικές συνθήκες: χρόνος ανάμιξης 2 ώρες, 150 rpm, [As (V)] = 12 mg L⁻¹ (ως As), [Se (IV)] = 20 mg L⁻¹ (ως Se), pH = 7, V = 60 mL.

3.3.3 Επίδραση της επιφάνειας του βαμβακερού υφάσματος-MOR-1

Με βάση τα προηγούμενα ευρήματα, θεωρήσαμε ότι η προσροφητική ικανότητα μπορεί να βελτιωθεί αυξάνοντας την επιφάνεια του βαμβακερού υφάσματος-MOR-1. Υποθέτοντας ότι η χωρητικότητα του υφάσματος για MOR-1 είναι ανάλογη με το μέγεθός του και ότι 42 mg MOR-1 ακινητοποιούνται ανά 25,2 cm² επιφάνειας υφάσματος, εξετάσαμε την αποτελεσματικότητα των MOR-1-υφασμάτων αυξανόμενης της επιφάνειας μεταξύ 6,3 έως 50,4 cm² (ιδανικά αντιστοιχεί σε 10,5 και 84 mg MOR-1) κατά τη διάρκεια ανταγωνιστικής προσρόφησης των ιόντων του As (V) και Se (IV). Η γραφική παράσταση του Σχήματος 3.3.3 επιβεβαίωσε την υπόθεσή μας, καθώς μια αύξηση στην επιφάνεια του υφάσματος (που αντιστοιχεί και σε αύξηση της ποσότητας του MOR-1) είχε ως αποτέλεσμα βελτιωμένη απόδοση ρόφησης. Συγκεκριμένα, και τα δύο οξυανιόντα απομακρύνθηκαν εντός μόλις 2 ωρών χρησιμοποιώντας ένα τροποποιημένο ύφασμα διαμέτρου 4 cm (επιφάνειας 25,2 cm² που περιείχε 42 mg MOR-1).

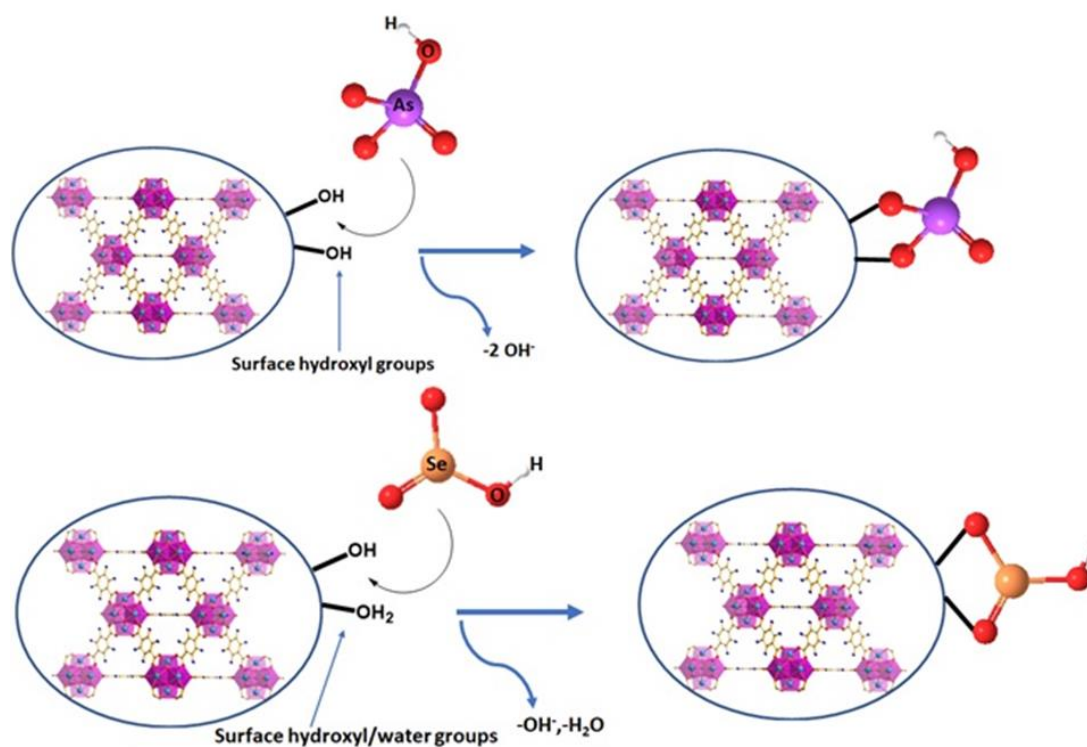


ΣΧΗΜΑ 3.3.3: Επίδραση της επιφάνειας του βαμβακερού υφάσματος-MOR-1 στην αφαίρεση των ειδών As (V) και Se (IV) από υδατικά διαλύματα. Πειραματικές συνθήκες: χρόνος ανάμιξης 2 ώρες, 150 rpm, [As (V)] = 12 mg L⁻¹ (ως As), [Se (IV)] = 20 mg L⁻¹ (ως Se), pH = 7, V = 60 ml.

3.4 Διερεύνηση του μηχανισμού ρόφησης

Το ζ-δυναμικό του βαμβακερού υφάσματος-MOR-1 σε pH ≈7 βρέθηκε σχεδόν μηδέν (-0,4 mV). Μια τέτοια τιμή αποκαλύπτει ότι τα σωματίδια του MOR-1 που ακινητοποιούνται πάνω στο ύφασμα έχουν ουδέτερο επιφανειακό φορτίο, κάτι το οποίο αποδεικνύεται και από τα δεδομένα του EDS που δείχνουν ότι δεν υπάρχουν Cl⁻ (το θετικά φορτισμένο MOR-1 περιέχει 6 Cl⁻ ανά μεταλλικό κόμβο). Έτσι, η πρόσληψη As (V) και Se (IV) από το βαμβακερό ύφασμα με MOR-1 δεν μπορεί να οφείλεται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Σύμφωνα με αρκετές έρευνες που αφορούν την προσρόφηση As (V) και Se (IV) από MOFs του Zr⁴⁺, η διαδικασία ρόφησης σε τέτοια MOFs εξελίσσεται μέσω ενός μηχανισμού ανταλλαγής ανιόντων που περιλαμβάνει την αντικατάσταση των τερματικών υποκαταστατών OH⁻ από τα οξυανιόντα (Audu et al., 2016; Howarth et al., 2015; Xu et al., 2020). Δοκιμαστικές μελέτες αποκάλυψαν ότι τα As (V) και Se (IV) σχηματίζουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς με τα μεταλλικά κέντρα του Zr⁴⁺ και συνδέονται με τα μεταλλικά ιόντα

σχηματίζοντας δομές τύπου n^1 , n^1 : $\mu 2$. Παρ' όλα αυτά, το MOR-1 έχει ένα 12-ενταγμένο πλέγμα και έτσι, δεν υπάρχουν τερματικοί υποκαταστάτες στην εσωτερική δομή του MOF. Για αυτό το λόγο, προτείνουμε ότι η ρόφηση του As (V) και του Se (IV) από το βαμβακερό ύφασμα με MOR-1 λαμβάνει χώρα μέσω της αντικατάστασης των τερματικών υποκαταστατών OH^- (και επίσης του τερματικού H_2O στην περίπτωση ρόφησης Se (IV)) στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων του MOF και στον επακόλουθο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των οξυανιόντων και των μεταλλικών κέντρων του Zr^{4+} (Σχήμα 3.4).



ΣΧΗΜΑ 3.4: Προτεινόμενος μηχανισμός ρόφησης As (V) και Se (IV) από το MOR-1.

3.5 Μελέτες Προσρόφησης

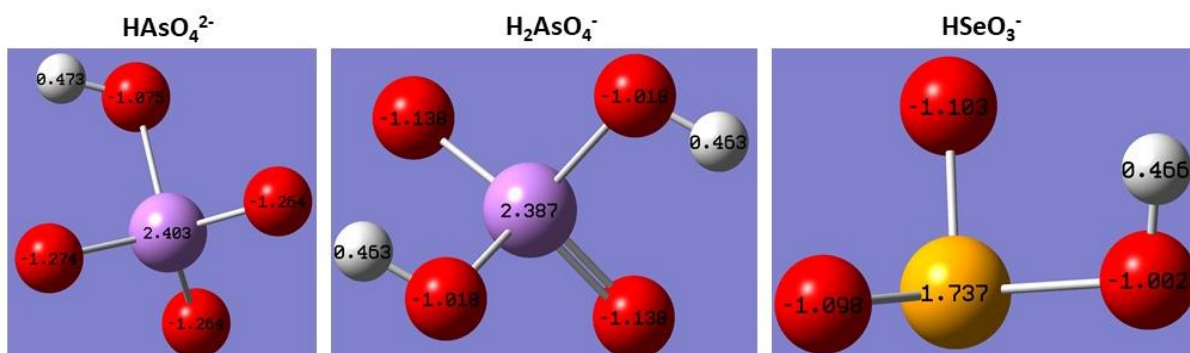
3.5.1 Κινητικές Μελέτες

Η κινητική της προσρόφησης των As (V) και Se (IV) στο ύφασμα με MOR-1 διερευνήθηκε τόσο μονομερώς όσο και ανταγωνιστικά, προκειμένου να εντοπιστούν πιθανά ανταγωνιστικά φαινόμενα μεταξύ των δύο οξυανιόντων και του ροφητικού υλικού MOR-1. Δείγματα ελέγχου (τυφλά), που περιείχαν βαμβάκι επικαλυμμένο με PDA (χωρίς MOR-1) έδειξαν ότι η μη ειδική ρόφηση στο βαμβάκι-PDA ήταν αμελητέα και δεν συμβάλει στην παρατηρούμενη κινητική πρόσληψης των οξυανιόντων.

Η προσρόφηση των ειδών του As (V) και Se (IV) στο βαμβακερό ύφασμα με MOR-1 ακολουθεί παρόμοιο μοτίβο ανεξάρτητα αν κάθε είδος υπάρχει ξεχωριστά ή ταυτόχρονα στο διάλυμα. Συγκεκριμένα, η κινητική προσρόφησης είναι ταχύτερη για το As (V) σε σχέση με το Se (IV) και η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης είναι υψηλότερη για το As (V). Δεδομένου ότι η ρόφηση αποδίδεται κυρίως στη σύνδεση των οξυανιόντων με τα μεταλλικά ιόντα του Zr^{4+} , αυτή η παρατήρηση μπορεί να αποδοθεί στην αποτελεσματικότερη ικανότητα σύνδεσης του As (V) (Audu et al., 2016). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τη θεωρία των σκληρών και μαλακών οξέων-βάσεων λαμβάνοντας υπόψη ότι το Zr^{4+} είναι ένα τυπικά σκληρό οξύ, επομένως θα προτιμήσει να συνδεθεί με σκληρές βάσεις και όσο υψηλότερο είναι το φορτίο της βάσης, τόσο ισχυρότερη είναι η ικανότητα σύνδεσης της με το Zr^{4+} . Για να επαληθεύσουμε αυτήν την έννοια, υπολογίσαμε τις τιμές των φορτίων των ατόμων-δοτών (O) του $H_2AsO_4^- / HAsO_4^{2-}$ (το κυρίαρχο είδος As (V) σε pH ~ 7) και του $HSeO_3^-$ (το κυρίαρχο είδος Se (IV) σε pH ~ 7) προς τα ιόντα Zr^{4+} μέσω της ανάλυσης φυσικού δεσμού (NBO), στο επίπεδο της θεωρίας B3LYP/6-311++G(d, p) σε υδατικό διάλυμα χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Gaussian 09, έκδοση D.01 .

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 3.5.1, τα άτομα οξυγόνου του $HAsO_4^{2-}$ έχουν σημαντικά υψηλότερα φορτία (από -1.274 έως -1.075) από αυτά του $H_2AsO_4^-$ (από -1.138 έως -1.018) και του $HSeO_3^-$ (από -1.103 έως -1.002). Επομένως, το $HAsO_4^{2-}$ αναμένεται να είναι πιο αποτελεσματικός υποκαταστάτης για τα σκληρά ιόντα του Zr^{4+} σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη οξυανιόντων. Αυτό το γεγονός α) δείχνει ότι τα ανιόντα As (V) που κατά προτίμηση μπορούν να προσροφηθούν από το

βαμβακερό ύφασμα με MOR-1 είναι τα HAsO_4^{2-} και όχι τα H_2AsO_4^- και β) εξηγεί την υψηλότερη συγγένεια του υφάσματος-MOR-1 για As (V) έναντι Se (IV) που παρατηρήθηκε στις ανταγωνιστικές μελέτες προσρόφησης.



ΣΧΗΜΑ 3.5.1: Οι τιμές των φορτίων των ατόμων στα είδη οξυανιόντων του As (V) και Se (IV) που υπολογίστηκαν μέσω ανάλυσης φυσικού δεσμού (NBO). Τα άτομα του As, Se, O και H εμφανίζονται ως μοβ, πορτοκαλί, κόκκινες και λευκές μπάλες αντίστοιχα.

Η κινητική προσρόφησης στη συνέχεια μοντελοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τα μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης. Όπως αποδεικνύεται από τις υψηλές τιμές R^2 που συνοψίζονται στον Πίνακα 3.5.1, το μοντέλο δεύτερης τάξης θα μπορούσε να περιγράψει πιο ικανοποιητικά την κινητική προσρόφησης επαληθεύοντας ότι η κινητική ρόφησης πραγματοποιείται μέσω χημειορόφησης που συνήθως περιλαμβάνει δυνάμεις σθένους μέσω της ανταλλαγής των ηλεκτρονίων μεταξύ του ροφητή και των οξυανιόντων, πολυπλοκότητα, συντονισμό ή συμπλοκοποίηση (Cheng et al., 2019).

Πίνακας 3.5.1: Κινητικές παράμετροι για τη ρόφηση των As (V) και Se (IV) σε υδατικά διαλύματα με σκόνη MOR-1 και βαμβακερό ύφασμα με MOR-1. Πειραματικές συνθήκες: χρόνος ανάμιξης 15 λεπτά - 24 ώρες, 150rpm, [As (V)] = 12 mg L⁻¹ (ως As), [Se (IV)] = 20 mg L⁻¹ (ως Se), pH = 7 , V = 60 mL.

		Pseudo-first order				Pseudo-second order		
		qm	qe	K ₁	R ²	qe	K ₂	R ²
		(mg g ⁻¹)	(mg g ⁻¹)	(h ⁻¹)		(mg g ⁻¹)	(g mg ⁻¹ h ⁻¹)	
Competitive adsorption								
MOR-1	As(V)	10.60	10.37	0.024	0.96	11.17	0.003	0.98
	Se(IV)	17.67	17.34	0.024	0.98	19.16	0.002	0.99
Single ion adsorption								
MOR-1@cloth	As(V)	9.60	8.96	0.036	0,94	9.66	0.005	0.99
-	Se(IV)	8.48	8.13	0.007	0.89	8.80	0.001	0.94
Competitive adsorption								
MOR-1@cloth	As(V)	13.33	13.01	0.033	0.95	14.34	0.003	0.96
	Se(IV)	15.30	17.34	0.038	0.96	19.00	0.003	0.98

3.5.2 Μελέτες Ισόθερμης Προσρόφησης

Οι μελέτες των ισόθερμων προσρόφησης του βαμβακερού υφάσματος-MOR-1 διερευνήθηκαν και προσαρμόστηκαν στις ισόθερμες Langmuir και Freundlich. Τα δεδομένα που συγκεντρώνονται στον Πίνακα 3.5.2 δείχνουν ότι η ρόφηση του As (V) περιγράφεται καλύτερα από την ισόθερμη Freundlich ενώ η ρόφηση του Se (IV) από την Langmuir. Αυτά τα ευρήματα υποδηλώνουν ότι η ρόφηση του As (V) είναι μια διαδικασία πολλών στρωμάτων (πολυστρωματική) ενώ η ρόφηση του Se (IV) εμφανίζεται σε συγκεκριμένα στρώματα (μονοστρωματική). Αυτή η παρατήρηση συμφωνεί με τα προηγούμενα αποτελέσματά μας που προέκυψαν από τις κινητικές μελέτες και προηγούμενες έρευνες που έδειξαν ότι η προσρόφηση As (V) ευνοείται

λόγω της ειδοκατανομής του As (V) (H_2AsO_4^- και HAsO_4^{2-}) σε σύγκριση με το Se (IV) που υπάρχει μόνο ως αρνητικό ανιόν (HSeO_3^-) σε pH = 7.

Πίνακας 3.5.2: Παράμετροι των ισόθερμων Langmuir και Freundlich που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για τη σύνδεση As (V) και Se (VI) σε βαμβακερό ύφασμα-MOR-1 σε pH 7.

Sorption / Vortex speed	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm		
	As(V)						
	q_m	K_F	R_L	R^2	1/n	K	R^2
Single ion / 150 rpm	105±14	0.018	0.436	0.932	0.48	7.5±0.8	0.986
Competitive / 150 rpm	169.5±22	0.021	0.473	0.837	0.52	10.12±2.1	0.843
Single ion / 50 rpm	81.2±9	0.2	0.063	0.978	0.35	17.16±1.0	0.962
Competitive / 50 rpm	38.9±3.3	0.03	0.468	0.981	0.446	3.94±1.2	0.913
	Se(IV)						
Single ion / 150 rpm	93±12	0.021	0.344	0.96	0.44	7.92±0.8	0.932
Competitive / 150 rpm	48.4±10	0.202	0.059	0.98	0.387	5.87±1.0	0.913
Single ion / 50 rpm	85.5±12	0.027	0.371	0.84	0.52	5.4±0.5	0.841
Competitive / 50 rpm	39.3±8	0.029	0.345	0.93	0.264	6.39±0.9	0.470

Τα ίδια πειράματα πραγματοποιήθηκαν επίσης σε χαμηλότερη ταχύτητα ανάδευσης (δηλ. 50 rpm) λαμβάνοντας υπόψη τις μεταβλητές συνθήκες στροβιλισμού στα φυσικά νερά. Η ρόφηση του Se (IV) περιγράφηκε και πάλι από την ισόθερμο Langmuir ενώ η ρόφηση του As (V) μπορεί να περιγραφεί και από τα δύο μοντέλα ισόθερμων, πιθανώς επειδή η ρόφηση του As (V) δεν έχει φτάσει σε ισορροπία. Μεγάλο ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι η ικανότητα προσρόφησης στην ανταγωνιστική προσρόφηση As(V) / Se(IV) ευνοεί τη ρόφηση των ειδών As (V).

Συγκεκριμένα, αν και η ικανότητα ρόφησης για κάθε είδος βρέθηκε παρόμοια όπως σε μελέτες με μεμονωμένα ιόντα (105 mg g⁻¹ για As (V) και 93 mg g⁻¹ για Se (IV)), αυξήθηκε στα 169,5 mg g⁻¹ για As (V) και μειώθηκε στα 48,4 mg g⁻¹ για Se

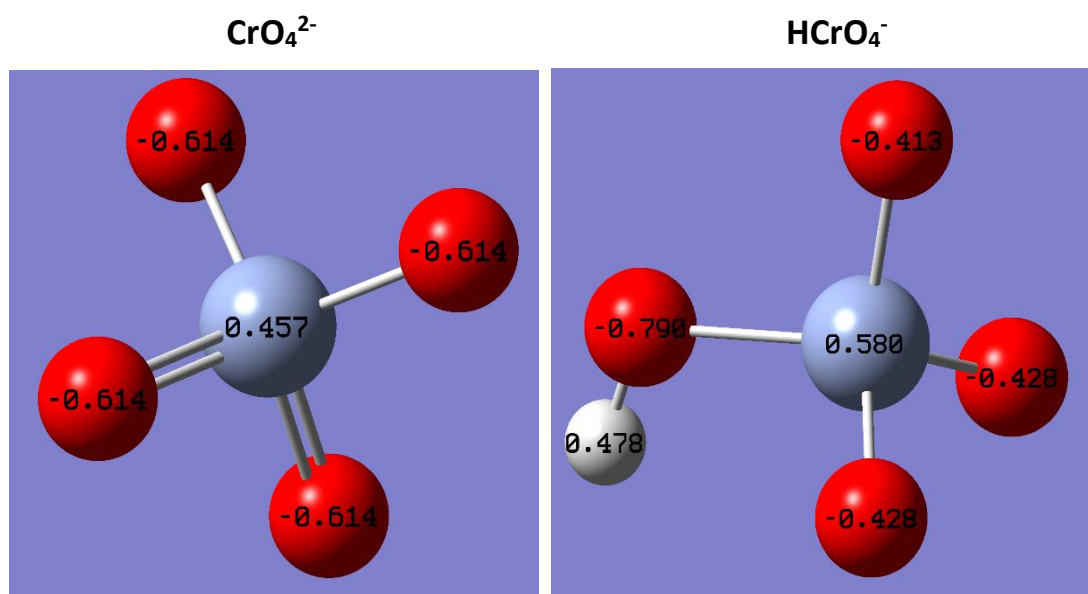
(IV) σε ανταγωνιστικά πειράματα. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι σε υψηλότερους ρυθμούς ανάδευσης το As (V) προσροφάται ευνοϊκά έναντι του Se (IV). Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η ικανότητα ρόφησης του As (V) σε βαμβακερό ύφασμα με MOR-1 συγκρίνεται καλά με εκείνες των πιο αποτελεσματικών ροφητικών MOF (85-147 mg / g) σε pH = 7, τα οποία ωστόσο έχουν δοκιμαστεί μόνο σε μορφή σκόνης διασκορπισμένη σε υδατικά διαλύματα (S. Sharma et al., 2020).

3.5.3 Εκλεκτικότητα του βαμβακερού υφάσματος με MOR-1

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν ανταγωνιστικά πειράματα προσρόφησης μεταξύ As(V) / Se(IV) ($150 \mu\text{g L}^{-1}$ το καθένα) και κοινών ανόργανων ιόντων σε συγκεντρώσεις πολύ υψηλότερες από αυτές που βρίσκονται στα φυσικά νερά και στα μη βιομηχανικά λύματα (25 mg L^{-1}). προκειμένου να εκτιμηθεί η εκλεκτικότητα του ροφητικού υλικού. Όπως αποδείχθηκε τα κοινά ανιόντα Cl^- , Br^- και NO_3^- , θα μπορούσαν να βρίσκονται σε σημαντική περίσσεια (> 250 φορές) μέσα στα υδατικά διαλύματα χωρίς να επηρεάζουν την προσροφητική ικανότητα του βαμβακερού υφάσματος με το MOR-1. Εξαιρεση αποτελούν τα ιόντα SO_4^{2-} που βρέθηκε να μειώνουν τη ρόφηση του As (V) όταν υπάρχουν σε περίσσεια > 150 φορές σε σχέση με τα μελετώμενα οξυανιόντα. Τέλος, τα ιόντα PO_4^{3-} που μπορεί να ανταγωνίζονται με τα ιόντα του As (V) και Se (IV) θα μπορούσαν να γίνουν ανεκτά σε συγκεντρώσεις τόσο υψηλές όσο 5 mg L^{-1} , η οποία είναι σημαντικά υψηλότερη από τα συνήθη επίπεδα συγκέντρωσης στα φυσικά νερά (π.χ. $\leq 100 \mu\text{g L}^{-1}$) (Kent et al., 2020).

Επίσης, κάτω από τις καθορισμένες πειραματικές συνθήκες ούτε το As (III) ούτε τα CrO_4^{2-} προσροφήθηκαν από το υλικό ακόμη και όταν υπήρχαν σε περίσσεια σε σχέση με το As (V) και το Se (IV) (τουλάχιστον 5 φορές). Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τόσο το As (III) όσο και τα CrO_4^{2-} δεν είναι αποτελεσματικοί υποκαταστάτες για το Zr^{4+} (σε αντίθεση με το As (V) και το Se (IV), βλ. Παραπάνω), οδηγώντας στην αμελητέα ρόφησή τους από το MOR-1-βαμβακερό ύφασμα. Συγκεκριμένα, το As (III) υπάρχει με τη μορφή του ουδέτερου είδους $\text{As}(\text{OH})_3$, το οποίο δεν μπορεί να συνδεθεί αποτελεσματικά με τα σκληρά ιόντα Zr^{4+} . Επιπλέον, οι

χαμηλές τιμές των φορτίων (-0,614) των ατόμων οξυγόνου στα CrO_4^{2-} , που υπολογίστηκαν μέσω ανάλυσης NBO (Natural Bond Orbital) (Σχήμα 3.5.3), υποδεικνύουν ότι αυτό είδος οξυανιόντος δεν μπορεί να είναι αποτελεσματικός υποκαταστάτης για τα μεταλλικά ιόντα του Zr^{4+} . Με βάση αυτά τα αποτελέσματα, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι κάτω από αυτές τις συνθήκες εργασίας, το βαμβακερό ροφητικό ύφασμα με MOR-1, προσφέρει υψηλή εκλεκτικότητα για το As (V) και το Se (IV).



ΣΧΗΜΑ 3.5.3: Οι τιμές των φορτίων των ατόμων στα CrO_4^{2-} και HCrO_4^- που υπολογίστηκαν μέσω ανάλυσης φυσικού δεσμού (NBO). Τα άτομα Cr, O και H εμφανίζονται ως μπλε, κόκκινες και λευκές μπάλες αντίστοιχα.

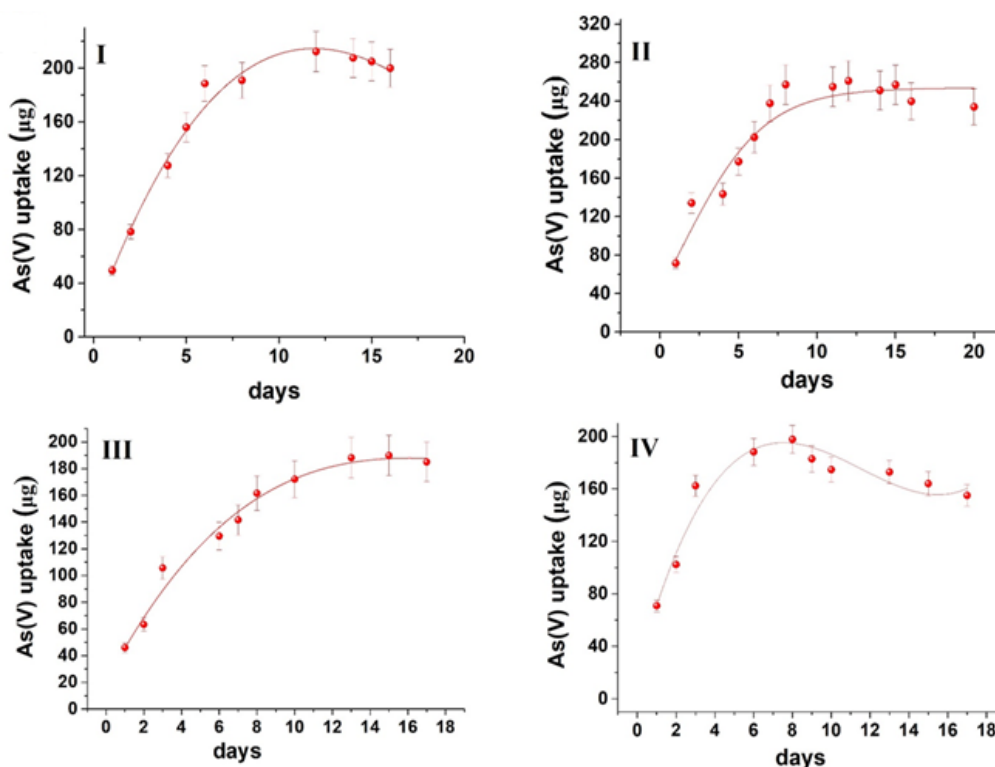
3.6 Απορρύπανση του νερού με την χρήση παθητικής δειματοληψίας

Η αποτελεσματικότητα του βαμβακερού υφάσματος με MOR-1 στην διαύγαση του νερού από είδη As (V) και Se (IV) διερευνήθηκε χρησιμοποιώντας μια πρωτότυπη συσκευή δειματοληψίας η οποία βασίστηκε σε πειράματα στατικής ανανέωσης τα οποία διεξάγονται για τη βαθμονόμηση παθητικών δειματοληπτών. Η βαθμονόμηση των παθητικών δειματοληπτών με στατική ανανέωση περιλαμβάνει την έκθεση των δειματοληπτών στο νερό, το οποίο είναι τεχνητά ρυπασμένο με μια συγκεκριμένη συγκέντρωση αναλυτή που ανανεώνεται περιοδικά (κατά προτίμηση καθημερινά). Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα (εβδομαδιαία ή μεγαλύτερα) ένας δειματολήπτης αφαιρείται από το πείραμα και εξάγεται για να προσδιοριστεί η ποσότητα των αναλυτών που συσσωρεύτηκαν στον δειματολήπτη. Κατά την διάρκεια αυτής της πειραματικής διαδικασίας, το ροφητικό υλικό εκτίθεται συνεχώς σε μια σταθερή συγκέντρωση των ρύπων-στόχων και η ρόφηση των μολυσματικών ουσιών ακολουθεί μια κινητική καμπύλη πρώτης τάξης, η οποία πραγματοποιείται μέσω 3 διαφορετικών φάσεων: μια αρχική γραμμική (ολοκληρωτική) φάση όπου υπάρχει σταθερή αύξηση της συγκέντρωσης των αναλυτών στη ροφητική φάση με ασήμαντη ή μηδαμινή απώλεια των συσσωρευμένων ενώσεων, μια καμπυλόγραμμη φάση όπου οι αναλύτες συσσωρεύονται στο προσροφητικό υλικό με χαμηλότερο ρυθμό λόγω της αύξησης της εκρόφησης και μιας τελικής φάσης ισορροπίας όπου οι αναλύτες είναι σε δυναμική ισορροπία μεταξύ του νερού και του προσροφητικού υλικού.

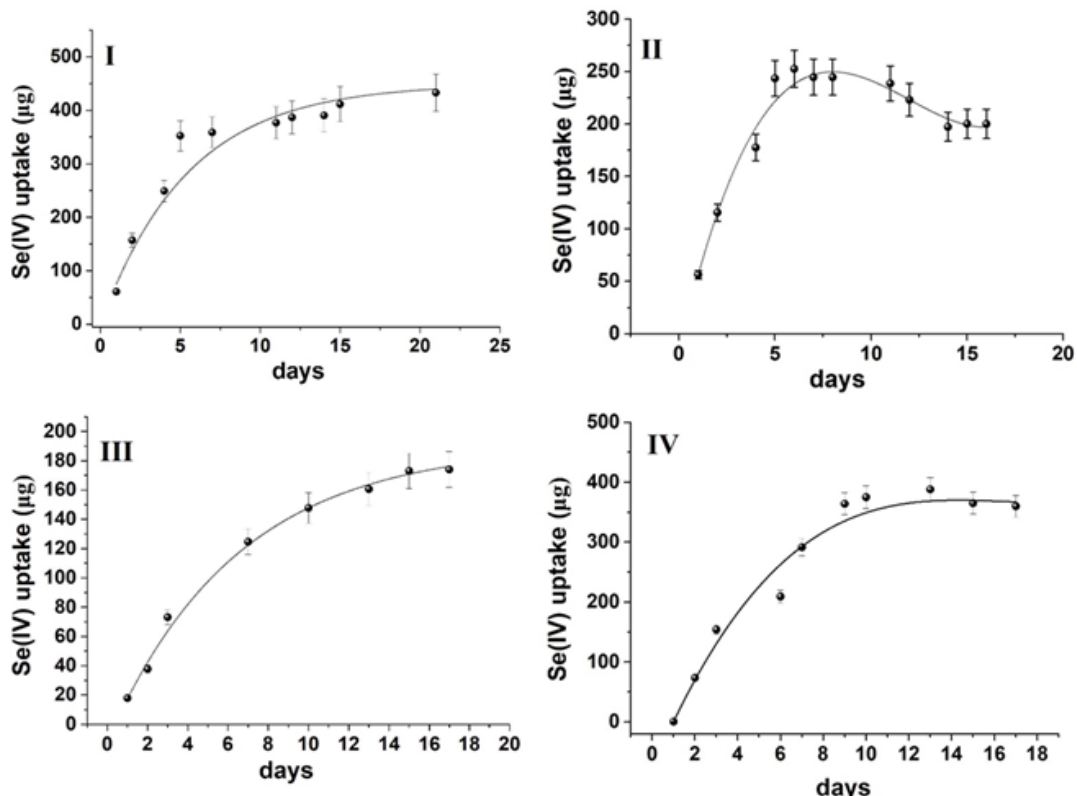
Για να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα του βαμβακερού υφάσματος-MOR-1 στην αποκατάσταση του νερού που είναι χρόνια εκτεθειμένο σε συνθήκες ρύπανσης από ιόντα As (V) και Se (IV), η πειραματική διαδικασία που εμπλέκεται σε πειράματα στατικής ανανέωσης τροποποιήθηκε εκθέτοντας το ίδιο βαμβακερό ύφασμα-MOR-1 σε σταθερή συγκέντρωση των οξυανιόντων, ενώ το διάλυμα ανανεωνόταν καθημερινά. Η ποσότητα των οξυανιόντων που προσροφήθηκε προσδιορίστηκε από τη διαφορά της συγκέντρωσης των οξυανιόντων στο υδατικό διάλυμα στην αρχή και στο τέλος του πειράματος. Αυτή η προσέγγιση έχει δύο διαφορές σε σύγκριση με εκείνη που χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση των παθητικών συσκευών δειματοληψίας: α) το ίδιο υλικό (δειματολήπτης) εκτίθεται

στο ρυπασμένο νερό καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης και β) η ποσότητα των ρύπων-στόχων που συσσωρεύονται στο ροφητή υπολογίζεται από τη διαφορά της συγκέντρωσης των ρύπων στο υδατικό διάλυμα στην αρχή ($t = 0$) και στο τέλος κάθε περιόδου ανανέωσης νερού ($t = 24$ ώρες). Αυτές οι τροποποιήσεις ήταν απαραίτητες προκειμένου να διερευνηθεί η αποτελεσματικότητα του υλικού όσον αφορά την αποκατάσταση του νερού και να υπολογιστεί η προσροφητική ικανότητα του υλικού υπό ρεαλιστικές συνθήκες.

Οι καμπύλες των κινητικών πρόσληψης που φαίνονται και στα Σχήματα 3.6.1 & 3.6.2 δείχνουν ότι όλες οι καμπύλες εμφανίζουν αρχικά μια γραμμική αύξηση της ρόφησης, που συνήθως ακολουθείται από μια καμπυλόγραμμη αύξηση, και έπειτα φτάνουν σε ισορροπία. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η ποσότητα των οξυανιόντων που συσσωρεύονται στο ροφητικό υλικό εμφανίζει μια ελάττωση μετά την 15^η ημέρα υποδηλώνοντας ότι ένα μέρος των οξυανιόντων μπορεί να απελευθερωθεί ξανά στην υδατική φάση.



ΣΧΗΜΑ 3.6.1: Κινητικές πρόσληψης οξυανιόντων As(V) πάνω σε βαμβακερό ύφασμα με MOR-1. (I) Νερό ποταμού που αναδεύοταν σε 50 ppm, (II) Νερό ποταμού που αναδεύοταν σε 150 ppm, (III) Νερό λίμνης που αναδεύοταν σε 50 ppm, (IV) Νερό λίμνης που αναδεύοταν στα 150 ppm.



ΣΧΗΜΑ 3.6.2: Κινητικές πρόσληψης οξυανιόντων Se(IV) πάνω σε βαμβακερό ύφασμα με MOR-1. (I) Νερό ποταμού που αναδεύεται σε 50 rpm, (II) Νερό ποταμού που αναδεύεται σε 150 rpm, (III) Νερό λίμνης που αναδεύεται σε 50 rpm, (IV) Νερό λίμνης που αναδεύεται στα 150 rpm.

Η μέγιστη ποσότητα οξυανιόντων που συσσωρεύτηκε στον δειγματολήπτη για πραγματικά (φυσικά) δείγματα νερού, υπολογίστηκε από τα δεδομένα των Σχημάτων 3.6.1 & 3.6.2 και κυμαινόταν από 9,0 έως 12,2 mg g⁻¹ για As (V) και 9,0-17,3 mg g⁻¹ για Se (IV) (Πίνακας 3.6.1). Οι τιμές αυτές είναι σημαντικά μικρότερες από τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ροφητή που καθορίζεται από πειράματα διαλείποντος έργου (38,9-169,5 mg g⁻¹ για As (V) και 39,3-48,4 mg g⁻¹ για Se (IV)). Η χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα του υλικού μπορεί να αποδοθεί στον ανταγωνισμό με άλλα συστατικά του νερού (π.χ. ανόργανα ανιόντα, διαλυμένες οργανικές ουσίες, χλωροφύλλη-α, κλπ) που υπάρχουν στα φυσικά ύδατα. Ως επιβεβαίωση αυτής της παρατήρησης, τα ίδια πειράματα διεξήχθησαν και στο θαλασσινό νερό όπου δεν παρατηρήθηκε ρόφηση κανενός από τα οξυανιόντα του As(V) και Se(IV) ανεξαρτήτως του ρυθμού ανάδευσης ή του χρόνου επαφής, γεγονός που υποδηλώνει ότι τα ανταγωνιστικά είδη απέτρεψαν τη ρόφηση των οξυανιόντων-στόχων και παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην αποτελεσματικότητα καθαρισμού του νερού.

Η μείωση της ροφητικής ικανότητας μπορεί να αντισταθμιστεί με κλιμάκωση του βαμβακερού υποστρώματος. Για παράδειγμα, με κλιμάκωση του βαμβακερού-MOR-1 σε 1 m², το οποίο είναι λογικό μέγεθος για ρεαλιστικές εφαρμογές, η μέγιστη χωρητικότητα ρόφησης θα μπορούσε να αυξηθεί σημαντικά (Πίνακας 3.6.1). Λαμβάνοντας υπόψη ότι η συγκέντρωση των As (V) και Se (IV) στα ρυπασμένα νερά κυμαίνεται συνήθως από 0,05-5 mg L⁻¹ και 0,14-1,4 mg L⁻¹, αντίστοιχα, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι το τροποποιημένο αυτό σύστημα παθητικής δειγματοληψίας προσφέρει επαρκώς υψηλή ικανότητα ρόφησης ανά επιφάνεια για ρεαλιστική χρήση.

Η ποσότητα των οξυανιόνων που προσροφήθηκε με την πάροδο του χρόνου στην αρχική γραμμική φάση χρησιμοποιήθηκε επίσης για τον υπολογισμό του ρυθμού δειγματοληψίας του ροφητή (R_s), που είναι ο ισοδύναμος όγκος νερού που εκχυλίζεται από τον δειγματολήπτη ανά μονάδα χρόνου. Ο ρυθμός δειγματοληψίας υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$R_s = \frac{M}{C_w \times t}$$

όπου M είναι η μάζα του αναλύτη που συσσωρεύεται στο προσροφητικό υλικό, C_w είναι η συγκέντρωση του αναλύτη στην υδατική φάση και t είναι ο χρόνος έκθεσης στη γραμμική φάση πρόσληψης.

Οι τιμές των R_s που υπολογίζονται από την καμπύλη γραμμικής προσρόφησης είναι υψηλότερες για το As (V) και μικρότερες για το Se (IV), κάτι το οποίο είναι σύμφωνο και με τον μηχανισμό ρόφησης που συζητήθηκε προηγουμένως. Αν και οι πειραματικές διαδικασίες που χρησιμοποιούνται σε αυτά τα πειράματα δεν είναι οι ίδιες με εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη βαθμονόμηση των συσκευών παθητικής δειγματοληψίας και παρόλο που δεν έχουν δημοσιευτεί προηγούμενα δεδομένα σχετικά με την παθητική δειγματοληψία των οξυανιόντων, μια σύγκριση με τους αναφερόμενους ρυθμούς δειγματοληψίας για άλλα μεταλλικά ιόντα δείχνει ότι οι ρυθμοί δειγματοληψίας είναι σημαντικά υψηλότεροι από εκείνους που έχουν αναφερθεί για τα μεταλλικά κατιόντα (Πίνακας 3.6.2).

Επιπροσθέτως, οι τιμές R_s που αναφέρονται στον Πίνακα 3.6.1 (και στον Πίνακα 3.6.2), προσδιορίστηκαν σε γνήσια (φυσικά) δείγματα νερού ενώ τα περισσότερα δεδομένα βιβλιογραφίας ελήφθησαν από απεσταγμένο νερό που δεν

περιέχει ανταγωνιστικά είδη. Αυτό είναι επωφελές για τον καθαρισμό του νερού, δεδομένου ότι ένας σχετικά μεγάλος όγκος δείγματος μπορεί να υποστεί επεξεργασία με την πάροδο του χρόνου, ειδικά με κλιμάκωση του βαμβακερού υποστρώματος (Πίνακας 3.6.1). Επιπλέον, οι τιμές Rs εμφανίζουν αυξημένη τάση ανάλογα με τον ρυθμό ανάδευσης, που συμφωνεί με προηγούμενες αναφορές και δείχνει ότι το υλικό βαμβακερού υφάσματος-MOF μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό του νερού ακόμη και σε υψηλές συνθήκες ροής (H. Li et al., 2010).

Πίνακας 3.6.1: Παράμετροι παθητικής δειγματοληψίας σε φυσικά δείγματα νερού για As (V) και Se (IV) που συσσωρεύονται στο ροφητή στο τέλος της γραμμικής φάσης πρόσληψης.

Sample	Mixing speed ¹	Mass sorbed during linear uptake (μg) ²	Mass sorbed per mass of sorbent (mg g ⁻¹)	Mass sorbed per surface area (mg m ⁻²)	Sampling rate (L d ⁻¹)	Sampling rate per surface area (L d ⁻¹ m ⁻²)	Linear uptake period (d)
As(V)							
River water	Medium	188.6	9.0	150.2	0.411	327.2	7
	High	257.1	12.2	204.7	0.497	395.7	8
Lake water	Medium	188.2	9.0	149.8	0.234	186.3	13
	High	197.8	9.4	157.5	0.448	356.7	8
Se(IV)							
River water	Medium	324.0	15.4	258.0	0.399	317.7	7
	High	252.0	12.0	200.6	0.366	291.4	6
Lake water	Medium	188.5	9.0	150.1	0.111	8.8	15
	High	364.0	17.3	289.8	0.285	22.7	9

¹ Ταχύτητα ανάδευσης (Μεσαίο: 50 rpm / 0,28 m s⁻¹, Γρήγορο: 150 rpm / 0,86 m s⁻¹)

² Μάζα που προσροφάται στο γραμμικό χρόνο πρόσληψης κάθε οξυανιόντος χρησιμοποιώντας ένα βαμβακερό ύφασμα-MOR-1 συνολικής επιφάνειας 12,56 cm².

Πίνακας 3.6.2: Σύγκριση των ρυθμών δειγματοληψίας για διάφορα μεταλλικά ιόντα που προσδιορίζονται με Chemcacter χρησιμοποιώντας δίσκους ιμινοδιοξικού πολυμερούς (3M Empore) και για οξυανιόντα As (V) και Se (VI) που προσδιορίζονται με βαμβακερά υφάσματα-MOR-1.

Metal ions	Rs (L d⁻¹)	Reference
Cd(II)	0.122	(Allan et al., 2008)
Cu(II)	0.074-0.118	(Allan et al., 2008; Knutsson et al., 2013)
Ni(II)	0.065-0.137	(Allan et al., 2008; Knutsson et al., 2013)
Pb(II)	0.017	(Allan et al., 2008)
Zn(II)	0.07-0.127	(Allan et al., 2008; Knutsson et al., 2013)
Hg(II)	0.031-0.094	(Aguilar-Martínez et al., 2011)
Rare earth elements	0.0096-0.0962	(Petersen et al., 2015)
As(V)	0.237-0.497	This work
Se(IV)	0.111-0.399	This work

3.7 Επαναχρησιμοποίηση του βαμβακερού υφάσματος με MOR-1

Η αναγέννηση του βαμβακερού υφάσματος-MOR-1 διερευνήθηκε ύστερα από την εκχύλιση των προσροφημένων οξυανιόντων με την βοήθεια διαφόρων ανόργανων οξέων (όπως HCl, HNO₃, H₂SO₄) σε συγκέντρωση που κυμάνθηκε από 0,1-8M. Ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι όταν έγινε χρήση εκλουστικών τα οποία είχαν αυξημένη οξύτητα το βαμβακερό ύφασμα υπέστη σημαντικές φθορές ενώ τα εκλουστικά μέσα με χαμηλότερη οξύτητα δεν ήταν αποτελεσματικά όσον αφορά την απομάκρυνση των ροφημένων οξυανιόντων και την αποκατάσταση της προσροφητικής ικανότητας του βαμβακερού υφάσματος-MOR-1. Βασισμένοι λοιπόν σε αυτές τις παρατηρήσεις, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι το βαμβάκι-MOR-1 δεν μπορεί να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί. Αυτό το μειονέκτημα οφείλεται

κυρίως στους ισχυρούς δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ των οξυανιόντων και το MOR-1 και στην περιορισμένη σταθερότητα του βαμβακιού σε ισχυρές όξινες συνθήκες. Παρόλο αυτά, το χαμηλό κόστος και η ευκολία της διαδικασίας κατασκευής αντισταθμίζουν αυτό το μειονέκτημα. Επιπλέον, η ισχυρή πρόσδεση του As (VI) και του Se (IV) διασφαλίζει την αμελητέα έκπλυση (leaching) από το ροφητικό υλικό, αποτρέποντας τη δευτερογενή ρύπανση κατά την διαχείριση και την απόρριψη των υφασμάτων.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, έχουμε αναπτύξει ένα νέο τροποποιημένο υλικό με σκοπό την επιτόπια, παθητική απομάκρυνση οξυανιόντων από υδατικά διαλύματα. Τα βαμβακερά υφάσματα αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ως στερεά υποστρώματα για την ακινητοποίηση ενός ροφητικού υλικού MOF και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν ως μια αυτόνομη παθητική συσκευή δειγματοληψίας για την αφαίρεση οξυανιόντων από γνήσια περιβαλλοντικά δείγματα νερού. Τα βαμβακερά υφάσματα προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα ως στερεά υποστρώματα επειδή είναι ελαφριά, εύκολα διαθέσιμα σε χαμηλό κόστος και διαθέτουν πολλές λειτουργικές ομάδες που μπορούν εύκολα να τροποποιηθούν μέσω μιας πράσινης συνθετικής οδού χωρίς την χρήση οργανικών διαλυτών.

Η ενσωμάτωση ενός πορώδους MOF ενισχύει το υλικό με υψηλότερη προσροφητική ικανότητα, προσφέρει υψηλή εκλεκτικότητα όσον αφορά του ρύπους που θέλουμε να απομακρύνουμε από διάφορα συστήματα και παρέχει υψηλούς ρυθμούς δειγματοληψίας που είναι ο όγκος του νερού που εξάγεται με την πάροδο του χρόνου. Η πρωτότυπη αυτή συσκευή παθητικής δειγματοληψίας μπορεί να προσαρμοστεί στις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής αυξάνοντας την επιφάνεια του στηρίγματος βαμβακιού και αυξάνοντας ταυτόχρονα την ικανότητα ρόφησης και το ρυθμό δειγματοληψίας.

Σύμφωνα λοιπόν με αυτά τα δεδομένα δείξαμε ότι τα οξυανιόντα του As (V) και του Se (IV) μπορούν να απομακρυνθούν αποτελεσματικά από υδατικά περιβαλλοντικά δείγματα (όπως λίμνη και νερό ποταμού) ακόμα και υπό μεταβλητές συνθήκες ροής νερού. Αν και το υλικό έπειτα από αυτή την διαδικασία δεν μπορούσε να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί, το χαμηλό κόστος του αντισταθμίζει αυτό το μειονέκτημα. Επιλέγοντας το κατάλληλο νανο-ροφητικό υλικό, η συσκευή μπορεί επίσης να επεκταθεί και σε ένα ευρύ φάσμα οργανικών και ανόργανων ρύπων.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Aguilar-Martínez, R., Gómez-Gómez, M. M., & Palacios-Corvillo, M. A. (2011). Mercury and organotin compounds monitoring in fresh and marine waters across Europe by Chemcatcher passive sampler. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 91(11), 1100–1116. <https://doi.org/10.1080/03067310903199534>

Ahmad, K., Nazir, M. A., Qureshi, A. K., Hussain, E., Najam, T., Javed, M. S., Shah, S. S. A., Tufail, M. K., Hussain, S., Khan, N. A., Shah, H. ur R., & Ashfaq, M. (2020). Engineering of Zirconium based metal-organic frameworks (Zr-MOFs) as efficient adsorbents. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 262(February), 114766. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114766>

Ahmaruzzaman, M., & Gupta, V. K. (2011). Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(24), 13589–13613. <https://doi.org/10.1021/ie201477c>

Al-Abed, S. R., Jegadeesan, G., Purandare, J., & Allen, D. (2007). Arsenic release from iron rich mineral processing waste: Influence of pH and redox potential. *Chemosphere*, 66(4), 775–782. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.045>

Allaire, M., Wu, H., & Lall, U. (2018). National trends in drinking water quality violations. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(9), 2078–2083. <https://doi.org/10.1073/pnas.1719805115>

Allan, I. J., Knutsson, J., Guigues, N., Mills, G. A., Fouillac, A.-M., & Greenwood, R. (2008). Chemcatcher® and DGT passive sampling devices for regulatory monitoring of trace metals in surface water. *Journal of Environmental Monitoring*, 10(7), 821. <https://doi.org/10.1039/b802581a>

Alvarez, D. A., Petty, J. D., Huckins, J. N., Jones-Lepp, T. L., Getting, D. T., Goddard, J. P., & Manahan, S. E. (2004). Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(7), 1640–1648. <https://doi.org/10.1897/03-603>

Audu, C. O., Nguyen, H. G. T., Chang, C. Y., Katz, M. J., Mao, L., Farha, O. K., Hupp, J. T., & Nguyen, S. T. (2016). The dual capture of AsV and AsIII by UiO-66 and analogues. *Chemical Science*, 7(10), 6492–6498. <https://doi.org/10.1039/c6sc00490c>

Ayawei N., Angaye S. S., Wankasi D. and Dikio E. D., Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered double hydroxide for the degradation of congo red in aqueous solutio, *Open Journal of Physical Chemistry* 5 (2015) 56– 70.

Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., & Lillerud, K. P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>

Chen, Y., Li, S., Pei, X., Zhou, J., Feng, X., Zhang, S., Cheng, Y., Li, H., Han, R., & Wang, B. (2016). A Solvent-Free Hot-Pressing Method for Preparing Metal-Organic-Framework Coatings. *Angewandte Chemie - International Edition*, 55(10), 3419–3423. <https://doi.org/10.1002/anie.201511063>

Cheng, H., Bian, Y., Wang, F., Jiang, X., Ji, R., Gu, C., Yang, X., & Song, Y. (2019). Green conversion of crop residues into porous carbons and their application to efficiently remove polycyclic aromatic hydrocarbons from water: Sorption kinetics, isotherms and mechanism. *Bioresource Technology*, 284(71), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.104>

Conde, J. E., & Sanz Alaejos, M. (1997). Selenium concentrations in natural and environmental waters. *Chemical Reviews*, 97(6), 1979–2003. <https://doi.org/10.1021/cr960100g>

DeSantis, D., Mason, J. A., James, B. D., Houchins, C., Long, J. R., & Veenstra, M. (2017). Techno-economic Analysis of Metal-Organic Frameworks for Hydrogen and Natural Gas Storage. *Energy and Fuels*, 31(2), 2024–2032. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02510>

Drout, R. J., Howarth, A. J., Otake, K. I., Islamoglu, T., & Farha, O. K. (2018). Efficient extraction of inorganic selenium from water by a Zr metal-organic framework: Investigation of volumetric uptake capacity and binding motifs.

CrystEngComm, 20(40), 6140–6145. <https://doi.org/10.1039/c8ce00992a>

Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341(6149). <https://doi.org/10.1126/science.1230444>

Harman, C., Allan, I. J., & Vermeirssen, E. L. M. (2012). Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler-a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(12), 2724–2738. <https://doi.org/10.1002/etc.2011>

He, Y., Tang, Y. P., Ma, D., & Chung, T. S. (2017). UiO-66 incorporated thin-film nanocomposite membranes for efficient selenium and arsenic removal. *Journal of Membrane Science*, 541(June), 262–270. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.061>

Howarth, A. J., Katz, M. J., Wang, T. C., Platero-Prats, A. E., Chapman, K. W., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2015). High Efficiency Adsorption and Removal of Selenate and Selenite from Water Using Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 137(23), 7488–7494. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03904>

Huang, Z., Zhao, M., Wang, C., Wang, S., Dai, L., & Zhang, L. (2020). Preparation of a Novel Zn(II)-Imidazole Framework as an Efficient and Regenerative Adsorbent for Pb, Hg, and As Ion Removal from Water. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(37), 41294–41302. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c10298>

Inge, A. K., Köppen, M., Su, J., Feyand, M., Xu, H., Zou, X., O’Keeffe, M., & Stock, N. (2016). Unprecedented Topological Complexity in a Metal-Organic Framework Constructed from Simple Building Units. *Journal of the American Chemical Society*, 138(6), 1970–1976. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b12484>

Ishizaki, K., Komarneni, S., & Nanko, M. (1998). Porous Materials. *Materials Technology Series*. doi:10.1007/978-1-4615-5811-8

Jadhav, S. V., Bringas, E., Yadav, G. D., Rathod, V. K., Ortiz, I., & Marathe, K. V. (2015). Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: A review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*, 162,

306–325. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.07.020>

John, Y., David, V. E., & Mmereki, D. (2018). A Comparative Study on Removal of Hazardous Anions from Water by Adsorption: A Review. *International Journal of Chemical Engineering*, 2018(Iii), 1–21. <https://doi.org/10.1155/2018/3975948>

Kareem K.A., Removal and Recovery of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution using Avena Fatua Seed Husk, *Ibn Al-Haitham Jour. for Pure & Appl. Sci.* 29 (2016) 179-193.

Kent, R., Johnson, T. D., & Rosen, M. R. (2020). Status and trends of orthophosphate concentrations in groundwater used for public supply in California. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(8). <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08504-x>

Knutsson, J., Knutsson, P., Rauch, S., Pettersson, T. J. R., & Morrison, G. M. (2013). Evaluation of a passive sampler for the speciation of metals in urban runoff water. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(12), 2233. <https://doi.org/10.1039/c3em00247k>

Kumar, P., Pournara, A., Kim, K. H., Bansal, V., Rapti, S., & Manos, M. J. (2017). Metal-organic frameworks: Challenges and opportunities for ion-exchange/sorption applications. *Progress in Materials Science*, 86, 25–74. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.01.002>

Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* (1998), 41, 207-219.

Li, H., Vermeirssen, E. L. M., Helm, P. A., & Metcalfe, C. D. (2010). Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(11), 2461–2469. <https://doi.org/10.1002/etc.305>

Li, J., Wu, Y. N., Li, Z., Zhu, M., & Li, F. (2014). Characteristics of arsenate removal from water by metal-organic frameworks (MOFs). *Water Science and Technology*, 70(8), 1391–1397. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.390>

Li, J., Ye, W., & Chen, C. (2019). Removal of toxic/radioactive metal ions by metal-organic framework-based materials. In *Interface Science and Technology* (1st ed.,

Vol. 29). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102727-1.00005-4>

Li, S., Chen, Y., Pei, X., Zhang, S., Feng, X., Zhou, J., & Wang, B. (2016). Water Purification: Adsorption over Metal-Organic Frameworks. *Chinese Journal of Chemistry*, 34(2), 175–185. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201500761>

Li, Z., Zhou, G., Dai, H., Yang, M., Fu, Y., Ying, Y., & Li, Y. (2018). Biomimetic preparation of hybrid membranes with ultra-high loading of pristine metal-organic frameworks grown on silk nanofibers for hazardous collection in water. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(8), 3402–3413. <https://doi.org/10.1039/c7ta06924c>

Ma, K., Idrees, K. B., Son, F. A., Maldonado, R., Wasson, M. C., Zhang, X., Wang, X., Shehayeb, E., Merhi, A., Kaafarani, B. R., Islamoglu, T., Xin, J. H., & Farha, O. K. (2020). Fiber Composites of Metal-Organic Frameworks. *Chemistry of Materials*, 32(17), 7120–7140. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02379>

Mansour, O., Kawas, G., Rasheed, M. A., & Sakur, A. A. (2018). Applications of metal-organic frameworks (MOFs) to separation analytical techniques. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 11(8), 3514–3522. <https://doi.org/10.5958/0974-360X.2018.00650.9>

McNeill, L. S., McLean, J. E., Parks, J. L., & Edwards, M. A. (2012). Hexavalent chromium review, part 2: Chemistry, occurrence, and treatment. *Journal - American Water Works Association*, 104(7), 395–405. <https://doi.org/10.5942/jawwa.2012.104.0092>

Męczykowska, H., Kobylis, P., Stepnowski, P., & Caban, M. (2017a). Calibration of Passive Samplers for the Monitoring of Pharmaceuticals in Water-Sampling Rate Variation. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 47(3), 204–222. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1259063>

Męczykowska, H., Kobylis, P., Stepnowski, P., & Caban, M. (2017b). Calibration of Passive Samplers for the Monitoring of Pharmaceuticals in Water-Sampling Rate Variation. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 47(3), 204–222. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1259063>

Mohammed Abdul, K. S., Jayasinghe, S. S., Chandana, E. P. S., Jayasumana, C., &

- De Silva, P. M. C. S. (2015). Arsenic and human health effects: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40(3), 828–846. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.09.016>
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.006>
- Mondloch, J. E., Bury, W., Fairen-Jimenez, D., Kwon, S., Demarco, E. J., Weston, M. H., Sarjeant, A. A., Nguyen, S. T., Stair, P. C., Snurr, R. Q., Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2013). Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 135(28), 10294–10297. <https://doi.org/10.1021/ja4050828>
- Nair, V., & Vellalath, S. (2011). Molecule matters. *Resonance*, 16(12), 1266–1272. <https://doi.org/10.1007/s12045-011-0142-9>
- Namieśnik, J., Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M., & Wasik, A. (2005). Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(2), 279–301. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2830-8>
- Nandwana, V., Ribet, S. M., Reis, R. D., Kuang, Y., More, Y., & Dravid, V. P. (2020). OHM Sponge: A Versatile, Efficient, and Ecofriendly Environmental Remediation Platform. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(23), 10945–10954. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01493>
- Nicomel, N. R., Leus, K., Folens, K., Van Der Voort, P., & Du Laing, G. (2015). Technologies for arsenic removal from water: Current status and future perspectives. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(1), 1–24. <https://doi.org/10.3390/ijerph13010062>
- Niu, T., Wang, X., Wu, C., Sun, D., Zhang, X., Chen, Z., & Fang, L. (2020). Chemical Modification of Cotton Fabrics by a Bifunctional Cationic Polymer for Salt-Free Reactive Dyeing. *ACS Omega*, 5(25), 15409–15416. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01530>
- Oliver, S. R. J. (2009). Cationic inorganic materials for anionic pollutant trapping and

catalysis. *Chemical Society Reviews*, 38(7), 1868–1881.
<https://doi.org/10.1039/b710339p>

Ouyang, H., Chen, N., Chang, G., Zhao, X., Sun, Y., Chen, S., Zhang, H., & Yang, D. (2018). Selective Capture of Toxic Selenite Anions by Bismuth-based Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie*, 130(40), 13381–13385.
<https://doi.org/10.1002/ange.201807891>

Petersen, J., Pröfrock, D., Paschke, A., Broekaert, J. A. C., & Prange, A. (2015). Laboratory calibration and field testing of the Chemcatcher-Metal for trace levels of rare earth elements in estuarine waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(20), 16051–16059. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4823-x>

Pincus, L. N., Rudel, H. E., Petrović, P. V., Gupta, S., Westerhoff, P., Muhich, C. L., & Zimmerman, J. B. (2020). Exploring the Mechanisms of Selectivity for Environmentally Significant Oxo-Anion Removal during Water Treatment: A Review of Common Competing Oxo-Anions and Tools for Quantifying Selective Adsorption. *Environmental Science and Technology*, 54(16), 9769–9790.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01666>

Pous, N., Casentini, B., Rossetti, S., Fazi, S., Puig, S., & Aulenta, F. (2015). Anaerobic arsenite oxidation with an electrode serving as the sole electron acceptor: A novel approach to the bioremediation of arsenic-polluted groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 617–622. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.014>

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1–3), 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>

Rapti, S., Pournara, A., Sarma, D., Papadas, I. T., Armatas, G. S., Hassan, Y. S., Alkordi, M. H., Kanatzidis, M. G., & Manos, M. J. (2016). Rapid, green and inexpensive synthesis of high quality UiO-66 amino-functionalized materials with exceptional capability for removal of hexavalent chromium from industrial waste. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 3(5), 635–644. <https://doi.org/10.1039/c5qi00303b>

Rapti, S., Pournara, A., Sarma, D., Papadas, I. T., Armatas, G. S., Tsipis, A. C., Lazarides, T., Kanatzidis, M. G., & Manos, M. J. (2016). Selective capture of

hexavalent chromium from an anion-exchange column of metal organic resin-alginic acid composite. *Chemical Science*, 7(3), 2427–2436. <https://doi.org/10.1039/c5sc03732h>

Reich, H. J., & Hondal, R. J. (2016). Why Nature Chose Selenium. *ACS Chemical Biology*, 11(4), 821–841. <https://doi.org/10.1021/acscchembio.6b00031>

Rowsell, J. L. C., & Yaghi, O. M. (2004). Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1–2), 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>

Santos, S., Ungureanu, G., Boaventura, R., & Botelho, C. (2015). Selenium contaminated waters: An overview of analytical methods, treatment options and recent advances in sorption methods. *Science of the Total Environment*, 521–522(1), 246–260. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.107>

Sawyer C., McCarty P. and Parkin G., *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, McGraw-Hill, Fifth Edition, New York (2003) 99-100.

Séby, F., Potin-Gautier, M., Giffaut, E., & Donard, O. F. X. (1998). Assessing the speciation and the biogeochemical processes affecting the mobility of selenium from a geological repository of radioactive wastes to the biosphere. *Analisis*, 26(5), 193–198. <https://doi.org/10.1051/analisis:1998134>

Sharma, S., Desai, A. V., Joarder, B., & Ghosh, S. K. (2020). A Water-Stable Ionic MOF for the Selective Capture of Toxic Oxoanions of SeVI and AsV and Crystallographic Insight into the Ion-Exchange Mechanism. *Angewandte Chemie - International Edition*, 59(20), 7788–7792. <https://doi.org/10.1002/anie.202000670>

Sharma, V. K., Sohn, M., & McDonald, T. J. (2018). Chapter 8 - Remediation of Selenium in Water: A Review. In *Advances in Water Purification Techniques: Meeting the Needs of Developed and Developing Countries*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814790-0.00008-9>

Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., & Prasad, S. M. (2015). Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 112, 247–270. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.10.009>

- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517–568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Staicu, L. C., van Hullebusch, E. D., & Lens, P. N. L. (2015). Production, recovery and reuse of biogenic elemental selenium. *Environmental Chemistry Letters*, 13(1), 89–96. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0492-8>
- Torres, J., Pintos, V., Domínguez, S., Kremer, C., & Kremer, E. (2010). Selenite and selenate speciation in natural waters: Interaction with divalent metal ions. *Journal of Solution Chemistry*, 39(1), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s10953-009-9491-3>
- Van De Voorde, B., Bueken, B., Denayer, J., & De Vos, D. (2014). Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 5766–5788. <https://doi.org/10.1039/c4cs00006d>
- Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., & Morrison, G. (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 24(10), 845–868. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006>
- Vu, T. A., Le, G. H., Dao, C. D., Dang, L. Q., Nguyen, K. T., Nguyen, Q. K., Dang, P. T., Tran, H. T. K., Duong, Q. T., Nguyen, T. V., & Lee, G. D. (2015). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption using novel MIL-53(Fe) as a highly efficient adsorbent. *RSC Advances*, 5(7), 5261–5268. <https://doi.org/10.1039/c4ra12326c>
- Wang, C., Luan, J., & Wu, C. (2019). Metal-organic frameworks for aquatic arsenic removal. *Water Research*, 158, 370–382. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.043>
- Wang, Chenghong, Liu, X., Chen, J. P., & Li, K. (2015). Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66. *Scientific Reports*, 5, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep16613>
- Wang, T. C., Bury, W., Gómez-Gualdrón, D. A., Vermeulen, N. A., Mondloch, J. E., Deria, P., Zhang, K., Moghadam, P. Z., Sarjeant, A. A., Snurr, R. Q., Stoddart, J. F., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2015). Ultrahigh Surface Area Zirconium MOFs and Insights into the Applicability of the BET Theory. *Journal of the American Chemical*

Society, 137(10), 3585–3591. <https://doi.org/10.1021/ja512973b>

Webber T.W. and Chakkravorti R.K., Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, *AIChE J.* 20 (1974) 228–238

Weidner, E., & Ciesielczyk, F. (2019). Removal of hazardous oxyanions from the environment using metal-oxide-based materials. *Materials*, 16(6). <https://doi.org/10.3390/ma12060927>

Wu, H., Zhou, W., & Yildirim, T. (2007). Hydrogen storage in a prototypical zeolitic imidazolate framework-8. *Journal of the American Chemical Society*, 129(17), 5314–5315. <https://doi.org/10.1021/ja0691932>

Wu, Y. N., Zhou, M., Zhang, B., Wu, B., Li, J., Qiao, J., Guan, X., & Li, F. (2014). Amino acid assisted templating synthesis of hierarchical zeolitic imidazolate framework-8 for efficient arsenate removal. *Nanoscale*, 6(2), 1105–1112. <https://doi.org/10.1039/c3nr04390h>

Xu, R., Ji, Q., Zhao, P., Jian, M., Xiang, C., Hu, C., Zhang, G., Tang, C., Liu, R., Zhang, X., & Qu, J. (2020). Hierarchically porous UiO-66 with tunable mesopores and oxygen vacancies for enhanced arsenic removal. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(16), 7870–7879. <https://doi.org/10.1039/c9ta13747e>

Zhu, B. J., Yu, X. Y., Jia, Y., Peng, F. M., Sun, B., Zhang, M. Y., Luo, T., Liu, J. H., & Huang, X. J. (2012). Iron and 1,3,5-benzenetricarboxylic metal-organic coordination polymers prepared by solvothermal method and their application in efficient as(V) removal from aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(15), 8601–8607. <https://doi.org/10.1021/jp212514a>

Ανδρίτσος Ν., Προσρόφηση (adsorption), Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, MM900 Τεχνολογία Βιομηχανικής Αντιρρύπανσης.

Βλεσσίδης Α.Γ., Αναλυτικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού στερεών και εφαρμογές, Πανεπιστημιακές παραδόσεις, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, Ιωάννινα (2015) 131-185.

Γεντεκάκης Ι., Φυσικές Διεργασίες: Ανάλυση και Σχεδιασμός, Εκδόσεις Κλειδαριθμός, Χανιά, 2010.

Διαμαντόπουλος Ε., Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2007.

Σδούκος Α. Θ. και Πομόνης Φ.Ι., ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2010, σελ.159.