

**ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΜΕ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Υποβληθείσα στο
Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων
του
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Υπό

ΣΤΑΘΗ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ

Για την απόκτηση του Τίτλου της
Διδάκτορος του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών
Πόρων
του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΑΓΡΙΝΙΟ 2009

**ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΜΕ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ**

Υπό

ΣΤΑΘΗ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ

Εργαστήριο Φυσικοχημείας
Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων
του
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δεληγιαννάκης Ιωάννης (Αν. Καθηγητής, Επιβλέπων Καθηγητής)
Μιχαλακάκου Παναγιώτα (Καθηγήτρια, μέλος συμβουλευτικής επιτροπής)
Καρακασίδης Μηχαήλ (Αν. Καθηγητής, μέλος συμβουλευτικής επιτροπής)
Λουλούδη Μαρία (Αν. Καθηγήτρια, μέλος εξεταστικής επιτροπής)
Παπαδάκη Μαρία (Αν. Καθηγήτρια, μέλος εξεταστικής επιτροπής)
Γουρνής Δημήτριος (Αν. Καθηγητής, μέλος εξεταστικής επιτροπής)
Κωνσταντίνου Ιωάννης (Επ. Καθηγητής, μέλος εξεταστικής επιτροπής)



ε) Επιβάλλεται ωστόσο για την πληρέστερη εμφάνιση της διδακτορικής διατριβής πριν από τη δημοσίευσή της στην τελική της μορφή να ληφθούν οπωσδήποτε υπόψη και να ενσωματωθούν στην τελική της μορφή οι παρατηρήσεις και υποδείξεις των μελών της εξεταστικής επιτροπής.

Με βάση τα ανωτέρω η επιτροπή ενέκρινε ομόφωνα τη διδακτορική διατριβή της κας Παναγιώτας Στάθη και αποφάσισε ομόφωνα να προτείνει την απονομή του τίτλου του διδάκτορα με βαθμό «άριστα».

Η εξεταστική επιτροπή:

Δεληγιαννάκης Ιωάννης

Μιχαλακάκου Παναγιώτα

Καρακασίδης Μιχαήλ

Παπαδάκη Μαρία

Λουλούδη Μαρία

Κωνσταντίνου Ιωάννης

Γουρνής Δημήτριος

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Φτάνοντας στο τέλος της διδακτορικής διατριβής μου θα ήθελα πρώτα απ' όλα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα μου Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων κ. Δεληγιαννάκη Ιωάννη για την εμπιστοσύνη, την υπομονή, την ουσιώδη επιστημονική καθοδήγησή του, το άψογο κλίμα συνεργασίας και την άμεση ανταπόκρισή του όποτε χρειάστηκα την άποψη του. Τα παραπάνω καθώς και πολλά άλλα συνετέλεσαν ώστε η γεμάτη γνώσεις και εμπειρίες πορεία ετών να αποκτήσει μια πολύ ευχάριστη χροιά.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, την Καθηγήτρια του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων κα. Μιχαλακάκου Παναγιώτα και τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών κ. Καρακασίδη Μιχάλη για τις σημαντικές συμβουλές και καθοδήγηση κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής.

Τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Χημείας κα. Λουλούδη Μαρία, την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων κα. Παπαδάκη Μαρία, τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών κ. Γουρνή Δημήτρη, και τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων κ. Κωνσταντίνου Ιωάννη. Τους ευχαριστώ όλους για την άψογη συνεργασία τους κατά την εκπόνηση της παρούσας διατριβής

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Λουλούδη για την καθοδήγηση και βοήθεια της κατά την παρασκευή και το χαρακτηρισμό των υλικών. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κ. Γουρνή για την προμήθεια κάποιων από τα υλικά που μελετήθηκαν και τις συμβουλές του επί πειραματικών θεμάτων, ιδιαίτερα στο πεδίο των φυλλόμορφων αργίλων. Τον κ. Κωνσταντίνου για τις συμβουλές στα θέματα χημείας των φυτοφαρμάκων και την κ. Παπαδάκη για την άψογη συνεργασία στους χώρους του εργαστηρίου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους Διδάκτορες Δήμο Κώστα, Χριστοφορίδη Κώστα, Γρηγοροπούλου Γεωργία, Γιαννακόπουλο Βαγγέλη, τους Υποψήφιους Διδάκτορες Δρόσο Μάριο, Παπαδά Ιωάννη, Ενωτιάδη Απόστολο, Θωμάτου Αννα-

Ακριβή και Χαμαλάκη Αθηνά για την άψογη συνεργασία και συμπαράσταση. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους υπόλοιπους συνεργάτες και συναδέλφους του εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους γονείς μου Ηλία και Θάλεια Στάθη, τα αδέρφια μου Λευτέρη και Βαγγέλη, και τη νύφη μου Χαρά, για την συμπαράσταση και στήριξη τους όλα τα χρόνια των σπουδών μου. Τους λοιπούς συγγενείς μου, τους φίλους και γνωστούς μου αλλά και όλους τους προαναφερθέντες για την αμέριστη συμπαράστασή τους.

Σας Ευχαριστώ

Συντομογραφίες

AA: 3)5-(αμινο)βαλερικό οξύ

AAS: Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης

APTES: 3-αμινοπροπυλ-τριοξοσιλάνιο

ASV: Anodic Stripping Voltammetry

AT : 2) 2-(διμεθυλοαμινο)αιθανοθειόλη

ΓΟ (GA): Γαλλικό οξύ (Gallic acid)

CCM: Μοντέλο σταθερής χωρητικότητας (Constant Capacitance Model)

CEC: Κατιοντοανταλλακτική (Cation Exchange Capacity Ικανότητα)

DDL: Μοντέλο Διάχυτης Διπλής Στοιβάδας (Double Layer Model)

DMF: διμεθυλ-φορμαμίδιο

DTC: εξαμεθυλενοδιαμι-διθειοκαρβαμίδιο

DA: εξαμεθυλενοδιαμίνη

EDC : *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N*'-ethylcarbodiimide hydrochloride

EDL : Μοντέλο Διπλής Ηλεκτρικής Στοιβάδας

EPR: Ηλεκτρονικός Παραμαγνητικός Συντονισμός (Electron Paramagnetic Resonance)

HA: Χουμικό οξύ

FA: Φουλβικό οξύ

IMDA: ιμινοδιασετικό οξύ

MT: τιτλοδότηση μάζας

pH_{pzc} : pH σημείου μηδενικού φορτίου

ppHA: purified peat humic acid

SCM: Μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης (Surface Complexation Models)

TLM: Μοντέλο Τριών Στρωμάτων (Triple Layer Model)

XRD: Περίθλαση Ακτίνων Χ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

	1
	1
1.1 Χαρακτηριστικά Περιβαλλοντικών Ρύπων.....	
1.2 Τα Βαρέα Μέταλλα.....	2
1.2.1 Κατανομή των ιόντων των μετάλλων σε υδατικά διαλύματα (Speciation)....	3
1.3 Οργανικές ενώσεις (φυτοφάρμακα).....	9
1.4 Τα Οξειδία των Μετάλλων.....	11
1.5 Φυλλόμορφοι Αργίλοι	13
1.7 Κατάταξη των Φυλλόμορφων Αργίλων.....	14
1.8 Χαρακτηριστικά-Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Αργίλων	18
1.8.1 Ισόμορφη Αντικατάσταση – Κατιοντοανταλλακτική Ικανότητα των Αργίλων (Cation Exchange Capacity).....	18
1.8.2 Ικανότητα διόγκωσης των αργίλων.....	19
1.8.3 Όξιμες Θέσεις στην Επιφάνεια των Αργίλων	20
1.9 Υβριδικά υλικά με βάση οξειδία μετάλλων και αργίλους: χρήση τους ως ροφητές.....	21
1.10 Η Οργανική Ύλη του Εδάφους	23
1.10.1 Περί της Δομής του Χουμικού Οξέος	24
1.10.2 Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά-Δημιουργία Φορτίου στα Χουμικά οξέα...	25
1.10.3 Ελεύθερες Ρίζες στα Χουμικά Οξέα	25
1.10.4 Το ερώτημα της Σταθερότητας των Ελευθέρων Ριζών του Χουμικού Οξέος.....	27

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Θεωρία

2.1 Προσρόφηση.....	28
2.1.2 Επιφανειακά Σύμπλοκα.....	29
2.2 Δημιουργία Φορτίου σε Επιφάνειες Οξειδίων	30
2.3 Σημείο Μηδενικού Φορτίου (Point of Zero Charge, pH_{pzc}).....	32
2.4 Η Επίδραση Ιοντικής Ισχύος στις Αλληλεπιδράσεις Ιόντων Επιφάνειας	34
2.5 Υπολογισμός Φορτίου Επιφάνειας.....	36
2.5.1 Επίδραση επιφανειακού φορτίου στην αλληλεπίδραση επιφάνεια -ιόντων ..	37
2.6 Το μοντέλο Nernst	40
2.7 Το μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας (Constant Capacitance Model, CCM)	41
2.8 Μοντέλο Διπλής Ηλεκτρικής Στοιβάδας (EDL).....	44
2.8.1 Μοντέλο Διάχυτης Διπλής Στοιβάδας (Double Layer Model (DDL).....	45
2.8.2 Μοντέλο Τριών Στρωμάτων (Triple Layer Model , TLM).....	46
2.8.3 Η στοιβάδα διάχυτου φορτίου - Θεωρία Gouy-Chapman	47
2.9 Εφαρμογές των Μοντέλων Επιφανειακής Δέσμευσης (Surface Complexation Models, SCM).....	52
2.10 Ισόθερμες Προσρόφησης	53
2.11 Δημιουργία Φορτίου στους Αργίλους.....	56
2.12 Θεωρητικός Υπολογισμός του Μόνιμου Αρνητικού Φορτίου των Αργίλων...	57
2.13 Θεωρητική Προσέγγιση Αλληλεπίδρασης Μετάλλων- Χουμικών Οξέων....	60
2.14 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού.....	62

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Αλληλεπιδράσεις Ρύπων Συστατικών του Εδάφους.

3.1 Αλληλεπίδραση Οξειδίων –Μετάλλων.....	67
3.2 Αλληλεπίδραση Μετάλλων με Φυλλόμορφους Αργίλους.....	70
3.3 Αλληλεπίδραση Χουμικών Οξέων –Μετάλλων	74
3.4 Αλληλεπιδράσεις Φυτοφαρμάκων με Συστατικά του Εδάφους	76

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Σκοπός της Διατριβής

79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Μέθοδοι και Υλικά

81

5.1 Επεξεργασία Υλικών	81
5.1.1 Καθαρισμός Αργίλων	81
5.1.2 Καθαρισμός και Διάλυση Χουμικών Οξέων.....	82
5.2 Παρασκευή Τροποποιημένων Αργίλων.	82
5.3 Ακίνητοποίηση Οργανικών Μορίων σε Επιφάνεια Οξειδίου του Πυριτίου.....	82
5.3.1 Παρασκευή Αμινοπροπυλ-σύλικας ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$).....	82
5.3.2 Ακίνητοποίηση Χουμικών Οξέων σε Επιφάνεια Οξειδίου του Πυριτίου.....	83
5.3.3 Ακίνητοποίηση Γαλλικού Οξέος σε Επιφάνεια Οξειδίου του Πυριτίου.....	84
5.3.3 Ακίνητοποίηση Καρβοξυλικών Μορίων σε Επιφάνεια Οξειδίου του Πυριτίου.	85
5.4 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Υλικών	85
5.4.1 Υπολογισμός Φορτίου στα Υλικά	85
5.4.2 Μέτρηση Κατιοντιοανταλλακτικής Ικανότητας των Αργίλων	87
5.4.3 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD).....	87
5.4.4 Θερμικές Αναλύσεις.....	87
5.4.5 Στοιχειακές Αναλύσεις	87
5.5 Φασματοσκοπικές Τεχνικές.....	88
5.5.1 Φασματοσκοπία Ορατού	88
5.5.2 Φασματοσκοπία EPR.....	89
5.6 Αναλυτικές Τεχνικές.....	89
5.6.1 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC).....	89
5.6.2 Βολταμετρία	90
5.6.3 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS).....	92
5.6.4 Πεχαμετρικές Μετρήσεις –Μετρήσεις Δυναμικού.....	93
5.6.5 Σύστημα Παραγωγής Υπερκαθαρού Νερού (ultra pure water).....	93
5.7 Πρότυπα Διαλύματα.....	93
5.7.1 Πρότυπα Διαλύματα Μετάλλων.....	93
5.7.2 Πρότυπα Διαλύματα Φυτοφαρμάκων.....	93
5.7.3 Ρυθμιστικά Διαλύματα (buffers).	94
5.8 Πειραματική Διαδικασία	94
5.8.1 Προσρόφηση Μετάλλων σε Επιφάνειες.....	94
5.8.2 Προσρόφηση Φυτοφαρμάκων σε Επιφάνειες.	95
5.9 Θεωρητική Ανάλυση των Αποτελεσμάτων.....	95
5.9.1 Παραδείγματα –Ορολογία FITEQL.....	96

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Μελέτη Αλληλεπίδρασης Φυλλόμορφων Αργίλων και Τροποποιημένων Φυλλόμορφων Αργίλων με Βαρέα Μέταλλα.

6.1 Εισαγωγή.....	99
6.2 Δομικός Χαρακτηρισμός Φυλλόμορφων Αργίλων.....	99
6.2.1 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).....	100
6.2.2 Φασματοσκοπία FTIR.....	102
6.3 Μελέτη του Φορτίου του Μοντοριλλονίτη SWy-2.....	104
6.4 Δέσμευση Μετάλλων	107
6.5 Ανακεφαλαίωση- Μηχανισμός Δέσμευσης Μετάλλων στους Αργίλους.....	114
6.6 Συμπεράσματα-Συζήτηση.....	115

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Επίδραση Δομικού -Zn στις Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Αργίλων.

7.1 Εισαγωγή.....	116
7.2 Αποτελέσματα	117
7.2.1 Δομικός Χαρακτηρισμός Φυλλόμορφων Αργίλων.....	117
7.2.2 Μετρήσεις Φορτίου των Αργίλων	123
7.3 Προσρόφηση Cd^{2+}	126
7.4 Συμπεράσματα –Συζήτηση.....	130
7.5 Ανακεφαλαίωση.....	132

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Μελέτη Αλληλεπίδρασης Χουμικών Οξέων με Μέταλλα.

8.1 Εισαγωγή.....	134
8.2 Χαρακτηρισμός των Υλικών.....	135
8.2.1 θερμικές και στοιχειακές αναλύσεις	135
8.2.3 Ποτενσιομετρικές Τίτλοδοτήσεις	136
8.3 Αλληλεπίδραση Μετάλλων-Χουμικών Οξέων και Υλικών Μοντέλων του Χουμικού Οξέος.....	141
8.4 Ανακεφαλαίωση.....	150

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Μελέτη Αλληλεπίδρασης Φυτοφαρμάκων με Επιφάνειες, Ο Ρόλος των Ανθρακικών Ιόντων.

9.1 Εισαγωγή.....	152
9.2 Αποτελέσματα.....	155
9.2.1 Προσρόφηση Φυτοφαρμάκου Thiram σε Επιφάνειες.....	155
9.2.2 Επίδραση των ανθρακικών στο Φάσμα Ορατού-Υπεριώδους του Φυτοφαρμάκου Thiram.....	162
9.3 Κβαντομηχανικοί Υπολογισμοί	162
9.3.1 Θεωρητικός Υπολογισμός του Φάσματος Ορατού-υπεριώδους του Thiram..	163
9.3.2 Θεωρητικός Υπολογισμός της Ενέργειας Σχηματισμού του Συμπλόκου Thiram- HCO_3^-	163

9.3.3 Υπολογισμός της Δομής του Συμπλόκου [Thiram-HCO ₃] ⁻	165
9.3.4 Κατανομές Φορτίου Thiram και [Thiram-HCO ₃] ⁻	167
9.5 Μελέτη της Προσρόφησης Άλλων Μη-φορτισμένων Θειούχων Φυτοφαρμάκων.....	169
9.6 Γενικευμένος Μηχανισμός Αλληλεπίδρασης Μη-φορτισμένων Θειούχων Φυτοφαρμάκων -HCO ₃ ⁻	179

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

Μελέτη Αλληλεπίδρασης Φυτοφαρμάκων με Χουμικά Οξέα, Ο Ρόλος των Ανθρακικών Ιόντων.

10.1 Εισαγωγή	
10.2 Αποτελέσματα	180
10.2.1 Προσρόφηση Thiram σε Διαλυτά Χουμικά Οξέα.....	184
10.2.1 Προσρόφηση Thiram σε Ακίνητοποιημένα Χουμικά οξέα και SiO ₂ -COOH.....	187
10.2.2 Αλληλεπίδραση Thiram/ SiO ₂ -COOH, SiO ₂ -(COOH) ₂	
10.2.3 Ανακεφαλαίωση.....	187
10.3 Μελέτη της Προσρόφησης Άλλων Μη-φορτισμένων Θειούχων Φυτοφαρμάκων.....	188
10.4 Γενικευμένος Μηχανισμός Αλληλεπίδρασης Μη-φορτισμένων Θειούχων Φυτοφαρμάκων με Χουμικά Οξέα.	193

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

Σταθεροποίηση Φαινολικής Ρίζας Μέσω Ακίνητοποίησης σε Επιφάνεια SiO₂.

11.1 Εισαγωγή.....	
11.2 Μελέτη Σχηματισμό Ριζών Γαλλικού Οξέος σε Διάλυμα.....	195
11.3 Αποτελέσματα.....	195
11.3.1 Χαρακτηρισμός Υλικών.....	196
11.4 Φασματοσκοπία EPR.....	200
11.5 Μελέτη της Σταθερότητας των Ριζών.....	203
11.6 Συμπεράσματα -Συζήτηση.....	205
11.7 Σύγκριση των Ακίνητοποιημένων Φαινολικών Ριζών με τις Ρίζες του Χουμικού Οξέος.....	207

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

Γενικά Συμπεράσματα-Μελλοντικές Προοπτικές	210
--	-----

<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</u>	212
-------------------------	-----

<u>ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ</u>	218
----------------------------	-----

<u>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</u>	226
------------------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Η θεαματική πρόοδος στην τεχνολογία και οι βελτιώσεις στην ποιότητα της καθημερινής ζωής, ειδικά στα βιομηχανοποιημένα μέρη του κόσμου, δυστυχώς έχουν σαν αποτέλεσμα την καθημερινή ρύπανση του περιβάλλοντος. Στην ατμόσφαιρα, τους υδατικούς πόρους και το έδαφος απελευθερώνονται καθημερινά ανθρωπογενείς ρύποι σε μη-παρατηρήσιμα επίπεδα. Οι άμεσοι κίνδυνοι για την υγεία που συνδέονται με την μαζική χρήση πολλών χημικών ουσιών είναι εύκολα αντιληπτοί, αλλά δεν μπορεί να ειπωθεί το ίδιο για τις μακροπρόθεσμες συνέπειες από την χρόνια έκθεση στους ρύπους.

Ευτυχώς, η περιβαλλοντική συνειδητοποίηση επίσης έχει αυξηθεί, ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια. Διάφορα έθνη σε όλο τον κόσμο παίρνουν το προβάδισμα στην εφαρμογή των νέων νόμων που ρυθμίζουν, σε πολλές περιπτώσεις ακόμη και απαγορεύουν, τη χρήση και την διάθεση των επικίνδυνων χημικών ουσιών. Ταυτοχρόνως, οι άνθρωποι και οι αρμόδιοι φορείς γίνονται όλο και περισσότερο ενήμεροι ότι οι ενέργειές τους μπορεί να έχουν όχι μόνο τοπικές αλλά και παγκόσμιες περιβαλλοντικές συνέπειες.

Στο πλαίσιο της αντιμετώπισης των προβλημάτων ρύπανσης του περιβάλλοντος, η μελέτη της αλληλεπίδρασης των περιβαλλοντικών ρύπων με συστατικά του εδάφους και η ανάπτυξη νέων προσροφητικών υλικών έρχεται να συνεισφέρει θετικά σε ζητήματα όπως η εκλεκτική κατακράτηση ρύπων, η αποτελεσματικότερη αποικοδόμηση τους, η απλοποίηση ήδη υπάρχουσών τεχνολογιών και αποτελεσματικότερη ανίχνευσή τους σε πιο χαμηλές συγκεντρώσεις.

1.1 Χαρακτηριστικά Περιβαλλοντικών Ρύπων

Ρύπος είναι μια ουσία παρούσα σε μεγαλύτερη από τη φυσιολογική συγκέντρωση ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας, και αυτή έχει μια σαφώς αρνητική/καταστρεπτική επίδραση επάνω στο περιβάλλον ως σύνολο ή σε κάποια σημαντική συνιστώσα του¹. Σε ένα πρώτο επίπεδο οι αβιοτικοί ρύποι τους οποίους πραγματεύεται η παρούσα Διδακτορική Διατριβή μπορούν να ταξινομηθούν σε **Ανόργανους** (βαρέα μέταλλα) και **Οργανικούς** (Φυτοφάρμακα)².

Στις επόμενες παραγράφους θα αναφερθούν αναλυτικότερα τα χαρακτηριστικά και η φυσικοχημεία των ρύπων οι οποίοι αποτέλεσαν αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής.

1.2 Τα Βαρέα Μέταλλα

Ο όρος βαρέα αποδίδεται σε εκείνα τα μέταλλα με ειδικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του σιδήρου, έχουν σχετικά υψηλή πυκνότητα και είναι τοξικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις.³ Η σειρά τοξικότητας των βαρέων μετάλλων είναι:



Η πρόσληψη μετάλλων από τον άνθρωπο μπορεί να προέλθει πρώτιστα από τη διατροφή, το πόσιμο νερό, το δέρμα και την εισπνοή. Έχει παρατηρηθεί υψηλός συσχετισμός μεταξύ των επιπέδων μόλυβδου στο αίμα και των οικιακών μολυβδοφόρων σκονών. Η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας συστήνει ως μέγιστη συγκέντρωση αυτού του μετάλλου στο πόσιμο νερό τα 0.05 μg/l (0.05ppb)⁴. Τα ιόντα σιδήρου και μαγγανίου μπορούν επίσης να προωθήσουν την ανάπτυξη μικροβίων.

Η τοξικότητα των μετάλλων στα υδάτινα περιβάλλοντα εξαρτάται από τη φυσικοχημική μορφή τους (**speciation**). Παραδείγματος χάριν, τα ελεύθερα ιόντα χαλκού είναι πολύ τοξικά ενώ ο χαλκός που δεσμεύεται στη φυσική οργανική ουσία του εδάφους είναι λιγότερο επιβλαβής. Η τοξικότητα του χρωμίου είναι πολύ μεγαλύτερη στη εξασθενή (Cr^{6+}) από ότι στην τρισθενή του μορφή (Cr^{3+})⁵.

Μερικά μεταλλικά ιόντα διαδραματίζουν και τους δύο ρόλους, δηλαδή σε μικρές συγκεντρώσεις είναι ουσιαστικά στοιχεία απαραίτητα για τις διαδικασίες της ζωής, αλλά σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ή σε άλλους οργανισμούς είναι τοξικά. Παραδείγματος χάριν, ο ψευδάργυρος απαιτείται στους ανθρώπους για την πρωτεϊνική σύνθεση και η ανεπάρκειά του μπορεί να προκαλέσει αναιμία. Ο χαλκός είναι γνωστό ότι είναι ένα ιχνοστοιχείο θεμελιώδες για τη δραστηριότητα διάφορων ενζύμων και διαδραματίζει βασικό ρόλο στο μεταβολισμό της κατεχολαμίνης του ανθρώπινου εγκεφάλου. Εντούτοις, σε συγκεντρώσεις 10^{-6} - 10^{-8} M, προκαλεί υψηλά ποσοστά θνησιμότητας στους υδρόβιους οργανισμούς.

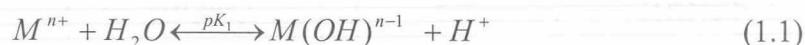
1.2.1 Κατανομή των ιόντων των μετάλλων σε υδατικά διαλύματα (Speciation)

Από τη στιγμή που τα βαρέα μέταλλα βρεθούν σε υδατικά διαλύματα μια σειρά μηχανισμοί⁶ όπως υδρόλυση, καταβύθιση (precipitation), προσρόφηση (adsorption), συμπλοκοποίηση και οξειδοαναγωγή επηρεάζουν την μετέπειτα τύχη τους που εξαρτάται από την συγκέντρωσή τους, την χημική τους μορφή και τις συνθήκες του διαλύματος. Οι μηχανισμοί αυτοί καθορίζουν την τύχη και τη διασπορά τους στο περιβάλλον.

Πίνακας 1.1 Μορφές μετάλλων στο περιβάλλον

Μορφή	Παραδείγματα
Απλά ιόντα	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
Σύνθετα ιόντα	CdCl^+
Διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις	$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{6+}$
Λιποδιαλυτές ενώσεις	CH_3HgCl
Οργανομεταλλικές	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$
Προσροφημένα είδη	Cu^{2+} / χουμικό οξύ/ FeO_3
Σωματίδια, πηλοί	Μέταλλα που προσροφώνται επάνω ή που παρεμβάλλονται μέσα σε πηλούς

α) *Υδρόλυση των μετάλλων*⁷: όταν τα μέταλλα βρεθούν σε υδατικό περιβάλλον ενυδατώνονται με αποτέλεσμα το σχηματισμό υδροξειδίων των μετάλλων σύμφωνα με την αντίδραση (1.1).

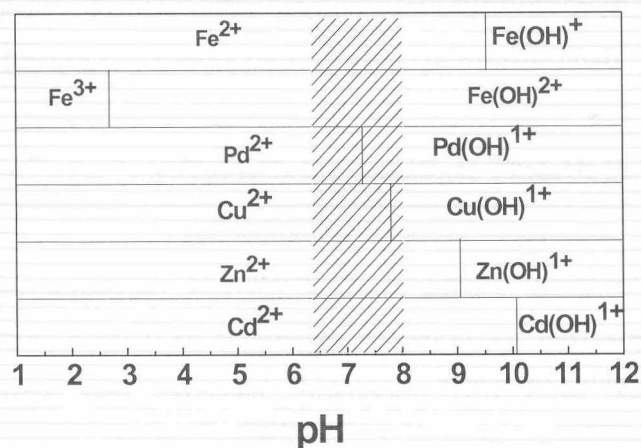


Όπως φαίνεται από την αντίδραση 1.1 η υδρόλυση ευνοείται σε αλκαλικά pH. Εξαρτάται δε και από την συγκέντρωση του ιόντος και την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Όταν η συγκέντρωση του μεταλλικού ιόντος είναι μεγάλη, είναι δυνατόν να σχηματιστεί υπέρκορο διάλυμα και να παρατηρηθεί καταβύθιση (precipitation) οξειδίων ή υδροξειδίων των μετάλλων.

Η σταθερά K της αντίδρασης (1.1) δίνεται από τη σχέση

$$K = \frac{\{M\text{OH}^{n-1}\} \{H^+\}}{\{M^{n+}\}} \quad (1.2)$$

Όπου σε αγκύλες είναι οι ενεργότητες των αντίστοιχων ιόντων στο διάλυμα. Τα χαρακτηριστικά pK της πρώτης υδρόλυσης όπως αναφέρονται από τους Baes και Mesmer⁷ των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία φαίνονται στο σχήμα 1.1.

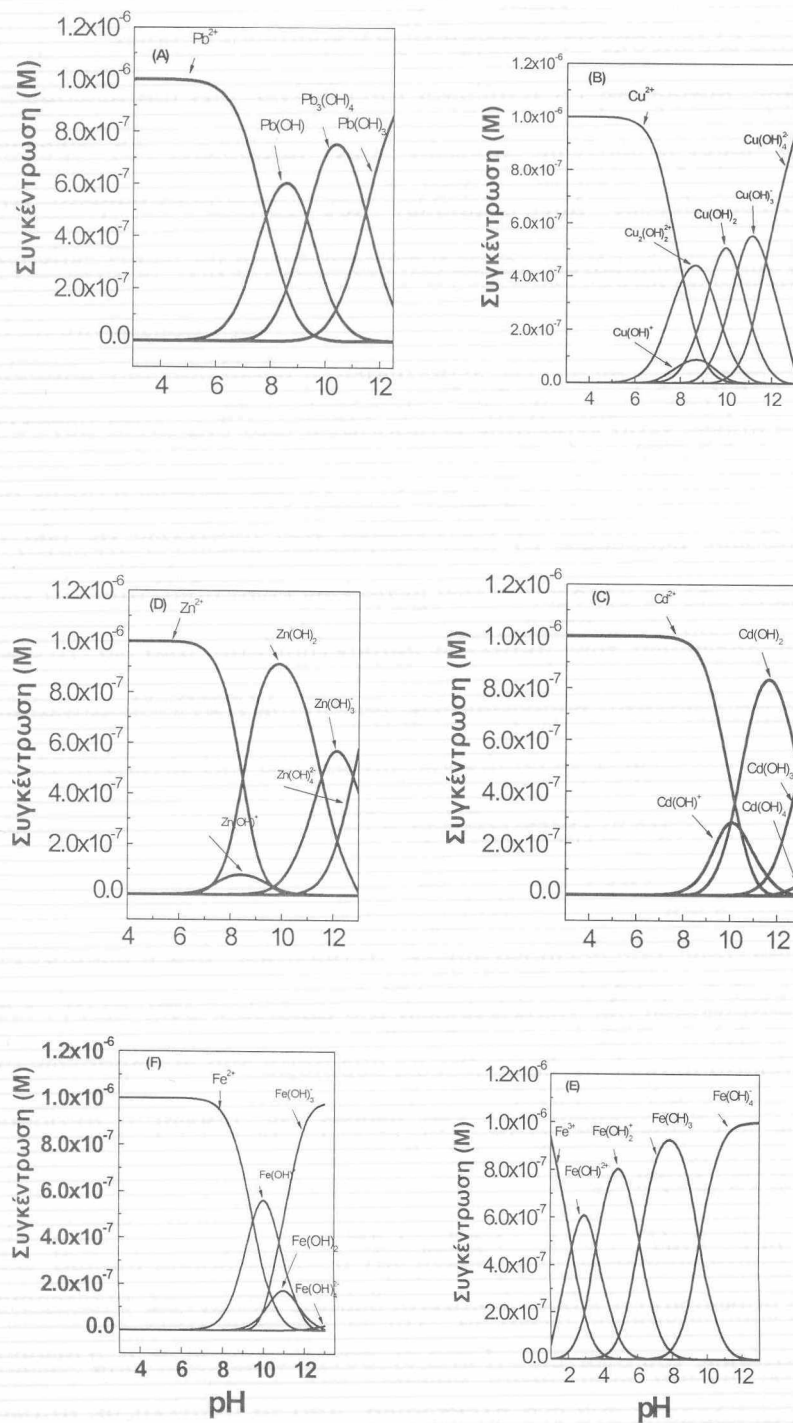


Σχήμα 1.2 Σταθερές πρώτης υδρόλυσης των μετάλλων. Η σκιασμένη περιοχή αναφέρεται στο pH των φυσιολογικών νερών.

Πίνακας 1.1 Σταθερές Υδρόλυσης Μετάλλων⁷.

Μέταλλο	logK	Μέταλλο	logK
Fe^{2+}		Cu^{2+}	
Fe(OH)^+	-9.5	Cu(OH)^+	-6.9
$\text{Fe(OH)}_2 =$	-20.6	Cu(OH)_2	-17.3
Fe(OH)_3	-31	Cu(OH)_3^-	<-27.8
Fe^{3+}		Zn^{2+}	
Fe(OH)^{2+}	-2.19	Zn(OH)^+	-8.69
Fe(OH)_2^+	-5.67	Zn(OH)_2	-16.9
Fe(OH)_3	<-12	Zn(OH)_3	-28.4
Pb^{2+}		Cd^{2+}	
Pb(OH)^+	-7.71	Cd(OH)^+	-10.08
Pb(OH)_2	-17.12	Cd(OH)_2	-20.35
Pb(OH)_3	-28.06	Cd(OH)_3	-33.3

Με βάση της σταθερές του πίνακα 1.2 στο σχήμα 1.2 παρουσιάζονται θεωρητικοί υπολογισμοί των συγκεντρώσεων των διαφόρων υδροξειδίων των μετάλλων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.



Σχήμα 1.2 Κατανομή των μορφών των ιόντων μετάλλων συναρτήσει του pH του διαλύματος όπως υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις σταθερές υδρόλυσης που αναφέρονται από τους Baes και Mesmer⁷

Από το σχήμα 1.2 φαίνεται ότι ο σίδηρος στην τρισθενή του μορφή υδρολύεται σε πολύ χαμηλά pH ($pK=2.7$) ενώ στην ανηγμένη του μορφή (Fe^{2+}) η υδρόλυση πραγματοποιείται σε $pH=6$. Αντίστοιχα βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος υδρολύεται εντονότερα ενώ το Cd^{2+} ασθενέστερα. Στην περιοχή pH των φυσιολογικών νερών αναμένεται τα φαινόμενα υδρόλυσης να διαδραματίζουν πρωτεύοντα ρόλο.

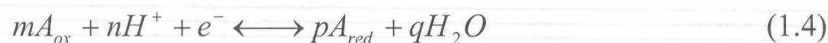
Όπως προκύπτει από την αντίδραση 1.1 η αύξηση του pH έχει σαν αποτέλεσμα την επικράτηση των υδροξυλιωμένων μορφών των μετάλλων. Οι γραφικές παραστάσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία και των υδρολυμένων μορφών τους σε σχέση με το pH φαίνονται στο Σχήμα 1.3.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 1.3 σε πολλές περιπτώσεις η υδρόλυση των μετάλλων μπορεί να οδηγήσει σε μορφές που περιέχουν περισσότερα από ένα ιόντα μετάλλων (polynuclear species).

Η υδρόλυση των μετάλλων επηρεάζει τη διαλυτότητα των μετάλλων σε υδατικά διαλύματα, καθώς κάποια από τα υδροξείδια των μετάλλων είναι αδιάλυτα στο νερό. Η διαλυτότητα των υδροξειδίων των μετάλλων χαρακτηρίζεται από το γινόμενο διαλυτότητας K_{sp} , που για αδιάλυτο υδροξείδιο της μορφής $M(OH)_n$ δίνεται από τη σχέση

$$K_{sp} = (M^{n+})(OH^-)^n \quad (1.3)$$

β) *Οξειδοαναγωγή Μετάλλων*: Στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τη μία χημική μορφή του μετάλλου στην άλλη⁶. Κάθε οξειδοαναγωγική αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως άθροισμα δύο αντιδράσεων μιας αντίδρασης οξείδωσης και μιας αναγωγής. Στη γενική της μορφή η αντίδραση οξειδοαναγωγής μπορεί να γραφεί ως



όπου A είναι η χημική μορφή που οξειδοανάγεται οι δείκτες ox και red αναφέρονται στις οξειδωτικές καταστάσεις του στοιχείου A ενώ οι συντελεστές m, n, p, q αφορούν τη στοιχειομετρία της αντίδρασης ανά ένα ηλεκτρόνιο. Από τα μέταλλα με τα οποία ασχοληθήκαμε στην παρούσα διατριβή σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις συμμετέχουν τα ζεύγη Cu^{2+}/Cu^+ και ο Fe^{2+}/Fe^{3+}

Στην πιο απλή μορφή μια εξίσωση οξειδοαναγωγής μπορεί να γραφεί



Η σταθερά της αντίδρασης K δίνεται από την εξίσωση

$$K = \frac{\{A_{red}\}}{\{A_{ox}\} \{e^{-}\}^n} \quad (1.6)$$

όπου

$$\{e^{-}\} = \left(\frac{1}{K} \frac{A_{red}}{A_{ox}} \right)^{1/n} \quad (1.7)$$

Η ενεργότητα του ηλεκτρονίου μπορεί να εκφραστεί με δύο τρόπους

α) σε συνάρτηση του

$$pe = -\log\{e^{-}\} = \frac{1}{n} (\log K - \log \frac{\{A_{red}\}}{\{A_{ox}\}}) \quad (1.8)$$

για χαμηλή ιοντική ισχύ $\{A_{red,ox}\} = [A_{red,ox}]$

β) μέσω της εξίσωσης Nernst ως

$$E_h = \frac{2.3RT}{nF} pe = 0.059 pe \text{ (Volts)} \quad (1.9)$$

Από τις σχέσεις 1.8 και 1.9 η σχέση δυναμικού του διαλύματος E_h με το δυναμικό οξειδοαναγωγής $E_{1/2}$ του ζεύγους προκύπτει ως εξής:

$$\Delta G = -nFE_{1/2} = nRT \ln K \Rightarrow$$

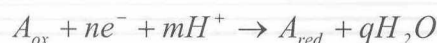
$$E_{1/2} = \frac{RT}{F} \ln K = \frac{-2.3RT}{F} \log K$$

$$E_h = \frac{2.3RT}{F} \frac{1}{n} \log K - \frac{2.3RT}{F} \log \frac{(A_{red})}{(A_{ox})}$$

$$E_h = \frac{1}{n} E_{1/2} - \frac{2.3RT}{F} \log \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]}$$

Μια βολική προσέγγιση για την μελέτη των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων είναι η δημιουργία διαγραμμάτων $pe-pH^9$ τα οποία παρουσιάζουν τις κυρίαρχες χημικές μορφές που υπάρχουν στα διάλυμα συναρτήσει του pH και του δυναμικού του διαλύματος.

Έστω η γενική αντίδραση



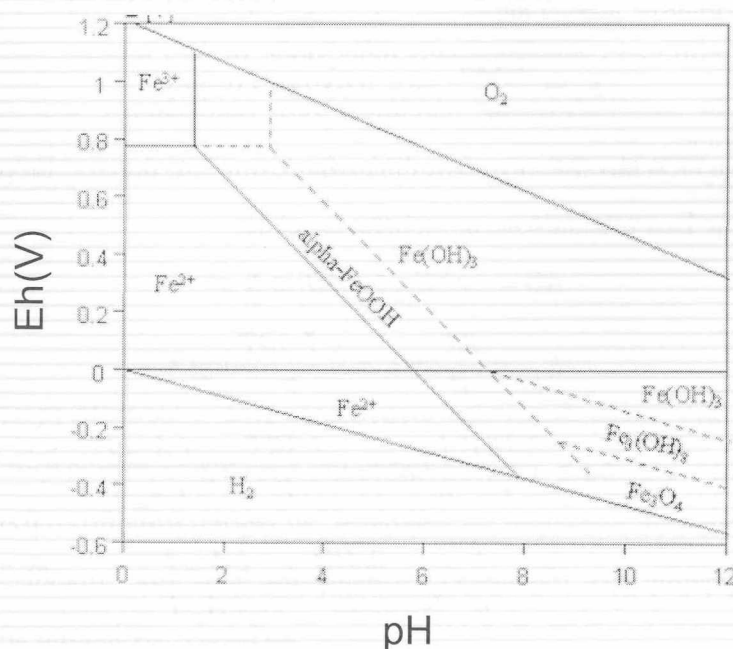
Η αντίδραση περιγράφει οξειδωαναγωγή συζευγμένη με πρωτονίωση.

$$K = \frac{\{A_{red}\}\{qH_2O\}}{\{A_{ox}\}\{ne^{-}\}\{mH^{+}\}} \Rightarrow \{e^{-}\} = \frac{1}{K} \left(\frac{A_{red}}{A_{ox}} \right) (qH_2O)^{1/n}$$

$$-\log\{e^{-}\} = \log K - \log \frac{\{A_{red}\}}{\{A_{ox}\}} + \log\{mH^{+}\} - \log\{qH_2O\} \Rightarrow$$

$$pe = \log K - \log \frac{\{A_{red}\}}{\{A_{ox}\}} - pH$$

Ένα τέτοιο διάγραμμα για την κατανομή των μορφών του σιδήρου σε διάλυμα συναρτήση pH και δυναμικού φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 1.3 Χημικές μορφές του σιδήρου σε σχέση με το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αλληλεπίδραση ιόντων βαρέων μετάλλων Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} με διάφορα συστατικά του εδάφους όπως οξείδια μετάλλων, φυλλόμορφοι άργιλοι και οργανική ύλη του εδάφους

1.3 Οργανικές ενώσεις (φυτοφάρμακα)

Φυτοφάρμακα. Η κατηγοριοποίηση^{1,2} των φυτοφαρμάκων σε πρώτο επίπεδο θα μπορούσε γίνει, με βάση τη δράση τους σε

- τα εντομοκτόνα για καταπολέμηση των εντόμων,
- τα ζιζανιοκτόνα για καταπολέμηση των ζιζανίων,
- τα μυκητοκτόνα για καταπολέμηση των μυκήτων.

Περίπου 22 οικογένειες υδατοδιαλυτών φυτοφαρμάκων έχουν βρεθεί στο περιβάλλον, εκ των οποίων οι σημαντικότερες κατηγορίες είναι:

1. Οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες
2. Τα οργανοφωσφορικά. Αυτή η ομάδα είναι γενικά πιο βιοδιασπάσιμη από την πρώτη κατηγορία.
3. Τα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα που είναι παράγωγα του καρβαμικού οξέος, είναι ακόμα πιο βιοδιασπάσιμα και η χρήση τους έχει αυξηθεί αισθητά τα τελευταία χρόνια.

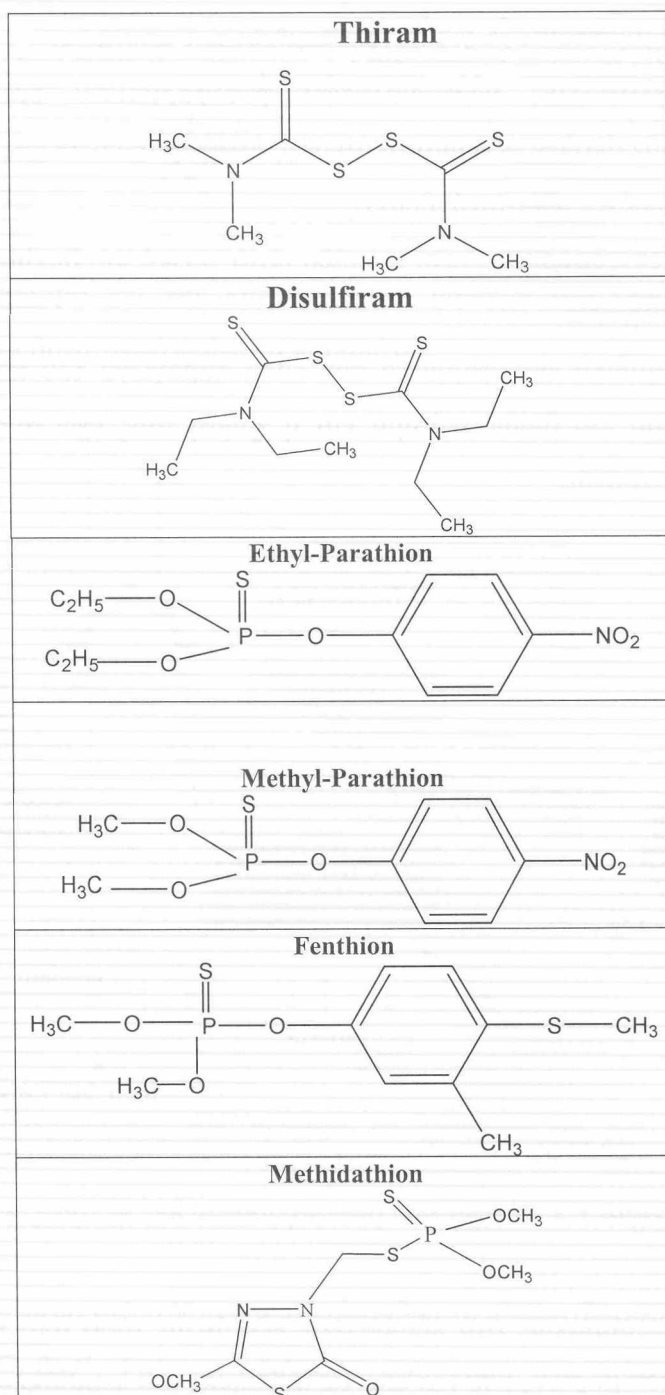


Σχήμα 1.4 Η τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον.

Η τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον εξαρτάται τόσο από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του μορίου, όσο και από τις συνθήκες του περιβάλλοντος.

Μια βασική παράμετρος που επηρεάζει την τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον είναι η φυσικοχημική σταθερότητα τους.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αλληλεπίδραση μιας σειράς **μη ιοντικών** φυτοφαρμάκων με συστατικά του εδάφους. Από τις ενώσεις που επιλέχθηκαν οι δύο ανήκουν στην κατηγορία των θειοκαρβαμιδικών (Thiram, Disulfiram) φυτοφαρμάκων και τα υπόλοιπα ανήκουν στην κατηγορία των οργανοφωσφορικών (Parathion, Methyl-parathion, Fenthion, Methidathion)

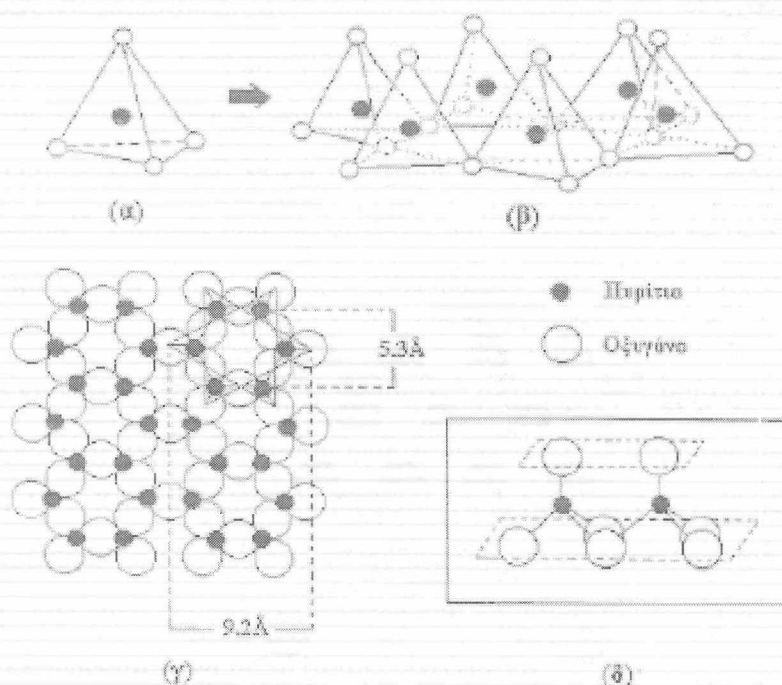


Σχήμα 1.5 Χημικές δομές των φυτοφαρμάκων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

1.4 Τα Οξείδια των Μετάλλων

Τα οξείδια των μετάλλων όπως αυτά του αργιλίου (α - Al_2O_3 και γ - Al_2O_3), του σιδήρου (FeOOH και FeOH), του μαγγανίου (MgO) και του πυριτίου (SiO_2) αποτελούν τα κυριότερα συστατικά του εδάφους⁹ και θεωρούνται από τους κυριότερους ροφητές στη φύση. Τα υλικά αυτά προκύπτουν από ανακρυστάλλωση και αντικατάσταση ιόντων που προκύπτουν από την διάλυση (dissolution) των πρωτογενών ορυκτών.

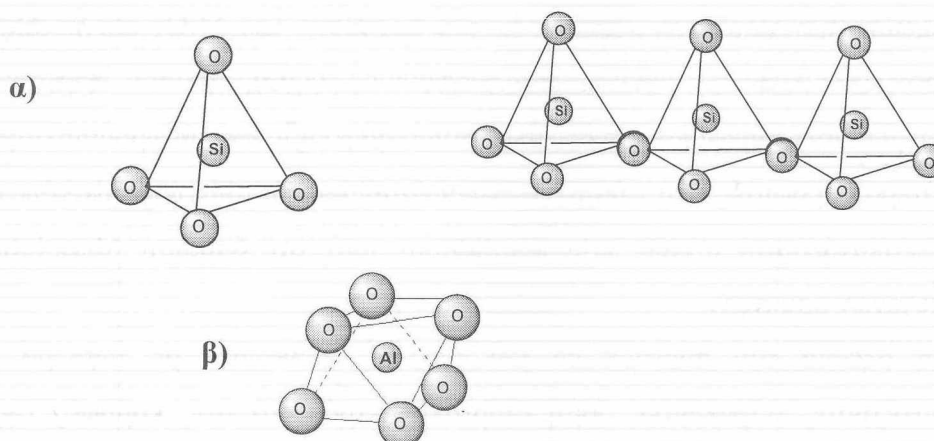
Στα οξείδια του πυριτίου το ιόν του Si^{4+} συνδέεται με τέσσερα οξυγόνα σχηματίζοντας τετραεδρική δομή (πυριτικό τετράεδρο) στις κορυφές της οποίας τοποθετούνται τα οξυγόνα ενώ στο κέντρο του πυριτικού τετραέδρου το ιόν του πυριτίου¹⁰.



Σχημα 1.6 α,β) Σχηματισμός τετραεδρικού φύλλου γ,δ) διδιάστατη απεικόνιση του τετραεδρικού φύλλου.

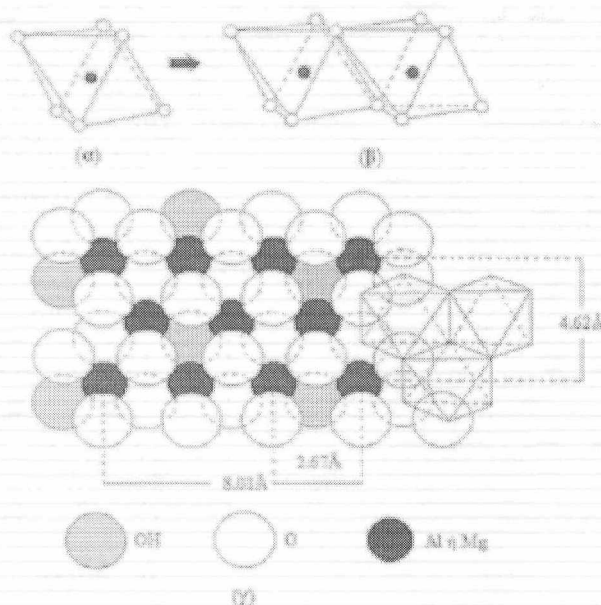
Τα πυριτικά τετράεδρα αποτελούν δομικές μονάδες για πολλά ορυκτά. Στην απλούστερη μορφή τα τετράεδρα ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, μεταξύ των οξυγόνων και σχηματίζουν τριδιάστατα κρυσταλλικά πλέγματα. Το πιο κοινό από τα κρυσταλλικά οξείδια του πυριτίου είναι ο χαλαζίας.

Με ανάλογο τρόπο, βασική μονάδα των οξειδίων του αργιλίου¹¹ είναι το οκτάεδρο που σχηματίζεται από το εξασθενές ιόν του αργιλίου και έξι οξυγόνα



Σχήμα 1.7 α) Τετραεδρικές και β) οκταεδρικές δομές οξειδίων Si και Al αντίστοιχα.

Τα πιο κοινά από τα οξείδια του αργιλίου είναι ο γυψίτης ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) και ο μπουεμίτης ($\alpha\text{-AlOOH}$).



Σχήμα 1.8 Οκτάεδρα AlO_6 : α) σχηματισμός οκταεδρικού φύλλου β) διδιάστατη απεικόνιση του οκταεδρικού φύλλου.

Με ανάλογο μηχανισμό σχηματίζονται τα οξείδια του σιδήρου¹². Η παρουσία τους στο έδαφος έχει ιδιαίτερη σημασία λόγω της συμπεριφοράς του σιδήρου τόσο κατά την υδρόλυσή του όσο και της οξειδοαναγωγικής του συμπεριφοράς και της συμμετοχής του στους από βιογεοχημικούς κύκλους. Μεταξύ των οξειδίων του σιδήρου ο γκαιτίτης (Goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$) είναι το πιο διαδεδομένο στη φύση.

Τα τελευταία εκατό χρόνια το ενδιαφέρον για την μελέτη της χημείας και της προσροφητικής ικανότητας των οξειδίων των μετάλλων έχει αυξηθεί. Δεδομένα προσρόφησης τόσο οργανικών όσο και ανόργανων ρύπων έχουν παρουσιαστεί στην βιβλιογραφία από διάφορους ερευνητές. Αυτά σχετίζονται άμεσα τόσο με τη φυσικοχημεία του εδάφους άρα και του περιβάλλοντος, όσο και με τεχνολογικές-εμπορικές εφαρμογές των υλικών.

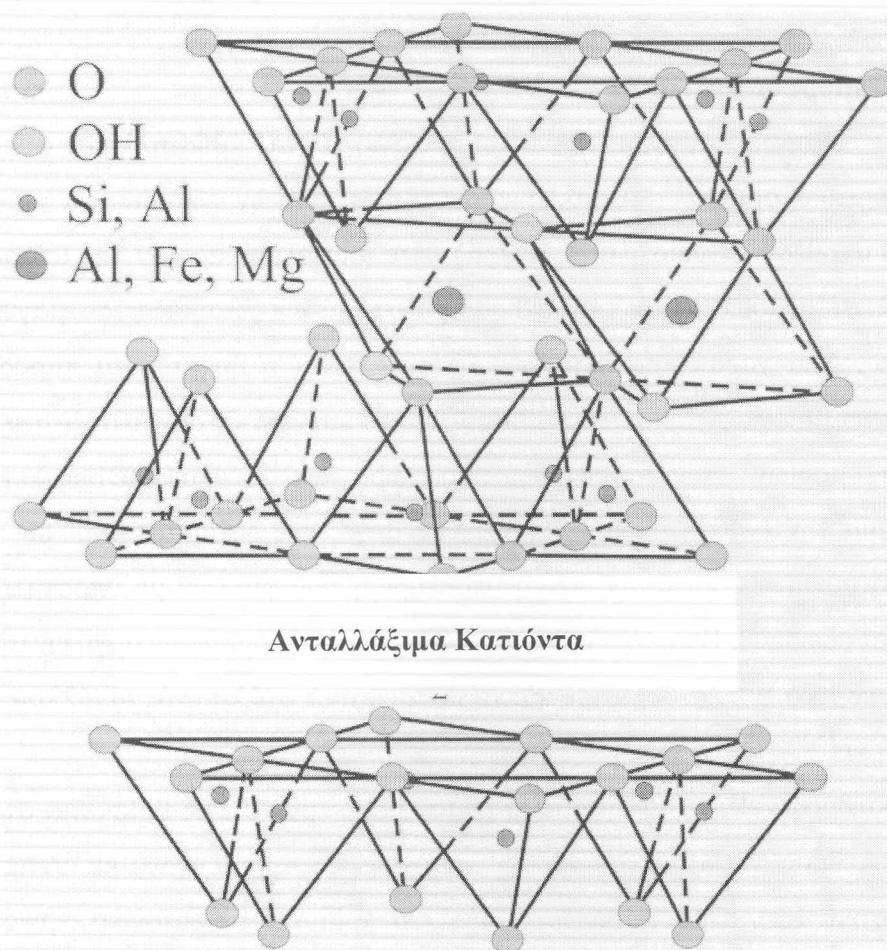
1.5 Φυλλόμορφοι Αργίλοι

Οι φυλλόμορφοι άργιλοι, ή πηλοί, (clays) είναι κρυσταλλικά φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά ορυκτά¹³. Αποτελούν συστατικά πολλών εδαφών και προέρχονται είτε από αποθέσεις ηφαιστειακής τέφρας, είτε αποτελούν προϊόν της αποσάθρωσης πετρωμάτων αστρίων, υπό την επίδραση διαλυμάτων πλούσιων σε μαγνήσιο και ασβέστιο⁹. Μια χαρακτηριστική τους ιδιότητα είναι η δυνατότητα παροδικής και αντιστρεπτής διόγκωσης τους (swelling)¹⁰. Αυτό παρέχει τη δυνατότητα της ένθεσης διαφόρων μορίων στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου με χαρακτηριστικό παράδειγμα την ένθεση μορίων νερού. Στις αρχές της δεκαετίας του '80 κατέστη δυνατή η μόνιμη-θερμικά-ανθεκτική υποστήριξη των φύλλων με υποστηλωτές από μεταλλικά οξείδια¹⁴. Βασικές δομικές μονάδες των φυλλόμορφων αργίλων αποτελούν τα **τετραεδρικά φύλλα** πυριτίου και τα **οκταεδρικά φύλλα** ενός μετάλλου συνήθως Al, Mg ή Fe^{15,16}.

Στο τετραεδρικό φύλλο: το ιόν του Si με ιοντική ακτίνα 0.24Å βρίσκεται στο κέντρο ενός τετραέδρου στα άκρα του οποίου υπάρχουν τέσσερα οξυγόνα με ιοντική ακτίνα 1.4 Å (σχήμα 1.2). Κάθε τετράεδρο μοιράζεται τρία από τα γειτονικά οξυγόνα με τα γειτονικά τετράεδρα με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός δυσδιάστατου φύλλου. Το τέταρτο -O ή -OH είναι κάθετο στο επίπεδο που δημιουργούν τα οξυγόνα της βάσης, και μπορεί να συνδέεται ή όχι με το οκταεδρικό φύλλο.

Η δεύτερη σημαντική δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων είναι το **οκταεδρικό φύλλο**. Το φύλλο αυτό αποτελείται κυρίως από οκτάεδρα Al³⁺, Mg²⁺, ή Fe³⁺. Τα μέταλλα αυτά βρίσκονται στο κέντρο του και συνδέονται με έξι άτομα -O ή -OH που βρίσκονται στις κορυφές του οκταέδρου. Κάθε οκτάεδρο μοιράζεται τέσσερα οξυγόνα με τα γειτονικά του, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός οκταεδρικού φύλλου. Τα υπόλοιπα δύο οξυγόνα βρίσκονται κάθετα στο επίπεδο του φύλλου.

Όπως αναφέρθηκε, τα αργιλοπυριτικά φύλλα των αργίλων συγκρατούνται σε παράλληλη διάταξη το ένα με το άλλο μέσω δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσης μεταξύ αρνητικά φορτισμένων επιφανειών και αντισταθμιστικών κατιόντων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό της δομής σχήμα 1.9.

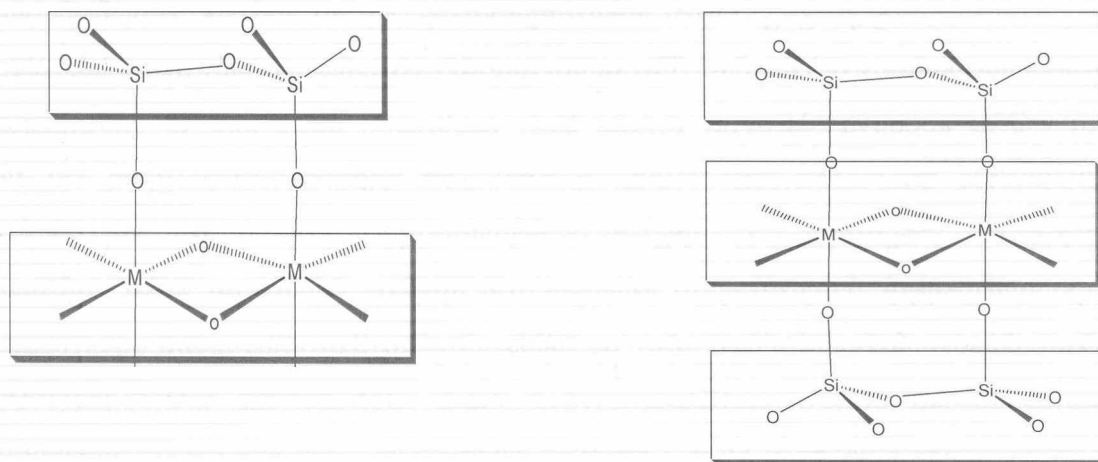


Σχήμα 1.9 Δομική αναπαράσταση αργιλοπυριτικού φύλλου.

1.7 Κατάταξη των Φυλλόμορφων Αργίλων

Οι άργιλοι μπορούν να υποδιαιρεθούν σε κατηγορίες βάσει πολλών κριτηρίων. Η πιο κοινή κατάταξη των φυλλοπυριτικών είναι αυτή που αφορά τον τύπο των φύλλων (2:1 ή 1:1). Όλοι οι 1:1 ή <TO> άργιλοι έχουν την ανιονική ομάδα $O_{10}(OH)_8$, ενώ τα 2:1 ή <TOT> ορυκτά αναπαρίστανται ως $O_{20}(OH)_4$ αντίστοιχα.

Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών διατάξεων των φύλλων των αργίλων φαίνεται στο σχήμα 1.11



Σχημα 1.11. Τετραεδρικό και οκταεδρικό φύλλο αργίλου με αναλογία 1:1 (αριστερά) και 2:1 (δεξιά). Το μεταλλικό ιόν M είναι συνήθως Al^{3+} (μοντμοριλλονίτης) ωστόσο μπορεί να είναι και Mg^{2+} , Li^{+} (λαπονίτης).

Σμεκτίτες: είναι η τάξη των αργίλων η οποία χρησιμοποιήθηκε κατά κύριο λόγο στην παρούσα διατριβή. Η τάξη αυτών των αργίλων χρησιμοποιείται ευρύτατα στην έρευνα για τη σύνθεση υποστυλωμένων αργίλων επειδή έχουν επιθυμητές ιδιότητες όπως την ικανότητα διόγκωσης, κατιοανταλλακτική ικανότητα, σταθερότητα, κατάλληλο μέγεθος σωματιδίων κ.ά. Οι σμεκτίτες είναι τύπου 2:1 ορυκτά με κατιοανταλλακτική ικανότητα μεταξύ 0.6 και 120 meq/100g. Έχουν συνήθως εφυδατωμένα κατιόντα Na^{+} ή Ca^{2+} ως αντισταθμιστικά, ενώ συνήθως περιέχουν και διάφορες προσμίξεις όπως χαλαζία, ασβεστίτη, κ.ά. Για αυτόν το λόγο, οι σμεκτίτες πριν τη χρήση τους φυγοκεντρούνται και συλλέγονται τα σωματίδια με ενεργό διάμετρο μικρότερη των 2 μm που αποτελούνται από καθαρό σμεκτίτη, εφόσον οι προσμίξεις απομακρύνονται ως ίζημα. Στην ομάδα των σμεκτιτών, περιλαμβάνονται δι- και τρι- οκταεδρικά ορυκτά καθώς και άλλα με ισόμορφη αντικατάσταση τόσο στο οκταεδρικό όσο και στο τετραεδρικό φύλλο. Οι σμεκτίτες (είδος αργίλων) έχουν πολύ μικρή επιφάνεια σε σύγκριση με την επιφάνεια των φύλλων τους. Για σωματίδια της τάξεως των 2 μm η υπολογιζόμενη επιφάνεια είναι μεταξύ 750 και 800 m^2/g . Η θεωρητική αυτή τιμή επιφάνειας διαφέρει απ' αυτή που υπολογίζεται από την προσρόφηση N_2 στους 77K (τεχνική BET), και κυμαίνεται μεταξύ 30 και 80

m²/g. Η διαφορά στις δύο τιμές οφείλεται στην κατάρρευση των φύλλων, όταν αυτά ξηραίνονται και απαερώνονται πριν την μέτρηση BET.

Η διαδικασία ξήρανσης είναι πολύ σημαντική για το τελικό πορώδες των συσσωματωμάτων του αργίλου. Εάν οι μοντμοριλλονίτες διασπαρούν στο νερό, τότε τα φύλλα προσανατολίζονται τυχαία. Στην περίπτωση όμως που το υπόστρωμα ξηραίνεται στον αέρα (air drying), η διαδικασία ξήρανσης είναι αργή και τα ξεχωριστά σωματίδια της αργίλου καθιζάνουν με ομογενή και παράλληλο προσανατολισμό. Εάν τέλος το αιώρημα του αργίλου ξηραίνεται πολύ γρήγορα (λυοφιλίωση, freeze drying), τότε τα φύλλα του αργίλου διατηρούν την τυχαία κατανομή και έτσι σχηματίζεται ξανά η δομή «φύλλων της τράπουλας». Οι λυοφιλωμένοι άργιλοι έχουν περισσότερους μεσοπόρους και μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια.

Η ειδική επιφάνεια επίσης εξαρτάται σημαντικά από τον τύπο του αντισταθμιστικού κατιόντος και όλοι αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν τον αριθμό των ξεχωριστών φύλλων της αργίλου κατά τον σχηματισμό των συσσωματωμάτων.

Άλλες ομάδες ορυκτών αργίλου που αξίζει να αναφερθούν είναι ο καολίνης, η μίκα, ο χλωρίτης και ο ρεκτορίτης.

Καολίνης ή καολινίτης είναι ένα <TO> φυλλόμορφο ορυκτό (1:1) με πολύ χαμηλή CEC συνήθως 20meq/100gr. Εδώ τα φύλλα είναι ενωμένα με δυνάμεις Van Der Waals, οι οποίες ενισχύονται μερικώς από δυνάμεις δεσμών υδρογόνου μεταξύ του τετραεδρικού φύλλου και των υδροξυλομάδων του γειτονικού οκταεδρικού φύλλου. Το πάχος των δύο φύλλων είναι περίπου 7.2Å.

Μερικοί άλλοι παράγοντες οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την διαφορά θεωρητικής και πραγματικής τιμής είναι:

1. Οι σμεκτίτες έχουν ετερογενή διασπορά μεγέθους σωματιδίων.
2. Οι άκρες δεν είναι μετρημένες πειραματικώς.
3. Τα σωματίδια δεν αποχωρίζονται ως ξεχωριστά φύλλα αλλά υπάρχουν υπό μορφή συσσωματωμάτων. Αποτέλεσμα αυτού είναι μερικές επιφάνειες να μην είναι πρόσφορες για προσρόφηση.
4. Οι επιφάνειες και οι άκρες των σωματιδίων της αργίλου κολλούν μεταξύ τους σχηματίζοντας τακτοειδή.
5. Η επιφάνεια εξαρτάται επί το πλείστον από το είδος των ενδοστρωματικών κατιόντων και ειδικότερα από την διαδικασία ξήρανσης των αργίλων.

Οι μίκες έχουν ένα μάλλον μεγάλο φορτίο φύλλου και η CEC τους είναι περίπου 2 meq/g. Στον ενδοστρωματικό τους χώρο περιέχουν κυρίως μη εφυδατωμένα ιόντα K^+ . Ως φυσικό επακόλουθο οι μίκες έχουν φτωχή ικανότητα διόγκωσης και ακόμα η ανταλλαγή των ιόντων καλίου από άλλα ιόντα είναι πολύ μικρή.

Οι χλωρίτες ανήκουν στην κατηγορία 2:1 αργίλων, στους οποίους το αρνητικό φορτίο αντισταθμίζεται από ένα ολόκληρο θετικά φορτισμένο οκταεδρικό φύλλο. Αυτό το φύλλο μπορεί να είναι είτε τριοκταεδρικό (υδροξείδιο του μαγνησίου ή τύπου βρουσίτη) είτε διοκταεδρικό (υδροξείδιο του αλουμινίου ή τύπου γυψίτη). Οι ρεκτορίτες είναι ένα παράδειγμα των ονομαζόμενων ενδοδιαστρωματισμένων αργίλων (interstratified clays), οι οποίοι αποτελούνται από ένα συνδυασμό στρωμάτων μη διογκωμένης μίκας και διογκωμένου σμεκτίτη. Στην πραγματικότητα, η διαφορά προκύπτει όχι από την δομή των <TOT> στρωμάτων αλλά από τα ενδοστρωματικά κατιόντα. Για το μη διογκωμένο τμήμα, αυτά τα κατιόντα είναι ιόντα K^+ , ενώ για το στρώμα του σμεκτίτη είναι κυρίως εφυδατωμένα ιόντα Na^+ . Ο ρεκτορίτης παρουσιάζει ενδιαφέρον στην έρευνα της κατάλυσης κάτι που οφείλεται στην θερμική και υδροθερμική του σταθερότητα.

Παρ' ότι οι περισσότερες χρήσεις των αργίλων στηρίζονται στην ενυδάτωση και στην διόγκωση τους, η αντιστρεψιμότητα του φαινομένου της διόγκωσης περιορίζει τις εφαρμογές τους. Έτσι, η θέρμανση των αργίλων σε μεγάλες θερμοκρασίες ($>200^\circ C$) προκαλεί απομάκρυνση του ενδοστρωματικού ύδατος και οδηγεί σε κατακρήμνιση των φύλλων και περιορισμό του διαθέσιμου ενδοστρωματικού χώρου. Ακόμη, σε ιοντικά διαλύματα μεγάλης συγκέντρωσης ($>0,1N$), οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι μεγάλες, με άμεση συνέπεια την προσκόλληση των φύλλων και τον περιορισμό της πρόσβασης στις κατιοανταλλακτικές θέσεις. Ο περιορισμός αυτός και η έλλειψη μόνιμου μικροπορώδους αντιμετωπίζεται με την παρεμβολή ογκωδών κατιόντων, τα οποία δρουν ως υποστυλωτές (pillars) και κρατούν τα αργιλοπυριτικά φύλλα σε απόσταση. Η διαδικασία περιλαμβάνει κατιοανταλλαγή των αντισταθμιστικών κατιόντων και ένθεση του υποστυλωτή ο οποίος είναι συνήθως ένα ολιγοπυρηνικό μεταλλικό κατιόν. Στη συνέχεια το υλικό θερμαίνεται σε μεγάλη θερμοκρασία με απώτερο σκοπό τη δημιουργία οξειδίων των μετάλλων και τη σύνδεση τους με τα αργιλοπυριτικά φύλλα. Οι υποστυλωμένοι φυλλόμορφοι άργιλοι (pillared clays) που δημιουργούνται μ' αυτό τον τρόπο διατηρούν μόνιμα διαθέσιμο τον ενδοστρωματικό

τους χώρο. Το ύψος επίσης των υποστυλωτών μπορεί να ελεγχθεί και να καθορισθεί (στην κλίμακα των nm). Οι υποστυλωτές μπορεί να είναι: οργανικά μόρια (κυρίως αλκυλαμμόνια)], οργανομεταλλικοί υποστυλωτές, χηλικά σύμπλοκα, οξείδια μετάλλων, μεταλλικά συσσωματώματα και πολυοξοκατιόντα.

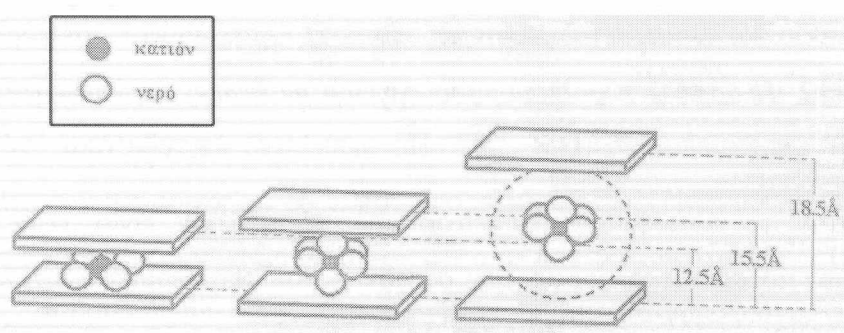
1.8 Χαρακτηριστικά-Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Αργίλων

1.8.1 Ισόμορφη Αντικατάσταση – Κατιοντοανταλλακτική Ικανότητα των Αργίλων (Cation Exchange Capacity).

Πολλες φορές, στη δομή των αργίλων παρατηρείται αντικατάσταση των κεντρικών ιόντων του τετραεδρικού ή και του οκταεδρικού φύλλου από ιόντα μικρότερου φορτίου αλλά παρόμοιου μεγέθους με το αρχικό ιόν¹⁷. Κατά κύριο λόγο παρατηρείται αντικατάσταση του ιόντος Si^{4+} (του τετραεδρικού φύλλου) από Al^{3+} και των ιόντων Al^{3+} , (του οκταεδρικού φύλλου) από ιόντα Mg^{2+} , Fe^{2+} και Li^{+} . Το φαινόμενο είναι γνωστό ως **ισόμορφη αντικατάσταση**¹⁸. Καθώς τα αρχικά ιόντα αντικαθίστανται από ιόντα μικρότερου σθένους, ο αρχικά αφόρτιστος αργίλος αποκτά **αρνητικό φορτίο**¹⁹. Το φορτίο αυτό αντισταθμίζεται από κατιόντα που βρίσκονται στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου. Κυρίως Na^{+} , K^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} . Όταν η ισόμορφη αντικατάσταση λαμβάνει χώρα στο οκταεδρικό φύλλο το φορτίο που προκύπτει από αυτή δεν εντοπίζεται σε συγκεκριμένη θέση στην επιφάνεια αλλά κατανέμεται στα οξυγόνα. Στη περίπτωση αυτή το φύλλο είναι **ομοιόμορφα αρνητικά** φορτισμένο. Εάν η αντικατάσταση λάβει χώρα στο τετραεδρικό φύλλο τότε το αρνητικό φορτίο είναι εντοπισμένο στη θέση του αντισταθμιστικού κατιόντος. Το φορτίο το οποίο δημιουργείται εξαιτίας της ισόμορφης αντικατάστασης είναι εύκολο να προσδιοριστεί, η τιμή του είναι χαρακτηριστική για κάθε είδος αργίλου ονομάζεται **Κατιοντοανταλλακτική Ικανότητα του Αργίλου** (Cation Exchange Capacity **C.E.C.**) και εκφράζεται συνήθως σε meq/100gr αργίλου. Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι υπολογισμού της κατιοντοανταλλακτικής ικανότητας των αργίλων, είτε μέσω χημικής ανάλυσης προσδιορίζοντας των χημικό τύπο είτε προσδιορίζοντας των αριθμό των ιόντων που είναι δυνατών να προσροφηθούν στις C.E.C θέσεις. Για το σκοπό αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί μια σειρά από διαφορετικά ιόντα όπως Co^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^{+} , Cu^{2+} , οργανικές ενώσεις όπως το γαλάζιο του μεθυλενίου ή και ραδιενεργοί ιχνηθέτες.

1.8.2 Ικανότητα διόγκωσης των αργίλων.

Εάν ο άργιλος τοποθετηθεί σε ένα πολικό διαλύτη όπως το νερό, τα πολωμένα μόρια του διαλύτη εισέρχονται στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου προκαλώντας την ενυδάτωση των κατιόντων με αποτέλεσμα την διόγκωση (swelling) του αργίλου²⁰. Για να υπάρξει αυτή η διεργασία θα πρέπει το άθροισμα των απωστικών δυνάμεων να είναι μεγαλύτερο από το άθροισμα των ελκτικών δυνάμεων. Η διαδικασία διόγκωσης εξαρτάται από το είδος του αντισταθμιστικού κατιόντος καθώς και από την πυκνότητα του φορτίου του αργίλου²¹⁻²². Είναι γνωστό για παράδειγμα ότι στην περίπτωση της μίκας, εξαιτίας του μεγάλου της αρνητικού φορτίου τα αντισταθμιστικά κατιόντα καλίου δεν ενυδατώνονται και συνεπώς δεν προκαλείται διόγκωση του αργίλου σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας διόγκωσης των αργίλων φαίνεται στο σχήμα 1.12.



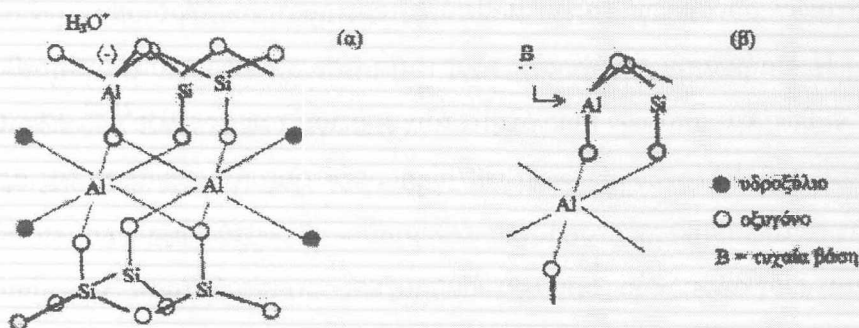
Σχήμα 1.11. Σχηματική αναπαράσταση της διόγκωσης ενός φυλλόμορφου αργίλου.

Σε αντίθεση με τα παραπάνω ο **μοντμοριλλονίτης** και γενικότερα οι σμεκτίτες, όταν διασπαρούν σε νερό διογκώνονται λόγω της ενυδάτωσης των αντισταθμιστικών κατιόντων του και η διόγκωση αυτή μπορεί να οδηγήσει μέχρι πλήρους αποφυλλοποίησής του (delamination).

Η διαδικασία διόγκωσης είναι αντιστρεπτή και ο άργιλος επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση με αφυδάτωση. Σημαντικός, όπως θα δούμε παρακάτω, είναι ο τρόπος αφυδάτωσης για την τελική κατάσταση του υλικού καθώς και για τον πορώδη χαρακτήρα του. Η κροκίδωση ή θρόμβωση (floculation) των υδατικών αιωρημάτων αργίλων επιτυγχάνεται με προσθήκη ηλεκτρολύτη, που αποσκοπεί στην εξουδετέρωση των φορτίων των φύλλων, με αποτέλεσμα την συσσωμάτωση και την καθίζηση τους.

1.8.3 Όξινες Θέσεις στην Επιφάνεια των Αργίλων

Τα άτομα αργιλίου στο αργιλοπυριτικό πλέγμα των αργίλων είναι πηγή για την εμφάνιση οξύτητας στην επιφάνεια των αργίλων. Τα κατιόντα Al^{3+} που αντικαθιστούν άτομα πυριτίου στο τετραεδρικό φύλλο δημιουργούν ένα πλεόνασμα αρνητικού φορτίου.



Σχήμα 1.12. Η δομή 2:1 φυλλόμορφου αργίλου με θέσεις Brønsted (α) και θέσεις Lewis (β).

Όταν τα αντισταθμιστικά κατιόντα των αργίλων είναι H_3O^+ , αυτά θα πλησιάσουν το αρνητικό φορτίο των οξυγόνων του τετραεδρικού αργιλίου και θα λειτουργήσουν ως οξέα κατά Brønsted αφού στη συνέχεια μπορούν να δράσουν ως δότες πρωτονίων και ονομάζονται "θέσεις Brønsted". Από την άλλη μεριά, ορισμένα από τα άτομα αργιλίου είτε στις ακμές των φυλλιδίων ή εκεί όπου το οκταεδρικό πλέγμα έχει αποκαλυφθεί μετά από αφυδροξυλίωση, δηλαδή την απόσπαση της ομάδας OH από τη γέφυρα Si-(OH)-Al, έχουν αριθμό σύνταξης 3. Αυτά τα άτομα αργιλίου, γυμνά από ηλεκτρόνια, μπορούν να δεχτούν ένα ζεύγος ασύζευκτων ηλεκτρονίων από κάποιον δότη και έτσι δρουν ως απρωτικά οξέα κατά Lewis, οι δε θέσεις αυτές ονομάζονται "θέσεις Lewis". Είναι λογικό να αναφερθεί ότι σε υδατικό διάλυμα, λόγω παρουσίας νερού (βάση κατά Lewis) οι όξινες θέσεις μετατρέπονται από "θέσεις Lewis" σε "θέσεις Brønsted" λόγω εφυδάτωσής τους. Οι μηχανισμοί δέσμευσης πρωτονίων-υδροξυλίων στην επιφάνεια είναι υπεύθυνοι για πολλά από τα φαινόμενα τα οποία θα αναπτυχθούν λεπτομερώς στο κεφάλαιο 2 της παρούσας διατριβής όπως για παράδειγμα το φορτίο των αργίλων που αποτελεί και το βασικό μηχανισμό αλληλεπίδρασης τους με περιβαλλοντικούς ρύπους.

1.9 Υβριδικά υλικά με βάση οξείδια μετάλλων και αργίλους: χρήση τους ως ροφητές

Εκτός από τα οξείδια των μετάλλων και τους φυλλόρρους αργίλους, ως ροφητές έχουν χρησιμοποιηθεί μια σειρά από **υβριδικά υλικά**^{22,23} που χρησιμοποιούν ως υπόστρωμα τα οξείδια των μετάλλων ή τους αργίλους. Στόχος της τροποποίησης αυτής είναι α) η βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας όσο και β) της εκλεκτικότητας σε συγκεκριμένα μέταλλα. Βασική αρχή της τροποποίησης είναι η ακινητοποίηση ενός οργανικού μορίου με γνωστή ικανότητα να δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς με τα μέταλλα. Ως υπόστρωμα για τέτοιου είδους ροφητές έχουν χρησιμοποιηθεί μια σειρά από υλικά α) πολυμερή²³⁻³⁰ όπως, το πολυστυρένιο και κυταρρίνη.

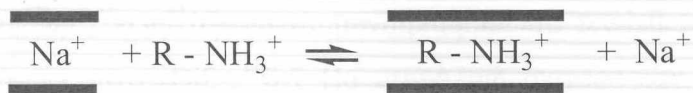
β) τα οξείδια των μετάλλων και ιδιαίτερα το οξείδιο του πυριτίου (silica) που αποτελεί ιδανικό υπόστρωμα για την ακινητοποίηση μιας σειράς από οργανικά μόρια που περιέχουν συνήθως άτομα -N, -O, ή -S στο μόριο τους. Για παράδειγμα η ακινητοποίηση του 5-φορμικού-3-(1-καρβοξυφαινυλ-αζο) σαλικυλικού οξέος σε SiO₂ έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση ιόντων Cd²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Cr³⁺ και Co²⁺ από υδατικά διαλύματα pH 7-8³¹. SiO₂ στην επιφάνεια της οποίας έχουν ακινητοποιηθεί μόρια 2,4-διχλωροφαινόξικού οξέος είναι ικανή να δεσμεύει σημαντικές ποσότητες Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ από υδατικά διαλύματα³¹. Παρόμοιες εργασίες παρουσιάζουν την ακινητοποίηση 8-υδροξοανιλίνης και υδροξοανθρακοκινόνης για την δέσμευση ιόντων Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ και Fe³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ αντίστοιχα³².

Αντίστοιχα οργανικά μόρια που περιέχουν άτομα -S στο μόριο τους έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή ροφητών ικανών για την δέσμευση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Για παράδειγμα υψηλή εκλεκτικότητα σε ιόντα Cu²⁺ έχει παρατηρηθεί σε SiO₂ τροποποιημένη με Βενζιμιδαζολ-2-μεθυλθειοαιθέρα³³. Ειδικότερα για τα ιόντα Hg²⁺ έχουν εφαρμοστεί³⁴ μόρια όπως 2-μερκαπτο-φαινυλαμινο1,3,4-θειαζόλιο και αμινοαιθυλοαιθανοθειολη.

γ) Μια σειρά από μεσοπορώδη υλικά έχουν τροποποιηθεί κατάλληλα για την εφαρμογή τους ως ροφητές βαρέων μετάλλων από την ομάδα τους Mercier³⁵ και Pinnavaia³⁶ και τους Liu και την ομάδα του³⁷, στις εργασίες αυτές παρουσιάστηκαν δεδομένα προσρόφησης μετάλλων στα τροποποιημένα υλικά και σε μη τροποποιημένα μεσοπορώδη υλικά. Στην περίπτωση αυτή το οργανικό μόριο ακινητοποιείται στο εσωτερικό του πόρου του μεσοπορώδους υλικού. Μεσοπορώδη οξείδια του πυριτίου ενεργοποιημένα με μόρια θειόλης³⁸ καθώς και αμινοθειόλης

δοκιμάστηκαν για την απομάκρυνση κυρίως ιόντων Hg^{2+} με μέγιστη απόδοση 2.5 mmol g^{-1} . Στις εργασίες αυτές επισημαίνεται το γεγονός ότι το μέγεθός του πόρου καθώς και του ιόντος που προσροφάται έχει ιδιαίτερη επίδραση στα αποτελέσματα της προσρόφησης³⁹.

δ) Μια τέταρτη κατηγορία υβριδικών υλικών που εμφανίζεται στην βιβλιογραφία είναι οι **τροποποιημένοι πηλοί** (organoclays)⁴⁰. Κατά την παρασκευή τους γίνεται ένθεση μέσω κατιονοταλλακτικής διαδικασίας, απομάκρυνση του αντισταθμιστικού κατιόντος από οργανικά μόρια, ικανά για ισχυρή δέσμευση μετάλλων στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου. Το οργανικό μόριο συγκρατείται ισχυρά στο εσωτερικό του αργίλου μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ του ενός άκρου του και των μόνιμα αρνητικά φορτισμένων θέσεων του αργίλου, καθώς και με δυνάμεις van der Waals μεταξύ της οργανικής αλυσίδας του μορίου με το πυριτικό πλέγμα του αργίλου όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 1.13 Παράδειγμα ένθεση οργανικού μορίου R-NH_3 στον ενδοστρωματικό χώρο φυλλόμορφου αργίλου.

Η επιλογή του οργανικού μορίου είναι κρίσιμος παράγοντας καθώς οι ιδιότητες του τελικού υλικού εξαρτώνται από την μορφή, το μέγεθός και το φορτίο του οργανικού κατιόντος αλλά και από τις ιδιότητες του αργίλου και κυρίως την πυκνότητα φορτίου. Τα οργανικά μόρια επιλέγονται έτσι ώστε στο ένα άκρο να περιέχουν ομάδες θετικά φορτισμένες (συνήθως αμινομάδες) μέσω των οποίων πραγματοποιείται η ακινητοποίηση ενώ στο άλλο άκρο εμφανίζουν ομάδες ικανές για ισχυρή δέσμευση μετάλλων. Στη βιβλιογραφία οι Mercier και Detelier³⁵ καθώς και άλλοι⁴¹ μελέτησαν την προσρόφηση ιόντων Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} μοντμοριλλονίτη τον οποίο τροποποίησαν με μόρια θειόλης. Επίσης έχει αναφερθεί η τροποποίηση πυροφίλιτη με αμινομάδες⁴² και δέσμευση Pb^{2+} . Επίσης στη βιβλιογραφία μια σειρά από αργίλους τροποποιημένοι με οργανοσιλάνια έχουν χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση μετάλλων⁴³⁻⁴⁴. Πρόσφατα αναφερθηκε στη βιβλιογραφία⁴⁵ τροποποίηση μοντμοριλλονίτη με καρβοξυλικές ομάδες. Επιπλέον μια σειρά από οργανικά μόρια όπως διθειοκαρβαμικά, L-καρνιτίνη και L-κυστείνη έχουν χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση αργίλων⁴⁶. Τα θεωρητικά αποτελέσματα δείχνουν σημαντική βελτίωση.

Ωστόσο η θεωρητική ανάλυση της δημιουργίας φορτίου στα υλικά αυτά αλλά και των αλληλεπιδράσεων των τροποποιημένων αυτών υλικών με βαρέα μέταλλα δεν έχει πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής έγινε προσπάθεια θεωρητικής μελέτης των αλληλεπιδράσεων αυτών.

Ανακεφαλαιώνοντας, διαπιστώνεται ότι πολλές προσπάθειες έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα για την μελέτη υβριδικών υλικών ως ροφητές ωστόσο οι περισσότερες από αυτές παρουσιάζουν μόνο ποσοτικά δεδομένα χωρίς θεωρητική ερμηνεία των αποτελεσμάτων και αποσαφήνιση του μηχανισμού προσρόφησης.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής έγινε προσπάθεια αποσαφήνισης του φυσικοχημικού μηχανισμού της προσρόφησης βαρέων μετάλλων από υβριδικά υλικά που έχουν ως υπόστρωμα α) Οξείδιο του πυριτίου β) Φυλλόμορφους αργίλους (μοντομοριλλονίτη)

- I. Στα υλικά αυτά πραγματοποιηθήκαν πειράματα μέτρησης του φορτίου τους σε σχέση με το pH του διαλύματος.
- II. Μελέτη της προσρόφησης βαρέων μετάλλων στα υλικά με ιδιαίτερη έμφαση στην αποσαφήνιση του μηχανισμού της προσρόφησης μέσω της θεωρητικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων της προσρόφησης.
- III. Υπολογισμός των σταθερών δέσμευσης των μετάλλων στα οργανικά μόρια αλλά και στις επιφανειακές θέσεις του υλικού που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα.

1.10 Η Οργανική Ύλη του Εδάφους

Η οργανική ύλη του εδάφους αποτελείται από⁴⁷

α) *Μη χουμικές δομές*: έχουν γνωστές φυσικές και χημικές ιδιότητες και αποτελούνται από υδρογονάνθρακες, πρωτεΐνες, πεπτίδια, αμινοξέα, λίπη και χαμηλού μοριακού βάρους οξέα. Οι δομές αυτές δεν παίζουν ιδιαίτερο ρόλο στην φυσικοχημεία του εδάφους.

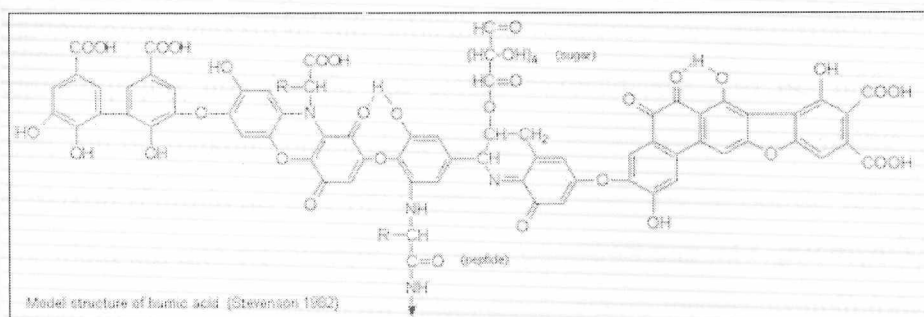
β) *Χουμικές δομές*: ορίζονται ως η οργανική ύλη του εδάφους που παράγεται από μικροοργανισμούς και χαρακτηρίζονται από μαύρο χρώμα και υψηλό μοριακό βάρος.

Οι χουμικές δομές διακρίνονται σε **χουμικά οξέα (HA)** και **φουλβικά οξέα (FA)**. Η διάκριση γίνεται με βάση τη διαλυτότητα σε συγκεκριμένα pH. Έτσι ως **HA** ορίζεται «η οργανική ύλη του εδάφους που είναι αδιάλυτη σε pH μικρότερο του 2». Η βασική σύσταση των χουμικών είναι C(52-58%), O(34-39%), H(3.3-4.8%) και

N(3,7-4,1%) Επίσης μπορεί να περιέχονται P και S σε πολύ μικρά ποσοστά. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία τα χουμικά οξέα είναι φυσικοί πολυηλεκτρολύτες με μοριακό βάρος από 500-20000 kDa

1.10.1 Περί της Δομής του Χουμικού Οξέος

Τα χουμικά οξέα είναι η πιο σημαντική κατηγορία οργανικών μορίων στο έδαφος τα ιζήματα και τα υδατικά περιβάλλοντα ενώ αποτελούν μια από τις πιο μεγαλύτερες πηγές οργανικού άνθρακα στη φύση. Είναι υπεύθυνα για κάποιες από τις βασικές ιδιότητες των εδαφών όπως η σταθερότητα, η κινητικότητα, και οι οξειδωαναγωγικές αντιδράσεις ουσιών που περιέχονται σε αυτό. Επίσης ιδιαίτερα σημαντική είναι η ικανότητα τους να δεσμεύουν μέταλλα⁴⁷. Πολλές υποθετικές δομές έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία για τα χουμικά και φουλβικά οξέα ωστόσο η ακριβής δομή τους παραμένει **άγνωστη**. Η επικρατέστερη θεωρία για το σχηματισμό των χουμικών οξέων είναι η **πολυφαινολική θεωρία**. Σύμφωνα με αυτή, οι λειτουργικές ομάδες των χουμικών οξέων προέρχονται από πολυφαινόλες και συστατικά τα οποία αναδιατάσσονται και συντίθενται από μικροοργανισμούς⁴⁸⁻⁴⁹.



Σχήμα 1.14. Προτεινόμενη δομή χουμικού οξέος (Stevenson 1982)

Σύμφωνα με την επικρατέστερη θεωρία που προτάθηκε από τον Stevenson το 1982⁵⁰ το χουμικό οξύ αποτελείται από αρωματικούς δακτυλίους με πολλές **καρβοξυλικές** και **φαινολικές** ομάδες, η αναλογία των οποίων εξαρτάται από την **προέλευση** του χουμικού οξέος και επηρεάζει ιδιαίτερα την αλληλεπίδραση του χουμικού οξέος με τους ρύπους. Παράλληλα συμμετέχουν σε φωτοχημικές διαδικασίες και οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Σε όλες τις προτεινόμενες δομές ως βασικές ενεργές ομάδες θεωρούνται φαινολικές και καρβοξυλικές ομάδες που περιέχονται στη δομή. Στο σχήμα 1.15 φαίνεται η δομή του χουμικού οξέος όπως προτάθηκε από τον

Stevenson το 1982, σε αυτή φαίνεται η παρουσία των φαινολικών και καρβοξυλικών ομάδων όπως περιγράφηκαν παραπάνω.

1.10.2 Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά-Δημιουργία Φορτίου στα Χουμικά οξέα.

Οι βασικές ενεργές ομάδες των χουμικών οξέων είναι οι α) καρβοξυλικές ομάδες (-COOH) με χαρακτηριστικά $pK_a=3-5$, και β) οι φαινολικές με pK_a 8-9.5. Οι ομάδες αυτές είναι αποπρωτονιωμένες στα συνήθη pH των εδαφών με αποτέλεσμα τη δημιουργία **μόνιμο αρνητικού φορτίου**⁵⁰. Το μόνιμο αρνητικό φορτίο των χουμικών οξέων αποτελεί βασικό φυσικοχημικό παράγοντα για την αλληλεπίδραση τους με περιβαλλοντικούς ρύπους αλλά και με τα οξείδια μετάλλων των οποίο το φορτίο μπορεί να είναι θετικό ή αρνητικό λόγω του αμφοτερικού τους χαρακτήρα.

Η δομή του πολυηλεκτρολύτη που αποδίδεται στα χουμικά οξέα έχει σαν αποτέλεσμα οι σταθερές ιονισμού των χουμικών οξέων να παρουσιάζουν **κατανομή** γύρω από κεντρικές τιμές. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τη δημιουργία φορτίου στα χουμικά οξέα είναι οι ακόλουθες⁵⁰



Η ολική οξύτητα των φουλβικών οξέων που κυμαίνεται από 640-1420 meq/100g είναι αναμφίβολα υψηλότερη από αυτή των χουμικών οξέων που κυμαίνεται από 560-770meq/100g και μεγαλύτερη από αυτή των φυλλόμορφων αργίλων που κυμαίνεται από 20-200meq/100gr. Τόσο η ομάδα -COOH, όσο και τα φαινολικά -OH συμβάλλουν στην όξινη φύση των χουμικών ουσιών.

1.10.3 Ελεύθερες Ρίζες στα Χουμικά Οξέα

Τα τελευταία 40 χρόνια έχει αποδειχθεί ότι τα χουμικά οξέα, ανεξάρτητα από τη γεωγραφική τους προέλευση, τον τρόπο και τις κλιματικές συνθήκες χουμοποίησης περιέχουν στη δομή τους **σταθερές** οργανικές ελεύθερες ρίζες οι οποίες υπάρχουν ενδογενώς στη δομή^{53,54}. Η παρουσία σταθερών ελευθέρων ριζών στα χουμικά οξέα έχει συνδεθεί με την **αρωματικότητα** και την **διαδικασία χουμοποίησης**, ενώ θεωρούνται ότι συμμετέχουν σε μια σειρά από χημικούς και βιογεοχημικούς κύκλους^{55,56} όπως η διάσπαση οργανικών μορίων, οξειδοαναγωγή του σιδήρου και η αποσταθεροποίηση ορυκτών⁵⁷⁻⁶⁴. Για παράδειγμα μπορούν να δράσουν ως δέκτες ηλεκτρονίων από τους μικροοργανισμούς του εδάφους κατά την αναεροβική

οξειδωση οργανικών μορίων ή υδρογόνου⁵⁶. Ο σχηματισμός στοιχειακού υδραργύρου (Hg^0) μπορεί να γίνεται μέσω αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχουν οι ελεύθερες ρίζες του χουμικού οξέος. Έχει αποδεχθεί ότι η διαδικασία χουμοποίησης στο έδαφος και τα compost πραγματοποιείται μέσω ελευθέρων ριζών. Αν και ο μηχανισμός δεν είναι απόλυτα γνωστός υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις ότι πολυφαινολικά μόρια μπορεί να είναι πρόδρομες ενώσεις του χουμικού οξέος, η διαδικασία πραγματοποιείται μέσω πολυμερισμού στον οποίο παίρνουν μέρος οι ελεύθερες ρίζες. Η σημαντικότητα των ελευθέρων ριζών έκανε επιτακτική την ανάγκη για περαιτέρω μελέτη της χημικής μορφής, της ηλεκτρονικής δομής και το μηχανισμό σχηματισμού τους.

Μια σειρά από δεδομένα που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία, αφορούν την αναγωγή μετάλλων όπως ο Fe και οργανικών μορίων, καρβονυλίων⁶⁵ και μορίων την ομάδα των νιτροβενζενίων⁶⁶. Στη βιβλιογραφία, αναφέρεται ότι μόρια ανθρακοκινόνων προσομοιάζουν τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των χουμικών οξέων και ότι το οξειδοαναγωγικό συστατικό των χουμικών οξέων είναι οι κινόνες. Ιστορικά η μέθοδος του ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR) έχει χρησιμοποιηθεί για την ποσοτική εκτίμηση των ριζών των χουμικών οξέων⁵⁵ αρχικά από τον Steelink⁵⁴ αποδείχθηκε ότι η ύπαρξη των οργανικών ριζών σχετίζεται με τη διαδικασία χουμοποίησης στο έδαφος. Όλα τα δεδομένα που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία τα τελευταία 40 χρόνια βασίζονται κατά κύριο λόγο στην φασματοσκοπία X-band EPR (9.4GHz) με στόχο τον υπολογισμό του ταυστή g του εύρους του φάσματος και την ποσοτική εκτίμηση του αριθμού των spin ανά γραμμάριο χουμικού οξέος. Τυπικά το g των ριζών του χουμικού οξέος κυμαίνεται από 2.003 έως 2.005⁶⁷. Οι τιμές του g που χαρακτηρίζουν τις ρίζες του χουμικού οξέος είναι παρόμοια με κινόνες ή μόρια τύπου κινόνης. Με βάση τα δεδομένα αυτά έχει προταθεί ότι οι ρίζες του χουμικού οξέος έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά με ρίζες πολυφαινολικών μορίων σε μονομερή μορφή ή ακόμη και σε πολυμερή προϊόντα τους^{68,69}.

10.3.4 Το ερώτημα της Σταθερότητας των Ελευθέρων Ριζών του Χουμικού Οξέος

Μια χαρακτηριστική ιδιότητα των ριζών του χουμικού οξέος είναι η σταθερότητα τους τόσο στο έδαφος όσο και σε απομονωμένα χουμικά οξέα⁶⁸ για χρόνια. Αυτό έρχεται σε πλήρη αντίθεση με τη χαμηλή σταθερότητα των φαινολικών ριζών σε διάλυμα που είναι τυπικά είναι της τάξεως είναι 15-20 λεπτών⁶⁹. Για να γίνει κατανοητή η φυσικοχημική προέλευση αυτής της διαφοράς απαιτείται

- α) κατανόηση της ιδιαιτερότητας της δομής των χουμικών οξέων στο περιβάλλον
- β) η ύπαρξη κατάλληλων μοντέλων για τον ποσοτικό προσδιορισμό των κρίσιμων παραμέτρων.

Πρόσφατα οι Giannakopoulos κ.α. και οι Christoforidis κ.α. αποδείξαν ότι οι ρίζες του **γαλλικού οξέος (GA)** αποτελούν ιδανικό μοντέλο των ριζών του χουμικού οξέος⁷¹. Μια βασική διαφορά των ριζών του χουμικού οξέος σε σχέση με αυτές του γαλλικού οξέος είναι η σταθερότητα τους. Οι ρίζες του γαλλικού οξέος παραμένουν σε διάλυμα σταθερές για 15-20min⁷². Στο χρονικό διάστημα αυτό πραγματοποιείται πολυμερισμός των μορίων του γαλλικού οξέος. Αυτό το ζήτημα είναι πρωτεύουσας σημασίας για την κατανόηση της δομής των πολυφαινολικών ριζών στο έδαφος. Μια προσέγγιση για την αύξηση του χρόνου ζωής των φαινολικών ριζών είναι η απομόνωση τους στα φύλλα του μοντμοριλλονίτη. Έχει αποδειχθεί ότι η μέθοδος αυτή οδηγεί σε ρίζες που είναι σταθερές για μήνες. Ωστόσο μια βασική διαφορά μεταξύ πραγματικών εδαφών και του συστήματος μοντμοριλλονίτης-φαινολική ρίζα είναι το ότι στο έδαφος οι ρίζες είναι εκτεθειμένες στην υδατική φάση.

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε μέθοδος σταθεροποίησης ριζών γαλλικού οξέος σε διεπιφάνειες. Στο πλαίσιο αυτό μόρια γαλλικού οξέος ακινητοποιήθηκαν ομοιοπολικά σε επιφάνεια SiO₂. Στη συνέχεια δημιουργήθηκαν ελεύθερες ρίζες μέσω οξειδωσης των μορίων του γαλλικού οξέος με O₂. Όπως αποδείχθηκε αυτό αποτελεί την πρώτη επιτυχή προσπάθεια καθώς οι ρίζες GA μολονότι είναι εκτεθειμένες στην υδατική φάση παραμένουν σταθερές για ώρες μιας και αποφεύγεται ο πολυμερισμός τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Θεωρία

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Α) Θεωρητικοί Υπολογισμοί

2.1 Προσρόφηση

Η προσρόφηση, δηλαδή η συσσώρευση μορίων στη διεπαφή στερεού-υγρού, είναι η βάση των περισσότερων επιφανειακών-χημικών διαδικασιών στο περιβάλλον. Η αλληλεπίδραση των ρύπων με τα υλικά, συχνά περιλαμβάνει είτε ως κύριο στάδιο ή σε ένα τουλάχιστο στάδιο, την προσρόφηση του ρύπου πάνω στην επιφάνεια του υλικού^{8,9,11}.

Η σημασία της διαδικασίας της προσρόφησης οφείλεται στο ότι:

1. Επηρεάζει τη *κατανομή* των ουσιών μεταξύ της υδάτινης και της σωματιδιακής φάσης, γεγονός το οποίο στη συνέχεια έχει επιπτώσεις στη μεταφορά τους στο περιβάλλον
2. Η *χημική συγγένεια* (affinity) των διαλυτών ουσιών στις επιφάνειες των ανόργανων σωματιδίων των ιζημάτων και βιομορίων στον ωκεανό (και στις λίμνες) ρυθμίζει (το σχετικό) χρόνο παραμονής τους, τις συγκεντρώσεις τους, και την τελική της κατάληξη μέσα στο περιβάλλον. Η προσρόφηση έχει μια έντονη επίδραση στην κατανομή των ρύπων στην υδατική αέρια και στερεά φάση των περιβαλλοντικών μέσων.
2. Η προσρόφηση έχει επιπτώσεις στις *ηλεκτροστατικές* ιδιότητες των διαλυμένων σωματιδίων και των κολλοειδών, γεγονός το οποίο στη συνέχεια, επηρεάζει την τάση τους να συσσωματωθούν.
3. Η προσρόφηση επηρεάζει την *ικανότητα αμέσου αντιδράσεως* των επιφανειών. Έχει αποδειχθεί ότι ο ρυθμός καταβύθισης (ετερογενή συσσωμάτωση και απόθεση στην επιφάνεια), η διάλυση των μετάλλων (που παίζει σημαντικό ρόλο π.χ. στη διάβρωση των βράχων, στο σχηματισμό των εδαφών και των ιζημάτων, στη διάβρωση άλλων δομών και στη συγκέντρωση των μετάλλων), η κατάλυση και η φωτοκατάλυση των οξειδοαναγωγικών διαδικασιών εξαρτώνται στενά από τις ιδιότητες των επιφανειών (είδη επιφάνειας και η δομική ταυτότητά τους).

Στη διεπιφάνεια, τα άτομα, μόρια και ιόντα ασκούν δυνάμεις το ένα στο άλλο. Έτσι, οι αντιδράσεις προσρόφησης μπορούν να συζητηθούν από την άποψη των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της διαλυτής ουσίας και των στερεών φάσεων. Αυτό περιλαμβάνει:

1. *Επιφανειακές αντιδράσεις συμπλοκοποίησης* (υδρόλυση επιφάνειας, σχηματισμός συμπλόκων στην επιφάνεια με τα μέταλλα και τους υποκαταστάτες).

2. Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις στις επιφάνειες, που εκτείνονται σε αποστάσεις πέρα από τις χημικές δυνάμεις.

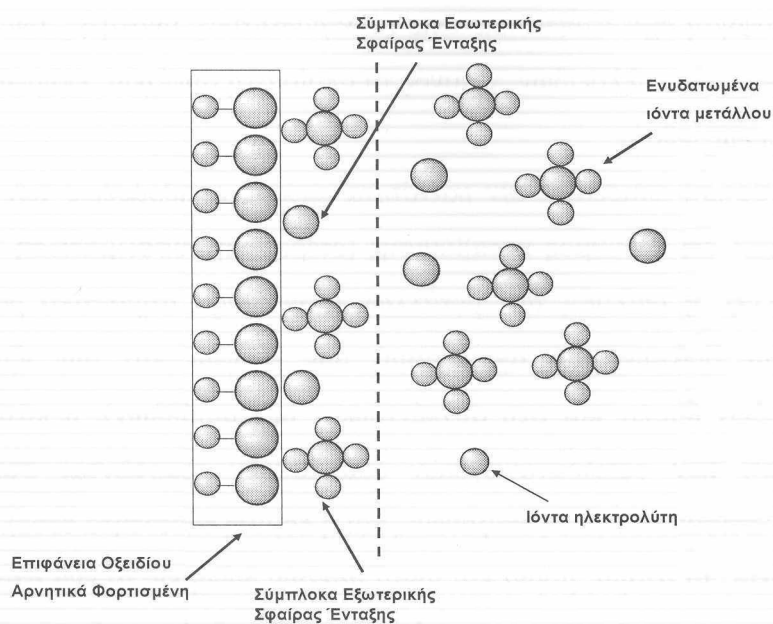
3. Υδρόφοβη αποβολή υδρόφοβων ουσιών (αυτό περιλαμβάνει τις μη πολικές οργανικές διαλυτές ουσίες), οι οποίες είναι συνήθως λίγο διαλυτές στο νερό και τείνουν να μειώσουν την επαφή στο νερό και να προτιμούν μη πολικό περιβάλλον. Με αυτό τον τρόπο συσσωρεύονται στη στερεά επιφάνεια και προσροφούνται σε οργανικές φάσεις.

4. Προσρόφηση επιφανειοδραστικών μορίων (μόρια που περιέχουν μια υδρόφοβη ομάδα). Η επιφανειακή τάση στη διεπιφάνεια [στερεού]/[υγρού] και η ισχύς της προσρόφησης είναι στενά συνδεδεμένες με τον κανόνα προσρόφησης του Gibbs: οι ουσίες που μειώνουν την επιφανειακή τάση προσροφούνται στη διεπιφάνεια [στερεού]/[υγρού].

Για την μελέτη των φαινομένων και την προσπάθεια ερμηνείας των αποτελεσμάτων προσρόφησης έχουν προταθεί μια σειρά από μοντέλα αυτά αναλύονται στη συνέχεια.

2.1.2 Επιφανειακά Σύμπλοκα

Κατά την αλληλεπίδραση ιόντων με τις επιφάνειες τα επιφανειακά σύμπλοκα κατηγοριοποιούνται ως εξής^{16,73}:

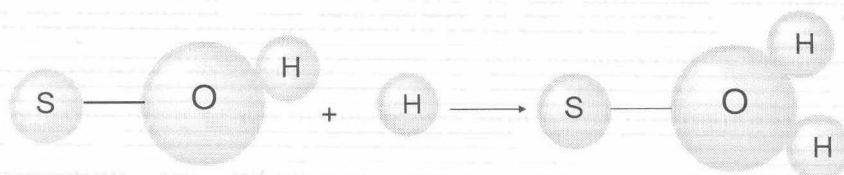


Σχήμα 2.1 Σχηματική απεικόνιση συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας ένταξης.

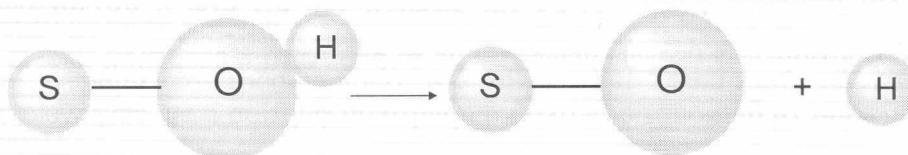
1. Σύμπλοκα **Εσωτερικής Σφαίρας Ένταξης** (Inner-sphere): Ως τέτοια αναφέρονται τα σύμπλοκα που σχηματίζονται μεταξύ της ενεργής θέσης της επιφάνειας και του ιόντος χωρίς την παρεμβολή ιόντων διαλύτη σχήμα 2.1.
2. Σύμπλοκα **Εξωτερικής Σφαίρας Ένταξης** (Outer-sphere): Έτσι χαρακτηρίζονται τα επιφανειακά σύμπλοκα όταν μεταξύ του ιόντος και της ενεργής θέσης της επιφάνειας παρεμβάλετε συνήθως ένα μόριο νερού ή άλλα μόρια ή ιόντα σχήμα 2.1.

2.2 Δημιουργία Φορτίου σε Επιφάνειες Οξειδίων

Στα οξείδια των μετάλλων το φορτίο της επιφάνειας είναι ισχυρά εξαρτώμενο από το pH, λόγω αντιδράσεων πρωτονίωσης –αποπρωτονίωσης των επιφανειακών υδροξυλίων.



Σχήμα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση πρωτονίωσης της αμφοτερικής θέσης στην επιφάνεια S-OH



Σχήμα 2.3 Σχηματική αναπαράσταση αποπρωτονίωσης της αμφοτερικής θέσης στην επιφάνεια S-OH

Η δημιουργία φορτίου στις επιφάνειες των οξειδίων των μετάλλων είναι η κύρια αιτία για την αλληλεπίδραση των ιόντων του διαλύματος με την επιφάνεια.

Το 1962 οι Parks και DeBruyn⁷⁴ θεώρησαν στην επιφάνεια του αιματίτη έναν αριθμό από υδροξύλια τα οποία παρουσιάζουν **αμφοτερικό χαρακτήρα** με αποτέλεσμα τον

ιονισμό της επιφάνειας. Αυτή η θεώρηση ήταν η αρχή για την πρόταση μιας σειράς από ηλεκτροστατικά μοντέλα που στόχο έχουν την περιγραφή του ιονισμού της επιφάνειας και της αλληλεπίδρασης της με τα ιόντα του διαλύματος.

Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τον ιονισμό της επιφάνειας και είναι υπεύθυνες για τον αμφοτερικό χαρακτήρα της επιφάνειας περιγράφονται παρακάτω⁷⁵.

Όπου $\equiv SOH_2^+ \rightleftharpoons SO^-$ εκφράζουν τις θετικά φορτισμένες και αρνητικά φορτισμένες επιφανειακές θέσεις.

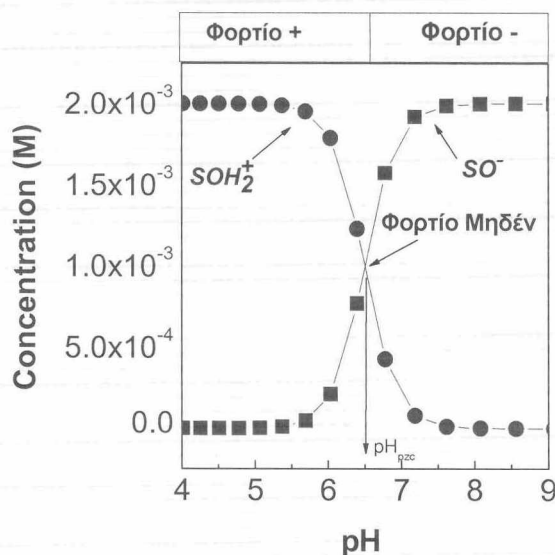
Οι σταθερές K_1 και K_2 εκφράζονται ως τα πηλίκα των γινομένων των συγκεντρώσεων των προϊόντων προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων

$$K_1 = \frac{(\equiv SOH_2^+)}{(\equiv SOH)\{H^+\}} \quad (2.3)$$

$$K_2 = \frac{(\equiv SO^-)\{H^+\}}{(\equiv SOH)} \quad (2.4)$$

Οι σχέσεις 2.3 και 2.4 βασίζονται στην κλασική μορφή των εξισώσεων σε διάλυμα ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι οι παράμετροι που βρίσκονται σε παρένθεση αντιπροσωπεύουν συγκεντρώσεις ενώ οι αγκύλες δηλώνουν ενεργότητες. Τα $\{H^+\}$ αντιστοιχούν στα πρωτόνια κοντά στην επιφάνεια και όχι το μέσο διάλυμα (bulk). Οι ενεργότητες των επιφανειακών θέσεων υποτίθεται ότι αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις τους. Όπως θα δείξουμε στη συνέχεια αυτή η απλοποιητική υπόθεση δικαιολογείται μέσω ενσωμάτωσης όλων των παραγόντων ενεργότητας σε ένα γενικευμένο όρο Boltzman.

Με βάση αυτό το θεωρητικό μοντέλο όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4 σε χαμηλά pH η συγκέντρωση των θετικά φορτισμένων θέσεων της επιφάνειας ($\equiv SOH_2^+$) είναι μεγάλη και σταδιακά μειώνεται με την αύξηση του pH ενώ η συγκέντρωση των αρνητικά φορτισμένων θέσεων μειώνεται με το pH. Αυτή η εξάρτηση από το pH έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία θετικού ή αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια ανάλογα με την σχετική αφθονία των θέσεων $\equiv SOH_2^+$ ή $\equiv SO^-$.



Σχήμα 2.4 Κατανομή των επιφανειακών θέσεων σε συνάρτηση με το pH όπως υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις 2.3 και 2.4 για οξείδιο μετάλλου με χαρακτηριστικά $\log K_1=9$, $\log K_2=-4$ και ολικό αριθμό θέσεων $[=SOH]=2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

2.3 Σημείο Μηδενικού Φορτίου (Point of Zero Charge, pH_{pzc})

Πρακτικά όπως αναφέρθηκε παραπάνω η δημιουργία φορτίου στις επιφάνειες οφείλεται στην Πρωτονίωση-Αποπρωτονίωση των επιφανειακών υδροξυλίων. Ο αριθμός των θετικά και αρνητικά φορτισμένων θέσεων μεταβάλλεται με το pH όπως προκύπτει από τις αντιδράσεις 1 και 2. Το σημείο του pH όπου οι συγκεντρώσεις των θετικά φορτισμένων θέσεων $\equiv SOH_2^+$ είναι ίσος με τον αριθμό των αρνητικά φορτισμένων θέσεων $\equiv SO^-$ ονομάζεται σημείο μηδενικού φορτίου (pH_{pzc})^{75,77}. Στο pH αυτό το φορτίο της επιφάνειας είναι μηδέν. Ο προσδιορισμός του pH_{pzc} έχει μεγάλη πρακτική σημασία για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης φορτισμένων επιφανειών με ιόντα ή μόρια.

Για τον πειραματικό προσδιορισμό του pH_{pzc} μια σειρά από τεχνικές έχουν εφαρμοστεί

- η τιτλοδοτήσεις μάζας (MT),
- η μέθοδος της καταβύθισης,
- και πρόσφατα οι ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις μάζας .
- ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις. Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζονται επακριβώς τα H^+ που δεσμεύονται στην επιφάνεια.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής ο υπολογισμός του σημείου μηδενικού φορτίου της επιφάνειας εφαρμόστηκε η μέθοδος της τιτλοδότησης μάζας και οι ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις τα αποτελέσματα των οποίων αναλύθηκαν θεωρητικά.

Για τον θεωρητικό υπολογισμό του pH_{pzc} ξεκινώντας από την παραδοχή ότι στο pH_{pzc}

$$[\equiv SOH_2^+] = [\equiv SO^-] \quad (2.5)$$

χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις 2.3, 2.4

$$[H]^2 = \frac{K_2}{K_1} \quad (2.6)$$

επομένως

$$pH_{pzc} = \frac{1}{2} [pK_1 + pK_2] \quad (2.7)$$

Γενικοί Κανόνες που Διέπουν το Φορτίο των Οξειδίων και των Αργίλων:

Το φορτίο των οξειδίων των μετάλλων και των φυλλόμορφων αργίλων κατατάσσεται σε τρεις κατηγορίες⁷⁶

- 1) το φορτίο που οφείλεται στην δομή, συμβολίζεται με σ_0
- 2) το φορτίο που οφείλεται στην προσρόφηση πρωτονίων και σημειώνεται με σ_H και σχετίζεται με τις σταθερές K_1 και K_2
- 3) το φορτίο που οφείλεται στην προσρόφηση άλλων ιόντων και σημειώνεται $q_+ - q_- = \Delta q$ όπου q είναι η συνολική προσρόφηση κατιόντων ή ανιόντων. Το Δq περιλαμβάνει την επίδραση στο φορτίο της προσρόφησης όλων των ιόντων εκτός από τα H^+ και τα OH^- διότι η επίδραση της προσρόφησης αυτών υπολογίζεται στο σ_H . Η μέτρηση του σ_0 , του σ_H και του Δq είναι απαραίτητη για τον σχηματισμό του ισοζυγίου επιφανειακού φορτίου:

$$\sigma_0 + \sigma_H + \Delta q = 0 \quad (2.8)$$

$$\sigma_0 + \sigma_H = -\Delta q$$

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι το φορτίο που οφείλεται στη δομή του σωματιδίου και το φορτίο που αποδίδεται στην αντίδραση της επιφάνειας με τα H^+ και τα OH^- πρέπει να είναι ίσο με το αρνητικό φορτίο που αποδίδεται στην προσρόφηση άλλων ιόντων στην επιφάνεια. Η εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο των πειραματικών δεδομένων.

Το πρώτο μέλος της εξίσωσης 2.8 μπορεί να θεωρηθεί ότι εκφράζει το ενδογενές (intrinsic) φορτίο του σωματιδίου σ_{int}

$$\sigma_{\text{int}} = \sigma_0 + \sigma_H \quad (2.9)$$

Επιπλέον το δεύτερο μέλος της εξίσωσης 2.5 μπορεί να αναλυθεί σε τρεις όρους:

$$\Delta q = \sigma_{\text{IS}} + \sigma_{\text{OS}} + \sigma_d \quad (2.10)$$

Όπου σ_{IS} : αρνητικό φορτίο λόγω προσρόφησης ιόντων στο εσωτερικό του σωματιδίου (IS),

σ_{OS} : το φορτίο στο εξωτερικό του σωματιδίου (OS)

σ_d : το φορτίο που οφείλεται στα ιόντα του διαλύματος που κατανέμονται κοντά στην επιφάνεια και επηρεάζουν το επιφανειακό φορτίο (d).

Πειραματικά ο διαχωρισμός των τύπων φορτίου είναι εξαιρετικά δύσκολος επίσης ιδιαίτερα δύσκολος είναι ο διαχωρισμός του φορτίου που οφείλεται στα ιόντα που προσροφούνται στο εσωτερικό του σωματιδίου από αυτό που οφείλεται στα ιόντα που προσροφούνται στο εξωτερικό αυτού. Η εξίσωση 2.10 θα μπορούσε εναλλακτικά να γραφεί ως

$$\Delta q = \sigma_s + \sigma_d \quad (2.11)$$

Όπου το σ_s αντιπροσωπεύει το φορτίο λόγω προσρόφησης ιόντων στο σωματίδιο.

Επομένως το ολικό φορτίο του σωματιδίου σ_p θα μπορούσε να εκφραστεί ως

$$\sigma_p = \sigma_{\text{in}} + \sigma_s \quad (2.12)$$

Ο υπολογισμός των φορτίων της επιφάνειας. Συνήθως απαιτεί συνδυασμό πειραματικών μετρήσεων και θεωρητικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων. Η προσέγγιση που ακολουθήθηκε στην παρούσα διατριβή ήταν η εξής

- I. Το φορτίο σ_H προσδιοριζόταν μέσω ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων, όπως θα περιγραφεί αναλυτικά στο πειραματικό μέρος της παρούσας διατριβής.
- II. Το φορτίο των προσροφούμενων ανιόντων-κατιόντων Δq προσδιοριζόταν με αναλυτικές μετρήσεις των ανιόντων/κατιόντων.

Τα θεωρητικά μοντέλα που εφαρμόστηκαν βασίζονται σε απλούστερα μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης όπως αυτά περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

2.4 Η Επίδραση Ιοντικής Ισχύος στις Αλληλεπιδράσεις Ιόντων Επιφάνειας

Η ύπαρξη ιόντων ηλεκτρολύτη σε μεγάλη συγκέντρωση στο διάλυμα επηρεάζει την τιμή συγκεντρώσεων των ιόντων στο διάλυμα. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος έχει περιγραφεί μαθηματικά από τη θεωρία Debye-Huckel⁷⁸ Μια πολύ πρακτική

προσέγγιση είναι η εξίσωση Davies¹⁸ την οποία κατά κύριο λόγο χρησιμοποιήσαμε στους υπολογισμούς της παρούσας εργασίας.

$$\log \gamma = -AZ^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right) \quad (2.13)$$

Όπου I η ιοντική ισχύς, Z το φορτίο του ιόντος, $A \approx 0.5$ για υδατικά διαλύματα στους 25°C .

Αυτή θεωρείται καλή προσέγγιση για χαμηλές τιμές ιοντικές ισχύος. Ωστόσο έχει βρει πολύ εκτεταμένη εφαρμογή

Ξεκινώντας από τις εξισώσεις 2.3 και 2.4 έχουμε

$$K_1 = \frac{(\equiv \text{SOH})\{H^+\}}{(\equiv \text{SOH}_2^+)} = \frac{(\equiv \text{SOH})[H^+]\gamma_{H^+}}{(\equiv \text{SOH}_2^+)} \quad (2.14)$$

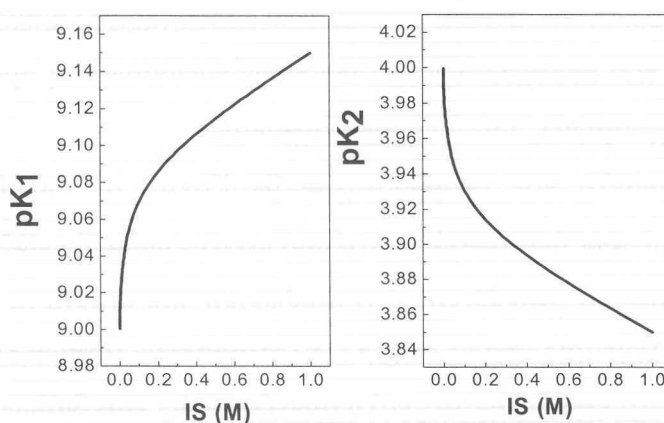
Όπου γ είναι ο συντελεστής ενεργότητας των ιόντων στη διεπιφάνεια.

Λογαριθμίζοντας την παραπάνω σχέση και συνδυάζοντας την 2.13 έχουμε

$$pK_1' = pK_1 + AZ^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2\sqrt{I} \right) \quad (2.15)$$

Με ανάλογο τρόπο ξεκινώντας από την εξίσωση 2.4

$$pK_2' = pK_2 - AZ^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2\sqrt{I} \right) \quad (2.16)$$



Σχήμα 2.5 Μεταβολή των σταθερών Πρωτονίωσης-Αποπρωτονίωσης λόγω ιοντικής ισχύος μέσω της εξίσωσης Davies όπως προκύπτει από τις εξισώσεις 2.15 και 2.16.

Στις εξισώσεις 2.15 και 2.16 θεωρούμε ότι η ιοντική ισχύς δεν επηρεάζει τις επιφανειακές θέσεις αλλά μόνο συγκεντρώσεις στο διάλυμα. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στις επιφανειακές θέσεις απαιτεί μια πιο πολύπλοκη προσέγγιση η οποία θα αναφερθεί αναλυτικότερα στη συνέχεια.

Η φυσική σημασία των σχέσεων 2.15 και 2.16 είναι ότι προβλέπουν μεταβολή των τιμών των pK_1 και pK_2 λόγω παρουσίας ιόντων ηλεκτρολύτη, όπως φαίνεται και από το σχήμα 2.5 η αύξηση της ιοντικής ισχύος έχει σαν αποτέλεσμα την μεταβολή των σταθερών πρωτονίωσης-αποπρωτονίωσης. Έτσι, σε διάλυμα με ιοντική ισχύ 1M η σταθερά πρωτονίωσης των επιφανειακών θέσεων οξειδίου μετάλλου με αρχική τιμή $pK_1=9.00$ αυξάνεται στο 9.15 ενώ αντίστοιχα η σταθερά απόπρωτονίωσης pK_2 από $pK_2=4.00$ μειώνεται στο 3.86.

2.5 Υπολογισμός Φορτίου Επιφάνειας.

Το φορτίο της επιφάνειας Q σε Coulomb (C) δίνεται από τη σχέση⁷⁵

$$Q = F * (\{ \equiv SOH_2^+ \} - \{ \equiv SO^- \}) \quad (2.17)$$

Η πυκνότητα φορτίου της επιφάνειας σ_0 (C/m²) δίνεται από την εξίσωση^{75, 79}

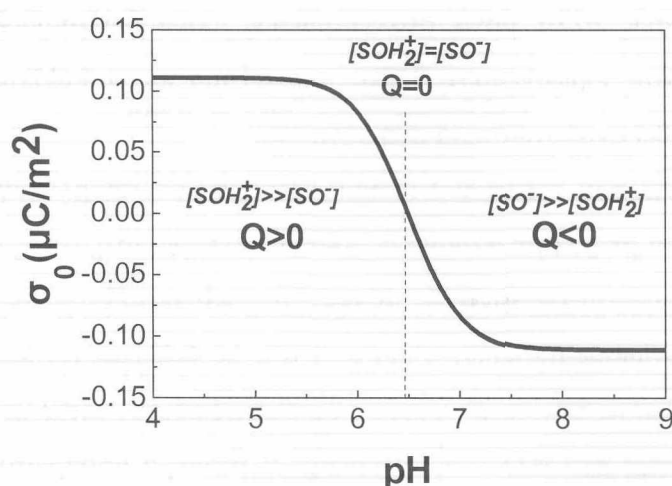
$$\sigma_0 = \frac{F}{Sa} (\{ \equiv SOH_2^+ \} - \{ \equiv SO^- \}) \quad (2.18)$$

η οποία χρησιμοποιώντας τις σχέσεις 2.3 και 2.4 γίνεται

$$\sigma_0 = \frac{F[\equiv SOH]}{Sa} \left(\frac{K_1[H^+] - K_2/[H^+]}{1 + K_1[H^+] - K_2/[H^+]} \right) \quad (2.19)$$

Όπου F η σταθερά του Faraday (96485 C/m²), S η ειδική επιφάνεια του οξειδίου σε m²/gr, $[SOH]$ η πυκνότητα επιφανειακών θέσεων και a η συγκέντρωση του στερεού σε gr/lt

Όπως φαίνεται από το σχήμα 2.6 το φορτίο της επιφάνειας είναι ισχυρά εξαρτώμενο από το pH. Σε $pH < pH_{pzc}$ όπου ο αριθμός των θετικά φορτισμένων θέσεων είναι μεγαλύτερος από αυτό των αρνητικά φορτισμένων θέσεων το φορτίο της επιφάνειας είναι θετικό.



Σχήμα 2.6 Γραφική παράσταση της πυκνότητας επιφανειακού φορτίου όπως υπολογίστηκε από την σχέση 2.19, για οξείδιο μετάλλου με χαρακτηριστικά $K_1=9$, $K_2=-4$, $[=SOH]=2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $S=29 \text{ m}^2/\text{gr}$, και $\alpha=2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/gr}$.

Σε $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$ στο οποίο ο αριθμός των δύο ειδών θέσεων είναι ίσος το φορτίο της επιφάνειας μηδενίζεται. Ενώ σε $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ όπου ο μεγαλύτερος αριθμός των θέσεων της επιφάνειας που είναι στην αποπρωτονιωμένη μορφή το φορτίο της επιφάνειας αποκτά αρνητικό πρόσημο.

2.5.1 Επίδραση του επιφανειακού φορτίου στην αλληλεπίδραση επιφάνειας – ιόντων

Είναι γνωστό ότι στην διεπιφάνεια υγρού/στερεού το φορτίο της επιφάνειας επηρεάζει την αλληλεπίδραση των ιόντων με την επιφάνεια^{75,79}. Ωστόσο είναι αδύνατο πειραματικά να διαχωριστεί η συνεισφορά αυτής της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης στην συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης από την χημική αλληλεπίδραση. Σε θεωρητικό επίπεδο, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός αυτός ξεκινώντας από το διαχωρισμό των ενεργειών αλληλεπίδρασης

$$\Delta G^0_{\text{tot}} = \Delta G^0_{\text{init}} + \Delta G^0_{\text{coul}} \quad (2.20)$$

Όπου ΔG^0_{init} είναι η ενέργεια χημικής αλληλεπίδρασης και ΔG^0_{coul} είναι η ενέργεια λόγω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης.

Η ενέργεια ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\Delta G^0_{\text{coul}} = \Delta ZF\Psi \quad (2.21)$$

Όπου Ψ είναι το δυναμικό της επιφάνειας, ΔZ η μεταβολή φορτίου της επιφάνειας που προκαλείται από την αλληλεπίδραση. Για παράδειγμα στην περίπτωση της αντίδρασης 2.1 η μεταβολή του φορτίου της επιφάνειας είναι 1 $\Delta Z = Z(\text{SOH}_2^+) - Z(\text{SOH}) = 1 - 0 = 1$ αντίθετα στην αντίδραση 2.2 $\Delta Z = Z(\text{SO}^-) - Z(\text{SOH}) = -1 - 0 = -1$.

Η σημασία και ο τρόπος υπολογισμού του Ψ αποτελεί κεντρικό ζήτημα στη φυσικοχημεία διεπιφανειών.

Από τις εξισώσεις 2.20 και 2.21 η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μπορεί να γραφεί ως:

$$\Delta G_{tot}^0 = \Delta G_{init}^0 + \Delta Z F \Psi \quad (2.22)$$

Η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης συνδέεται με τη φαινομενική σταθερά K_{app} αντίδρασης με την ακόλουθη σχέση⁷⁸

$$\Delta G_{tot}^0 = -RT \ln K_{app} \quad (2.23)$$

όπου R η σταθερά των ιδανικών αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία

Από τις αντιδράσεις 2.22 και 2.23

$$-RT \ln K_{app} = -RT \ln K_{init} + \Delta Z F \Psi \quad (2.24)$$

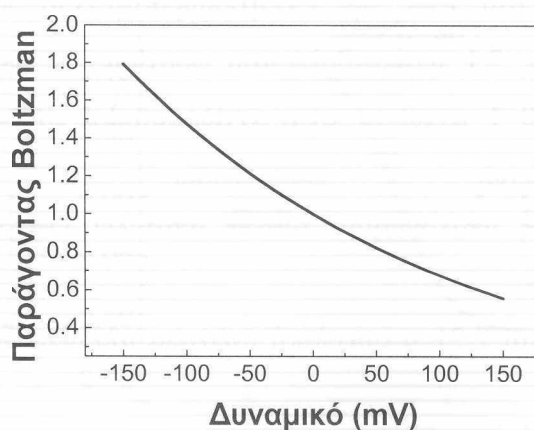
Απολογαριθμίζοντας την παραπάνω σχέση προκύπτει η σχέση μεταξύ της φαινομενικής σταθεράς της αντίδρασης και της ενδογενούς σταθεράς της αντίδρασης K_{init}

$$K_{app} = K_{init} e^{\Delta Z F \Psi / RT} \quad (2.25)$$

Έτσι για φορτισμένες επιφάνειες $\Psi \neq 0$, οι σταθερές K_1 και K_2 των αντιδράσεων 2.3 και 2.4 πρέπει να «διορθωθούν» με τον ηλεκτροστατικών παράγοντα Boltzman.

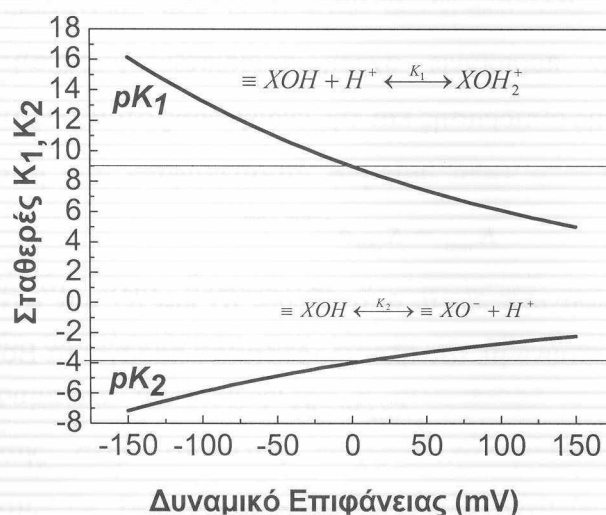
$$e^{\Delta Z F \Psi / RT} \quad (2.26)$$

Αν υποθεθεί ότι το δυναμικό της επιφάνειας Ψ παίρνει τιμές από +150mV ως -100mV (τυπικές τιμές για τα οξείδια) για $\Delta Z = 1$ ο παράγοντας Boltzman κυμαίνεται από 0.55 έως 1.8.



Σχήμα 2.7 Γραφική παράσταση του παράγοντα Boltzman σε συνάρτηση του δυναμικού της επιφάνειας .

Η επίδραση του παράγοντα Boltzman στις σταθερές K_1 και K_2 φαίνεται στο σχήμα 2.8

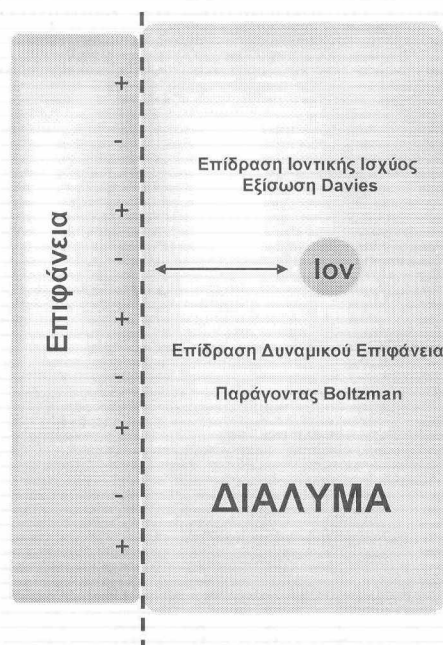


Σχήμα 2.8 Μεταβολή των σταθερών των αντιδράσεων πρωτονίωσης-αποπρωτονίωσης σε σχέση με το δυναμικό της επιφάνειας όπως προκύπτει από τη σχέση 2.25. Αρχικές τιμές ενδογενών σταθερών $pK_{int 1}=9$, $pK_{int 2}=-4$.

Η αλληλεπίδραση ιόντων με φορτισμένη επιφάνεια είναι περίπλοκη και εξαρτάται τόσο από τα φορτία της επιφάνειας μέσω του παράγοντα Boltzman.

Σε πραγματικά προβλήματα για τον υπολογισμό του παράγοντα Boltzman **απαιτείται το δυναμικό της επιφάνειας Ψ_0** το οποίο πειραματικά δεν είναι δυνατό να υπολογιστεί με άμεση μέτρηση. Για το σκοπό αυτό έχουν εφαρμοστεί μια σειρά από

μοντέλα. Τα μοντέλα αυτά συνδέουν μαθηματικά το δυναμικό Ψ_0 της επιφάνειας με την πυκνότητα φορτίου της επιφάνειας σ_0 ⁷⁵ το οποίο είναι δυνατό να προσδιοριστεί πειραματικά. Το ζητούμενο σε όλα αυτά τα μοντέλα είναι μια σχέση της μορφής $\Psi_0=f(\sigma_0)$.



Σχήμα 2.9 Αλληλεπιδράσεις ιόντων επιφάνειας και οι παράγοντες που την επηρεάζουν

Αρχικά το μοντέλο που εφαρμόστηκε είναι το μοντέλο Nernst. Όμως αυτό απέτυχε να συνδέσει το δυναμικό με φορτίο κυρίως επειδή αγνοούσε την επίδραση των ιόντων του διαλύματος στις αλληλεπιδράσεις ιόντων επιφάνειας. Στη συνέχεια προτάθηκαν μια σειρά από μοντέλα τα οποία λαμβάνουν υπόψη την επίδραση αυτή.

2.6 Το μοντέλο Nernst

Σε αυτή την περίπτωση όπου το φορτίο της επιφάνειας δεν επηρεάζεται από την ύπαρξη άλλων ιόντων (ηλεκτρολύτη) στο διάλυμα, το δυναμικό Ψ_0 της επιφάνειας συνδέεται με το pH του διαλύματος μέσω της εξίσωσης Nernst¹⁶.

$$\Psi_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{C}{C_0} \quad (2.27)$$

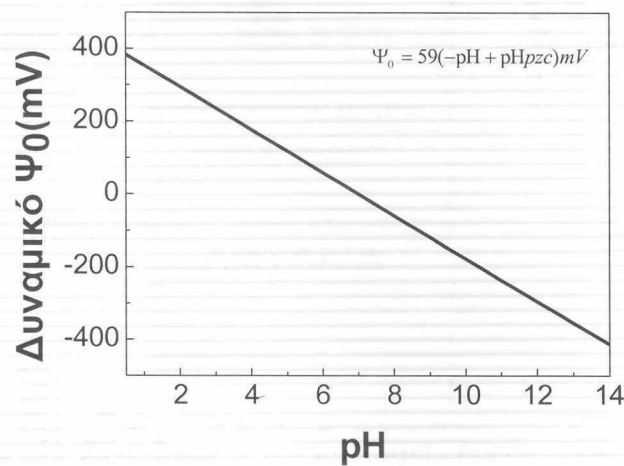
Όπου C και C_0 είναι η συγκέντρωση του φορτισμένου ιόντος στην επιφάνεια και η συγκέντρωση του φορτισμένου ιόντος όταν το δυναμικό της επιφάνειας είναι μηδέν. Στην περίπτωση που το ιόν είναι το πρωτόνιο η εξίσωση μπορεί να γραφεί

$$\Psi_0 = \frac{RT}{F} (pH_{pzc} - pH) \quad (2.28)$$

Όπου στους 25°C ισχύει

$$\Psi_0 = 59(-pH + pH_{pzc}) \text{ (mV)} \quad (2.29)$$

Για παράδειγμα, στο σχήμα 2.10 παρουσιάζεται εφαρμογή της σχέσης 2.28 για οξείδιο με $pH_{pzc}=7$. Με βάση τη σχέση 2.28 παρατηρείται γραμμική σχέση μεταξύ Ψ_0 και pH



Σχήμα 2.10 Υπολογισμός δυναμικού επιφάνειας με $pH_{pzc}=7$ μέσω της εξίσωσης Nernst (2.28) συναρτήσει του pH του διαλύματος.

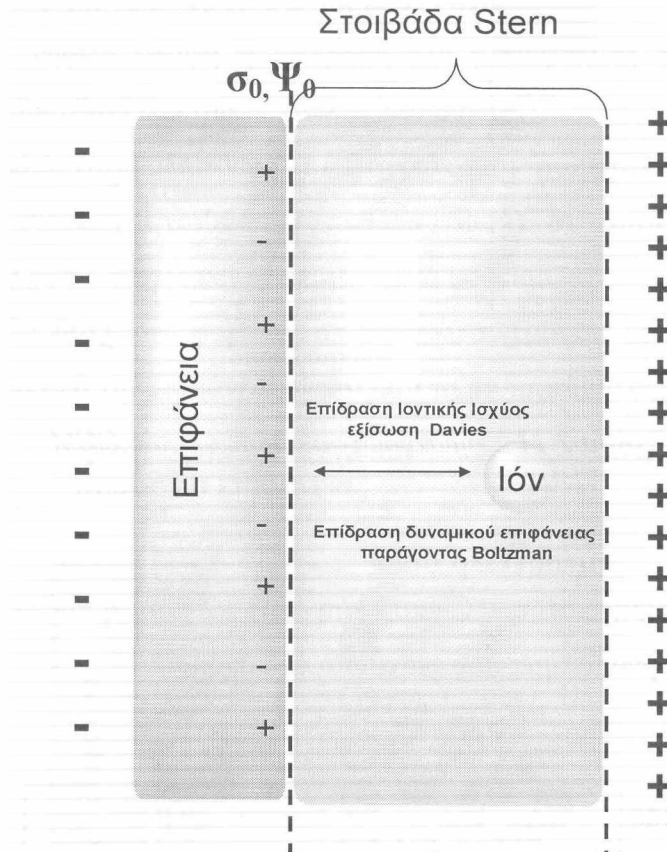
Η εφαρμογή της εξίσωσης Nernst για την περιγραφή του δυναμικού της επιφάνειας μελετήθηκε εκτενώς με στόχο τον εντοπισμό των διαφορών της συμπεριφοράς των επιφανειών και των ηλεκτροδίων στα οποία και εφαρμόστηκε αρχικά. Ωστόσο αποδείχθηκε ανεπαρκής και αυτό γιατί η αλληλεπίδραση των ιόντων του διαλύματος αλλά και των προσροφημένων στην επιφάνεια ιόντων επηρεάζει το δυναμικό της επιφάνειας με τρόπο διαφορετικό από των ηλεκτροδίων⁷⁵.

2.7 Το μοντέλο Σταθερής Χωρητικότητας (Constant Capacitance Model, CCM)

Το μοντέλο **σταθερής χωρητικότητας**, προτάθηκε από τους Schindler και Stumm⁸⁰ το 1987, θεωρεί ότι η διεπιφάνεια αποτελείται από μια στοιβάδα (στοιβάδα Stern) που χωρίζεται από δύο φορτισμένες επιφάνειες. Το δυναμικό της επιφάνειας Ψ_0 υποθέτει ότι σχετίζεται γραμμικά με το φορτίο σ_0 σύμφωνα με τη σχέση.

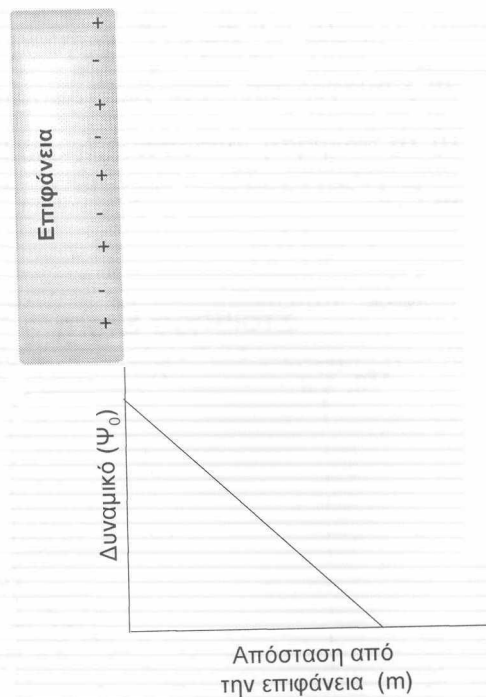
$$\sigma_0 = C\Psi_0 \quad (2.30)$$

Όπου η σταθερά C (F/m²) αναφέρεται στην χωρητικότητα της στοιβάδας Stern. Όπως προκύπτει από αυτή τη θεώρηση ουσιαστικά η στοιβάδα Stern θεωρείται ως πυκνωτής με χωρητικότητα C .



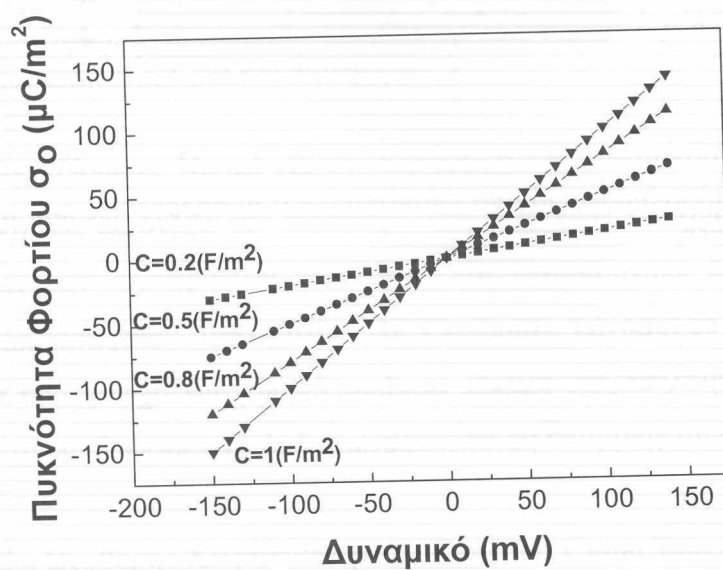
Σχήμα 2.9 Αλληλεπιδράσεις ιόντων επιφάνειας και οι παράγοντες που την επηρεάζουν στη στοιβάδα Stern.

Κατά την εφαρμογή του CCM όλα τα επιφανειακά σύμπλοκα θεωρούνται σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας ένταξης. Η σχέση 2.29 προβλέπει ότι δυναμικό μειώνεται γραμμικά με την απόσταση από την επιφάνεια.



Σχήμα 2.11 Σχηματική αναπαράσταση του CCM

Για τυπικές τιμές χωρητικότητας C από 1 F/m^2 έως 0.2 F/m^2 η πυκνότητα φορτίου σ_0 και το δυναμικό παίρνουν τιμές που φαίνονται στο σχήμα 2.12



Σχήμα 2.12 Γραφική παράσταση του δυναμικού της επιφάνειας σε σχέση με την πυκνότητα φορτίου όπως προκύπτει από το CCM για διάφορες χωρητικότητες C όπως υπολογίστηκε από τη σχέση 2.30.

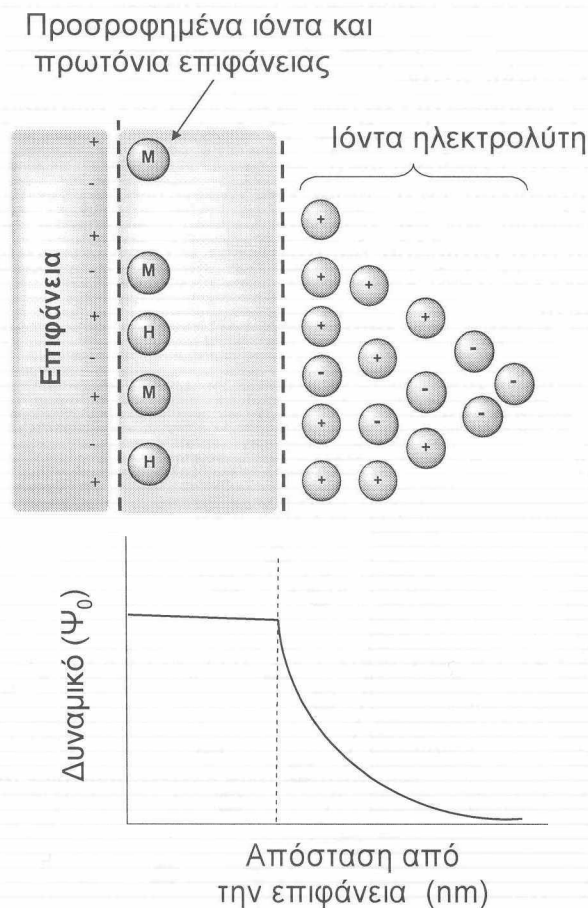
Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι το CCM είναι δυνατό να δώσει καλά αποτελέσματα σε περιπτώσεις που στο διάλυμα υπάρχει μεγάλη ιοντική ισχύς. Στις περιπτώσεις αυτές, η στοιβάδα διάχυτου φορτίου συρρικνώνεται αρκετά. Ωστόσο το CCM αποτυγχάνει σε περιπτώσεις χαμηλής ή ενδιάμεσης ιοντικής ισχύος.

2.8 Μοντέλο Διπλής Ηλεκτρικής Στοιβάδας (EDL)

Η ανάγκη να ληφθεί υπόψη η επίδραση του ηλεκτρολύτη στη σχέση $\Psi_0=f(\sigma_0)$ οδήγησε στο Μοντέλο Ηλεκτρικής Διπλής Στοιβάδας^{79,81}.

Το μοντέλο διπλής στοιβάδας βασίζεται στη διάκριση του φορτίου σε δύο στοιβάδες

- 1) Την **επιφανειακή στοιβάδα** (στοιβάδα Stern) σε αυτήν κατανέμονται τα προσροφημένα ιόντα καθώς και τα επιφανειακά φορτία.
- 2) Τη στοιβάδα **διάχυτου φορτίου** σε αυτή κατανέμονται τα ελεύθερα ιόντα με φορτίο αντίθετο από την επιφάνεια, καθώς και τα ιόντα του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 2.13 Σχηματική αναπαράσταση του EDL και της κατανομής των ιόντων σε κάθε στοιβάδα

Στη βιβλιογραφία έχουν θεμελιωθεί μια σειρά από ηλεκτροστατικά μοντέλα των οποίων βασική διαφορά είναι ο τρόπος με τον οποίο το δυναμικό της επιφάνειας μεταβάλλεται με την απόσταση από την επιφάνεια. Τα δύο πιο γνωστά από τα μοντέλα αυτά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία περιγράφονται παρακάτω.

2.8.1 Μοντέλο Διάχυτης Διπλής Στοιβάδας (Double Layer Model (DDL))

Το μοντέλο διακρίνει τα φορτία σε δύο στοιβάδες:

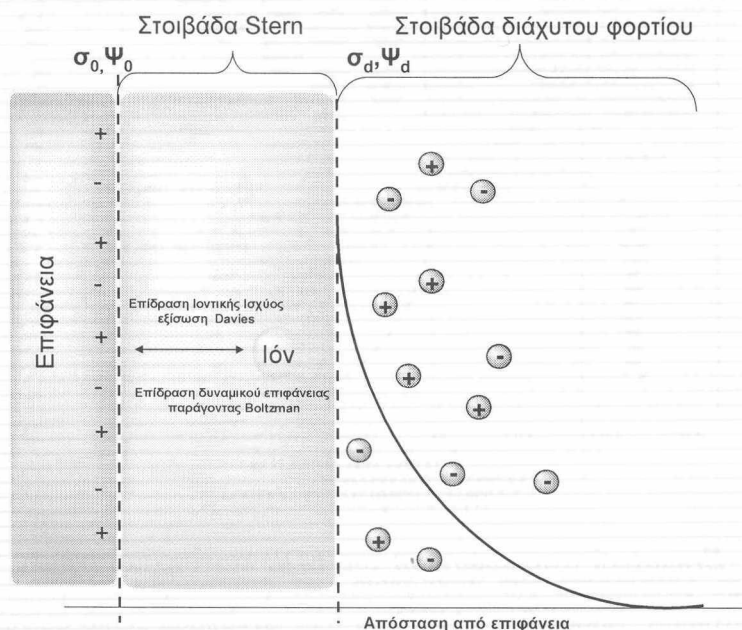
Στην πρώτη στοιβάδα (Stern) διατάσσονται τα προσροφημένα στην επιφάνεια ιόντα και τα H^+ των επιφανειακών θέσεων το φορτίο και το δυναμικό της στοιβάδας αυτής συμβολίζονται με σ_0 και Ψ_0 αντίστοιχα .

Στη δεύτερη στοιβάδα (στοιβάδα διάχυτου φορτίου) συγκεντρώνονται τα ιόντα του ηλεκτρολύτη το φορτίο και το δυναμικό της στοιβάδας αυτής συμβολίζονται με σ_d και Ψ_d αντίστοιχα .

Έτσι σε κατάσταση ισορροπίας ισχύει

$$Q_0 = -Q_d \quad (2.31)$$

Βασική υπόθεση του μοντέλου DDL είναι ότι δυναμικό Ψ_0 στην πρώτη στοιβάδα παραμένει σταθερό ενώ στη στοιβάδα διάχυτου φορτίου το δυναμικό Ψ_d μειώνεται εκθετικά με την απόσταση.



Σχήμα 2.14 Σχηματική αναπαράσταση του DDL και των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε κάθε στοιβάδα.

Το φορτίο συνδέεται με το δυναμικό της αντίστοιχης στοιβάδας με τις εξισώσεις.

$$\sigma_o = C(\Psi_o - \Psi_d) \quad (2.32)$$

$$\sigma_d = (8RT\varepsilon\varepsilon_o I 10^3)^{1/2} * \sinh(Z\Psi_d F / 2RT) \quad (2.33)$$

Η σχέση 2.33 είναι η εξίσωση **Gouy-Chapman** που θα αναλυθεί στη συνέχεια. Όπου R η σταθερά των αερίων (8.314J/molK), T: θερμοκρασία, ε :διηλεκτρική σταθερά του νερού (78.5 στους 25⁰C), ε_o (8.854*10⁻¹² C/Vm) διηλεκτρική σταθερά του κενού, I η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη Ψ_o το δυναμικό της επιφάνειας.

2.8.2 Μοντέλο Τριών Στρωμάτων (Triple Layer Model , TLM)

Το TLM βασίζεται στην διάκριση της διεπιφάνειας σε τρεις στοιβάδες, σχήμα 2.15. Η επιφανειακή στοιβάδα (Stern) έχει χωριστεί σε δύο νέες στοιβάδες. Αυτό κάνει δυνατή τη διάκριση των επιφανειακών συμπλόκων σε σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας ένταξης (inner sphere complexes). Ως σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας ένταξης θεωρούνται τα πρωτόνια και υδροξύλια που αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια και σε σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας ένταξης (outer-sphere) στα οποία περιλαμβάνονται όλα τα ιόντα και μόρια που αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια. Η τρίτη στοιβάδα αποτελεί τη **στοιβάδα διάχυτου** φορτίου όπως περιγράφεται στο DLM⁷⁵. Έτσι το επιφανειακό φορτίο σ_o αντισταθμίζεται από τα φορτία των ιόντων των τριών στοιβάδων, και ως εκ τούτου σε κατάσταση ισορροπίας ισχύει

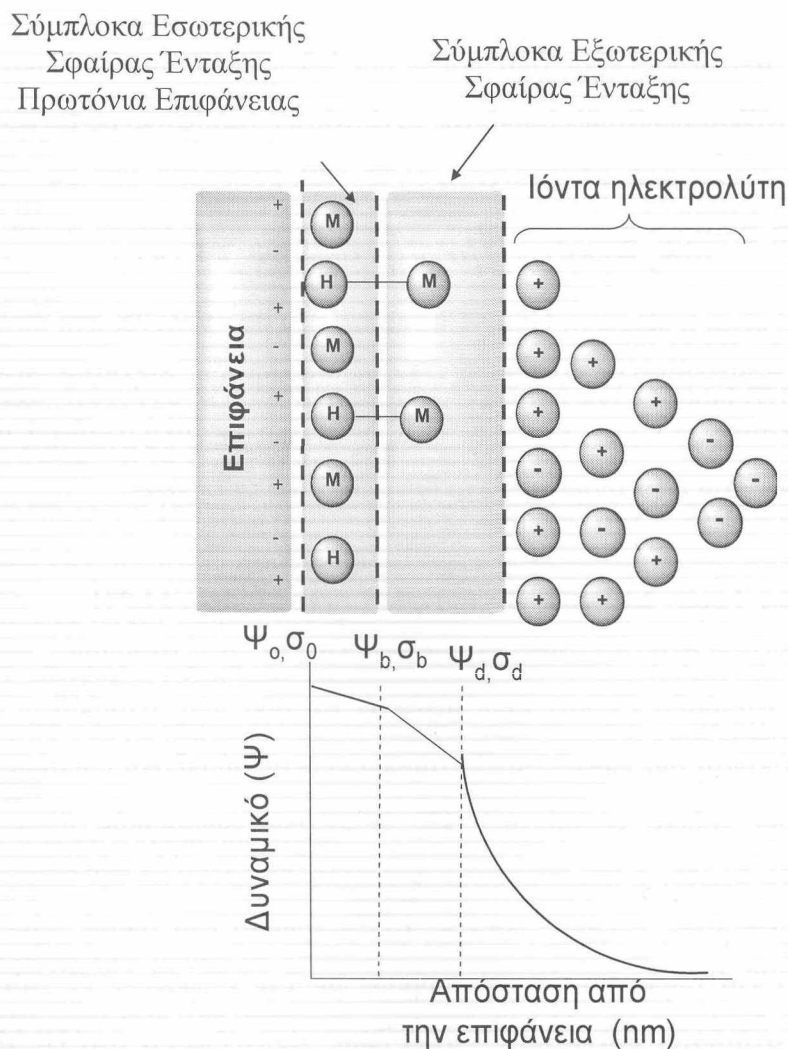
$$\sigma_o = \sigma_b + \sigma_d \quad (2.34)$$

$$\sigma_o = C_1(\Psi_o - \Psi_b) \quad (2.35)$$

$$\sigma_b = C_2(\Psi_b - \Psi_d) \quad (2.36)$$

$$\sigma_d = (8RT\varepsilon\varepsilon_o I 10^3)^{1/2} * \sinh(Z\Psi_d F / 2RT) \quad (2.37)$$

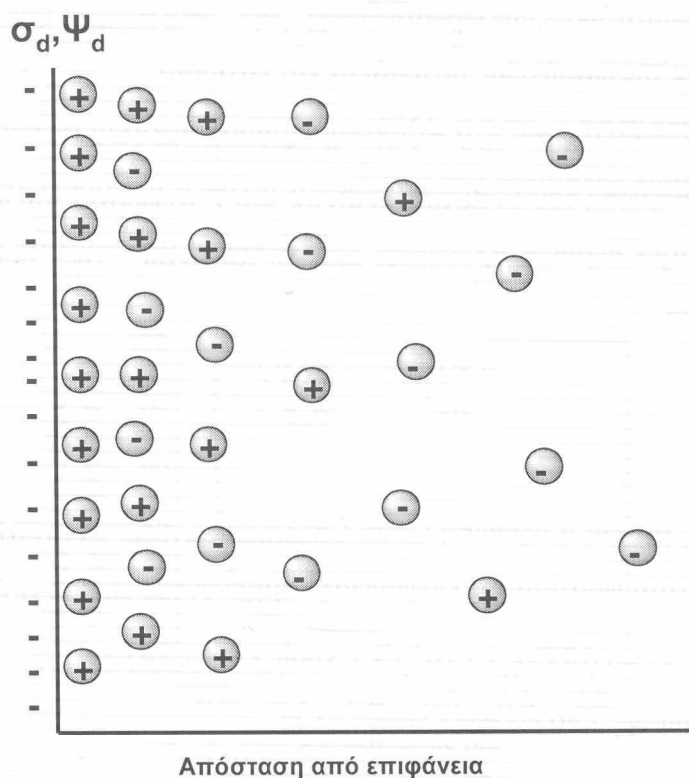
Όπου C₁ και C₂ οι χωρητικότητες των στοιβάδων,



Σχήμα 2.15 Σχηματική αναπαράσταση του TLM και της κατανομής των ιόντων σε κάθε στοιβάδα

2.8.3 Η στοιβάδα διάχυτου φορτίου - Θεωρία Gouy-Chapman

Όπως αναφέρθηκε στις παραγράφους 2.8.1 και 2.8.2, τα μοντέλα για την περιγραφή των αντιδράσεων στη διεπιφάνεια υγρού στερεού βασίζονται στη θεωρία της διπλής ηλεκτροστατικής στοιβάδας όπως αυτή προτάθηκε από τους Gouy (1910) και Chapman (1913). **Η θεωρία των Gouy-Chapman περιγράφει μαθηματικά την κατανομή του δυναμικού σε μια στοιβάδα διάχυτου φορτίου που αποτελεί συνέχεια μιας φορτισμένης επιφάνειας.** Εξέλιξη της θεωρία των Gouy-Chapman αποτελεί η θεωρία του Stern (1924)^{73, 79}.



Σχήμα 2.16. Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής των ιόντων στη στοιβάδα διάχυτου φορτίου.

Οι παραδοχές των Gouy-Chapman κατά την εφαρμογή της θεωρίας τους είναι οι ακόλουθες

- Η απόσταση μεταξύ της επιφάνειας και των αντίθετα φορτισμένων ιόντων στην επιφάνεια είναι μεγαλύτερη από την ιοντική ακτίνα των αντίθετα φορτισμένων ιόντων
- Τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα είναι ευκίνητα και κατανέμονται ως σύννεφο στην στοιβάδα διάχυτου φορτίου. Στην στοιβάδα διάχυτου φορτίου κατανέμονται ιόντα με φορτίο αντίθετο από αυτό της επιφάνειας αλλά και ιόντα φορτίου όμοιου με αυτό της επιφάνειας.
- Το ηλεκτρικό δυναμικό είναι μέγιστο στην επιφάνεια και μειώνεται εκθετικά καθώς απομακρυνόμαστε από αυτή.

Στη γενικότερη μορφή η πυκνότητα επιφανειακού φορτίου υπολογίζεται από τις αντιδράσεις πρωτονίωσης/αποπρωτονίωσης της επιφάνειας και τις αντιδράσεις αλληλεπίδρασης της επιφάνειας με ανιόντα και κατιόντα.

$$\sigma = F[C_H - C_{OH}] + \sum(Z_M C_M) + \sum(Z_A C_A) \quad (2.38)$$

όπου C η συγκέντρωση του αντίστοιχου ιόντος και Z το φορτίο του ιόντος.

Η εξίσωση Gouy-Chapman προκύπτει από τη λύνοντας της διαφορική εξίσωση Poisson-Boltzman.

$$\frac{d\Psi(\chi)}{dx^2} = \frac{-\sigma(\chi)}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (2.39)$$

Στην γενική της μορφή η εξίσωση Gouy-Chapman συνδέει το φορτίο της επιφάνειας Ψ με την πυκνότητα φορτίου της επιφάνειας λαμβάνοντας υπόψη την ιοντική ισχύ:

$$\sigma = (8RT\epsilon\epsilon_0 I * 10^3)^{1/2} * \sinh(Z\Psi F / 2RT) \quad (2.40)$$

Η λύση της εξίσωσης 2.40 ως προς δυναμικό δίνει

$$\psi_0 = \frac{2RT}{ZF} * \ln(X + \sqrt{X^2 + 1}) \quad (2.41)$$

Όπου X είναι ο βοηθητικός όρος

$$X = \frac{\sigma_0}{8RT\epsilon T_0 I * 10^3} \quad (2.42)$$

Το φορτίο της επιφάνειας σχετίζεται άμεσα με το pH της όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 2.2. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την άμεση εξάρτηση του δυναμικού Ψ_0 με το pH, επομένως υπολογίζοντας το φορτίο σ_0 συναρτήσει του δυναμικού Ψ_0 χρησιμοποιώντας τη σχέση 2.41 μπορούμε να υπολογίσουμε το δυναμικό συναρτήσει του pH

Απλοποιήσεις της εξίσωσης Gouy-Chapman

Για χαμηλές τιμές του δυναμικού Ψ η εξίσωση 2.37 μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής⁷⁵

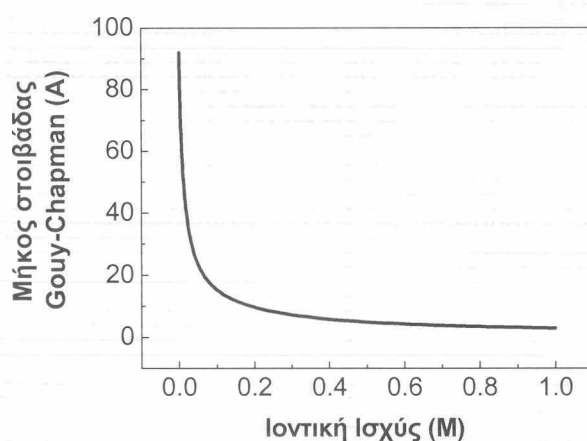
Όταν $\Psi \rightarrow 0$ $\sinh(Z\Psi F / 2RT) \rightarrow Z\Psi F / 2RT$

$$\sigma = \epsilon\epsilon_0 k \Psi \quad (2.43)$$

όπου

$$k^2 = \frac{2F^2 I \cdot 10^3}{\varepsilon \varepsilon_0 RT} \quad (2.44)$$

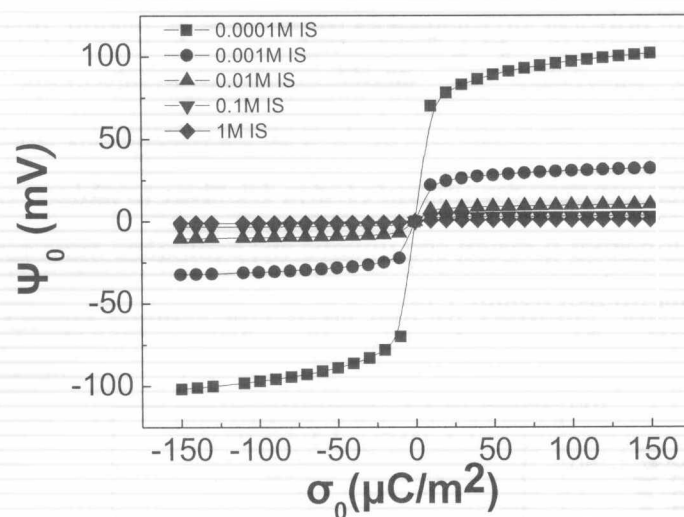
Ο όρος k έχει μονάδες αντίστροφου μήκους ($1/m$), $1/k$ είναι το πλάτος της στοιβάδας διάχυτου φορτίου. Ποσοτικά η σχέση του μήκους της στοιβάδας διάχυτου φορτίου με την ιοντική ισχύ φαίνεται στο σχήμα 2.18



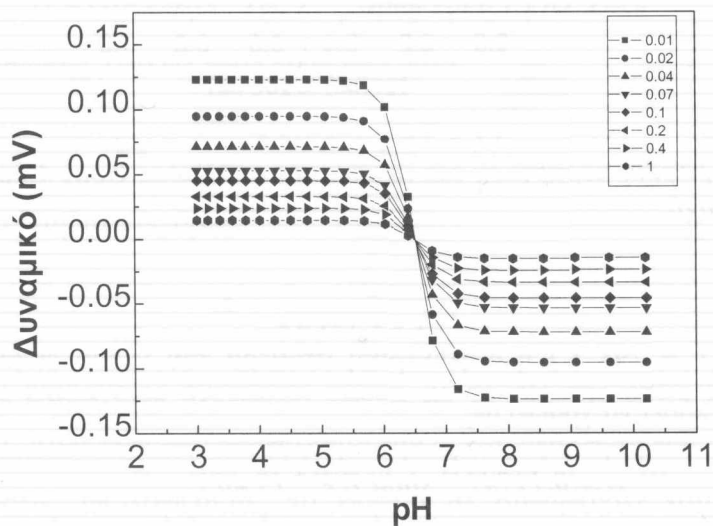
Σχήμα 2.18. Γραφική παράσταση του μήκους της στοιβάδας Gouy-Chapman σε σχέση με την ιοντική ισχύ.

Στους 25 °C ($T = 298$ K) η διηλεκτρική σταθερά του νερού είναι 78.5 οπότε η εξίσωση 2.37 μπορεί να γραφεί ως

$$\sigma = 0.1174 I^{1/2} \sinh(Z\Psi * 19.46) \quad (2.45)$$



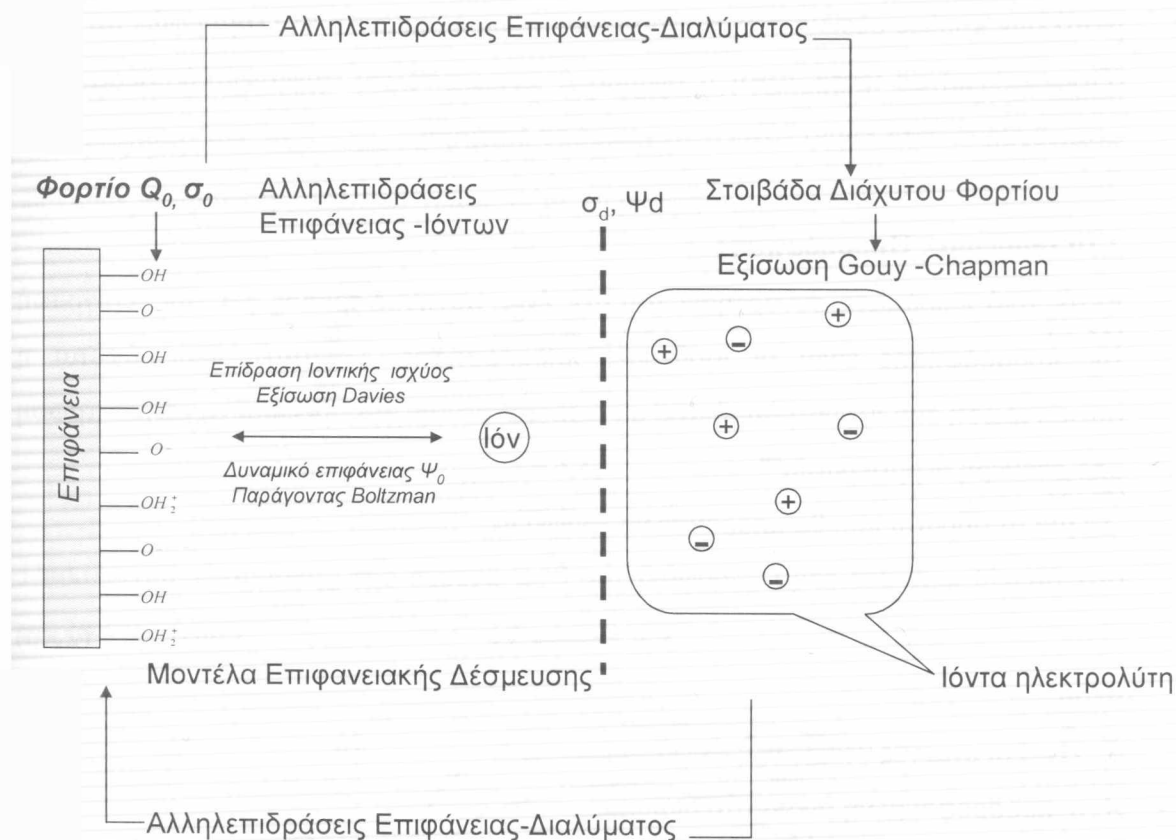
Σχήμα 2.19 Γραφική παράσταση της σχέσης φορτίου-δυναμικού (2.42) για διάφορες συγκεντρώσεις ιοντικής ισχύος.



Σχήμα 2.20 Γραφική παράσταση του Δυναμικού της επιφάνειας σε σχέση με το pH

Παρατηρούμε ότι για αυξανόμενες τιμές ιοντικής ισχύος η εξάρτηση του δυναμικού από το pH εξασθενεί. Αυτό είναι χαρακτηριστικό φαινόμενο στα διεπιφανειακά φαινόμενα σε φορτισμένες επιφάνειες. Η φυσική εικόνα είναι ότι τα φορτία των ιόντων ηλεκτρολύτη, εξουδετερώνουν τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις στην επιφάνεια. Ως εκ τούτου οι λεπτομέρειες των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων χάνονται (δεν μπορούν να μελετηθούν) σε υψηλές ιοντικές ισχύς.

Ανακεφαλαιώνοντας όλες οι αλληλεπιδράσεις που περιγράφηκαν παραπάνω φαίνονται το παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.21 Σχηματική ανακεφαλαίωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ιόντων επιφάνειας και διαλύματος-επιφάνειας.

2.9 Εφαρμογές των Μοντέλων Επιφανειακής Δέσμευσης (Surface Complexation Models, SCM)

Οι αλληλεπιδράσεις που αναφέρθηκαν μεταξύ ιόντων ή και φορτισμένων μορίων στην επιφάνεια των οξειδίων των μετάλλων μπορεί να περιγραφεί χρησιμοποιώντας τα μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης (SCM). Τα μοντέλα αυτά έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή αντιδράσεων στις επιφάνειες των οξειδίων των μετάλλων και των φυλλόμορφων αργίλων. Στην παρούσα διατριβή οι εφαρμογές αφορούσαν:

1. Προτονίωση – Αποπρωτονίωση των επιφανειακών θέσεων⁸²

2. Προσρόφηση ανιόντων και αρνητικά φορτισμένων μορίων στις επιφάνειες των υλικών^{83, 84}
3. Προσρόφηση κατιόντων και θετικά φορτισμένων μορίων στις επιφάνειες των υλικών⁸⁴⁻⁸⁵.
5. Μελέτη της αλληλεπίδρασης υβριδικών υλικών με υπόστρωμα οξείδια των μετάλλων κυρίως οξείδια του πυριτίου και τροποποιημένων φυλλομορφών αργίλων (Organoclays) με ιόντα. Αυτή η εφαρμογή των μοντέλων επιφανειακής δέσμευσης αναπτύχθηκε κατά κύριο λόγο στην παρούσα διατριβή.

2.10 Ισόθερμες Προσρόφησης

Εκτός από πειράματα συναρτήσεως του pH, ένας συνήθης τρόπος για την περιγραφή της προσρόφησης είναι οι ισόθερμες προσρόφησης. Σε αυτές περιγράφεται η συγκέντρωση του ελεύθερου ιόντος σε διάλυμα με την προσροφημένη συγκέντρωση υπό σταθερή θερμοκρασία⁸⁶

Σε μια αντίδραση που θα μπορούσε να γραφεί ως



όπου

S : είναι οι ενεργές θέσεις στη επιφάνεια

A : η προσροφούμενη ουσία στο διάλυμα

SA : προσροφημένη ουσία

Η σταθερά της αντίδρασης είναι

$$K_{ads} = \frac{[\equiv SA]}{[\equiv S] [A]} \quad (2.47)$$

Θεωρώντας ότι ο μέγιστος αριθμός ενεργών θέσεων στην επιφάνεια είναι S_T ισχύει

$$[\equiv S_T] = [\equiv S] + [\equiv SA] \quad (2.48)$$

Επομένως από τις εξισώσεις 2.47 και 2.48 προκύπτει ότι

$$[\equiv SA] = [\equiv S_T] \frac{K_{ads} [A]}{1 + K_{ads}} \quad (2.49)$$

Αν ορίσουμε

$$\Gamma = [\equiv SA] / m \quad (2.50)$$

όπου m η μάζα του υλικού

$$\Gamma_{max} = [\equiv S_T] / m \quad (2.51)$$

Έχουμε

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{K_{ads} [A]}{1 + K_{ads} [A]} \quad (2.52)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή ως εξίσωση Langmuir και η ισόθερμη προσρόφησης που περιγράφει ισόθερμη Langmuir.

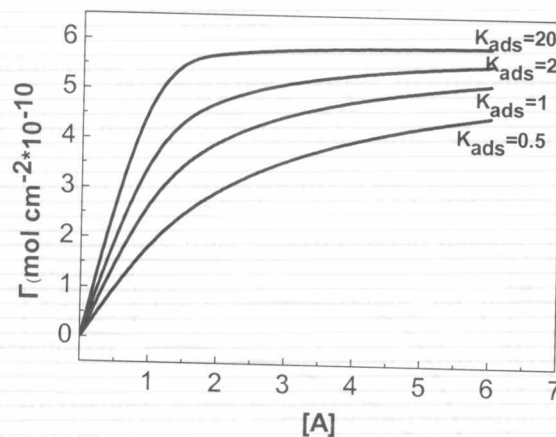
Συνήθως η εξίσωση Langmuir γράφεται με τη μορφή:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} K_{ads} [A] \quad (2.53)$$

όπου το κλάσμα θ κατάληψης των επιφανειακών θέσεων είναι:

$$\theta = \frac{[\equiv SA]}{[\equiv S_T]} \quad (2.54)$$

Παράδειγμα εφαρμογής της σχέσης 2.53 για διάφορες τιμές του K_{ads} δίνεται στο παρακάτω σχήμα



Σχήμα 2.22 Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir για διάφορες σταθερές προσρόφησης K_{ads} . Αρχικά $[A] = 6 \mu M$ και $\Gamma_{max} = 6 \text{ mol/m}^2 * 10^{10}$

Μια δεύτερη ευρέως χρησιμοποιούμενη ισόθερμη προσρόφησης είναι η **ισόθερμη Frumkin** αναφέρεται και ως εξίσωση Frumkin-Fowler-Guggenheim (FFG) και έχει αναπτυχθεί για να λάβει υπόψη τις πλευρικές αλληλεπιδράσεις στην επιφάνεια.

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-2a\theta} = K_{ads} [A] \quad (2.55)$$

Βασική διαφορά από την εξίσωση Langmuir είναι ότι ο όρος $\theta/(1-\theta)$ πολλαπλασιάζεται με τον παράγοντα $e^{-2a\theta}$. Αυτός ο όρος ορίζει την ισχύ των αλληλεπιδράσεων μεταξύ γειτονικών θέσεων της επιφάνειας. Ο παράγοντας a είναι ο συντελεστής αλληλεπίδρασης.

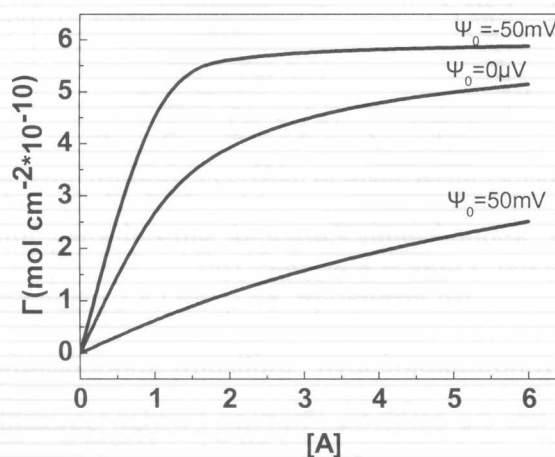
Αν $a=0$ η εξίσωση μετατρέπεται σε Langmuir και αγνοεί τις πλευρικές αλληλεπιδράσεις, αν $a>0$ δείχνει έλξη και για $a<0$ δείχνει άπωση.

Μετατροπή της ισόθερμης Langmuir σε Frumkin εξαιτίας λόγω του ηλεκτροστατικού όρου Boltzman.

Ένας πολύς σημαντικός παράγοντας τον οποίο δεν λαμβάνουν υπόψη οι παραπάνω ισόθερμες προσρόφησης είναι η επίδραση του επιφανειακού φορτίου στην αλληλεπίδραση ιόντων-επιφάνειας. Έτσι ξεκινώντας από την εξίσωση Langmuir και λαμβάνοντας υπόψη των ηλεκτροστατικό όρο Boltzman καταλήγουμε σε εξίσωση Frumkin ως εξής:

Λαμβάνοντας υπόψη τον παράγοντα Boltzman η σταθερά προσρόφησης γίνεται:

$$K_{ads} = K_{app} e^{-F\Psi_0 / RT} \quad (2.56)$$



Σχήμα 2.23 Επίδραση του ηλεκτροστατικού όρου στις ισόθερμες προσρόφησης

Οπότε η εξίσωση 2.55 γίνεται

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K_{\text{ads}} e^{\frac{-F\Psi_0}{2RT}} [A]}{1 + K_{\text{ads}} e^{\frac{-F\Psi_0}{2RT}} [A]} \quad (2.57)$$

Αν για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήσουμε το Constant Capacitance Model (βλ παρ. 2.7).

όπου

$$\Psi_0 = \frac{\sigma_0}{C}$$

$$\sigma_0 = \frac{F[\equiv SA]}{aS} \quad (2.58)$$

$$[\equiv SA] = \theta[\equiv ST] \quad (2.59)$$

Η εξίσωση 2.57 γίνεται

$$\frac{[\equiv SA]}{[\equiv A][\equiv S]} = K_{\text{ads}} e^{-\frac{F^2}{CRTSa}\theta[S_T]} \quad (2.60)$$

Η σχέση 2.60 είναι εξίσωση Frumkin με συντελεστή αλληλεπίδρασης

$$a = 0.5 \frac{F^2}{CRTSa} \theta[\equiv S_T] \quad (2.61)$$

Αυτή η θεώρηση δείχνει ότι οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις θα μπορούσαν να αναγνωριστούν και μέσω ισόθερμων προσρόφησης. Ωστόσο αυτό πειραματικά δεν γίνεται. Αυτό οφείλεται στο ότι ο παράγοντας θ στην εξίσωση 2.61 μεταβάλλεται με το pH, και το βαθμό κατάληψης των επιφανειακών θέσεων (το οποίο μεταβάλλει το φορτίο της επιφάνειας σ_0). Έτσι ο μόνος τρόπος να μελετηθούν πειραματικά τα ηλεκτροστατικά φαινόμενα στην προσρόφηση είναι πειράματα προσρόφησης συναρτήσει του pH (pH-edge). Αυτή η μεθοδολογία εφαρμόστηκε ενδελεχώς στην παρούσα διατριβή.

2.11 Δημιουργία Φορτίου στους Αργίλους

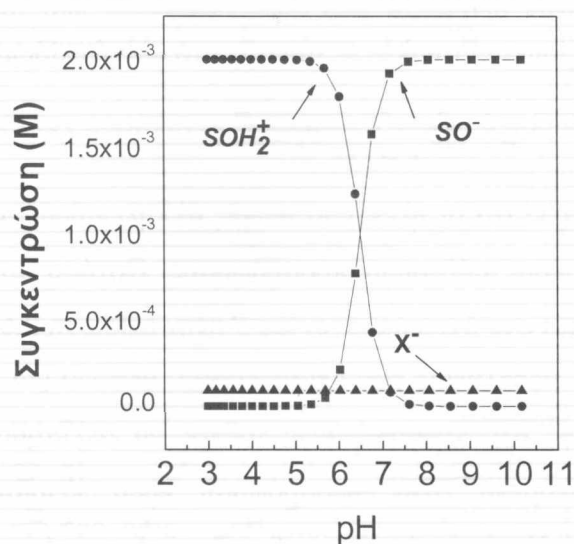
Η δημιουργία του φορτίου στους αργίλους οφείλεται σε δύο μηχανισμούς⁸⁷⁻⁹⁰:

α) **Μεταβλητό φορτίο:** των υδροξυλομάδων (αμφοτερικών θέσεων) που οφείλεται σε ατέλειες του πλέγματος. Το φορτίο αυτό εξαρτάται άμεσα από το pH όπως ακριβώς και το φορτίο των οξειδίων των μετάλλων. Ως εκ τούτου περιγράφεται από την ίδια θεωρία που εφαρμόζεται στα οξείδια όπως αναφέρθηκε στις προηγούμενες

παραγράφους. Οι αμφοτερικές θέσεις στην επιφάνεια του αργίλου πρωτονιώνονται σε χαμηλά pH με αποτέλεσμα να αποκτούν θετικό φορτίο ενώ σε αλκαλικά pH αποπρωτονιώνονται με αποτέλεσμα τη δημιουργία αρνητικού φορτίου. Για λόγους ενιαίου συμβολισμού αυτές οι θέσεις συμβολίζονται με ($\equiv\text{SOH}$) όπως και στις επιφάνειες των οξειδίων.

β) **Μόνιμο φορτίο:** το φορτίο αυτό είναι ανεξάρτητο από το pH. Αποτελεί συνήθως το 10% του συνολικού φορτίου. Εξαρτάται από το μέγεθος και τη δομή του πλέγματος και τη φύση του αντισταθμιστικού ιόντος. Οι θέσεις μόνιμου φορτίου συμβολίζονται με ($\equiv\text{X}^-$). Στους υπολογισμούς θεωρείται $[\equiv\text{X}^-] = \text{C.E.C.}$

Συνολικά η εξάρτηση από το pH των συγκεντρώσεων των θέσεων σε αργίλους φαίνεται στο σχήμα 2.23. Από το σχήμα φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις των αμφοτερικών θέσεων $\text{SO}^-/\text{SOH}_2^+$ μεταβάλλονται όπως στα οξείδια με το pH, ενώ η συγκέντρωση των $\equiv\text{X}^-$ θέσεων είναι ανεξάρτητη του pH.



Σχήμα 2.24 Κατανομή των επιφανειακών θέσεων σε συνάρτηση με το pH όπως υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις 2.3 και 2.4 για φυλλόμορφο άργιλο με χαρακτηριστικά $pK_1=9$, $pK_2=-4$, $[\equiv\text{SOH}]=2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, και $\text{CEC}=200 \text{ meq/100gr}$

2.12 Θεωρητικός Υπολογισμός του Μόνιμου Αρνητικού Φορτίου των Αργίλων

Οι μόνιμα αρνητικά φορτισμένες θέσεις, που προκύπτουν από την ισόμορφη αντικατάσταση, δεν ακολουθούν την εξάρτηση από το pH όπως οι αμφοτερικές θέσεις ($\equiv\text{SOH}$). Επιπλέον, μέχρι πρόσφατα στη βιβλιογραφία θεωρούνταν ότι οι $[\equiv\text{X}^-]$

θέσεις δεν επηρεάζουν τον παράγοντα Boltzman. Ωστόσο το 1998 οι Kraepiel και Morel⁹¹ πρότειναν ότι το μόνιμο αρνητικό φορτίο των αργίλων (σ_{fix}) επηρεάζει τον παράγοντα Boltzman. Με βάση αυτό υπολόγισαν θεωρητικά την επίδραση του μόνιμου αρνητικού φορτίου των αργίλων στο συνολικό φορτίο και το σημείο μηδενικού φορτίου του αργίλου.

Η σχέση που συνδέει το φορτίο με το δυναμικό στο **διάλυμα** είναι η εξίσωση Poisson- Boltzman

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -1000 \frac{FI(e^{-F\Psi/RT} - e^{F\Psi/RT})}{\varepsilon_w \varepsilon_0} \quad (2.62)$$

αντίστοιχα στη στερεή φάση

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -1000 \frac{F\rho_p + FI(e^{-F\Psi/RT} - e^{F\Psi/RT})}{\varepsilon_s \varepsilon_0 \frac{V_p}{V_L}} \quad (2.63)$$

Όπου $\Psi(V)$ είναι το δυναμικό $x(m)$ η απόσταση από την επιφάνεια και $I(mol/l)$ συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη ε_s η διηλεκτρική σταθερά του στερεού, V_p/V_L ο λόγος του συνολικού όγκου του στερεού στον όγκο του διαλύματος.

Το ενδογενές δυναμικό στο στερεό Ψ_p υπολογίζεται από την πυκνότητα φορτίου ρ_p σε άπειρη απόσταση από την επιφάνεια

$$\Psi_p = -\frac{RT}{F} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{-\rho_p}{2I}\right) \quad (2.64)$$

Σε συνθήκες ισοροπίας το επιφανειακό φορτίο σ_0 δίνεται από τη εξίσωση

$$\sigma_0 = \varepsilon \varepsilon_0 \left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x=0^-} - \varepsilon \varepsilon_w \left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{x=0^+} = \sigma_{op} + \sigma_{GC} \quad (2.65)$$

όπου σ_{op} είναι η πυκνότητα μόνιμου φορτίου και σ_{GC} η πυκνότητα φορτίου λόγω pH και ιόντων ηλεκτρολύτη.

Η σχέση που συνδέει το επιφανειακό φορτίο σ_0 με το δυναμικό προκύπτει ολοκληρώνοντας την εξίσωση 2.65.

$$\sigma_{op} = \sqrt{\operatorname{sig}\left(\frac{8RT\varepsilon_0}{2}\right)} \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_s V_L}{V_p}\right)} \sqrt{\left[1000I\left(\cosh\left(\frac{F\Psi_0}{RT}\right) - \cosh\left(\frac{F\Psi_p}{RT}\right)\right) + \frac{-1000\rho_p}{2} \frac{F}{RT} (\Psi_0 - \Psi_p)\right]} \quad (2.66)$$

Από τη σχέση 2.66 προκύπτει ότι α) αν $\Psi_p = 0$ και $\rho_p = 0$ η εξίσωση καταλήγει στην εξίσωση Gouy-Chapman. β) Ωστόσο αν $\Psi_p \neq 0$ και $\rho_p \neq 0$ υπάρχουν διαφορές οι οποίες περιγράφουν την επίδραση του μόνιμου αρνητικού φορτίου των αργίλων στο συνολικό φορτίο.

Παραδείγματα Υπολογισμού της Επίδρασης του Μόνιμου Αρνητικού Φορτίου των Αργίλων στο Σημείο Μηδενικού Φορτίου

Η επίδραση του μόνιμου αρνητικού φορτίου των αργίλων στο pH μηδενικού φορτίου όπως υπολογίστηκε από τους Kraepiel και Morel είναι⁹¹

$$-\frac{1}{2.3} \left(\frac{F\Psi}{RT} \right) = -2 / 2.3 * \arcsin h \left(\frac{\sigma_{fix}}{0.1174I^{1/2}} \right) \quad (2.67)$$

όπου σ_{fix} είναι το μόνιμο φορτίο

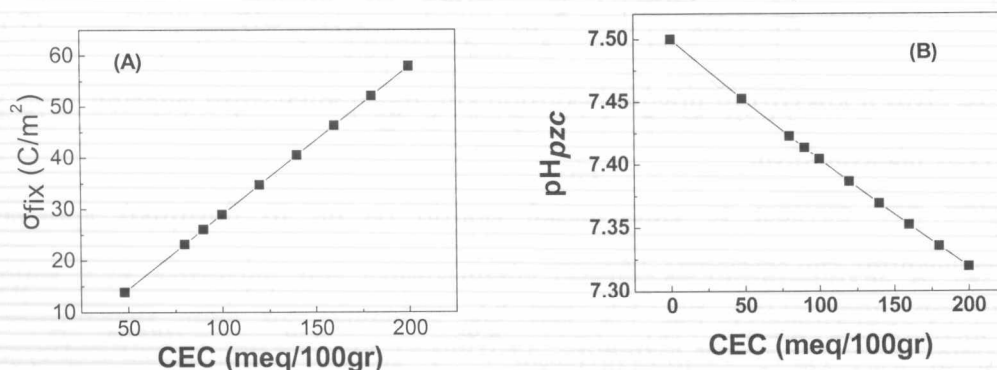
$$pH_{pzc} = 0.5 * (pK_1 + pK_2) - 2 * \arcsin h \left(\frac{\sigma_{fix}}{0.1174I^{1/2}} \right) \quad (2.68)$$

όπου

$$\sigma_{fix} = \frac{F[\equiv X^-]}{S} \quad (2.69)$$

Όπου $[\equiv X^-]$ είναι η συγκέντρωση των μόνιμα αρνητικά φορτισμένων θέσεων σε mol/l θέσεων, S η ειδική επιφάνεια του αργίλου και F η σταθερά του Faraday. Από τη σχέση 2.68 προκύπτει ότι η ύπαρξη του μόνιμου αρνητικού φορτίου των αργίλων επηρεάζει το pH_{pzc} .

Αν θέσουμε $CEC = [\equiv X^-]$ από τη σχέση 2.69 προκύπτει ότι η κατιοντοανταλλακτική ικανότητα του αργίλου σχετίζεται με το σ_{fix} . Ποσοτικά η σημασία αυτών των σχέσεων φαίνεται στο σχήμα 2.24.



Σχήμα 2.25 (A) Σχέση του μόνιμου αρνητικού φορτίου των αργίλων σε σχέση με την CEC σχέση 2.69. (B) Μεταβολή του pH_{pzc} αργίλου σε σχέση με την CEC (σχέση 2.70), για άργιλο με χαρακτηριστικά $pK_1=7$ και $pK_2=8$.

Η επίδραση του μόνιμου αρνητικού φορτίου του αργίλου στο pH_{pzc} φαίνεται στο διάγραμμα 2.24B όπως υπολογίστηκε από την εξίσωση 2.68 για άργιλο με

χαρακτηριστικά $pK_1=7$, $pK_2=8$ $pH_{pzc}=7.5$ σε ιοντική ισχύ 1mM. Όπως φαίνεται από το σχήμα 2.24B για τιμές C.E.C. της τάξης των 100meq/100gr (τυπική τιμή για σμεκτίτες) το pH_{pzc} ελαττώνεται κατά 0.15 μονάδες pH. Σε περιπτώσεις αργίλων υψηλού C.E.C. η μετατόπιση είναι ακόμη μεγαλύτερη. Μια τέτοια περίπτωση μελετήθηκε λεπτομερώς στην παρούσα διατριβή.

Από όλα τα παραπάνω προκύπτει ότι

- α) το μόνιμο αρνητικό φορτίο των αργίλων επηρεάζει το pH_{pzc}
- β) αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις των αργίλων να μην τέμνονται στο pH_{pzc} όπως συμβαίνει στα οξείδια των μετάλλων όταν οι τιτλοδοτήσεις πραγματοποιούνται σε διαφορετικές ιοντικές ισχύς του διαλύματος.

Μέχρι τώρα στη βιβλιογραφία η επίδραση του μόνιμου αρνητικού φορτίου των αργίλων δεν λαμβανόταν υπόψη. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής τα πειραματικά δεδομένα αναλύθηκαν με βάση το βελτιωμένο μοντέλο των Krapiel και Morel. Δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στο ρόλο των μόνιμα φορτισμένων θέσεων αποδεικνύεται ότι αυτές μπορούν να διαδραματίσουν πολύ σημαντικό ρόλο.

2.14 Θεωρητική Προσέγγιση Αλληλεπίδρασης Μετάλλων- Χουμικών Οξέων

Διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων [μετάλλων]-[χουμικών οξέων]⁵⁰. Βασική παραδοχή των μοντέλων αυτών είναι η θεώρηση του χουμικού οξέος ως μια πολυμερή δομή με δύο είδη ομάδων καρβοξυλικών και φαινολικών με διακριτά pK και διακριτές σταθερές δέσμευσης μετάλλων. Τα κύρια μοντέλα που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία είναι το *Model V* και το μοντέλο NICA (Μη ιδανικής ανταγωνιστικής προσρόφησης, Non Ideal Competitive Adsorption)

Model V: Το μοντέλο προτάθηκε από τους Tipping και Hyrley⁹² το 1992. Βασικές παραδοχές του μοντέλου είναι

1. Το χουμικό οξύ θεωρείται ως σφαίρα με δεδομένο όγκο και μοριακό βάρος.
2. Οι θέσεις δέσμευσης κατανέμονται τυχαία στην επιφάνεια της σφαίρας.
3. Δύο κατηγορίες θέσεων δέσμευσης με διακριτά pK και σταθερές δέσμευσης θεωρούνται υπεύθυνες για την δέσμευση μετάλλων στο χουμικό οξύ. Τέσσερις θέσεις Α (ισχυρά όξινες) με διακριτά pK που αναφέρονται στις καρβοξυλικές ομάδες του χουμικού οξέος και τέσσερις θέσεις Β (ασθενή οξέα) που αναφέρονται στις φαινολικές ομάδες του χουμικού οξέος.

Τα οκτώ συνολικά pK (που εμφανίζονται στο μοντέλο) κατανέμονται ως εξής

Για $i=1-4$

$$pK_i = pK_A + \frac{(2i-5)}{6} \Delta pK_A \quad (2.70)$$

και για $i=5-8$

$$pK_i = pK_B + \frac{(2i-13)}{6} \Delta pK_B \quad (2.71)$$

Όπου pK_A και pK_B είναι οι μέσες τιμές των pK για τις δύο ομάδες θέσεων αντίστοιχα και $\Delta pK_A, \Delta pK_B$ είναι η διασπορά των pK . Για τυπικά χουμικά οξέα ο αριθμός των θέσεων A (καρβοξυλικές ομάδες) θεωρείται ίσως με 4 mol ανά γραμμάριο χουμικού οξέος και ο αριθμός των θέσεων B είναι ίσως με 8 mol ανά γραμμάριο χουμικού.

Η αλληλεπίδραση μετάλλων με τις ενεργές θέσεις περιλαμβάνει σε πρώτο στάδιο την αποπρωτονίωση των ενεργών θέσεων και στη συνέχεια την δέσμευση του μετάλλου ή του υδροξυλίου του μετάλλου στην αρνητικά φορτισμένη θέση δέσμευσης, οι αντιδράσεις που περιγράφουν την αλληλεπίδραση μετάλλου χουμικού οξέος περιγράφηκαν παραπάνω.

Οι σταθερές δέσμευσης για τις θέσεις τύπου A δίνονται από την εξίσωση

$$K_{R-COOM} = \frac{[R-COOM^-][H^+]}{[R-COOH][M^{2+}]} \quad (2.72)$$

και για τις θέσεις τύπου B

$$K_{R-OM} = \frac{[R-OM^-][H^+]}{[R-OH][M^{2+}]} \quad (2.73)$$

NICA-Donnan model : Στο μοντέλο αυτό λαμβάνεται υπόψη και η αλλαγή της δομής του χουμικού οξέος εξαιτίας του διαλύματος. Αυτό πραγματοποιείτε θεωρώντας το χουμικό ως gel (Donnan gel) του οποίου το μέγεθος αλλάζει (Donnan Volume) ανάλογα με τις συνθήκες του διαλύματος^{50,93}. Στην παρούσα διατριβή τα δεδομένα αλληλεπίδρασης χουμικών οξέων μετάλλων μοντελοποιήθηκαν με το *Model V*. Η χρήση του πιο λεπτομερούς *NICA-Donnan Model* δεν προσέφερε καλύτερα αποτελέσματα και αυτό γιατί τα χουμικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κατά κύριο λόγο ακινητοποιημένα σε επιφάνεια σίλικας.

B) Θεωρία Φασματοσκοπίας Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού (Electron Paramagnetic Resonance-EPR)

2.15 Φασματοσκοπία Ηλεκτρονικού Παραμαγνητικού Συντονισμού

Σε όλες τις φασματοσκοπίες, τα φάσματα λαμβάνονται μετρώντας την απορρόφηση ως προς την ενέργεια της ακτινοβολίας και οι παρατηρούμενες απορροφήσεις αντιστοιχούν σε μεταβάσεις μεταξύ δύο ενεργειακών σταθμών. Η συχνότητα κάθε απορρόφησης αντιστοιχεί στην διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο ενεργειακών σταθμών. Η φασματοσκοπία EPR μελετά την μαγνητική ροπή του ηλεκτρονίου.

Σε κάθε φασματοσκοπία οι δύο βασικές συνθήκες που πρέπει να ικανοποιούνται είναι

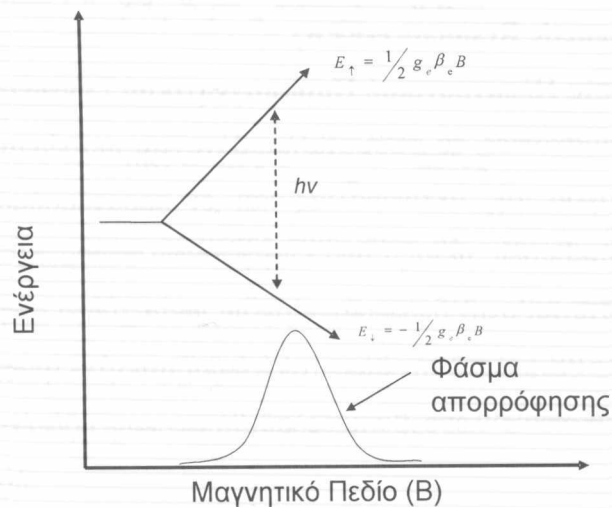
α) η ενέργεια ($h\nu$) ενός κβάντου ακτινοβολίας πρέπει να ισούται με τη διαφορά ενέργειας δύο σταθμών του συστήματος

$$|E_i - E_k| = h\nu \quad (2.74)$$

β) η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία πρέπει να μπορεί να αλληλεπιδρά είτε με τις ηλεκτρικές είτε με τις μαγνητικές ροπές του συστήματος.

Το ηλεκτρόνιο χαρακτηρίζεται από μια ενδογενή μαγνητική ροπή που προέρχεται από την ιδιοστροφομή του (spin). Σε πολλά συστήματα τα ηλεκτρόνια υπάρχουν σε ζεύγη με μηδενικό συνολικό spin, στις περιπτώσεις αυτές δεν υπάρχει μαγνητική ροπή και επομένως η συνθήκη (β) δεν ικανοποιείται. Έτσι μόνο συστήματα με ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια διαθέτουν μη μηδενική μαγνητική ροπή ικανή να αλληλεπιδράσει με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται στο σύστημα κατά την μέτρηση EPR. Για το λόγο αυτό η φασματοσκοπία EPR εφαρμόζεται μόνο σε παραμαγνητικά συστήματα.

Στο σχήμα 2.26 φαίνεται το ενεργειακό διάγραμμα ενός σωματιδίου με spin $S=1/2$ μέσα σε στατικό μαγνητικό πεδίο $\mathbf{B}$.



Σχήμα 2.26 Ενεργειακές στάθμες συστήματος με $S=1/2$ σε μεταβαλλόμενο εξωτερικό πεδίο. Όταν $\Delta E = h\nu$ επέρχεται συντονισμός και απορρόφηση ακτινοβολίας οδηγώντας σε φάσμα απορρόφησης.

Η προβολή του $\mathbf{S}$ πάνω στη διεύθυνση του $\mathbf{B}$ μπορεί να πάρει δύο πιθανές καταστάσεις παράλληλα ($\uparrow$) ή αντιπαράλληλα ($\downarrow$) ως προς το $\mathbf{B}$. Οι ενέργειες των δύο πιθανών καταστάσεων δίνονται από τις εξισώσεις

$$E_{\uparrow} = \frac{1}{2} g_e \beta_e B \quad (2.75)$$

$$E_{\downarrow} = -\frac{1}{2} g_e \beta_e B \quad (2.76)$$

όταν

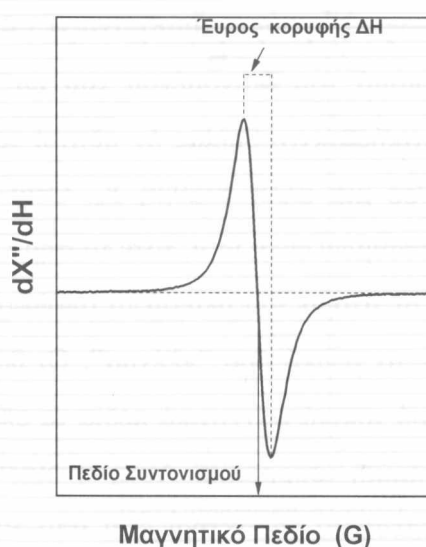
$$\Delta E = |E_{\uparrow} - E_{\downarrow}| = g_e \beta_e B = h\nu \quad (2.77)$$

Τότε ικανοποιείται η συνθήκη (β) οπότε έχουμε συντονισμό και απορρόφηση ακτινοβολίας από το δείγμα. Κατά τη μέτρηση EPR λόγω του ότι η συχνότητα παραμένει σταθερή ο συντονισμός επιτυγχάνεται μεταβάλλοντας την ένταση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Στην γενική περίπτωση ενός συστήματος με Spin S , το μαγνητικό πεδίο δημιουργεί $2S+1$ ενεργειακές στάθμες. Μεταξύ αυτών επιτρέπονται οι μεταπτώσεις με $\Delta M_S = \pm 1$.

Το φάσμα της απορρόφησης που προκύπτει όπως περιγράφηκε παραπάνω είναι ασθενές. Για το λόγο αυτό ενισχύεται μέσω (α) κατάλληλων ενισχυτών Lock in και (β) της τεχνικής διαμόρφωσης (*modulation*). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα φάσματα

EPR να καταγράφονται ως η πρώτη παράγωγος του σήματος $\frac{dx''}{dH}$ με πεδίο συντονισμού το σημείο μηδενισμού της έντασης της παραγώγου και εύρος την απόσταση μεταξύ μεγαλύτερου και μικρότερου σημείου του σήματος.

Κατά την μέτρηση EPR τα ηλεκτρόνια δέχονται πλήθος αλληλεπιδράσεων από το περιβάλλον τους, οι οποίες μπορούν να επίσης να μελετηθούν, οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορεί να προέρχονται από τις δυνάμεις του ίδιου του κρυσταλλικού πεδίου και την επίδραση του πυρήνα του ίδιου ή γειτονικών ατόμων.



Σχήμα 2.27 Πρώτη παράγωγος φάσματος απορρόφησης EPR.

Ο παράγοντας g: Το πεδίο συντονισμού **B** εξαρτάται γραμμικά από την συχνότητα των μικροκυμάτων (ν). Η τιμή του παράγοντα **g** είναι ανεξάρτητη. Για το λόγο αυτό στη φασματοσκοπία EPR χρησιμοποιείται ο παράγοντας **g** για το χαρακτηρισμό του φάσματος και όχι το πεδίο συντονισμού. Η τιμή του **g** για ελεύθερο ηλεκτρόνιο στο κενό είναι 2.00232 ανεξάρτητα από τη συχνότητα που θα χρησιμοποιηθεί. Στα πραγματικά όμως συστήματα η τιμή του **g** διαφέρει πολύ από την τιμή αυτή εξαιτίας τοπικών μαγνητικών πεδίων που δημιουργούνται και τα οποία προστίθενται διανυσματικά στο **B**. Σε συστήματα με ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, όπως οι οργανικές ρίζες τα τοπικά πεδία είναι μικρά και για το λόγο αυτό η τιμή του **g** τέτοιων συστημάτων είναι κοντά στο **g** του ελευθέρου ηλεκτρονίου, στα μέταλλα όμως τα τοπικά πεδία μπορεί να είναι πολύ ισχυρά και έτσι οι τιμές του **g** μπορεί να

αποκλίνουν πολύ από τη τιμή του g του ελεύθερου ηλεκτρονίου. Τυπικό παράδειγμα ο τρισθενής σίδηρος (Fe , $S=5/2$) υψηλού Spin που κυμαίνεται με $g=9.2$ έως $g=1.6$. Όταν οι ενεργειακές στάθμες εξαρτώνται από τον προσανατολισμό του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου ως προς τους άξονες συμμετρίας του παραμαγνητικού κέντρου, τότε θα εξαρτάται και το πεδίο συντονισμού. Στην πιο σύνθετη περίπτωση όπου για τις τρεις διευθύνσεις X , Y , Z καταγράφονται τρία διαφορετικά πεδία συντονισμού το παραμαγνητικό κέντρο θα χαρακτηρίζεται από τρεις τιμές g , σε αυτή την περίπτωση ο παράγοντας g είναι τανυστής g με τρεις κύριες τιμές g_x , g_y , g_z .

2.15.1 Φαινόμενο Ηρεμήςεως – Κορεσμός Φάσματος EPR

Σύμφωνα με το βασικό ορισμό του φαινομένου του μαγνητικού συντονισμού η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας $h\nu$ οδηγεί το spin σε μετάβαση από μια ενεργειακή στάθμη E_i σε μια άλλη στάθμη E_k . Όταν οι πληθυσμοί των δύο καταστάσεων ενεργειακών σταθμών είναι ίσοι, τότε το σήμα του EPR είναι μηδενικό. Το spin βρίσκεται ανάμεσα σε άτομα του υλικού τα οποία συνιστούν το περιβάλλον του και χαρακτηρίζονται με το γενικό όρο “πλέγμα”. Οι θερμικές ταλαντώσεις του πλέγματος δημιουργούν μικρά τοπικά μαγνητικά πεδία τα οποία αλληλεπιδρώντας με το spin το οδηγούν σε χημική ισορροπία. Αυτή η διαδικασία ηρεμήςεως Spin-πλέγματος (*Spin-lattice relaxation*) χαρακτηρίζεται από το χρόνο ηρεμήςεως-Spin πλέγματος T_1 . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η απορρόφηση ενέργειας λόγω συντονισμού να ανταγωνίζεται την διαδικασία ηρεμήςεως Spin-πλέγματος. Για την ύπαρξη σήματος πρέπει ο αριθμός των πληθυσμών στις δύο στάθμες να είναι διαφορετικός.

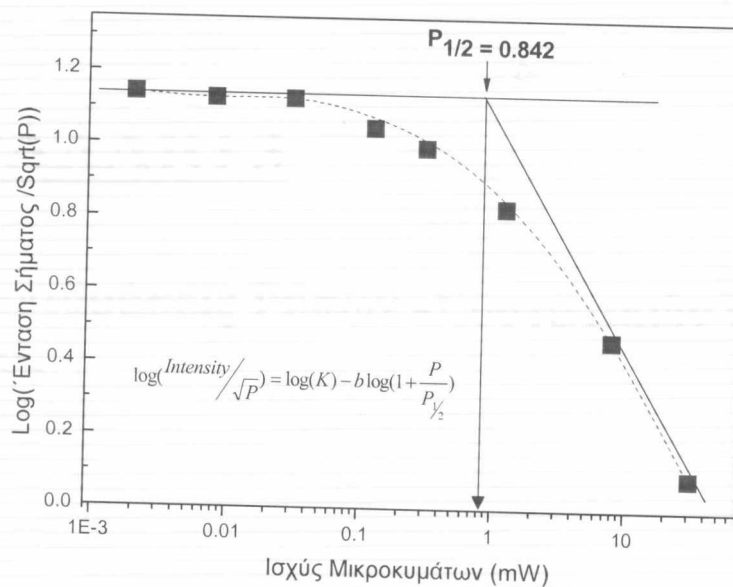
Η μελέτη της εξάρτησης της έντασης του σήματος EPR από την ισχύ των μικροκυμάτων παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος του παραμαγνητικού κέντρου. Για την πραγματοποίηση του πειράματος μετράτε η ένταση του φάσματος EPR σε σχέση με την ισχύ της πηγής μικροκυμάτων, στη συνέχεια σχεδιάζεται η γραφική παράσταση του σχήματος 2.28. Από τη γραφική παράσταση των αποτελεσμάτων είναι δυνατόν να υπολογιστεί το $P_{1/2}$. Ο υπολογισμός μπορεί να γίνει με δύο τρόπους α) Γραφικά: φέρνοντας τις εφαπτόμενες ευθείες και βρίσκοντας το σημείο τομής τους. β) Πραγματοποιώντας μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων με την εξίσωση

$$\log\left(\frac{Intensity}{\sqrt{P}}\right) = \log(K) - b \log\left(1 + \frac{P}{P_{1/2}}\right) \quad (2.78)$$

Το $P_{1/2}$ που θα υπολογιστεί είναι ανάλογο των χρόνων ηρεμίσεως T_1 και T_2

$$P_{1/2} \propto \frac{I}{T_1 T_2} \quad (2.79)$$

Επομένως από το $P_{1/2}$ μπορούμε να έχουμε εκτίμηση για τον χρόνο ηρεμίσεως T_1



Σχήμα 2.28 Γραφική Παράσταση της έντασης του φάσματος EPR σε σχέση με την ισχύ των μικροκυμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

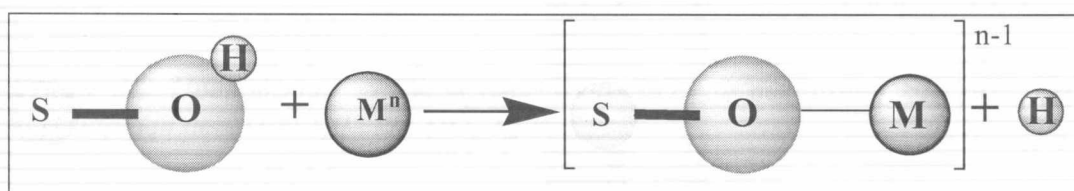
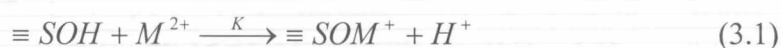
Αλληλεπιδράσεις Ρύπων -Συστατικών του
Εδάφους

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Αλληλεπίδραση Οξειδίων -Μετάλλων

Ο κύριος μηχανισμός αλληλεπίδρασης ιόντων-οξειδίων των μετάλλων είναι η δημιουργία φορτίου στην επιφάνεια μέσω της πρωτονίωσης-αποπρωτονίωσης των αμφοτερικών επιφανειακών θέσεων όπως έχει περιγραφεί στο κεφάλαιο 2⁷⁵. Η αντίδραση προσρόφησης δισθενούς ανιόντος μετάλλου M^{2+} , στις αμφοτερικές θέσεις της επιφάνειας μπορεί να περιγραφεί από δύο τύπων αντιδράσεις⁹⁵⁻¹⁰¹.

α) Μονοδοτική Δέσμευση

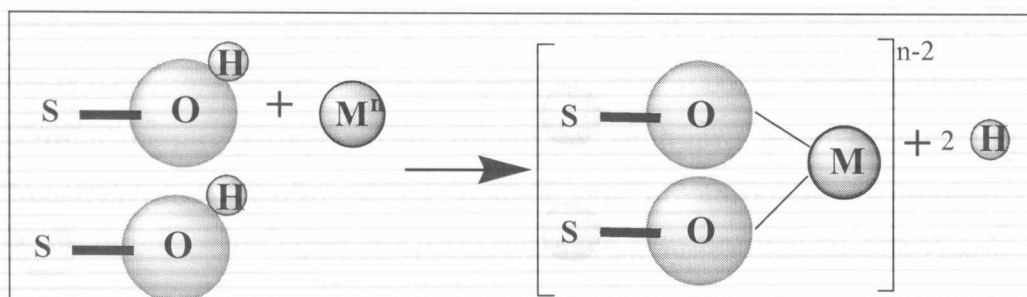
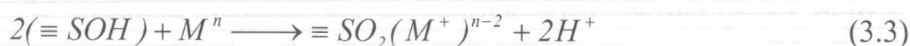


Η σταθερά της αντίδρασης K δίνεται από την εξίσωση

$$K = \frac{[SOM^{n-1}][H]}{[SOH]\{M^n\}} \quad (3.2)$$

(β) Διδιοτική Δέσμευση

Η δέσμευση των μετάλλων μπορεί να πραγματοποιηθεί σε δύο θέσεις της επιφάνειας για κάθε ιόν σύμφωνα με την αντίδραση



Η σταθερά της αντίδρασης εκφράζεται ως

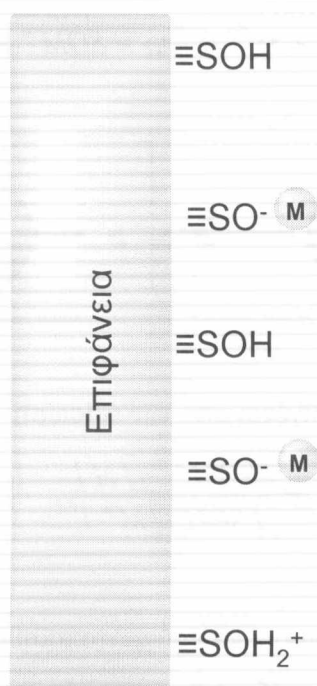
$$K = \frac{[SO_2(M)^{n-1}][H]^2}{[SOH]^2\{M^n\}} \quad (3.4)$$

Επίσης κατά την προσρόφηση ιόντων μετάλλων στην επιφάνεια των οξειδίων των μετάλλων είναι δυνατόν και τα φορτισμένα υδροξείδια των μετάλλων να προσροφηθούν στην επιφάνεια σύμφωνα με την αντίδραση



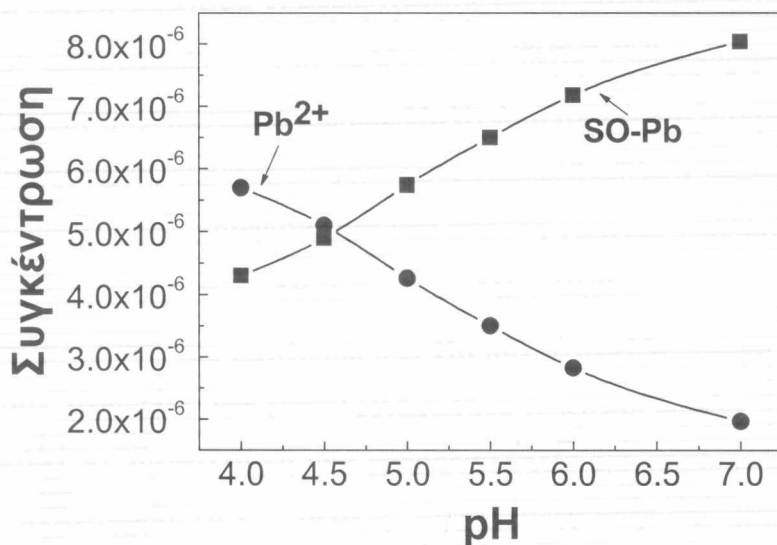
Με σταθερά

$$K = \frac{[\equiv \text{SOM}(\text{OH})][\text{H}]}{[\equiv \text{SOH}][\text{MOH}]} \quad (3.6)$$



Σχήμα 3.1 Σχηματική αναπαράσταση της προσρόφησης μετάλλου M^{2+} σε οξείδιο.

Επομένως η προσρόφηση των ανιόντων στις επιφανειακές θέσεις των οξειδίων των μετάλλων εξαρτάται άμεσα από τις φορτισμένες θέσεις της επιφάνειας, άρα και από το pH του διαλύματος. Έτσι η αύξηση του pH του διαλύματος έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού της προσρόφησης καθώς αυξάνει η συγκέντρωση των αρνητικά φορτισμένων θέσεων της επιφάνειας (σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2 Προσρόφηση Pb^{2+} σε επιφάνεια SiO_2 σε συνάρτηση του pH, Αρχική συγκέντρωση μετάλλου $1\mu M$ και SiO_2 $1g/lt$.

Από το σχήμα 3.2 φαίνεται ότι η δέσμευση του μετάλλου (Pb^{2+}) στις αρνητικά φορτισμένες θέσεις της επιφάνειας αυξάνει με την αύξηση του pH με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα (Pb^{2+}) να μειώνεται.

Η πλήρης θεωρητική περιγραφή των πειραμάτων προσρόφησης ιόντων στην επιφάνεια των οξειδίων των μετάλλων γίνεται με βάση τα μοντέλα που έχουν περιγραφεί στο κεφάλαιο 2 ενσωματώνοντας την επίδραση της ιοντικής ισχύος, τον ηλεκτροστατικό όρο παράγοντα Boltzman, και τα ηλεκτροστατικά μοντέλα.

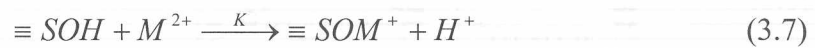
Επιφανειακή κατακρήμνιση (Surface Precipitation):

Το φαινόμενο της προσρόφησης ιόντων στην επιφάνεια των οξειδίων των μετάλλων πρέπει να διαχωριστεί από το φαινόμενο της επιφανειακής κατακρήμνισης των υδροξειδίων των μετάλλων στην επιφάνεια το οποίο προκύπτει σε υψηλές συγκεντρώσεις ανιόντων και κατά το οποίο νέα φάση στερεού οξειδίου του μετάλλου σχηματίζεται. Τα υδροξείδια των μετάλλων όπως φαίνεται από το σχήμα 1.2^{75, 100} σχηματίζονται καθώς το pH του διαλύματος αυξάνει και για το σχηματισμό τους απαιτούνται υψηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα πλαίσια της παρούσας διατριβής οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν είναι μικρές έτσι ώστε να αποφευχθεί το φαινόμενο της επιφανειακής κατακρήμνισης.

3.2 Αλληλεπίδραση Μετάλλων με Φυλλόμορφους Αργίλους

Η προσρόφηση των μετάλλων στους φυλλόμορφους αργίλους μπορεί να διακριθεί από δύο μηχανισμούς^{35-26, 87-90,102}.

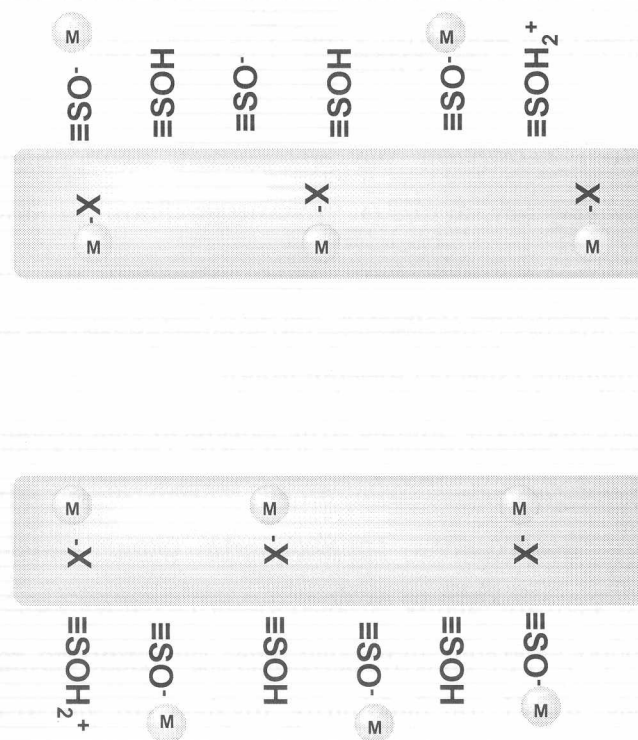
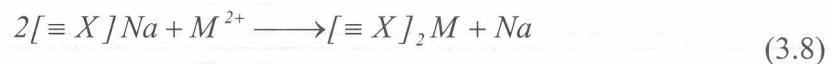
α) ένα μηχανισμό **εξαρτώμενο από το pH** που προκύπτει από την προσρόφηση στις αμφοτερικές επιφανειακές θέσεις του αργίλου όπως ακριβώς συμβαίνει και στα οξείδια των μετάλλων και περιγράφεται από την αντίδραση



β) έναν μηχανισμό **ανεξάρτητο του pH** που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του μετάλλου με τις μόνιμα αρνητικά φορτισμένες θέσεις στο εσωτερικό του αργίλου¹⁰³.

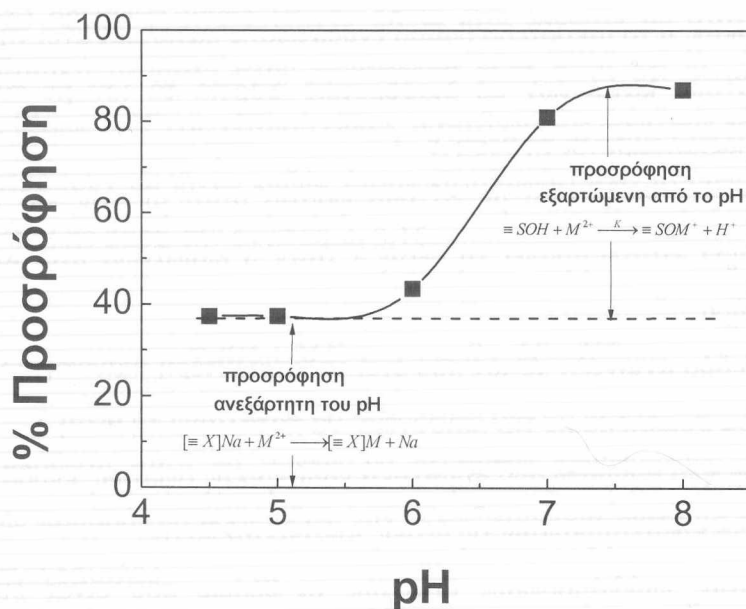
Για την μοντελοποίηση της αλληλεπίδρασης των μετάλλων με τις θέσεις $\equiv \text{X}^-$ του αργίλου μια σειρά από προσεγγίσεις έχουν εμφανιστεί στη βιβλιογραφία.

Μια γενική θεώρηση είναι ότι αυτές είναι αντιδράσεις ιοντοαντάλλαγής κατά τις οποίες τα αντισταθμιστικά κατιόντα στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου αντικαθίστανται από τα ιόντα του μετάλλου.



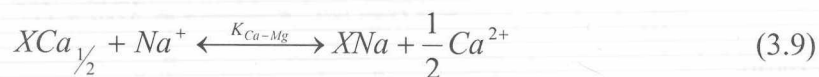
Σχήμα 3.3 Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης μετάλλου σε μοντιμοριλλονίτη.

Η αλληλεπίδραση των μετάλλων με φυλλόμορφους αργίλους είναι εξαρτώμενη από το pH του διαλύματος. Σε χαμηλά pH όπου η συγκέντρωση των αρνητικά φορτισμένων αμφοτερικών θέσεων ($\equiv\text{SO}^-$) είναι μικρή η προσρόφηση παρουσιάζει ένα χαρακτηριστικό τμήμα ανεξάρτητο του pH. Αυτό περιγράφεται από τη σχέση 3.8 και αναφέρεται στην αλληλεπίδραση του μετάλλου με τις θέσεις μόνιμου αρνητικού φορτίου του αργίλου ($\equiv\text{X}^-$).



Σχήμα 3.4 Προσρόφηση Pb^{2+} σε επιφάνεια φυλλόμορφου αργίλου σε συνάρτηση του pH, Αρχική συγκέντρωση μετάλλου $4.5\mu\text{M}$ και SiO_2 1g/l .

Ο μηχανισμός **ανταλλαγής ιόντων** όπως το Na^+ και το Ca^{2+} έχει περιγραφεί στη βιβλιογραφία με διάφορους τρόπους. Η εξίσωση που συχνά χρησιμοποιείται για την περιγραφή της διαδικασίας ανταλλαγής ιόντων είναι η εξίσωση Gapon¹⁰⁴

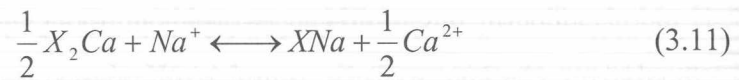


Όπου X είναι η θέση με φορτίο -1 όπου πραγματοποιείται η ανταλλαγή

Ο συντελεστής συσχέτισης $K_{\text{Ca-Mg}}$ εκφράζεται

$$K_{\text{Ca-Mg}} = \frac{[X\text{Na}][\text{Ca}^{2+}]^{1/2}}{[X\text{Ca}_{1/2}][\text{Na}^+]} \quad (3.10)$$

Μια δεύτερη προσέγγιση είναι το μοντέλο Vanselow σύμφωνα με το οποίο η αντικατάσταση του ιόντος Ca^{2+} από ένα ιόν Na^+ μπορεί να γραφεί ως



Και ο συντελεστής συσχέτισης K_{Ca-Mg} εκφράζεται

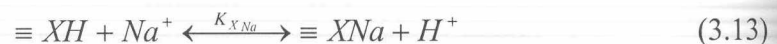
$$K_{Ca-Mg} = \frac{[XNa][Ca^{2+}]^{1/2}}{[XCa_2]^{1/2}[Na^+]} \quad (3.12)$$

Οι γενικοί κανόνες που ισχύουν κατά την ανταλλαγή ιόντων είναι

1. Μεταξύ δύο κατιόντων με ίδιο φορτίο το ιόν με τη μικρότερη σφαίρα ενυδάτωσης ή το μικρότερο βαθμό ενυδάτωσης καταλαμβάνει τη θέση X
2. Μεταξύ δύο κατιόντων με διαφορετικό φορτίο το ιόν με το μεγαλύτερο φορτίο καταλαμβάνει τη θέση X
3. Μεταξύ δύο κατιόντων με το ίδιο φορτίο αυτό με τον πιο ισχυρά όξινο χαρακτήρα καταλαμβάνει τη θέση X όταν η επιφάνεια έχει ισχυρό βασικό χαρακτήρα
4. Μεταξύ δύο ανιόντων το ιόν που έχει τη μεγαλύτερη ικανότητα να σχηματίζει ουδέτερα σύμπλοκα με την επιφάνεια θα καταλάβει τη θέση X
5. Τα ιόντα που σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας ενυδάτωσης με την επιφάνεια καταλαμβάνουν τις θέσεις ιοντοανταλλαγής.

Ειδικότερα, στους φυλλόμορφους αργίλους οι θέσεις που είναι διαθέσιμες για αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής είναι οι θέσεις που προκύπτουν από την ισόμορφη αντικατάσταση ιόντων του πλέγματος όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1.

Ωστόσο, και άλλες προσεγγίσεις έχουν εμφανιστεί στη βιβλιογραφία για την αλληλεπίδραση των $\equiv X^-$ με ιόντα. Οι Avena και De Pauli¹⁰⁵ θεωρούν **στοιχειομετρικές αντιδράσεις** για τη αλληλεπίδραση πρωτονίων με τις μόνιμα αρνητικά φορτισμένες θέσεις των αργίλων που περιγράφονται ως εξής



όπου

$$K_{XNa} = \frac{[XNa]\{H^+\}}{[XH]\{Na^+\}} \quad (3.14)$$

Πρόσφατα οι Krapiel και Morel υποστήριξαν ότι το μόνιμο αρνητικό φορτίο των αργίλων εκτός από τις αντιδράσεις με ιόντα είναι δυνατόν να επηρεάσει το συνολικό φορτίο του αργίλου και τις σταθερές δέσμευσης των πρωτονίων αλλά και των ιόντων στην επιφάνεια γενικότερα η θεωρητική προσέγγιση των Krapiel και Morel⁹¹

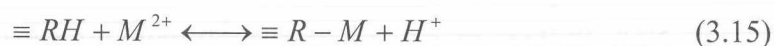
αναφέρθηκε αναλυτικά στην παράγραφο 2.13. Ωστόσο τα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα είναι περιορισμένα.

Τροποποιημένοι Αργίλοι

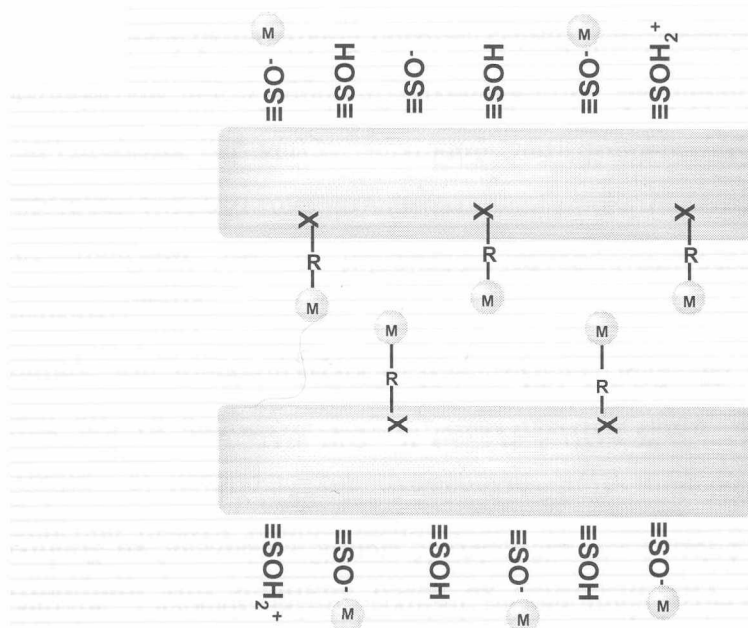
Ειδικότερα για τους τροποποιημένους αργίλους η ένθεση των οργανικών μορίων έχει σαν αποτέλεσμα την προσρόφηση των ιόντων με δύο μηχανισμούς

α) Στις αμφοτερικές θέσεις του αργίλου ($\equiv\text{SOH}$) όπως περιγράφηκε αναλυτικά για τους μη τροποποιημένους αργίλους.

β) Στο ένθετο οργανικό μόριο (R) το οποίο έχει επιλεγεί με στόχο τη δέσμευση μετάλλων. Βασική υπόθεση στην προσέγγιση αυτή είναι ότι οι μόνιμα αρνητικά φορτισμένες θέσεις ($\equiv\text{X}^-$) σε τέτοιου είδους οργανόφιλους αργίλους δεν είναι δυνατόν να αλληλεπιδράσουν με ιόντα καθώς έχουν καταληφθεί από το οργανικό μόριο (R) κατά την ένθεση με βάση την αντίδραση 3.15.



Ωστόσο η υπόθεση αυτή θα πρέπει να εξεταστεί επιβεβαιωθεί με προσεκτικές μετρήσεις της προσρόφησης σε όξινα pH. Στην παρούσα διατριβή αυτό το ζήτημα διερευνήθηκε ενδελεχώς



Σχήμα 3.5 Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης μετάλλου σε τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη, R είναι οι ένθετες οργανικές ομάδες.

Μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία η μελέτη της αλληλεπίδρασης ιόντων σε οργανοφιλούς αργίλους γίνεται με βασικό στόχο την ποσοτική μελέτη της προσρόφησης.

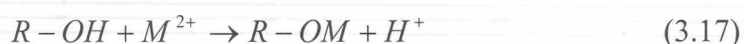
Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια θεωρητικής αποσαφήνισης του μηχανισμού αλληλεπίδρασης ιόντων με αργίλους.

Συγκεκριμένα δόθηκε έμφαση

- Στον προσδιορισμό του φορτίου και του σημείου μηδενικού φορτίου των αργίλων.
- Στην επίδραση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος στο σημείο μηδενικού φορτίου των αργίλων.
- Μελέτη της επίδρασης του μόνιμου αρνητικού φορτίου στο συνολικό φορτίο και το σημείο μηδενικού φορτίου των αργίλων.
- Στο σαφή διαχωρισμό των συνιστωσών της προσρόφησης
- Στην περίπτωση των τροποποιημένων αργίλων έγινε προσπάθεια διαχωρισμού των δύο μηχανισμών προσρόφησης και υπολογισμού των σταθερών δέσμευσης των μετάλλων τόσο στις επιφανειακές θέσεις όσο και στο ένθετο οργανικό μόριο.

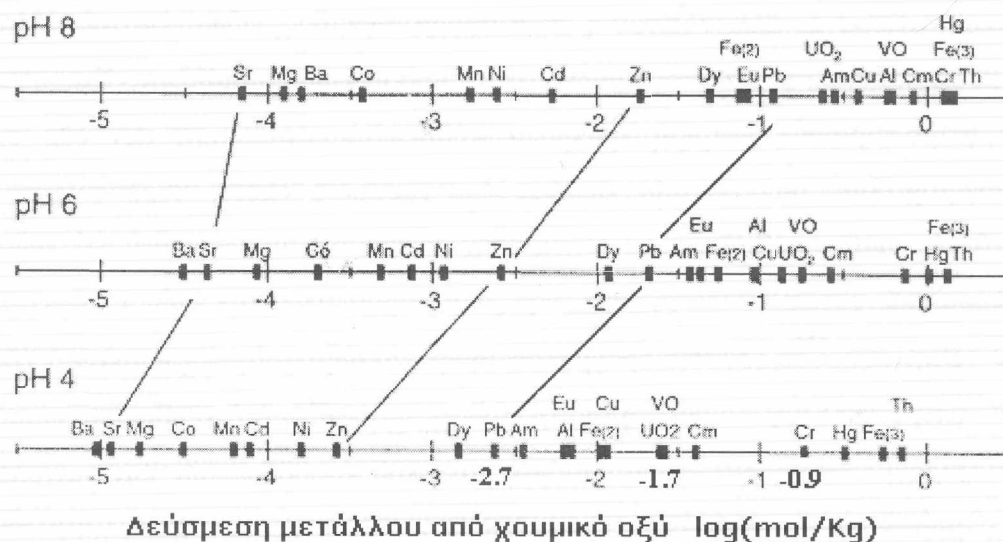
3.3 Αλληλεπίδραση Χουμικών Οξέων –Μετάλλων

Οι ενεργές θέσεις δέσμευσης των μετάλλων στα χουμικά οξέα είναι οι αρνητικά φορτισμένες καρβοξυλομάδες και φαινολικές ομάδες. Οι αντιδράσεις που περιγράφουν την αλληλεπίδραση των χουμικών οξέων με κατιόντα μετάλλου περιλαμβάνουν την αποπρωτονίωση των ενεργών ομάδων και την αλληλεπίδραση μετάλλου-χουμικού οξέος περιγράφονται ως εξής



Λόγω του αρνητικού φορτίου και της μεγάλης ειδικής επιφάνειας τα χουμικά οξέα είναι δυνατόν να αλληλεπιδράσουν με μεγάλες συγκεντρώσεις ιόντων μέσω αντιδράσεων ιοντοανταλλαγής π.χ. K^{+} , Na^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH^{+} , κ.ά. Η κατιονταλλακτική ικανότητα CEC της οργανικής ουσίας μεταβάλλεται με το pH. Αύξηση του pH συνεπάγεται αύξηση του αρνητικού φορτίου λόγω ιονισμού των

ενεργών ομάδων. Έτσι έχει διαπιστωθεί ότι το ποσοστό δέσμευσης και οι σταθερές των αντιδράσεων 3.16 και 3.17 μεταβάλλονται πολύ ισχυρά με το pH (σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6 Προσρόφηση μετάλλων σε χουμικό οξύ σε συνάρτηση του pH^{115}

Από το παραπάνω διάγραμμα σειρά δέσμευσης των κυριότερων μετάλλων από τα χουμικά οξέα είναι:



Ιδιαίτερη περίπτωση αλληλεπίδρασης [μετάλλου-χουμικού] οξέος αποτελεί ο σίδηρος, τόσο στη δισθενή Fe^{2+} όσο και τρισθενή Fe^{3+} του μορφή. Αυτό οφείλεται στο ότι κατά την αλληλεπίδραση του σιδήρου με τα χουμικά οξέα εκτός από την δέσμευση του στις βασικές ενεργές ομάδες του χουμικού οξέος, είναι γνωστό στη βιβλιογραφία ότι πραγματοποιούνται και αντιδράσεις οξειδαναγωγής του μετάλλου. Ωστόσο τονίζεται ότι ο μηχανισμός αυτών των αντιδράσεων δεν έχει αποσαφηνιστεί¹⁰⁶⁻¹¹⁹.

Ο χειρισμός του χουμικού οξέος ως ροφητή είναι ιδιαίτερα δύσκολος εξαιτίας της ιδιότητας του να παραμένει διαλυτό στην υδατική φάση σε φυσιολογικά pH, με αποτέλεσμα οι μετρήσεις που αναφέρονται μέχρι σήμερα στη βιβλιογραφία να παρουσιάζουν μεγάλο βαθμό αβεβαιότητας. Η λύση στη δυσκολία αυτή είναι η **ακινητοποίηση του χουμικού οξέος σε επιφάνεια SiO_2** με στόχο τον εύκολο διαχωρισμό του από υδατικά διαλύματα. Τέτοιου είδους υβριδικά υλικά παρασκευάστηκαν από τον Koopal^{120,121} και την ομάδα του. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν μόνο για την μελέτη της προσρόφησης ιόντων Cu^{2+} και μιας σειρά

από οργανικά μόρια της κατηγορίας των νιτροφαινολών όχι όμως για βαρέα μέταλλα. Άλλη μια παράμετρος που είναι δύσκολο να μελετηθεί κατά την αλληλεπίδραση χουμικών οξέων-μετάλλων είναι η συνεισφορά των δύο ειδών ενεργών θέσεων (καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες) στην προσρόφηση μετάλλων. Στο πλαίσιο αυτό στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε ακινητοποίηση των δύο ειδών μορίων-μοντέλων των ενεργών ομάδων του χουμικού οξέος, καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες σε SiO_2 .

Ανακεφαλαιώνοντας:

- Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ακινητοποίηση χουμικού οξέος σε επιφάνεια SiO_2 και μελέτη της προσρόφησης μετάλλων στο υβριδικό υλικό
- Πραγματοποιήθηκε ακινητοποίηση μοντέλου καρβοξυλικών και φαινολικών μορίων σε επιφάνεια SiO_2 . Μελετήθηκε η αλληλεπίδραση των υλικών αυτών με βαρέα μέταλλα.
- Όλα τα παραπάνω υλικά μελετήθηκαν όσον αφορά, την δέσμευση H^+ , το φορτίο, και την κατανομή των σταθερών αποπρωτονίωσης (pK).
- Ειδικότερα για την περίπτωση του Fe έγινε προσπάθεια διάκρισης του φαινομένου της προσρόφησης από τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που είναι γνωστό ότι λαμβάνουν χώρα κατά την αλληλεπίδραση του Fe με το χουμικό οξύ.

3.4 Αλληλεπιδράσεις Φυτοφαρμάκων με Συστατικά του Εδάφους

Η αλληλεπίδραση των φυτοφαρμάκων με συστατικά του εδάφους εξαρτάται τόσο από τη φύση του οργανικού μορίου όσο και από τα συστατικά του εδάφους. Όσον αφορά το φυτοφάρμακο, βασικές παράμετροι είναι η χημική δομή, η ύπαρξη στο μόριο χαρακτηριστικών ομάδων, η διαλυτότητα, η πολικότητα και **η κατανομή φορτίου**¹²². Οι δεσμοί που είναι δυνατόν να σχηματιστούν μεταξύ φυτοφαρμάκων και συστατικών του εδάφους μπορεί να είναι¹²³⁻¹²⁶:

- α) δεσμοί υδρογόνου
- β) ομοιοπολικοί δεσμοί
- γ) διαδικασίες μεταφοράς φορτίου,
- δ) αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων,
- ε) δυνάμεις Van der Waals,
- ζ) υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις.

Ειδικότερα για τα **μη φορτισμένα φυτοφάρμακα** τα οποία και αποτέλεσαν αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής μια σειρά από εργασίες στις οποίες περιγράφονται μηχανισμοί προσρόφησης έχουν παρουσιαστεί στη βιβλιογραφία.

Είναι γνωστό στη βιβλιογραφία ότι η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικό άνθρακα είναι μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους της προσρόφησης οργανικών μορίων. Με δεδομένο αυτό, συνήθως χρησιμοποιούνται οι συντελεστές κατανομής οργανικών μορίων κανονικοποιημένοι ως προς την οργανική ύλη του εδάφους (K_{OM}) ή την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικό άνθρακα (K_{OC})¹²². Το 1998 ο Chiu και οι συνεργάτες του υποστήριξαν ότι η προσρόφηση στην οργανική ύλη του εδάφους οργανικών μη φορτισμένων μορίων πραγματοποιείται με μηχανισμό ανάλογο της κατανομής των οργανικών ουσιών μεταξύ δύο οργανικών διαλυτών στην οποία η οργανική ύλη του εδάφους δρα ως διαχωριστής φάσεων (phase partitioning). Πρακτικά ο μηχανισμός αυτός όπως περιγράφεται σε μια σειρά από εργασίες εκδηλώνεται πειραματικά με γραμμικές ισόθερμες προσρόφησης¹²⁷, αντί για τις συνήθειες Langmuir ή Frumkin.

Αλληλεπιδράσεις επιφανειών με μη-φορτισμένα οργανικά μόρια είναι εφικτό να πραγματοποιηθούν με κύριο μηχανισμό τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις¹²⁸.

Στην περίπτωση **φορτισμένων φυτοφαρμάκων** ο μηχανισμός προσρόφησης είναι διαφορετικός καθώς ο σχηματισμός ηλεκτροστατικών δεσμών μεταξύ ομάδων την οργανικής ουσίας και της οργανικής ύλης του εδάφους είναι εφικτός¹²⁹.

Πιο συγκεκριμένα, τα φορτισμένα οργανικά μόρια είναι δυνατόν να αλληλεπιδράσουν με επιφάνειες με μια σειρά από διαφορετικούς μηχανισμούς αυτοί μπορεί να είναι

α) αλληλεπιδράσεις με τα αντισταθμιστικά κατιόντα των αργίλων ή με τα ιόντα του πλέγματος του αργίλου β) έμμεσες αλληλεπιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν μόρια νερού τα οποία αποτελούν τη σφαίρα ενυδάτωσης των αντισταθμιστικών κατιόντων. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία από την ομάδα του Boyd^{130,131} αλλά και άλλες ομάδες. Για παράδειγμα, αναφέρεται ότι η προσρόφηση φυτοφαρμάκων σε αργίλους εξαρτάται ισχυρά από το αντισταθμιστικό κατιόν. Σε αργίλους που φέρουν ως αντισταθμιστικό κατιόν Al^{3+} , η ισχυρή πόλωση των μορίων του νερού που το περιβάλλουν έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. Επίσης μια σειρά από εργασίες αναφέρονται στην αλληλεπίδραση οργανικών μορίων με χουμικά οξέα τα οποία βρίσκονται

ηλεκτροστατικά προσροφημένα σε επιφάνειες (mineral bound humic acids). Το σύστημα αυτό όπως περιγράφεται στις εργασίες αυτές προσομοιάζει την αλληλεπίδραση των οργανικών ουσιών με το έδαφος καθώς σε αυτό είναι παρόντα τόσο τα χουμικά οξέα όσο και επιφάνειες οξειδίων των μετάλλων και αργίλων¹³²⁻¹³³.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η δέσμευση μη φορτισμένων οργανικών φυτοφαρμάκων σε επιφάνειες οξειδίων των μετάλλων και φυλλόμορφων αργίλων και σε ακινητοποιημένα χουμικά οξέα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών αποκάλυψαν άγνωστα μέχρι τώρα φαινόμενα. Για την ερμηνεία τους απαιτήθηκε η ανάπτυξη ενός νέου θεωρητικού φυσικοχημικού μηχανισμού. Αυτή η θεωρία βασίστηκε σε συνδυασμό των Μοντέλων Επιφανειακής Δέσμευσης και Κβαντομηχανικών Υπολογισμών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Σκοπός της Διατριβής

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**Σκοπός της Διατριβής**

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν :

A) Πειράματα με Αργίλους

Παρασκευή και χαρακτηρισμός τροποποιημένων φυλλόμορφων αργίλων για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Συγκεκριμένα σε μοντμοριλλονίτη SWy-2 εντέθηκαν τέσσερα οργανικά μόρια:

- 1) εξαμεθυλενοδιαμίνη (DA),
- 2) 2-(διμεθυλοαμινο)αιθανοθειόλη (AT),
- 3) 5-(αμινο)βαλερικό οξύ (AA),
- 4) εξαμεθυλενοδιαμι-διθειοκαρβαμιδιο (DTC)

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν και μελετήθηκε η προσρόφηση βαρέων μετάλλων (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{+2}) σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος.

Μελέτη της επίδρασης των ιόντων Zn στην κατιοντοανταλλακτική ικανότητα των αργίλων και η επίδραση του μόνιμου αρνητικού φορτίου των αργίλων στην ικανότητα προσρόφησης βαρέων μετάλλων.

B) Πειράματα με Χουμικά Οξέα

Μελέτη της αλληλεπίδρασης βαρέων μετάλλων με χουμικά οξέα τα οποία ακινητοποιήθηκαν σε επιφάνεια SiO_2 , καθώς και με ενεργές ομάδες των χουμικών οξέων (καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες) με κύριο στόχο την αποσαφήνιση του μηχανισμού και την συνεισφορά κάθε είδους ενεργής θέσεις στην προσρόφηση.

Μελέτη της αλληλεπίδρασης του σιδήρου με χουμικά οξέα τα οποία ακινητοποιήθηκαν σε επιφάνεια SiO_2 με στόχο την αποσαφήνιση των μηχανισμών προσρόφησης και οξειδοαναγωγής του σιδήρου κατά την αλληλεπίδραση του με χουμικά οξέα.

Η σταθεροποίηση και μελέτη φαινολικής ρίζας (GA) μέσω ακινητοποίησης της σε επιφάνεια SiO_2 με φασματοσκοπία EPR με στόχο τη χρήση του υλικού ως μοντέλου του χουμικού οξέος με στόχο την αποσαφήνιση του μηχανισμού σχηματισμού και σταθεροποίησης των ριζών των χουμικών οξέων.

Γ) Πειράματα Αλληλεπίδρασης Φυτοφαρμάκων-Συστατικών του εδάφους

Η μελέτη του μηχανισμού της προσρόφησης φυτοφαρμάκων σε οξείδια μετάλλων και φυλλόμορφους αργίλους. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στο ρόλο των όξινων ανθρακικών ανιόντων και μικρών καρβοξυλικών μορίων. Τα αποτελέσματα αναλύθηκαν σε συνδυασμό κβαντομηχανικών υπολογισμών και μοντέλων επιφανειακής δέσμευσης.

Η μελέτη του μηχανισμού της ρόφησης των φυτοφαρμάκων σε χουμικά οξέα με ιδιαίτερο στόχο την αποσαφήνιση του ρόλου των όξινων ανθρακικών ανιόντων και των μικρών καρβοξυλικών μορίων στο μηχανισμό της αλληλεπίδρασης. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με χουμικά οξέα, τόσο στη διαλυτή τους μορφή όσο και ακινητοποιημένα σε επιφάνεια SiO_2 .

Γενικότερα στόχος της διατριβής είναι η ανάπτυξη και εφαρμογή ενός **ευρύτερου θεωρητικού πλαισίου** για την μελέτη των μηχανισμών αλληλεπίδρασης μορίων-επιφάνειας. Στο πλαίσιο αυτό ενσωματώνονται φαινόμενα εξειδικευμένων αλληλεπιδράσεων σε μοριακό επίπεδο με θερμοδυναμικές παραμέτρους όπως φορτίο, δυναμικό, pH, ιοντική ισχύς. Τέλος επιχειρείται μια ενοποιημένη θεωρητική αντιμετώπιση των συστατικών του εδάφους οξείδια/αργίλους/χουμικά οξέα, ως επιφάνειες που φέρουν εξειδικευμένες θέσεις αλληλεπίδρασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Πειραματικές Μέθοδοι και Υλικά

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Μέθοδοι και Υλικά

5.1 Επεξεργασία Υλικών

5.1.1 Καθαρισμός Αργίλων

Για τον καθαρισμό των αργίλων εφαρμόστηκε η μέθοδος που προτείνεται από τον Pinavnaia¹³⁴. Σύμφωνα με τη μέθοδο, 10g αργίλου διασπείρονται σε 250ml απεσταγμένου νερού σε pH=7.00 και το αιώρημα αναδεύεται για 24 ώρες. Στη συνέχεια το αιώρημα τοποθετείται σε ογκομετρικό κύλινδρο του 1lt και αφήνεται σε ηρεμία για 5 ώρες. Έπειτα παραλαμβάνεται το υπερκείμενο υγρό, εκτός των τελευταίων 5 ml, όπου περιέχονται σωματίδια με διάμετρο <2μm. Ακολουθεί φυγοκέντριση και κατεργασία με 150ml ρυθμιστικού διαλύματος (οξικού νατρίου/οξικού οξέος) συγκέντρωσης 1M με pH=5 (εκτός από τις περιπτώσεις όπου αναφέρεται διαφορετική συγκέντρωση). Το αιώρημα θερμαίνεται για 3 ώρες σε υδατόλουτρο στους 75⁰C, φυγοκεντρείται και το ίζημα επαναδιαλύεται σε 100ml H₂O και φυγοκεντρείται. Έπειτα το ίζημα διαλύεται σε 100ml NaCl (1M) αναδεύεται για 30 λεπτά και φυγοκεντρείται. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται 3 φορές. Στην συνέχεια το ίζημα πλένεται με H₂O και τοποθετείται σε ημιπερατή μεμβράνη (dialysis membrane) που επιτρέπει την έξοδο των ιόντων Cl⁻ και η οποία τοποθετείται σε κύλινδρο που περιέχει 1lt νερό. Το νερό του κυλίνδρου ανανεώνεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα (περίπου ανά 8 ώρες) και σε αυτό προσδιορίζεται η ύπαρξη ιόντων Cl⁻ με προσθήκη 2-3 σταγόνων διαλύματος Ag(NO₃) 0.1M σε 5ml. Όταν με την προσθήκη Ag(NO₃) στο διάλυμα πάψει να πέφτει λευκό ίζημα AgCl, το ίζημα συλλέγεται τοποθετείται σε υάλινη επίπεδη επιφάνεια και ξηραίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το τελικό υλικό συλλέγεται, λειοτριβείται σε γουδί από αχάτη. Με την διαδικασία αυτή στα πλαίσια της παρούσας διατριβής καθαρίστηκαν δύο μοντμοριλλονίτες α) Μοντμοριλλονίτης με κωδικό (SWy-2) από τη Source Clay Mineral Repository, University of Missouri, Coloumbia, β) Ο Μοντμοριλλονίτης Zenith που απομονώθηκε από Ελληνικά εδάφη (Μήλος).

5.1.2 Καθαρισμός και Διάλυση Χουμικών Οξέων.

10g χουμικού οξέος (Aldrich) διαλύονται σε 1lt H₂O και το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στο 11 με προσθήκη NaOH. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 12 ώρες στη συνέχεια φυγοκεντρείται (9000rpm) για 30 λεπτά έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα μη διαλυτά σωματίδια. Στη συνέχεια το pH του διαλύματος ρυθμίζεται στο 3.5 και το υλικό κρυολοφιοποιείται (freeze dry). Η σκόνη που προκύπτει αναφέρεται στην παρούσα διατριβή ως ppHA (purified peat humic acid)¹³⁵

5.2 Παρασκευή Τροποποιημένων Αργίλων.

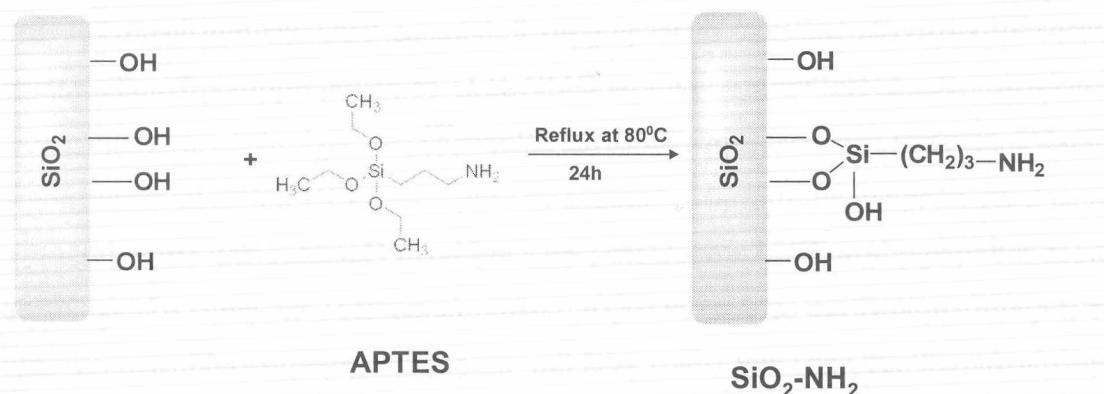
Η ένθεση οργανικών μορίων στους αργίλους πραγματοποιήθηκε με αντίδραση αιωρήματος 1% κατά βάρος αργίλου με τα αντίστοιχα οργανικά μόρια σε αναλογία [οργανικό μόριο] / [άργιλο] = 1.2. Το αιώρημα αφήνεται να αντιδράσει για 3 ώρες στη συνέχεια φυγοκεντρείται συλλέγεται και ξηραίνεται σε θερμοκρασία δωματίου. Τα οργανικά μόρια που ενθέθηκαν στους αργίλους της παρούσας διατριβής είναι: α) εξαμεθυλενοδιαμίνη (DA), 2-(διμεθυλοαμινο)αιθανοθειόλη (AT), 5-(αμινο)βαλερικό οξύ (AA), τα οποία προμυθευθήκαμε από την εταιρία Aldrich και εξαμεθυλενοδιαμιδιθειοκαρβαμιδιο (DTC). Το DTC παρασκευάστηκε στο εργαστήριο ως εξής. Για την παρασκευή του διάλυμα διθειάνθρακα σε 1-προπανόλη προστίθεται αργά σε διάλυμα εξαμεθυλενοδιαμίνης σε χαμηλή θερμοκρασία (4°C). Το μείγμα αφήνεται να αντιδράσει για 30 λεπτά. Το λευκό ίζημα που προκύπτει από την αντίδραση φιλτράρεται και πλένεται με διαιθυλαιθέρα και ξηραίνεται σε θερμοκρασία δωματίου. Στην συνέχεια πραγματοποιείται επαναδιάλυση του σε αιθανόλη και προσθήκη περίσσειας NaOH. Το τελικό προϊόν πλένεται με αιθανόλη και ξηραίνεται σε θερμοκρασία δωματίου.

5.3 Ακινετοποίηση Οργανικών Μορίων σε Επιφάνεια Οξειδίου του Ψυριτίου.

5.3.1 Παρασκευή Αμινοπροπυλ-σίλικας (SiO₂-NH₂)

Για την παρασκευή σίλικας τροποποιημένης με αμινομάδες, 10g SiO₂ της εταιρίας Fluka (ειδική επιφάνεια: 320m²/g και μέγεθος σωματιδίου 0.063-0.2mm), τα οποία έχουν θερμανθεί για 12 ώρες στους 120°C με στόχο την ενεργοποίηση τους αντιδρούν με 10ml 3-αμινοπροπυλ-τριοξοσιλάνιο (APTES) σε 50ml τολουόλιο. Το αιώρημα αντιδρά για 24 ώρες στους 80°C σε αναροή^{136,137}. Στη συνέχεια το αιώρημα φιλτράρεται και πλένεται με τολουόλιο, μεθανόλη, και ακετόνη. Το τελικό υλικό

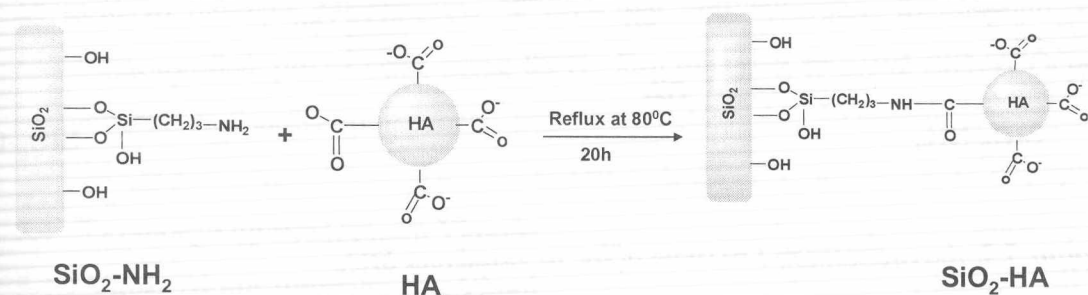
ξηραίνεται υπό κενό στους 80°C για 12 ώρες¹³⁶. Σχηματική αναπαράσταση της παραπάνω αντίδραση φαίνεται στο σχήμα 5.1



Σχήμα 5.1 Τροποποίηση επιφάνειας SiO_2 με αμινο ομάδες ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$)

5.3.2 Ακίνητοποίηση Χουμικών Οξέων σε Επιφάνεια Οξειδίου του Πυριτίου.

Η ακίνητοποίηση του χουμικού οξέος στην επιφάνεια οξειδίου του πυριτίου πραγματοποιήθηκε μέσω της δημιουργίας αμιδικού δεσμού μεταξύ των αμινομάδων που ακίνητοποιήθηκαν σε επιφάνεια SiO_2 , όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 5.3.1, και των καρβοξυλικών ομάδων του χουμικού οξέος με την χρήση αντιδραστηρίου σύζευξης *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC).



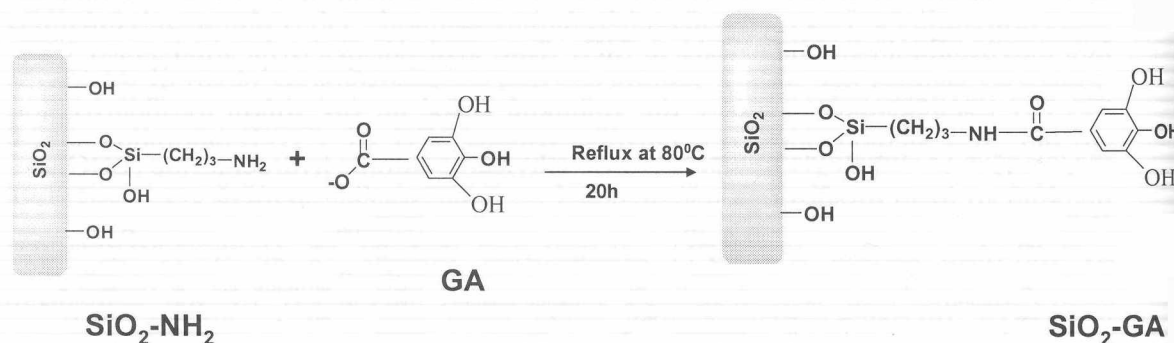
Σχήμα 5.2 Τροποποίηση επιφάνειας SiO_2 με χουμικό οξύ ($\text{SiO}_2\text{-HA}$)

Συγκεκριμένα 0.5g $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ διασπείρεται σε 30ml τολουόλιο και στη συνέχεια προστίθεται 300mg ppHA και 75mg EDC, το αιώρημα αφήνεται να αντιδράσει για 20 ώρες στους 80°C , και στη συνέχεια φιλτράρεται και πλένεται αρκετές φορές με τολουόλιο, H_2O σε pH 8.00 εωσότου το διήθημα γίνει διαυγές με στόχο την απομάκρυνση του μη δεσμευμένου χουμικού οξέος. Το τελικό υλικό ξηραίνεται υπό κενό στους 80°C για 12 ώρες. Σχηματική αναπαράσταση της παραπάνω αντίδρασης φαίνεται στο σχήμα 5.2^{121,122}.

Για τη αδρανοποίηση των ελευθέρων αμινομάδων το τελικό υλικό αντιδρά με 50ml διμεθυλ-φορμαμίδιο (DMF) το οποίο περιέχει 5% οξικό ανυδρίτη,μ το αιώρημα αφήνεται να αντιδράσει υπό ανάδευση για 8 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, φιλτράρεται και πλένεται με DMF, H₂O σε pH=8, και ακετόνη. Το τελικό υλικό ξηραίνεται υπό κενό στους 80⁰C για 12 ώρες¹²².

5.3.3 Ακίνητοποίηση Γαλλικού Οξέος σε Επιφάνεια Οξειδίου του Πυριτίου.

Η ακίνητοποίηση του γαλλικού οξέος στην επιφάνεια οξειδίου του πυριτίου πραγματοποιήθηκε με την ίδια μέθοδο η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ακίνητοποίηση του χουμικού οξέος, μέσω της δημιουργίας αμιδικού δεσμού μεταξύ των άμινο ομάδων που ακίνητοποιήθηκαν σε επιφάνεια SiO₂, και του καρβοξυλίου¹²¹ του γαλλικού οξέος με την χρήση αντιδραστηρίου σύζευξης *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N*'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) .



Σχήμα 5.3. Ακίνητοποίηση Γαλλικού οξέος σε επιφάνεια SiO₂

Για την παρασκευή του τελικού υλικού 0.5g SiO₂-NH₂ διασπείρεται σε 50ml τολουόλιο και στη συνέχεια προστίθεται κατάλληλη ποσότητα γαλλικού οξέος (300mg, 100mg, ή 50mg), έτσι ώστε πετύχουμε διαφορετικά ποσοστά κατά βάρος ανά γραμμάριο τελικού υλικού, και αντίστοιχη ποσότητα EDC (100mg, 50mg, 25mg). Το αιώρημα αφήνεται να αντιδράσει για 20 ώρες στους 80⁰C και στη συνέχεια φιλτράρεται και πλένεται αρκετές φορές με τολουόλιο και ακετόνη. Το τελικό υλικό ξηραίνεται υπό κενό στους 80⁰C για 12 ώρες.

5.3.3 Ακίνητοποίηση Καρβοξυλικών Μορίων σε Επιφάνεια Οξειδίου του Πυριτίου.

SiO₂-COOH: Για την ακίνητοποίηση καρβοξυλικών μορίων σε επιφάνεια SiO₂ χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που αναφέρεται από τον Clark¹³⁸. Για την παρασκευή 5.0 g SiO₂ η οποία έχει ενεργοποιηθεί με θέρμανση για 2 ώρες στους 150 °C, προστίθεται σε 60 ml HCl 50% (v/v) το αιώρημα αφήνεται σε αναρροή για 2 ώρες στους 100 °C. Στη συνέχεια, το τελικό υλικό πλένεται με H₂O και ξηραίνεται στους 60 °C για 24 ώρες. Το λαμβανόμενο υλικό στο στάδιο αυτό αντιδρά για 24 ώρες σε ατμόσφαιρα N₂ σε 50ml τολουόλιο με 2ml (EtO)₃Si(CH₂)₃CN. Το υλικό που προκύπτει πλένεται με αιθανόλη, μεθανόλη και ακετόνη. Το λαμβανόμενο υλικό στο στάδιο αυτό είναι SiO₂-CN. Στη συνέχεια το υλικό διασπείρεται σε 60ml H₂SO₄ 50% (v/v) το αιώρημα αντιδρά για 8 ώρες στους 100°C το τελικό υλικό πλένεται με H₂O ξηραίνεται υπό κενό στους 80°C για 12 ώρες. Το τελικό υλικό είναι της μορφής SiO₂-(CH₂)₃-COOH.

SiO₂(COOH)₂: Για την παρασκευή του υλικού SiO₂-(COOH)₂ σε 60ml τολουόλιο προστίθενται 1mmol ιμινοδιασετικού οξέος (IMDA) και 1mmol (3-glycidyloxypropyl)-trimethoxysilane. Το διάλυμα αντιδρά στους 80°C για 24 ώρες. Σε αυτό το διάλυμα προστείνεται 3g SiO₂ και 5ml αιθανόλη, το αιώρημα που προκύπτει αντιδρά για 24 ώρες στους 80°C. Στη συνέχεια το υλικό SiO₂-(COOH)₂ φιλτράρεται και ξηραίνεται υπό κενό.

5.4 Τεχνικές Χαρακτηρισμού Υλικών

5.4.1 Υπολογισμός Φορτίου στα Υλικά

α)Ποτενσιομετρικές Τιτλοδοτήσεις: Για τον υπολογισμό του φορτίου (αντιδράσεις πρωτονίωσης-αποπρωτονίωσης) των υλικών (οξειδίων μετάλλων, αργίλλων και υβριδικών υλικών) πραγματοποιήθηκαν ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις οξέος-βάσεως¹³⁹. 12.5mg από το υλικό διασπείρεται σε 12.5ml H₂O, έτσι ώστε η συγκέντρωση του υλικού στο τελικό διάλυμα να είναι 12.5g/l. Στην περίπτωση των αργίλων το αιώρημα αφήνεται υπό ανάδευση για 12 ώρες με στόχο την διόγκωση (swelling) του αργίλου, ενώ για τα υπόλοιπα υλικά αυτή η διαδικασία δεν είναι απαραίτητη. Στη συνέχεια, πριν την έναρξη της τιτλοδότησης στο αιώρημα διαβιβάζεται N₂ καθαρότητας 99.999 για 30 λεπτά τουλάχιστο με στόχο την πλήρη απαέρωση του διαλύματος. Σε καθαρό νερό η παρουσία CO₂ δημιουργεί pH 5.8-6.2 το οποίο μετά την απαέρωση γίνεται 6.8-7.0. Η διαβίβαση του N₂ στο αιώρημα είναι

απαραίτητη καθ' όλη τη διάρκεια της τιτλοδότησης, υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια πραγματοποιείται τιτλοδότηση του αιωρήματος με οξύ ή βάση. Δύο τιτλοδοτήσεις είναι απαραίτητες για κάθε υλικό **α) μία τιτλοδότηση οξέος και β) μια τιτλοδότηση βάσης**. Οι τιτλοδοτήσεις οξέος πραγματοποιήθηκαν με HNO_3 και οι αλκαλιμετρικές με NaOH συγκέντρωσης 12.5mM αντίστοιχα. Η προσθήκη του οξέος ή βάσης πραγματοποιήθηκε με αυτόματο τιτλοδότη της εταιρίας Metrohm (794 basic Titrino) ενώ η καταγραφή του pH πραγματοποιείται από το ίδιο όργανο με ηλεκτρόδιο Metrohm (glass electrode type 6.0239.100). Η ελάχιστη ποσότητα οξέος ή βάσεως που προστίθεται είναι 0.005ml και σε κάθε βήμα η προσθήκη πραγματοποιείται όταν η μετατόπιση της ένδειξης (drift) του ηλεκτροδίου είναι μικρότερη από 0.05 μονάδες pH/min. Η διάρκεια της κάθε τιτλοδότησης είναι από 2-4 ώρες. Οι τιμές του pH και οι ποσότητες οξέος ή βάσης που προστεθήκαν καταγράφονται με λογισμικό Vesuv 5.0. Με κατάλληλους υπολογισμούς προσδιορίζεται η συγκέντρωση των πρωτονίων που προσροφήθηκαν ανά γραμμάριο υλικού. Σε κάθε καμπύλη τιτλοδότησης αρχικά αφαιρείται η τιτλοδότηση του H_2O .

β) Τιτλοδοτήσεις Μάζας: Για τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου των υλικών (pH_{pzc}) πραγματοποιήθηκαν τιτλοδοτήσεις μάζας (mass titrations). Βασική αρχή αυτής της τεχνικής είναι η εξής όταν το pH του διαλύματος είναι ίσο με το pH_{pzc} του υλικού η προσθήκη του υλικού δεν θα έχει επίδραση στη τιμή του pH του διαλύματος καθώς το συνολικό φορτίο του σωματιδίου στο pH_{pzc} είναι μηδέν. Ωστόσο όταν το pH του H_2O είναι πολύ μικρότερο από το pH_{pzc} τότε η επιφάνεια του υλικού τείνει να προσλάβει H^+ . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την άνοδο του pH προς το pH_{pzc} . Αντίθετα όταν το pH είναι μεγαλύτερο του pH_{pzc} η επιφάνεια του υλικού τείνει να απελευθερώσει H^+ οπότε το pH ελαττώνεται. Η ασυμπτωτική σύγκλιση των τιμών του pH συναρτήσει της μάζας του στερεού προσδιορίζετε το pH_{pzc} .

Εκτέλεση Πειράματος: 5ml H_2O απαερωμένο του οποίου το pH του έχει ρυθμιστεί με HNO_3 ή NaOH διασπείρονται, 5mg από το υλικό, το pH του αιωρήματος ισορροπεί, καταγράφεται με ηλεκτρόδιο Metrohm (glass electrode type 6.0239.100). Όταν το pH του αιωρήματος σταθεροποιηθεί, προστίθεται νέα ποσότητα υλικού και το νέο pH καταγράφεται. Η διαδικασία συνεχίζεται εωσότου η προσθήκη νέας ποσότητας υλικού δεν προκαλεί αλλαγή στο pH του διαλύματος. Όταν το αρχικό pH του διαλύματος είναι μικρότερο του pH_{pzc} η προσθήκη υλικού έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του pH αντίστοιχα όταν το αρχικό pH είναι μεγαλύτερο του pH_{pzc} η προσθήκη του υλικού έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του pH. Οι καμπύλες που

προκύπτουν από τη γραφική παράσταση της [μάζας που προστέθηκε] με το [pH] τείνουν ασυμπτωτικά, στο pH_{pzc} . Ένα χαρακτηριστικό αυτών των πειραμάτων είναι ότι το pH του διαλύματος δεν αποκτά την τιμή του pH_{pzc} καθώς αυτό απαιτεί άπειρη μάζα υλικού.

5.4.2 Μέτρηση Κατιοντοανταλλακτικής Ικανότητας των Αργίλων

Για τη μέτρηση της κατιοντοανταλλακτικής ικανότητας των αργίλων χρησιμοποιείται η μέθοδος του Co^{2+} . 0.5g αργίλου διασπείρεται σε 10ml υδατικού διαλύματος 0.25M CoSO_4 σε (pH 4.00) και το αιώρημα αφήνεται υπό ανάδευση για 2 ώρες. Στη συνέχεια το αιώρημα φυγοκεντρείται και προστίθεται νέο διάλυμα CoSO_4 , τα υπερκείμενα συλλέγονται και η συγκέντρωση του Co^{2+} στο διάλυμα προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά στα 511nm. Από τη διαφορά υπολογίζεται η ποσότητα του Co^{2+} που κατακρατηθηκε και προσδιορίζεται η κατιοντοανταλλακτική ικανότητα του αργίλου σε meq/100g υλικού.

5.4.3 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).

Η περίθλαση ακτίνων X πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας περιθλασίμετρο D8 της εταιρίας Bruker του δικτύου οριζοντίων εργαστηρίων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu Ka (40kV, 40mA) και δευτερεύουσα μονοχρωματική ακτίνα γραφίτη. Τα ακτινογραφήματα καταγράφηκαν στην περιοχή 2θ από $2-40^\circ$ με βήμα περιστροφής 0.02° και χρόνο μέτρησης με βήμα 2s. Για την λήψη των ακτινογραφημάτων λεπτά φιλμ από αραιά αιωρήματα σχηματίστηκαν πάνω σε ειδικό δειγματοφορέα.

5.4.4 Θερμικές Αναλύσεις

Για τον υπολογισμό του επί της εκατό κατά βάρος περιεκτικότητας των υλικών σε οργανικό μόριο πραγματοποιήθηκαν θερμικές αναλύσεις με τη χρήση αναλυτή Shimadzu DTG-60 αναλυτή.

5.4.5 Στοιχειακές Αναλύσεις

Για τον υπολογισμό της κατά βάρος περιεκτικότητας των υλικών σε C,H,N,S, στοιχειακές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με Στοιχειακό Αναλυτή Perkin Elmer Series II 2400. 5-6mg του υλικού τοποθετούνται σε ειδικό δειγματολήπτη από κασσίτερο ο οποίος σφραγίζεται αεροστεγώς. Στη συνέχεια τοποθετείται στη ειδική

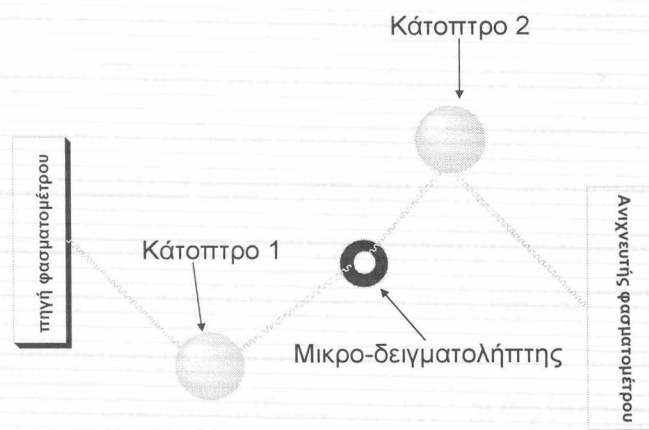
υποδοχή του οργάνου στο οποίο εισάγεται με ακρίβεια 0.1mg το βάρος του δείγματος. Κατά τη διαδικασία της μέτρησης πραγματοποιείται καύση και αεριοποίηση του δείγματος στους 975⁰C στη συνέχεια τα αέρια που προκύπτουν από την καύση του δείγματος διαχωρίζονται με στήλη διαχωρισμού και οδηγούνται στον ανιχνευτή. Για την βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιείται πρότυπο δείγμα Ιστιδίνης (Perkin Elmer) γνωστής σύστασης (C:29.99, H:5.09, N:11.6, S:26.69).

5.5 Φασματοσκοπικές Τεχνικές

5.5.1 Φασματοσκοπία Ορατού

Φασματοσκοπία Ορατού σε Υγρά Δείγματα: Τα φάσματα UV-Vis των υγρών δειγμάτων καταγράφηκαν με φασματόμετρο Perkin Elmer Lamda 35 διπλής δέσμης και ως δειγματολήπτες χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες από χαλαζία διαστάσεων 10mm, για όγκο δείγματος 3ml.

Φασματοσκοπία Ορατού σε Στερεών Δειγμάτων: Φάσματα UV-Vis σε στερεά δείγματα καταγράφηκαν στο φασματόμετρο Perkin Elmer Lamda 35 με Micro Diffuse Reflectance. Αυτό αποτελείται από μια σειρά κάτοπτρα διαμέτρου <10mm τοποθετημένα κατάλληλα έτσι ώστε η δέσμη φωτός του φασματομέτρου να διέρχεται από το δείγμα το οποίο τοποθετείται σε κατάλληλο οριζόντιο μικρό-δειγματολήπτη (η ποσότητα του που απαιτείται είναι μόλις 5-10mg υλικού). Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης αυτής φαίνεται στο σχήμα 4.2.



Σχήμα 5.3 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή UV-Vis φασμάτων σε μικροποσότητες στερεών δειγμάτων.

5.5.2 Φασματοσκοπία EPR

Οι μετρήσεις EPR πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο ER 200D της Bruker. Πηγή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ήταν μια λυχνία (Klystron), η οποία παρείχε μικροκύματα σταθερής συχνότητας στην περιοχή των 9-10GHz (X-Band). Τα μικροκύματα οδηγούνταν στην κοιλότητα συντονισμού με κατάλληλο κυματοδηγό. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων το δείγμα τοποθετούνταν σε σωληνάκι χαλαζία 707-SQ-250M μήκους 25cm και διαμέτρου 3 ή 5 mm της εταιρίας Wilmad,. Σε όλες τις μετρήσεις εφαρμόστηκε διαμόρφωση 100kHz. Τα φάσματα καταγράφηκαν σε θερμοκρασία δωματίου ή σε θερμοκρασία υγρού αζώτου 77K. Για τα πειράματα σε θερμοκρασία υγρού αζώτου χρησιμοποιήθηκε διπλότοιχος δειγματολήπτης (dewar) από quartz με επάργυρα τοιχώματα της εταιρίας Wilmad Glass. Η τιμή της συχνότητας μικροκυμάτων καταγράφηκε με συχνόμετρο της εταιρίας Agilent 5310A. Για τον χειρισμό και την επικοινωνία μεταξύ φασματομέτρου μαγνήτη και συχνομέτρου καθώς και για τη λήψη και καταγραφή των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε λογισμικό σε περιβάλλον LabView που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο.

5.6 Αναλυτικές Τεχνικές

5.6.1 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)

Για την ποσοτική ανάλυση των φυτοφαρμάκων χρησιμοποιήθηκε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης της Dionex (P680). Ο ανιχνευτής του οργάνου ήταν ανιχνευτής φωτοδιόδων (Dionex 1024 Diode Array). Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν Acclaim C18 5μM διαστάσεων 4.6x250mm και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 23°C. Η κινητή φάση για την ανίχνευση των φυτοφαρμάκων Thiram και Disulfiram ήτα υδατικό διάλυμα 0.8% H₃PO₄ (v/v) και CH₃CN σε αναλογία 15/85, ενώ για τα οργανοφωσφορικά (Parathion, Methyl-Parathion, Fenthion και Methidathion η κινητή φάση ήταν 35% H₂O και 65% CH₃OH. Και στις δύο περιπτώσεις η κινητή φάση παραμένει σταθερή (ισοκρατική) καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης και ο ρυθμός ροής ήταν 1ml/min. Ο όγκος του δείγματος που εισαγόταν στο όργανο ήταν 20μl, μέσω βαλβίδας Rheodyne. Η ποσοτικοποίηση έγινε με ολοκλήρωση της κορυφής χρησιμοποιώντας το λογισμικό Chromeleon της Dionex.

5.6.2 Βολταμετρία

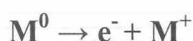
Ανοδική βολταμετρία :

Η ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία (Anodic Stripping Voltammetry, ASV) είναι μία από τις πιο ευαίσθητες τεχνικές για ποσοτική ανάλυση μετάλλων. Από το 1990 έχει ενταχθεί στο πρωτόκολλο των Standard Methods (κωδ. 3130). Στην παρούσα διατριβή εφαρμόστηκε για την μέτρηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} σε συγκεντρώσεις ppb.

Η βασική αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει δύο στάδια

α) ηλεκτρολυτική **προσυγκέντρωση** και **αναγωγή** των μεταλλικών ιόντων. Αυτό γίνεται σε μια σταγόνα μεταλλικού υδραργύρου στην οποία εφαρμόζεται κατάλληλο δυναμικό (αρνητικό για κατιόντα μετάλλων).

β) Στο αποκαλούμενο στάδιο «**απόπλυσης**» (**stripping step**) κατά το οποίο τα μέταλλα που έχουν προσυγκεντρωθεί στην σταγόνα υδραργύρου «αποπλύνονται» δηλαδή αφαιρούνται από την σταγόνα. Αυτό επιτυγχάνεται εφαρμόζοντας **οξειδωτικό δυναμικό** το οποίο αναγκάζει τα προσυγκεντρωθέντα μέταλλα να απελευθερώσουν ηλεκτρόνια στο διάλυμα καθώς οξειδώνονται.



Το ρεύμα των παραγόμενων ηλεκτρονίων επιτρέπει την απαρίθμηση των μεταλλικών ατόμων που οξειδώνονται επιτρέποντας έτσι μια ακριβή ποσοτική μέτρηση των μεταλλικών ιόντων που υπήρχαν αρχικά στο διάλυμα.

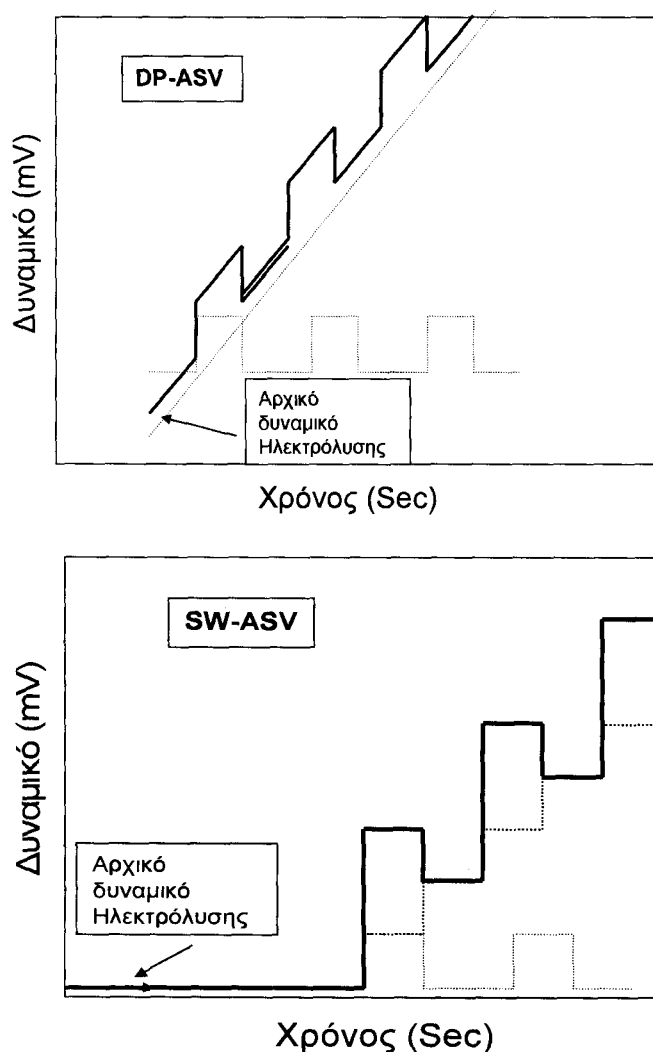
Η μέτρηση συνίσταται στην καταγραφή του ρεύματος I (συνήθως είναι στην κλίμακα των nanoAmperes-microamperes) συναρτήσει του εφαρμοζόμενου δυναμικού V (milliVolts). Στο δυναμικό οξειδαναγωγής του μετάλλου $E_{1/2}$ εμφανίζεται μια κορυφή της οποίας η ένταση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του μετάλλου.

Οι τεχνικές που εφαρμόζονται διαφοροποιούνται κυρίως ως προς το δεύτερο στάδιο (stripping step). Οι δύο γνωστότερες είναι η Differential Pulse ASV (DP-ASV) και η Square Wave ASV (SW-ASV).

Στην Differential Pulse ASV το δυναμικό αποτελείται από μια σειρά παλμών που προστίθενται σε ένα γραμμικά αυξανόμενο δυναμικό (ramp).

Στην Square Wave ASV το δυναμικό αποτελείται από μια σειρά παλμών που προστίθενται σε ένα βαθμηδόν αυξανόμενο δυναμικό (staircase).

Οι δύο αυτές παλμικές τεχνικές έχουν το πλεονέκτημα της εξάλειψης ανεπιθύμητων σημάτων υποβάθρου.

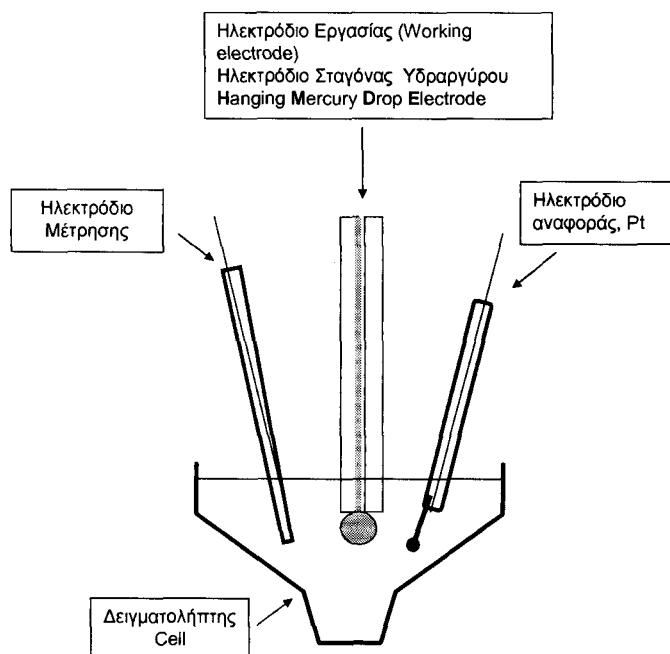


Σχήμα 5.4 Τεχνικές εφαρμογής δυναμικού DP-ASV και SW-ASV κατά τις βολταμετρικές μετρήσεις.

Για τις βολταμετρικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε πολαρογραφική συσκευή της εταιρίας Radiometer Analytica TraceLab-MD 150 η οποία περιελάμβανε τα ακόλουθα μέρη:

- ποτενσιοστάτη τριών ηλεκτροδίων,
- γεννήτρια τάσης,
- κυψελίδα εργασίας-δειγματολήπτης (cell),
- ηλεκτρόδια και
- όργανο καταγραφής .

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε στατικό ηλεκτρόδιο-Hg, τύπου MDE-150 από την Radiometer Analytica. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς ήταν ένα ηλεκτρόδιο Ag/AgCl με διπλή υγρή σύνδεση, (τύπου B18C003 TR020 Ag/AgCl reference electrode) από την Radiometer Analytica, το οποίο αποτελείται από σύρμα αργύρου-Ag ηλεκτρολυτικά επικαλυμμένου με χλωριούχο άργυρο και είναι βυθισμένο μέσα σε διάλυμα KCl συγκέντρωσης 3M κορεσμένο με AgCl. Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο αποτελείται από ένα σύρμα λευκόχρυσου Pt (τύπου B18C002 TM020 Platinum electrode) από την Radiometer Analytica.



Σχήμα 5.5 Περιγραφή ηλεκτροδίων –Δειγματολήπτη μέτρησης.

Κατά τις βολταμετρικές μετρήσεις και για την αύξηση της αγωγιμότητας του δείγματος είναι απαραίτητη η προσθήκη ηλεκτρολύτη στο δείγμα στην παρούσα διατριβή κατηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε άλας KNO_3 καθαρότητας >99% σε συγκεντρώσεις 10mM.

Η συσκευή ήταν συνδεδεμένη με υπολογιστή όπου οι παράμετροι των μετρήσεων ρυθμίζονταν μέσω του προγράμματος TraceMaster-MD 150.

5.6.3 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

Για τις μετρήσεις των μετάλλων στην παρούσα διατριβή εκτός από την αναδιαλυτική βολταμετρία χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer AAnalyst 700 με τη μέθοδο φλόγας. Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για τις

μετρήσεις ήταν C_2H_2 και αέρας. Για την ανίχνευση των μετάλλων χρησιμοποιήθηκαν καθοδικές λυχνίες πολυστοιχειακές ή μονοστοιχειακές.

5.6.4 Πεχαμετρικές Μετρήσεις –Μετρήσεις Δυναμικού.

Για τις μετρήσεις του pH των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε μικρο-ηλεκτρόδιο υάλου (διαμέτρου 5mm) της εταιρίας Metrohm σε πεχάμετρο 744 pH meter της Metrohm. Για τις μετρήσεις δυναμικού χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο πλατίνας (διαμέτρου 5mm) της Metrohm.

5.6.5 Σύστημα Παραγωγής Υπερκαθαρού Νερού (ultra pure water)

Για την παρασκευή όλων των υδατικών διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε υπερκαθαρό νερό αγωγιμότητας 18,5mΩ που παραγόταν από σύστημα Milli-Q, Academic της Belford, MS, USA. Η συσκευή ήταν εφοδιασμένη με δύο φίλτρα τύπου Q-CardC002 και QUMOOOIX, για την απομάκρυνση του οργανικού, ανόργανου και βιολογικού φορτίου του νερού.

5.7 Πρότυπα Διαλύματα

5.7.1 Πρότυπα Διαλύματα Μετάλλων.

Πρότυπα υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 3mM παρασκευάστηκαν με διάλυση της αντίστοιχης ποσότητας νιτρικού άλατος των μετάλλων σε 10ml H_2O . Στα διαλύματα το pH ρυθμιστικό με πυκνό HNO_3 (65%) σε $pH < 2$ με έτσι ώστε να αποφευχθεί υδρόλυση του μετάλλου. Τα διαλύματα φυλλάσσονταν σε φιαλίδια πολυεθυλενίου στους $4^{\circ}C$, και χρησιμοποιήθηκαν τόσο για τις προσροφήσεις με κατάλληλες αραιώσεις όσο και για την παρασκευή πρότυπων καμπυλών. Τα άλατα των μετάλλων με καθαρότητα 99% προμηθεύθηκαν από την εταιρία Aldrich.

5.7.2 Πρότυπα Διαλύματα Φυτοφαρμάκων.

Λόγω της χαμηλής διαλυτότητας και σταθερότητας τους στο νερό όλα τα διαλύματα φυτοφαρμάκων παρασκευάστηκαν σε οργανικό διαλύτη (μεθανόλη). Τα πυκνά διαλύματα 180ppm παρασκευάστηκαν διαλύοντας κατάλληλη ποσότητα της ουσίας σε 10ml μεθανόλη. Τα διαλύματα φυλάσσονται στους $4^{\circ}C$, και χρησιμοποιήθηκαν τόσο για τις προσροφήσεις με κατάλληλες αραιώσεις όσο και για την παρασκευή πρότυπων καμπυλών.

5.7.3 Ρυθμιστικά Διαλύματα (buffers).

Για την σταθεροποίηση του pH των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε διπλό ρυθμιστικό διάλυμα (buffer) MES ((N-morpholino-ethanesulfonic acid) και HEPES (4-(2-Hydroxyethyl)piperazine-1ethanesulfonic)) acid σε συγκεντρώσεις 10mM το κάθε ένα. Το διάλυμα που προέκυπτε είχε ρυθμιστική ικανότητα σε εύρος pH από 5.5-8.0, Το σφάλμα από τη ρύθμιση του pH που προέκυπτε μετά από τη ρύθμιση ήταν μικρότερο από 5%. Το ρυθμιστικό αυτό διάλυμα χρησιμοποιήθηκε καθώς διαπιστώθηκε με λεπτομερή πειράματα δεν έχει επίδραση στα αποτελέσματα της προσρόφησης.

Στα πειράματα προσρόφησης το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε με προσθήκη HNO_3 5M και NaOH 5M αντίστοιχα.

5.8 Πειραματική Διαδικασία

5.8.1 Προσρόφηση Μετάλλων σε Επιφάνειες.

Για την μελέτη της προσρόφησης βαρέων μετάλλων σε επιφάνειες πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος (pH-edge). Για την πραγματοποίηση της προσρόφησης, 10mg υλικού διασπείρονται σε 10ml ρυθμιστικού διαλύματος, έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση του υλικού να είναι 1g/l. Αρχικά πειράματα έδειξαν ότι η παρουσία των ρυθμιστικών διαλυμάτων δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα της προσρόφησης. Κατ' εξαίρεση στην περίπτωση των αργίλων το αιώρημα αφήνεται υπό ανάδευση για 12 ώρες, με στόχο την διόγκωση και ενυδάτωση του αργίλου. Στη συνέχεια κατάλληλος όγκος από πρότυπο διάλυμα μετάλλου προστίθεται στο αιώρημα έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση του μετάλλου να είναι 4.5mM. Το pH του αιωρήματος που προκύπτει ρυθμίζεται στη επιθυμητή τιμή με προσθήκη HNO_3 ή NaOH και το αιώρημα αφήνεται υπό ανάδευση για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Αρχικά πειράματα κινητικής της προσρόφησης έδειξαν ότι ο χρόνος αυτός είναι αρκετός για την ολοκλήρωση της διαδικασίας προσρόφησης και ότι δεν υπάρχει αποσταθεροποίηση (dissolution) των υλικών στο χρονικό διάστημα αυτό υπό τις συνθήκες του πειράματος. Στη συνέχεια το pH κάθε αιωρήματος μετράται και καταγράφεται ως το pH στο οποίο πραγματοποιήθηκε η προσρόφηση. Στα πειράματα της παρούσας διατριβής δεν παρατηρήθηκαν διαφορές μεταξύ του [pH αρχικής ρύθμισης] και [του pH μετά την επώαση] μεγαλύτερες από 0.1 μονάδες pH. Τελικά τα αιώρημα φυγοκεντρείται και στο υπερκείμενο

πραγματοποιείται μέτρηση της συγκέντρωσης του μετάλλου με αναδιαλυτική βολταμετρία ή φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης όπου είναι απαραίτητο.

5.8.2 Προσρόφηση Φυτοφαρμάκων σε Επιφάνειες.

Για την μελέτη της προσρόφησης φυτοφαρμάκων σε επιφάνειες 10mg υλικού διασπείρονται σε 10ml ρυθμιστικού διαλύματος, έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση του υλικού να είναι 1g/l. Στην συνέχεια, κατάλληλη ποσότητα από πρότυπο διάλυμα φυτοφαρμάκου σε μεθανόλη προστίθεται στο υδατικό αιώρημα έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου να είναι 3 ή 4 ppm (mg/l) αντίστοιχα. Το ποσοστό της μεθανόλης στο τελικό αιώρημα είναι μικρότερο από 1% και δεν έχει επίδραση στα αποτελέσματα της προσρόφησης. Το pH του αιωρήματος, που προκύπτει, ρυθμίζεται στη επιθυμητή τιμή με προσθήκη HNO_3 ή NaOH και το αιώρημα αφήνεται υπό ανάδευση για 2 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Αρχικά πειράματα έδειξαν ότι το χρονικό διάστημα των δύο ωρών είναι αρκετό για την ολοκλήρωση της προσρόφησης. Με χρήση HPLC έγινε έλεγχος ότι δεν πραγματοποιείται διάσπαση των φυτοφαρμάκων στο χρονικό διάστημα αυτό στις συνθήκες του πειράματος. Στη συνέχεια το αιώρημα φυγοκεντρείται και στο υπερκείμενο μετράται η ποσότητα του φυτοφαρμάκου με HPLC ή με UV-Vis. Στα δείγματα όπου απαιτούνταν η απομάκρυνση CO_2 πριν την προσθήκη φυτοφαρμάκου στο δείγμα διαβιβάζεται N_2 υψηλής καθαρότητας (99.999) για 20 λεπτά τουλάχιστον.

5.9 Θεωρητική Ανάλυση των Αποτελεσμάτων

Τόσο τα αποτελέσματα των προσροφήσεων όσο και των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων αναλύθηκαν θεωρητικά με τη χρήση των μοντέλων επιφανειακής δέσμευσης όπως περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 2. Τα μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης εφαρμόστηκαν με τη βοήθεια του υπολογιστικού πακέτου FITEQL 4.0 . Τα δεδομένα τα οποία μπορεί να επεξεργαστούν με το πρόγραμμα FITEQL είναι προβλήματα χημικής ισορροπίας στα οποία βασικό ζητούμενο είναι ο υπολογισμός:

- α) των σταθερών ($\log K$) των αλληλεπιδράσεων
- β) των συγκεντρώσεων των συστατικών του συστήματος στη στερεή επιφάνεια και την υγρή φάση.
- γ) το ποσοστό της αποσταθεροποίησης (dissolution) των στερεών συστατικών του συστήματος.

Στην παρούσα διατριβή προβλήματα τα συστήματα που μας απασχόλησαν περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις ανόργανων ή οργανικών μορίων με φορτισμένες επιφάνειες. Για την επίλυση των προβλημάτων αυτών κατασκευάστηκαν υπολογιστικές ρουτίνες στις οποίες έχουν ενσωματωθεί όλοι οι φυσικοχημικοί παράγοντες που είναι δυνατόν να επηρεάσουν την αλληλεπίδραση μεταξύ επιφάνειας και διαλύματος όπως αυτοί περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 2 της παρούσας διατριβής, αυτοί είναι:

I) Ιοντική ισχύ, αυτή προσδιορίζεται με χρήση της εξίσωσης Davies.

II) Την επίδραση του επιφανειακού φορτίου μέσω του παράγοντα Boltzman

III) Την εκλεκτική/ανταγωνιστική επίδραση των ιόντων των διαλύματος.

Το πρόγραμμα FITEQL εκτός από την απλή επίλυση προβλημάτων χημικής ισορροπίας έχει τη δυνατότητα βελτιστοποίησης (optimization) των άγνωστων παραμέτρων έτσι ώστε να υπάρχει όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ταύτιση (fit) πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων.

5.9.1 Παραδείγματα –Ορολογία FITEQL

Κάποιοι βασικοί όροι που εμφανίζονται κατά τη χρήση του προγράμματος FITEQL ακολουθούν την ορολογία που καθιερώθηκε από τους Dzombak και Morel το 1990 και αναλύθηκαν από τους Morel και Herring το 1993.

α) *Component*: κάθε συστατικό με χημική υπόσταση ή όχι που απαιτείται για την περιγραφή ή επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν στο σύστημα. Οι components επιλέγονται από το χρήστη έτσι ώστε να περιγράφουν με όσο το δυνατόν πιο απλό τρόπο οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν στο σύστημα. Αρκετές φορές για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων απαιτείται και εισαγωγή component τον οποίων οι συμμετοχή ή η επίδραση στις αλληλεπιδράσεις δεν είναι φανερή αλλά βοηθάει στην μαθηματική περιγραφή του προβλήματος (Dummy component)

β) *Species*: κάθε συστατικό με χημική υπόσταση ή όχι που συμμετέχει στις αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν στο σύστημα.

Η λογική των component και species γίνεται κατανοητό στα πλαίσια του βασικού προβλήματος του συστήματος n εξισώσεων με n αγνώστους.

γ) *Tableau*: Η ιδέα του Tableau αναφέρεται λεπτομερώς στο εξαιρετικό σύγγραμμα των Morel και Heiring. Το Tableau αποτελείται από ένα πίνακα στον οποίο περιγράφονται όλες οι αλληλεπιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται στο σύστημα με τη μορφή πίνακα. Στην πρώτη οριζόντια γραμμή του πίνακα εμφανίζονται όλες οι

components του συστήματος, ενώ στην πρώτη κάθετη γραμμή όλα τα *species* τα οποία λαμβάνουν μέρος στις αλληλεπιδράσεις. Τα υπόλοιπα κελιά του πίνακα συμπληρώνονται από συντελεστές που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις οι οποίοι στην περίπτωση χημικών αντιδράσεων είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των αντιδράσεων. Οι σταθερές $\log K$ οι οποίες αναφέρονται στο *Tableau* αποτελούν άθροισμα των διαδοχικών αντιδράσεων που φαίνονται στην οριζόντια γραμμή.

Στην επόμενη παράγραφο δίνεται αναλυτικά ο τρόπος με τον οποίο

συντάσσεται το *Tableau* για την περιγραφή (1) της υδρόλυσης μετάλλου M^{2+} , (2) την περιγραφή της Πρωτονίωσης- Αποπρωτονίωσης επιφάνειας οξειδίου,

(3) αλληλεπίδραση Μετάλλου-οξειδίου μετάλλου

1) *Tableau* για την περιγραφή της υδρόλυσης μετάλλου

Components : M^{2+} , H^+

Species: M^{2+} , H^+ , OH^- , MOH^+ , $M(OH)_2$, $M_2(OH)_2$

Components	$\log K$	M^{2+}	H^+
Species			
M^{2+}	-	1	0
H^+	-	0	1
OH^-	-14	0	-1
MOH^+	$\log K_{MOH}$	1	-1
$M(OH)_2$	$\log K_{M(OH)_2}$	1	-2
$M_2(OH)_2$	$\log K_{M_2(OH)_2}$	2	-2

2) *Tableau* για την περιγραφή πρωτονίωσης- Αποπρωτονίωσης επιφάνειας οξειδίου του μετάλλου.

Components : SOH , H^+ , Ψ (μεταβολή του φορτίου επιφάνειας κατά την αλληλεπίδραση)

Species: SOH , H^+ , Ψ , SOH_2^+ , SO^-

Components	$\log K$	SOH	H^+	Ψ
Species				
SOH	-	1	0	0
H^+	-	0	1	0
OH^-	-14	0	-1	0
SOH_2^+	$\log K_1$	1	-1	1
SO^-	$\log K_2$	1	-2	-1

3) *Table* για την περιγραφή αλληλεπίδραση Μετάλλου-οξειδίου μετάλλου

Components : M^{2+} , H^+ , SOH , Psi (μεταβολή του φορτίου επιφάνειας κατά την αλληλεπίδραση)

Species: M^{2+} , H^+ , OH^- , MOH^+ , SOH , H^+ , Psi , SOH_2^+ , SO^- , SOM^+ , $SO(MOH)$

Components	logK	M^{2+}	SOH	H^+	Psi
Species					
H^+	-		0	1	0
OH^-	-14		0	-1	0
M^{2+}	-	1	0	0	0
MOH		1	0	-1	0
$M(OH)_2$		1	0	-2	0
SOH	-		1	0	0
SOH_2^+	$logK_1$		1	-1	1
SO^-	$logK_2$		1	-2	-1
SOM^+		1	1	-1	0
$SO(MOH)$		1	1	-2	1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

**Μελέτη Αλληλεπίδρασης Φυλλόμορφων
Αργίλων και Τροποποιημένων Φυλλόμορφων
Αργίλων με Βαρέα Μέταλλα**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Μελέτη Αλληλεπίδρασης Φυλλόμορφων Αργίλων και Τροποποιημένων Φυλλόμορφων Αργίλων με Βαρέα Μέταλλα.

6.1 Εισαγωγή

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον αποτελεί θέμα ιδιαίτερου περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, εξαιτίας της ιδιαίτερης τοξικότητας των βαρέων μετάλλων και των άλλων επιπτώσεων τους στο περιβάλλον. Η παρουσία των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον μπορεί να οφείλεται σε φυσικές διεργασίες όσο και σε ανθρώπινες δραστηριότητες όπως γεωργικές και βιομηχανικές πρακτικές. Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το περιβάλλον μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της δέσμευσης τους σε ανόργανα υλικά ή υλικά που έχουν σαν υπόστρωμα ανόργανα συστατικά του εδάφους³⁵⁻⁴⁵.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκαν

- I. Παρασκευή τεσσάρων τροποποιημένων αργίλων με υπόστρωμα τον μοντοριλλονίτη SWy-2. Στους τέσσερις αργίλους ενθέθηκαν οργανικά μόρια με διαφορετικές ενεργές ομάδες όπως (-NH₂, -COOH, -SH, -CS₂).
- II. Δομικός χαρακτηρισμός των τεσσάρων τροποποιημένων αργίλων και του μη τροποποιημένου αργίλου με Περίθλαση Ακτίνων X (XRD) και φασματοσκοπία FTIR
- III. Μελέτη του φορτίου του μοντοριλλονίτη SWy-2.
- IV. Μελέτη της δέσμευσης βαρέων μετάλλων στους τροποποιημένους αργίλους και στον άργιλο SWy-2.
- V. Θεωρητική μελέτη των αποτελεσμάτων με μοντέλα επιφανειακής δέσμευσης με στόχο τον υπολογισμό των σταθερών δέσμευσης των μετάλλων στις επιφανειακές θέσεις του αργίλου αλλά και στο ένθετο οργανικό μόριο.

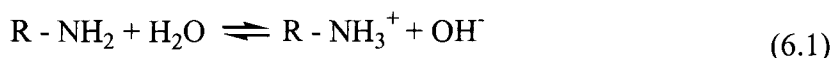
6.2 Δομικός Χαρακτηρισμός Φυλλόμορφων Αργίλων.

Είναι γνωστό ότι η ένθεση ανιόντων στον ενδοστρωματικό χώρο των αργίλων είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με διαδικασίες ιοντονταλλαγής, η διαδικασία περιλαμβάνει αντικατάσταση των αντισταθμιστικών κατιόντων (π.χ. Na⁺) από τα οργανικά κατιόντα. Με τη διαδικασία αυτή είναι δυνατόν να ενθεθούν οργανικά υδατοδιαλυτά κατιόντα¹⁴⁰⁻¹⁴³. Τα οργανικά κατιόντα συγκρατούνται με ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου στις αρνητικά

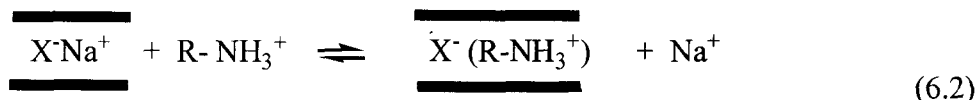
φορτισμένες θέσεις του αργίλου και με δυνάμεις van der Waals μεταξύ της οργανικής αλυσίδας και των σιλανίων στο πλέγμα του αργίλου. Οι ιδιότητες του τελικού υλικού εξαρτώνται από το μέγεθος, το φορτίο και τη δομή του οργανικού μορίου αλλά και από το συνολικό φορτίο του αργίλου. Η ένθεση οργανικών μορίων έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της υδροφοβικότητας των αργίλων.

Τα οργανικά μόρια που ενθέθηκαν στους αργίλους της παρούσας διατριβής είναι: α) εξαμεθυλενοδιαμίνη (DA), 2-(διμεθυλοαμινο)αιθανοθειόλη (AT), 5-(αμινο)βαλερικό οξύ (AA), τα οποία προμυθευθήκαμε από την εταιρία Aldrich και εξαμεθυλενοδιαμιδιθειοκαρβαμίδιο (DTC), το οποίο παρασκευάστηκε στο εργαστήριο.

Στη παρούσα διατριβή η ένθεση περιλαμβάνει δύο στάδια στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται πρωτονίωση των αμινομάδων του οργανικού μορίου σύμφωνα με την αντίδραση 6.1



Όπου R: $-(CH_2)_4NH_2$, $-(CH_2)_4COOH$ και $-(CH_2)_6NHCS_2$ στην περίπτωση της 2-(διμεθυλοαμινο)αιθανοθειόλη η διαδικασία δεν είναι απαραίτητη καθώς η αμινομάδα του οργανικού μορίου βρίσκεται είδη στην πρωτονιομένη της μορφή. Στο δεύτερο στάδιο η πρωτονιομένη μορφή του οργανικού μορίου προσροφάται στην επιφάνεια του αργίλου αντικαθιστώντας τα ιόντα Na^+ σύμφωνα με την αντίδραση

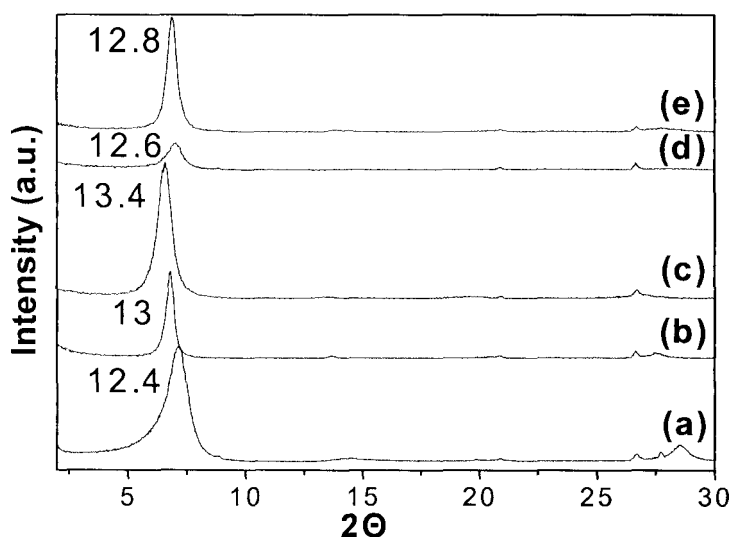


Για τον έλεγχο του ποσοστού του οργανικού μορίου που ενθέθηκε στον άργιλο πραγματοποιήθηκε ποσοτικοποίηση του οργανικού μορίου που παράμεινε ελεύθερο.

6.2.1 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Ο χαρακτηρισμός των αργίλων και τροποποιημένων αργίλων με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) μπορεί να δώσει πληροφορίες για αλλαγές που πραγματοποιήθηκαν στο μικροπεριβάλλον του αργίλου κατά την ένθεση. Επίσης είναι δυνατόν να υπολογιστεί απόσταση μεταξύ των φύλλων του αργίλου μετρώντας την απόσταση (d_{001}). Τα αποτελέσματα μετρήσεων XRD φαίνονται στο σχήμα 6.1

Τα αποτελέσματα στο σχήμα 6.1 δείχνουν ότι η ένθεση των οργανικών μορίων έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της απόστασης μεταξύ των φύλλων του αργίλου.



Σχήμα 6.1 Η περίθλαση ακτίνων X των υλικών (a) SWy and (b) SWy/DA, (c) SWy/AT, (d) SWy/AA, (e) SWy/DTC.

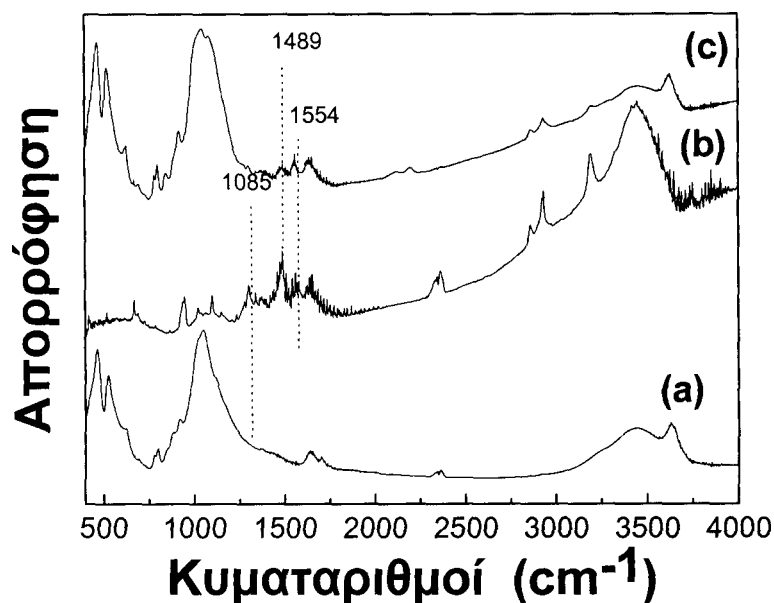
Ειδικότερα στην περίπτωση του υλικού SWy/DA η απόσταση d_{001} αυξάνεται από $9.6 \text{ \AA}^{143}$ (στο αρχικό υλικό) σε $13 \text{ \AA}$ η οποία αντιστοιχεί σε αύξηση $13-9.6=3.4 \text{ \AA}$. Λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος του μορίου της αμινοθειόλης συμπεραίνεται ότι η ένθεση πραγματοποιείται σε διάταξη παράλληλη με τα φύλλα του αργίλου. Ανάλογα αποτελέσματα υπάρχουν και για τους υπόλοιπους οργανόφιλους αργίλους. Στην περίπτωση του SWy/AA $d_{001}=12.6 \text{ \AA}$ η αύξηση της απόστασης είναι $12.6-9.6=3 \text{ \AA}$. Όταν στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου ενθέσαμε εξαμεθυλενοδιαμι-διθειοκαρβαμίδιο (DTC) η DA d_{001} είναι $12.8 \text{ \AA}$ η αύξηση ήταν $3.2 \text{ \AA}$. Συμπερασματικά σε όλα τα υλικά η απόσταση μετά την ένθεση των οργανικών μορίων είναι μικρότερη των $4 \text{ \AA}$ γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ένθεση πραγματοποιήθηκε με τρόπο παράλληλο με τα φύλλα του αργίλου. Όλες οι αποστάσεις φαίνονται στον πίνακα 6.1

Πίνακας 6.1. Τιμές της Διάστασης d_{001} για τους τροποποιημένους αργίλους

Δείγμα	$d_{001}(\text{\AA})$	Απόσταση ($\text{\AA}$) $ d_{001}(\text{\AA})-9.6(\text{\AA}) $
SWy-2	9.6	-
SWy/DA	13.0	3.4
SWy/AT	13.4	3.8
SWy/AA	12.6	3.0
SWy/DTC	12.8	3.2

6.2.2 Φασματοσκοπία FTIR

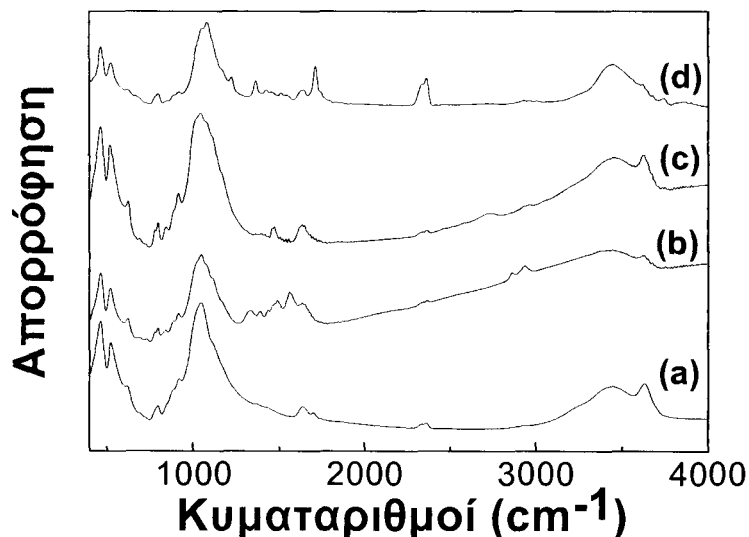
Φάσματα FTIR καταγράφηκαν για τους τροποποιημένους αργίλους καθώς, για τον αρχικό άργιλο (SWy-2). Τα φάσματα FTIR του μη τροποποιημένου αργίλου SWy-2 και του τροποποιημένου αργίλου SWy/DTC φαίνονται στο σχήμα 6.2. Το φάσμα του εξαμεθυλενοδιαμι-διθειοκαρβαμιδίου (DTC) παρατίθεται επίσης για σύγκριση.

**Σχήμα 6.2** Φάσματα FT-IR των (a) SWy, (b) DTC (c) SWy/DTC.

Η παρουσία του DTC στον τροποποιημένο άργιλο επηρεάζει την ισχυρή απορρόφηση που εμφανίζεται μεταξύ 2500 και 3700 cm^{-1} . Η ασθενής κορυφή στα 3195 cm^{-1} αποδίδεται στην ταλάντωση του δεσμού NH. Επιπλέον συμμετρικές και ασυμμετρικές ταλαντώσεις του δεσμού $-\text{CH}_2$ του διθειοκαρβαμιδικού μορίου παρατηρούνται στα 2932 cm^{-1} και 2862 cm^{-1} . Στα 3448 cm^{-1} και 1628 cm^{-1} φαίνονται χαρακτηριστικές

κορυφές του H_2O . Οι κορυφές στα 1044 cm^{-1} και 468 cm^{-1} οφείλονται στο πλέγμα, σε ταλαντώσεις των δεσμών Si-O και Si-O-Si. Η κορυφή στα 1088 cm^{-1} αποδίδεται σε προσροφημένο διθειάνθρακα.

Τα φάσματα FTIR των υπολοίπων τροποποιημένων αργίλων και του μη τροποποιημένου αργίλου φαίνονται στο σχήμα 6.3. Στα φάσματα φαίνονται οι κορυφές του μη τροποποιημένου αργίλου αλλά και των ένθετων οργανικών μορίων.



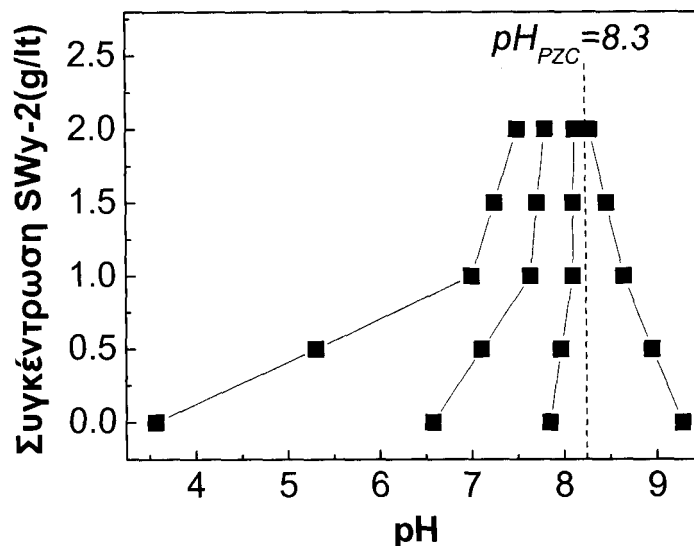
Σχήμα 6.3 Φάσματα FT-IR των (a) SWy and (b) SWy/DA, (c) SWy/AT, (d) SWy/AA

Ειδικότερα στην περίπτωση του SWy/DA παρατηρείται κορυφή στα 3628 cm^{-1} που αποδίδεται στα $-\text{OH}$ του πλέγματος. Οι κορυφές στα 3439 cm^{-1} και 1635 cm^{-1} οφείλονται σε προσροφημένα νερά. Οι κορυφές στα 2936 cm^{-1} και 2862 cm^{-1} αποδίδονται σε ταλαντώσεις δεσμών $-\text{CH}_2$ και $-\text{CH}_3$ στην οργανική αλυσίδα της διαμίνης και οι κορυφή στα 1563 cm^{-1} είναι ασυμετρικές ταλαντώσεις της ομάδας $-\text{NH}_3$. Παρόμοια φάσματα παρατηρούνται για το υλικό με την αμινοθειόλη (SWy-2-AT), όπου επιπλέον η ταινία στα 1473 cm^{-1} οφείλεται σε ασυμετρικές ταλαντώσεις του δεσμού N^+-CH_3 . Στον άργιλο τροποποιημένο με αμινοβαλερικό οξύ (SWy-AA) παρατηρούνται οι ανάλογες κορυφές των αργίλων και επιπλέον ασθενής κορυφές στα 1435 cm^{-1} και 1710 cm^{-1} αποδίδονται στα $-\text{CH}_2$ και στα καρβοξύλια του οργανικού μορίου. Συνολικά τα φάσματα FTIR δείχνουν ότι τα οργανικά μόρια έχουν ενθεθεί στον άργιλο SWy-2 χωρίς αλλοίωση της δομής τους.

6.3 Μελέτη του Φορτίου του Μοντμοριλλονίτη SWy-2.

Τιτλοδότηση Μάζας

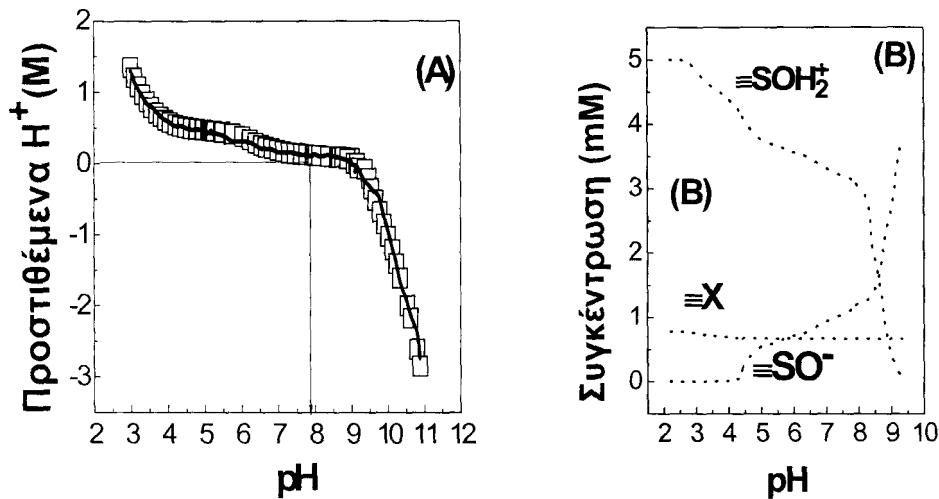
Η τιτλοδότηση μάζας του αργίλου SWy-2 σε μηδενική ιονική ισχύ φαίνεται στο σχήμα 6.4



Σχήμα 6.4 Τιτλοδότηση μάζας του αργίλου SWy-2.

Σε H₂O το pH του οποίου έχει ρυθμιστεί κατάλληλα προστίθεται κατάλληλη ποσότητα μοντμοριλλονίτη (SWy-2). Το pH του αιωρήματος σταδιακά αλλάζει και καταλήγει ασυμπτωτικά στο pH_{pzc} . Η κατεύθυνση της αλλαγής εξαρτάται από την αρχική τιμή του pH του διαλύματος. Στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη (SWy-2) όπως φαίνεται από το σχήμα 6.4 οι διαφορετικοί κλάδοι της τιτλοδότησης μάζας συγκλίνουν στο $pH = 8.3 \pm 0.2$. Αυτή η τιμή δίνει μια καλή εκτίμηση του pH_{pzc} του μοντμοριλλονίτη^{19,89,144,145}. Αυτή η τιμή χρησιμοποιήθηκε ως βοηθητική παράμετρος στην λεπτομερή ανάλυση των δεδομένων δεσμευσης H⁺ που παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Ποτενσιομετρικές Τιτλοδοτήσεις: Στο σχήμα 6.5Α παρουσιάζεται η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση οξέος-βάσεως του μοντμοριλλονίτη SWy-2¹⁴⁶⁻¹⁴⁸



Σχήμα 6.5 (A) Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση του αργίλου SWy-2 πειραματικά σημεία ($\square$) θεωρητική προσομοίωση(-) των αποτελεσμάτων χρησιμοποιώντας της αντιδράσεις του πίνακα 6.3. (B) Διάγραμμα κατανομής επιφανειακών θέσεων του αργίλου SWy-2 σε σχέση με το pH του διαλύματος.

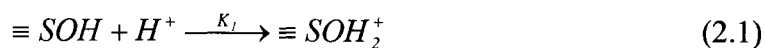
Με σημεία ($\square$) παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα και η συνεχής γραμμή (-) αποτελεί θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων.

Παρατηρείται ότι:

- Σε $pH < pH_{pzc}$ η προσθήκη H^+ στο διάλυμα προκαλεί πολύ μικρή μετατόπιση του pH. Αυτό οφείλεται στο ότι στην περιοχή $pH < pH_{pzc}$ η επιφάνεια δεσμεύει το μεγαλύτερο ποσοστό των H^+ του διαλύματος σχηματίζοντας πληθώρα θέσεων $\equiv SOH_2^+$ (βλ. σχ. 6.5B).
- Ομοίως σε $pH > pH_{pzc}$ προσθήκη OH^- (αφαίρεση H^+) στο διάλυμα προκαλεί πολύ μικρή μετατόπιση του pH. Αυτό οφείλεται στο ότι στην περιοχή $pH > pH_{pzc}$ η επιφάνεια δεσμεύει το μεγαλύτερο ποσοστό των OH^- του διαλύματος σχηματίζοντας πληθώρα θέσεων $\equiv SO^-$ (βλ. σχ. 6.5B).
- Εν αντιθέσει σε pH κοντά στο pH_{pzc} παρατηρείται δραματική ευαισθησία του pH στην αλλαγή συγκέντρωσης H^+ ή OH^- . Αυτό οφείλεται στην αδρανοποίηση της επιφάνειας λόγω του μικρού της φορτίου στα pH αυτά. Έτσι σε $pH \approx pH_{pzc}$ όλα τα H^+ και OH^- παραμένουν στο διάλυμα (δεν δεσμεύονται στην επιφάνεια) και επηρεάζουν το pH του διαλύματος.

Το πλήρες θεωρητικό διάγραμμα κατανομής των επιφανειακών θέσεων (Speciation) σε σχέση με το pH, όπως προέκυψε από την θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων τιτλοδότησης φαίνεται στο σχήμα 6.5B⁷⁵. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με

χρήση των μοντέλων επιφανειακής δέσμευσης, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 2. Οι αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων της τιτλοδότησης είναι οι εξισώσεις 2.1 και 2.2.



Σύμφωνα με το σχήμα 6.5B, σε pH 3-8.3 παρατηρούμε ότι οι αμφοτερικές θέσεις της επιφάνειας του αργίλου βρίσκονται στην πρωτονιωμένη τους μορφή ($\equiv \text{SOH}_2^+$). Αυτό έχει σαν συνέπεια το συνολικό φορτίο του αργίλου να είναι θετικό. Σε pH μεγαλύτερα του 8.3 οι αμφοτερικές θέσεις αποπρωτονιώνονται ($\equiv \text{SO}^-$) με αποτέλεσμα τη δημιουργία αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια του αργίλου.

Σύμφωνα με την θεωρητική ανάλυση, σχ. 6.5.B (βλ. επίσης παράγραφο 2.3) η συγκέντρωση των μόνιμα αρνητικά φορτισμένων θέσεων ($\equiv \text{X}^-$) δεν επηρεάζεται από το pH. Αυτό οφείλεται στη ιδιότητα αυτών των θέσεων να μην αλληλεπιδρούν με τα H^+ του διαλύματος.

Υπολογισμός των K_1 , K_2 : Οι σταθερές των αντιδράσεων πρωτονίωσης και αποπρωτονίωσης των επιφανειακών θέσεων όπως προέκυψαν από προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων της τιτλοδότησης είναι $\text{p}K_1=8.75$ και $\text{p}K_2=7.95$, αντίστοιχα, βλ. Πίνακα 6.3. Οι τιμές αυτές είναι πολύ κοντά στις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (8.84 και 7.33) για τον μοντμοριλλονίτη SWy-2. Με βάση τις σταθερές αυτές το pH_{pzc} μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση (2.12)⁷⁵

$$\text{pH}_{\text{pzc}} = \frac{1}{2} [\text{p}K_1 + \text{p}K_2] = \frac{1}{2} [8.75 + 7.95] = 8.35 \quad (6.8)$$

Βλέπουμε ότι η τιμή 8.35 που προκύπτει από τη θεωρία βρίσκεται πολύ κοντά ωστόσο δεν συμπίπτει ακριβώς, με την τιμή που προέκυψε από την τιτλοδότηση μάζας (8.3). Αυτή η διαφορά οφείλεται στο μόνιμο φορτίο των θέσεων $\equiv \text{X}^-$ όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 2.11

Η επίδραση του μόνιμου αρνητικού φορτίου στο pH_{pzc}

Σύμφωνα με τη θεωρία των Kraepiel και Morel⁹¹ (βλ. Κεφάλαιο 2) το μόνιμο αρνητικό φορτίο του αργίλου συνεισφέρει στο συνολικό φορτίο καθώς και στο pH_{pzc} .

Στον μοντμοριλλονίτη SWy-2, η κατιοντοανταλλακτική ικανότητα έχει υπολογιστεί σε

$$\text{CEC} = 76.4 \text{ meq/100gr.}$$

Έτσι, για ειδική επιφάνεια $s=300 \text{ m}^2/\text{gr}$, από την σχέση 2.69 η πυκνότητα επιφανειακού φορτίου σ_{fix} είναι:

$$\sigma_{\text{fix}} = F[X^-]/s = 18.3 \times 10^{-3} \text{ C/m}^2$$

Με βάση την εξίσωση (2.68) αυτή η τιμή σ_{fix} προκύπτει οδηγεί σε

$$\text{pH}_{\text{pzc}(K-M)} = 8.23.$$

Επομένως φαίνεται ότι το μόνιμο αρνητικό φορτίο του αργίλου προκαλεί μετατόπιση του pH_{pzc} κατά 0.12 μονάδες pH.

Τα χαρακτηριστικά του μοντμοριλλονίτη SWy-2 φαίνονται στον πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2 Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά του μοντμοριλλονίτη SWy-2

CEC	76.4 meq/100gr
pH_{pzc}	8.35 ^a , 8.23 ^{a*}
pK_1	8.75 ^a
pK_2	7.95 ^a
Particle size	200nm

^a Σταθερές υπολογισμένες μέσω Μοντέλων Επιφανειακής Δέσμευσης.

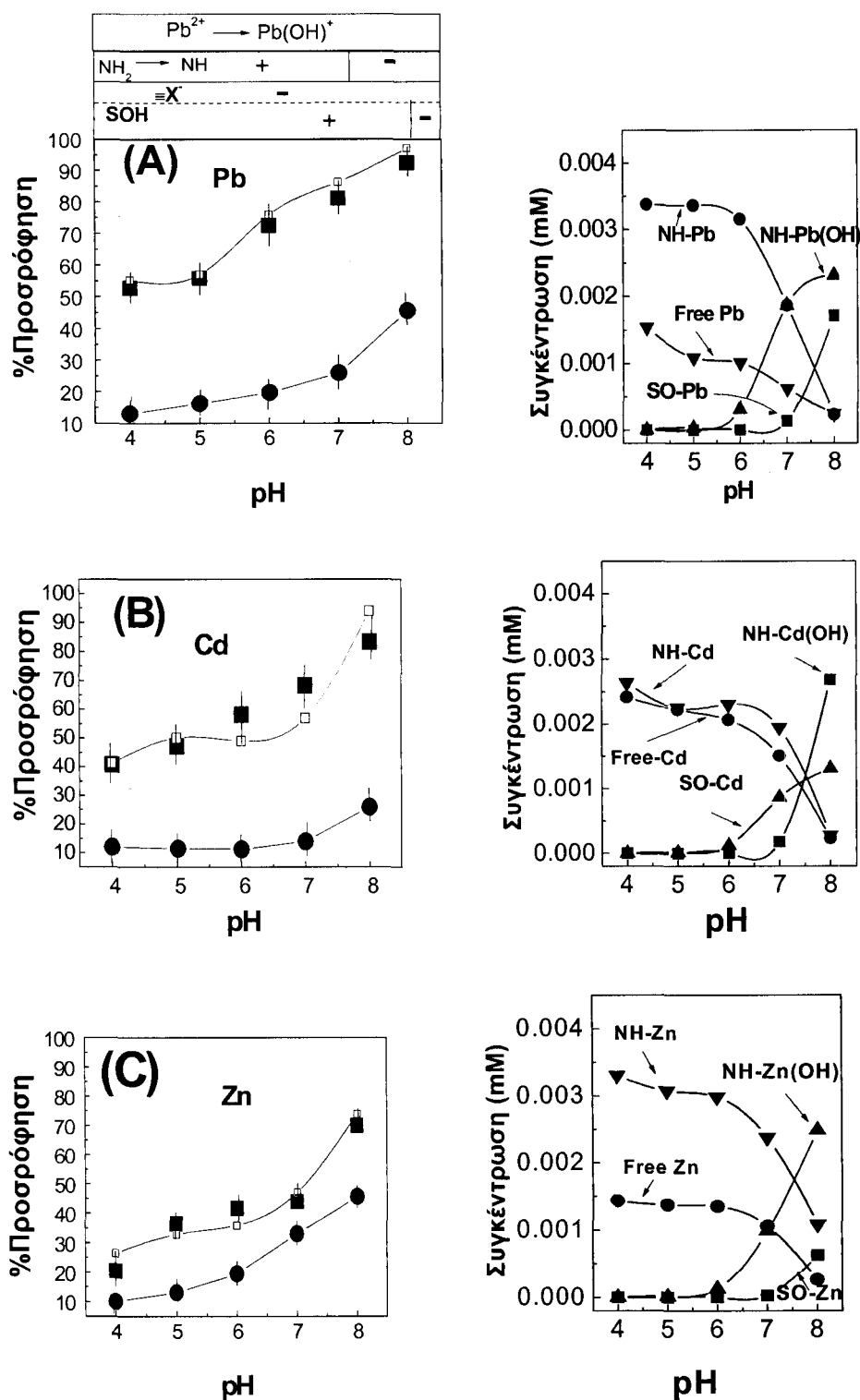
^{a*} Υπολογισμένο από της εξίσωσης (2.68)

6.4 Δέσμευση Μετάλλων

Πειράματα προσρόφησης Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{+2} σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος τόσο στους τροποποιημένους αργίλους SWy/DA, SWy/AT, SWy/AA, SWy/DTC όσο και στον αρχικό μη τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη SWy-2 πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

Προσρόφηση μετάλλων στον άργιλο SWy/DA

Τα αποτελέσματα της προσρόφησης μετάλλων στον άργιλο SWy/DA φαίνονται στο σχήμα 6.6. Στο πάνω μέρος του σχήματος φαίνεται η κατανομή φορτίου της επιφάνειας.



Σχήμα 6.6. Προσρόφηση μετάλλων στον άργιλο SWy-2-DA (A) Μόλυβδος (B) Κάδμιο (C) Ψευδάργυρος. (■) πειραματικά δεδομένα (□) θεωρητικοί υπολογισμοί μέσω μοντέλων επιφανειακής δέσμευσης χρησιμοποιώντας τις αντιδράσεις που περιγράφονται στον πίνακα 6.3. Δεξιά τα αντίστοιχα διαγράμματα κατανομής των μετάλλων στην επιφάνεια και το διάλυμα.

Σε όλα τα διαγράμματα με κλειστά σύμβολα παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα ενώ με ανοικτά σύμβολα τα αποτελέσματα της θεωρητικής ανάλυσης. Όπως φαίνεται από το σχήμα 6.6 η δέσμευση των μετάλλων στον τροποποιημένο άργιλο SWy-2-DA είναι μεγαλύτερη από αυτή στον μη τροποποιημένο SWy-2. Συγκεκριμένα από το σχήμα 6.6Α φαίνεται ότι σε pH 4.0 η προσρόφηση Pb^{2+} είναι 9.8% στον μη τροποποιημένο SWy-2 και αυξάνει με την άνοδο του pH σε 38% σε pH 8.0. Η αύξηση οφείλεται στην δημιουργία $\equiv SO^-$ στην επιφάνεια του αργίλου καθώς αυξάνει το pH του διαλύματος. Σε όξινα pH 4-5 παρατηρείται προσρόφηση ανεξάρτητη του pH που αποδίδεται στην δέσμευση του μετάλλου στις μόνιμα αρνητικά φορτισμένες θέσεις του αργίλου.

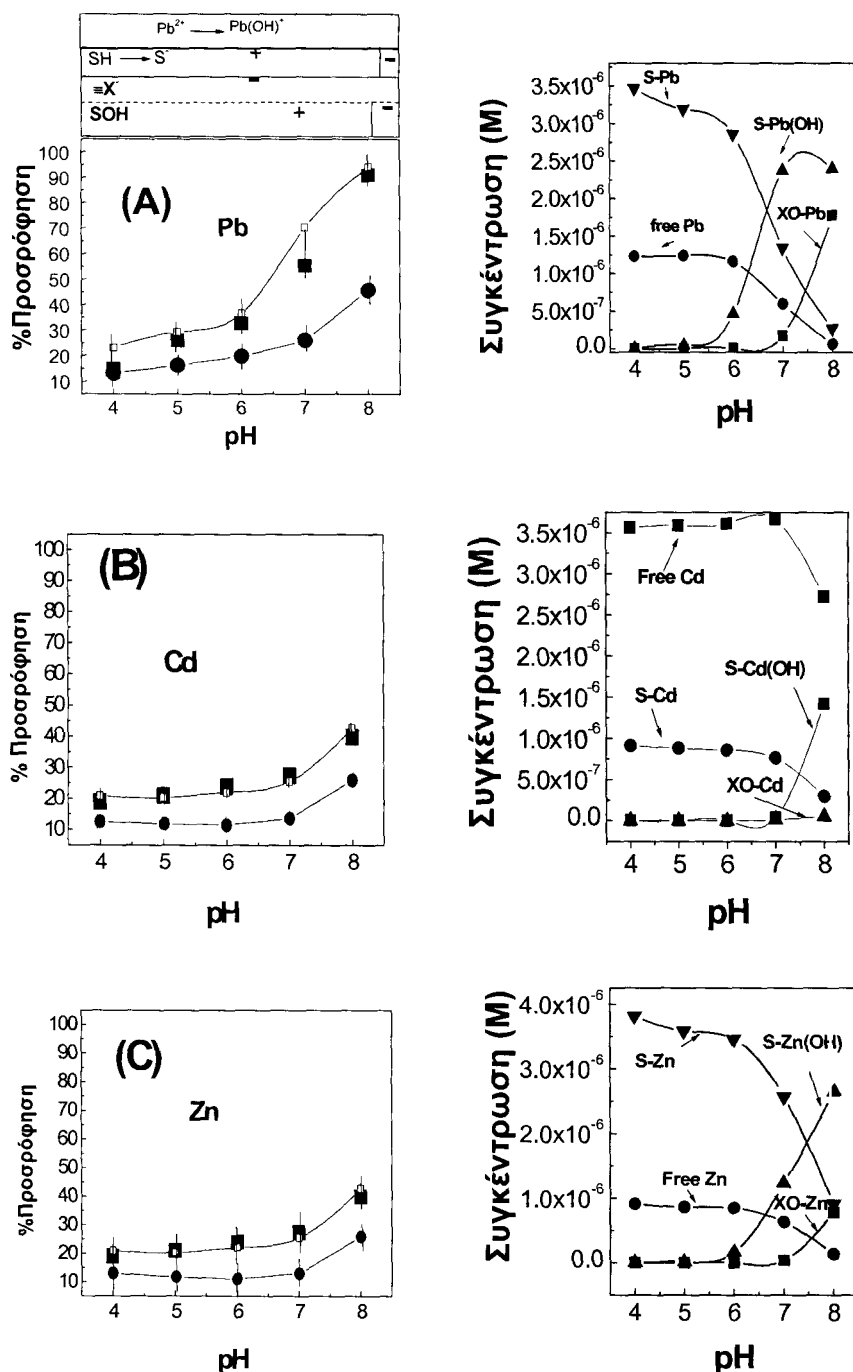
Στον τροποποιημένο SWy-2-DA παρατηρείται αυξημένη προσρόφηση Pb^{2+} σε όλα τα pH σε σχέση με τον μη τροποποιημένο SWy-2. Για παράδειγμα η προσρόφηση σε pH 4.0 είναι 55% ενώ για τον μη τροποποιημένο άργιλο είναι 10% και σε pH 8.0 αυξάνεται από 40% σε 98% μετά την τροποποίηση.

Θεωρητική ανάλυση: Από το διάγραμμα κατανομής των ιόντων στην επιφάνεια και το διάλυμα που παρουσιάζεται στο δεξιό τμήμα κάθε σχήματος προκύπτει ότι η αύξηση στην προσρόφηση οφείλεται στην προσρόφηση του Pb^{2+} και του $Pb(OH)^+$ στο ένθετο οργανικό μόριο. Η δέσμευση του Pb^{2+} στην ένθετη αμινομάδα NH_2-Pb σε $pH < 7$ είναι ο κύριος μηχανισμός δέσμευσης, ενώ σε $pH > 7$, όπου πραγματοποιείται υδρόλυση του μετάλλου, σχηματίζεται σύμπλοκο $NH_2-Pb(OH)^+$ όπως προκύπτει από το διάγραμμα κατανομής. Η δέσμευση του μετάλλου στις αμφοτερικές θέσεις της επιφάνειας αυξάνει με αύξηση του pH, καθώς αυξάνει η συγκέντρωση των αρνητικά φορτισμένων θέσεων $\equiv SO^-$. Ανάλογα αποτελέσματα υπάρχουν για την προσρόφηση Cd^{2+} και Zn^{2+} . Η δέσμευση των μετάλλων στις μόνιμα αρνητικά φορτισμένες θέσεις του αργίλου δεν λήφθηκε υπόψη κατά τον υπολογισμό. Αυτό γιατί οι θέσεις $\equiv X^-$ έχουν καταληφθεί από τις ομάδες του ένθετου οργανικού μορίου, όπως αναλύθηκε στην παράγραφο 3.3.

Προσρόφηση μετάλλων στον άργιλο SWy/AT:

Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζεται η προσρόφηση των μετάλλων στον άργιλο τροποποιημένο με αμινοθειόλη SWy-2-AT. Παρατηρείται ότι η προσρόφηση αυξάνεται σε σχέση με τον μη τροποποιημένο άργιλο, για παράδειγμα η δέσμευση του μετάλλου σε pH 8.00 αυξάνεται από 38% στον SWy-2 σε 90% στον SWy-2-AT. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι στον άργιλο SWy-2-AT η ένθεση

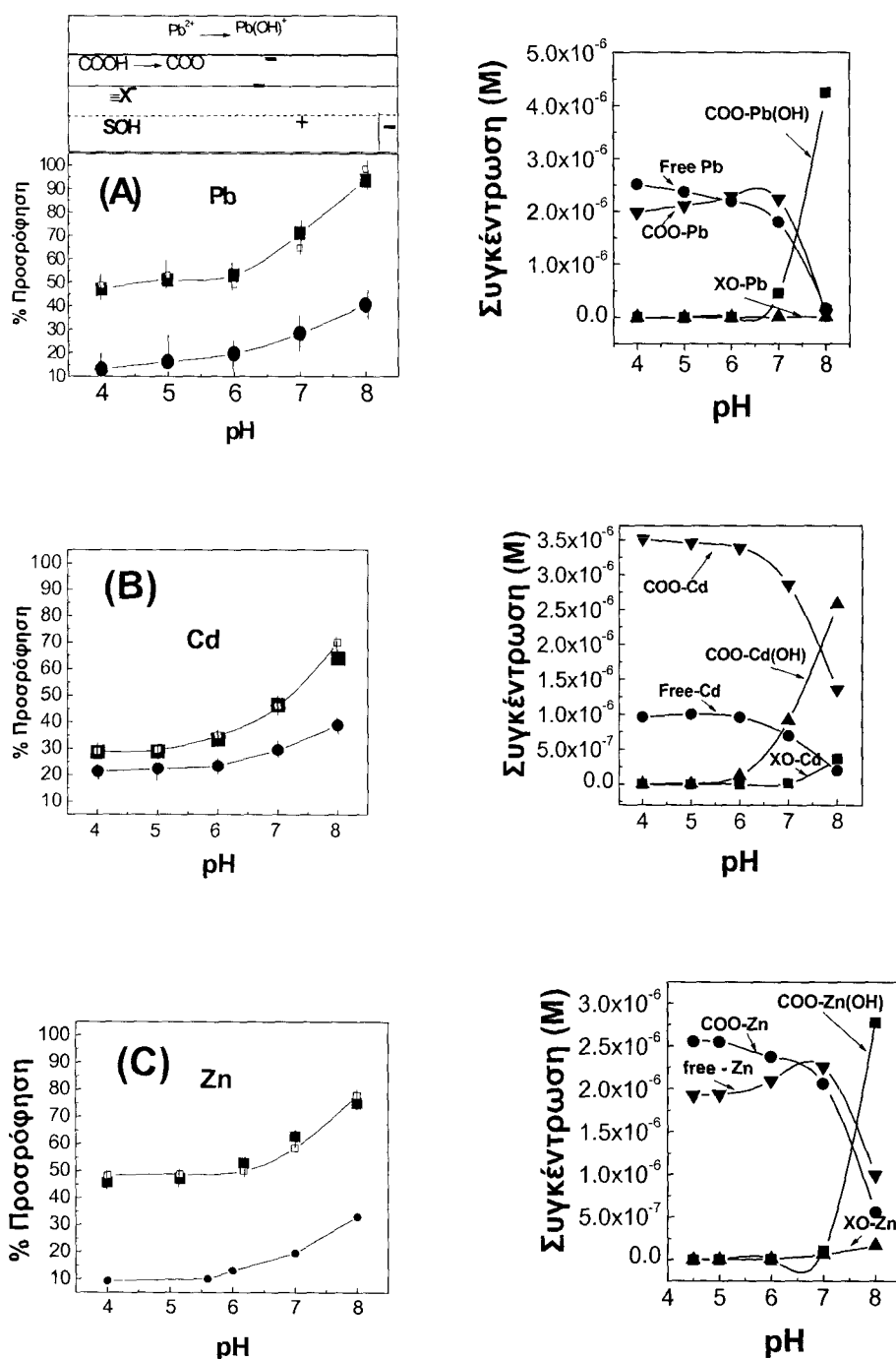
αμινοθειόλης έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της δέσμευσης των μετάλλων ιδιαίτερα του Pb^{2+} , ενώ η δέσμευση των ιόντων Cd^{2+} και Zn^{2+} είναι τρεις φορές μικρότερη σε σχέση με του Pb^{2+} .



Σχήμα 6.7. Προσρόφηση μετάλλων στον άργιλο SWy-2-AT (A) Μόλυβδος (B) Κάδμιο (C) Ψευδάργυρος. (■) πειραματικά δεδομένα (□) θεωρητικοί υπολογισμοί μέσω μοντέλων επιφανειακής δέσμευσης χρησιμοποιώντας τις αντιδράσεις που φαίνονται στον πίνακα 6.3. Δεξιά τα αντίστοιχα διαγράμματα κατανομής των μετάλλων στην επιφάνεια και το διάλυμα.

Η θεωρητική ανάλυση των πειραμάτων προσρόφησης μετάλλων στον τροποποιημένο με αμινοθειόλη άργιλο έδειξε ότι η δέσμευση των μετάλλων πραγματοποιείται στο ένθετο μόριο της ανιμοθειόλης.

Προσρόφηση μετάλλων στον άργιλο SWγ/AA:

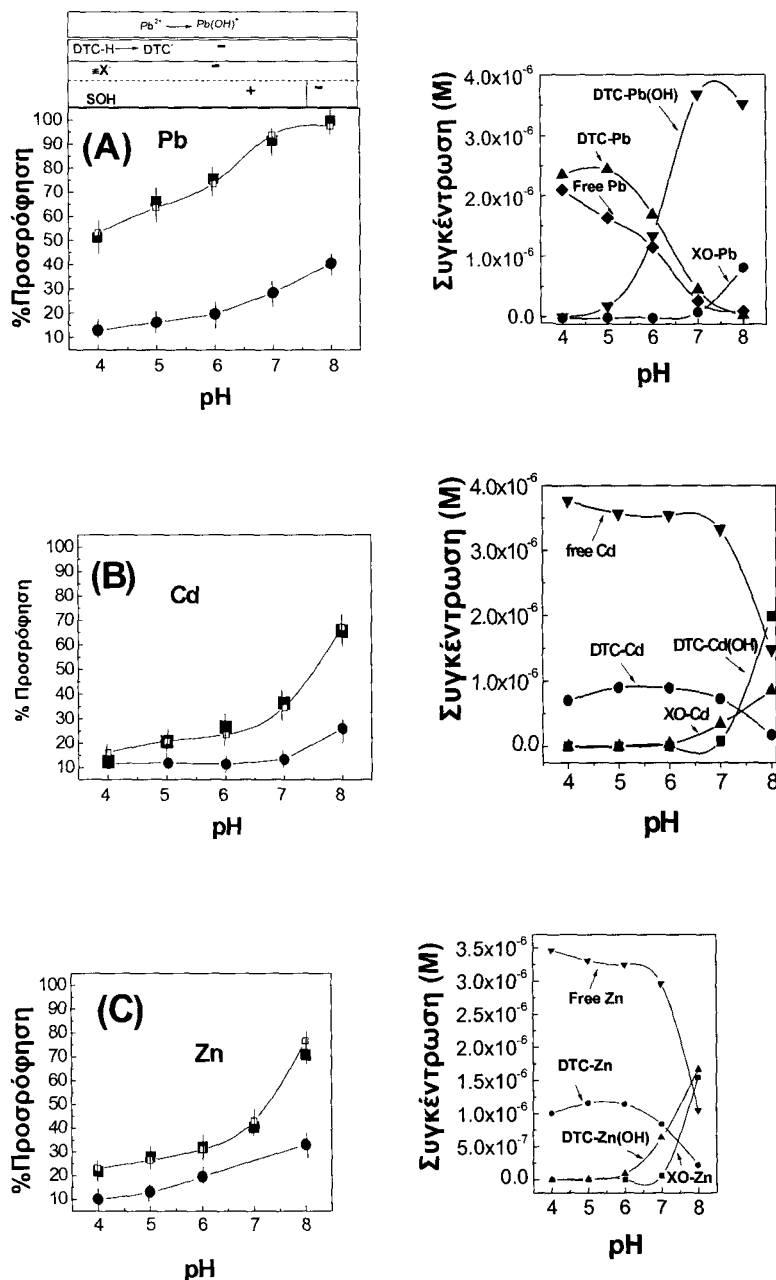


Σχήμα 6.8. Προσρόφηση μετάλλων στον άργιλο SWγ-2-AT (A) Μόλυβδος (B) Κάδμιο (C) Ψευδάργυρος. (■) πειραματικά δεδομένα (□) θεωρητικοί υπολογισμοί μέσω μοντέλων επιφανειακής δέσμευσης χρησιμοποιώντας τις αντιδράσεις που φαίνονται στον πίνακα 6.3. Δεξιά τα αντίστοιχα διαγράμματα κατανομής των μετάλλων στην επιφάνεια και το διάλυμα.

Η προσρόφηση του Cd^{2+} στον τροποποιημένο με αμινοβαλερικό οξύ άργιλο είναι 1.5-2 φορές μεγαλύτερη από αυτή του Pb^{2+} και του Zn^{2+} . Ο άργιλος SWy/AA φαίνεται να έχει ιδιαίτερη ικανότητα για τη δέσμευση του $\text{Pb}(\text{OH})^+$ σε αλκαλικά pH.

Προσρόφηση μετάλλων στον άργιλο SWy/DTC

Από το σχήμα 6.9 φαίνεται ότι ο άργιλος SWy/DTC έχει εκλεκτικότητα στην προσρόφηση Pb^{2+} . Η προσρόφηση Pb^{2+} είναι δύο φορές μεγαλύτερη από αυτή του Cd^{2+} και του Zn^{2+} .



Σχήμα 6.9. Προσρόφηση μετάλλων στον άργιλο SWy-2-DTC (A) Μόλυβδος (B) Κάδμιο (C) Ψευδάργυρος. (■) πειραματικά δεδομένα (□) θεωρητικοί υπολογισμοί μέσω μοντέλων επιφανειακής δέσμευσης χρησιμοποιώντας τις αντιδράσεις που φαίνονται στον πίνακα 6.3. Αριστερά τα αντίστοιχα διαγράμματα κατανομής των μετάλλων στην επιφάνεια και το διάλυμα.

Πίνακας 6.3 Αντιδράσεις και Σταθερές Δέσμευσης που Χρησιμοποιήθηκαν κατά την Θεωρητική Ανάλυση των Αποτελεσμάτων.

Αντίδραση	LogK ^a
<i>Αντιδράσεις σε Διάλυμα</i>	
<i>Dissociation of Water</i>	
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	14.0
<i>Hydrolysis of Metals</i>	
$Cd^{2+} \leftrightarrow Cd(OH)^+ + H^+$	10.0
$Pb^{2+} \leftrightarrow Pb(OH)^+ + H^+$	7.70
$Zn^{2+} \leftrightarrow Zn(OH)^+ + H^+$	9.80
<i>Επιφανειακές αντιδράσεις</i>	
<i>Πρωτονίωση SWy-2</i>	
$SOH \leftrightarrow SO^- + H^+$	-7.95
$SOH + H^+ \leftrightarrow SOH_2^+$	8.75
<i>Προσρόφηση Μετάλλων τον SWy-2</i>	
$2(=X) + Cd^{2+} \leftrightarrow [X_2Cd]$	2.44
$2(=X) + Pb^{2+} \leftrightarrow [X_2Pb]$	1.56
$2(=X) + Zn^{2+} \leftrightarrow [X_2Zn]$	3.90
$=SO^- + Cd^{2+} \leftrightarrow [SOCd]^+$	3.80
$=SO^- + Pb^{2+} \leftrightarrow [SOPb]^+$	4.50
$=SO^- + Zn^{2+} \leftrightarrow [SOZn]^+$	2.90
<i>Πρωτονίωση της DA</i>	
$NH^- + H^+ \leftrightarrow NH_2$	-7.42
<i>Προσρόφηση Μετάλλων τον SWy-2-DA</i>	
$NH^- + Cd^{2+} \leftrightarrow [NHCD]^+$	2.48
$NH^- + Cd(OH)^+ \leftrightarrow [NHCD(OH)]$	5.14
$NH^- + Pb^{2+} \leftrightarrow [NHPb]^+$	2.50
$NH^- + Pb(OH)^+ \leftrightarrow [NHPb(OH)]$	4.70
$NH^- + Zn^{2+} \leftrightarrow [DTC_2Zn]^+$	1.80
$NH^- + Zn(OH)^+ \leftrightarrow [NHZn(OH)]$	5.24
<i>Πρωτονίωση της AT</i>	
$T^- + H^+ \leftrightarrow T-H$	-8.20
<i>Προσρόφηση Μετάλλων τον SWy-2-AT</i>	
$T^- + Cd^{2+} \leftrightarrow [TCd]^+$	4.60
$T^- + Cd(OH)^+ \leftrightarrow [TCd(OH)]$	7.24
$T^- + Pb^{2+} \leftrightarrow [TPb]^+$	2.30
$T^- + Pb(OH)^+ \leftrightarrow [TPb(OH)]$	4.70
$T^- + Zn^{2+} \leftrightarrow [TZn]^+$	1.50
$T^- + Zn(OH)^+ \leftrightarrow [TZn(OH)]$	5.20
<i>Πρωτονίωση του AA</i>	
$COO^- + H^+ \leftrightarrow COO-H$	-3.50
<i>Προσρόφηση Μετάλλων τον SWy-2-AA</i>	
$COO^- + Cd^{2+} \leftrightarrow [COOCd]^+$	1.57
$COO^- + Cd(OH)^+ \leftrightarrow [COOCd(OH)]$	5.31
$COO^- + Pb^{2+} \leftrightarrow [COOPb]^+$	2.17
$COO^- + Pb(OH)^+ \leftrightarrow [COOPb(OH)]$	7.01
$COO^- + Zn^{2+} \leftrightarrow [DTC Pb]^+$	2.68
$COO^- + Zn(OH)^+ \leftrightarrow [COOZn(OH)]$	6.35

Πρωτονίωση του DTC

$\text{DTC}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{DTC-H}$	-3.30
<i>Προσρόφηση Μετάλλων των SWy-2-DTC</i>	
$\text{DTC}^- + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow [\text{DTCCd}]^+$	2.18
$\text{DTC}^- + \text{Cd}(\text{OH})^+ \leftrightarrow \text{DTC}(\text{Cd}(\text{OH}))$	5.80
$\text{DTC}^- + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow [\text{DTC Pb}]^+$	2.30
$\text{DTC}^- + \text{Pb}(\text{OH})^+ \leftrightarrow \text{DTC}(\text{Pb}(\text{OH}))$	4.10
$\text{DTC}^- + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow [\text{DTC Zn}]^+$	1.72
$\text{DTC}^- + \text{Zn}(\text{OH})^+ \leftrightarrow \text{DTC}(\text{Zn}(\text{OH}))$	5.40

6.5 Ανακεφαλαίωση- Μηχανισμός Δέσμευσης Μετάλλων στους Αργίλους

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- Στον μη τροποποιημένο άργιλο οι μόνιμα αρνητικά φορτισμένες θέσεις ($\equiv \text{X}^-$) του αργίλου παίζουν μικρό ρόλο στην προσρόφηση των όλων των μετάλλων που μελετήθηκαν.
- Αντιθέτως στους τροποποιημένους αργίλους αυτές διαδραματίζουν πρωτεύοντα ρόλο. Αυτό οφείλεται στην ενεργοποίηση τους από τα ένθετα οργανικά μόρια.
- Οι αμφοτερικές θέσεις της επιφάνειας του αργίλου ($\equiv \text{SOH}$) δεν αλλάζουν κατά την τροποποίηση, τόσο αριθμητικά όσο και ως προς την ικανότητα τους να δεσμεύουν μέταλλα

Επομένως η μεθοδολογία τροποποίησης που εφαρμόστηκε οδηγεί σε αύξηση των ενεργών θέσεων χωρίς την αλλοίωση των είδη υπαρχόντων θέσεων.

Σύμφωνα με τη θεωρητική μελέτη των αποτελεσμάτων και τα διαγράμματα κατανομής ιόντων, σε επιφάνεια και διάλυμα η αύξηση της προσρόφησης πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο στο ένθετο οργανικό μόριο είτε λόγω δέσμευσης του δισθενούς μετάλλου M^{2+} ή και του υδρολυμένου μετάλλου $\text{M}(\text{OH})^+$. Ειδικότερα, η δέσμευση του $\text{M}(\text{OH})^+$ μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση της απόστασης μεταξύ των φύλλων του αργίλου κατά 3-4 Å, που πραγματοποιείται κατά την ένθεση (πίνακας 6.1). Συμπερασματικά η αύξηση της προσρόφησης στους τροποποιημένους αργίλους μπορεί να αποδοθεί σε δύο μηχανισμούς

- α) Στην αύξηση της απόστασης μεταξύ των φύλλων των αργίλων κατά την ένθεση, αυτό κάνει την πρόσβαση των μετάλλων και των υδροξειδίων τους, ευκολότερη στον ενδοστρωματικό χώρο του αργίλου.
- β) Στην ενεργοποίηση των θέσεων $\equiv \text{X}^-$ μέσω της ένθεσης κατάλληλων οργανικών μορίων.

γ) Η επιλογή των ενεργών ομάδων των οργανικών μορίων παίζει καθοριστικό ρόλο. Οι ομάδες $-NH_2$, $-SH$, $-COOH$, και $-DTC$ έχουν ισχυρές σταθερές δέσμευσης με τα μέταλλα. Αυτό συντελεί στην αποτελεσματική δέσμευση των μετάλλων.

6.6 Συμπεράσματα-Συζήτηση

Από όλα τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι:

- Οι τροποποιημένοι άργιλοι που μελετήθηκαν παρουσιάζουν βελτίωση σε σχέση με τον μη τροποποιημένο SWy-2. Σε pH 7 η μεγαλύτερη βελτίωση παρατηρείται για τους SWy-2/DA και SWy-2/AT η οποία φτάνει και το 350% για το Pb^{2+} και Zn^{2+} και 600% για το Cd^{2+} συγκρινόμενη με την προσρόφηση στον μη τροποποιημένο SWy-2.
- Τα ένθετα οργανικά μόρια παίζουν κυρίαρχο ρόλο στο ποσοστό της προσρόφησης αλλά και στην εκλεκτικότητα κάποιων μετάλλων. Σε όλους τους τροποποιημένους αργίλους η προσρόφηση πραγματοποιείται με δέσμευση των μετάλλων στις αμφοτερικές θέσεις στην επιφάνεια των αργίλων και τα ένθετα οργανικά μόρια.
- Η αύξηση της προσρόφησης Pb^{2+} στον SWy-2/DA μπορεί να αποδοθεί στην δέσμευση Pb^{2+} αλλά και $Pb(OH)^+$ από τις ένθετες αμινομάδες. Τα μόρια θειόλης έχουν ικανότητα δέσμευσης Pb^{2+} και Zn^{2+} ενώ η δέσμευση Cd^{2+} είναι τρεις φορές μικρότερη.
- Στην περίπτωση του SWy-2/AA παρατηρήθηκε ιδιαίτερη ικανότητα δέσμευσης του $Pb(OH)^+$ σε αλκαλικά pH, επίσης η αύξηση του Cd^{2+} αυξάνεται σε pH μεγαλύτερα του 7. Σε pH μικρότερα του 7 τα καρβοξύλια που ενθέθηκαν στον άργιλο SWy-2/AA έχουν ιδιαίτερη ικανότητα για δέσμευση Cd^{2+} η οποία είναι 1.5-2 φορές μεγαλύτερη από αυτή των άλλων μετάλλων.
- Για τον άργιλο SWy-2/DTC παρατηρήθηκε αύξηση στην προσρόφηση Pb^{2+} ιδιαίτερα για pH μεγαλύτερα του 7 η οποία ήταν 2 φορές μεγαλύτερη από αυτή του Cd^{2+} και Zn^{2+} .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

**Επίδραση Δομικού Zn στις Φυσικοχημικές
Ιδιότητες Αργίλων.**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Επίδραση Δομικού -Zn στις Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Αργίλων.

7.1 Εισαγωγή

Είναι γνωστό (Κεφάλαιο 2) ότι στους αργίλους εμφανίζονται δύο είδη φορτίων τα οποία διακρίνονται με βάση την εξάρτησή τους από το pH^{89,91,105}

α) Ένα είδος φορτίου που μεταβάλλεται με το pH και προκύπτει από την αλληλεπίδραση πρωτονίων του διαλύματος με τα επιφανειακά υδροξύλια. Αυτό προκύπτει στις επιφανειακές θέσεις ($\equiv\text{SOH}$) που βρίσκονται στις άκρες του φύλλου από πρωτονίωση/αποπρωτονίωση και προκαλούνται από σπασμένους ή υδρολυμένους δεσμούς Al-O και Si-O. Αυτές οι δομικές μονάδες έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία θετικού ή αρνητικού φορτίου ανάλογα με το pH.

β) Το μόνιμο αρνητικό φορτίο, ανεξάρτητο του pH, που προκύπτει από την ισόμορφη αντικατάσταση ιόντων του πλέγματος. Το αρνητικό φορτίο εντοπίζεται στα οξυγόνα στη βάση του πυριτικού τετραέδρου και στα οξυγόνα στην κορυφή του οκταέδρου. Χαρακτηριστικό των θέσεων αυτών είναι η μη αλληλεπίδραση του με τα H^+ του διαλύματος¹⁰².

Η δημιουργία φορτίου στους αργίλους είναι η κύρια αιτία για την αλληλεπίδραση τους με ιόντα και οργανικά μόρια. Ειδικότερα η αλληλεπίδραση των αργίλων με μέταλλα γίνεται με δύο μηχανισμούς

α) Έναν μηχανισμό εξαρτώμενο από το pH που αποδίδεται στην δέσμευση των μετάλλων με τις αμφοτερικές θέσεις της επιφάνειας ($\equiv\text{SOH}$)

β) Έναν μηχανισμό ανεξάρτητο του pH, που αποδίδεται στην αλληλεπίδραση των μετάλλων με τις μόνιμα αρνητικά φορτισμένες θέσεις του αργίλου. Ο δεύτερος αυτός μηχανισμός σχετίζεται άμεσα με την κατιοντοανταλλακτική ικανότητα του αργίλου (C.E.C.) όπως αναφέρθηκε αναλυτικά στην παράγραφο 3.2. Πειραματικά η προσρόφηση στις μόνιμα αρνητικά φορτισμένες θέσεις εμφανίζεται σε χαμηλά pH όπου δεν πραγματοποιείται δέσμευση στις αμφοτερικές θέσεις.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής παρασκευάστηκαν (καθαρίστηκαν) τέσσερα διαφορετικά δείγματα μοντοριλονίτη Zenith. Τα δείγματα κατεργάστηκαν με διαφορετική συγκέντρωση ρυθμιστικού διαλύματος $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι βιβλιογραφικά η χρήση του διαλύματος $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ κατά τον καθαρισμό των αργίλων έχει ως σκοπό την απομάκρυνση των ανθρακικών που είναι παγιδευμένα στον άργιλο. Οι

συγκεντρώσεις οξικού οξέος που χρησιμοποιήθηκαν είναι 0.75M (Zenith₁), 1M (Zenith₂), 2M (Zenith₃), επίσης μοντοριλλονίτης που καθαρίστηκε χωρίς την χρήση ρυθμιστικού διαλύματος CH₃COOH/CH₃COONa χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς.

Μελετήθηκε η επίδραση της κατεργασίας του αργίλου με οξικά ανιόντα στην:

- α) Κατιοντοανταλλακτική ικανότητα του αργίλου
- β) Στο μόνιμο αρνητικό φορτίο
- γ) Στην ικανότητα δέσμευσης μετάλλων.

Στόχος είναι:

- α) Η μελέτη του μηχανισμού της αλλαγής της κατιοντοανταλλακτικής ικανότητας του αργίλου μέσω της απομάκρυνσης ιόντων Zn που υπάρχουν στη δομή.
- β) Η μελέτη της αύξησης της ικανότητας δέσμευσης μετάλλων μέσω της αύξησης της C.E.C.
- γ) Η θεωρητική ανάλυση της επίδρασης των μόνιμα αρνητικά φορτισμένων θέσεων στην δέσμευση μετάλλων.

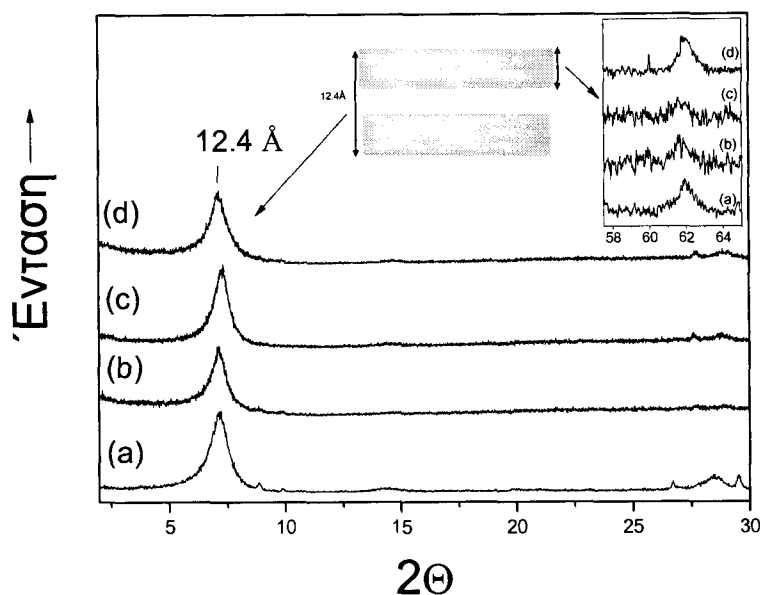
7.2 Αποτελέσματα

7.2.1 Δομικός Χαρακτηρισμός Φυλλόμορφων Αργίλων.

Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Ο χαρακτηρισμός των αργίλων με περίθλαση ακτίνων Χ έχει ως στόχο την εκτίμηση της απόστασης μεταξύ των φύλλων του αργίλου. Στα υλικά που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία μετρήθηκε η απόσταση (d_{001}). Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 7.1

Διαπιστώνεται ότι αρχικά η απόσταση στα διαφορετικά υλικά που παρασκευάστηκαν είναι περίπου σταθερή 12.4Å γεγονός που αποδεικνύει ότι η διαδικασία καθαρισμού δεν έχει αποτέλεσμα στην απόσταση μεταξύ των φύλλων του αργίλου.

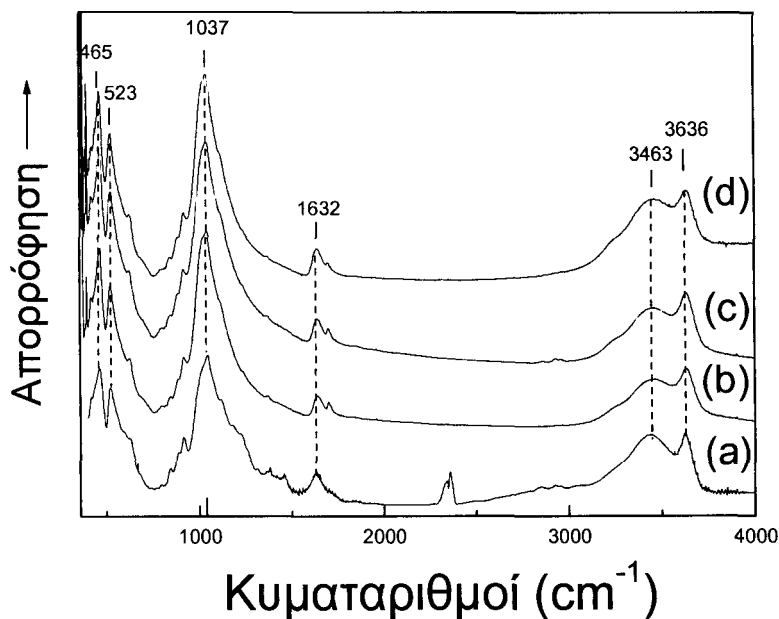


Σχήμα 7.1. XRD (a) Zenith, (b) Zenith₁, (c) Zenith₂ and (d) Zenith₃

Η ανάκλαση 060, ένθετο στο σχήμα 7.1, μπορεί να προσφέρει πληροφορίες για τον τύπο του αργίλου και δομικές αλλαγές που μπορεί να συμβαίνουν κατά την κατεργασία¹⁵². Όπως και από την απόσταση d_{001} τα αποτελέσματα XRD δείχνουν ότι η φυλλόμορφη δομή αλλά και οι αποστάσεις μεταξύ των φύλλων δεν διαφοροποιούνται κατά την κατεργασία.

Φασματοσκοπία FTIR:

Φάσματα FTIR καταγράφηκαν για όλα τα δείγματα και παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές των αργίλων. Τα φάσματα έδειξαν ότι δεν υπήρξαν αλλαγές στη δομή του αργίλου κατά την κατεργασία. Ειδικότερα η κορυφή στα 3636 cm^{-1} αποδίδεται στα -OH του πλέγματος του αργίλου, καθώς και οι κορυφές στα 3463 cm^{-1} και 1632 cm^{-1} οφείλονται στα προσροφημένα H_2O . Ταινίες που εμφανίζονται στα 1037 cm^{-1} , 523 cm^{-1} και 465 cm^{-1} προκαλούνται από τους δεσμούς Si-O και Si-O-Si.

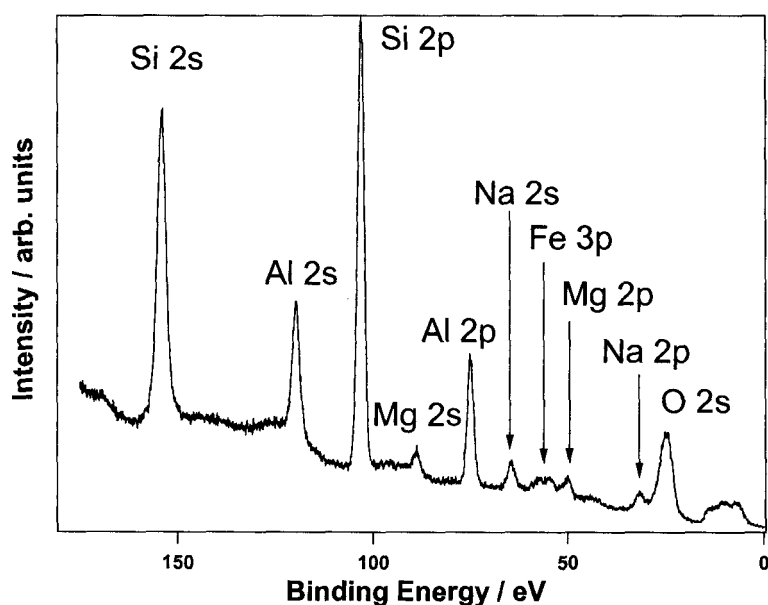


Σχήμα 7.2. Φάσματα FTIR (a) Zenith, (b) Zenith₁, (c) Zenith₂ and (d) Zenith₃

Επιπλέον η απουσία κορυφών στο διάστημα $2800-2950\text{ cm}^{-1}$ αποδεικνύει τη μη ύπαρξη οργανικών μορίων και ειδικότερα οξικών ανιόντων στην δομή του αργίλου.

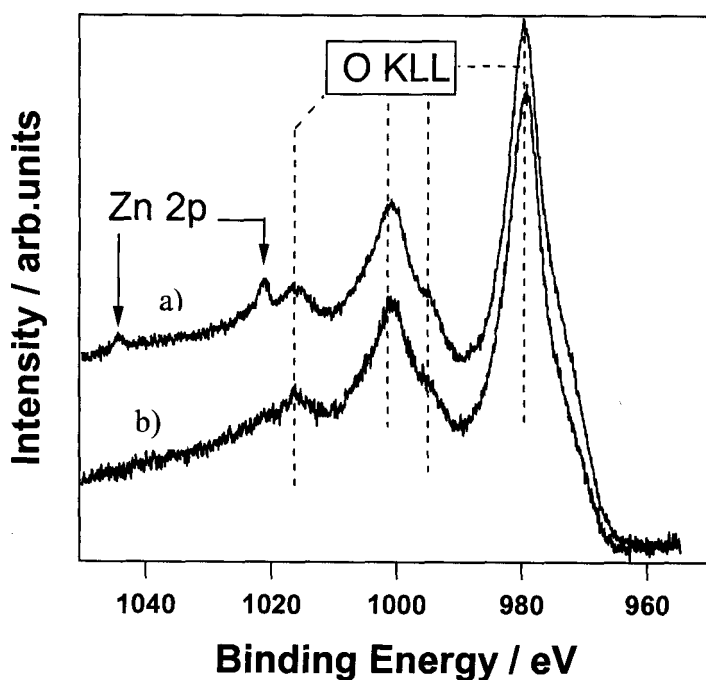
Φασματοσκοπία XPS:

Η φασματοσκοπία XPS είναι μια μέθοδος με την οποία είναι δυνατόν να υπολογιστεί απευθείας η στοιχειακή ανάλυση του αργίλου¹⁵². Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σε βάση ρουτίνας για τον υπολογισμό της περιεκτικότητας των αργίλων σε μέταλλα. Στο σχήμα 7.3 παρουσιάζεται το XPS φάσμα του μοντμοριλλονίτη Zenith σε χαμηλές ενέργειες (0-180 eV). Στο σχήμα 7.3 φαίνονται χαρακτηριστικές κορυφές O, Na, Si, Al, Fe, και Mg.



Σχήμα 7.3. XPS φάσμα του μοντμοριλλονίτη Zenith

Λεπτομερέστερη μελέτη στην περιοχή του Zn σχήμα 7.4 δείχνει την ύπαρξη των δύο χαρακτηριστικών ειδών του Zn στην περιοχή των 1022 and 1044eV που αποδίδονται στα $2p_{3/2}$ και $2p_{1/2}$ ηλεκτρόνια, αντίστοιχα. Στο μοντμοριλλονίτη ο οποίος δεν κατεργάστηκε με $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$, οι κορυφές του Zn είναι ορατές, ενώ οι κορυφές δεν παρουσιάζονται στο δείγμα Zenith 3 (βλ σχήμα 7.4).



Σχήμα 7.4. XPS φάσματα στην περιοχή 1022-960eV a) Zenith και b) Zenith₃.

Μελετώντας τα φάσματα XPS η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων Zenith και Zeith₃ μπορεί να υπολογιστεί. Τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν με βάση τις κορυφές του Si (υποθέτοντας 8 άτομα Si ανά μοναδιαία κυψελίδα).

Πίνακας 7.1 Στοιχειακή ανάλυση των Zenith και Zenith₃, όπως προέκυψε από τις μετρήσεις XPS.

Δείγμα	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Zn	O
Zenith	8	3.2(± 0.1)	0.6(±0.02)	0.22(±0.01)	0.32(±0.01)	0.28(±0.03)	23.2(±0.07)
Zenith₃	8	3.1(± 0.1)	0.62(±0.02)	0.2(± 0.01)	0.3(± 0.01)	0	23.5(± 0.7)

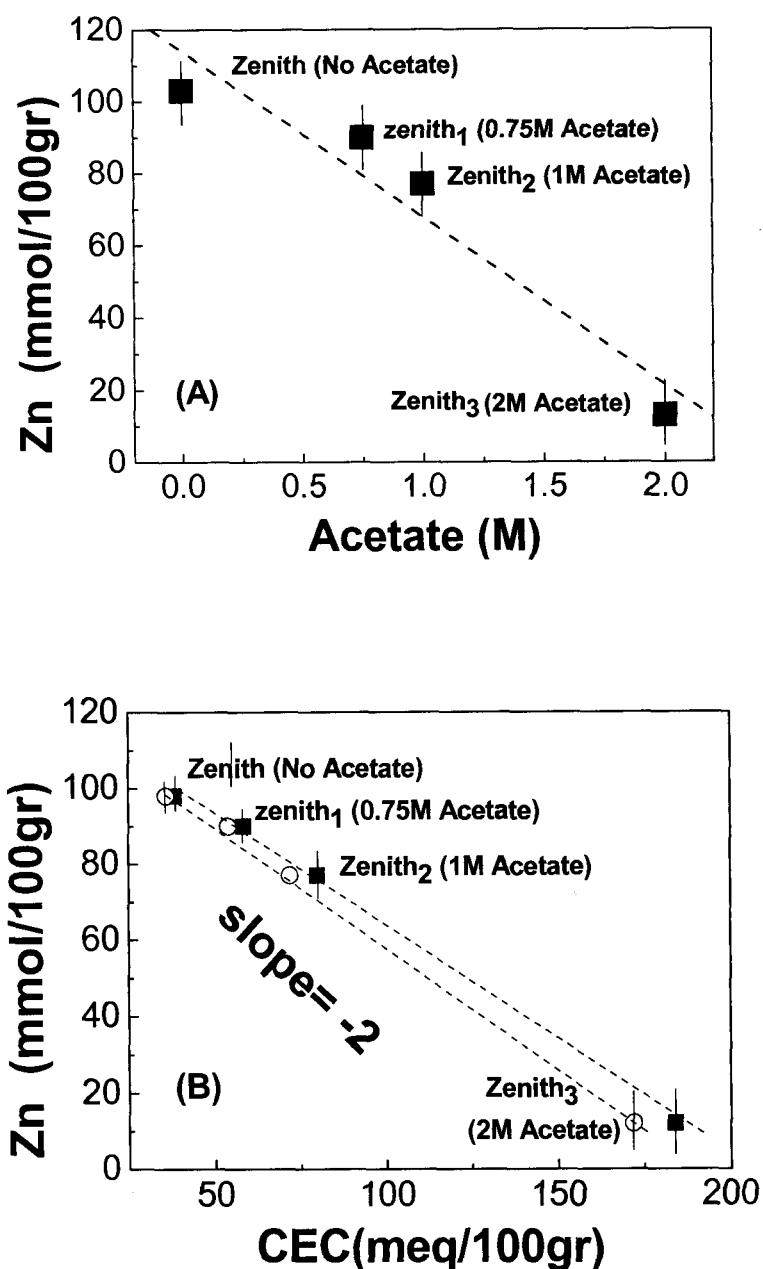
Σχέση Κατιοντοανταλλακτικής Ικανότητας- Zn

Η κατιοντοανταλλακτική ικανότητα των αργίλων¹⁵³ καθώς και η αρχική συγκέντρωση Zn των δειγμάτων φαίνονται στον πίνακα 7.2. Από τα αποτελέσματα του πίνακα 7.2 παρατηρούμε ότι η C.E.C των αργίλων αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των οξικών ανιόντων.

Πίνακας 7.2 C.E.C. και Περιεκτικότητα σε Zn των Αργίλων Zenith που Επεξεργάστηκαν με Διαφορετικές Συγκεντρώσεις Οξικών.

Δείγμα	C.E.C. (meq/100gr)	Συγκέντρωση Οξικού (M)	Περιεκτικότητα σε Zn (mmol/100gr)
Zenith	38.4	0	98
Zenith ₁	58.5	0.75	90
Zenith ₂	77.0	1.00	77
Zenith ₃	180.0	2.00	13

Συγκεκριμένα ο Zenith ο οποίος δεν κατεργάστηκε με διάλυμα οξικών ανιόντων είχε C.E.C. 38.4meq/100gr, αυτή αυξήθηκε σε 180meq/100gr στο δείγμα που κατεργάστηκε με 2M οξικών. Επίσης παρατηρούμε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης οξικού κατά την κατεργασία έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης του Zn στο πλέγμα του αργίλου.



Σχήμα 7.5. (A) Διάγραμμα συσχέτισης συγκέντρωσης οξικού που χρησιμοποιήθηκε κατά την κατεργασία και της περιεκτικότητας σε Zn των υλικών σε pH=4.8. (B) Διάγραμμα συσχέτισης της περιεκτικότητας Zn σε σχέση με την C.E.C. του αργίλου. (■) τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν με βάση τις μετρήσεις UV-Vis (○) τα αποτελέσματα υπολογίστηκαν με βάση τις μετρήσεις AAS.

Από το σχήμα 7.5 Α φαίνεται ότι υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του οξικού ανιόντος που χρησιμοποιείται κατά την κατεργασία και τις ποσότητας του Zn που υπάρχει στη δομή του αργίλου. Η αρχική ποσότητα σε Zn των

αργίλων είναι 103mmol/100gr και μειώνεται σε 13mmol/100gr, στο υλικό που κατεργάστηκε με 2M ρυθμιστικού διαλύματος $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$.

Αυτό αποδεικνύει ότι η κατεργασία του αργίλου με οξικό έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση Zn από το πλέγμα του αργίλου. Αρχικές μετρήσεις έδειξαν ότι η κατεργασία του αργίλου με HNO_3 προκαλεί πολύ μικρή αλλαγή στην περιεκτικότητα του αργίλου σε Zn, μικρότερη του 2%. Συμπερασματικά τα δεδομένα αυτά δίνουν ενδείξεις ότι το οξικό είναι υπεύθυνο για την αλλαγή της περιεκτικότητας σε Zn των αργίλων. Επίσης ότι το pH δεν είναι ο καθοριστικός παράγοντας για την απομάκρυνση του Zn από το πλέγμα του αργίλου. Παρόλα αυτά πρέπει να σημειωθεί ότι η σταθερά σχηματισμού του συμπλόκου [Zn-Acetate] είναι σχετικά χαμηλή $\log K=1.6$. Για αυτό και η απομάκρυνση του Zn πραγματοποιείται μόνο σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις οξικού.

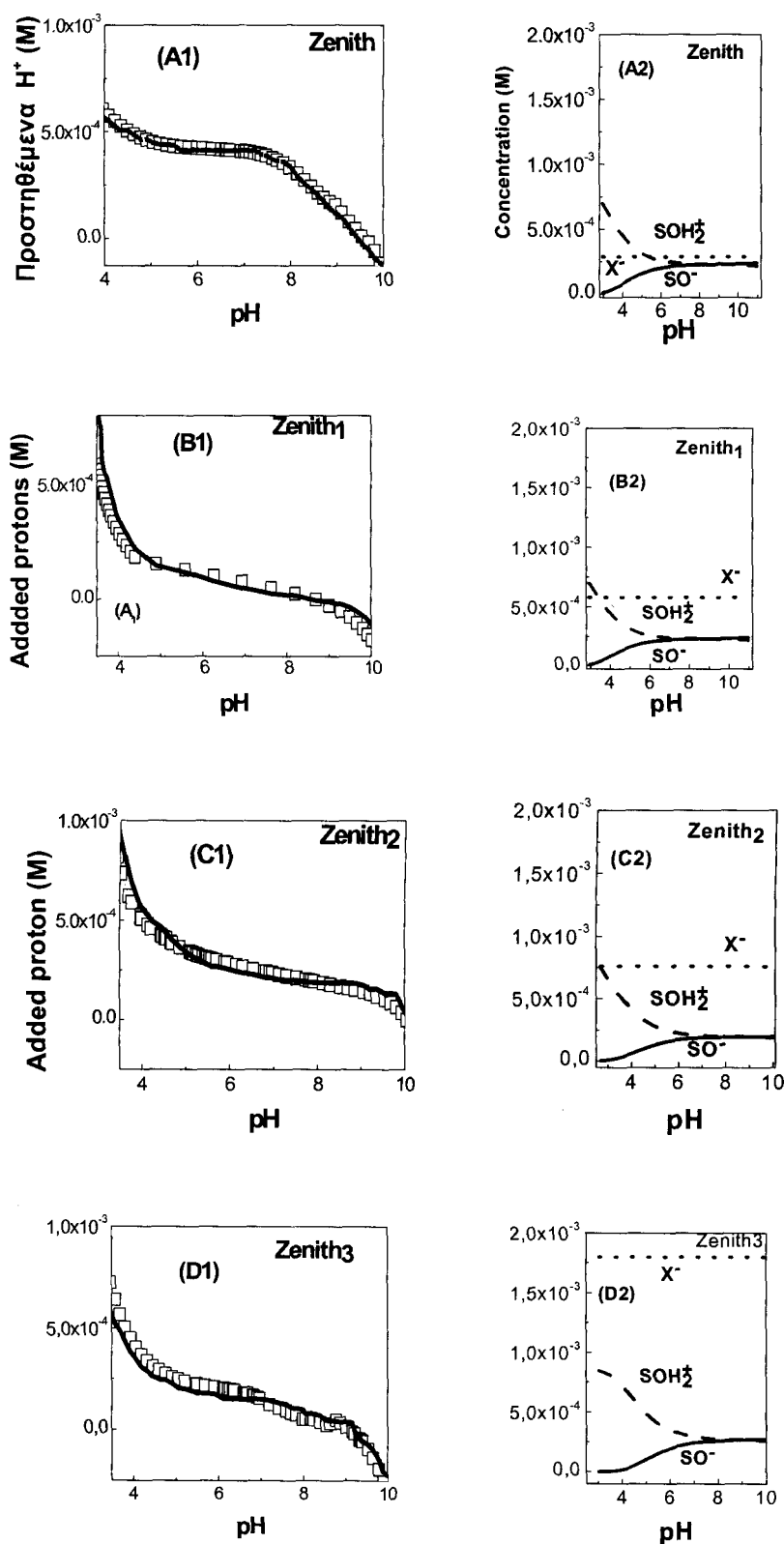
Στο σχήμα 7.5B φαίνεται η σχέση μεταξύ C.E.C. και της περιεκτικότητας του αργίλου σε Zn. Από το σχήμα παρατηρείται μια γραμμική ελάττωση της C.E.C. ως προς τη συγκέντρωση Zn με κλίση $\Delta[\text{Zn}]/\Delta[\text{C.E.C.}] \approx -2$. Από την κλίση αυτή συμπεραίνουμε ότι η απομάκρυνση ενός Zn δημιουργεί δύο νέες θέσεις ($\equiv X$). Βασιζόμενοι σε αυτή την παρατήρηση συμπεραίνουμε ότι ο Zn βρίσκεται στην ιοντική του μορφή (Zn^{2+}) στο πλέγμα του αργιλού.

Συμπερασματικά τα παραπάνω δεδομένα δείχνουν ότι

- η κατεργασία των αργίλων με οξικό αφαιρεί ιόντα Zn^{2+} από τη δομή των αργίλων.
- Αυτή η διαδικασία είναι αντιστρόφως ανάλογη με την κατιοντοανταλλακτική ικανότητα του αργίλου. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι από τα δεδομένα XRD και FTIR και XPS φαίνεται ότι **τα δομικά χαρακτηριστικά του αργιλού δεν αλλάζουν κατά την κατεργασία.**

7.2.2 Μετρήσεις Φορτίου των Αργίλων

Στο Σχήμα 7.3 φαίνονται τα αποτελέσματα των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων των αργίλων¹⁴⁶⁻¹⁴⁸. Με ανοικτά σύμβολα ($\square$) φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα ενώ με συνεχή γραμμή (—) τα αποτελέσματα της θεωρητικής ανάλυσης.



Σχήμα 7.4. Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις των αργιλων. (A₁), (B₁), (C₁), (D₁) Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις (□)πειραματικά δεδομένα (—)θεωρητικά αποτελέσματα (A₂), (B₂), (C₂), (D₂) Διαγράμματα κατανομής των επιφανειακών θέσεων.

Από τα αποτελέσματα των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων φαίνεται ότι

- Σε pH 3-5.5 παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση του pH καθώς προστίθενται πρωτόνια στο διάλυμα λόγω της δημιουργίας θέσεων $\equiv\text{SOH}_2^+$ στην επιφάνεια του αργίλου.
- Με παρόμοιο μηχανισμό σε αλκαλικά pH η προσθήκη OH^- (αφαίρεση H^+) προκαλεί μικρή μετατόπιση του pH καθώς σχηματίζονται θέσεις $\equiv\text{SO}^-$.
- Σε pH κοντά στο pH_{pzc} η μετατόπιση του pH είναι μικρή καθώς οι θέσεις του αργίλου βρίσκονται στη μορφή $\equiv\text{SOH}$.

Θεωρητική Ανάλυση Αποτελεσμάτων Τιτλοδότησης.

Από τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων¹⁴⁶⁻¹⁴⁸ προέκυψαν τα διαγράμματα κατανομής των επιφανειακών θέσεων που παρουσιάζονται στο κάτω μέρος του σχήματος 7.3. Στα διαγράμματα αυτά φαίνεται ότι οι αμφοτερικές θέσεις τις επιφάνειας σε όξινα pH βρίσκονται στην πρωτονιωμένη τους μορφή $\equiv\text{SOH}_2^+$, ενώ σε μεγαλύτερα pH επικρατούν οι αποπρωτονιωμένες θέσεις $\equiv\text{SO}^-$. Από τα διαγράμματα A₂, B₂, C₂, D₂ φαίνεται ότι ο αριθμός των αμφοτερικών θέσεων παραμένει σταθερός για τα διάφορα δείγματα Zenith₁, Zenith₂, Zenith₃, Zenith₄. Από τα αποτελέσματα της θεωρητικής ανάλυσης προέκυψαν οι σταθερές δέσμευσης των αντιδράσεων πρωτονίωσης-αποπρωτονίωσης των αμφοτερικών θέσεων που είναι 8.9 και -9.1 αντίστοιχα τιμές που βρίσκονται πολύ κοντά στις τιμές τις βιβλιογραφίας για μοντιμοριλλονίτες. Από τις τιμές αυτές υπολογίζουμε το $pH_{pzc}=9$.

Όσον αφορά τις μόνιμα αρνητικά φορτισμένες θέσεις παραμένουν αμετάβλητες με το pH όπως προβλέπεται από τη θεωρία, ενώ η συγκέντρωσή τους αλλάζει στα διαφορετικά δείγματα Zenith εξαιτίας της διαφορετικής κατεργασίας που έχουν υποστεί. Αναλυτικότερα $[\equiv\text{X}^-]=2\times 10^{-4}$ M για τον Zenith₁, 5×10^{-4} M για τον Zenith₂, 7.6×10^{-4} M για τον Zenith₃, 18×10^{-3} M για τον Zenith₄.

Επίδραση του Μόνιμου Φορτίου στο pH_{pzc} :

Ακολουθώντας τη θεωρία των Kraepiel και Morel⁷⁵ όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2 οι αλλαγές που παρατηρούνται στην συγκέντρωση των μόνιμα αρνητικά φορτισμένων θέσεων του αργίλου ανακλάτε στο pH_{pzc} . Οι τιμές των pH_{pzc} των δειγμάτων φαίνονται στον πίνακα

Πίνακας 7.3 Σταθερές Πρωτονίωσης και χαρακτηριστικά pH_{pzc} των δειγμάτων

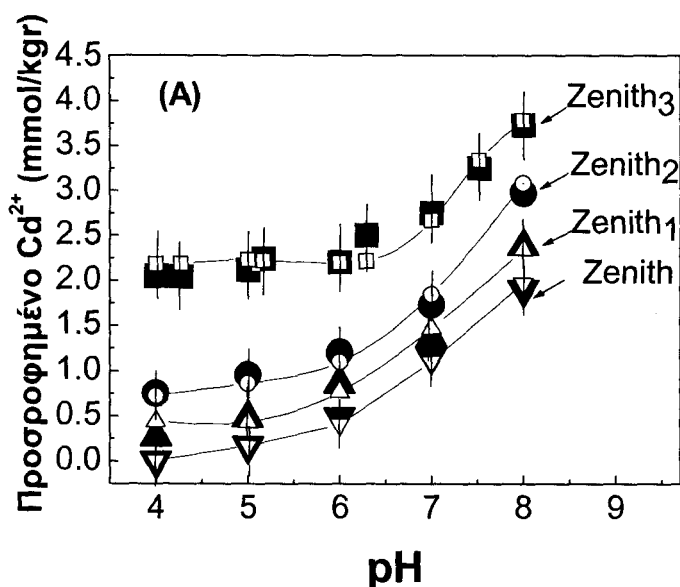
Δείγμα	$\log K_{int}^+$	$\log K_{int}^-$	Μόνιμο Αρνητικό Φορτίο (σ_0) C/m ²	pH_{pzc} Υπολογισμένο με τη μέθοδο Kraepiel και Morel
Zenith	8.9	-9.1	-9.12 C/m ²	8.90
Zenith ₁	8.9	-9.1	-14.01 C/m ²	8.84
Zenith ₂	8.9	-9.1	-18.44 C/m ²	8.82
Zenith ₃	8.9	-9.1	-43.12 C/m ²	8.69

Errors: $\log K \pm 0.1$, $pH_{pzc} = 0.5(\log K_{int}^+ + \log K_{int}^-) = 9.0$

Από τα αποτελέσματα του πίνακα φαίνεται ότι η κατεργασία με οξικά ανιόντα έχει επίδραση στο μόνιμο φορτίο και κατ' επέκταση στο pH_{pzc} . Για παράδειγμα ο αρχικός άργιλος Zenith έχει pH_{pzc} 8.90, ενώ το υλικό που κατεργάστηκε με 2M οξικού έχει pH_{pzc} 8.69. Επομένως φαίνεται ότι η κατεργασία του Zenith με οξικά ανιόντα έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του pH_{pzc} κατά 0.21 μονάδες pH.

7.3 Προσρόφηση Cd^{2+}

Στο σχήμα 7.5 φαίνεται η προσρόφηση Cd^{2+} στους αργίλους που κατεργάστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις οξικού.



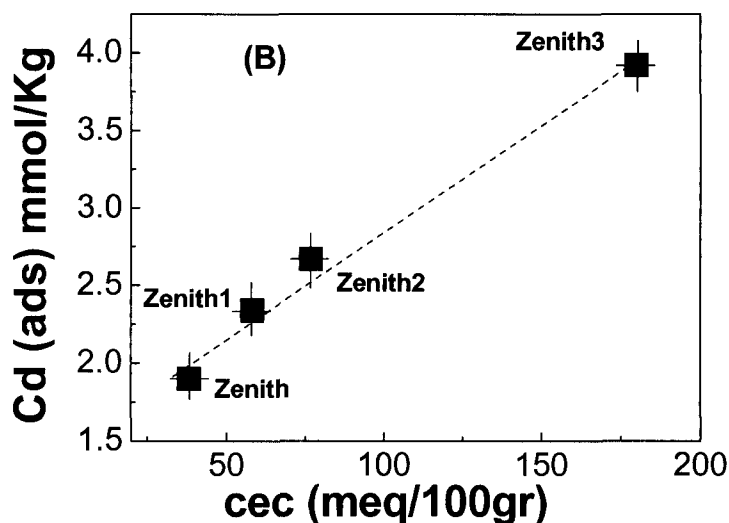
Σχήμα 7.5 (Α) προσρόφηση Cd^{2+} στους αργίλους (▼) Zenith, (▲) Zenith₁, (●) Zenith₂, (■) Zenith₃. Αρχική ποσότητα Cd^{2+} 4.5 μM/gr. (κλειστά σύμβολα): πειραματικά δεδομένα, (ανοικτά σύμβολα): θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Από το σχήμα 7.5 φαίνεται ότι:

- Η προσρόφηση του Cd^{2+} στους αργίλους αυξάνεται με την αύξηση του pH. Για παράδειγμα η προσρόφηση Cd^{2+} στον άργιλο Zenith σε pH 4.0 είναι 0.075 mmol Cd^{2+} ανά kgf αργίλου και σε 1.97 mmol Cd^{2+} ανά kgf αργίλου σε pH 7.0. Η αύξηση της προσρόφησης με το pH οφείλεται στην αλλαγή φορτίου του αργίλου και έχει αναλυθεί στο Κεφάλαιο 3 της παρούσας διατριβής.
- Επίσης παρατηρούμε συνολική αύξηση (σε όλα τα pH) στην προσρόφηση του Cd^{2+} στα διάφορα δείγματα. Για παράδειγμα σε pH 4.0 η προσρόφηση Cd^{2+} στον μοντμοριλλονίτη Zenith είναι 0.075 mmol Cd^{2+} ανά kgf αργίλου, ενώ για τον μοντμοριλλονίτη Zenith₁ προσροφούνται 0.27mmol Cd^{2+} ανά kgf αργίλου. Για τον άργιλο Zenith₃ φαίνεται προσρόφηση 2 mmol Cd^{2+} ανά kgf αργίλου.

Αντίστοιχα αποτελέσματα υπάρχουν για την προσρόφηση Cd^{2+} σε pH 8.00 για τον Zenith₁ 2.34 mmol Cd^{2+} ανά kgf αργίλου, Zenith₁ 2.97 mmol Cd^{2+} ανά kgf αργίλου, για τον 3.72 mmol Cd^{2+} ανά kgf αργίλου.

Τα παραπάνω αποτελέσματα μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση στην προσρόφηση οφείλεται στην κατεργασία του αργίλου με οξικό. Αυτό, όπως συζητήθηκε νωρίτερα σχετίζεται άμεσα με την κατιοντοανταλλακτική ικανότητα του αργίλου (βλ. Πίνακα 1).



Σχήμα 7.6. Γραφική παράσταση της προσρόφησης Cd^{2+} σε σχέση με την C.E.C. του Αργίλου

Από το σχήμα 7.6 φαίνεται γραμμική σχέση της προσρόφησης σχέση με την C.E.C, επομένως καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η κατεργασία του Zenith με οξικά ανιόντα έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ικανότητας δέσμευσης του Cd^{2+} με απόλυτα προβλέψιμο τρόπο.

Στον πίνακα 7.3 φαίνονται οι ποσότητες Cd^{2+} σε pH 4.0 και 8.0.

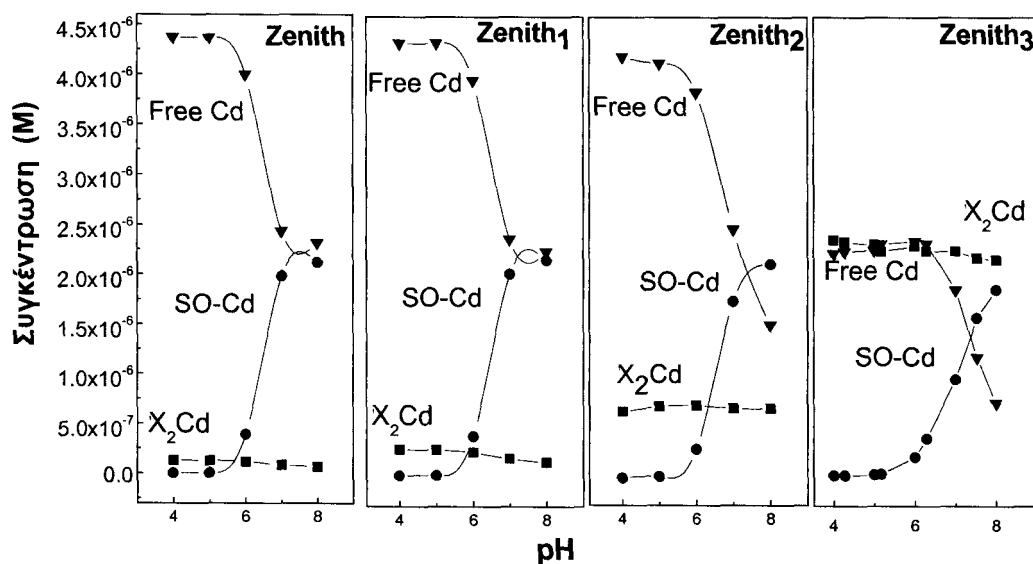
Πίνακας 7.4 Προσρόφηση Cd^{2+} σε (mmol/Kgr), ($\text{Cd}_{\text{αρχική}}=4.5\text{mmol/Kgr}$)

Sample	pH 4.0 (mmol/kg)	pH 8.0 (mmol/kg)
Zenith	0.12	1.90
Zenith ₁	0.27	2.34
Zenith ₂	0.75	2.67
Zenith ₃	2.05	3.92

^aError $\pm 0.05\text{mmol/Kgr}$.

Θεωρητική Ανάλυση

Από τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων με Μοντέλα Επιφανειακής Δέσμευσης (βλ. Κεφάλαιο 3) προέκυψαν τα διαγράμματα κατανομής ιόντων στο διάλυμα και την επιφάνεια που φαίνονται στο Σχήμα 7.7



Σχήμα 7.7 Θεωρητική ανάλυση τη προσρόφησης Cd^{2+} από τους αργίλους.

Είναι γνωστό στη βιβλιογραφία ότι η το μη εξαρτώμενο από το pH μέρος της προσρόφησης οφείλεται στις μόνιμα αρνητικά φορτισμένες θέσεις του αργίλου. Τα δεδομένα της προσρόφησης που παρουσιάζονται παραπάνω δίνουν μια πιο σαφή

εικόνα του μηχανισμού, η θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων της προσρόφησης και τα διαγράμματα κατανομή που προέκυψαν δείχνουν με μεγαλύτερη σαφήνεια το μηχανισμό της προσρόφησης. Οι αντιδράσεις που λήφθηκαν υπόψη για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων φαίνονται στον πίνακα 7.4.

- Σύμφωνα με το σχήμα 7.7 η δέσμευση του Cd^{2+} πραγματοποιείται στις μόνιμα αρνητικά φορτισμένες θέσεις του αργίλου και περιγράφεται από την αντίδραση 5 του πίνακα 7.4. Ενώ το μέρος της προσρόφησης που είναι εξαρτώμενο από το pH αποδίδεται στην αντίδραση του μετάλλου από τις αμφοτερικές θέσεις του αργίλου ($\equiv\text{SO}^-$) ο μηχανισμός αυτός φαίνεται να γίνεται κυρίαρχος σε pH μεγαλύτερα του 6 όπου το Cd^{2+} δεσμεύεται κατά κύριο λόγο στις θέσεις αυτές.

Πίνακας 7.5 Αντιδράσεις και σταθερές Αντιδράσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων

Αντίδραση	LogK ^a
<i>Αντιδράσεις στο Διάλυμα</i>	
<i>Dissociation of Water</i>	
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	14.0
<i>Hydrolysis of Metals</i>	
$\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	10.0
<i>Επιφανειακές Αντιδράσεις</i>	
<i>Πρωτονίωση-Αποπρωτονίωση Αργίλων</i>	
$\text{SOH} \leftrightarrow \text{SO}^- + \text{H}^+$	-9.1
$\text{SOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SOH}_2^+$	8.9
<i>Προσρόφηση Μετάλλων στον Άργιλο</i>	
$2(\equiv\text{X}) + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow [\equiv\text{X}_2\text{Cd}]$	2.44
$\text{SO}^- + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{SOCd}^+$	3.15
$\text{SO}^- + \text{Cd}(\text{OH})^+ \leftrightarrow \text{SOCd}(\text{OH})$	2.13

Η σταθερά δέσμευσης $\log K_{(\text{X}_2\text{M})} = 2.44$ είναι ίδια για όλα τα υλικά και παρόμοια με τη σταθερά δέσμευσης που υπολογίστηκε για την ίδια αντίδραση στον SWy-2, αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της προσρόφησης δεν οφείλεται σε αλλαγή της ικανότητας των ($\equiv\text{X}$) να δεσμεύουν μέταλλα αλλά μόνο στη αύξηση του αριθμού τους.

- Οι αμφοτερικές θέσεις του αργίλου παραμένουν σταθερές σε όλα τα υλικά τόσο ως προς το αριθμό τους όσο και ως προς τη σταθερά δέσμευσης.

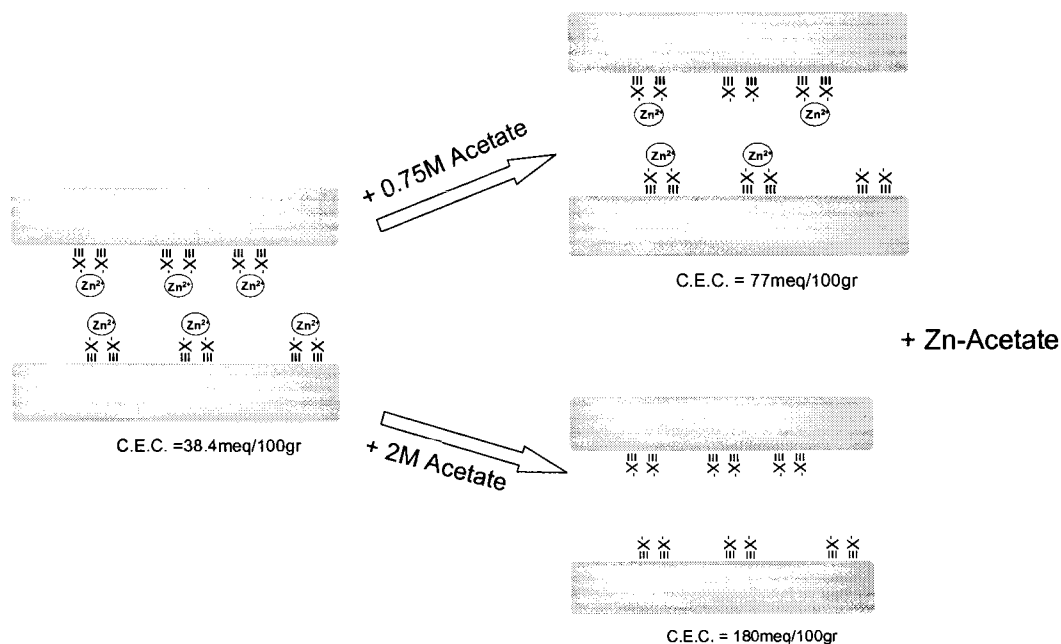
Συμπερασματικά λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα C.E.C. vs Zn όπως και τα διαγράμματα κατανομής καταλήγουμε ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται με τον ακόλουθο μηχανισμό:

- Η αύξηση της δέσμευσης Cd^{2+} στα υλικά που πραγματοποιήθηκε κατεργασία με οξικό σε $\text{pH} < 5$ μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση του $\equiv \text{X}_2\text{Cd}$ που οφείλεται στην αύξηση των ($\equiv \text{X}$) θέσεων εξαιτίας της απομάκρυνσης του Zn από το πλέγμα.
- Η σταθερά δέσμευσης στις ($\equiv \text{X}$) παραμένει αμετάβλητη κατά την κατεργασία.
- Όσον αφορά τις αμφοτερικές θέσεις παραμένουν αμετάβλητες κατά την κατεργασία όσον αφορά τη συγκέντρωσή τους, και τη δέσμευση H^+ και μετάλλων.

7.4 Συμπεράσματα –Συζήτηση

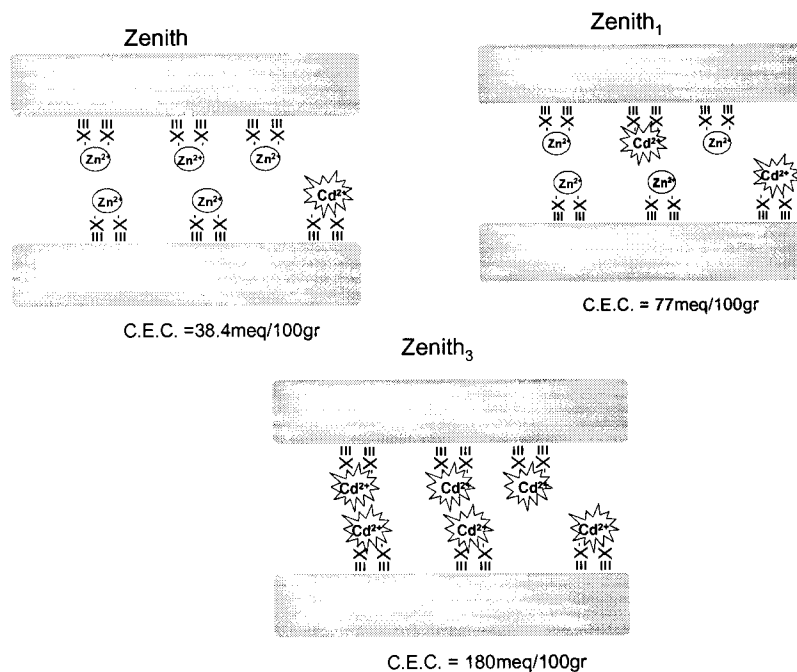
Τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν παραπάνω δείχνουν ότι:

- Το μόνιμο αρνητικό φορτίο, η κατιοντοανταλλακτική ικανότητα C.E.C. του αργίλου, η δέσμευση Cd^{2+} επηρεάζονται από τη κατεργασία του αργίλου με ρυθμιστικό διάλυμα $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$. Οι ιδιότητες του πλέγματος παραμένουν αναλλοίωτες.
- Η κατεργασία του αργίλου με υψηλές συγκεντρώσεις ρυθμιστικού διαλύματος $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ μπορεί να απομακρύνει από το πλέγμα συγκεντρώσεις Zn με προβλέψιμο τρόπο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία αργίλου με αυξημένη κατιοντοανταλλακτική ικανότητα, σε σχέση με τον αρχικό άργιλο.



Σχήμα 7.8 Σχηματική αναπαράσταση της απομάκρυνσης Zn από τον μοντιμοριλλονίτη Zenith.

- Τα δεδομένα προσρόφησης Cd^{2+} από τα νέα αυτά υλικά δείχνουν ότι οι μόνιμα αρνητικά φορτισμένες θέσεις γίνονται τα κύρια ενεργά κέντρα για τη δέσμευση μετάλλων.



Σχήμα 7.8 Σχηματική αναπαράσταση της δέσμευσης Cd^{2+} από τον μοντιμοριλλονίτη Zenith.

Ο ρόλος του Zn: Στη παρούσα εργασία φαίνεται ότι η απομάκρυνση του Zn είναι ο κύριος λόγος για τον οποίο οι ιδιότητες του αργίλου αλλάζουν. Η ανάγκη για τη χρήση σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων ρυθμιστικού διαλύματος $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ δίνει ενδείξεις για ισχυρή δέσμευση του Zn στο πλέγμα του αργίλου. Αλλά με τα παρόντα δεδομένα δεν είναι δυνατό να βγάλουμε λεπτομερές συμπέρασμα για τη θέση του Zn στο πλέγμα. Παρόλα αυτά είναι δυνατόν να διατυπωθούν κάποια μοντέλα εργασίας βασιζόμενοι σε δεδομένα της βιβλιογραφίας¹⁵⁴⁻¹⁵⁷.

Δεδομένα από μετρήσεις EXAFS έδειξαν ότι η αλληλεπίδραση του Zn με μοντοριλλονίτες μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας ένταξης¹⁵⁴ αλλά και συμπλόκων εξωτερικής σφαίρας ένταξης των οποίων ο σχηματισμός εξαρτάτε από τον χρόνο αλληλεπίδρασης, ενώ σε αλκαλικά pH πραγματοποιείται δέσμευση του $\text{Zn}(\text{OH})^+$. Οι αλληλεπιδράσεις που πραγματοποιούνται σε μεγάλα χρονικά διαστήματα κάνουν δύσκολη την απομάκρυνση του Zn από το πλέγμα. Επίσης στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η απομάκρυνση μορφών Zn που είναι ισχυρά δεσμευμένο στην επιφάνεια αυξάνει την οξύτητα του αργίλου¹⁵⁵⁻¹⁵⁷. Στη βιβλιογραφία επίσης αναφέρεται η παγίδευση κρυσταλλικών μορφών ZnO στο πλέγμα του αργίλου. Όλες οι παραπάνω παρατηρήσεις δείχνουν ότι ο Zn είναι δυνατόν αν διεισδύσει στο εσωτερικό του πλέγματος του αργίλου με μη αντιστρέψιμο τρόπο σε αντίθεση με τα δείγματα της παρούσας διατριβής.

7.5 Ανακεφαλαίωση

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των αργίλων όπως

- 1) Η κατιοντοανταλλακτική ικανότητα
- 2) Το μόνιμο φορτίο και το pH_{pzc}
- 3) Η περιεκτικότητα σε Zn
- 4) Η ικανότητα δέσμευσης μετάλλων

μπορούν να επηρεαστούν με την κατεργασία του αργίλου με ρυθμιστικό διάλυμα $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$

Η γραμμική σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε Zn και της κατιοντοανταλλακτικής ικανότητας με κλίση $\Delta[\text{Zn}]/\Delta[\text{C.E.C.}]=-2$ δείχνει ότι για κάθε Zn που απομακρύνεται δημιουργούνται δύο νέες θέσεις C.E.C. Βασιζόμενοι σε αυτή την παρατήρηση μπορούμε να υποθέσουμε ότι ο Zn βρίσκεται στην ιοντική του μορφή.

Η απομάκρυνση του Zn από το πλέγμα του αργίλου εκτός από τις αναλυτικές μετρήσεις υποστηρίζεται και από τα δεδομένα XPS . Ενώ οι δομικοί χαρακτηρισμοί FTIR και XRD δείχνουν ότι δεν πραγματοποιούνται αλλαγές κατά την επεξεργασία του αργίλου. Τα δεδομένα μέτρησης φορτίου έδειξαν ότι οι αμφοτερικές θέσεις της επιφάνειας δεν επηρεάζονται κατά την κατεργασία, σε αντίθεση με τον αριθμό των μόνιμα αρνητικά φορτισμένων θέσεων που φαίνεται να αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του οξικού κατά τον καθαρισμό. Γενικότερα τα δεδομένα έδειξαν ότι η κατεργασία του αργίλου Zenith με διαφορετικές συγκεντρώσεις $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ απομακρύνει Zn από τη δομή του αργίλου και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του μόνιμου αρνητικού φορτίου άρα και της C.E.C. του αργίλου έτσι δημιουργούνται νέες θέσεις για τη δέσμευση μετάλλων. Η κατεργασία με οξικό είχε σαν αποτέλεσμα την ενεργοποίηση των αρνητικά φορτισμένων θέσεων με αποτέλεσμα την παρασκευή μοντμοριλλονίτη με κατιοντοανταλλακτική ικανότητα 180meq/100gr.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

**Αλληλεπίδραση Χουμικών Οξέων-Μετάλλων
και Υλικών Μοντέλων του Χουμικού Οξέος.**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Μελέτη Αλληλεπίδρασης Χουμικών Οξέων με Μέταλλα.

8.1 Εισαγωγή

Τα χουμικά οξέα αποτελούν ένα από τα σημαντικότερα συστατικά του εδάφους, καθώς είναι δυνατόν να δεσμεύσουν ισχυρά μέταλλα, σε συνδυασμό με τους φυλλόμορφους αργίλους και τα οξειδία των μετάλλων αποτελούν τους πιο ισχυρούς ροφητές στη φύση⁴⁷. Στην προσπάθεια για την μελέτη των χουμικών οξέων ως ροφητές, χουμικά οξέα από διάφορες πηγές έχουν απομονωθεί, καθαριστεί από προσμίξεις και χρησιμοποιηθεί ως ροφητές τόσο για μέταλλα όσο και για οργανικά μόρια. Παρόλα αυτά οι μελέτες αυτές αντιμετωπίζουν την **δυσκολία διαχωρισμού του χουμικού οξέος από τα υπόλοιπα συστατικά του διαλύματος**. Μια σειρά από τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για την αντιμετώπιση της δυσκολίας διαχωρισμού όπως καταβύθιση μέσω υπερφυγοκέντρισης¹⁵⁷, διαχωρισμός μέσω μεμβρανών¹⁵⁸, επεξεργασία του χουμικού οξέος σε υψηλές θερμοκρασίες έτσι ώστε να μετατραπεί σε αδιάλυτη φάση¹⁵⁹, και μια σειρά από υλικά στα οποία πριν την μελέτη της προσρόφησης πραγματοποιήθηκε ακινητοποίηση του χουμικού οξέος ηλεκτροστατικά σε οξειδία μετάλλων¹⁶⁰, όλες οι παραπάνω μέθοδοι παρουσιάζουν μειονεκτήματα είτε γιατί οι ιδιότητες του χουμικού οξέος αλλάζουν κατά την επεξεργασία, είτε γιατί το τελικό υλικό παρουσιάζει διαρροή (leaching) χουμικού οξέος εξαιτίας των ασθενών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Μια προσέγγιση για την αντιμετώπιση αυτής της δυσκολίας είναι **η ακινητοποίηση του χουμικού οξέος σε επιφάνεια οξειδίου του πυριτίου μέσω της δημιουργίας ισχυρού ομοιοπολικού δεσμού (covalent grafting)**, τέτοιου είδους υλικά παρασκευάστηκαν από τον καθηγητή Koopal¹⁰⁶ και την ομάδα του, η χρήση τους όμως ως ροφητές βαρέων μετάλλων δεν αναφέρεται στην βιβλιογραφία παρά μόνο για ιόντα Cu^{2+} και οργανικές ενώσεις όπως νιτροφαινόλες.

Μια δεύτερη παράμετρος που είναι δύσκολο να μελετηθεί κατά την αλληλεπίδραση χουμικών οξέων μετάλλων είναι η συνεισφορά των δύο ειδών ενεργών θέσεων που περιέχονται στα χουμικά οξέα στην συνολική προσρόφηση καθώς τα δύο είδη ενεργών θέσεων αλληλεπιδρούν ταυτόχρονα με τα μέταλλα.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκαν:

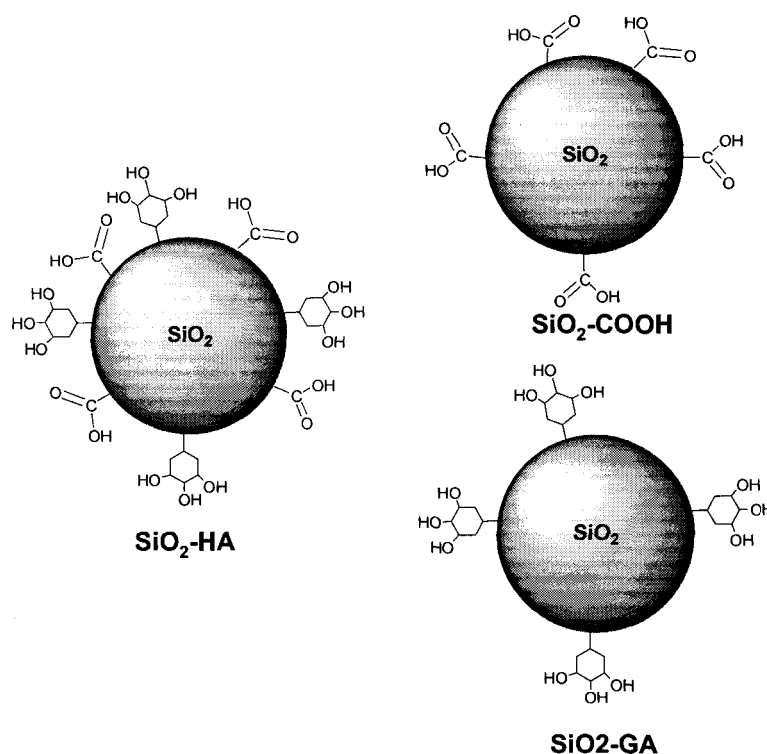
- Ακίνητοποίηση του χουμικού οξέος σε επιφάνεια σίλικας ($\text{SiO}_2\text{-HA}$)
- Ακίνητοποίηση καρβοξυλικών μορίων ($\text{SiO}_2\text{-COOH}$, $\text{SiO}_2\text{-(COOH)}_2$ και γαλλικού οξέος ($\text{SiO}_2\text{-GA}$) σε επιφάνεια σίλικας με στόχο τη μελέτη της συνεισφοράς της κάθε ενεργής θέσης στην προσρόφηση
- Χαρακτηρισμός των υλικών που παρασκευάστηκαν με θερμικές αναλύσεις (TGA) και στοιχειακές αναλύσεις
- Υπολογισμός του φορτίου των υλικών με ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις
- Μελέτη της αλληλεπίδρασης των υλικών με βαρέα μέταλλα Pb, Cd, Cu. και ειδικότερα του ακίνητοποιημένου χουμικού οξέος με Zn, Mg.
- Τα αποτελέσματα των τιτλοδοτήσεων αλλά και των προσροφήσεων αναλύθηκαν θεωρητικά με στόχο τον υπολογισμό των σταθερών δέσμευσης των μετάλλων στο ακίνητοποιημένο χουμικό οξύ αλλά και τα υπόλοιπα οργανικά μόρια.

8.2 Χαρακτηρισμός των Υλικών.

8.2.1 θερμικές και στοιχειακές αναλύσεις

Σχηματική αναπαράσταση των υλικών που παρασκευάστηκαν φαίνεται στο σχήμα

8.1



Σχήμα 8.1 Σχηματική αναπαράσταση των υλικών που παρασκευάστηκαν.

Στα υλικά που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκαν στοιχειακές και θερμικές αναλύσεις με στόχο των υπολογισμό του κατά βάρος ποσοστού του οργανικού μορίου στο τελικό υλικό τα αποτελέσματα των θερμικών και στοιχειακών αναλύσεων φαίνονται στον πίνακα 8.1

Πίνακας 8.1 Στοιχειακές και θερμικές αναλύσεις των υλικών που παρασκευάστηκαν.

Δείγμα	C	H	N	Loading (w/w)	COOH (mmol/g)	Phenolic (mmol/g)
SiO ₂ -COOH	2.66	0.66	0.31	8.6%	0.6	
SiO ₂ -GA	8.91	1.81	1.22	15.9%		0.872
SiO ₂ -HA	5.38	1.02	1.79	9.6%	3-4*	5-6*

* Ref 160.

Στις δύο τελευταίες στήλες του πίνακα φαίνονται οι συγκεντρώσεις καρβοξυλικών και φαινολικών θέσεων ανά γραμμάριο υλικού όπως υπολογίστηκαν από την κατά βάρος σύσταση. Ειδικότερα στην περίπτωση του χουμικού οξέος οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν λαμβάνοντας υπόψη την αναλογία φαινολικών και καρβοξυλικών μορίων που αναφέρεται στη βιβλιογραφία ¹⁶⁰

8.2.3 Ποτενσιομετρικές Τιτλοδοτήσεις

SiO-HA

Για τον υπολογισμό των φορτίων των υλικών πραγματοποιήθηκαν ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις. Τα αποτελέσματα της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης του υλικού SiO₂-HA φαίνονται στο σχήμα 8.2Α. Από το σχήμα 8.2Α προκύπτει ότι το φορτίο του υλικού είναι αρνητικό σε όλα τα pH, όπως ακριβώς και στα διαλυτά χουμικά οξέα.

Βασική παραδοχή όλων των μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν για την θεωρητική ανάλυση των χουμικών οξέων θεωρούν το χουμικό οξύ ως μια πολυμερή δομή με δύο είδη ομάδων καρβοξυλικών και φαινολικών **με διακριτά $pK^{111,112}$** , η συμπεριφορά αυτή των χουμικών οξέων είναι γνωστή ως συμπεριφορά πολυηλεκτρολύτη. Και οφείλεται στην αλληλεπίδραση των φορτισμένων ομάδων μεταξύ τους. Για την θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικές καρβοξυλικές ομάδες με pK από 4.1-6.2 και πέντε φαινολικές ομάδες με διαφορετικά pK από 6.3-9.4. Η κατανομή των pK των καρβοξυλικών και φαινολικών ομάδων φαίνεται στο σχήμα 8.2Γ.

Από το διάγραμμα κατανομής επιφανειακών θέσεων στην επιφάνεια και το διάλυμα φαίνεται ότι, σε pH 4-6 φορτίο προκύπτει κατά κύριο λόγο εξαιτίας της αποπρωτονίωσης των καρβοξυλικών ομάδων ($-\text{COOH}$) σε pH μεγαλύτερα του 7.0 και οι φαινολικές ομάδες (Phenol-H) του χουμικού οξέος συνεισφέρουν στο συνολικό φορτίο. Το διάγραμμα κατανομής χημικών ειδών προέκυψε από τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων. Επίσης προκύπτει ότι η συνεισφορά των καρβοξυλικών ομάδων στο φορτίο είναι περίπου διπλάσια από αυτή των φαινολικών ομάδων όπως ακριβώς αναφέρεται στη βιβλιογραφία και για τα διαλυτά χουμικά οξέα. Οι αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση των αποτελεσμάτων φαίνονται στον πίνακα 8.1.

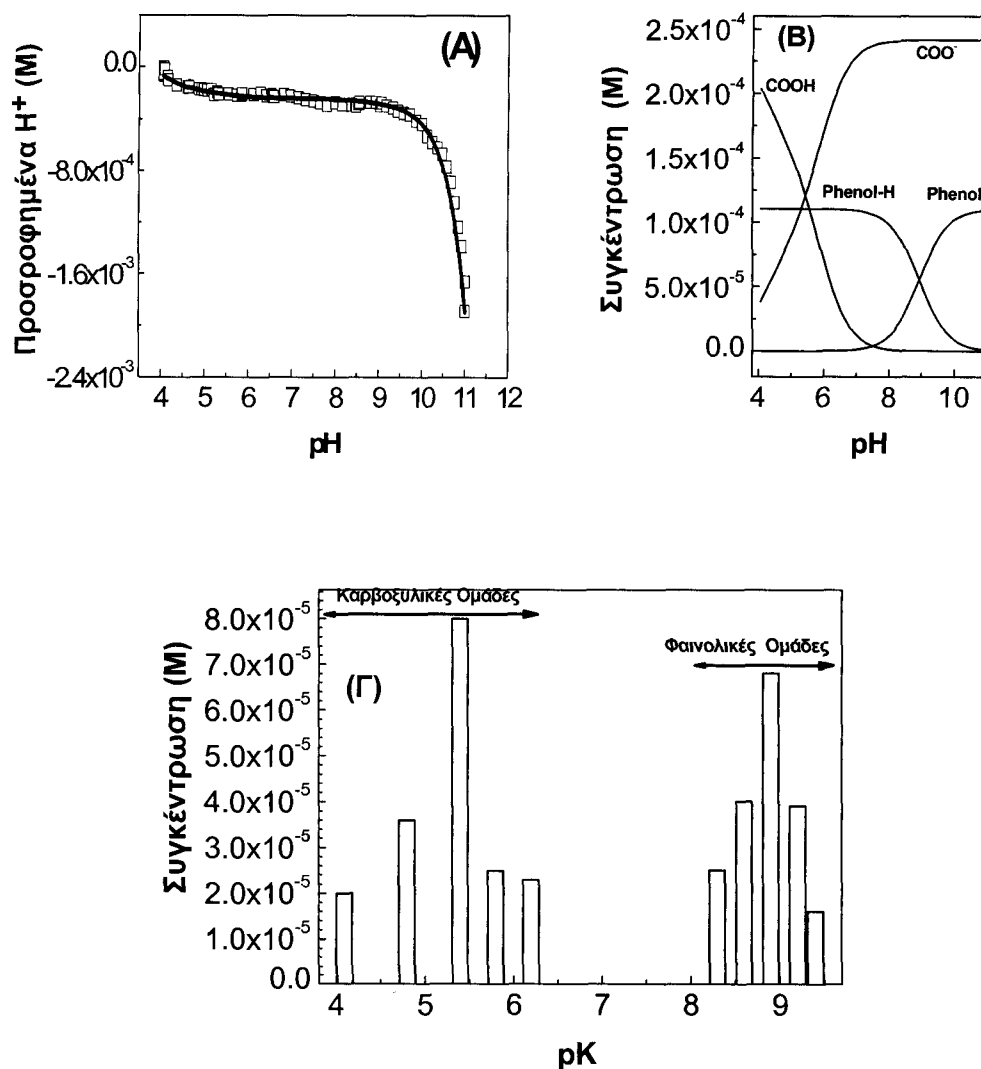
Πίνακας 8.1 Αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την θεωρητική ανάλυση της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης του υλικού $\text{SiO}_2\text{-HA}$

Αποπρωτονίωση Καρβοξυλικών Ομάδων



Αποπρωτονίωση Φαινολικών Ομάδων



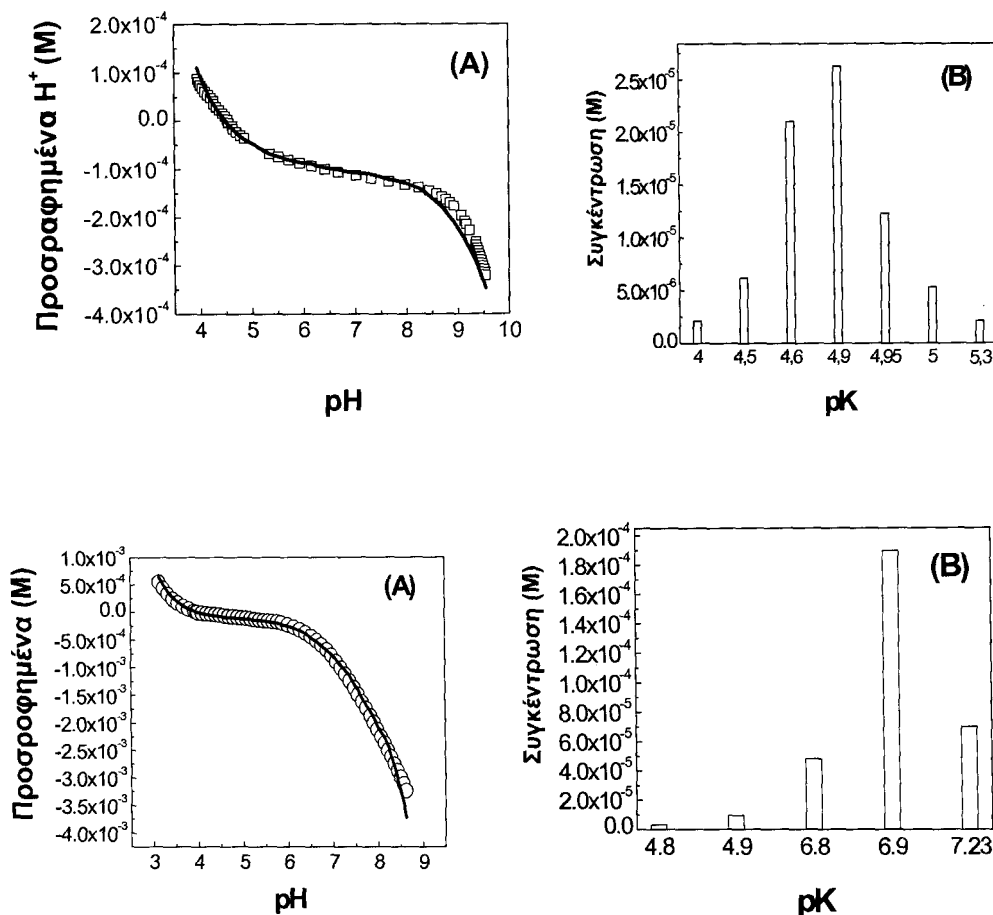


Σχήμα 8.2 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση του υλικού SiO_2 -HA (A) ($\square$)πειραματικά δεδομένα, συνεχείς γραμμή θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων. (B) Διάγραμμα κατανομής χημικών μορφών στην επιφάνεια και το διάλυμα. (Γ)Κατανομή των pK των καρβοξυλικών και φαινολικών ομάδων του υλικού SiO_2 -HA.

Από την κατανομή των pK των καρβοξυλικών μορίων όπως προέκυψαν από την θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων ο μεγαλύτερος αριθμός των καρβοξυλίων έχει pK 5.4 ενώ οι φαινολικές ομάδες έχουν pK 8.9. Οι τιμές των pK αλλά και η κατανομή τους δείχνει ότι ο χαρακτήρας του χουμικού οξέος δεν αλλοιώθηκε κατά την ακινητοποίηση.

$\text{SiO}_2\text{-COOH}$ και $\text{SiO}_2\text{-(COOH)}_2$

Τα αποτελέσματα των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων των υλικών $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ και $\text{SiO}_2\text{-(COOH)}_2$ φαίνονται στο σχήμα 8.3.



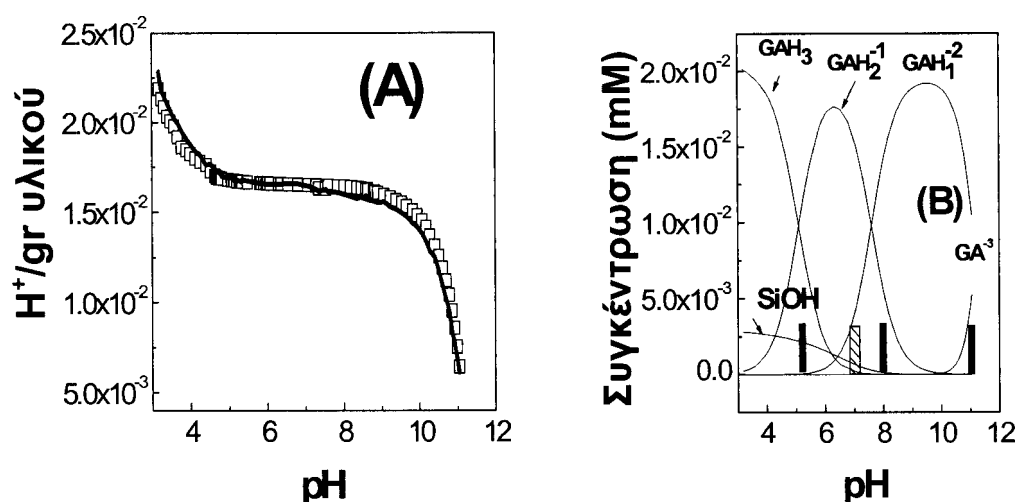
Σχήμα 8.4 Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις και κατανομές pK των υλικών $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ και $\text{SiO}_2\text{-(COOH)}_2$.

Από τα αποτελέσματα των ποτενσιομετρικών τιτλοδοτήσεων φαίνεται ότι τα υλικά $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ και $\text{SiO}_2\text{-(COOH)}_2$ φέρουν αρνητικό φορτίο για pH μεγαλύτερα του 4.0 καθώς στα pH αυτά πραγματοποιείται η αποπρωτονίωση των ακινητοποιημένων καρβοξυλίων. Από τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι η ακινητοποίηση των καρβοξυλίων στην επιφάνεια της SiO_2 έχει σαν αποτέλεσμα την κατανομή των pK τους. Με τρόπο ανάλογο με αυτό των καρβοξυλίων των χουμικών οξέων. Συγκεκριμένα για το υλικό $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ τα pK των καρβοξυλίων υπολογίστηκαν από 4.2 έως 5.0 τιμές ανάλογες των καρβοξυλίων του χουμικού οξέος. Ανάλογα για το υλικό $\text{SiO}_2\text{-(COOH)}_2$ οι τιμές των pK είναι από 4.8-7.23.

Η παρατήρηση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα συγκεκριμένα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοντέλα των χουμικών οξέων. Ειδικότερα για τη συνεισφορά των καρβοξυλίων που περιέχονται σε αυτά.

SiO₂-GA

Για το χαρακτηρισμό των φορτίων του υλικού SiO₂-GA πραγματοποιήθηκαν ποτενσιομετρικές τιτλοδότηση του υλικού.



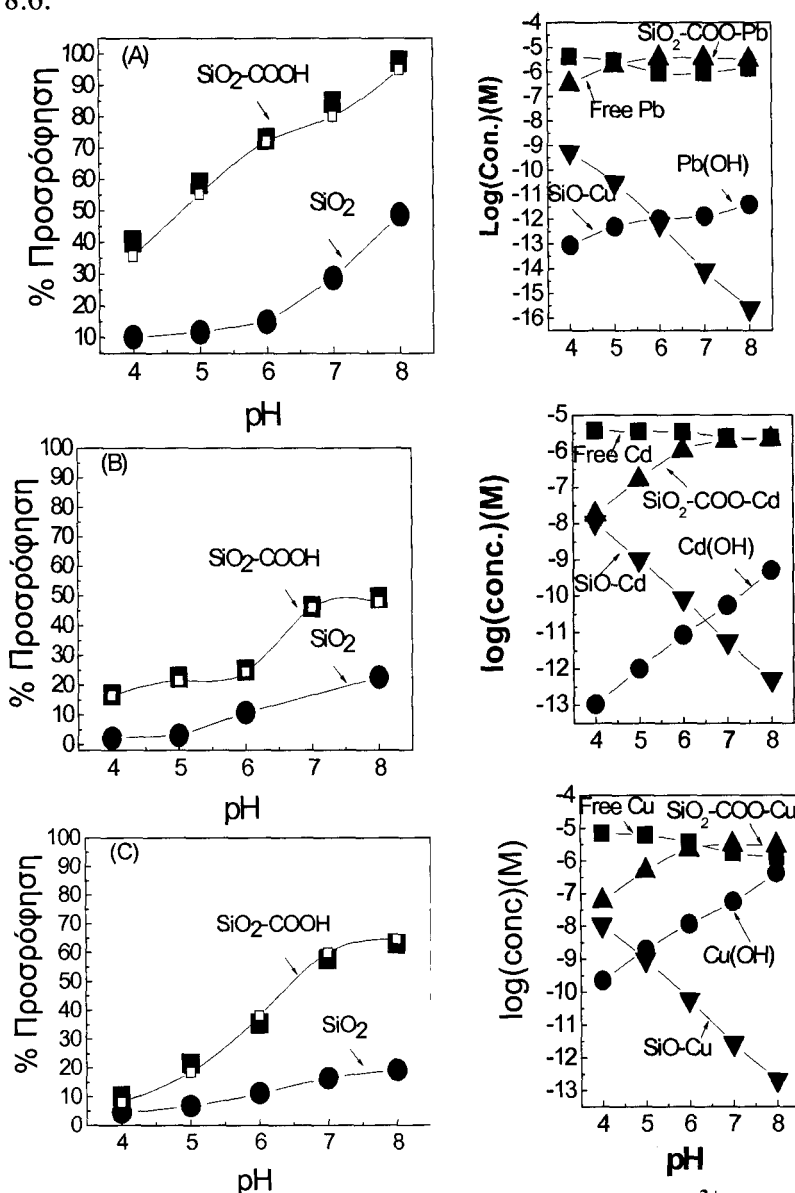
Σχήμα 8.5 Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση του υλικού SiO₂-GA.

Από τα αποτελέσματα της θεωρητικής ανάλυσης προέκυψε το διάγραμμα κατανομής χημικών ειδών στην επιφάνεια και το διάλυμα. Σύμφωνα με αυτό σε pH από 3.5-4.5 βρίσκεται κυρίως στην μορφή GAH₃. Σε pH 6.0 κυρίαρχο χημικό είδος είναι το GAH₂⁻¹, ενώ σε pH > 8 η μορφή GAH₁⁻². Τέλος η πλήρως αποπρωτονιωμένη μορφή εμφανίζεται σε pH 11.0. Το καρβοξύλιο του ΓΟ δεν λήφθηκε υπόψη στους υπολογισμούς, καθώς μέσω αυτού δημιουργήθηκε ο αμιδικός δεσμός την επιφάνεια της SiO₂. Η χρήση του ΓΟ ως μοντέλο των χουμικών οξέων έχει αναφερθεί πρόσφατα στη βιβλιογραφία. Με βάση αυτό μελέτη του υλικού SiO₂-GA μπορεί να δώσει πληροφορίες για την αλληλεπίδραση των φαινολικών ομάδων του χουμικού οξέος με μέταλλα. Σε όλα τα υλικά η συνεισφορά του φορτίου της SiO₂ στο συνολικό φορτίο είναι μικρή σε όλα τα υλικά που παρασκευάστηκαν.

8.3 Αλληλεπίδραση Μετάλλων-Χουμικών Οξέων και Υλικών Μοντέλων του Χουμικού Οξέος.

Στα υλικά που παρασκευάστηκαν μελετήθηκε η προσρόφηση μετάλλων Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} σε συνάρτηση του pH του διαλύματος. Ειδικότερα στο υλικό SiO_2 -HA μελετήθηκε η προσρόφηση Zn^{2+} και Mg^{2+} . Τα αποτελέσματα όλων των προσροφήσεων αναλύθηκαν θεωρητικά λαμβάνοντας υπόψη τις κατανομές των pK των ακινητοποιημένων μορίων όπως περιγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο SiO_2 -COOH

Τα αποτελέσματα της προσρόφησης μετάλλων στο υλικό SiO_2 -COOH, φαίνονται στο σχήμα 8.6.



Σχήμα 8.6 Προσρόφηση μετάλλων στο υλικό SiO_2 -COOH, (A) Pb^{2+} , (B) Cd^{2+} , (C) Cu^{2+} (■) Πειραματικά δεδομένα (□) Θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων. Δεξιά. διαγράμματα κατανομής χημικών μορφών.

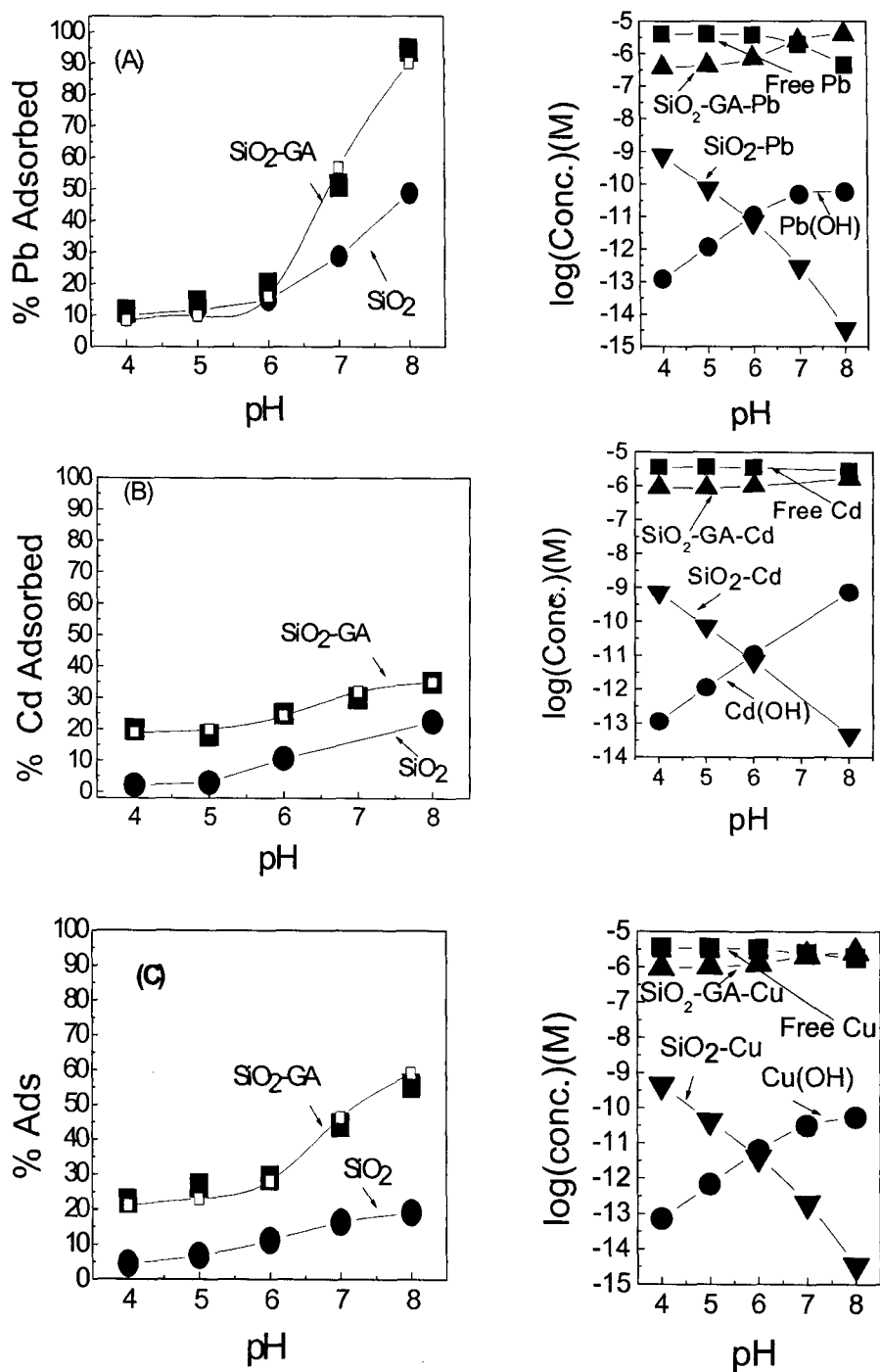
όπως φαίνεται από το σχήμα 8.6 η προσρόφηση των μετάλλων στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ αυξάνει με το pH του διαλύματος λόγω τη αποπρωτονίωσης των καρβοξυλικών ομάδων. Πιο συγκεκριμένα η προσρόφηση Pb^{2+} σε pH 4.0 είναι 1.8 mmol/Kg ενώ σε pH 7.0 είναι 3.8778 mmol/Kg. Αντίστοιχα για το Cd^{2+} οι προσρόφηση είναι 0.756 mmol/Kg και 2.07 mmol/Kg για τα αντίστοιχα pH.

Από το σχήμα 8.6 προκύπτει ότι η προσρόφηση στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ σε σχέση με τη μη τροποποιημένη SiO_2 είναι ιδιαίτερα βελτιωμένη. Για παράδειγμα η προσρόφηση στην μη τροποποιημένη SiO_2 σε pH 8.0 είναι 35%, ενώ διπλασιάζεται (70%) στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-COOH}$. Παρόμοια είναι τα αποτελέσματα και για τα υπόλοιπα μέταλλα. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των προσροφήσεων για τα διάφορα μέταλλα παρατηρούμε ότι η προσρόφηση του Pb^{2+} είναι 2 φορές μεγαλύτερη από αυτή του Cd^{2+} και 1.5 φορά μεγαλύτερη από αυτή του Cu^{2+} . Από την παρατήρηση αυτή προκύπτει μια ιδιαίτερη ικανότητα δέσμευσης Pb^{2+} από το υλικό $\text{SiO}_2\text{-COOH}$.

Οι σταθερές που προέκυψαν από τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων φαίνονται στον πίνακα 8.3. Οι τιμές των σταθερών δέσμευσης μετάλλων στα ακινητοποιημένα καρβοξύλια είναι παρόμοιες με τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για δέσμευση μετάλλων σε καρβοξύλια, σε διάλυμα ή ακινητοποιημένα σε φυλλόμορφους αργίλους. Στην περίπτωση δέσμευσης μετάλλων σε καρβοξύλια σε διάλυμα οι τιμές που αναφέρονται για τα μέταλλα Pb, Cd, Cu, και Zn είναι 5.5, 1.9, 2.2, 1.6 αντίστοιχα¹⁸. Ανάλογες τιμές υπολογίστηκαν για τη δέσμευση μετάλλων σε αμινοβαλερικό οξύ ακινητοποιημένο σε μοντμορίλλονίτη (Κεφάλαιο 6).

$\text{SiO}_2\text{-GA}$

Το μόριο του γαλλικού οξέος είναι πολύφαινολικό μόριο με τρία υδροξύλια στη δομή του η ακινητοποίηση του στην επιφάνεια της SiO_2 πραγματοποιήθηκε μέσω της δημιουργίας αμιδικού δεσμού μεταξύ του καρβοξυλίου του γαλλικού οξέος και των αμινομάδων που ακινητοποιήθηκαν στην SiO_2 . Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η αλληλεπίδραση μετάλλων Pb, Cd, και Cu με το υλικό $\text{SiO}_2\text{-GA}$. Τα αποτελέσματα της προσρόφησης των μετάλλων στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-GA}$ συναρτήσει του pH του διαλύματος φαίνονται στο σχήμα 8.7.



Σχήμα 8.7 Προσρόφηση μετάλλων στο υλικό SiO₂-GA, (A) Pb²⁺, (B) Cd²⁺, (C) Cu²⁺ (■) Πειραματικά δεδομένα (□) Θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων. Δεξιά: διαγράμματα κατανομής χημικών μορφών.

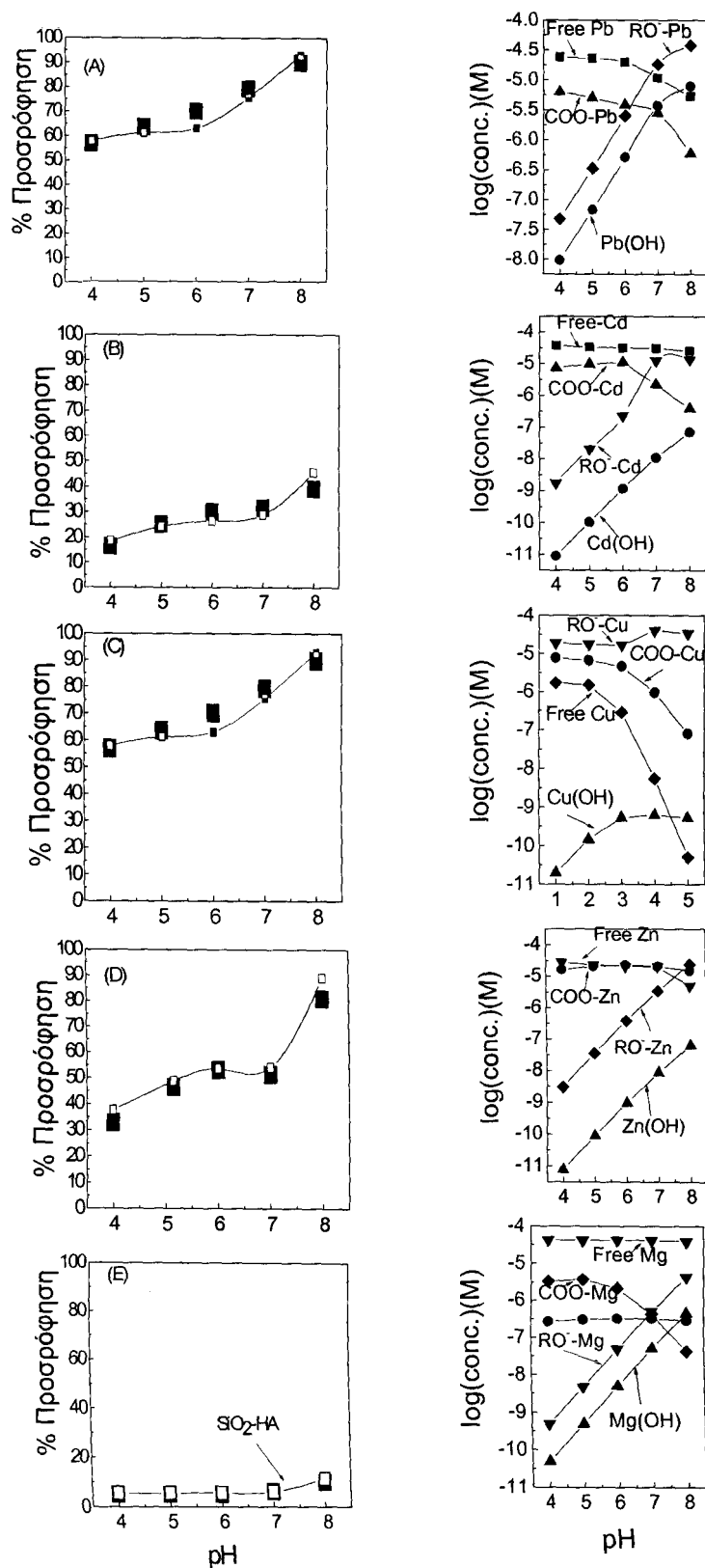
Η αύξηση της προσρόφησης με την αύξηση του pH του διαλύματος οφείλεται στην αύξηση των αποπρωτονιωμένων υδροξυλίων στην επιφάνεια του υλικού, που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του αρνητικού φορτίου του υλικού. Πιο συγκεκριμένα σε pH 4.0 η προσρόφηση Pb είναι 0.517mmol/Kg ενώ σε pH 7.0 2.295 mmol/kg. Στην περίπτωση του Cd^{2+} η προσρόφηση αυξάνεται από 0.453mmol/Kg σε 1.35mmol/kg. Ανάλογη αύξηση παρατηρείται και στην περίπτωση του Cu^{2+} .

Από τα αποτελέσματα της προσρόφησης προκύπτει ότι το υλικό $\text{SiO}_2\text{-GA}$ παρουσιάζει εκλεκτικότητα στη δέσμευση Pb^{2+} , καθώς παρατηρείται προσρόφηση 1.8 φορές μεγαλύτερη από αυτή του Cd^{2+} και 1.5 φορές από αυτή του Cu^{2+} .

Από τα διαγράμματα κατανομής ιόντων φαίνεται ότι η δέσμευση πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο στα ακινητοποιημένα μόρια γαλλικού οξέος και όχι στα υδροξύλια της SiO_2 , καθώς το φορτίο της SiO_2 είναι ιδιαίτερα μικρό, όπως και η ικανότητα της για δέσμευση μετάλλων.

$\text{SiO}_2\text{-HA}$

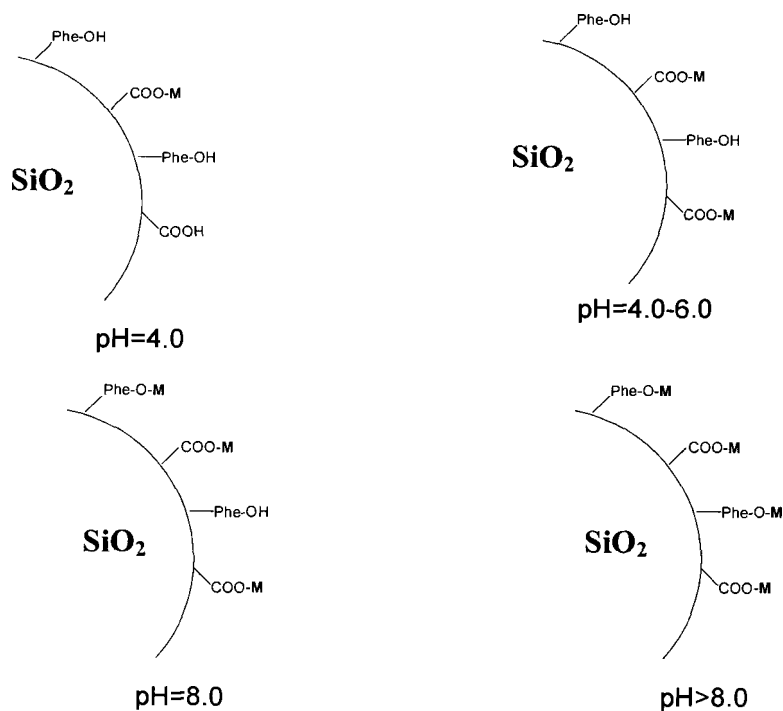
Στο σχήμα 8.8 παρουσιάζεται η προσρόφηση μετάλλων (Pb, Cd, Cu, Zn, Mg) στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-HA}$ σε σχέση με το pH του διαλύματος^{93,15,118,119}. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της προσρόφησης μετάλλων στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-HA}$ με τα υλικά $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ και $\text{SiO}_2\text{-GA}$, είναι 10 φορές μεγαλύτερη, Συγκεκριμένα η προσρόφηση Pb^{2+} σε pH 7.0 στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-HA}$ είναι 34.65 mmol/Kg, ενώ στα υλικά $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ και $\text{SiO}_2\text{-GA}$ είναι 3.877mmol/Kg και 2.295mmol/Kg αντίστοιχα. Όσον αφορά την προσρόφηση Cd^{2+} τα αποτελέσματα είναι 14.22 mmol/Kg για το υλικό $\text{SiO}_2\text{-HA}$, οι αντίστοιχες τιμές στα υλικά $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ και $\text{SiO}_2\text{-GA}$ είναι 2.07 mmol/Kg και 1.35 mmol/Kg. Με ανάλογο τρόπο τα αποτελέσματα για το Cu^{2+} για τα υλικά $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ $\text{SiO}_2\text{-GA}$ υπολογίστηκε προσρόφηση 2.565mmol/kg, 1.98 mmol/kg και για το υλικό $\text{SiO}_2\text{-HA}$ είναι 35.95 mmol/kg. Οι διαφορές αυτές στην προσρόφηση οφείλονται κατά κύριο λόγο στην παρουσία των περισσότερων ενεργών ομάδων καρβοξυλίων και φαινολικών ομάδων στο μακρομόριο του χουμικού οξέος και όχι στις σταθερές δέσμευσης που φαίνεται να μην διαφέρουν πολύ.



Σχήμα 8.8 Προσρόφηση μετάλλων στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-HA}$ (A) Pb, (B) Cd, (C) Zn, (D) Zn, (E) Mg. (■) Πειραματικά δεδομένα (□) Θεωρητική ανάλυση αποτελεσμάτων. Δεξιά: διαγράμματα κατανομής χημικών μορφών.

Από το σχήμα 8.8 φαίνεται ότι η προσρόφηση των μετάλλων αυξάνει καθώς αυξάνει το pH του διαλύματος. Σύμφωνα με τα διαγράμματα κατανομών χημικών μορφών προκύπτει ότι η προσρόφηση του Pb σε pH 4.0-6.0 πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο στα καρβοξύλια του χουμικού οξέος (COO-Pb). Σε pH > 7.0 το κυρίαρχο χημικό είδος είναι το Phe-Pb. Από τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων προέκυψε ότι η δέσμευση των υδρολυμένων μορφών του Pb όπως το $Pb(OH)^+$ δεν πραγματοποιείται στο χουμικό οξύ.

Με ανάλογο μηχανισμό στην περίπτωση του Cd σε όξινα pH τα αποπρωτονιωμένα καρβοξύλια είναι οι θέσεις δέσμευσης των μετάλλων στο χουμικό οξύ. Ενώ σε αλκαλικά pH οι αποπρωτονιωμένες φαινολικές ομάδες παίζουν πρωτεύοντα ρόλο.



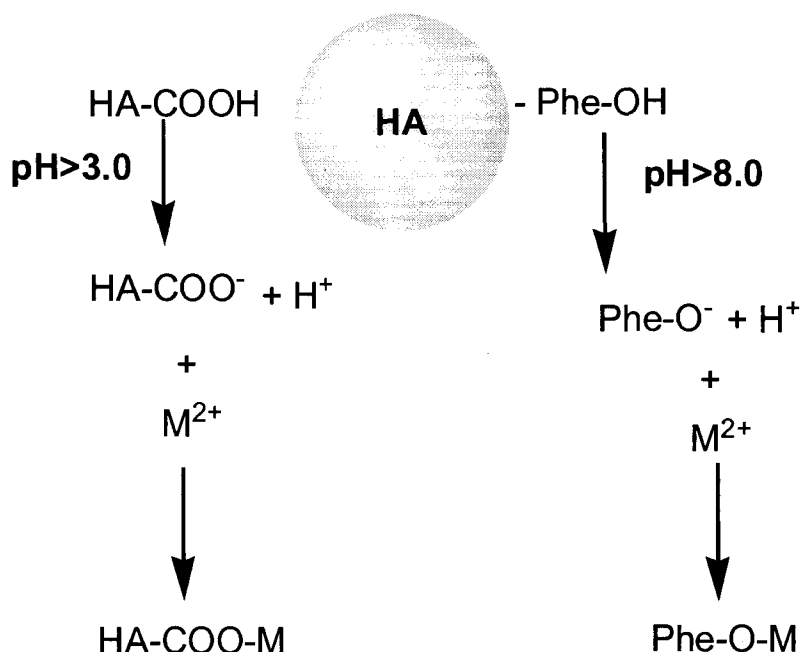
Σχήμα 8.9 Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης μετάλλων στα χουμικά οξέα

Από τα πειραματικά δεδομένα των προσροφήσεων προκύπτει ότι η προσρόφηση όλων των μετάλλων αυξάνει με την αύξηση του pH του διαλύματος. Σύμφωνα με τα διαγράμματα κατανομής χημικών μορφών σε pH από 4-6 η προσρόφηση του Pb πραγματοποιείται κατά κύριο στις καρβοξυλικές ομάδες του χουμικού οξέος, ενώ σε pH > 7.0 η προσρόφηση πραγματοποιείται στις φαινολικές ομάδες του χουμικού οξέος. Προσρόφηση υδρολυμένων μορφών του Pb δεν παρατηρήθηκαν στο χουμικό οξύ.

Με ανάλογο μηχανισμό η δέσμευση του Cd σε pH από 4-6 πραγματοποιείται στα αποπρωτονιωμένα καρβοξύλια ενώ σε μεγαλύτερα pH οι φαινολικές ομάδες φαίνεται να παίζουν πρωτεύοντα ρόλο. Συγκρίνοντας τα ποσοστά προσρόφησης των δύο μετάλλων παρατηρούμε ότι η προσρόφηση του Pb είναι 2.5 φορές μεγαλύτερη από αυτή του Cd. Για παράδειγμα σε pH 7.0 η προσρόφηση του Pb είναι 34.64mmol/kg ενώ του Cd 14.22mmol/Kg. Η αντίστοιχη προσρόφηση του Cu είναι 35.95 mmol/kg. Τέλος η προσρόφηση του Mg είναι πολύ μικρότερη από αυτή των άλλων μετάλλων, σε pH 7.00 προσροφήθηκαν 2.79mmol/kg Mg. Η ποσότητα αυτή είναι 12 φορές μικρότερη από την αντίστοιχη του Pb. Στον πίνακα 8.2 δίνονται οι ποσότητες των μετάλλων που προσροφήθηκαν σε pH 7.0 για όλα τα υλικά που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 8.3 Ποσότητες μετάλλων(mmol/Kg) που προσροφήθηκαν σε pH 7.0

	Pb	Cd	Cu	Zn	Mg
SiO₂	1.26	0.99	0.72	--	--
SiO₂-COOH	3.877	2.07	2.565	--	--
SiO₂-GA	2.295	1.35	1.98	--	--
SiO₂-HA	34.65	14.22	35.95	22.95	2.79



Σχήμα 8.10 Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την αλληλεπίδραση HA-μετάλλων

Οι σταθερές δέσμευσης των μετάλλων που προέκυψαν από την θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων της προσρόφησης φαίνονται στον πίνακα 8.4. Οι τιμές των σταθερών που προέκυψαν από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων είναι πολύ κοντά στις σταθερές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τη δέσμευση χουμικών οξέων σε διαλυτά χουμικά οξέα. Συγκεκριμένα στην περίπτωση του Pb η σταθερά δέσμευσης στα καρβοξύλια του ακινητοποιημένου χουμικού οξέος στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-HA}$ είναι 2.18 για τα καρβοξύλια και 4.2 για τις φαινολικές ομάδες. Τιμές πολύ κοντά σε αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, όπου είναι 2.0 για τα καρβοξύλια και 4.54 για τις φαινολικές ομάδες.

Στην περίπτωση του Cd υπολογίστηκαν σταθερές δέσμευσης είναι 1.42 για τα καρβοξύλια και 3.17 για τις φαινολικές ομάδες, από τους υπολογισμούς της παρούσας εργασίας υπολογίστηκαν σταθερές 2.1 και 5.5 αντίστοιχα. Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα και για τον Cu και τον Zn και το Mg.

Πίνακας 8.3 Αντιδράσεις και σταθερές δέσμευσης που χρησιμοποιήθηκαν για τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Αντίδραση	LogK ^a
<i>Αντιδράσεις σε διάλυμα</i>	
<i>Dissociation of Water</i>	
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	14.0
<i>Hydrolysis of Metals</i>	
$Pb^{2+} \leftrightarrow Pb(OH)^+ + H^+$	7.70
$Cd^{2+} \leftrightarrow Cd(OH)^+ + H^+$	10.0
$Cu^{2+} \leftrightarrow Cu(OH)^+ + H^+$	6.9
$Zn^{2+} \leftrightarrow Zn(OH)^+ + H^+$	9.80
$Mg^{2+} \leftrightarrow Mg(OH)^+ + H^+$	10.2
<i>Προσρόφηση μετάλλων στο υλικό SiO₂-COOH</i>	
$COO^- + Pb^{2+} \leftrightarrow [COOPb]^+$	4.5
$COO^- + Cd^{2+} \leftrightarrow [COOCd]^+$	2.15
$COO^- + Cu^{2+} \leftrightarrow [COOCu]^+$	2.65
<i>Προσρόφηση μετάλλων στο υλικό Silica-GA</i>	
$GA^- + Pb^{2+} \leftrightarrow [GAPb]^+$	6.9
$GA^- + Cd^{2+} \leftrightarrow [GACd]^+$	4.3
$GA^- + Cu^{2+} \leftrightarrow [GACu]^+$	5.2
<i>Προσρόφηση μετάλλων στο υλικό SiO₂-HA</i>	
$COO^- + Pb^{2+} \leftrightarrow [COOPb]^+$	2.18
$Phe^- + Pb^{2+} \leftrightarrow [PhePb]^+$	5.54
$COO^- + Cd^{2+} \leftrightarrow [COOCd]^+$	2.1
$Phe^- + Cd^{2+} \leftrightarrow [PheCd]^+$	5.5
$COO^- + Cu^{2+} \leftrightarrow [COOCu]^+$	1.2
$Phe^- + Cu^{2+} \leftrightarrow [PheCu]^+$	2.4
$COO^- + Zn^{2+} \leftrightarrow [COOZn]^+$	2.6
$Phe^- + Zn^{2+} \leftrightarrow [PheZn]^+$	4.40
$COO^- + Mg^{2+} \leftrightarrow [COOMg]^+$	0.3
$Phe^- + Mg^{2+} \leftrightarrow [PheMg]^+$	2.8

8.4 Ανακεφαλαίωση

Ανακεφαλαιώνοντας τα αποτελέσματα μελέτης της αλληλεπίδρασης μετάλλων-χουμικών οξέων έδωσε τα ακόλουθα αποτελέσματα

- Η προσρόφηση των μετάλλων στα υλικά $\text{SiO}_2\text{-COOH}$, $\text{SiO}_2\text{-GA}$ και $\text{SiO}_2\text{-HA}$ είναι βελτιωμένη σε σχέση με την προσρόφηση στην μη τροποποιημένη SiO_2 . Από τη θεωρητική μελέτη των αποτελεσμάτων προέκυψε πως η βελτίωση οφείλεται στη δέσμευση των μετάλλων στις ομάδες που ακινητοποιήθηκαν στην επιφάνεια της SiO_2 .
- Οι ομάδες που ακινητοποιήθηκαν στην επιφάνεια της SiO_2 φαίνεται να παρουσιάζουν εκλεκτικότητα ως προς συγκεκριμένα μέταλλα.
- Σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν η προσρόφηση αυξάνει με την αύξηση του pH του διαλύματος, καθώς με την άνοδο του pH πραγματοποιείται η αποπρωτονίωση των ενεργών ομάδων των υλικών.
- Ειδικότερα για το υλικό $\text{SiO}_2\text{-HA}$ η προσρόφηση ήταν 10 φορές μεγαλύτερη συγκρινόμενη με αυτή στα άλλα δύο υλικά. Αυτό είναι αποτέλεσμα του μεγάλου αριθμού θέσεων που περιέχονται στο χουμικό οξύ.
- Στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-HA}$ φαίνεται ότι σε pH από 4-6 η προσρόφηση πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο στις καρβοξυλικές ομάδες του HA ενώ για $\text{pH} > 8.0$ και οι φαινολικές ομάδες παίζουν ρόλο στο μηχανισμό της προσρόφησης.
- Οι σταθερές δέσμευσης που προέκυψαν από τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων, για το υλικό $\text{SiO}_2\text{-HA}$ είναι πολύ κοντά με τις σταθερές δέσμευσης που υπολογίστηκαν για διαλυτά χουμικά οξέα.

Τέτοιου είδους υβριδικά υλικά με υπόστρωμα την SiO_2 έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως προσροφητικά υλικά, ως ετερογενείς καταλύτες και μα σειρά από άλλες εφαρμογές. Επίσης το χουμικό οξύ έχει μελετηθεί εκτενώς ως ροφητής βαρέων μετάλλων αλλά και οργανικών μορίων. Παρόλα αυτά η ιδιότητα του χουμικού οξέος να βρίσκεται σε διαλυτή μορφή σε όλα τα pH, κάνει δύσκολο το χειρισμό του ως ροφητή. Από τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής φαίνεται ότι η ακινητοποίηση του χουμικού οξέος σε επιφάνεια SiO_2 είναι μια τεχνική με την οποία μπορεί να ξεπεραστεί το πρόβλημα χειρισμού του χουμικού οξέος. Στο σημείο αυτό θα πρέπει

να σημειωθεί ότι οι ιδιότητες του χουμικού οξέος όπως το φορτίο αλλά και η ικανότητα δέσμευσης μετάλλων δεν επηρεάζονται κατά την ακινητοποίηση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

**Μελέτη Αλληλεπίδρασης Φυτοφαρμάκων με
Επιφάνειες, Ο Ρόλος των Ανθρακικών Ιόντων.**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9**Μελέτη Αλληλεπίδρασης Φυτοφαρμάκων με Επιφάνειες, Ο Ρόλος των Ανθρακικών Ιόντων.****9.1 Εισαγωγή**

Οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης οργανικών μορίων με το έδαφος¹²⁴⁻¹³¹ εξαρτώνται κυρίως από

- τη φύση του οργανικού μορίου (φορτίο, υδροφοβικότητα κ.α.)
- από τα συστατικά του εδάφους (ιδιαίτερα η περιεκτικότητα σε οξείδια, φυλλόμορφους αργίλους και οργανική ύλη)
- από τις φυσικοχημικές συνθήκες¹⁶².

Μεταξύ των συστατικών του εδάφους, έχει αποδειχθεί τα οξείδια των μετάλλων και οι φυλλόμορφοι άργιλοι επηρεάζουν ισχυρά τη δέσμευση των φυτοφαρμάκων στο έδαφος¹⁶². Αυτό γίνεται:

α) μέσω **ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων**, λόγω φορτίου, Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις αναφέρονται μεταξύ επιφανειών και φορτισμένων φυτοφαρμάκων. Το φορτίο των επιφανειών διαμορφώνεται από το pH. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα και η αλληλεπίδραση φυτοφαρμάκων-εδάφους να ρυθμίζεται από το pH.

β) μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων λόγω της υδρόφοβης φύσης της επιφάνειας. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις αναφέρονται σε μη φορτισμένα μόρια και την αλληλεπίδραση τους με υδρόφοβες επιφάνειες (μη φορτισμένες). Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι συνήθως ασθενείς εξαίρεση αποτελούν αποδεδειγμένες υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μη-φορτισμένων μορίων με την οργανική ύλη του εδάφους.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της αλληλεπίδρασης συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων με συστατικά του εδάφους.

Τα φυτοφάρμακα που επιλεχθήκαν έχουν δύο κοινά χαρακτηριστικά:

- Είναι **ουδέτερα μόρια**, χωρίς ομάδες που να προσδίδουν φορτίο στο μόριο.
- Περιέχουν στο μόριο τους άτομα **θείου** στη δομή τους.

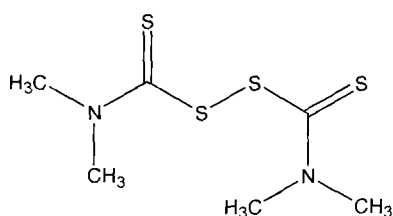
Τα μόρια αυτά μπορεί να διακριθούν σε δύο βασικές κατηγορίες

α) **διθειοκαρβαμιδικά**. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν το Thiram και Disulfiram

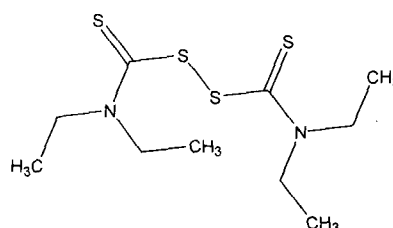
β) **οργανοφωσφωρικά**, όπως το Methyl-Parathion, Ethyl-Parathion, Fenthion και το Methidathion οι δομές τους φαίνονται στο σχήμα 9.1

Για όλα τα φυτοφάρμακα που επιλέχθηκαν τα μέχρι τώρα δεδομένα της προσρόφησης δεν είναι δυνατό να ερμηνευθούν λαμβάνοντας υπόψη της γνωστές

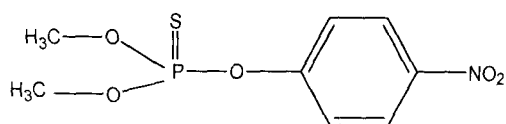
θεωρίες αλληλεπίδρασης φυτοφαρμάκων-επιφανειών. Στα μέχρι τώρα δεδομένα, για τα περισσότερα από αυτά, αναφέρονται μη γραμμικές ισόθερμες προσρόφησης στο έδαφος κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι και άλλοι παράγοντες είναι δυνατόν να επηρεάζουν την προσρόφηση τους στο έδαφος.



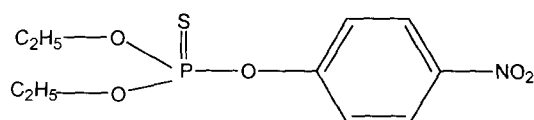
Thiram



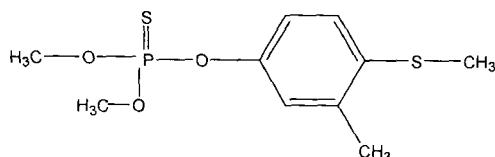
Disulfiram



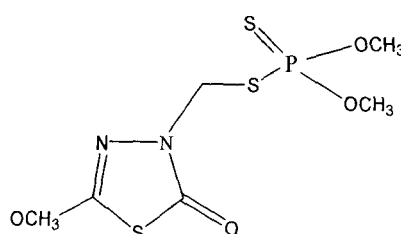
Methyl-Parathion



Ethyl-Parathion



Fenthion



Methidathion

Σχήμα 9.1 Δομές φυτοφαρμάκων που μελετήθηκαν.

Με βάση αυτό στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ και μοντμοριλλονίτη (Kunipia). Η επιλογή των δύο αυτών των υλικών έγινε με βάση:

- Το μικρό μέγεθος πόρων της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BET $7\text{m}^2/\text{gr}$) που αποτρέπει τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις στους πόρους της επιφάνειας.
- Την υψηλή καθαρότητα του συνθετικού μοντμοριλλονίτη Kunipia. Αυτό αποτρέπει τις παρεμβολές του πλέγματος του αργίλου. Για παράδειγμα η αλληλεπίδραση του Thiram με φυσικό μοντμοριλλονίτη έδωσε εσφαλμένα αποτελέσματα λόγω της ύπαρξης ιόντων σιδήρου στο υλικό.

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δύο υλικών όπως προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό τους φαίνονται στον πίνακα 9.1

Πίνακας 9.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υλικών

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Montmorillonite clay
BET $7\text{m}^2/\text{gr}$	CEC $119\text{meq}/100\text{gr}$
pH_{pzc} 8.65	pH_{pzc} 10.55
	Particle size 200nm

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 9.1 το pH_{pzc} της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ υπολογίστηκε πραγματοποιώντας ποτενσιομετρική τιτλοδότηση και τιτλοδότηση μάζας σε 8.65 με βάση αυτό το φορτίο στην επιφάνεια της $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε $\text{pH} < 8.65$ είναι θετικό και σε $\text{pH} > 8.65$ είναι αρνητικό. Με ανάλογο τρόπο, το φορτίο του μοντμοριλλονίτη Kunipia είναι θετικό για $\text{pH} < 10.55$ και αρνητικό για $\text{pH} > 10.55$.

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι παρόν στη φύση τόσο στην αέρια μορφή του όσο και διαλυτό στο νερό. Μετά τη διάλυση του στο νερό^{163,164} το CO_2 του άνθρακα μετατρέπεται σε ανθρακικά ιόντα HCO_3^- , και CO_3^{2-} . Τυπικά η συγκέντρωση των ανθρακικών ιόντων στα υπόγεια νερά είναι της τάξης 0.5-10mM. Οι αντιδράσεις πρωτονίωσης των ανθρακικών ιόντων σε υδατικό διάλυμα φαίνονται παρακάτω



Η παρουσία των ανθρακικών ιόντων στη φύση κάνει απαραίτητη την μελέτη της επίδρασης τους στην προσρόφηση των ανόργανων και οργανικών ρύπων σε συστατικά του εδάφους. Έως σήμερα στη βιβλιογραφία αναφέρονται περιπτώσεις επίδρασης των ανθρακικών ανιόντων στην προσρόφηση ανόργανων ιόντων σε επιφάνειες, όχι όμως και η επίδραση τους στην προσρόφηση οργανικών μορίων.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι :

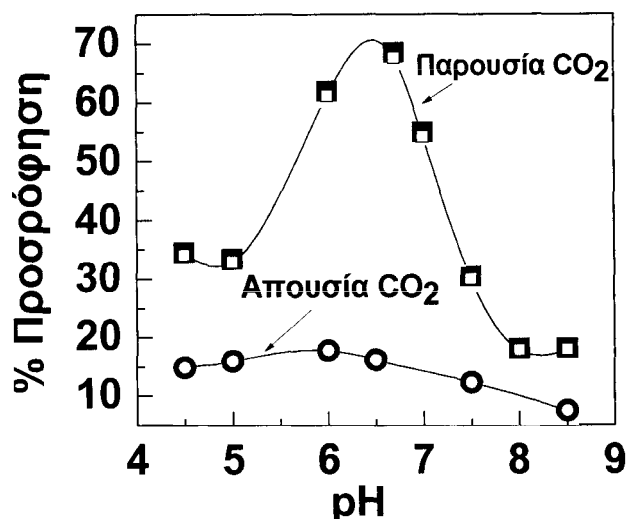
- Να μελετηθεί ο μηχανισμός προσρόφησης των φυτοφαρμάκων Thiram, Disulfiram, Methyl-Parathion, Ethyl-Parathion, Fenthion και Methidathion σε επιφάνειες.
- Να διευκρινιστεί ο ρόλος των ανθρακικών και άλλων μικρών καρβοξυλικών μορίων στην προσρόφηση.

Για το σκοπό αυτό εκτός από τα πειραματικά δεδομένα, πραγματοποιήθηκαν: α) κβαντομηχανικοί υπολογισμοί (Density Functional Theory, DFT) με στόχο την πλήρη κατανόηση της δομής, της κατανομής φορτίου και τον υπολογισμό των ενεργειών αλληλεπίδρασης σε διάλυμα. β) Τα πειραματικά αποτελέσματα των προσροφήσεων αναλύθηκαν με τη χρήση Μοντέλων Επιφανειακής Δέσμευσης (SCM). Ο συνδυασμός των δύο αυτών θεωρητικών εργαλείων αναφέρεται για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία.

9.2 Αποτελέσματα

9.2.1 Προσρόφηση Φυτοφαρμάκου Thiram σε Επιφάνειες.

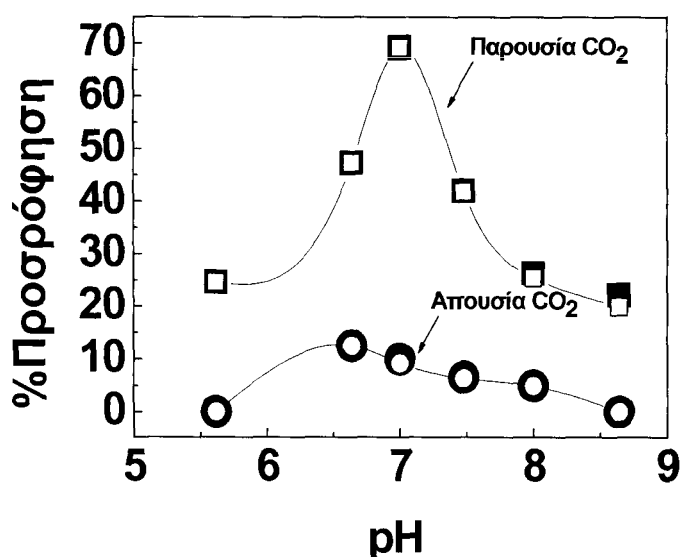
Στο σχήμα 9.2 φαίνεται η προσρόφηση του φυτοφαρμάκου Thiram σε επιφάνεια $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Όπως φαίνεται από το σχήμα 9.2, η προσρόφηση του Thiram σε συνθήκες απουσίας CO_2 παρουσιάζει μέγιστο 18% σε pH 6.0. Η εξάρτηση της προσρόφησης από το pH είναι μικρή. Τέτοιου είδους, μικρές και ανεξάρτητες από το pH, αλληλεπιδράσεις μπορούν να ερμηνευθούν ως υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ οργανικού μορίου και αφόρτιστων επιφανειών. Αυτό συμφωνεί με την ουδέτερη και υδρόφοβη φύση του Thiram. Ωστόσο η επιφάνεια της Al_2O_3 είναι φορτισμένη θετικά σε $\text{pH} < 8.6$. Αυτό δηλώνει ότι τοπικές ασθενείς αλληλεπιδράσεις έχουν σαν αποτέλεσμα τη μη μηδενική προσρόφηση.



Σχήμα 9.2 Προσρόφηση φυτοφαρμάκου *Thiram* στην επιφάνεια $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (■) Παρουσία CO_2 , ($P_{\text{CO}_2}=10^{-3.5}\text{ atm}$) (●) Απουσία CO_2 . Ανοικτά σύμβολα θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων.

Η παρουσία CO_2 αυξάνει δραματικά την προσρόφηση, η οποία παρουσιάζει μέγιστη τιμή 68% σε pH 6.0. Εκτός από την δραματική αύξηση η προσρόφηση παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από το pH του διαλύματος. Για παράδειγμα αυξάνει από 35% σε 5.5 σε 68% και πέφτει σε pH 6.5 και 15% σε pH 8.5. Τέτοιου είδους προφίλ στα δεδομένα της προσρόφησης θα ήταν αναμενόμενο για μόρια που φέρουν φορτίο και οι αλληλεπιδράσεις τους με την επιφάνεια θα ήταν ηλεκτροστατικής φύσης. Ωστόσο είναι μη αναμενόμενα, δεδομένου της ουδέτερης φύσης του μορίου του *Thiram* τα αποτελέσματα αυτά ήταν παράδοξα.

Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για την προσρόφηση του φυτοφαρμάκου *Thiram* στον μοντμοριλλονίτη Kunipia (σχήμα 9.3). Από το σχήμα 9.3 φαίνεται ότι η προσρόφηση στον μοντμοριλλονίτη, απουσία CO_2 , είναι μεγαλύτερη συγκρινόμενη με αυτή στην $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Το μέγιστο της προσρόφησης είναι 24% σε pH 6.5. Ενώ σε συνθήκες παρουσίας CO_2 αυξάνεται σε 70%.

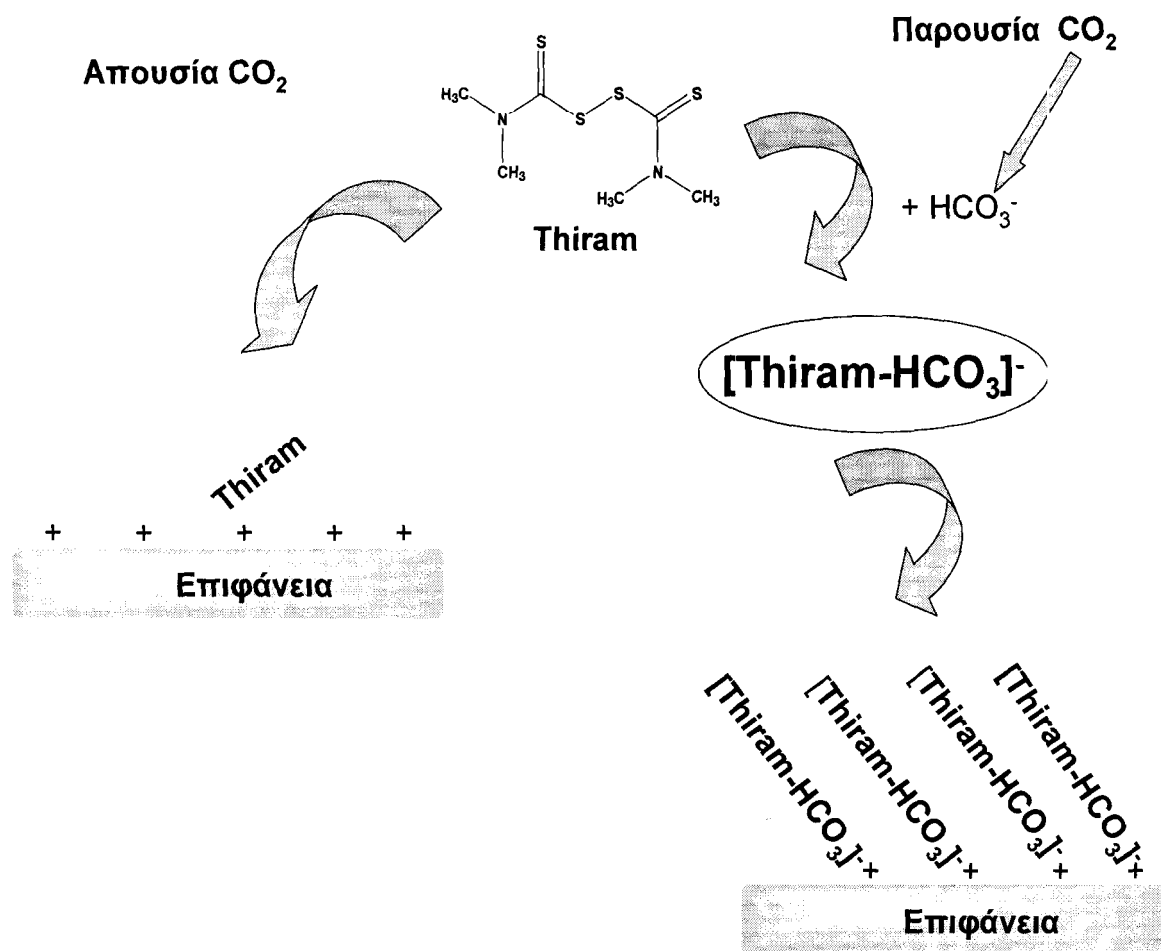


Σχήμα 9.3 Προσρόφηση φυτοφαρμάκου *Thiram* στην επιφάνεια Μοντμοριλλονίτη. (■) Παρουσία CO₂, ($P_{CO_2}=10^{-3.5} \text{ atm}$) (●) Απουσία CO₂. Ανοικτά σύμβολα θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων.

Ανακεφαλαιώνοντας όπως προκύπτει από τα σχήματα 9.2 και 9.3 η προσρόφηση του *Thiram* αυξάνεται δραματικά παρουσία CO₂. Ένα σημείο που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι η προσρόφηση αποκτά μέγιστη τιμή και για τις δύο επιφάνειες σε pH 6.7 για την α-Al₂O₃ και 7-7.5 για τον μοντμοριλλονίτη. Από την κατανομή των ανθρακικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα είναι γνωστό ότι η κυρίαρχη χημική μορφή σε pH κοντά στο 7.0 είναι το όξινο ανθρακικό ανιόν.

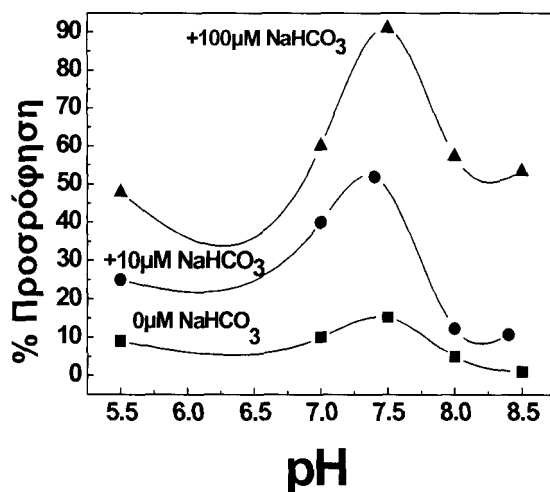
Από τις παρατηρήσεις αυτές στα δεδομένα της προσρόφησης, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι από τα ανθρακικά ιόντα και ειδικότερα το HCO₃⁻, το οποίο αποκτά μέγιστη συγκέντρωση σε pH ≈ 6.9, είναι το είδος των ανθρακικών ανιόντων, που επηρεάζει την προσρόφηση του *Thiram* στις επιφάνειες. Ένα πιθανό μοντέλο με το οποίο η παρουσία HCO₃⁻ επηρεάζει την προσρόφηση φαίνεται στο σχήμα 9.4. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό

- **Απουσία CO₂** η μικρή και σχεδόν ανεξάρτητη από το pH προσρόφηση, οφείλεται σε υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ επιφάνειας φυτοφαρμάκου.
- **Παρουσία CO₂** ο σχηματισμός ενός **αρνητικά φορτισμένου συμπλόκου** μεταξύ του φυτοφαρμάκου και των όξινων ανθρακικών ανιόντων [Tiram-HCO₃]⁻, έχει σαν αποτέλεσμα την δραματική αύξηση της προσρόφησης.



Σχήμα 9.4 Σχηματική αναπαράσταση των αλληλεπιδράσεων του φυτοφαρμάκου Thiram με θετικά φορτισμένη επιφάνεια σε συνθήκες παρουσίας και απουσίας CO_2

Για τον έλεγχο αυτής της υπόθεσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε συνθήκες απουσίας CO_2 , με προσθήκη NaHCO_3 . Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις NaHCO_3 και τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 9.5. Από το σχήμα 9.5 φαίνεται ότι η χημική προσθήκη HCO_3^- έχει τα ίδια αποτελέσματα στην προσρόφηση με την παρουσία CO_2 . Έτσι, απουσία ανθρακικών ιόντων η προσρόφηση σε pH 7.5 είναι 15%, ενώ με προσθήκη 10 μM NaHCO_3 αυξάνεται σε 45% και με 100 μM NaHCO_3 90%.



Σχήμα 9.5 Προσρόφηση φυτοφαρμάκου Thiram στην επιφάνεια Μοντμοριλλονίτη. (■) Απουσία CO₂, (●) προσθήκη 10 μM NaHCO₃, (▲) προσθήκη 100 μM NaHCO₃.

Από τα πειράματα αυτά επιβεβαιώθηκε η υπόθεση ότι η ενεργή χημική μορφή των ανθρακικών είναι το HCO₃⁻, καθώς η επίδραση του στην προσρόφηση είναι όμοια με αυτή των HCO₃⁻ που προκύπτουν από τη διάλυση του CO₂ σε υδατικά διαλύματα.

Θεωρητική Ανάλυση των Αποτελεσμάτων Προσρόφησης.

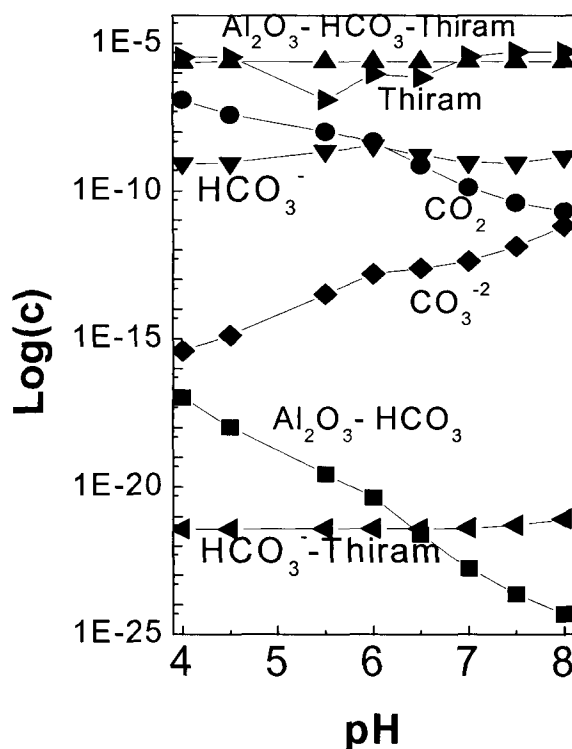
Τα αποτελέσματα των προσροφήσεων αναλύθηκαν θεωρητικά με Μοντέλο Επιφανειακής Δέσμευσης. Στο μοντέλο που σχεδιάστηκε, έκτος από τις αντιδράσεις πρωτονίωσης-αποπρωτονίωσης της επιφάνειας λάβαμε υπόψη

- 1) Σχηματισμό και την κατανομή των ανθρακικών σε διάλυμα
- 2) Την προσρόφηση των ανθρακικών ιόντων στην επιφάνεια.
- 3) Την προσρόφηση του μη φορτισμένου μορίου του Thiram στην επιφάνεια.
- 4) Την προσρόφηση του ανιονικού συμπλόκου [Thiram-HCO₃]⁻. Ειδικότερα για τον υπολογισμό της σταθεράς της αντίδρασης σχηματισμού του συμπλόκου, αλλά και τον μηχανισμό σχηματισμού του συμπλόκου απαιτήθηκαν λεπτομερείς κβαντομηχανικοί υπολογισμοί, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στη συνέχεια. Οι αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν και οι σταθερές δέσμευσης που προέκυψαν φαίνονται στον πίνακα 9.2..

Πίνακας 9.2 Αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων του συστήματος Thiram/ανθρακικά/επιφάνεια.

Αντίδραση	logK,	
	<i>a-Al₂O₃</i> -14	Μοντοριλλονίτης -14
$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^{-1}$		
Πρωτονίωση επιφανειακών θέσεων		
$[\text{XOH}_2^+] = [\text{XOH}][\text{H}^+]$	8.40 ± 0.05	10.9 ± 0.2
$[\text{XO}^-] = [\text{XOH}][\text{H}^+]^{-1}$	8.90 ± 0.05	10.2 ± 0.2
Σχηματισμός ανθρακικών		
$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3][\text{H}^+]$	10.35	10.35
$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3][\text{H}^+]^2$	16.50	16.50
Προσρόφηση όξινου ανθρακικού ιόντος		
$[\text{XOH}_2\text{-HCO}_3^-] = [\text{XOH}][\text{CO}_3][\text{H}^+]^2$	3.4 ± 0.8	2.8 ± 0.8
Προσρόφηση Thiram		
$[\text{XOH}_2\text{-Thiram}] = [\text{XOH}][\text{Thiram}][\text{H}^+]$	2.5 ± 0.5	2.8 ± 0.5
Σχηματισμός Thiram-HCO₃⁻		
$[\text{Thiram-HCO}_3^-] = [\text{Thiram}][\text{CO}_3][\text{H}^+]^{(b)}$	-0.046	-0.046
Προσρόφηση συμπλόκου Thiram-HCO₃⁻		
$[\text{XOH}_2\text{-HCO}_3\text{-Thiram}] = [\text{XOH}][\text{CO}_3][\text{Thiram}][\text{H}^+]^2$	21 ± 2	22 ± 2

Από τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων προέκυψε το διάγραμμα κατανομής των χημικών μορφών που σχηματίζονται στο διάλυμα και την επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα από το σχήμα 9.6 φαίνεται ότι ο σχηματισμός του συμπλόκου $[\text{Thiram-HCO}_3^-]$ ευνοείται σε pH κοντά στο 7.0, όπου τα HCO_3^- βρίσκονται σε αφθονία. Η δημιουργία του συμπλόκου σε συνδυασμό με την αύξηση της συγκέντρωσης των αρνητικά φορτισμένων θέσεων της επιφάνειας της Al_2O_3 έχει σαν αποτέλεσμα την δέσμευση του συμπλόκου στην επιφάνεια. Επίσης φαίνεται ότι ελεύθερες μορφές ανθρακικών ιόντων δεν παραμένουν στο διάλυμα. Η δέσμευση των ανθρακικών στην επιφάνεια είναι σχετικά μικρή, όπως και η απευθείας δέσμευση του Thiram στην επιφάνεια. Συμπερασματικά από τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων φαίνεται ότι παρουσία CO_2 η προσρόφηση του συμπλόκου $[\text{Thiram-HCO}_3^-]$ είναι ο κύριος μηχανισμός δέσμευσης.

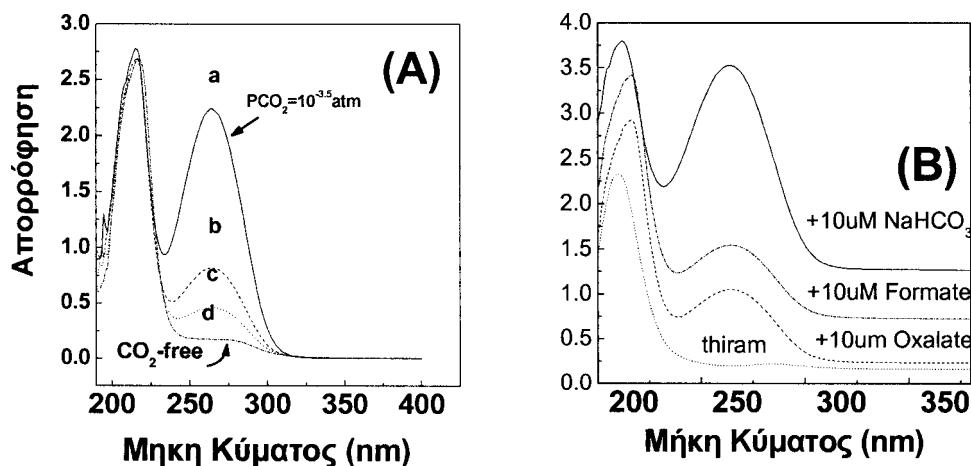


Σχήμα 9.6 Θεωρητικό διάγραμμα Κατανομής Χημικών Μορφών, του συστήματος $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Thiram-CO}_2$.

9.2.2 Επίδραση των ανθρακικών στο Φάσμα Ορατού-Υπεριώδους του Φυτοφαρμάκου Thiram

Εκτός από την επίδραση των ανθρακικών ιόντων στην προσρόφηση του φυτοφαρμάκου Thiram, ο σχηματισμός του συμπλόκου $[\text{Thiram-HCO}_3^-]$, έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή του φάσματος Ορατού-υπεριώδους του Thiram. Όπως φαίνεται από το σχήμα 9.7 το Ορατού-υπεριώδους απουσία CO_2 το φάσμα του Thiram δίνει μια χαρακτηριστική απορρόφηση σε μήκη κύματος μεταξύ 200-220nm. Παρουσία CO_2 παρουσιάζεται μια ισχυρή απορρόφηση σε 240-265nm. Η αλλαγή του φάσματος μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό του συμπλόκου $[\text{Thiram-HCO}_3^-]$ καθώς εμφανίζεται σε pH στα οποία η παρουσία των HCO_3^- είναι μεγάλη. Λεπτομερείς κβαντομηχανικοί υπολογισμοί επιβεβαιώνουν αυτή την υπόθεση. Επίσης πειράματα με χημική προσθήκη HCO_3^- (NaHCO_3) έδωσαν ανάλογα αποτελέσματα. Την ίδια επίδραση στο φάσμα Ορατού-υπεριώδους είχε και η προσθήκη μικρών καρβοξυλικών μορίων όπως φορμικό (HCO_2^-) και το οξαλικό

($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Τα Ορατού-υπεριώδους φάσματα μετά την προσθήκη NaHCO_3 , Οξαλικού και Φορμικού οξέος φαίνονται στο σχήμα 9.6B

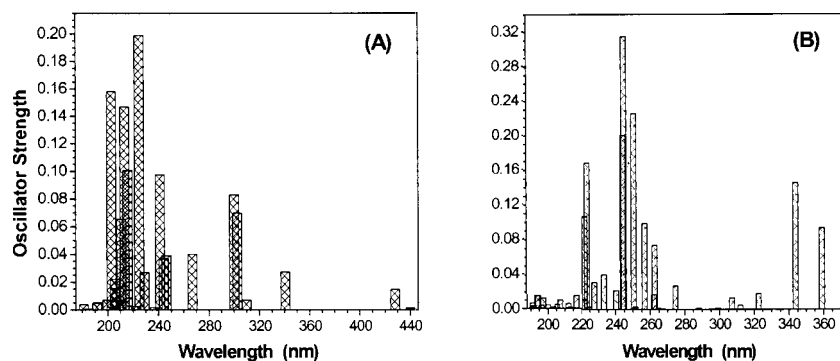


Σχήμα 9.7 (A) Επίδραση του CO_2 στο Φάσμα Ορατού-υπεριώδους του Φυτοφαρμάκου Thiram α) παρουσία CO_2 σε pH 6.36. Μετά από απαέρωση για 10, 20, 40 min αντίστοιχα. (B) Επίδραση Άλλων Καρβοξυλικών Ιόντων στο φάσμα Ορατού-υπεριώδους του Thiram.

9.3 Κβαντομηχανικοί Υπολογισμοί

9.3.1 Θεωρητικός Υπολογισμός του Φάσματος Ορατού-υπεριώδους του Thiram

Στο σχήμα 9.7 φαίνονται οι πιθανές μεταβάσεις για το μόριο του Thiram στην περιοχή του ορατού, όπως προέκυψαν από υπολογισμούς TD-DFT (Time-dependent DFT). Στο φάσμα του Thiram οι μεταβάσεις σε μήκη κύματος 200-220nm αντιστοιχούν στις ισχυρές απορροφήσεις που παρατηρήθηκαν πειραματικά στα αντίστοιχα μήκη κύματος (Σχήμα 9.6A). Αυτό επιβεβαιώνει ότι η χαρακτηριστική μεταβολή που παρατηρείται στα 240-265nm οφείλεται στο σχηματισμό του συμπλόκου Thiram-HCO_3^- . Επιπλέον τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μέθοδοι ποσοτικού προσδιορισμού του Thiram, πρέπει να λαμβάνουν προσεκτικά υπόψη την παρουσία ανθρακικών και άλλων μικρών καρβοξυλικών μορίων, καθώς μπορεί να επηρεάσει δραματικά το φάσμα Ορατού-υπεριώδους.

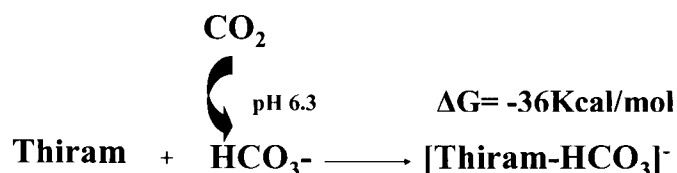


Σχήμα 9.6 Θεωρητικά Φάσματα Ορατού-υπεριώδους υπολογισμένα με TD-DFT (A) Thiram (B) [Thiram-HCO₃]⁻

Ο υπολογισμός του φάσματος του συμπλόκου [Thiram-HCO₃]⁻ έδωσε πιθανές μεταβάσεις στην περιοχή 220-270nm, όπως και τα πειραματικά αποτελέσματα (Σχήμα 9.6A).

9.3.2 Θεωρητικός Υπολογισμός της Ενέργειας Σχηματισμού του Συμπλόκου Thiram-HCO₃⁻.

Η ενέργεια σταθεροποίησης του συμπλόκου Thiram-HCO₃⁻ όπως υπολογίστηκε από τους υπολογισμούς (DFT)¹⁶⁵⁻¹⁶⁸ είναι -250 ατομικές μονάδες. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε $\Delta G = -36 \text{ Kcal/mol}$. Το αρνητικό πρόσημο της ενέργειας δηλώνει την ενεργειακή σταθερότητα του συμπλόκου. Από την τιμή της ενέργειας ΔG φαίνεται ότι ο σχηματισμός του συμπλόκου Thiram-HCO₃⁻ ευνοείται θερμοδυναμικά. Η μικρή τιμή όμως της ενέργειας μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αλληλεπίδραση μέσω της οποίας πραγματοποιείται η σταθεροποίηση είναι ασθενής. Πειραματικά η ασθενής φύση του δεσμού επιβεβαιώνεται και από την εύκολη αντιστρεψιμότητα του φαινομένου. Ενέργειες σχηματισμού τέτοιας τάξης μεγέθους έχουν υπολογιστεί για δεσμούς υδρογόνου.

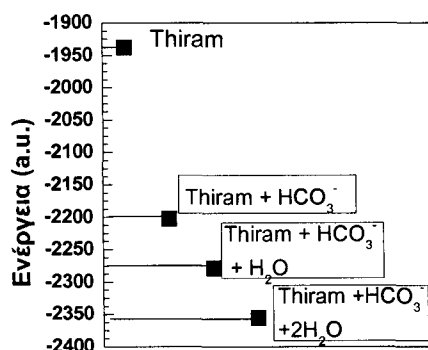


Σχήμα 9.8 Σχηματισμός συμπλόκου [Thiram-HCO₃]⁻

Στη συνέχεια μελετήθηκε θεωρητικά η επίδραση μορίων H₂O στην ενεργειακή σταθερότητα του συμπλόκου. Γι' αυτό και πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί της ενεργειακής σταθερότητας των συμπλόκων [Thiram-HCO₃+H₂O] και [Thiram-HCO₃-

$2\text{H}_2\text{O}$] η ενέργεια σταθεροποίησης του συμπλόκου $[\text{Thiram-HCO}_3\text{-}2\text{H}_2\text{O}]$ υπολογίστηκε $\Delta G = -39.2 \text{ Kcal/mol}$.

Οι ενέργειες που υπολογίστηκαν για το μόριο του φυτοφαρμάκου Thiram καθώς και τα σύμπλοκα Thiram, Thiram-HCO_3^- , Thiram-HCO_3^- , και $\text{Thiram-HCO}_3^-+2\text{H}_2\text{O}$ φαίνονται στο σχήμα 9.8



Σχήμα 9.8 Ενέργειες σταθεροποίησης των συμπλόκων όπως υπολογίστηκαν από DFT.

Από το σχήμα 9.8 φαίνεται ότι ο σχηματισμός των συμπλόκων Thiram-HCO_3^- ευνοείται θερμοδυναμικά. Η παρουσία μορίων H_2O έχει σαν αποτέλεσμα την περαιτέρω σταθεροποίηση του συμπλόκου. Ωστόσο η συνεισφορά τους είναι μικρή. Από την ενέργεια σχηματισμού του συμπλόκου $[\text{Thiram-HCO}_3^-]$ είναι δυνατόν να υπολογιστεί και η σταθερά της αντίδρασης σχηματισμού. Μέσω της εξίσωσης

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.23)$$

επομένως

$$K_{\text{thiram-HCO}_3} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = 0.9$$

Η τιμή αυτή της σταθεράς σχηματισμού του συμπλόκου χρησιμοποιήθηκε και για την θεωρητική ανάλυση των δεδομένων την προσρόφησης.

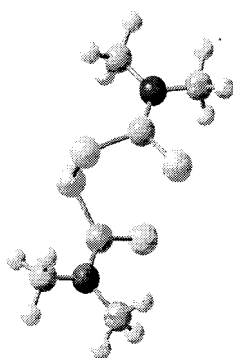
Συμπερασματικά από τα αποτελέσματα των κβαντομηχανικών υπολογισμών φαίνεται ότι:

- Η ενέργεια σταθεροποίησης του δεσμού Thiram-HCO_3^- είναι μικρότερη από την ενέργεια ομοιοπολικού δεσμού, γεγονός που εξηγεί και την αντιστρεψιμότητα (διάσπαση του συμπλόκου) με απλή απαέρωση του δείγματος.

9.3.3 Υπολογισμός της Δομής του Συμπλόκου [Thiram-HCO₃]⁻

Οι δομές του φυτοφαρμάκου Thiram και του συμπλόκου [Thiram-HCO₃+2H₂O] υπολογίστηκαν με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Από τους υπολογισμούς αυτούς προέκυψε η δομή του φυτοφαρμάκου Thiram όπως φαίνεται στο σχήμα 9.9. Η δομή είναι περίπου γραμμική με τα τέσσερα -CH₃ να καταλαμβάνουν αντιδιαμετρικές θέσεις.

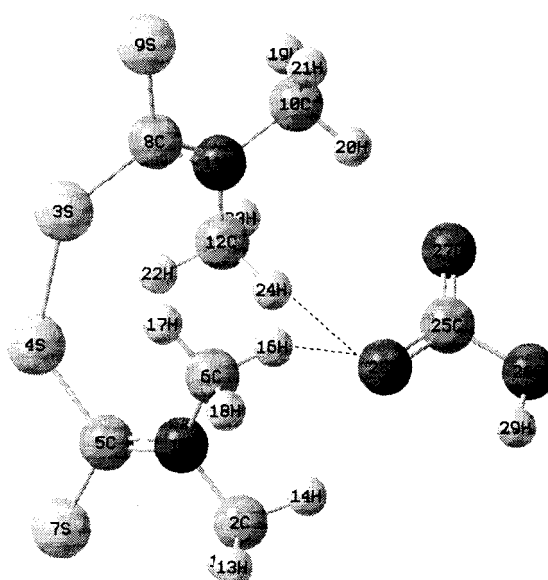
Η δομή του συμπλόκου [Thiram-HCO₃⁻+2H₂O] φαίνεται στο σχήμα 9.10.



Σχήμα 9.9 Θεωρητικά υπολογισμένη δομή του φυτοφαρμάκου Thiram όπως υπολογίστηκε με DFT.

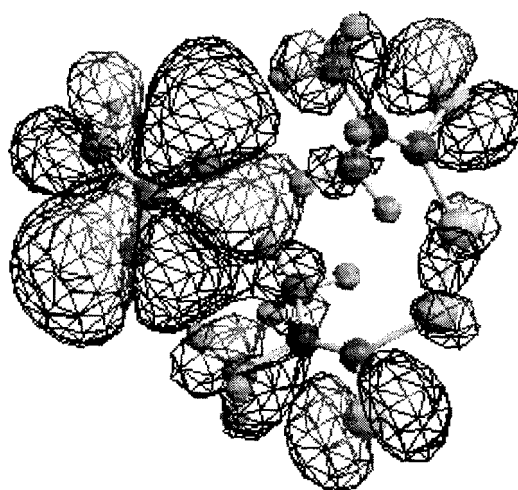
Από το σχήμα φαίνεται ότι το μόριο του Thiram κατά την αλληλεπίδραση του με το HCO₃⁻ αποκτά μια πεταλοειδή μορφή. Το HCO₃⁻ στο σύμπλοκο που δημιουργείται τοποθετείται κοντά στα -CH₃ του μορίου του Thiram. Δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται μεταξύ του οξυγόνου του HCO₃⁻ και των υδρογόνων των μεθυλίων. Οι αποστάσεις μεταξύ των O₂₈-H₁₆ είναι 2.36Å και H₂₄-O₂₈ είναι 1.56Å. Οι τιμές αυτές είναι τυπικές για δεσμούς υδρογόνου.

Από τη δομή φαίνεται ότι δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται μεταξύ των μορίων του H₂O και των μεθυλίων της δομής του φυτοφαρμάκου. Στο σχηματισμό του συμπλόκου φαίνεται ότι το οξυγόνο του καρβοξυλικού μορίου παίζει κυρίαρχο ρόλο αυτό αντιδρά με τα υδρογόνα των μεθυλίων σχηματίζοντας έναν ασθενή δεσμό.



Σχήμα 9.10 Δομή του συμπλόκου Thiram-HCO_3^- , όπως υπολογίστηκε από τους κβαντομηχανικούς μηχανισμούς.

Τόσο οι αποστάσεις που προέκυψαν από την δομή αλλά και οι ενέργειες σταθεροποίησης των δεσμών μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο σχηματισμός του συμπλόκου πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο μέσω δεσμών υδρογόνου.

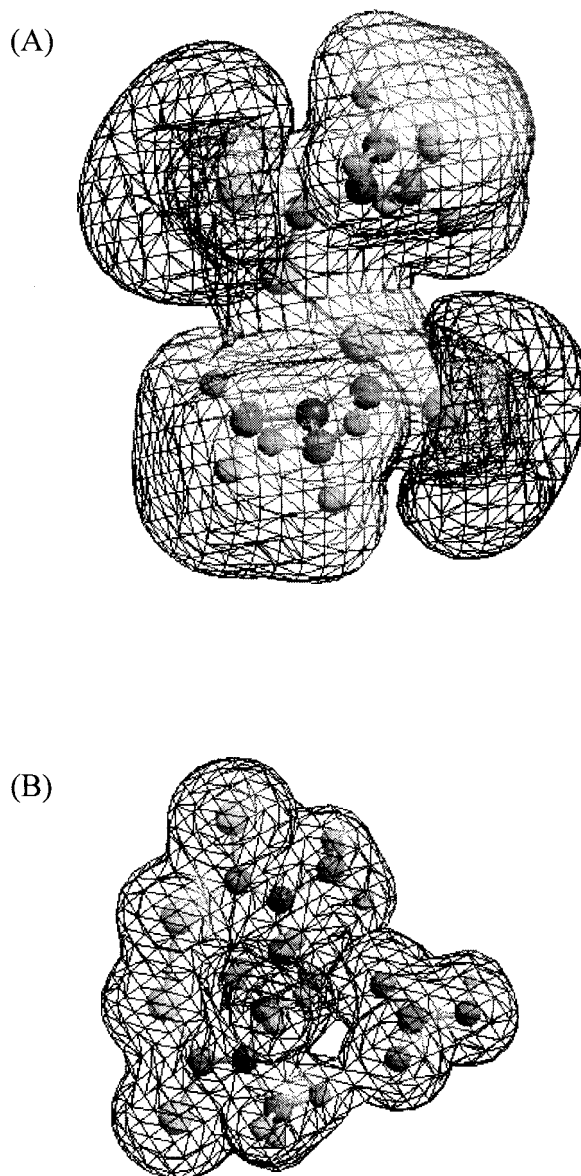


Σχήμα 9.11 Μοριακά τροχιακά στο σύμπλοκο $[\text{Thiram-HCO}_3]^-$

Επιπλέον από τον υπολογισμό των μοριακών τροχιακών των Thiram και HCO_3^- στο σύμπλοκο προέκυψε αλληλοκάλυψη των δυο τροχιακών σε ποσοστό 5% γεγονός που αποδίδει στο δεσμό Thiram-HCO_3^- ένα ποσοστό ομοιοπολικότητας (covalency). Ωστόσο αυτό είναι πολύ μικρό. Έτσι οι δεσμοί υδρογόνου και όχι ομοιοπολική δεσμοί είναι υπεύθυνοι για τη σταθεροποίηση του συμπλόκου $[\text{Thiram-HCO}_3]^-$.

8.3.4 Κατανομές Φορτίου Thiram και [Thiram- HCO_3^-]

Θεωρητικά υπολογισμένες κατανομές φορτίου του μορίου Thiram και του συμπλόκου [Thiram- HCO_3^-]- φαίνονται στο σχήμα 9.11. Τα επιμέρους φορτία ανά άτομο παρατίθενται στο Παράρτημα Ι.



Σχήμα 9.11 Θεωρητικά υπολογισμένη κατανομή φορτίου στο Thiram (A) και το σύμπλοκο [Thiram- HCO_3^-] (B)

Στο σχήμα 9.11 με κόκκινο χρώμα φαίνονται περιοχές όπου το φορτίο είναι θετικό ενώ με μπλέ φαίνεται το αρνητικό φορτίο. Από το σχήμα 9.11 παρατηρούμε ότι αν και το συνολικό φορτίο του μορίου είναι μηδέν, υπάρχουν περιοχές με συγκεντρωμένο θετικό ή αρνητικό φορτίο. Έτσι στα άτομα του θείου που περιέχονται

στο μόριο παρατηρείται συγκέντρωση αρνητικού φορτίου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη συγκέντρωση θετικού φορτίου στα μεθύλια της δομής. Η συγκέντρωση θετικού φορτίου σε μεθυλομάδες είναι χαρακτηριστική και για άλλα μόρια. Ο συνδυασμός **ατόμων θείου και μεθυλομάδων** έχει σαν αποτέλεσμα την πόλωση του μορίου του Thiram. Αυτό ευνοεί την ηλεκτροστατική έλξη του HCO_3^- και το σχηματισμό του συμπλόκου $[\text{Thiram-HCO}_3]^-$. Αυτό στη συνέχεια οδηγεί σε μια διαμόρφωση $[\text{Thiram-HCO}_3]^-$ που φέρει ολικό φορτίο -1. Αυτό το φορτίο σύμφωνα με το σχήμα 9.11B είναι κατανεμημένο ομοιόμορφα πάνω στο σύμπλοκο $[\text{Thiram-HCO}_3]^-$.

9.4 Ανακεφαλαίωση

Από τα πειραματικά δεδομένα αλλά και τους θεωρητικούς υπολογισμούς (DFT, SCM) φαίνεται ότι:

- Το σύμπλοκο **$[\text{Thiram-HCO}_3]^-$** σταθεροποιείται σε διάλυμα.
- Ο σχηματισμός του συμπλόκου πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο μέσω δεσμών υδρογόνου, αλλά παρουσιάζει και σε ένα μικρό ποσοστό ομοιοπολικό χαρακτήρα.
- Το σύμπλοκο αυτό φαίνεται να φέρει **αρνητικό φορτίο (-1)**.
- Ο σχηματισμός του συμπλόκου ευνοείται σε **pH ~6.5** όπου η συγκέντρωση του HCO_3^- γίνεται μέγιστη.
- Ο σχηματισμός έχει σαν αποτέλεσμα την αλλαγή στο φάσμα Ορατού-υπεριώδους του φυτοφαρμάκου.
- Η προσρόφηση του φυτοφαρμάκου Thiram σε pH 4-8.5, σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ και μοντμοριλλονίτη **εξαρτάται άμεσα από την παρουσία CO_2** και κατ' επέκταση HCO_3^- . Ειδικότερα αυξάνεται δραματικά παρουσία CO_2 , διότι οι αλληλεπιδράσεις φυτοφαρμάκου-επιφάνειας είναι ηλεκτροστατικής φύσεως.
- Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για άλλα καρβοξυλικά μόρια όπως το φορμικό και το οξαλικό.

Τα δεδομένα αυτά αναδεικνύουν των σημαντικό ρόλο των **ασθενών αλληλεπιδράσεων** (δεσμοί υδρογόνου) στην προσρόφηση. Στην βιβλιογραφία είχε αναφερθεί από τους Jonhson και Boyd ότι για την πλήρη κατανόηση του μηχανισμού της προσρόφησης είναι απαραίτητη η γνώση της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης του οργανικού μορίου.

Οι ενδείξεις ότι η προσρόφηση του φυτοφαρμάκου Thiram αυξάνεται με την παρουσία CO_2 , έχει ιδιαίτερη σημασία όσον αφορά την τύχη του φυτοφαρμάκου στο περιβάλλον. Σε φυσιολογικά pH τα διαλυμένα στο H_2O ανθρακικά θα έχουν ως αποτέλεσμα την ισχυρή δέσμευση του φυτοφαρμάκου Thiram στα θετικά φορτισμένα

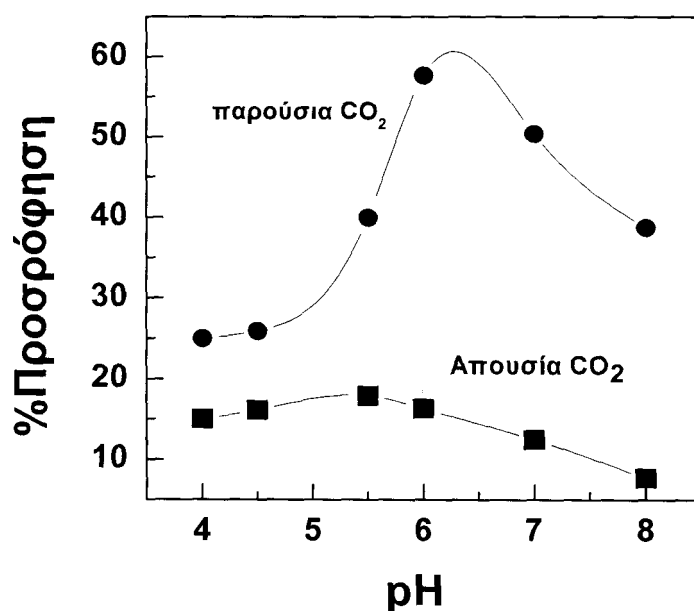
συστατικά του εδάφους. Σε αντίθεση με τις συνθήκες απουσίας CO_2 όπου η δέσμευση θα είναι σαφώς μικρότερη. Αυτό έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία, ωστόσο δεν έχει εξηγηθεί. Τα παρόντα αποτελέσματα φανερώνουν έναν νέο φυσικοχημικό μηχανισμό ο οποίος εξηγεί τα φαινόμενα.

9.5 Μελέτη της Προσρόφησης Άλλων Μη-φορτισμένων Θειούχων Φυτοφαρμάκων.

Στην προσπάθεια γενίκευσης των φαινομένων που παρατηρήθηκαν για το Thiram, μια σειρά από φυτοφάρμακα μελετήθηκαν, τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά. Τα φυτοφάρμακα επιλέχθηκαν έτσι ώστε να είναι ουδέτερα μόρια και να περιέχουν άτομα θείου στη δομή τους.

Disulfiram

Η προσρόφηση του Disulfiram σε επιφάνεια $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ φαίνεται στο σχήμα 9.12

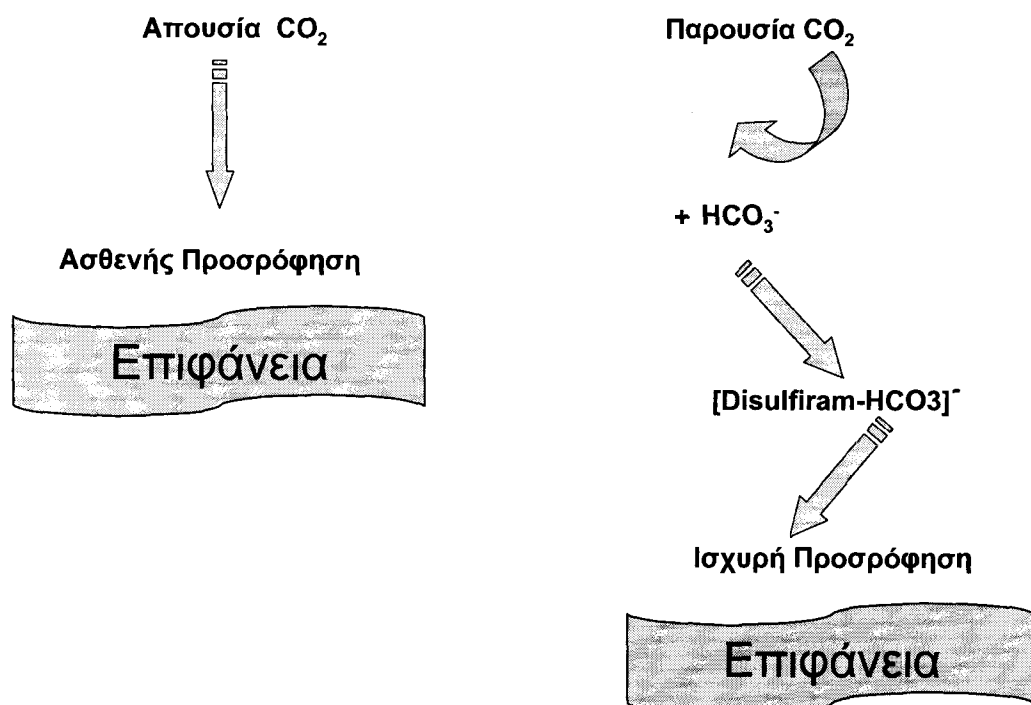


Σχήμα 9.12 Προσρόφηση φυτοφαρμάκου Disulfiram στην επιφάνεια $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (●) Παρουσία CO_2 , ($P_{\text{CO}_2}=10^{-3.5}\text{ atm}$) (■) Απουσία CO_2 .

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η προσρόφηση σε συνθήκες απουσίας CO_2 είναι μικρή και ανεξάρτητη του pH. Σε συνθήκες απουσίας CO_2 , μέγιστη τιμή αποκτά σε pH 5.5-6.0 ~15%. Ενώ παρουσία CO_2 η προσρόφηση είναι 59% σε pH 5.8-6.0. Η επίδραση στην προσρόφηση, καθώς και το pH στο οποίο παρατηρείται η μέγιστη τιμή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το HCO_3^- συμμετέχει στην

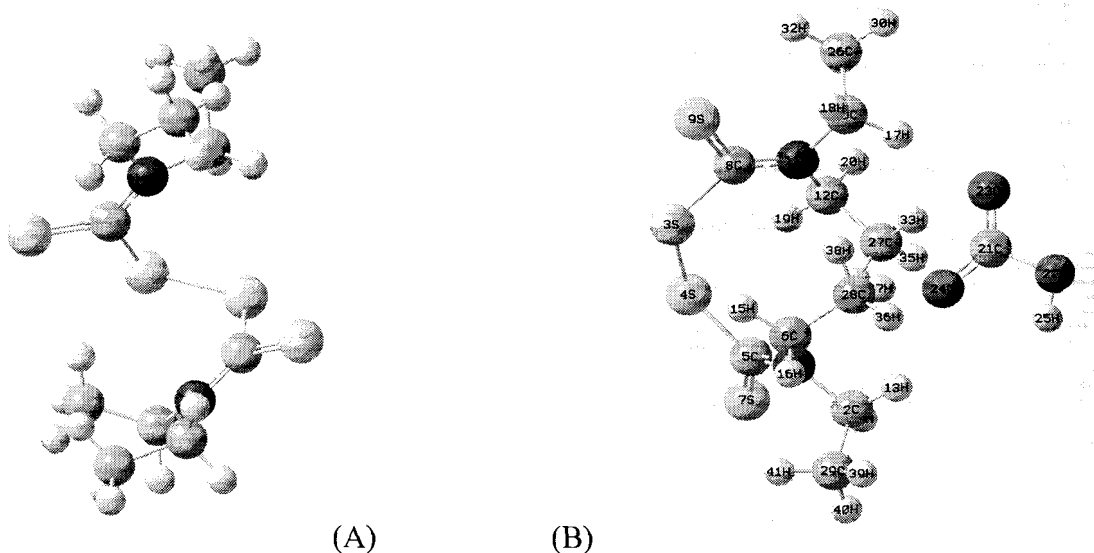
αλληλεπίδραση Disulfiram- Al_2O_3 . Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα που αναφέρθηκαν για το Thiram υποθέτουμε ότι ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης είναι όμοιος με αυτόν του Thiram. Σχηματικά ο μηχανισμός φαίνεται στο σχήμα 9.13. Η προσρόφηση σε συνθήκες απουσία CO_2 είναι ασθενής λόγω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων. Σε συνθήκες παρουσίας CO_2 ο σχηματισμός του **ανιονικού** συμπλόκου $[\text{Disulfiram-HCO}_3]^-$ έχει σαν αποτέλεσμα την ισχυρή δέσμευση του φυτοφαρμάκου, μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

Disulfiram



Σχήμα 9.13 Μηχανισμός αλληλεπίδρασης Disulfiram-Επιφάνειας.

Η δομές του φυτοφαρμάκου Disulfiram και του συμπλόκου $[\text{Disulfiram-HCO}_3]^-$ όπως υπολογίστηκαν από τους υπολογισμούς DFT φαίνονται στο παρακάτω σχήμα. Από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς υπολογίστηκε η ενέργεια σταθεροποίησης του συμπλόκου $[\text{Disulfiram-HCO}_3]^-$ $\Delta G = -21.9 \text{ Kcal/mol}$. Από την τιμή αυτή προκύπτει ότι ο σχηματισμός του συμπλόκου ευνοείται θερμοδυναμικά. Ο δεσμός όμως που σταθεροποιεί το σύμπλοκο είναι ακόμη πιο ασθενής από ότι του συμπλόκου Thiram- HCO_3^- . Ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ του HCO_3^- και των αιθυλομάδων του φυτοφαρμάκου είναι ο πιθανότερος μηχανισμός σταθεροποίησης.



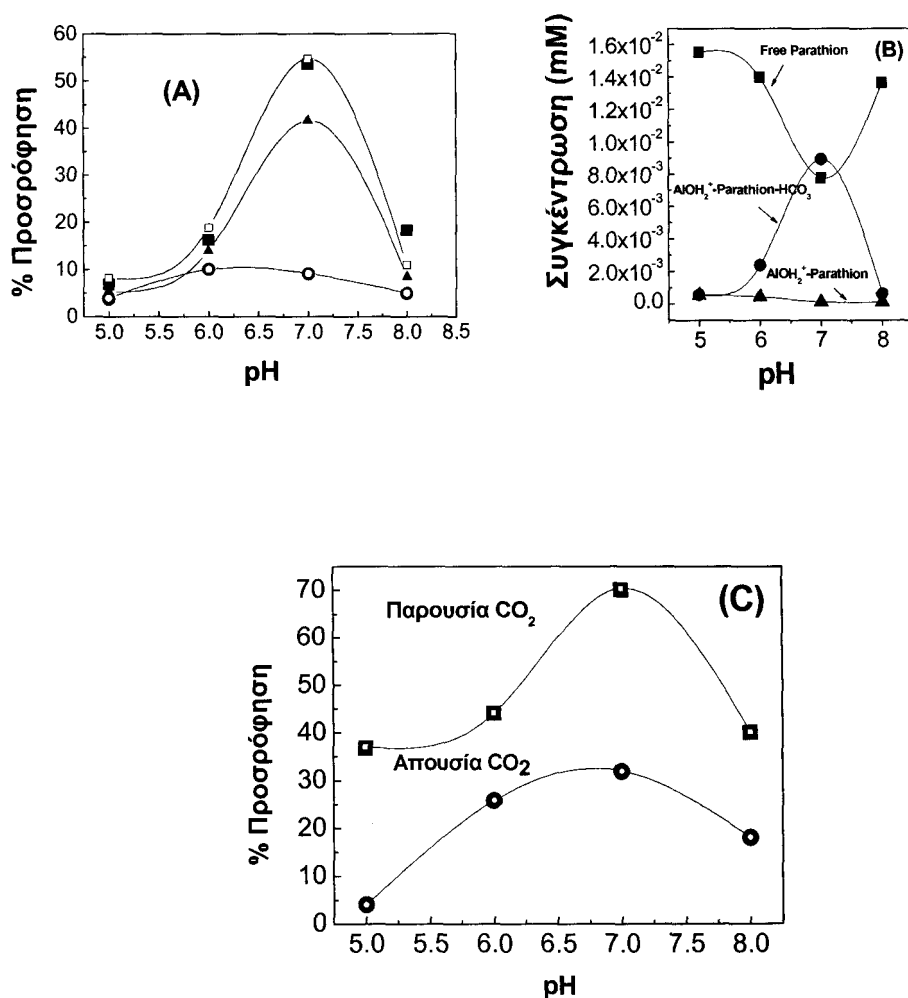
Σχήμα 9.14 Θεωρητικά υπολογισμένες δομές των φυτοφαρμάκων *Disulfiram* (A) και *[Disulfiram-HCO₃]⁻*

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι και στην περίπτωση του *Disulfiram* η πόλωση του μορίου έχει αποτέλεσμα την δημιουργία ενός δικτύου δεσμών υδρογόνου μεταξύ των HCO_3^- και *Disulfiram* και το σχηματισμό του αρνητικά φορτισμένου συμπλόκου. Το σύμπλοκο αυτό προσροφάτε ισχυρά στην επιφάνεια, μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, σε αντίθεση με το φυτοφάρμακο *Disulfiram* που προσροφάτε στην επιφάνεια λόγω της υδρόφοβης φύσης του.

Methyl-Parathion

Εκτός από τα διθειοκαρβαμιδικά φυτοφάρμακα που τα αποτελέσματα τους αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους μελετήθηκαν και μια σειρά από οργανοφωσφορικά μόρια για τα οποία στη βιβλιογραφία αναφέρονται μη αναμενόμενα δεδομένα προσρόφησης.

Στο σχήμα 9.15 παρουσιάζεται η προσρόφηση του φυτοφαρμάκου Methyl-Parathion σε επιφάνεια $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, παρουσία και απουσία CO_2 .

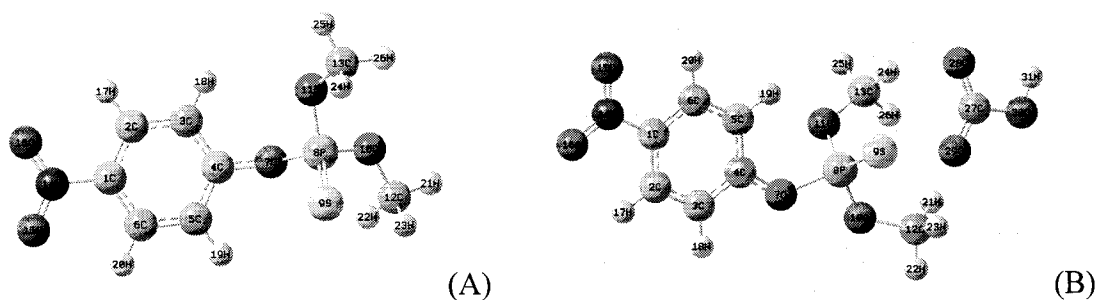


Σχήμα 9.15 (A) Προσρόφηση φυτοφαρμάκου Methyl-Parathion στην επιφάνεια $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (■) Παρουσία CO_2 , ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$) (●) Απουσία CO_2 , (▲) προσθήκη $10 \mu\text{M NaHCO}_3$. Ανοικτά σύμβολα θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων. (B) Διάγραμμα κατανομής χημικών μορφών στην επιφάνεια και το διάλυμα. (C) Προσρόφηση φυτοφαρμάκου Methyl-Parathion στην επιφάνεια μοντιμοριλλονίτη (■) Παρουσία CO_2 , ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$) (●) Απουσία CO_2 .

Από τα αποτελέσματα της προσρόφησης παρατηρούμε ότι απουσία CO_2 η προσρόφηση έχει μέγιστη τιμή 8%, ενώ η παρουσία CO_2 έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης σε 55%. Σε συνθήκες παρουσίας CO_2 η προσρόφηση αποκτά μέγιστη τιμή σε $\text{pH} \sim 7.0$, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μορφή των ανθρακικών ιόντων που επηρεάζει την προσρόφηση είναι τα HCO_3^- .

Από την θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων με Μοντέλα Επιφανειακής Δέσμευσης προέκυψε το διάγραμμα κατανομής χημικών μορφών. Από το διάγραμμα προκύπτει ότι το κύριο είδος που προσροφάται στην επιφάνεια είναι το $[\text{Methyl-Parathion-HCO}_3]^-$. Ενώ η απευθείας δέσμευση του Methyl-Parathion στην επιφάνεια είναι ασθενής.

Η μελέτη της σταθερότητας του συμπλόκου $[\text{Methyl-Parathion-HCO}_3]^-$ με κβαντομηχανικούς υπολογισμούς έδωσε τις δομές που φαίνονται στο σχήμα 9.16.



Τα επιμέρους φορτία ανά άτομο τόσο στο μόριο του φυτοφαρμάκου αλλά και των συμπλόκων παρατίθενται στο Παράρτημα Ι.

Από τις κατανομές φορτίου φαίνεται ότι η συσσώρευση αρνητικού φορτίου στο θείο της δομή του Methyl-Parathion, έχει σαν αποτέλεσμα την πόλωση του μορίου.

Στα μεθύλια εντοπίζεται περίσσεια θετικού φορτίου όπως και στην περίπτωση του Thiram. Έτσι τα παρουσία του ανιονικού HCO_3^- τα θετικά $-\text{CH}_3$ σταθεροποιούν την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση Methyl-Parathion- HCO_3^- . Όπως και στην περίπτωση του Thiram ο κοινός παρονομαστής είναι:

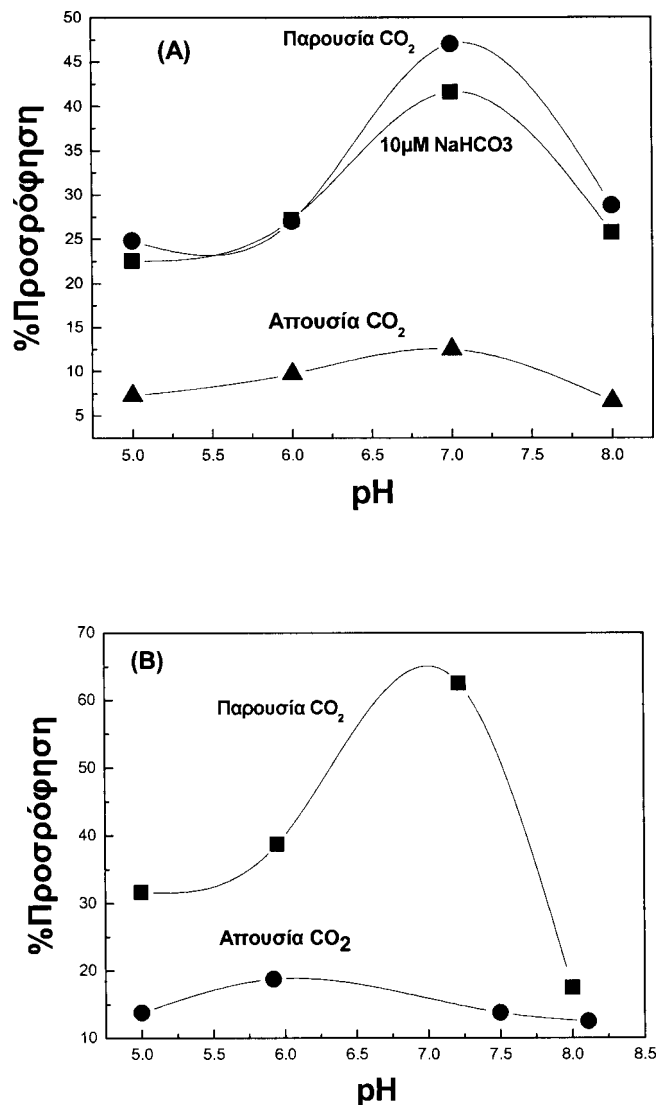
α) η μη ομοιογενείς κατανομή φορτίου, μολονότι συνολικά τα μόρια είναι ουδέτερα. Η παρουσία του θείου δημιουργεί θετικό ισοζύγιο φορτίου στα $-\text{CH}_3$.

β) το ανιονικό καρβοξύλιο του HCO_3^- ή των άλλων μικρών καρβοξυλικών μορίων αλληλεπιδρά με τα θετικά $-\text{CH}_3$.

Αυτό δίνει τη δυνατότητα του σχηματισμού των δεσμών υδρογόνου και τη σταθεροποίηση του συμπλόκου.

Ethyl-Parathion

Παρόμοια είναι τα αποτελέσματα για το φυτοφάρμακο Ethyl-Parathion τα αποτελέσματα της προσρόφησης σε $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ και μοντμοριλλονίτη Kunipia τα οποία παρουσιάζονται στο σχήμα 9.18.

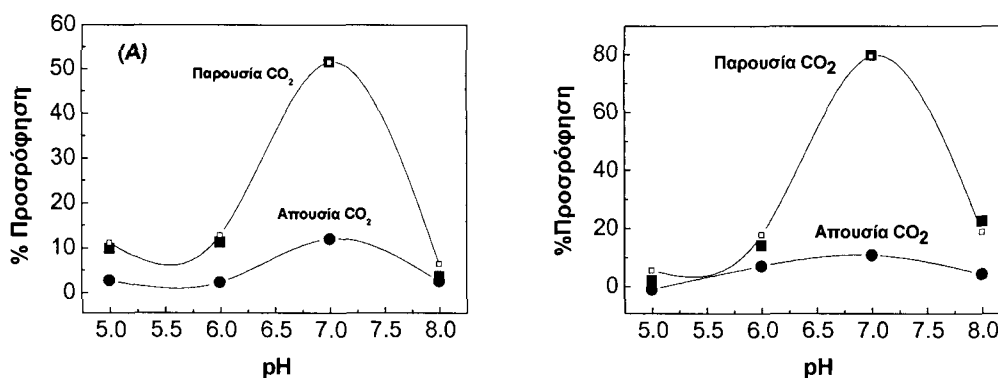


Σχήμα 9.18 προσρόφηση φυτοφαρμάκου *Ethyl-Parathion* σε (A) α - Al_2O_3 (B) μοντοριλλονίτη

Η προσρόφηση αλλάζει δραματικά με την παρουσία CO_2 στο διάλυμα με μέγιστη τιμή σε $pH \sim 7.00$, όπου η τιμή του HCO_3^- αυξάνεται. Οι κβαντομηχανικοπολογισμοί έδειξαν σταθεροποίηση του συμπλόκου $[Ethyl-Parathion-HCO_3]^-$ με ενέργεια $\Delta G = -20.9337 \text{ kcal/mol}$. Οι δομές και οι κατανομές φορτίου που προέκυψαν από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς φαίνονται στο σχήμα 9.19. Τα επιμέρους φορτία ανά άτομο τόσο στο μόριο του φυτοφαρμάκου αλλά και των συμπλόκων παρατίθενται στο Παράρτημα Ι.

Fenthion

Τα αποτελέσματα προσρόφησης του φυτοφαρμάκου Fenthion σε επιφάνειες $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ και μοντμοριλονίτη φαίνονται στο παρακάτω σχήμα

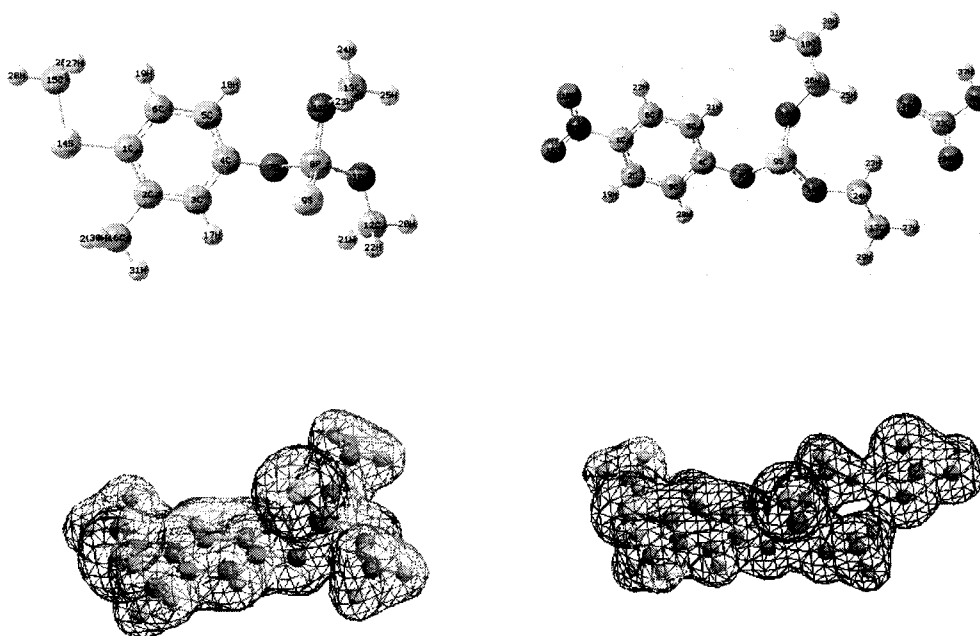


Σχήμα 9.21 Προσρόφηση του φυτοφαρμάκου Fenthion σε επιφάνεια $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A) και μοντμοριλονίτη Kunipia (B). Σε συνθήκες παρουσίας CO_2 (■) και απουσίας CO_2 (●)

Και στην περίπτωση του Fenthion, η επίδραση του CO_2 κατά την αλληλεπίδραση του με τις επιφάνειες είναι μεγάλη. Για παράδειγμα η προσρόφηση σε επιφάνεια $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ απουσία CO_2 είναι περίπου 10%. Παρουσία CO_2 η προσρόφηση είναι πέντε φορές μεγαλύτερη, περίπου 55%. Όπως και για τα υπόλοιπα μόρια η αύξηση μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό του αρνητικά φορτισμένου συμπλόκου $[\text{Fenthion-HCO}_3]^-$ το οποίο προσροφάτε ισχυρά στην επιφάνεια λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων.

Ο σχηματισμός του συμπλόκου ευνοείται θερμοδυναμικά όπως προέκυψε από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Οι δομές που προέκυψαν για το φυτοφάρμακα Fenthion αλλά και για το σύμπλοκο που σχηματίζεται φαίνονται στο σχήμα 9.22. Στο ίδιο σχήμα παρουσιάζονται και οι κατανομές φορτίων των δύο δομών.

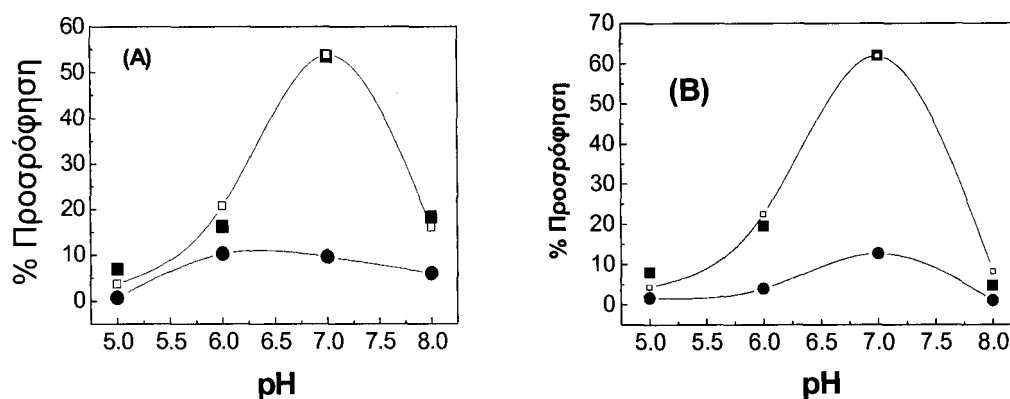
Η ενέργεια σταθεροποίησης του συμπλόκου $[\text{Fenthion-HCO}_3]^-$ υπολογίστηκε $\Delta G = -13.924 \text{ kcal/mol}$. Και σε αυτή την περίπτωση ο σχηματισμός του συμπλόκου μπορεί να αποδοθεί σε ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου μεταξύ του οξυγόνου των ανθρακικών ιόντων και των αιθυλίων στο μόριο του φυτοφαρμάκου.



Σχήμα 9.22 Δομές και κατανομές φορτίων του φυτοφαρμάκου *Fenthion* (A) και του συμπλόκου [*Fenthion-HCO₃*]⁻

Methidathion

Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα τόσο πειραματικά όσο και σε θεωρητικό επίπεδο για το φυτοφάρμακο *Methidathion*. Τα αποτελέσματα της προσρόφησης σε επιφάνειες α - Al_2O_3 και μοντμοριλλονίτη φαίνονται στο ακόλουθο σχήμα.

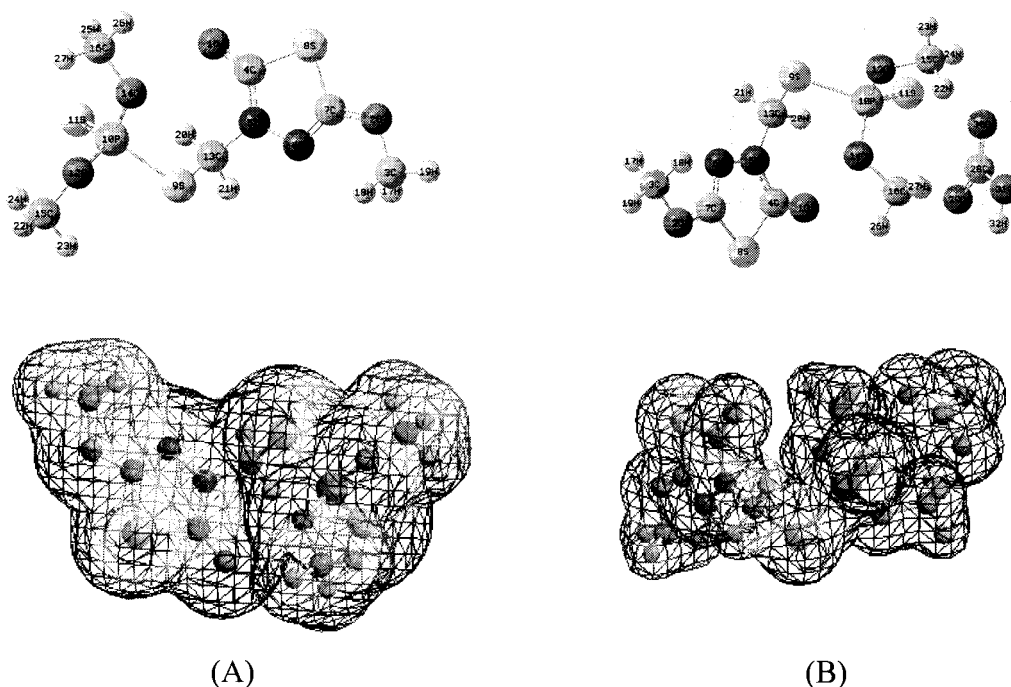


Σχήμα 9.23 Προσρόφηση φυτοφαρμάκου *Methidathion* σε επιφάνειες α - Al_2O_3 (A), και μοντμοριλλονίτη (B). Σε συνθήκες απουσίας CO_2 (●) και παρουσίας CO_2 (■).

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις η επίδραση του CO_2 στην προσρόφηση είναι σημαντική. Ειδικότερα στα pH όπου τα ανθρακικά βρίσκονται στη μορφή HCO_3^- το ποσοστό την προσρόφησης είναι πενταπλάσιο σε συνθήκες παρουσίας CO_2 σε σχέση με το αντίστοιχο σε συνθήκες απουσίας CO_2 . Με βάση τα δεδομένα αυτά η

μελέτη του σχηματισμού του συμπλόκου Methidathion- HCO_3^- με λεπτομερείς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς κρίθηκε απαραίτητη

. Από τους υπολογισμούς αυτούς προέκυψαν οι δομές του φυτοφαρμάκου Methidathion και του συμπλόκου Methidathion- HCO_3^- , καθώς και οι κατανομές φορτίου που φαίνονται στο σχήμα 9.24. Τα επιμέρους φορτία ανά άτομο τόσο στο μόριο του φυτοφαρμάκου αλλά και των συμπλόκων παρατίθενται στο Παράρτημα Ι.



Σχήμα 9.24 Δομές και κατανομές φορτίου του φυτοφαρμάκου Methidathion (A) και του συμπλόκου Methidathion- HCO_3^- .

Από τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς προέκυψε ότι η ενέργεια σχηματισμού του συμπλόκου Methidathion- HCO_3^- είναι $\Delta G = -13.4331$ kcal/mol. Από αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το σύμπλοκο είναι ενεργειακά σταθερό, αλλά ο δεσμός μεταξύ του φυτοφαρμάκου και του ανθρακικού ανιόντος είναι ασθενής, όπως και στα προηγούμενα μόρια που μελετήσαμε οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για δεσμούς υδρογόνου.

9.6 Γενικευμένος Μηχανισμός Αλληλεπίδρασης Μη-φορτισμένων Θειούχων Φυτοφαρμάκων - HCO_3^- .

Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, φαίνεται ότι, ότι ο

φυσικοχημικός μηχανισμός αλληλεπίδρασης των φυτοφαρμάκων που μελετήθηκαν με φορτισμένες επιφάνειες είναι κοινός.

- Τα φυτοφάρμακα που μελετήθηκαν είναι αφόρτιστα μόρια αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η προσρόφηση τους στις επιφάνειες να είναι ιδιαίτερα χαμηλή.
- Στην περίπτωση παρουσίας ανθρακικών ιόντων και μικρών καρβοξυλικών μορίων ο μηχανισμός περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός αρνητικά φορτισμένου συμπλόκου μεταξύ του φυτοφαρμάκου και των όξινων ανθρακικών ανιόντων [φυτοφάρμακο- HCO_3^-]. Ο σχηματισμός του συμπλόκου ευνοείται σε pH κοντά στο 7 όπου η συγκέντρωση των HCO_3^- γίνεται μέγιστη. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τη δημιουργία των θετικά φορτισμένων θέσεων στην επιφάνεια επηρεάζει το ποσοστό της προσρόφησης.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ο σημαντικός **ρόλος του ατόμου θείου** που περιέχουν τα μόρια των φυτοφαρμάκων. Οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί απέδειξαν ότι η σταθεροποίηση του συμπλόκου μπορεί να περιλαμβάνει :

1) **Δεσμούς Υδρογόνου:** Όπως αναφέρθηκε ο σχηματισμός ενός ή περισσότερων δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μεθυλομάδων ή αιθυλομάδων που περιλαμβάνουν τα φυτοφάρμακα στο μόριο τους με τα οξυγόνα του ανθρακικού μορίου.

Σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν ο σχηματισμός των δεσμών υδρογόνου προκύπτει από τον εντοπισμό θετικού φορτίου στα μεθύλια ή αιθύλια του μορίου. Η εντοπισμός θετικού φορτίου στα μεθύλια είναι αποτέλεσμα της συγκέντρωσης αρνητικού φορτίου στα άτομα θείου του μορίου. Αυτός ο συνδυασμός μεθυλομάδων και ατόμων θείου σε μοριακό επίπεδο είναι υπεύθυνος για την πόλωση του μορίου. Η πόλωση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την έλξη των HCO_3^- από το διάλυμα και το σχηματισμό του σταθερού συμπλόκου [Φυτοφάρμακο- HCO_3^-]

2) **Ομοιοπολικοί Δεσμοί:** εκτός από τους δεσμούς υδρογόνου οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί απέδειξαν την πιθανότητα ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ φυτοφαρμάκων και HCO_3^- . Οι αλληλεπιδράσεις αυτές συνεισφέρουν πολύ λίγο στη σταθεροποίηση των συμπλόκων. Στα διθειοκαρβαμιδικά μόρια είναι 5% ενώ στα οργανοφωσφορικά 0.

- Από τα πειραματικά δεδομένα αλλά και τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς φαίνεται ότι το σύμπλοκο [φυτοφάρμακο- HCO_3^-] **σταθεροποιείται** σε διάλυμα.
- Το σύμπλοκο αυτό φέρει **αρνητικό φορτίο (-1)**

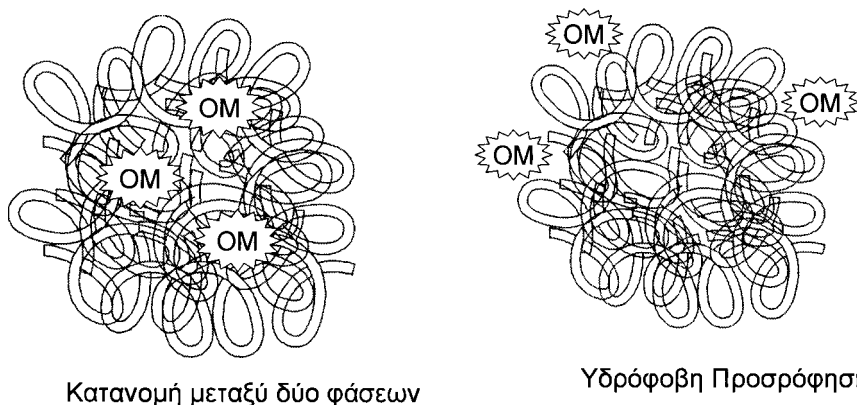
- Ο σχηματισμός του συμπλόκου ευνοείται σε **pH ~ 6.50** όπου η συγκέντρωση του HCO_3^- γίνεται μέγιστη.
- Η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων σε pH 4-8.5, **εξαρτάται άμεσα από την παρουσία CO_2 , ή άλλων μικρών καρβοξυλικών μορίων.** διότι οι αλληλεπιδράσεις φυτοφαρμάκου-επιφάνειας είναι ηλεκτροστατικής φύσεως. Ενώ σε συνθήκες απουσίας CO_2 οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται είναι πιθανότατα υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις.
- Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για αλλά καρβοξυλικά μόρια όπως το φορμικό και το οξαλικό.

Η παρουσία φορτισμένων καρβοξυλικών μορίων στο έδαφος είναι αναμενόμενη σε εδάφη, πλούσια σε οργανική ύλη. Ως γνωστό οι καρβοξυλικές ομάδες αποτελούν ένα από τα δύο ενεργά συστατικά του χουμικού οξέος. Έτσι τα ευρήματα του Κεφαλαίου 9 εξετάστηκαν παρουσία οργανική ύλης. Τα αποτελέσματα της μελέτης αλληλεπίδρασης των φυτοφαρμάκων με χουμικά οξέα παρουσιάζονται στο επόμενο Κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10**Μελέτη Αλληλεπίδρασης Φυτοφαρμάκων με Χουμικά Οξέα, Ο Ρόλος των Ανθρακικών Ιόντων.****10.1 Εισαγωγή**

Η αλληλεπίδραση των μη φορτισμένων φυτοφαρμάκων με το έδαφος εξαρτάται ισχυρά από την περιεκτικότητα του εδάφους σε χουμικά οξέα¹⁶⁹⁻¹⁷¹. Σύμφωνα με τα υπάρχοντα μοντέλα. Η αλληλεπίδραση οργανικών μορίων-χουμικών οξέων μπορεί να αποδοθεί σε δύο μηχανισμούς

- 1) **Την κατανομή μεταξύ δύο φάσεων** (phase partitioning) ο μηχανισμός αυτός είναι ανάλογος της κατανομής των οργανικών ουσιών μεταξύ δύο οργανικών διαλυτών στην οποία η οργανική ύλη του εδάφους δρα ως διαχωριστής φάσεων.
- 2) **Την υδρόφοβη προσρόφηση** ο μηχανισμός αυτός οφείλεται στην υδρόφοβη φύση του χουμικού οξέος στο οποίο η οργανική ουσία προσροφάται. Η διαφορά των δύο μηχανισμών εντοπίζεται στον τρόπο κατανομής του προσροφημένου μορίου.



Σχήμα 10.1 Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών αλληλεπίδρασης χουμικών οξέος οργανικού μορίου (OM).

Στην περίπτωση της κατανομής μεταξύ δύο φάσεων το οργανικό μόριο (OM) κατανέμεται στο εσωτερικό της δομής του χουμικού οξέος. Αυτό περιγράφεται στο σχήμα 10.1 Στην περίπτωση της υδρόφοβης προσρόφησης το οργανικό μόριο κατανέμεται στην επιφάνεια του χουμικού οξέος. Κατά την αλληλεπίδραση οργανικών ουσιών με το έδαφος αυτοί οι μηχανισμοί μπορούν να λειτουργούν ταυτόχρονα. Στο έδαφος τα χουμικά οξέα εκτός από την διαλυτή τους μορφή μπορεί να παρατηρηθούν και ως δεσμευμένα σε επιφάνειες (mineral bound humic acid). Και στις δύο περιπτώσεις τα χουμικά οξέα επηρεάζουν σημαντικά την κατανομή των

οργανικών ουσιών στο περιβάλλον. Σημαντικές για τον τρόπο αλληλεπίδρασης χουμικών οξέων φυτοφαρμάκων είναι οι ιδιότητες των χουμικών οξέων όπως η χημική τους σύσταση, οι ενεργές ομάδες που περιέχουν και η περιεκτικότητα τους σε ανόργανα συστατικά.

Τα δεδομένα που εμφανίζονται έως τώρα στη βιβλιογραφία αποδίδουν την αλληλεπίδραση [χουμικών οξέων] – [μη φορτισμένων φυτοφαρμάκων] σε κατανομή μεταξύ δύο φάσεων¹²⁷. Φυτικοχημικά κατά τον μηχανισμό αυτό δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ φυτοφαρμάκου και συγκεκριμένης θέσης δέσμευσης στο χουμικό οξύ (σχ. 10.1). Παρόλα αυτά έχουν αναφερθεί περιπτώσεις αλληλεπίδρασης μη φορτισμένων φυτοφαρμάκων-χουμικών οξέων με μηχανισμούς που περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις με συγκεκριμένες θέσεις. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις χαρακτηρίζονται πειραματικά από **μη γραμμικές ισόθερμες προσρόφησης**, σε αντίθεση με τις αλληλεπιδράσεις κατανομής μεταξύ φάσεων που οι ισόθερμες προσρόφησης που παρατηρούνται είναι γραμμικές. Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις αναφέρθηκαν από τους Spurllock και Biggar¹⁷² στην περίπτωση αλληλεπίδρασης φυτοφαρμάκων που ανήκουν στην κατηγορία των φαινυλουριών στην οργανική ύλη του εδάφους. Οι Xia και Ball¹⁷³ μελέτησαν θεωρητικά το φαινόμενο των μη γραμμικών ισόθερμων προσρόφησης βασιζόμενοι στα πειραματικά δεδομένα των Chiu και Kile¹⁷⁴. Ο Pignatello¹⁷⁵ απέδωσε τις μη γραμμικές ισόθερμες προσρόφησης στη δομή του χουμικού οξέος, η οποία είναι έως σήμερα άγνωστη, γεγονός που κάνει τη μελέτη των φαινομένων ιδιαίτερα πολύπλοκη. Η νανοπορώδης δομή με την οποία περιέγραψε το χουμικό οξύ εξηγούσε την αλληλεπίδραση χουμικού οξέος-φυτοφαρμάκου με συγκεκριμένες θέσεις τις δομής. Από όλα τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης μη φορτισμένων φυτοφαρμάκων- χουμικών οξέων είναι πολύπλοκοι, και στις περισσότερες **δεν αρκούν οι μηχανισμοί της κατανομής μεταξύ δύο φάσεων και της υδρόφοβης προσρόφησης να εξηγήσουν τα πειραματικά δεδομένα**.

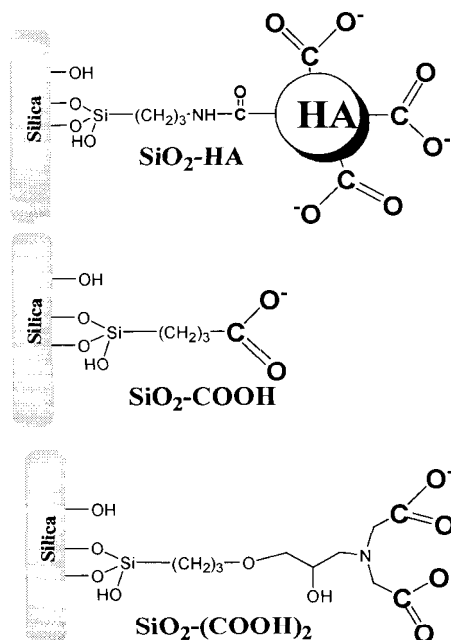
Στο προηγούμενο κεφάλαιο αναφέρθηκε αναλυτικά ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης συγκεκριμένων μη φορτισμένων θειούχων φυτοφαρμάκων με φορτισμένες επιφάνειες. Πειραματικά, παρατηρήθηκε ότι η παρουσία των HCO_3^- αυξάνει δραματικά την προσρόφηση των φυτοφαρμάκων στην επιφάνεια. Η μελέτη του μηχανισμού σε μοριακό επίπεδο έδειξε ότι ο σχηματισμός του αρνητικά φορτισμένου συμπλόκου [Φυτοφαρμάκου- HCO_3^-] σε διάλυμα, επηρεάζει τη συμπεριφορά του αρχικά ουδέτερου μορίου. Τα αποτελέσματα αυτά μπορεί να οδηγήσουν σε ένα

γενικευμένο μοντέλο αλληλεπίδρασης των μη φορτισμένων θειούχων φυτοφαρμάκων με επιφάνειες. Ωστόσο η μελέτη της αλληλεπίδρασης των συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων με άλλα σημαντικά συστατικά του εδάφους θα έδινε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την κατανομή των ουσιών αυτών στο περιβάλλον.

Με βάση αυτό στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η αλληλεπίδραση των φυτοφαρμάκων με χουμικά οξέα αλλά και υλικά που μπορούν να θεωρηθούν υλικά μοντέλα των χουμικών οξέων. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην μελέτη του ρόλου των ανθρακικών και άλλων μικρών καρβοξυλικών μορίων στην αλληλεπίδραση.

Για το λόγω αυτό η μελέτη της προσρόφησης πραγματοποιήθηκε σε

- 1) **Διαλυτά χουμικά οξέα.**
- 2) **Ακίνητοποιημένα χουμικά οξέα:** Η ακινητοποίηση του χουμικού οξέος σε επιφάνεια SiO_2 κρίθηκε απαραίτητη για δύο λόγους. α) Η ακινητοποίηση βοηθούσε στο χειρισμό των δειγμάτων, καθώς τα διαλυτά χουμικά οξέα είναι αδύνατο να διαχωριστούν από την υδατική φάση. β) Το υλικό που παρασκευάστηκε προσομοιάζει. Χουμικά οξέα ακινητοποιημένα σε επιφάνειες οξειδίων των μετάλλων αποτελούν σημαντικό συστατικό των πραγματικών εδαφών.
- 2) Άλλα δύο υβριδικά υλικά στα οποία **μονο- και δι- καρβόξυ μόρια ακινητοποιήθηκαν σε επιφάνεια SiO_2 .**



Σχήμα 10.2 Σχηματική αναπαράσταση των υλικών $\text{SiO}_2\text{-HA}$, $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ και $\text{SiO}_2\text{-(COOH)}_2$ που χρησιμοποιήθηκαν ως ροφητές

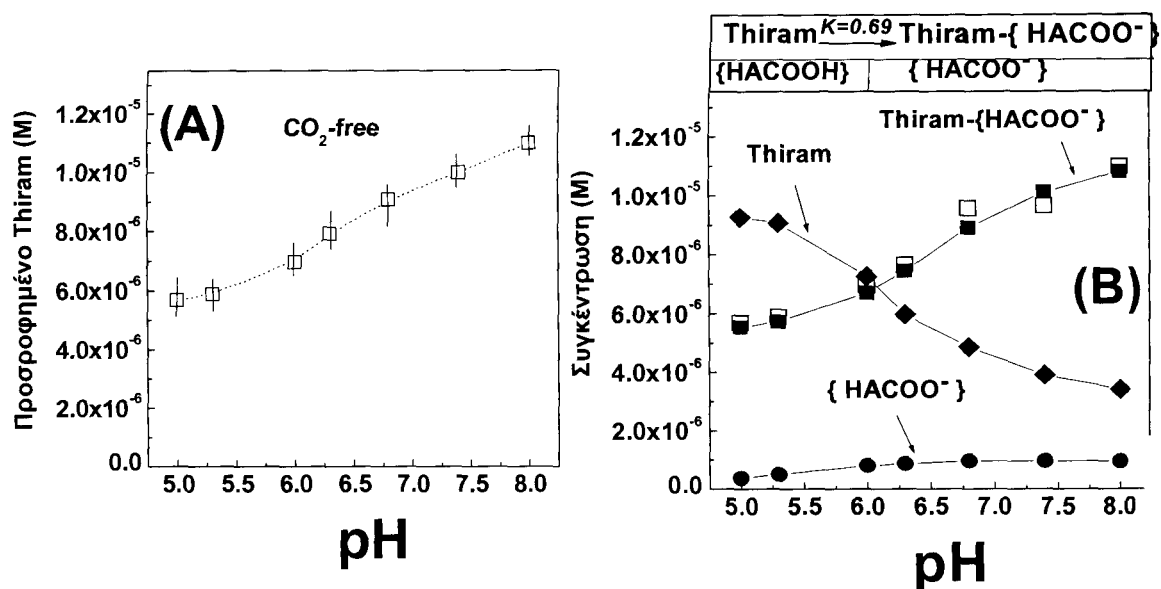
Τα υλικά αυτά θεωρηθήκαν μοντέλα του χουμικού οξέος. Με στόχο να μελετηθεί ο ρόλος των καρβοξυλικών ομάδων που περιέχονται στη δομή του χουμικού οξέος. Σχηματικά η δομή των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ως ροφητές στην παρούσα εργασία φαίνονται στο σχήμα 10.2.

10.2 Αποτελέσματα

10.2.1 Προσρόφηση Thiram σε Διαλυτά Χουμικά Οξέα

Thiram

Η προσρόφηση του φυτοφαρμάκου Thiram, απουσία CO_2 , σε διαλυτό χουμικό οξύ, σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος φαίνεται στο σχήμα 10.2



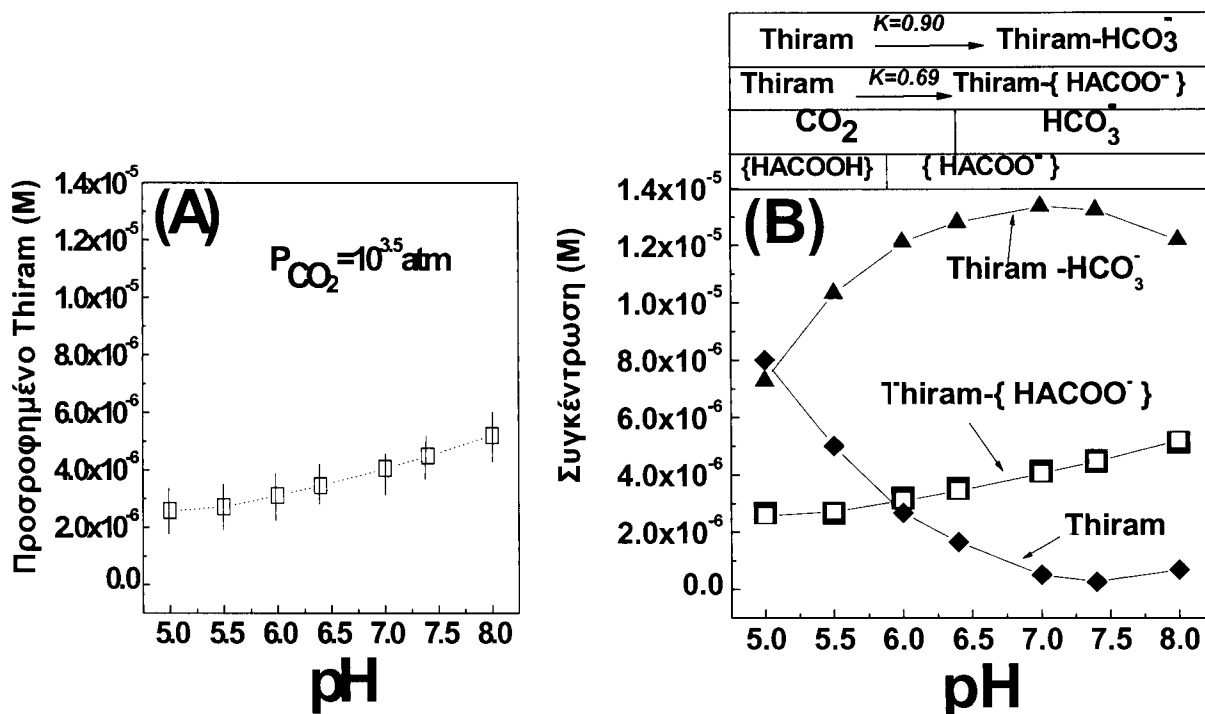
Σχήμα 10.3 (Α) Προσρόφηση φυτοφαρμάκου Thiram απουσία CO_2 συναρτήσει του pH του διαλύματος αρχική συγκέντρωση φυτοφαρμάκου $15.2 \times 10^{-6} \text{ M}$. (Β) Θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων προσροφημένο Thiram (■) πειραματικά δεδομένα, (□) θεωρητική ανάλυση (◆) συγκέντρωση του Thiram στο διάλυμα όπως προέκυψε από τους θεωρητικούς υπολογισμούς. (●) συγκέντρωση των αποπρωτονιωμένων καρβοξυλομάδων που περιέχονται στο χουμικό οξύ. Στο πάνω μέρος του σχήματος παρουσιάζονται οι σημαντικότερες αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την αλληλεπίδραση.

Από το σχήμα 10.3Α φαίνεται ότι η προσρόφηση του Thiram αυξάνει με αύξηση του pH. Για παράδειγμα από $6 \times 10^{-8} \text{ M}$ σε pH 5.0 η προσρόφηση αυξάνει σε $1.2 \times 10^{-6} \text{ M}$ σε pH 8.0. Λαμβάνοντας υπόψη την χημική συγγένεια του μορίου του Thiram με καρβοξυλικά μόρια, όπως περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 9 η προσρόφηση

μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση του Thiram με τα καρβοξύλια του χουμικού οξέος.

Στο σχήμα 10.3B φαίνεται η θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων. Για την θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι αντιδράσεις του πίνακα 10.1. Για την θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων στο μοντέλο που δημιουργήθηκε περιλαμβάνονται οι αντιδράσεις των ανθρακικών ιόντων στο διάλυμα, την πρωτονίωση του χουμικού οξέος, τις αντιδράσεις πρωτονίωσης των επιφανειακών αντιδράσεων της SiO_2 , τις αντιδράσεις προσρόφησης του φυτοφαρμάκου στην επιφάνεια. Ειδικότερα για την αποπρωτονίωση των καρβοξυλομάδων του χουμικού οξέος χρησιμοποιήθηκαν περισσότερες από μια αντιδράσεις με pK 5.0-6.1, έτσι ώστε να περιγραφεί η κατανομή των pK του χουμικού οξέος η οποία αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2 της παρούσας διατριβής. Από το σχήμα 10.3B φαίνεται ότι η κυρίαρχη χημική μορφή είναι το προσροφημένο Thiram στις καρβοξυλομάδες του χουμικού οξέος.

Στο σχήμα 10.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης του Thiram σε διαλυτό χουμικό οξύ παρουσία CO_2 .

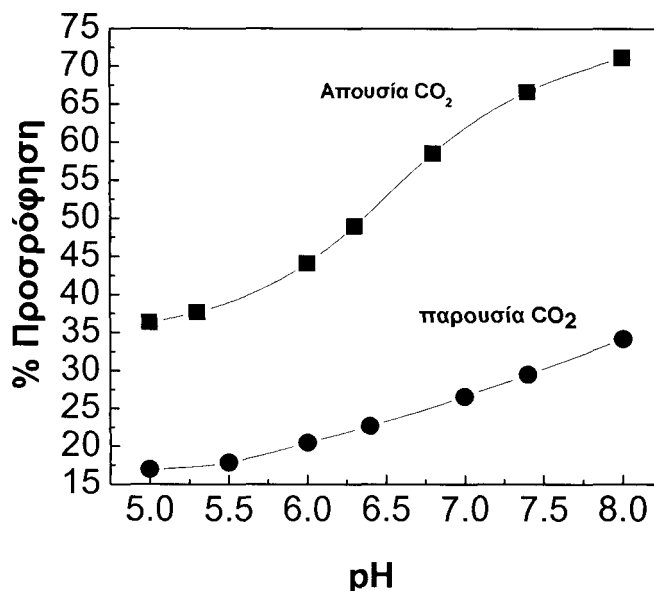


Σχήμα 10.4 (A) Προσρόφηση φυτοφαρμάκου Thiram παρουσία CO_2 συναρτήσει του pH του διαλύματος αρχική συγκέντρωση φυτοφαρμάκου $15.2 \times 10^{-6} M$.

(B) Θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων προσροφημένο Thiram (■) πειραματικά δεδομένα, (□) θεωρητική ανάλυση (◆) συγκέντρωση του Thiram στο διάλυμα όπως προέκυψε από τους θεωρητικούς υπολογισμούς. (▲) συγκέντρωση του συμπλόκου Thiram- HCO_3^- . Στο πάνω μέρος του σχήματος παρουσιάζονται οι σημαντικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την αλληλεπίδραση.

Από το σχήμα 10.4A φαίνεται ότι η προσρόφηση του Thiram παρουσία CO_2 αυξάνει με την αύξηση του pH. Η προσρόφηση από $2.2 \times 10^{-6} M$ σε pH 5.0 αυξάνει σε $4 \times 10^{-6} M$ σε pH 8.0. Για τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων εκτός από τις αντιδράσεις προσρόφησης λάβαμε υπόψη και το σχηματισμό του συμπλόκου [Thiram- HCO_3^-] όπως περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 8 της παρούσας διατριβής. Από το διάγραμμα κατανομής χημικών μορφών (σχήμα 10.4B) φαίνεται ότι το σύμπλοκο (Thiram- HCO_3^-) παραμένει στο διάλυμα, δηλαδή δεν προσροφάτε στο χουμικό οξύ.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της προσρόφησης παρουσία και απουσία CO_2 προκύπτει ότι η παρουσία CO_2 μειώνει την προσρόφηση του Thiram στο χουμικό οξύ. Στο σχήμα 10.5 συγκρίνονται τα ποσοστά της προσρόφησης απουσία και παρουσίας CO_2 συναρτήσει του pH του διαλύματος. Σε pH 5.0 η προσρόφηση παρουσία CO_2 είναι 15% ενώ αυξάνει σε 35% απουσία CO_2 . Ανάλογα σε pH 8.0 η προσρόφηση παρουσία CO_2 εκτιμήθηκε σε 35% και απουσία CO_2 σε 70%.



Σχήμα 10.5 Προσρόφηση φυτοφαρμάκου Thiram παρουσία και απουσίας CO₂ σε συνάρτηση του pH του διαλύματος.

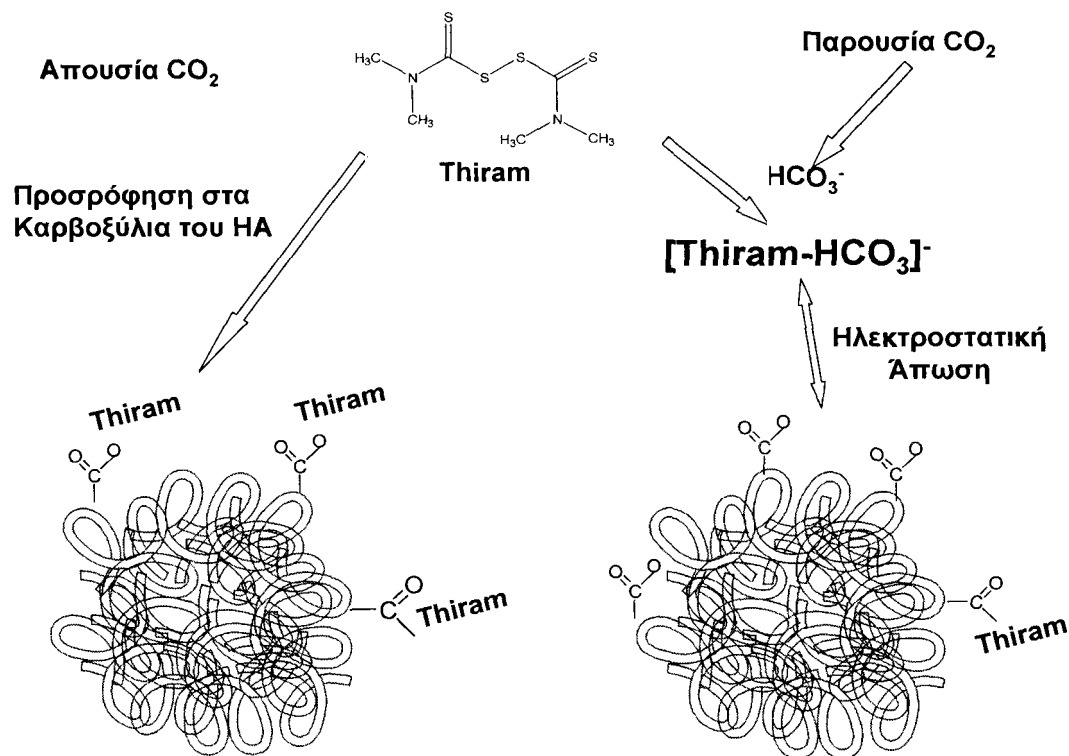
Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά αποτελέσματα, την ανάλυση σχηματισμού του **αρνητικά φορτισμένου συμπλόκου [Thiram-HCO₃]⁻**, που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, και την χημική συγγένεια των συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων με καρβοξυλικά μόρια ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης Thiram-Χουμικού οξέος εξαρτάται ισχυρά από τους εξής παράγοντες.

- 1) Το **αρνητικό φορτίο** των χουμικών οξέων, που προκύπτει από την αποπρωτονίωση των ενεργών ομάδων του χουμικού οξέος.
- 2) Την παρουσία **καρβοξυλομάδων** στη δομή του χουμικού οξέος.

Ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης μπορεί να διακριθεί σε:

- **Αλληλεπίδραση απουσία CO₂:** Στην περίπτωση αυτή το ουδέτερο και μόριο του Thiram αλληλεπιδρά ισχυρά με τα καρβοξύλια του χουμικού οξέος. Η αλληλεπίδραση οφείλεται στη **χημική συγγένεια του Thiram με τα καρβοξύλια** της δομής του χουμικού οξέος.
- **Αλληλεπίδραση παρουσία CO₂:** Η παρουσία CO₂ έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία του συμπλόκου [Thiram-HCO₃]⁻. Το αρνητικό φορτίο του συμπλόκου σε συνδυασμό με το αρνητικό φορτίο που προκύπτει από την αποπρωτονίωση των ενεργών ομάδων του χουμικού οξέος έχει σαν αποτέλεσμα την **ηλεκτροστατική**

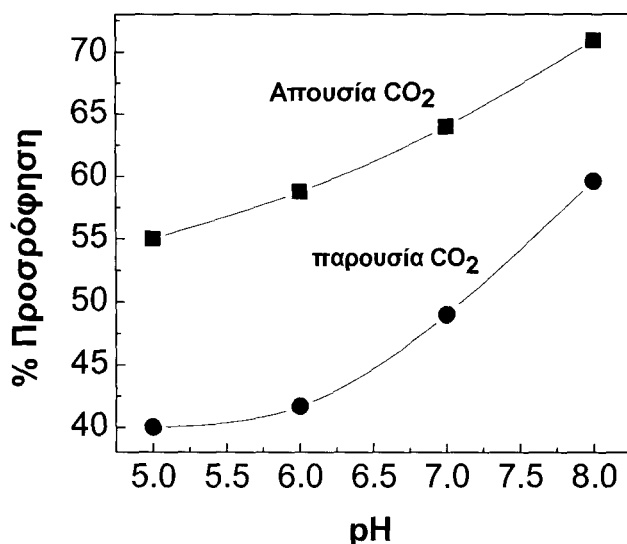
άπωση του συμπλόκου από τη δομή του χουμικού οξέος. Σχηματική αναπαράσταση των παραπάνω μηχανισμών φαίνεται στο σχήμα 10.6



Σχήμα 10.6 Σχηματική αναπαράσταση των μηχανισμών αλληλεπίδρασης Thiram-χουμικών οξέων.

10.2.1 Προσρόφηση Thiram σε Ακίνητοποιημένα Χουμικά οξέα και SiO₂-COOH.

Ανάλογα ήταν τα αποτελέσματα για τη μελέτη της προσρόφησης του φυτοφαρμάκου Thiram ακίνητοποιημένα χουμικά οξέα. Η προσρόφηση και στα ακίνητοποιημένα αυτά φαίνεται ότι εξαρτάτε ισχυρά από την παρουσία CO₂.



Σχήμα 10.7 Προσρόφηση Thiram στο υλικό SiO₂-HA απουσία και παρουσίας CO₂.

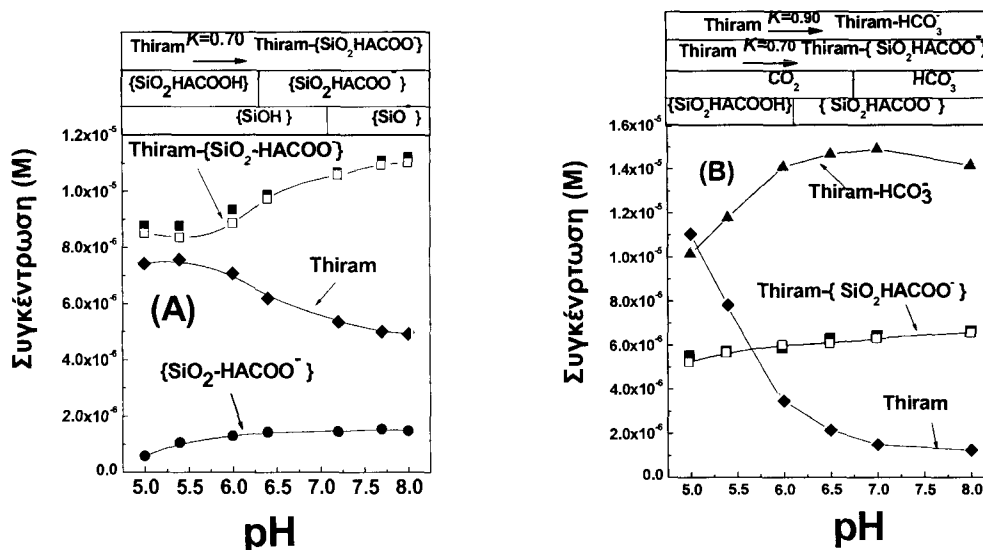
Αναλυτικότερα, παρουσία CO₂, η προσρόφηση του Thiram αυξάνεται με αύξηση του pH του διαλύματος. Σε pH 4.0 υπολογίστηκε σε 40% ενώ αυξήθηκε σε 55% σε pH 8.0. Η απουσία του CO₂ έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης σε pH 4.0 σε 55% και σε pH 8.0 σε 70%.

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα για το διαλυτό χουμικό οξύ μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι μηχανισμοί αλληλεπίδρασης είναι όμοιοι και στα ακινητοποιημένα χουμικά οξέα. Η επίδραση του σωματιδίου της SiO₂ στην προσρόφηση είναι σχεδόν μηδενική για δύο λόγους: (α) Η επιφάνεια του σωματιδίου της SiO₂ είναι καλυμμένη με χουμικό οξύ, εξαιτίας της μακρομοριακής δομής του χουμικού οξέος. (β) Σε pH 5-7 το φορτίο του σωματιδίου της SiO₂ είναι μικρό σε σχέση με το φορτίο του χουμικού οξέος.

Θεωρητική Ανάλυση των Αποτελεσμάτων.

Οι αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων, και οι σταθερές που υπολογίστηκαν φαίνονται στον πίνακα 10.1

Τα αποτελέσματα της θεωρητικής ανάλυσης φαίνονται στο σχήμα 10.8. Απουσία CO₂ από το διάγραμμα κατανομής χημικών μορφών φαίνεται ότι το Thiram δεσμεύεται κατά κύριο λόγο στα καρβοξύλια του χουμικού οξέος. Ενώ παρουσία CO₂, το Thiram παραμένει στο διάλυμα, με τη μορφή του ανιονικού συμπλόκου Thiram-HCO₃⁻.



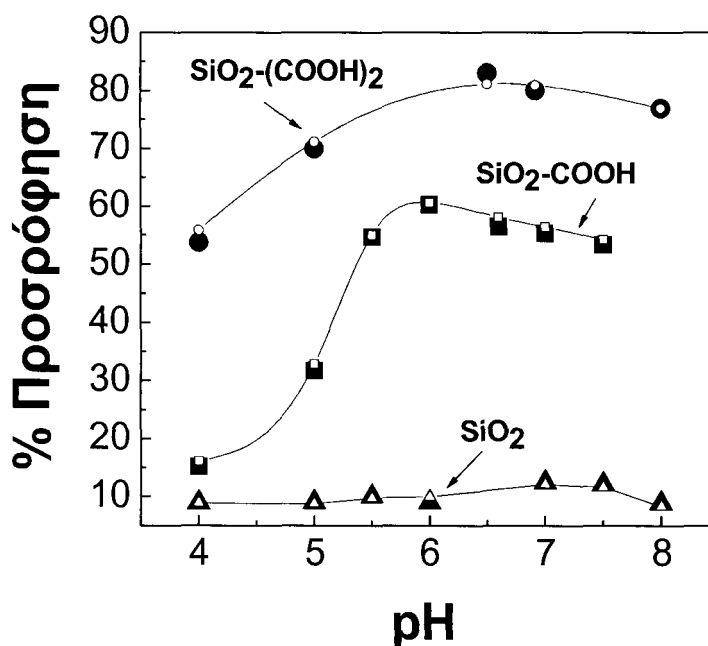
Σχήμα 10.8 Θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων προσρόφησης του φυτοφαρμάκου Thiram (A) Απουσία CO₂ και (B) Παρουσία CO₂.

Πίνακας 10.1 Αντιδράσεις και σταθερές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων. Αλληλεπίδρασης Thiram/SiO₂-HA/HCO₃⁻

Αντίδραση	logK
Αντιδράσεις στο διάλυμα	
$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^{-1}$	-14.0
$[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]$	10.35
$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2$	16.35
$[\text{Thiram-HCO}_3^-] = [\text{Thiram}][\text{HCO}_3^-]$	-0.046 ± 0.002
Πρωτονίωση Χουμικού Οξέος	
$[\{\text{HACOOH}\}] = [\{\text{HACOO}^-\}][\text{H}^+]$	4.1- 6.1 ^a
Αντιδράσεις Πρωτονίωσης Επιφανειών	
$[\{\text{SiO}_2\text{COOH}\}] = [\{\text{SiO}_2\text{COO}^-\}][\text{H}^+]$	3.8-5.6 ^b
$[\{\text{SiO}_2(\text{COOH})_2\}] = [\{\text{SiO}_2(\text{COO}^-)_2\}][\text{H}^+]$	3.4-6.1 ^c
$[\text{SiO}^-] = [\text{SiOH}][\text{H}^+]^{-1}$	7.10 ± 0.2
$[\text{SiOH}^{2+}] = [\text{SiOH}][\text{H}^+]$	-2.9 ± 0.2
Αντιδράσεις Προσρόφησης	
Προσρόφηση στις καρβοξυλομάδες του HA	
$[\{\text{HACOO}^-\}\text{-Thiram}] = [\{\text{HACOO}^-\}][\text{Thiram}]$	-0.162 ± 0.002
$[\text{SiO}_2\{\text{HACOO}^-\}\text{-Thiram}] = [\text{SiO}_2\{\text{HACOO}^-\}][\text{Thiram}]$	-0.155 ± 0.002
Προσρόφηση στα υλικά SiO ₂ -COOH και SiO ₂ -(COOH) ₂	
$[\text{Thiram-}\{\text{SiO}_2\text{COO}^-\}] = [\text{Thiram}][\{\text{SiO}_2\text{COO}^-\}]$	-0.347 ± 0.002
$[\text{Thiram-}\{\text{SiO}_2(\text{COOH})_2\}] = [\text{Thiram-}\{\text{SiO}_2(\text{COO}^-)_2\}]$	-0.345 ± 0.002

9.2.2 Αλληλεπίδραση Thiram/ SiO₂-COOH, SiO₂-(COOH)₂

Η προσρόφηση του Thiram στα υλικά $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ και $\text{SiO}_2\text{-(COOH)}_2$ φαίνονται στο σχήμα 10.9. Η προσρόφηση στην μη τροποποιημένη SiO_2 παρατίθεται για σύγκριση.



Σχήμα 10.9 Προσρόφηση του φυτοφαρμάκου Thiram στα υλικά $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ και $\text{SiO}_2\text{-(COOH)}_2$ και SiO_2 . Με ανοικτά σύμβολα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θεωρητικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων.

Από το σχήμα φαίνεται ότι η προσρόφηση στην μη τροποποιημένη SiO_2 , απουσία CO_2 είναι μικρή και σχεδόν ανεξάρτητη του pH. Η τροποποίηση της επιφάνειας της SiO_2 με -COOH , έχει σαν αποτέλεσμα την δραματική αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του υλικού. Συγκεκριμένα η προσρόφηση στην SiO_2 έχει μέγιστη τιμή σε pH 7.0 περίπου 10%. Το ποσοστό της προσρόφησης γίνεται 50% στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ και 85% στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-(COOH)}_2$. Με δεδομένη την χημική συγγένεια του Thiram για τα καρβοξυλικά μόρια, η περαιτέρω αύξηση της προσρόφησης μπορεί να αποδοθεί στην δέσμευση του στα καρβοξύλια της επιφάνειας.

10.2.3 Ανακεφαλαίωση

Από τα πειραματικά δεδομένα, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των κβαντομηχανικών υπολογισμών (Κεφάλαιο 8), για το σχηματισμό του συμπλόκου $[\text{Thiram-HCO}_3]^-$, συμπεραίνουμε ότι:

- Η προσρόφηση του φυτοφαρμάκου Thiram σε pH 4-8.5 σε χουμικά οξέα, στη διαλυτή τους μορφή αλλά και ακινητοποιημένα σε επιφάνεια SiO_2 **εξαρτάται άμεσα από την παρουσία CO_2** . Ειδικότερα η προσρόφηση μειώνεται δραματικά παρουσία CO_2 λόγω ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ φυτοφαρμάκου-χουμικού οξέος. Καθώς

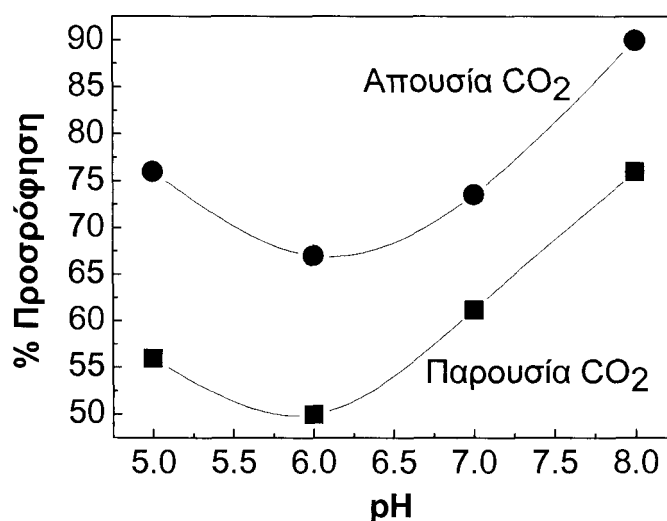
στις συνθήκες αυτές το φυτοφάρμακο σχηματίζει το αρνητικά φορτισμένο σύμπλοκο $[\text{Thiram-HCO}_3]^-$. Αντίθετα απουσία CO_2 η προσρόφηση είναι ισχυρή καθώς πραγματοποιείται δέσμευση του φυτοφαρμάκου στις καρβοξυλομάδες του χουμικού οξέος.

- Η προσρόφηση του Thiram σε επιφάνεια SiO_2 είναι ιδιαίτερα μικρή. Η τροποποίηση της επιφάνειας της SiO_2 με $-\text{COOH}$ έχει σαν αποτέλεσμα την δραματική αύξηση της προσρόφησης.

10.3 Μελέτη της Προσρόφησης Άλλων Μη-φορτισμένων Θειούχων Φυτοφαρμάκων.

Methyl-Parathion

Η προσρόφηση του Methyl-Parathion σε ακινητοποιημένο χουμικό οξύ σε σχέση με το pH του διαλύματος φαίνεται στο σχήμα 10.10

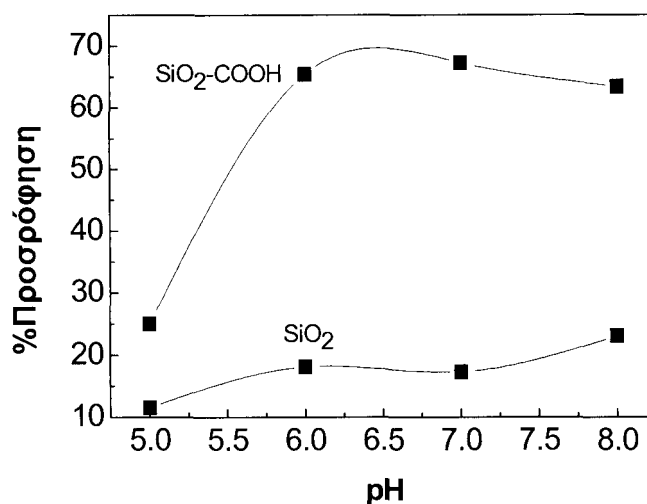


Σχήμα 10.10 Προσρόφηση του Methyl-Parathion σε ακινητοποιημένο χουμικό οξύ παρουσία CO_2 (■) απουσίας CO_2 (●).

Από το σχήμα 10.10 φαίνεται ότι η προσρόφηση αυξάνει με το pH του διαλύματος. Επίσης φαίνεται η επίδραση του CO_2 στην προσρόφηση. Συγκεκριμένα σε pH 8.0 η προσρόφηση παρουσία CO_2 είναι 70% και αυξάνει σε 90% όταν από το διάλυμα αφαιρεθεί το CO_2 . Λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 8 για το σχηματισμό του συμπλόκου $[\text{Methyl-Parathion-HCO}_3]^-$ ο μηχανισμός αλληλεπίδρασης του Methyl-Parathion με τα χουμικά οξέα μπορεί να θεωρηθεί όμοιος με αυτόν που περιγράφηκε για το φυτοφάρμακο Thiram. Σύμφωνα με το μηχανισμό αυτό, απουσία CO_2 πραγματοποιείται δέσμευση του φυτοφαρμάκου

στις καρβοξυλικές ομάδες του χουμικού οξέος. Ενώ παρουσία CO_2 , ο σχηματισμός του ανιονικού συμπλόκου $[\text{Methyl-Parathion-HCO}_3]^-$ εμποδίζει την προσρόφηση λόγω ηλεκτροστατικής άπωσης.

Με ανάλογο μηχανισμό είναι δυνατόν να ερμηνευτούν τα αποτελέσματα της προσρόφησης του Methyl-Parathion στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-COOH}$

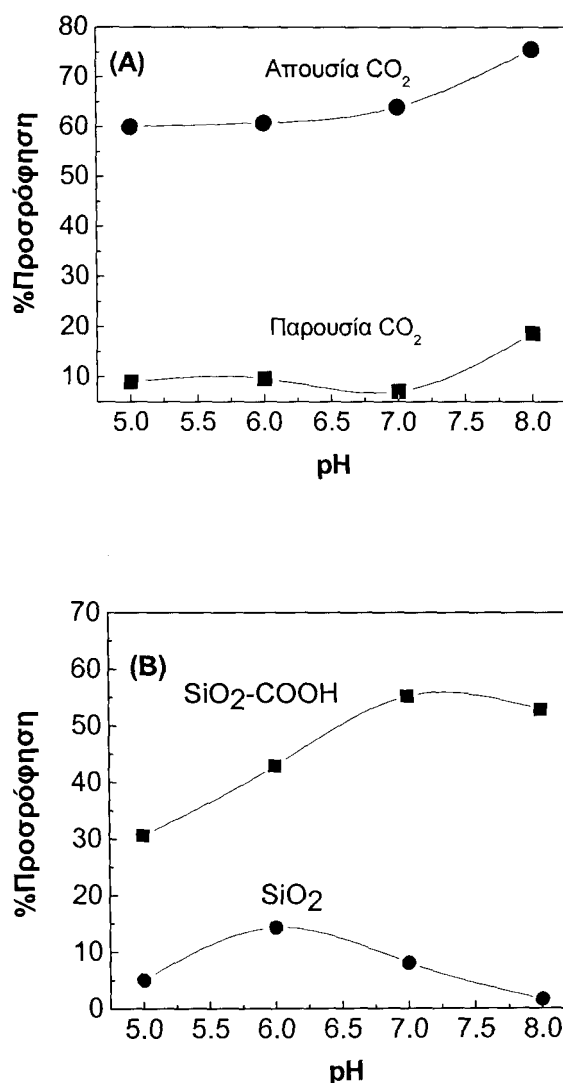


Σχήμα 10.11 Προσρόφηση του Methyl-Parathion στα υλικά $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ και SiO_2 .

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η προσρόφηση στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ είναι πολύ μεγαλύτερη, συγκρινόμενη με την προσρόφηση στην μη τροποποιημένη SiO_2 . Η αύξηση στην προσρόφηση μπορεί να αποδοθεί στην δέσμευση του Methyl-Parathion στα καρβοξύλια του υλικού SiO_2 .

Ethyl-Parathion

Ανάλογα είναι τα αποτελέσματα για το φυτοφάρμακο Ethyl-Parathion όσον αφορά την προσρόφηση του τόσο σε ακινητοποιημένο χουμικό οξύ όσο και στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-COOH}$. Τα αποτελέσματα της προσρόφησης συναρτήσει του pH του διαλύματος παρουσιάζονται στο σχήμα 10.12.



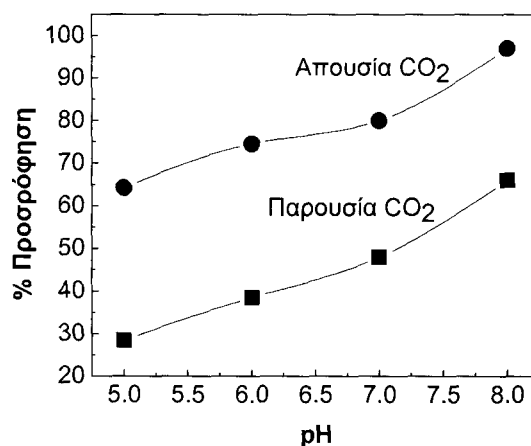
Σχήμα 10.12 Προσρόφηση του Ethyl-Parathion σε ακινητοποιημένο χουμικό οξύ (A) και SiO₂-COOH (B).

Από το σχήμα 10.12A φαίνεται ότι η προσρόφηση του Ethyl-Parathion σε χουμικά οξέα επηρεάζεται δραματικά από την παρουσία CO₂ σε pH 7.0 η προσρόφηση παρουσία CO₂ είναι 7%, ενώ αυξάνει σε 60% απουσία CO₂. Και στην περίπτωση του Ethyl-Parathion ο σχηματισμός του συμπλόκου Ethyl-Parathion-HCO₃ αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την αλληλεπίδραση του φυτοφαρμάκου με τα χουμικά οξέα.

Η χημική συγγένεια του Ethyl-Parathion με τα καρβοξύλια είναι ο λόγος για τον οποίο η προσρόφηση του Ethyl-Parathion στο υλικό αυξάνει δραματικά σε σχέση με την προσρόφηση στην μη τροποποιημένη SiO₂.

Fenthion

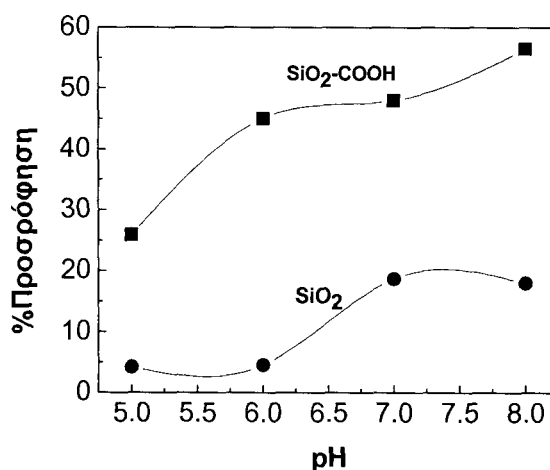
Τα αποτελέσματα της προσρόφησης του φυτοφαρμάκου Fenthion σε ακινητοποιημένο χουμικό οξύ φαίνονται στο σχήμα 10.13Α.



Σχήμα 10.13 Προσρόφηση φυτοφαρμάκου Fenthion σε ακινητοποιημένο χουμικό οξύ.

Και στην περίπτωση του Fenthion, η επίδραση του CO₂ κατά την αλληλεπίδραση τους με χουμικά οξέα είναι μεγάλη. Για παράδειγμα η προσρόφηση σε pH 8.0 παρουσία CO₂ είναι 55%. Απουσία CO₂ η προσρόφηση σχεδόν διπλασιάζεται. Όπως και για τα υπόλοιπα μόρια η αύξηση μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό του αρνητικά φορτισμένου συμπλόκου.

Η προσρόφηση του Fenthion στο υλικό SiO₂-COOH φαίνεται στο σχήμα 10.14

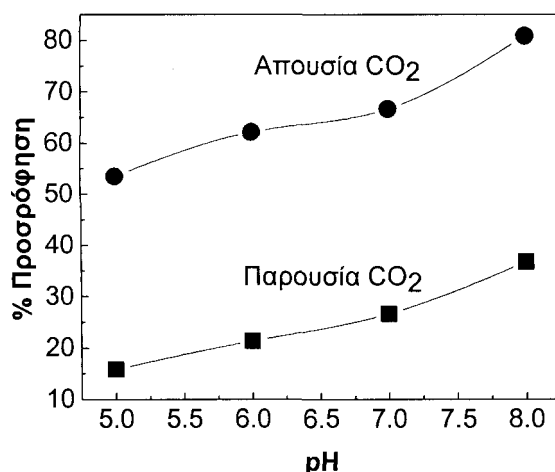


Σχήμα 10.14 Προσρόφηση του Fenthion στο υλικό SiO₂-COOH και μη τροποποιημένη SiO₂ σε σχέση με το pH του διαλύματος.

Η προσρόφηση του φυτοφαρμάκου Fenthion στο υλικό $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ είναι έξι φορές μεγαλύτερη από αυτή στην SiO_2 . Η δέσμευση στα καρβοξύλια που ακινητοποιήθηκαν στην επιφάνεια της SiO_2 είναι ο κύριος μηχανισμός δέσμευσης του φυτοφαρμάκου στο υλικό.

Methidathion

Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα και για το φυτοφάρμακο Methidathion. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 10.15 Προσρόφηση φυτοφαρμάκου Methidathion σε ακινητοποιημένο χουμικό οξύ σε σχέση με το pH του διαλύματος.

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις η επίδραση του CO_2 προσρόφηση είναι σημαντική. Το ποσοστό της προσρόφησης παρουσία CO_2 σε pH 8.0 είναι 30%, αυξάνει σε 80% όταν από το διάλυμα αφαιρεθεί το CO_2 .

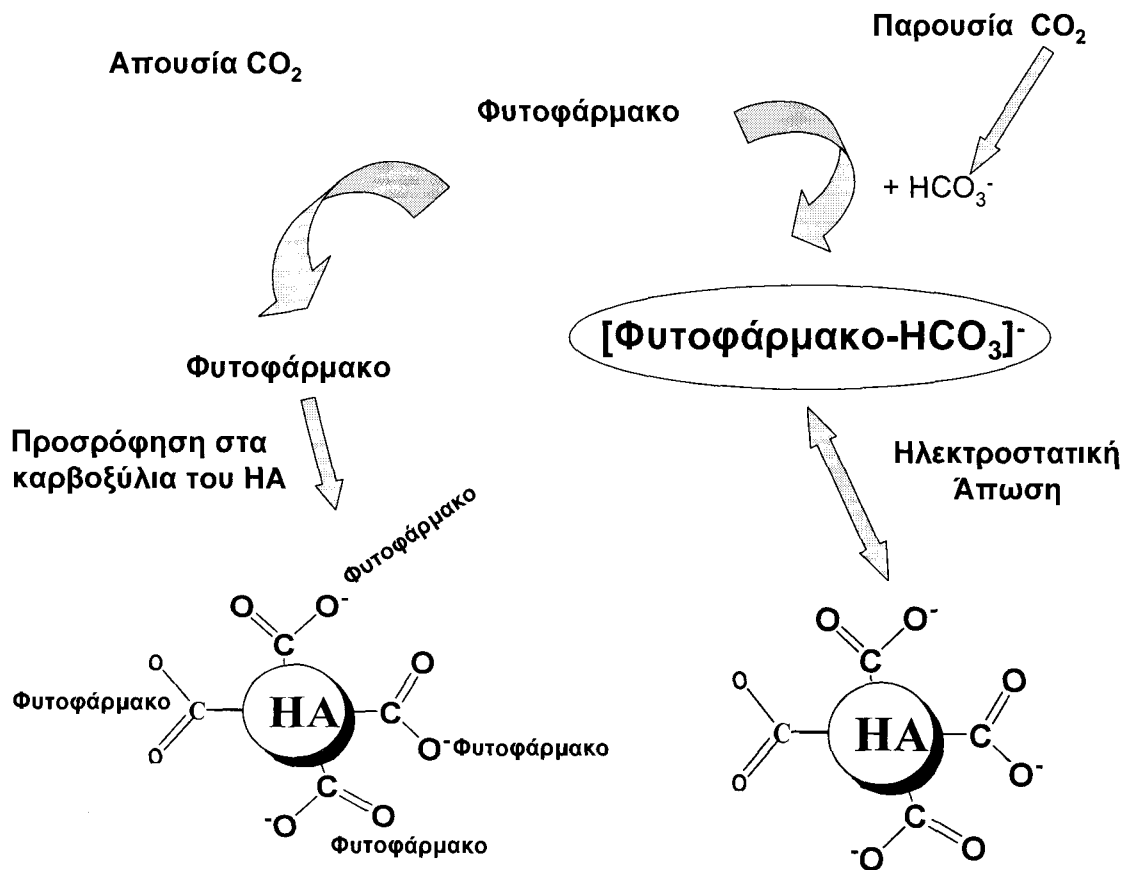
10.4 Γενικευμένος Μηχανισμός Αλληλεπίδρασης Μη-φορτισμένων Θειούχων Φυτοφαρμάκων με Χουμικά Οξέα.

Λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά και θεωρητικά δεδομένα που παρουσιαστικάν στα Κεφάλαια 9 και 10 προτείνεται ένα γενικευμένος φυσικοχημικός μηχανισμός αλληλεπίδρασης των φυτοφαρμάκων που μελετήθηκαν με τα χουμικά οξέα.

- Παρουσία CO_2 ο σχηματισμός του αρνητικού συμπλόκου $[\text{Φυτοφάρμακο-HCO}_3]^-$ αποτρέπει τη δέσμευση του φυτοφαρμάκου στο χουμικό οξύ, με δεδομένο το αρνητικό φορτίο των χουμικών οξέων.

- Στην περίπτωση απουσίας CO_2 η προσρόφηση ευνοείται λόγω της χημικής συγγένειας των συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων με τα καρβοξύλια.

Σχηματικά οι παραπάνω μηχανισμοί περιγράφονται στο σχήμα 10.16.



Σχήμα 10.16 Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης φυτοφαρμάκων – Χουμικών οξέων.

9.5 Η Τύχη των Φυτοφαρμάκων στο Περιβάλλον

Τα αποτελέσματα των Κεφαλαίων 9 και 10 φανερώνουν δύο νέα φαινόμενα τα οποία καθορίζουν τους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης τριών οικογενειών φυτοφαρμάκων με συστατικά του εδάφους. Τα αποτελέσματα αποκαλύπτουν τον ρόλο κλειδί των καρβοξυλίων είτε αυτά προέρχονται από την οργανική ύλη του εδάφους είτε από διαλυτά ανθρακικά ιόντα.

Σε πραγματικά εδάφη η σύσταση του εδάφους (σχετική αφθονία οξειδίων, αργίλλων, και οργανική ύλη) θα έχει καθοριστικό ρόλο στην τύχη των φυτοφαρμάκων:

- Σε εδάφη φτωχά σε οργανική ύλη, πλούσια σε οξείδια ή και άργιλλο αναμένεται ότι τα φυτοφάρμακα αυτά θα προσροφηθούν και επομένως θα

ακινητοποιηθούν στα συστατικά του εδάφους. Τα αποτελέσματα μας δείχνουν ότι αυτό οδηγεί σε σταθεροποίηση τους το οποίο πιθανών να αυξάνει τον χρόνο ζωής και παραμονής τους στο περιβάλλον. Από την άλλη μεριά η ακινητοποίηση τους θα ελαττώσει την διασπορά και την βιοδιαθεσιμότητα τους.

- Στο άλλο άκρο για εδάφη πλούσια σε οργανική ύλη τα φυτοφάρμακα αυτά θα παραμείνουν κυρίως σε διαλυτή μορφή. Αυτό θα αυξήσει την κινητικότητα τους και την βιοδιαθεσιμότητα τους.

Από τεχνολογικής άποψης τα νέα υλικά $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ και $\text{SiO}_2\text{-(COOH)}_2$ αποδεικνύονται καλοί ροφητές των συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων. Αυτό μπορεί να βρει εφαρμογές σε τεχνολογίες επεξεργασίας υδάτων. Η χρήση τροποποιημένης SiO_2 σε στήλες χρωματογραφίας σχετίζεται με τα παρόντα αποτελέσματα. Οι μηχανισμοί που ανακαλύφθηκαν στην παρούσα διατριβή μπορούν να βοηθήσουν στον ακριβέστερο σχεδιασμό υλικών που θα χρησιμοποιηθούν για την πλήρωση στηλών χρωματογραφίας. Αλλά και στη βαθύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των στηλών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

**Σταθεροποίηση Φαινολικής Ρίζας Μέσω
Ακίνητοποίησης σε Επιφάνεια SiO_2 .**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

Σταθεροποίηση Φαινολικής Ρίζας Μέσω Ακινητοποίησης σε Επιφάνεια SiO₂.

11.1 Εισαγωγή

Είναι γνωστό ότι τα φαινολικά οξέα και τα παράγωγα τους έχουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες¹⁷⁶⁻¹⁷⁸. Η μετατροπή των φαινολικών μορίων σε φαινολικές ρίζες είναι ιδιαίτερης σημασίας για πολλές βιολογικές και τεχνολογικές διαδικασίες, συμπεριλαμβανομένου και της αναγωγής των ριβονουκλεοτιδίων. Για παράδειγμα η τυροσίνη, ένα από τα σημαντικότερα αμινοξέα, αποτελεί δομικό συστατικό πολλών πολυπεπτιδίων και πρωτεϊνών. Η ρίζα τυροσίνης παίζει σημαντικό ρόλο σε πολλούς βιολογικούς και ενζυμικούς μηχανισμούς.

Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες των φαινολικών μορίων εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τον αριθμό και τη θέση των υδροξυλίων στον αρωματικό δακτύλιο¹⁷⁹.

Σε διάλυμα οι φαινολικές ρίζες χαρακτηρίζονται από **μικρό χρόνο ζωής**, της τάξης των **15-20 λεπτών**⁶⁸. Παρόλα αυτά φαινολικές ρίζες παρουσιάζουν αξιοσημείωτη σταθερότητα σε βιολογικά συστήματα. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί περιπτώσεις σταθεροποίησης φαινολικών ριζών τυροσίνης (Y_D)¹⁸⁰ σε συστήματα όπως, το φωτοσύστημα II για ώρες ή και περισσότερο. Βασικό ερώτημα αποτελεί ο μηχανισμός σταθεροποίησης των ριζών αυτών σε τέτοιου είδους συστήματα. Επίσης ο χαρακτηρισμός και η μελέτη της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης των ριζών αυτών είναι απαραίτητα για την κατανόηση την λειτουργίας τους. Ένας μηχανισμός που έχει προταθεί για τη σταθεροποίηση των φαινολικών ριζών σε βιολογικά συστήματα είναι ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ των φαινολικών μορίων και γειτονικών αμινοξέων¹⁸¹. Πρόσφατα στη βιβλιογραφία αποδείχθηκε ότι ρίζες τυροσίνης και γαλλικού οξέος σταθεροποιούνται μέσω ένθεσης τους στον ενδοστρωματικό χώρο μονιμορίλλων⁷¹. Η σταθεροποίηση αποδόθηκε (α) στην απομόνωση των ριζών στον ενδοστρωματικό χώρο (αποφυγή του πολυμερισμού των μορίων). (β) σε τοπικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.

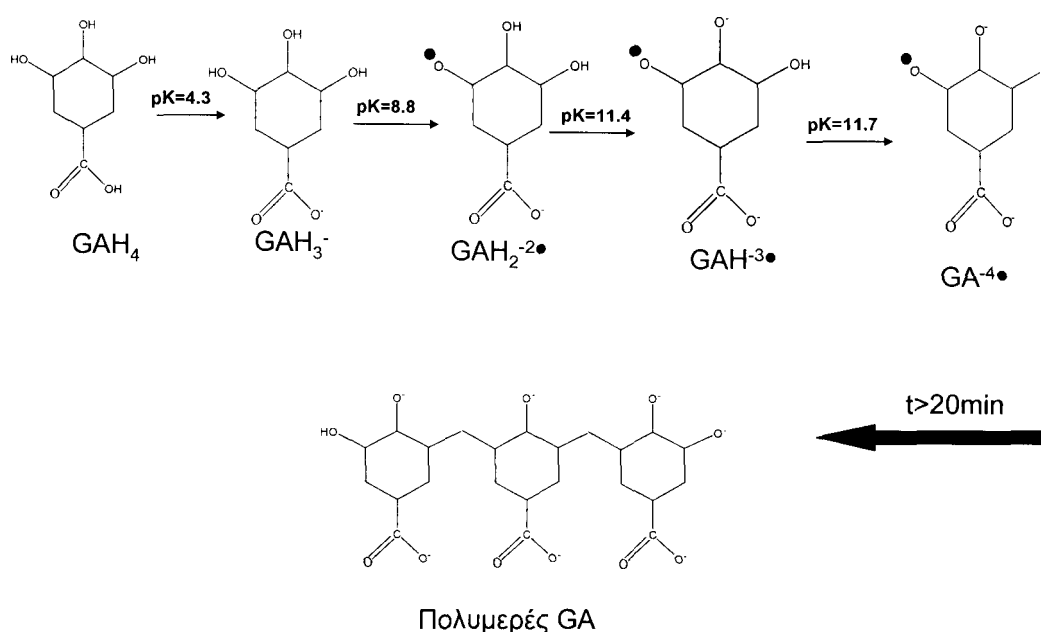
Ένα ακόμη παράδειγμα σταθεροποίησης φαινολικών ριζών είναι **οι ρίζες των χουμικών οξέων**: Μια χαρακτηριστική ιδιότητα των ριζών αυτών είναι **η σταθερότητα** τους τόσο στο έδαφος όσο και σε απομονωμένα χουμικά οξέα⁶⁸ **για χρόνια**. Αυτό έρχεται σε πλήρη αντίθεση με τη χαμηλή σταθερότητα των φαινολικών ριζών σε **διάλυμα** που είναι τυπικά είναι της τάξεως είναι **15-20 λεπτών**⁶⁹. Πρόσφατα

οι Giannakopoulos κ.α. και οι Christoforidis⁷¹ κ.α. αποδείξαν ότι οι ρίζες του γαλλικού οξέος (GA) αποτελούν ιδανικό μοντέλο των ριζών του χουμικού οξέος.

Το γαλλικό οξύ (3,4,5 trihydroxybenzoic acid) είναι ένα κοινό πολυφαινολικό μόριο, που προκύπτει από την αποσύνθεση της λιγνίνης με γνωστές αντιοξειδωτικές ιδιότητες¹⁸².

11. 2 Μελέτη Σχηματισμό Ριζών Γαλλικού Οξέος σε Διάλυμα.

Σε υδατικό διάλυμα, οι ελεύθερες ρίζες του ΓΟ μπορούν να σταθεροποιηθούν στην αποπρωτονιωμένη τους μορφή σε αλκαλικό pH¹⁸². Η αποπρωτονίωση και ο σχηματισμός των ριζών του ΓΟ φαίνονται στο σχήμα 11.1

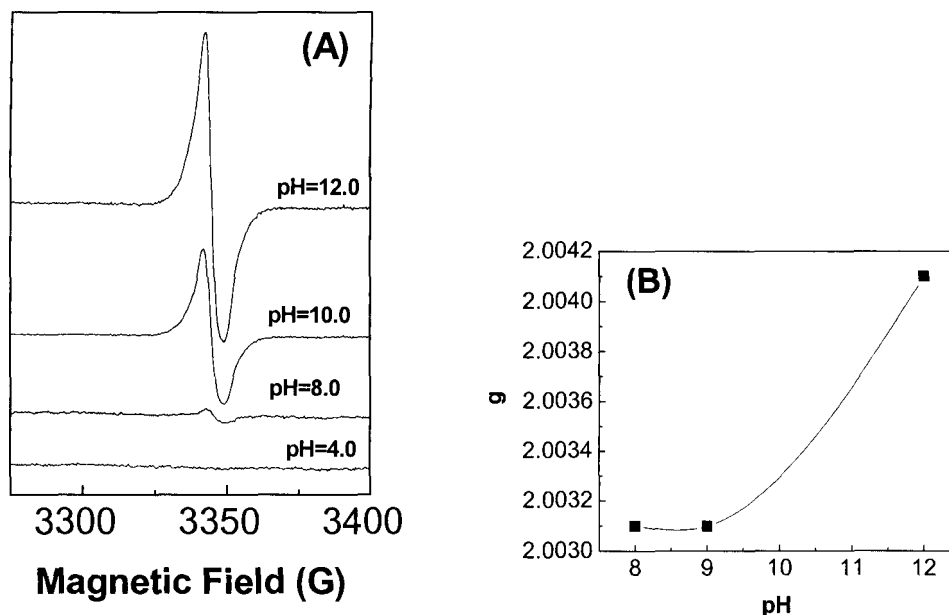


Σχήμα 11.1 Αποπρωτονίωση-Σχηματισμός Ριζών ΓΟ σε Υδατικό Διάλυμα

Σε θερμοκρασία δωματίου οι φαινολικές ρίζες που σχηματίζονται παραμένουν σταθερές για περίπου 20min⁷¹. Σε χρονικά διαστήματα μεγαλύτερα των 20min λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός των ριζών του ΓΟ (οξειδωτικός πολυμερισμός), και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εξαφάνιση των ριζών.

Στο σχήμα 11.2 φαίνεται το φάσμα EPR της ρίζας το ΓΟ σε υδατικό διάλυμα συναρτήσει του pH του διαλύματος. Ο σχηματισμός της ρίζας πραγματοποιείται με έκθεση του διαλύματος του ΓΟ στο ατμοσφαιρικό O₂.

Από το σχήμα 11.2Α φαίνεται ότι η ρίζα του ΓΟ οξέος σε διάλυμα σχηματίζεται σε pH μεγαλύτερα του 8.0. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα pH αυτά αρχίζει η αποπρωτονίωση των $-OH$ που είναι απαραίτητη για το σχηματισμό της ρίζας⁷¹.

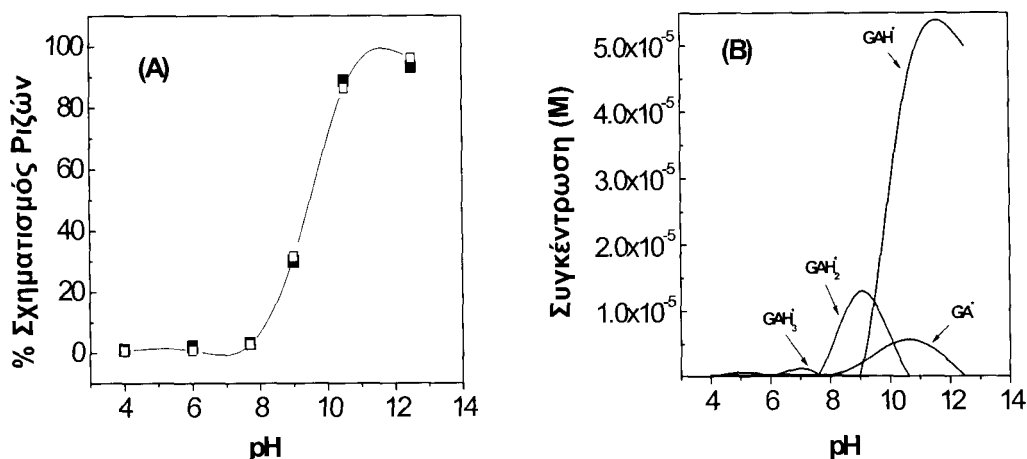


Σχήμα 11.2 (Α) Φάσματα EPR ΓΟ σε συνάρτηση του pH του διαλύματος (Β) Τιμές g των φασμάτων του ΓΟ σε σχέση με το pH του διαλύματος.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 11.2Α, η ένταση του σήματος της EPR αυξάνει με το pH του διαλύματος. Το εύρος του φάσματος της ρίζας του ΓΟ είναι $\sim 9G$ και οι τιμές g σε κάθε pH φαίνεται στο σχήμα 11.2Β. Επιπλέον η μεταβολή του pH του διαλύματος έχει σαν αποτέλεσμα την προοδευτική μετατόπιση των τιμών του g των φασμάτων από 2.0032 σε 2.0042 οι μετατόπιση στην τιμή του g σε φαινολικές ρίζες μπορεί να αποδοθεί σε απεντοπισμό του ασύζευκτου ηλεκτρονίου πάνω στα φαινολικά οξυγόνα^{72,184}.

Στο σχήμα 11.3Α φαίνεται το ποσοστό σχηματισμού των ριζών του ΓΟ σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος. Από το διάγραμμα προκύπτει ότι ο σχηματισμός των ριζών αρχίζει σε $pH > 8.0$, ενώ σε pH 10.0, το 50% των μορίων του ΓΟ έχει σχηματίσει ελεύθερες ρίζες, σε pH 12 έχει σχηματιστεί το 100% των ριζών.

Ο σχηματισμός της ρίζας πραγματοποιείται μετά από έκθεση του διαλύματος στο ατμοσφαιρικό O_2 για ~12 λεπτά. Περαιτέρω έκθεση στο οξυγόνο οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης των ριζών λόγω πολυμερισμού των μορίων του GA.



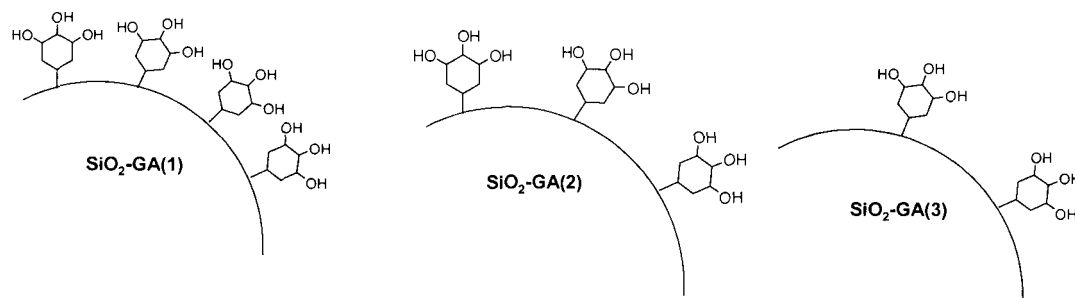
Σχήμα 11.3 (A) Ποσοστό σχηματισμού των ριζών του ΓΟ σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος, (B) διάγραμμα κατανομής των ριζών του ΓΟ σε διάλυμα όπως προέκυψε από τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Διάγραμμα κατανομής των ριζών του ΓΟ σε διάλυμα όπως προέκυψε από τη θεωρητική ανάλυση των αποτελεσμάτων: σε pH 6.0-8.0 η ρίζα που σχηματίζεται είναι της μορφής $GAH_3^\bullet$. Στη συνέχεια, η μορφή $GAH_2^\bullet$ επικρατεί σε pH από 8.0-10.0. Σε pK 11.0 γίνεται μέγιστη η ρίζα της μορφής $GAH^\bullet$, και σε pH > 11.5 ρίζα $GA^\bullet$. Τα pH στα οποία πραγματοποιούνται η αποπρωτονιώσεις των ριζών του ΓΟ δεν είναι όμοια με αυτά που υπολογίστηκαν για την πρωτονίωση των μορφών του ΓΟ όταν δεν έχουν σχηματιστεί ρίζες. Η διαφορά αυτή στις τιμές μπορεί να αποδοθεί σε αλλαγή της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης των μορίων κατά το σχηματισμό των ριζών.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η σταθεροποίηση μονομερών φαινολικών ριζών ΓΟ μέσω της ακινητοποίησης τους σε επιφάνεια SiO_2 . Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν

- Η ανάπτυξη μεθόδου για την παρασκευή υλικών SiO_2 -GA.
- Να μελετηθούν οι ιδιότητες των ριζών που σχηματίστηκαν σε επιφάνεια SiO_2 με τη χρήση φασματοσκοπίας EPR.
- Η μελέτη της σταθερότητας των ριζών που σχηματίστηκαν.

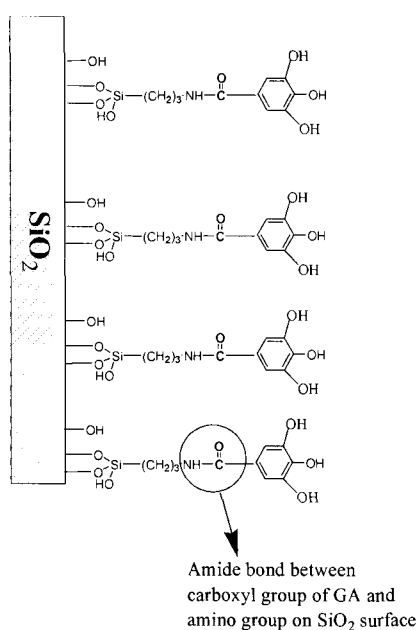
Παρασκευή Υλικών: Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν τρία υλικά με διαφορετικές περιεκτικότητες σε ΓΟ. Για την παρασκευή τους κατά την ακινητοποίηση χρησιμοποιήθηκαν 300mg ΓΟ για το υλικό $\text{SiO}_2\text{-GA}(1)$, 100mg ΓΟ $\text{SiO}_2\text{-GA}(2)$, 50mg ΓΟ για την παρασκευή του υλικού $\text{SiO}_2\text{-GA}(3)$.



Σχήμα 11.4 Σχηματική Αναπαράσταση των Υλικών $\text{SiO}_2\text{-GA}(1)$, $\text{SiO}_2\text{-GA}(2)$ και $\text{SiO}_2\text{-GA}(3)$

Έτσι παρασκευάστηκαν υλικά με μεταβλητή περιεκτικότητα σε ΓΟ. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα πιο πυκνή κατανομή των μορίων του ΓΟ πάνω στα σωματίδια SiO_2 όπως φαίνεται στο Σχήμα 11.4

Η ακινητοποίηση των μορίων του ΓΟ στην επιφάνεια της SiO_2 πραγματοποιήθηκε μέσω του σχηματισμού αμιδικού δεσμού μεταξύ των αμινομάδων, που είχαν ακινητοποιηθεί στην επιφάνεια της SiO_2 και του καρβοξυλίου του μορίου του GA.



Σχήμα 11.5 Σχηματισμός αμιδικού δεσμού μεταξύ των αμινομάδων στην επιφάνεια της SiO_2 και του καρβοξυλίου του GA.

Ο ομοιοπολικός δεσμός δημιουργήθηκε μέσω αντιδραστηρίου σύζευξης (EDC) όπως περιγράφηκε στο Πειραματικό Μέρος της παρούσας διατριβής.

11.3 Αποτελέσματα.**11.3.1 Χαρακτηρισμός Υλικών**A) Θερμικές αναλύσεις.

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με θερμικές αναλύσεις για τον υπολογισμό της κατά βάρος περιεκτικότητας τους σε GA. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 11.1

Οι ποσότητες του ΓΟ που ακινητοποιήθηκαν στην επιφάνεια SiO_2 είναι 15.9% κατά βάρος οργανικό μόριο για το υλικό $\text{SiO}_2\text{-GA}$ (1), η οποία αντιστοιχεί σε 1.65mmol/gr APTES και 0.87mmol/gr GA. Για το υλικό $\text{SiO}_2\text{-GA}$ (2) η περιεκτικότητα κατά βάρος σε οργανική ουσία είναι 11.7% ή αλλιώς 0.50mmol/gr ΓΟ. Το υλικό $\text{SiO}_2\text{-GA}$ (3) περιέχει 4.9% κατά βάρος οργανικά, η ποσότητα του ΓΟ που ακινητοποιήθηκε είναι 0.27mmol/gr.

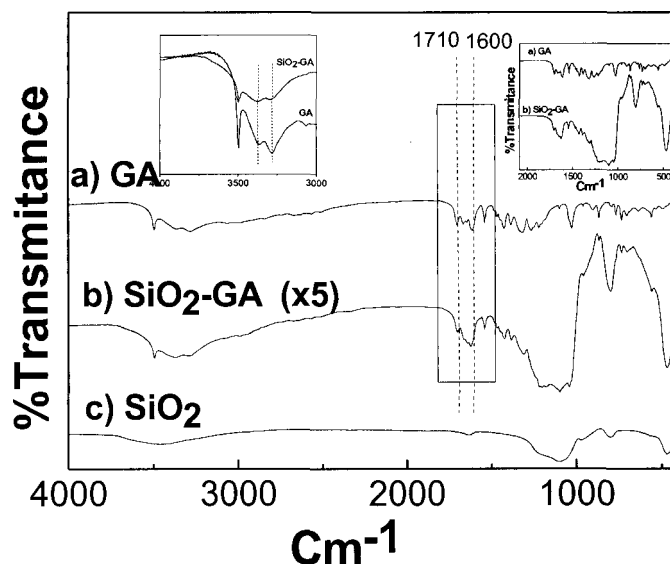
Πίνακας 11.1 Περιεκτικότητες Κατά Βάρος των Υλικών $\text{SiO}_2\text{-GA}$ που Παρασκευάστηκαν.

Υλικό	Περιεκτικότητα (w/w)	Συνολική Περιεκτικότητα (GA+APTES) (mmol/gr)	Περιεκτικότητα σε ΓΟ (mmol/gr)	Περιεκτικότητα σε APTES (mmol/gr)
$\text{SiO}_2\text{-APTES}$	16.4%	-	-	1.65
$\text{SiO}_2\text{-GA}$ (1)	15.9%	2.53	0.87	1.65
$\text{SiO}_2\text{-GA}$ (2)	11.7%	2.05	0.50	1.65
$\text{SiO}_2\text{-GA}$ (3)	4.9%	1.92	0.27	1.65

Από τον πίνακα 11.1 προκύπτει ότι υπάρχει προοδευτική ελάττωση της περιεκτικότητας σε ΓΟ των υλικών. Το τρίτο υλικό περιέχει περίπου το 1/3 της ποσότητας του ΓΟ που περιέχει το υλικό $\text{SiO}_2\text{-GA}$ (1). Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι μέσω της ελάττωσης της ποσότητας του ΓΟ στην αρχική αντίδραση επιτυγχάνεται ελεγχόμενη περιεκτικότητα των υλικών.

B) Φασματοσκοπία FTIR.

Στο σχήμα 11.6 φαίνονται τα φάσματα FTIR του GA, του υλικού $\text{SiO}_2\text{-GA}$ και της καθαρής SiO_2 ¹⁸³. Οι κορυφές στα 3500, 3361, και 3281 cm^{-1} αποδίδονται στα -OH της επιφάνειας. Οι κορυφές στα 1708 cm^{-1} οφείλονται στα καρβοξύλια. Οι ταινίες στα 1668 cm^{-1} και 1615 cm^{-1} αφορούν τις ταλαντώσεις των δεσμών C-C του δακτυλίου. Οι κορυφές στα 1269 cm^{-1} και 1222 cm^{-1} οφείλονται στον φαινολικό δακτύλιο. Στο FTIR φάσμα του $\text{SiO}_2\text{-GA}$ διακρίνονται χαρακτηριστικές κορυφές του ακινητοποιημένου GA.

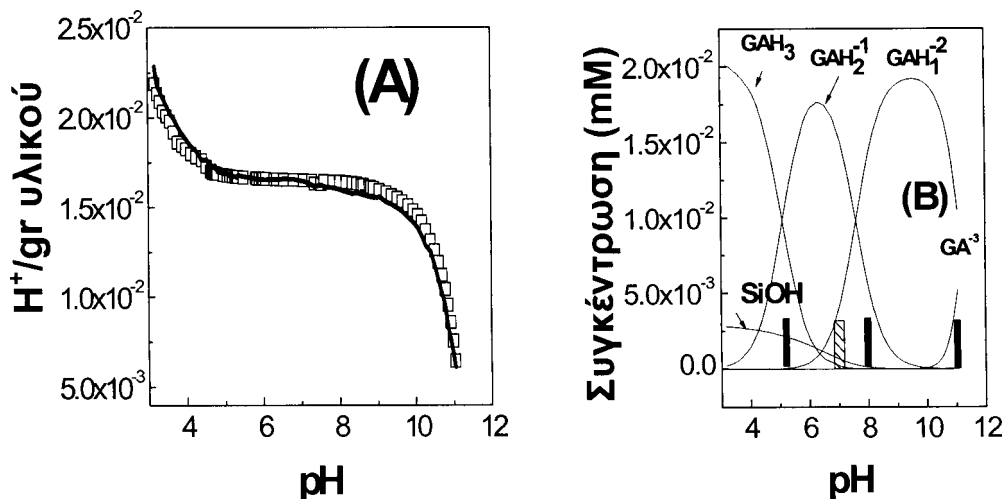


Σχήμα 11.6 Φάσματα FTIR (a) GA (b) SiO₂-GA (C) SiO₂, Στο ένθετο φαίνεται σε μεγέθυνση των χαρακτηριστικών περιοχών των φασμάτων.

Οι κορυφές στα 3500-3280cm⁻¹ των -OH του GA. Η μπάντα στα 1710-1600cm⁻¹ εμφανίζει μετατόπιση σε σχέση με αυτό του ΓΟ εξαιτίας της ακινητοποίησης του στην επιφάνεια της SiO₂¹⁸³. Άρα τα φάσματα FTIR δείχνουν ότι τα ακινητοποιημένα μόρια ΓΟ διατηρούν τη βασική χημική δομή. Κατά την ακινητοποίηση μόνο η καρβοξυλομάδα φαίνεται να επηρεάζεται. Αυτό οφείλεται στον σχηματισμό του αμιδικού δεσμού.

Γ) Δέσμευση Πρωτονίων

Στο σχήμα 11.7Α φαίνεται η ποτενσιομετρική τιτλοδότηση του υλικού SiO₂-GA(1) Από το σχήμα 11.7Α φαίνεται ότι η δέσμευση των πρωτονίων από το μόριο γίνεται μέγιστη σε pH<4, καθώς στα pH αυτά το ΓΟ βρίσκεται στην πλήρη πρωτονιωμένη του μορφή. Σε μεγαλύτερα pH η δέσμευση των πρωτονίων από τα μόρια του ΓΟ μειώνεται καθώς αλλάζει ο βαθμός πρωτονίωσης του μορίου.



Σχήμα 11.7 (Α) Ποτενσιομετρική τιτλοδότηση του υλικού $\text{SiO}_2\text{-GA}(1)$, ($\square$) πειραματικά δεδομένα, (-) θεωρητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιώντας τις σταθερές και τις αντιδράσεις του πίνακα 11.2 (Β) Διάγραμμα κατανομής χημικών μορφών του ακινητοποιημένου GA.

Τα πειραματικά αποτελέσματα της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης του υλικού αναλύθηκαν θεωρητικά με Μοντέλο Επιφανειακής Δέσμευσης, το οποίο περιλαμβάνει τις αντιδράσεις αποπρωτονίωσης του ΓΟ και την πρωτονίωση της SiO_2 (συνεχείς γραμμή στο Σχήμα 11.7) χρησιμοποιώντας της εξισώσεις του πίνακα 11.2.

Πίνακας 11.2 Αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά την θεωρητική ανάλυση των δεδομένων της ποτενσιομετρικής τιτλοδότησης του υλικού $\text{SiO}_2\text{-GA}(1)$

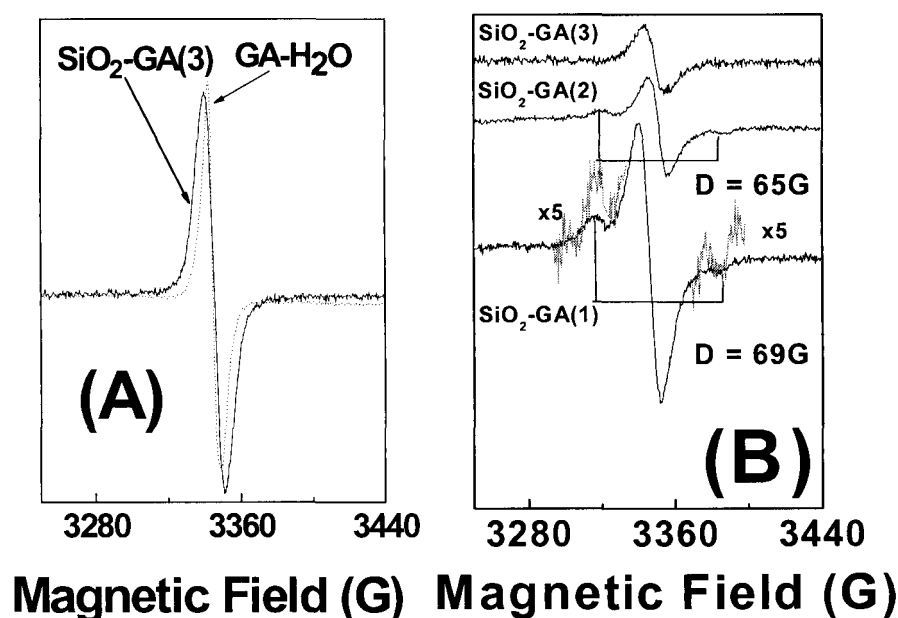
Αντίδραση	$\log K$
αποπρωτονίωση SiO_2	
$\text{SiOH} \leftrightarrow \text{SiO}^- + \text{H}^+$	-6.3
Πρωτονίωση GA	
$\text{GA}^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{GAH}^{2-}$	8.8
$\text{GA}^{3-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{GAH}_2^{1-}$	11.4
$\text{GA}^{3-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{GAH}_3$	11.7

Από τα δεδομένα του Σχήματος 11.7 προκύπτει ότι τα πρωτόνια που δεσμεύονται στην επιφάνεια ανά γραμμάριο υλικού είναι $2.2 \pm 0.1 \text{ mmol/gr}$. Αυτό έρχεται σε πλήρη αντιστοιχία με τα αποτελέσματα των θερμικών αναλύσεων, σύμφωνα με τα οποία η περιεκτικότητα του υλικού σε ΓΟ είναι 0.87 mmol/gr (πίνακας 11.1). Αυτό αντιστοιχεί σε $\text{H}^+/\text{ΓΟ} = 2.2/0.87 = 2.6 \pm 0.2$ $-\text{OH}$ ανά μόριο GA. Τα δεδομένα αυτά παρέχουν ισχυρή ένδειξη για την μονομερή μορφή των μορίων του GA, που ακινητοποιήθηκαν στην επιφάνεια της SiO_2 .

Συμπερασματικά από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι τρία $-OH$ του ΓΟ είναι διαθέσιμα για την δέσμευση πρωτονίων ανά μόριο ΓΟ. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα μόρια του ΓΟ βρίσκονται σε μονομερή μορφή διατηρώντας τη χημική τους μορφή. Όσον αφορά το καρβοξυλίο της δομής του ΓΟ δεν λαμβάνεται υπόψη σε αυτούς τους υπολογισμούς διότι μέσω αυτού πραγματοποιήθηκε η δέσμευση στην επιφάνεια.

11.4 Φασματοσκοπία EPR

Στο σχήμα 11.8Α συγκρίνονται τα EPR φάσματα του ΓΟ($GA-H_2O,-$) και του ακινητοποιημένου ΓΟ($SiO_2-GA,---$). Οι εντάσεις των σημάτων έχουν κανονικοποιηθεί για καλύτερη σύγκριση. Το φάσμα EPR του $SiO_2-GA(3)$ εμφανίζει εύρος $\Delta H = 7.6$ G, ενώ το φάσμα του ΓΟ $\Delta H = 6.4$ G. Το μεγαλύτερο εύρος στο υλικό $SiO_2-GA(3)$ μπορεί να αποδοθεί στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών ριζών. Στο σχήμα 11.8B συγκρίνονται τα φάσματα EPR των τριών υλικών που παρασκευάστηκαν.



Σχήμα 11.8 (Α) Φάσματα EPR του ΓΟ σε διάλυμα pH 12.0 (---), του υλικού $SiO_2-GA(3)$ (-). Οι εντάσεις των σημάτων έχουν κανονικοποιηθεί. (Β) Φάσματα EPR των υλικών $SiO_2-GA(1)$, $SiO_2-GA(2)$, $SiO_2-GA(3)$.

Οι τιμές g των φασμάτων των υλικών καθώς και του ΓΟ φαίνονται στον πίνακα 11.3. Οι διαφορές στις τιμές g των φασμάτων EPR των υλικών μπορούν να αποδοθούν σε

δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων του GA. Όπως έχει αποδειχθεί στη βιβλιογραφία ρίζες τυροσίνης που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου παρουσιάζουν μετατοπισμένες τιμές g^{184} όπως αυτές που παρατηρούνται στον πίνακα 11.3.

Πίνακας 11.3 Τιμές g των φασμάτων των υλικών και του GA.

Sample	GA	SiO ₂ -GA (1)	SiO ₂ -GA (2)	SiO ₂ -GA (3)
g- values	2.0040	2.0049	2.0046	2.0041

Στα φάσματα EPR των υλικών με υψηλότερη περιεκτικότητα σε GA, εκτός από την κύρια κορυφή παρατηρούμε δύο μικρότερης έντασης κορυφές συμμετρικές ως προς το κύριο φάσμα (βλ Σχήμα 10.2B). Αυτές αντιστοιχούν σε ημιαπαγορευμένες μεταβάσεις που προκύπτουν ως αποτέλεσμα των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ακινητοποιημένων ριζών. Με βάση αυτό για συστήματα με $spin = \frac{1}{2}$ η μέση απόσταση r (Å) μεταξύ των κέντρων που αλληλεπιδρούν σε μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση¹⁸⁵⁻¹⁸⁶ 11.1

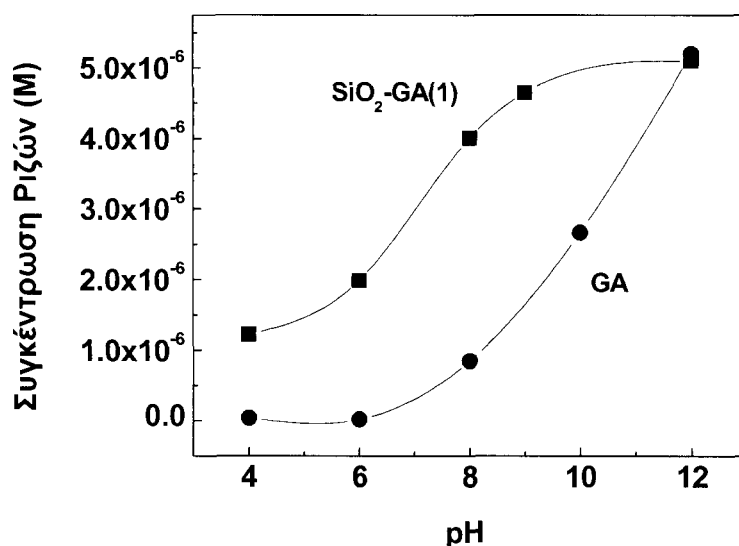
$$r = \sqrt[3]{\frac{5.56 \cdot 10^4}{2D}} \quad (11.1)$$

όπου D (G) η απόσταση των ημιαπαγορευμένων κορυφών.

Από τα φάσματα του σχήματος 11.8B, για $D=69$ G (SiO₂-GA(1)) η απόσταση μεταξύ των ριζών του ΓΟ στην επιφάνεια της SiO₂ είναι $R=7.4$ Å. Για το υλικό SiO₂-GA(2) $D=65$ G και η απόσταση $R=7.6$ Å. Άρα λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα επιφανειακών θέσεων της SiO₂ φαίνεται¹⁸⁷ ότι το ΓΟ δεν είναι ομογενώς καταναμημένο στην επιφάνεια. Στην περίπτωση του υλικού SiO₂-GA(1) η ομοιόμορφη κατανομή των μορίων του ΓΟ θα οδηγούσε σε πυκνότητα $\sim 6.2 \times 10^{11}$ μόρια GA/nm². Με απλούς υπολογισμούς αυτό οδηγεί σε μέση απόσταση μεταξύ των μορίων του ΓΟ ~ 13 Å αυτή η απόσταση είναι μεγαλύτερη από αυτή που προκύπτει μέσω του φάσματος EPR (7-8 Å). Η φυσική εικόνα που προκύπτει είναι ότι τα μόρια του ΓΟ, δεν είναι ομοιογενώς καταναμημένα πάνω στα σωματίδια είναι ομαδοποιημένα σε δέσμες πάνω στα σωματίδια SiO₂. Τέτοια ομαδοποίηση σε δέσμες έχει παρατηρηθεί και για άλλα οργανικά μόρια τα οποία έχουν ακινητοποιηθεί σε επιφάνειες^{188,189}. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο ότι η υδρόφοβη επιφάνεια της SiO₂ έχει «νησίδες» όπου συγκεντρώνονται τα ενεργά επιφανειακά -OH όπου γίνεται ο σχηματισμός των αμιδικών κέντρων.

Μελέτη των ριζών του $\text{SiO}_2\text{-GA}$ σε σχέση με το pH του διαλύματος

Στο σχήμα 11.9 παρουσιάζεται η εξάρτηση της συγκέντρωσης των ριζών του υλικού $\text{SiO}_2\text{-GA}(1)$ σε σχέση με το pH του διαλύματος.



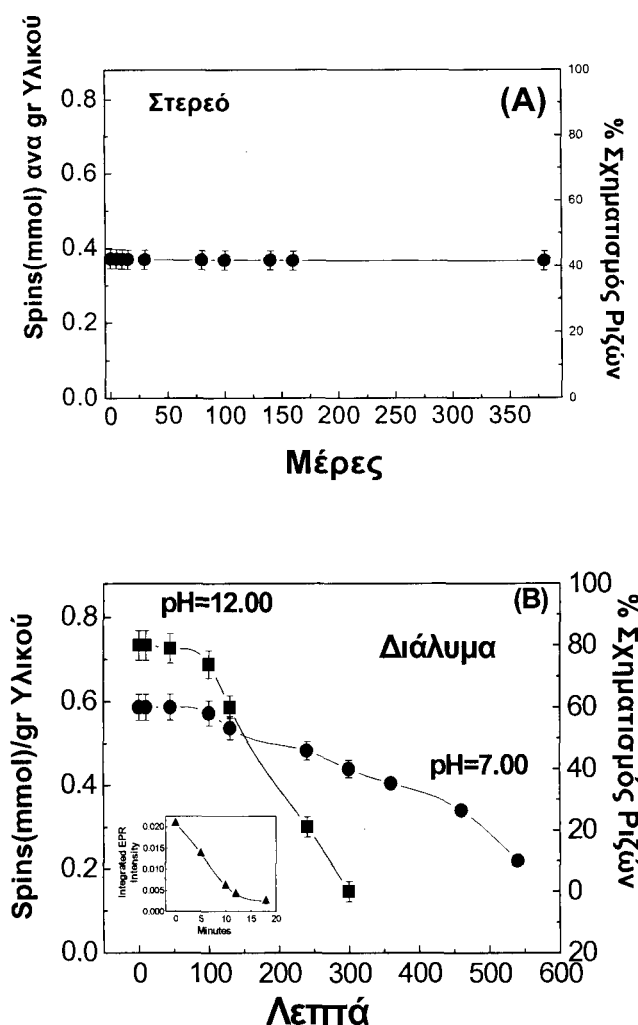
Σχήμα 11.9 Εξάρτηση των ριζών του $\text{SiO}_2\text{-GA}(1)$ από το pH. Δεδομένα για το ΓΟ σε διάλυμα παρουσιάζονται για σύγκριση.

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 11.2 ο σχηματισμός της ρίζας του ΓΟ σε διάλυμα απαιτεί $\text{pH} > 8$. Από το σχήμα 11.9 φαίνεται ότι στην περίπτωση του ακινητοποιημένου ΓΟ οι ρίζες εμφανίζονται ακόμη και σε $\text{pH} 4.0$. Αυτό το αποτέλεσμα είναι εξαιρετικά ασυνήθιστο και αποδίδεται σε δύο μηχανισμούς

- (α) Στο υλικό η αποπρωτονίωση των ομάδων μπορεί να πραγματοποιείται σε χαμηλότερο pH από ότι στο διάλυμα (Σχήμα 11.1)
- (β) Το δυναμικό οξειδοαναγωγής της ρίζας είναι χαμηλότερο στο υλικό από ότι σε διάλυμα.

11.5 Μελέτη της Σταθερότητας των Ριζών.

Η σταθερότητα των ριζών μελετήθηκε τόσο σε διάλυμα όσο και στην στερεή φάση. Για τη μελέτη της σταθερότητας σε διάλυμα, 25mg υλικού διασπείρονται σε νερό, και καταγράφονται τα φάσματα EPR συναρτήσει του χρόνου. Στην περίπτωση των στερεών δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μέτρηση της σταθερότητας των ριζών συναρτήσει του χρόνου χωρίς την προσθήκη διαλύτη.



Σχήμα 11.10 (A) Γραφική παράσταση των spins που μετρήθηκαν ανά gr υλικού $\text{SiO}_2\text{-GA}(1)$, συναρτήσει του χρόνου στην στερεά φάση. (B) Γραφική παράσταση των spins που μετρήθηκαν ανά gr υλικού $\text{SiO}_2\text{-GA}(1)$ σε υδατικό διάλυμα σε $\text{pH}=12.0$ και $\text{pH}=7.0$. Ενθετο σχήμα ένταση του σήματος EPR του GA $\text{pH}=12.0$.

Η σταθερότητα των ριζών του υλικού στην στερεή φάση φαίνεται στο σχήμα 11.10A. Από αυτό προκύπτει ότι η ρίζες που σχηματίστηκαν παραμένουν σταθερές για τουλάχιστον 350 ημέρες. Από το σχήμα επίσης προκύπτει ότι ο σχηματισμός των ριζών επιτυγχάνεται σε ποσοστό 50% του συνολικού αριθμού των μορίων.

Εν αντιθέσει, σε υδατικό διάλυμα με $\text{pH} 12.0$ οι ρίζες που σχηματίστηκαν στα υλικά παρέμειναν σταθερές για 2 ώρες. Σε χρονικό διάστημα 3ωρών η ποσότητα των ριζών έχει μειωθεί στο 50%. Σε $\text{pH}=7.0$ η ένταση του φάσματος EPR παραμένει σταθερή για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, για παράδειγμα η ένταση μειώνεται στο 50% σε χρόνο 9 ωρών. Ανακεφαλαιώνοντας, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι

(α) Χωρίς παρουσία διαλύτη οι φαινολικές ρίζες στα υλικά $\text{SiO}_2\text{-GA}$ σταθεροποιούνται για χρονική κλίμακα μηνών.

(β) Παρουσία διαλύτη ο χρόνος ζωής είναι πολύ συντομότερος. Ωστόσο αυτός παραμένει τουλάχιστον 100 φορές μεγαλύτερος για τις ρίζες στα υλικά από ότι στο ΓΟ σε διάλυμα.

11.6 Συμπεράσματα -Συζήτηση

Τα δεδομένα δείχνουν ότι:

- **Φαινολικές ρίζες** μπορούν να **σταθεροποιηθούν** για μεγάλα χρονικά διαστήματα μέσω της ακινητοποίησης τους σε επιφάνεια SiO_2 .
- Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι τα ακινητοποιημένα μόρια ΓΟ βρίσκονται στη **μονομερή** τους μορφή στην επιφάνεια της SiO_2 .
- Τα μόρια του ΓΟ **δεν είναι ομογενώς κατανεμημένα** στην επιφάνεια της SiO_2 . Οι **αποστάσεις** μεταξύ των μορίων ΓΟ είναι **7-8Å**. Λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος του μορίου του ΓΟ υποθέτουμε ότι οι δεσμοί μεταξύ των μορίων του ΓΟ είναι δυνατόν να είναι **δεσμοί υδρογόνου**(βλ. Σχήμα 10.11). Με παρόμοιο μηχανισμό (δεσμοί υδρογόνου) σταθεροποιούν τις φαινολικές ρίζες σε βιολογικά συστήματα. Η μετατόπιση των τιμών g των ριζών στα διαφορετικά υλικά μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου.
- Τα υλικά που παρασκευάστηκαν μπορούν αν αποτελέσουν μοντέλα για την μελέτη των ελευθέρων ριζών των χουμικών οξέων, τόσο όσον αφορά τη σταθερότητα τους όσο και τον μηχανισμό σχηματισμού τους (δεσμοί υδρογόνου).

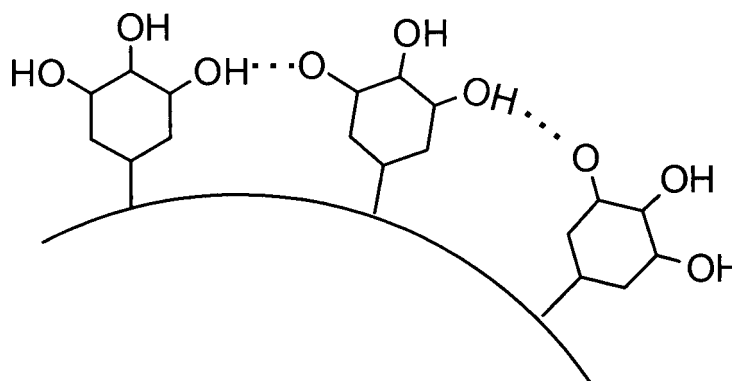
Τα παρόντα αποτελέσματα δείχνουν ότι η σταθεροποίηση των ριζών ΓΟ μπορεί να συσχετιστεί με παραμέτρους όπως

α) Την **αποφυγή του πολυμερισμού** των μορίων του GA, όταν ακινητοποιηθούν στην επιφάνεια .

β) Το **σχηματισμό δεσμών υδρογόνου** μεταξύ των μορίων του GA

γ) Την επίδραση του **υδρόφοβου περιβάλλοντος** της επιφάνειας της SiO_2 .

Προτείνουμε λοιπόν ότι οι συνθήκες (α), (β) και (γ) είναι αυτές που καθορίζουν την ασυνήθιστη σταθερότητα των φαινολικών ριζών στα υλικά που παρασκευάστηκαν.



Σχήμα 11.11 Σχηματισμός δεσμών μορίων ΓΟ στην επιφάνεια SiO_2

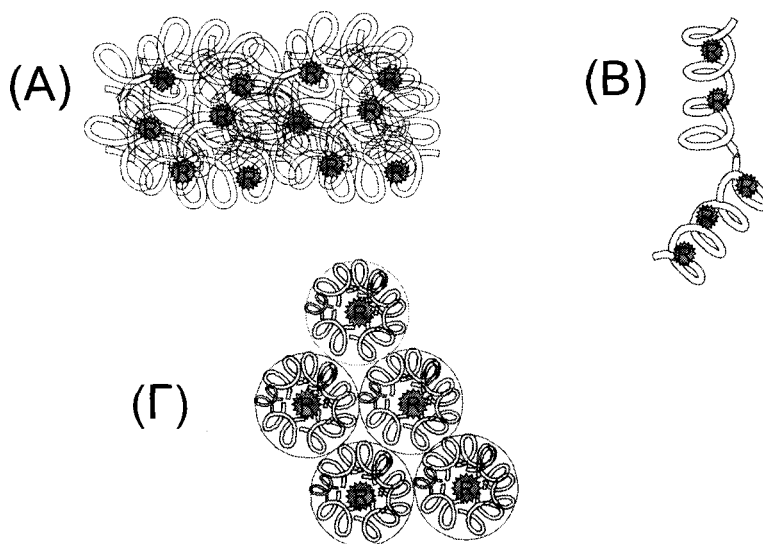
11.7 Σύγκριση των Ακίνητοποιημένων Φαινολικών Ριζών με τις Ρίζες του Χουμικού Οξέος.

Οι ακίνητοποιημένες φαινολικές ρίζες που μελετήθηκαν μπορούν να συγκριθούν με τις ρίζες των χουμικών οξέων. Όσον αφορά τις ρίζες των χουμικών οξέων

- Ο μηχανισμός σχηματισμού δεν είναι απόλυτα γνωστός. Υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις ότι πολυφαινολικά μόρια μπορεί να είναι πρόδρομες ενώσεις του χουμικού οξέος και η διαδικασία πραγματοποιείται **μέσω πολυμερισμού στον οποίο παίρνουν μέρος οι ελεύθερες ρίζες**. Η σημαντικότητα των ελευθέρων ριζών έκανε επιτακτική την ανάγκη για περαιτέρω μελέτη της χημικής μορφής, της ηλεκτρονικής δομής και το μηχανισμό σχηματισμού τους.
- Μια χαρακτηριστική ιδιότητα των ριζών του χουμικού οξέος είναι η **σταθερότητα** τους τόσο στο έδαφος όσο και σε απομονωμένα χουμικά οξέα⁶⁸ για χρόνια.
- Ιδιαίτερο ενδιαφέρον υπάρχει στη βιβλιογραφία για τη **θέση των ριζών στη δομή των χουμικών οξέων**, καθώς αυτή δεν είναι πλήρως γνωστή. Διάφορες διαμορφώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της δομής του χουμικού οξέος αλλά και τη θέση των ριζών σε αυτή. Στο σχήμα 11.12 παρουσιάζονται κάποιες σχηματικές διαμορφώσεις. Από τις διαμορφώσεις αυτές στη δομή (Α) οι ρίζες είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες στη δομή του χουμικού οξέος. Στη διαμόρφωση (Β) οι ρίζες είναι κατανεμημένες στην επιφάνεια της δομής η οποία έχει τη μορφή του ελατηρίου. Στη τρίτη δομή το χουμικό έχει τη μορφή μυκλίων και οι ρίζες κατανέμονται στις δομές αυτές. Υπάρχουν ενδείξεις ότι οι ρίζες των χουμικών οξέων βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια της δομής. Αυτό επιτρέπει την επαφή τους με την

υδατική φάση όπως συμβαίνει και στα υλικά που παρασκευάστηκαν. Παρόλα αυτά παραμένουν σταθερές γεγονόδες που παρατηρήθηκε και στα υλικά που παρασκευάστηκαν.

Με βάση τις παρατηρήσεις αυτές τα υλικά που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοντέλα για τη μελέτη των ιδιοτήτων και κυρίως για τον μηχανισμό σχηματισμού και τη θέση των ριζών στα χουμικά οξέα.



Σχήμα 10.12 Προτεινόμενες δομές και κατανομή των ελευθέρων ριζών στα χουμικά οξέα.

Βασική παράμετρος για την μελέτη αυτή αποτελεί η ικανότητα σταθεροποίησης φαινολικών ριζών ακόμη και όταν έρχονται σε επαφή με υδατικά διαλύματα, συνθήκη που ισχύει και κατά τον σχηματισμό των ριζών των χουμικών οξέων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

**Γενικά Συμπεράσματα –Μελλοντικές
Προοπτικές.**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

Γενικά Συμπεράσματα –Μελλοντικές Προοπτικές

Στην παρούσα Διατριβή αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν μέθοδοι παρασκευής τεχνολογικών υλικών με βελτιωμένες-εξειδικευμένες ιδιότητες. Παράλληλα αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε ένα θεωρητικό πλαίσιο για την κατανόηση των φυσικοχημικών μηχανισμών και την ποσοτική τους ερμηνεία.

Αναλυτικότερα στα πλαίσια της παρούσας διατριβής :

- I. αποσαφηνίστηκε ο φυσικοχημικός μηχανισμός της προσρόφησης βαρέων μετάλλων από υβριδικά υλικά που έχουν ως υπόστρωμα α) Οξείδιο του πυριτίου β) Φυλλόμορφους αργίλους (μοντοριλλόνιτη)
- II. Μελετήθηκε ρόλος της επίδραση των δομικών ιόντων Zn στην κατιοντοανταλλακτική ικανότητα των αργίλων και αναδείχθηκε ο ρόλος των μόνιμα αρνητικά φορτισμένων θέσεων.
- III. Μελετήθηκε η αλληλεπίδραση μετάλλων-χουμικών οξέων αποσαφηνίστηκε ο ρόλος των δύο ειδών ενεργών ομάδων του χουμικού οξέος. Για το σκοπό χουμικό οξύ ακινητοποιήθηκε σε επιφάνεια SiO_2 . Το υλικό αυτό μαζί με υλικά μοντέλα του χουμικού οξέος έδωσαν μια σειρά από πληροφορίες για την αλληλεπίδραση των χουμικών οξέων με περιβαλλοντικούς ρύπους.
- IV. Τα αποτελέσματα των Κεφαλαίων 9 και 10 που αφορούν την αλληλεπίδραση φυτοφαρμάκων με συστατικά του εδάφους ανέδειξαν δύο νέα φαινόμενα τα οποία καθορίζουν τους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης τριών οικογενειών φυτοφαρμάκων με συστατικά του εδάφους. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν τον ρόλο κλειδί των **καρβοξυλίων** είτε αυτά προέρχονται από την οργανική ύλη του εδάφους είτε από διαλυτά ανθρακικά ιόντα. Από τεχνολογικής άποψης τα νέα υλικά $\text{SiO}_2\text{-COOH}$ και $\text{SiO}_2\text{-(COOH)}_2$ αποδεικνύονται καλοί ροφητές των συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων. Αυτό μπορεί να βρει εφαρμογές σε τεχνολογίες επεξεργασίας υδάτων. Γενικότερα θα μπορούσε κανείς να πει ότι τα παρόντα αποτελέσματα μπορούν να βρουν εφαρμογή σε:
 - α) τα υλικά που παρασκευάστηκαν μπορούν να αξιολογηθούν-εφαρμοστούν για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και φυτοφαρμάκων από φυσικά νερά. Επιπλέον ορισμένα από τα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοντέλα για την κατανόηση και άλλων φυσικοχημικών μηχανισμών στους οποίους συμμετέχουν τα χουμικά οξέα.

Η συνθετική τεχνολογία μπορεί να εφαρμοστεί στην παρασκευή άλλων νέων υλικών για περιβαλλοντικές. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εφαρμογή ορισμένων από τα υλικά που παρασκευάστηκαν σε καταλυτικές εφαρμογές. Σε συνδυασμό με μέταλλα όπως ο Fe, Cu, Mn.

Όσον αφορά τα θεωρητικά μοντέλα που σχεδιάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής μπορούν να εφαρμοστούν και σε άλλα οξείδια μετάλλων όπως TiO_2 , γκαιτίτη, άλλα μεσοπορώδη υλικά (MCM-41) και περιοδικές μεσοπορώδεις SiO_2 . Επίσης η δημιουργία μαθηματικού μοντέλου για την περιγραφή πειραμάτων τιτλοδότησης μάζας είναι κάποια θέματα που χρήζουν περαιτέρω μελέτη.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παράρτημα Ι**Επιμέρους Φορτία για τα Φυτοφάρμακα που Μελετήθηκαν και τα Σύμπλοκα με το Όξινο Ανθρακικό Ανιόν.****Thiram**

1 N	0.123848
2 C	-0.392516
3 S	0.132263
4 S	0.131563
5 C	-0.423562
6 C	-0.341829
7 S	-0.178327
8 C	-0.423977
9 S	-0.178786
10 C	-0.341707
11 N	0.123961
12 C	-0.392682
13 H	0.167607
14 H	0.205850
15 H	0.168981
16 H	0.208384
17 H	0.154690
18 H	0.175293
19 H	0.175324
20 H	0.208424
21 H	0.154655
22 H	0.167753
23 H	0.205835
24 H	0.168955
Sum of Mulliken charges= 0.00000	

Thiram-HCO₃⁻

1 N	0.088523
2 C	-0.379291
3 S	0.037459
4 S	0.012302
5 C	-0.191322
6 C	-0.372005
7 S	-0.253988
8 C	-0.144974
9 S	-0.243781
10 C	-0.393642
11 N	0.075700
12 C	-0.413771
13 H	0.164297
14 H	0.232793
15 H	0.143305
16 H	0.264828
17 H	0.071062
18 H	0.142552
19 H	0.175056
20 H	0.255811
21 H	0.149873
22 H	0.075470
23 H	0.158720
24 H	0.276194
25 C	0.529088
26 O	-0.479542
27 O	-0.583236
28 O	-0.737381
29 H	0.339900
Sum of Mulliken charges= -1.00000	

Methyl-Parathion

1 C -0.528197
 2 C 0.187926
 3 C -0.550872
 4 C -0.488249
 5 C 1.000266
 6 C 0.021618
 7 O -0.528997
 8 P 1.273579
 9 S **-0.232376**
 10 O -0.536567
 11 O -0.486637
 12 C -0.278700
 13 C -0.247734
 14 N -0.259132
 15 O -0.028495
 16 O -0.037691
 17 H 0.206303
 18 H 0.141996
 19 H 0.098221
 20 H 0.216169
 21 H 0.177431
 22 H 0.181755
 23 H 0.169001
 24 H 0.167901
 25 H 0.177681
 26 H 0.183802
 Sum of Mulliken charges= 0.00000

Methyl-Parathion-HCO₃⁻

1 C -0.558222
 2 C 0.283884
 3 C -0.540833
 4 C -0.305703
 5 C 0.893847
 6 C -0.201485
 7 O -0.498306
 8 P 1.255960
 9 S **-0.237245**
 10 O -0.587404
 11 O -0.511417
 12 C -0.301167
 13 C -0.335393
 14 N -0.281554
 15 O -0.043813
 16 O -0.055138
 17 H 0.195051
 18 H 0.132380
 19 H 0.182608
 20 H 0.197185
 21 H 0.256950
 22 H 0.150984
 23 H 0.146086
 24 H 0.140669
 25 H 0.163993
 26 H 0.450792
 27 C 0.448988
 28 O -0.617460
 29 O -0.678375
 30 O -0.487807
 31 H 0.341947
 Sum of Mulliken charges= -1.00000

E-Parathion

1 C -0.589244
 2 C 0.179794
 3 C -0.566997
 4 C -0.414598
 5 C 1.151318
 6 C -0.155713
 7 O -0.523928
 8 P 1.048859
 9 S **-0.083441**
 10 O -0.513496
 11 O -0.505874
 12 C -0.098948
 13 C 0.059986
 14 N -0.258370
 15 O -0.029033
 16 O -0.035532
 17 C -0.512534
 18 C -0.544679
 19 H 0.207147
 20 H 0.132269
 21 H 0.183872
 22 H 0.205649
 23 H 0.158881
 24 H 0.160991
 25 H 0.154545
 26 H 0.168662
 27 H 0.148400
 28 H 0.174130
 29 H 0.180570
 30 H 0.153792
 31 H 0.166013
 32 H 0.197513
 Sum of Mulliken charges= 0.00000

E-Parathion-HCO₃

1 C -0.576144
 2 C 0.345612
 3 C -0.529519
 4 C -0.266082
 5 C 0.798882
 6 C -0.235724
 7 O -0.478873
 8 P 1.480743
 9 S **-0.167430**
 10 O -0.545404
 11 O -0.533369
 12 C -0.174850
 13 C -0.103237
 14 N -0.280433
 15 O -0.044234
 16 O -0.054374
 17 C -0.649828
 18 C -0.549283
 19 H 0.196353
 20 H 0.128465
 21 H 0.149863
 22 H 0.194934
 23 H 0.354692
 24 H 0.114376
 25 H 0.238392
 26 H 0.131456
 27 H 0.208122
 28 H 0.149716
 29 H 0.151569
 30 H 0.145115
 31 H 0.161888
 32 H 0.174899
 33 C 0.497599
 34 O -0.673839
 35 O -0.604263
 36 O -0.491342
 37 H 0.335551

Sum of Mulliken charges= -1.00000

Fenthion

1 C	-0.179882
2 C	-0.182727
3 C	0.300062
4 C	-0.552151
5 C	0.863190
6 C	0.494369
7 O	-0.568873
8 P	1.128351
9 S	-0.178942
10 O	-0.548475
11 O	-0.490841
12 C	-0.306100
13 C	-0.209598
14 S	-0.507910
15 C	-0.932914
16 C	-0.535599
17 H	0.092289
18 H	0.152899
19 H	0.122610
20 H	0.167055
21 H	0.171257
22 H	0.172366
23 H	0.174853
24 H	0.171031
25 H	0.177966
26 H	0.183066
27 H	0.141185
28 H	0.184434
29 H	0.171608
30 H	0.153318
31 H	0.172101
Sum of Mulliken charges= 0.00000	

Fenthion-HCO₃

1 C	-0.058921
2 C	0.734291
3 C	-0.295978
4 C	-1.116824
5 C	0.351615
6 C	0.177707
7 O	-0.536249
8 P	1.057969
9 S	-0.266106
10 O	-0.551458
11 O	-0.551532
12 C	-0.259244
13 C	-0.371473
14 S	-0.038067
15 C	-0.553868
16 C	-0.485968
17 H	0.098825
18 H	0.215803
19 H	0.049536
20 H	0.256615
21 H	0.149903
22 H	0.144754
23 H	0.139691
24 H	0.143684
25 H	0.461410
26 H	0.206274
27 H	0.212816
28 H	0.177043
29 H	0.164928
30 H	0.169804
31 H	0.169386
32 C	0.443179
33 O	-0.624271
34 O	-0.660534
35 O	-0.494194
36 H	0.339453
Sum of Mulliken charges= -1.00000	

Methidathion

1 O -0.379453
 2 O -0.268968
 3 C -0.205180
 4 C -0.155259
 5 N 0.186045
 6 N -0.299824
 7 C -0.144978
8 S 0.632607
 9 S 0.207990
 10 P 0.054316
 11 S -0.076611
 12 O -0.459179
 13 C -0.359770
 14 O -0.287260
 15 C -0.229606
 16 C -0.233640
 17 H 0.172679
 18 H 0.175521
 19 H 0.173801
 20 H 0.226011
 21 H 0.235396
 22 H 0.170327
 23 H 0.161717
 24 H 0.167088
 25 H 0.179968
 26 H 0.171373
 27 H 0.184887

Sum of Mulliken charges= 0.00000

Methidathion-HCO₃⁻

1 O -0.370332
 2 O -0.270418
 3 C -0.219877
 4 C -0.184268
 5 N 0.380472
 6 N -0.493901
 7 C -0.143126
 8 S 0.634103
 9 S 0.227419
 10 P -0.121216
11 S -0.074387
 12 O -0.417495
 13 C -0.316401
 14 O -0.313492
 15 C -0.281190
 16 C -0.222236
 17 H 0.163621
 18 H 0.185374
 19 H 0.162506
 20 H 0.193071
 21 H 0.227189
 22 H 0.329523
 23 H 0.153589
 24 H 0.144184
 25 H 0.143987
 26 H 0.129580
 27 H 0.316906
 28 C 0.512897
 29 O -0.672561
 30 O -0.625929
 31 O -0.511443
 32 H 0.333852

Sum of Mulliken charges= -1.00000

