



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

*Σύνθεση προηγμένων μαγνητικών υλικών πορώδους άνθρακα για
απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου*

ΜΟΥΣΤΑΚΛΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
ΚΑΡΑΚΑΣΙΔΗΣ ΜΙΧΑΗΛ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ
2022

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν νέα πορώδη υβριδικά μαγνητικά και μη υλικά και αξιολογήθηκε η εφαρμογή τους στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Συγκεκριμένα, πορώδη υλικά ενεργού άνθρακα αναπτύχθηκαν με πρώτη ύλη ληγμένα σνακ καλαμποκιού με γεύση ντομάτα-τυρί, τα οποία είναι προϊόν διατροφής αποτελούμενο από πολυσακχαρίτες. Για τη σύνθεση του ενεργού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε το σνακ καλαμποκιού, ως πηγή άνθρακα και το καυστικό κάλιο ως παράγοντας ενεργοποίησης. Παράλληλα, μαγνητικά υβριδικά υλικά ενεργού άνθρακα με νανοσωματίδια που έχουν ως βάση τον σίδηρο παρασκευάστηκαν είτε με την *in-situ* ανάπτυξη των νανοσωματιδίων, που έγινε ταυτόχρονα με την χημική ενεργοποίηση του σνακ καλαμποκιού, είτε με την *post-treatment* μέθοδο που περιλαμβάνει τη σύνθεση των νανοσωματιδίων στη μήτρα του ενεργού άνθρακα. Για τη μελέτη της δομής των υλικών που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκε ένας συνδυασμός αναλυτικών τεχνικών όπως η φασματοσκοπία FT-IR, η περίθλαση ακτίνων-X, οι μετρήσεις θερμικής ανάλυσης και θερμοβαρυμετρίας, η ποροσιμετρία αζώτου, η μικροσκοπία ηλεκτρονικής διέλευσης (TEM), η φασματοσκοπία Mössbauer και οι μαγνητικές μετρήσεις παλλόμενου δείγματος VSM. Τα υλικά μελετήθηκαν και αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητά τους για τον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων μολυσμένων με εξασθενές χρώμιο. Διερευνήθηκαν τα κινητικά μοντέλα της διαδικασίας καθαρισμού του εξασθενούς χρωμίου, και πραγματοποιήθηκε θερμοδυναμική ανάλυση με τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Επιπρόσθετα, έγινε μελέτη του μηχανισμού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από τα υλικά, με τη διεξαγωγή πειραμάτων οξείδωσης με υπερμαγγανικό κάλιο, των καθαρισμένων από εξασθενές χρώμιο διαλυμάτων. Η ανάλυση των διαλυμάτων μετά την οξείδωση καθώς και των υλικών μετά τη διαδικασία απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου, έγινε με την χρήση των τεχνικών φασματοσκοπίας UV-Vis, Mössbauer και FT-IR καθώς επίσης και μαγνητικών μετρήσεων με μαγνητόμετρο παλλόμενου δείγματος VSM.

ABSTRACT

In this postgraduate thesis, new porous hybrid magnetic and non-magnetic materials were prepared and studied and it was evaluated their application to the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. Specifically, porous activated carbon materials were developed with the raw material of expired corn snacks with tomato-cheese flavor, which are a food product consisting of polysaccharides. For the synthesis of activated carbon, corn snack was used, as a source of carbon and potassium hydroxide as an activation agent. At the same time, magnetic hybrid activated carbon materials with iron-based nanoparticles were prepared either by the *in-situ* development of nanoparticles, which took place simultaneously with the chemical activation of the corn snack, or by the *post-treatment* method involving the synthesis of nanoparticles in the activated carbon matrix. A combination of analytical techniques was used to study the structure of the materials prepared, such as FT-IR spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis and thermogravimeter measurements, nitrogen porosimetry, electronic transit microscopy (TEM), Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements of a pulsating VSM sample. The materials were studied and evaluated for their ability to purify aqueous solutions contaminated with hexavalent chromium. The kinetic models of the hexavalent chromium purification process were investigated, and thermodynamic analysis was performed by calculating the free Gibbs energy. In addition, the mechanism of the removal of hexavalent chromium from the materials was studied by carrying out oxidation experiments with potassium permanganate, of hexavalent chromium purified solutions. The analysis of solutions after oxidation as well as materials after the hexavalent chromium removal process was carried out by using UV-Vis spectroscopy, Mössbauer and FT-IR as well as magnetic measurements with VSM pulsating sample magnetometer.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Το παρόν μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης εκπονήθηκε στο εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών (CCL) του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας θα ήθελα πρώτα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου **κ. Καρακασίδη Μιχαήλ** του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Τον ευχαριστώ βαθύτατα που μου εμπιστεύθηκε και μου ανέθεσε την εργασία αυτή, για την εκπόνησή της.

Θα ήθελα, επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη της Τριμελούς Επιτροπής, τον **κ. Κωνσταντίνο Σαλμά**, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και τον **κ. Αθανάσιο Μπουρλίνο**, Αναπληρωτή καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Για την διεκπεραίωση της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας συνέβαλαν επίσης πολλοί σημαντικοί άνθρωποι που θα ήθελα να ευχαριστήσω. Τον **κ. Κωνσταντίνο Σαλμά**, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την συμβολή του στις Μετρήσεις Ποροσιμετρίας Αζώτου και τα κινητικά μοντέλα για την προσρόφιση του εξασθενούς χρωμίου αλλά και την λεπτομερή ανάλυσή τους, τον **κ. Απόστολο Αυγερόπουλο** Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την πραγματοποίηση μετρήσεων στο TEM, τον **κ. Αλέξιο Δούβαλη** Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την πραγματοποίηση Μαγνητικών Μετρήσεων Mössbauer και VSM, τον **κ. Αθανάσιο Μπουρλίνο** για τις συμβουλές του και τέλος την **Δρ. Χριστίνα Παπαχριστοδούλου** για την διεξαγωγή των μετρήσεων Περίθλασης Ακτίνων-X.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στην **Δρ. Μαρία Μπαϊκούση**, που από την πρώτη στιγμή ήταν πάντα δίπλα μου όποτε χρειαζόμουν την βοήθειά της σε τυχόν προβλήματα που δημιουργούνταν. Με απεριόριστη καλοσύνη μου προσέφερε τις γνώσεις της αλλά και την αμέριστη βοήθειά της από την πρώτη μέρα που ήρθα στο εργαστήριο μέχρι και τώρα.

Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα **Αναστασία Σπύρου** για τον χρόνο που μου αφιέρωσε και την βοήθειά της, τον υποψήφιο διδάκτορα **Γιώργο**

Ασημακόπουλο για τις οδηγίες και συμβουλές του. Επιπλέον θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην υπέροχη παρέα του CCL, ξεκινώντας από την **Σουζάνα Παππά**, την **Δρ. Χριστίνα Γιώτη**, την υποψήφια διδάκτορα **Σέβη Γκιουζέλ**, τον **Δρ. Κωνσταντίνο Βασιλόπουλο**, τον **Δρ. Κωνσταντίνο Σπύρου**, την **Δρ. Γιούλη Ζυγούρη**, τον **Δρ. Mohammed Subrati**, τον **Θεοδόση Γιούση**, τον **Μπαμπατσούλη Δημήτριο** και την **Βικτόρια Σακαβίτση** που συνέβαλαν στο υπέροχο κλίμα του εργαστηρίου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στις **Ασημίνα Μιχαλοπούλου** και **Αγγελική Καλούδη** που ξεκινήσαμε μαζί το μεταπτυχιακό αυτό όπου με την βοήθειά τους έπαιξαν σημαντικό ρόλο της εκπόνηση της εργασίας αυτής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT	4
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	11
1.1. Πορώδη Υλικά	11
1.1.1. Νανοπορώδη Υλικά	13
1.2. Άνθρακας	14
1.2.1. Πορώδεις δομές άνθρακα.....	15
1.2.2. Σύνθεση πορωδών δομών άνθρακα	16
1.2.2.1. Μέθοδος σκληρού εκμαγείου- Hard Templating Method	16
1.2.2.1. Μέθοδος Μαλακού Εκμαγείου- Soft Templating Method.....	17
1.2.2.2. Πορώδη υλικά άνθρακα μη οργανωμένης δομής	18
1.2.4. Διαδικασία παραγωγής ενεργού άνθρακα – Μέθοδοι ενεργοποίησης	19
1.3. Ενεργός Άνθρακας.....	19
1.3.1. Παραγωγή και Ενεργοποίηση.....	20
1.3.2. Χαρακτηριστικά Ενεργού Άνθρακα	21
1.3.3. Εφαρμογές Χρήσεις Ενεργού Άνθρακα	24
1.3.4. Προσρόφηση μέσω Ενεργού Άνθρακα	28
1.4 Βιομάζα	30
1.4.1 Πρώτες Ύλες Βιομάζας.....	31
1.4.2 Κατηγορίες Βιομάζας.....	31
1.4.3. Ιδιότητες Βιομάζας	33
1.4.4. Μετατροπή Βιομάζας.....	34
1.5. Μαγνητικά Νανοςωματίδια.....	37
1.5.1. Σύνθεση Μαγνητικών Νανοςωματιδίων.....	38
1.5.2. Μαγνητικά Νανοςωματίδια Σιδήρου	39
1.6. Χρώμιο και Βαρέα Μέταλλα.....	41
1.6.1. Βαρέα Μέταλλα.....	41
1.6.2. Γενικά Στοιχεία Χρωμίου	42
1.6.3. Χημεία του Χρωμίου.....	44
1.6.4. Χρήσεις του Χρωμίου	46
1.6.5. Πηγές Έκθεσης σε Χρώμιο	47

1.6.6. Επιπτώσεις Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία.....	47
1.6.7. Εξασθενές Χρώμιο	49
1.6.7.1. Παρουσία Εξασθενούς Χρωμίου στο Περιβάλλον.....	49
1.6.7.2. Παρουσία Εξασθενούς Χρωμίου στον Αέρα.....	50
1.6.7.3. Παρουσία Εξασθενούς Χρωμίου στο Νερό.....	50
1.6.7.4 Επιτρεπτά Όρια Εξασθενούς Χρωμίου.....	51
1.6.8. Αποκατάσταση Εξασθενούς Χρωμίου σε Υπόγεια Ύδατα και Πόσιμο Νερό.....	52
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	55
2.1. Αστικά Στερεά Απόβλητα.....	55
2.2. Βιοαποικοδομήσιμα Απόβλητα	55
2.2.1. Πηγές Βιοαποικοδομήσιμων Τροφίμων	56
2.2.2. Απόβλητα Τροφίμων.....	56
2.2.3. Απόβλητα Τροφίμων Ευρωπαϊκής Ένωσης	57
2.3. Συστατικά Τροφίμων.....	57
2.4. Πολυσακχαρίτες ως Πηγή Άνθρακα	59
2.5. Σνακ καλαμποκιού	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	63
3.1. Περίθλαση ακτίνων-X (XRD).....	63
3.2. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR).....	66
3.3. Θερμική Ανάλυση-Διαφορική Θερμική Ανάλυση (TG-DTA).....	70
3.4. Φασματοσκοπία Mössbauer	73
3.5. Vibrating-sample magnetometer (VSM)	77
3.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης.....	79
3.7. Ποροσιμετρία Αζώτου (BET)- Μέτρηση Ειδικής επιφάνειας.....	81
3.8. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)	86
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	89
4.1. Χημικά Αντιδραστήρια.....	89
4.2. Σύνθεση Υλικών.....	90
4.2.1. Σύνθεση του AC-snack	90
4.2.2. Σύνθεση του mAC-snack in situ	90
4.2.3. Σύνθεση του mAC-Snack post treatment.....	90
4.3. Ικανότητα Προσρόφησης Υλικών σε Εξασθενές Χρώμιο	91
4.3.1. Κατασκευή Καμπύλης Βαθμονόμησης.....	91
4.3.2. Πειραματικές Διεργασίες Προσροφητικής Ικανότητας.....	92
4.3.3. Πειράματα οξειδωσης για τον προσδιορισμό του Cr ³⁺ στα διαλύματα	93
4.3.4. Θερμοδυναμική της Προσρόφησης Εξασθενούς Χρωμίου	94

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	95
5.1. Χαρακτηρισμός Υλικών με ποροσιμετρία αζώτου	95
5.2. Δομικός χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων Χ	102
5.3. Δομικός χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία υπερύθρου	104
5.4. Διαφορική θερμική ανάλυση και θερμοβαρυμετρία	106
5.5. Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Διέλευσης	110
5.6. Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου	112
5.7. Θερμοδυναμική Ανάλυση Προσρόφησης Εξασθενούς Χρωμίου. Αποτελέσματα Ελεύθερης Ενέργειας Gibbs	124
5.8. Μελέτη Μηχανισμού Απομάκρυνσης του Cr(VI)	125
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	135
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	137

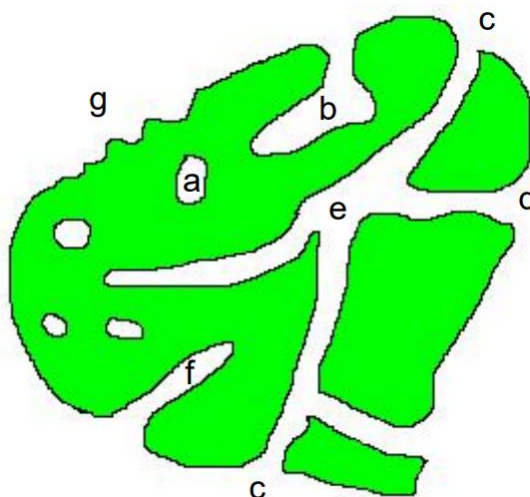
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1. Πορώδη Υλικά

Πορώδη υλικά ή πορώδη μέσα ονομάζονται τα υλικά τα οποία δεν έχουν συμπαγή δομή αλλά παρουσιάζουν διάκενα (πόρους) τα οποία είναι πληρωμένα με ρευστό (αέριο ή υγρό) ή μείγμα ρευστών. Τα πορώδη υλικά εμφανίζονται παντού στη φύση και σε τεχνολογικές εφαρμογές καθώς, με εξαίρεση τα μέταλλα και κάποια πυκνά πετρώματα, όλα τα υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως πορώδη σε ένα βαθμό.¹

Στην **Εικόνα 1**, παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά είδη πόρων που μπορεί να εμφανίσει ένα πορώδες υλικό.



Εικόνα 1: Διατομή ενός πορώδους στερεού σωματιδίου και χαρακτηριστικά είδη πόρων

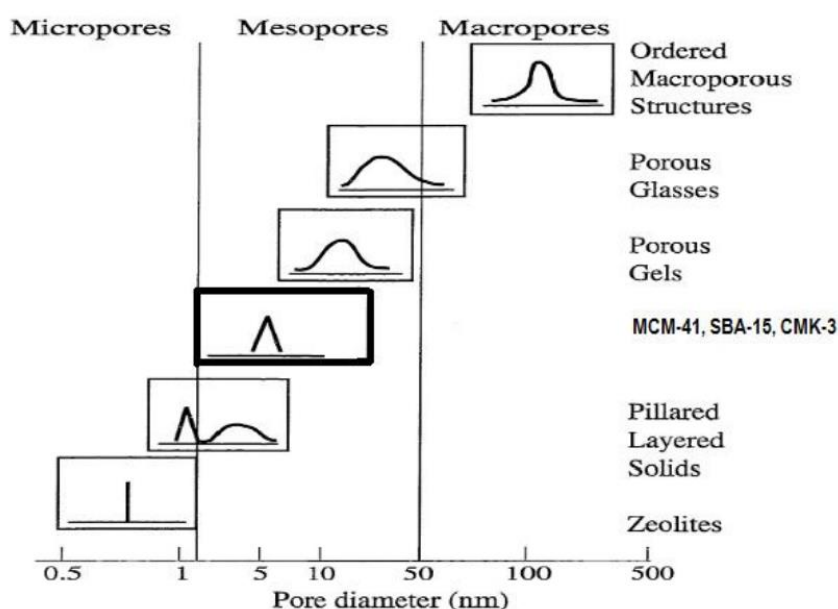
Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1, οι πόροι ενός στερεού μπορεί να έχουν διαφορετικό σχήμα και μέγεθος και ανάλογα ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες. Έτσι σε σχέση με την προσβασιμότητα ενός εξωτερικού ρευστού οι πόροι του σχήματος χωρίζονται σε κλειστούς (a), ανοιχτούς από το ένα άκρο (b), (f) που ονομάζονται και τυφλοί (blind pores), ανοιχτούς και από τα δύο άκρα (c), (d), (e). Με βάση το σχήμα τους, διακρίνονται σε κυλινδρικούς (c), (f), με σχήμα μελανοδοχείου (ink-bottle) (b), ή με σχήμα καπνοδόχου (funnel shaped) (d). Τέλος, η ακανόνιστη επιφάνεια (g) θεωρείται πορώδης μόνο αν, σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, το βάθος των ανωμαλιών που εμφανίζει είναι μεγαλύτερο από το πλάτος τους.

Τα πορώδη υλικά προσελκύνουν το ενδιαφέρον των χημικών και των επιστημόνων των υλικών τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω των προκλήσεων που θέτει η σύνθεσή τους και ο χαρακτηρισμός τους καθώς επίσης και το εύρος των εφαρμογών τους.

Το σκελετικό τμήμα του υλικού ονομάζεται συχνά «μήτρα» ή «πλαίσιο». Οι πόροι συνήθως γεμίζουν με ένα υγρό (υγρό ή αέριο). Το σκελετικό υλικό είναι συνήθως στερεό, αλλά δομές όπως οι αφροί συχνά αναλύονται επίσης χρησιμοποιώντας την έννοια των πορωδών μέσων. Η έννοια των πορωδών μέσων χρησιμοποιείται σε πολλούς τομείς της εφαρμοσμένης επιστήμης και μηχανικής: διήθηση, μηχανική (ακουστική, γεωμηχανική, εδαφομηχανική, μηχανική πετρωμάτων), μηχανική (πετρελαιομηχανική, βιοαποκατάσταση, μηχανική κατασκευής), γεωεπιστήμες (υδρογεωλογία, γεωφυσική πετρελαίου), βιολογία και βιοφυσική, επιστήμη των υλικών.²

Ανάλογα με το μέγεθος των πόρων, τα πορώδη υλικά υποδιαιρούνται σε 3 κατηγορίες, σύμφωνα με την IUPAC: ³

- Μικροπορώδη Υλικά, με μέγεθος πόρων 0.2-2 nm
- Μέσοπορώδη Υλικά, με μέγεθος πόρων 2-50 nm
- Μακροπορώδη Υλικά, με μέγεθος πόρων μεγαλύτερο από 50 nm



Εικόνα 2: Αντιπροσωπευτικά πορώδη υλικά με διαφορετικά μεγέθη πόρων και οι αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων

Πίνακας 1: Αντιπροσωπευτικά πορώδη υλικά

Ορισμός	Περιοχές Μεγέθους Πόρων	Παραδείγματα	Περιοχές Μεγέθους Πόρων
Μακροπορώδη	>50 nm	Πορώδεις ύαλοι	>50 nm
Μέσοπορώδη	2-50 nm	Αεροτζέλ Φυλλόμορφοι άργιλοι M41S	>10 nm 1 nm, 10 nm 1.6-10 nm
Μικροπορώδη	<2nm	Ζεόλιθοι Ενεργός άνθρακας	<1.42 nm 0.6 nm

1.1.1. Νανοπορώδη Υλικά

Τα νανοπορώδη υλικά παρουσιάζουν διαμέτρους πόρων που ποσοτικοποιούνται καταλληλότερα χρησιμοποιώντας μονάδες νανομέτρων. Η διάμετρος των πόρων σε νανοπορώδη υλικά είναι επομένως τυπικά έως 1000 nm. Οι ανοιχτοί πόροι είναι χρήσιμοι για τεχνικές μοριακού διαχωρισμού, προσρόφηση και μελέτες κατάλυσης. Οι κλειστοί πόροι χρησιμοποιούνται κυρίως σε θερμομονωτές και για δομικές εφαρμογές.⁴

Τα μικροπορώδη και τα μεσοπορώδη υλικά διακρίνονται ως ξεχωριστές κατηγορίες υλικών λόγω των διακριτών εφαρμογών που παρέχουν τα μεγέθη πόρων σε αυτά τα υλικά. Προκαλώντας σύγχυση, ο όρος μικροπορώδης χρησιμοποιείται για να περιγράψει υλικά με μικρότερα μεγέθη πόρων από τα υλικά που συνήθως αναφέρονται απλώς ως νανοπορώδη. Πιο σωστά, τα μικροπορώδη υλικά νοούνται καλύτερα ως υποσύνολο νανοπορωδών υλικών, δηλαδή υλικά που παρουσιάζουν διάμετρο πόρων μικρότερη από 2 nm.⁵ Τα μεσοπορώδη υλικά, που αναφέρονται γενικά σε υλικά με μέση διάμετρο πόρων στην περιοχή 2-50 nm, είναι ενδιαφέροντα ως υλικά υποστήριξης καταλύτη και προσροφητικά λόγω των υψηλών αναλογιών επιφάνειας προς όγκο. Τα μικροπορώδη υλικά χρησιμοποιούνται συχνά σε εργαστηριακά περιβάλλοντα για να διευκολύνουν την ανταλλαγή αερίων χωρίς ρύπους. Επίσης, τα μικροπορώδη υλικά έχουν μία ποικιλία εφαρμογών και πιο συγκεκριμένα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες, ιονανταλλάκτες και προσροφητικά υλικά.

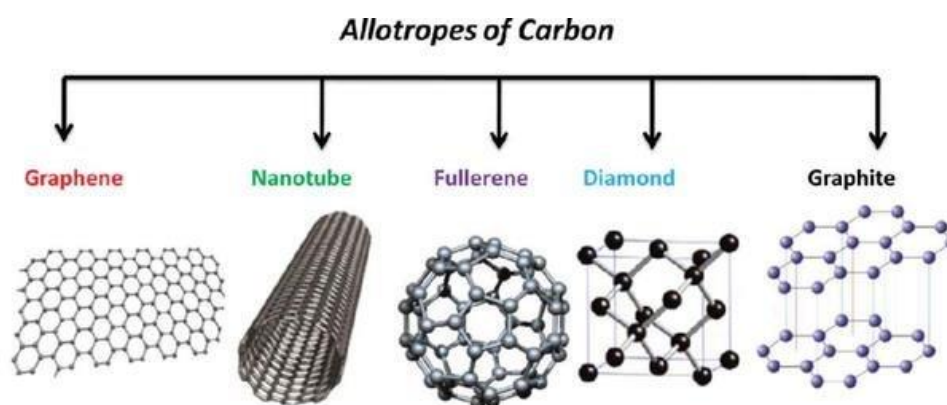
1.2. Άνθρακας

Ο άνθρακας είναι ένα χημικό στοιχείο με το σύμβολο C και τον ατομικό αριθμό 6. Είναι μη μεταλλικός και τετρασθενής - καθιστώντας τέσσερα ηλεκτρόνια διαθέσιμα για να σχηματίσουν ομοιοπολικούς χημικούς δεσμούς. Ανήκει στην ομάδα 14 του περιοδικού πίνακα και ο άνθρακας αποτελεί μόνο περίπου το 0,025 τοις εκατό του φλοιού της Γης. Ο άνθρακας είναι το 15ο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της Γης και το τέταρτο πιο άφθονο στοιχείο στο σύμπαν κατά μάζα μετά το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο. Η αφθονία του άνθρακα, η μοναδική του ποικιλομορφία οργανικών ενώσεων και η ασυνήθιστη ικανότητά του να σχηματίζει πολυμερή στις θερμοκρασίες που συναντώνται συνήθως στη Γη, επιτρέπει σε αυτό το στοιχείο να χρησιμεύει ως κοινό στοιχείο όλων των γνωστών ζώων. Είναι το δεύτερο πιο άφθονο στοιχείο στο ανθρώπινο σώμα κατά μάζα (περίπου 18,5%) μετά το οξυγόνο.

Ο άνθρακας είναι ένα από τα πιο ενδιαφέροντα χημικά στοιχεία διότι έχει την δυνατότητα να δημιουργήσει ομοιοπολικούς δεσμούς οι οποίοι είναι και οι ισχυρότεροι δυνατοί δεσμοί αλλά ταυτόχρονα μπορεί να παράγει διαφορετικές δομές μέσω των οποίων προσδίδει στην εκάστοτε ένωση που σχηματίζεται, καινοτόμες και διαφορετικές ιδιότητες. Ο άνθρακας έχει εξελιχθεί σε ένα καθόλα σημαντικό υλικό διότι μπορούμε να τον βρούμε είτε σε άμορφη κατάσταση αλλά και σε διάφορες κρυσταλλικές πολυμορφικές καταστάσεις. Σημαντικές ιδιότητες των πολυμορφικών καταστάσεων του άνθρακα είναι η χαμηλή του μάζα και το υψηλό σημείο τήξης του και ταυτόχρονα ο συνδυασμός τους με τους ομοιοπολικούς δεσμούς που σχηματίζει, τα οποία τον καθιστούν πολύ σημαντικό στοιχείο σε τεχνολογικό αλλά και ερευνητικό επίπεδο.

Ο ατομικός άνθρακας είναι ένα πολύ βραχύβιο είδος και, ως εκ τούτου, ο άνθρακας σταθεροποιείται σε διάφορες πολυατομικές δομές με ποικίλες μοριακές διαμορφώσεις που ονομάζονται αλλοτροπικές δομές άνθρακα. Ενδεικτικά κάποιες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα φαίνονται στην Εικόνα 3. Ο γραφίτης αποτελείται από διασυνδεδεμένα άτομα άνθρακα διατεταγμένα ώστε να σχηματίζουν εξαγωνικά επίπεδα δίκτυα με τη μορφή στρωμάτων που στοιβάζονται παράλληλα μεταξύ τους. Αυτά τα στρώματα συνδέονται με χαμηλής ενέργειας δεσμούς τύπου van der Waals. Αυτό εξηγεί την ελασματοποιημένη μορφολογία του γραφίτη.⁶ Το γραφένιο είναι ουσιαστικά ένα απομονωμένο ατομικό επίπεδο του γραφίτη. Τα γραφενικά επίπεδα έχουν χωριστεί ακόμη καλύτερα σε παρεμβαλλόμενες ενώσεις γραφίτη ενώ σε πολύ

υψηλές πιέσεις, ο άνθρακας σχηματίζει το πιο συμπαγές αλλοτρόπιο, το διαμάντι, που έχει σχεδόν διπλάσια πυκνότητα από τον γραφίτη. Εδώ, κάθε άτομο συνδέεται τετραεδρικά με τέσσερα άλλα, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο δίκτυο από συσσωρευμένους εξαμελείς δακτυλίους ατόμων. Άλλες αλλοτροπικές δομές του άνθρακα είναι τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα που παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά το 1991 από τον Ιάπωνα ερευνητή Sumio Iijima κατά τη διάρκεια της σύνθεσης φουλλερενίων από ένα ηλεκτρικό τόξο.⁷ Έχουν χαρακτηριστεί ως φύλλα γραφενίου που τυλίγονται πάνω τους με τη μορφή μικροσωλήνων και αργότερα θα μετονομαστούν σε νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων.



Εικόνα 3: Αλλοτροπικές δομές άνθρακα

1.2.1. Πορώδεις δομές άνθρακα

Οι πορώδεις άνθρακες είναι μια σημαντική κατηγορία πορωδών υλικών που έχουν αναπτυχθεί γρήγορα τα τελευταία χρόνια. Τις τελευταίες δεκαετίες, τα πορώδη υλικά άνθρακα έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή στη χημεία, τη φυσική, την επιστήμη των υλικών κ.λπ. Τα υλικά άνθρακα έχουν εξαιρετικές ιδιότητες όπως υψηλή χημική σταθερότητα, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και χαμηλό κόστος. Στη φύση, πολλά υλικά όπως η βιομάζα (π.χ. άμυλο και στέλεχος άγριου ρυζιού) μπορούν να μετατραπούν τεχνητά σε πορώδη άνθρακα. Οι πορώδεις άνθρακες μπορεί να έχουν διαφορετική μορφολογία στη μικροδομή τους και να εξυπηρετούν διαφορετικές απαιτήσεις όπως μεμβράνες νανοϊνών, νανοσφαίρες, σωλήνες ενεργού άνθρακα κ.α.. Οι πορώδεις άνθρακες βρίσκουν εφαρμογή στην ηλεκτροχημεία ως υλικά

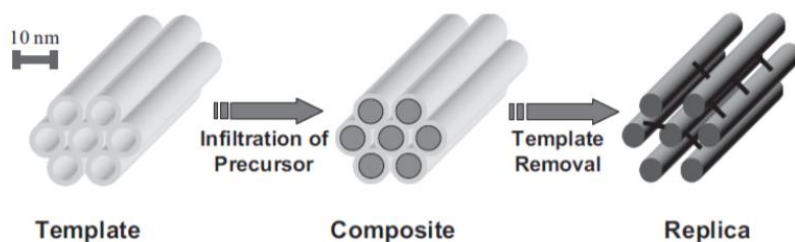
ηλεκτροδίων, στους υπερπυκνωτές, την αποθήκευση υδρογόνου, την υποστήριξη καταλύτη όπου μέσω των πορώδων ανθράκων γίνεται αντίδραση μείωσης οξυγόνου και στην προσρόφιση και τον διαχωρισμό αερίων.

1.2.2. Σύνθεση πορώδων δομών άνθρακα

Τα πορώδη υλικά μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες ως προς την οργάνωση των πόρων τους, σε πορώδη υλικά με οργανωμένους πόρους ή μη. Συνήθως, ο διαχωρισμός αυτός οφείλεται στην χρήση εκμαγείου που αυτοοργανώνεται σε συγκεκριμένες γεωμετρίες κατά την σύνθεση του πορώδους υλικού. Από την πρώτη επιτυχημένη σύνθεση του μεσοπορώδους πυριτικού υλικού MCM-41 από τους επιστήμονες της Mobil το 1992⁸, έχουν συντεθεί πλήθος μεσοπορώδων υλικών με διάφορες μεθόδους. Η χρήση τέτοιων εκμαγείων (templates), οδηγεί σε υλικά με οργανωμένη διάταξη πόρων (ordered structures). Ανάλογα με την επιλογή του είδους του εκμαγείου οι μέθοδοι σύνθεσης των πορώδων υλικών διακρίνονται σε αυτές των σκληρών εκμαγείων (hard templating method) ή μαλακών εκμαγείων (soft templating method).⁹

1.2.2.1. Μέθοδος σκληρού εκμαγείου- Hard Templating Method

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την διαδικασία όπου ένα μεσοπορώδες στερεό (συντά μία μεσοπορώδης síλικά) χρησιμοποιείται ως εκμαγείο εντός του οποίου θα αναπτυχθεί ένα άλλο στερεό, ώστε να έχει διατεταγμένη δομή πόρων και κρυσταλλικά τοιχώματα. Στην Εικόνα 4 παρουσιάζεται μια γενική σχηματική απεικόνιση της μεθόδου. Το βασικό ζητούμενο της εν λόγω διαδικασίας, είναι η επιτυχής πλήρωση των πόρων του σκληρού καλουπιού από το διάλυμα της πρόδρομης ένωσης¹⁰. Η μέθοδος Hard Templating χρησιμοποιείται για την παρασκευή πορώδων ανθράκων οργανωμένης δομής χρησιμοποιώντας διάφορες πηγές άνθρακα με πιο συνηθισμένη τη ζάχαρη. Αρχικά η πηγή άνθρακα γεμίζει τους πόρους του σκληρού εκμαγείου, ακολουθεί θερμική κατεργασία και απομάκρυνση του εκμαγείου. Στην μέθοδο αυτή η θερμική επεξεργασία μπορεί να γίνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες χωρίς την κατάρρευση της δομής και μπορούν να συντεθούν υλικά υψηλής κρυσταλλικότητας.



Εικόνα 4: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου σκληρού εκμαγείου

Από την άλλη, η μέθοδος σκληρού εκμαγείου εμφανίζει και κάποιους περιορισμούς όσο αφορά τα μεσοπορώδη υλικά που θα χρησιμοποιηθούν ως καλούπια (template). Η μέθοδος σκληρού εκμαγείου χαρακτηρίζεται από τα πολλά στάδια παραγωγής που απαιτούνται για το τελικό αποτέλεσμα. Επίσης, μέσω της μεθόδου αυτής δεν μπορεί να γίνει παραγωγή μεγάλης ποικιλίας υλικών διότι είναι μία μέθοδος παραγωγής μεσοπορώδων ανθράκων. Επιπλέον, κατά το «άδειασμα» των εκμαγείων μπορεί να καταρρεύσει μέρος της δομής των πόρων επηρεάζοντας της απόδοση του προϊόντος. Αν κάποιο εκμαγείο δεν έχει γεμίσει σωστά μπορεί να οδηγηθούμε σε ασυνεχή ελαττώματα δομής των πόρων. Και τέλος, οι περιορισμένες πηγές πρότυπου υλικού επηρεάζουν την ευρεία χρήση αυτής της μεθόδου.

1.2.2.1. Μέθοδος Μαλακού Εκμαγείου- Soft Templating Method

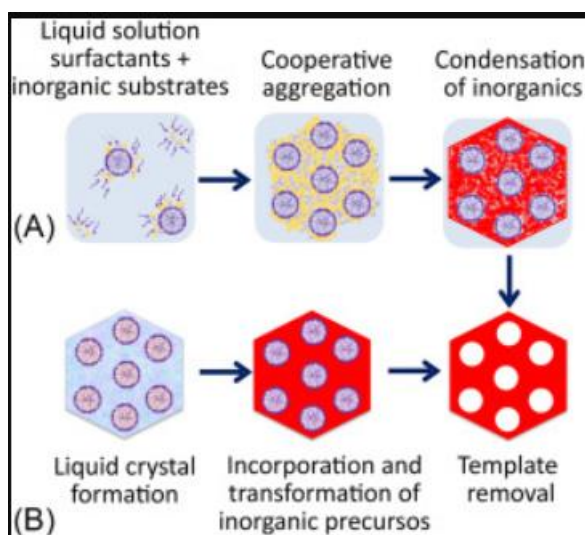
Η μέθοδος αυτή είναι η κύρια μέθοδος σύνθεσης μεσοπορωδών υλικών οργανωμένης δομής και έχει βελτιωθεί και τελειοποιηθεί μέσω δύο διαφορετικών συνθετικών στρατηγικών:

- Συνεργατική αυτοσυναρμολόγηση (A)
- Διαδικασία διαμόρφωσης υγρών κρυστάλλων (B)

Ουσιαστικά, χρησιμοποιώντας μία διάταξη από οργανικές τασιενεργές ενώσεις ως εκμαγεία είναι δυνατή η σύνθεση οργανωμένων εξαγωνικών ή κυβικών οργανο-ανθρακικών πρόδρομων υλικών. Μετά την απομάκρυνση των εκμαγείων είναι δυνατή η σύνθεση οργανωμένης διάταξης πόρων του μεσοπορώδους υλικού. Συγκεκριμένα για την παραγωγή μεσοπορώδους άνθρακα μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως πηγές άνθρακα ζάχαρη δηλαδή σουκρόζη και ως εκμαγεία χρησιμοποιείται κάποια πολυμερική ένωση.

Στάδια σύνθεσης μέσω μαλακού εκμαγείου

- Μέσω μιας επιφανειοδραστικής ουσίας που χρησιμοποιείται ως εκμαγείο γίνεται ενσωμάτωση και αντίδραση του υλικού
- Συσσωμάτωση των ουσιών σε περιορισμένο χώρο
- Αφαίρεση του εκμαγείου
- Δημιουργία του μεσοπορώδους υλικού



Εικόνα 5: Σχηματική απεικόνιση μεθόδου μαλακού εκμαγείου

1.2.2.2. Πορώδη υλικά άνθρακα μη οργανωμένης δομής

Εκτός από τα υλικά άνθρακα οργανωμένης δομής και τις μεθόδους παραγωγής τους, που αναφερθήκαμε παραπάνω, υπάρχουν και ανθρακικά υλικά που δεν παρουσιάζουν συγκεκριμένη διάταξη πόρων. Τέτοια Ο σύγχρονος βιομηχανικά παραγόμενος ενεργός άνθρακας καθιερώθηκε στις αρχές του 20^{ου} αιώνα στην Ευρώπη για τον καθαρισμό ζάχαρης. Σταδιακά άρχισε να χρησιμοποιείται και σε προσροφήσεις ρύπων τόσο σε υγρή όσο και σε αέρια φάση. Εκτός από τα παραδοσιακά μικροπορώδη υλικά υπάρχουν και άλλα πορώδη υλικά που χρησιμοποιούν πηγή άνθρακα η οποία προέρχεται από βιομάζα. Σε αυτά τα υλικά δεν χρησιμοποιούνται εκμαγεία για την σύνθεσή τους. Στα υπέρ τέτοιων συνθέσεων είναι το χαμηλό κόστος λόγω της βιομάζας που χρησιμοποιείται που μπορεί να είναι βιομηχανικά/αστικά απόβλητα.

1.2.4. Διαδικασία παραγωγής ενεργού άνθρακα – Μέθοδοι ενεργοποίησης

Η διαδικασία παραγωγής ενεργού άνθρακα απαιτεί πυρόλυση της βιομάζας για την απόκτηση ανθρακοποιημένου υλικού σε μεγάλο βαθμό. Έπειτα, μέσω κατάλληλης διεργασίας ενεργοποίησης επιτυγχάνεται ο σχηματισμός μεγάλου πορώδους που του αποδίδει ισχυρές προσροφητικές ικανότητες καθώς και ενεργές ομάδες που βοηθούν χημικά τη ρόφηση, ανάλογα με τη διαδικασία που ακολουθείται. Η ενεργοποίηση μπορεί να είναι είτε φυσική είτε χημική. Στην φυσική ενεργοποίηση έχουμε δύο διαδικασίες που χρησιμοποιούνται και είναι η ανθρακοποίηση όπου γίνεται η πυρόλυση του άνθρακα σε θερμοκρασίες 600-900 °C, συνήθως σε αδρανή ατμόσφαιρα με αέρια όπως αργό ή άζωτο και η ενεργοποίηση/οξειδωση όπου το υλικό εκτίθεται σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες σε θερμοκρασίες άνω των 250 °C, συνήθως στην περιοχή θερμοκρασιών 600-1200 °C.¹² Από την άλλη στην χημική ενεργοποίηση η πρώτη ύλη του άνθρακα αρχικά εμποτίζεται με κάποια χημική ουσία, συνήθως ένα οξύ, ισχυρή βάση ή ένα άλας όπως: φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) 25%, καυστικό κάλιο (KOH) 5%, υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) 5%, χλωριούχο Ασβέστιο ($CaCl_2$) 25%, χλωριούχος ψευδάργυρος ($ZnCl_2$) 25%, ανθρακικό κάλιο/ανθρακικό νάτριο (K_2CO_3/Na_2CO_3) 15%. Τέλος, ο άνθρακας υποβάλλεται σε υψηλές θερμοκρασίες (250-600 °C). Η χημική ενεργοποίηση προτιμάται από τη φυσική ενεργοποίηση λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών, της καλύτερης ποιότητας συνοχής και του μικρότερου χρόνου που απαιτείται για την ενεργοποίηση του υλικού.¹³

1.3. Ενεργός Άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας (activated carbon/AC) αποτελεί ένα πολύ καλής ποιότητας πορώδες υλικό με υψηλή ειδική επιφάνεια, το οποίο απαντάται σε πλήθος εφαρμογών βιομηχανικής ή περιβαλλοντικής σημασίας, όπως διεργασίες διαχωρισμού, διεργασίες αποχρωματισμού, ετερογενής κατάλυση, βελτιωμένη εξόρυξη πετρελαίου, αποθήκευση φυσικών πόρων, διαχείριση αποβλήτων, καθαρισμό αέριων και υγρών ρύπων, απομάκρυνση οσμής, αποχλωρίωση, απομάκρυνση τοξικών ουσιών, ανάκτηση διαλυτών, αλλά και σαν υπόστρωμα καταλυτών.

Ο AC μπορεί να παραχθεί από οποιοδήποτε ανθρακικό υλικό, με μεθόδους που περιλαμβάνουν θέρμανση του αρχικού υλικού παρουσία οξειδωτικού αερίου ή

κατεργασία με χημικά μέσα. Η προσροφητική ικανότητα των ACs για διάφορες ουσίες σχετίζεται άμεσα με τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά τους.

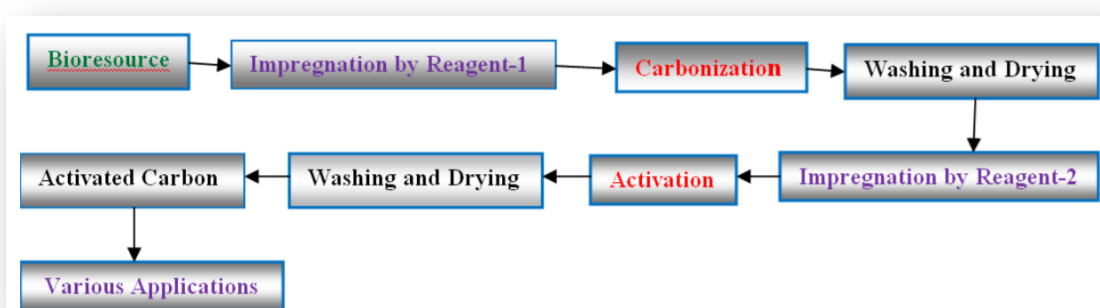
Μία από τις πιο σημαντικές χρήσεις του ενεργού άνθρακα είναι ότι χρησιμοποιείται για το φιλτράρισμα των ρύπων από το νερό. Επεξεργάζεται (ενεργοποιείται) για να έχει μικρού μεγέθους και όγκου πόρους που αυξάνουν την ειδική επιφάνεια (surface area)¹⁴ η οποία είναι διαθέσιμη για προσρόφηση ή για χημικές αντιδράσεις.¹⁵

1.3.1. Παραγωγή και Ενεργοποίηση

Ο AC μπορεί να παραχθεί από ένα μεγάλο αριθμό ανθρακούχων υλικών, όπως ξύλο, κάρβουνο, τύρφη, λιγνίτη, πριονίδια, υπολείμματα χαρτοβιομηχανίας, κελύφη και κουκούτσια καρπών, πολτό από ζαχαροκάλαμο και πετρελαιοειδή κατάλοιπα.¹⁶ Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν άνθρακας από ξύλο, τύρφη και κουκούτσια καρπών. Ωστόσο, σήμερα χρησιμοποιούνται φθινοί και άμεσα διαθέσιμοι φυσικοί άνθρακες, όπως από απόβλητα λιγνίνης, πετρελαιοειδή, λιπαντικά έλαια και από ανθρακικά στερεά απόβλητα τροφίμων όπως ληγμένα τρόφιμα πολυσακχαριτών.

Ο άνθρακας στη συνέχεια υποβάλλεται σε μία κατεργασία δύο σταδίων, κατά την οποία δημιουργούνται πόροι και ρωγμές στην επιφάνειά του. Το αποτέλεσμα της κατεργασίας αυτής είναι η αύξηση της ενεργής ειδικής επιφάνειας του άνθρακα. Το πρώτο στάδιο είναι η ανθράκωση (carbonization), μία διαδικασία θέρμανσης του άνθρακα στους 600-900°C απουσία αέρα (πυρόλυση) για την αποφυγή της καύσης του άνθρακα.¹⁷ Σκοπός της διαδικασίας αυτής είναι η ξήρανση του άνθρακα και η απομάκρυνση δεσμευμένων υδρογονανθράκων και άλλων ξένων ουσιών από την επιφάνειά του. Το πιο σημαντικό στάδιο στην παραγωγή AC είναι η ενεργοποίηση. Αυτή είναι η διαδικασία με την οποία η επιλεγμένη πρώτη ύλη ή η ενανθρακωμένη πρώτη ύλη μετατρέπεται σε μια λεπτή κρυσταλλική μορφή άνθρακα που διαπερνάται από τον μεγαλύτερο δυνατό αριθμό τυχαία κατανεμημένων πόρων διαφόρων σχημάτων και μεγεθών. Η ενεργοποίηση του άνθρακα (activation), αποτελεί το δεύτερο στάδιο και πραγματοποιείται με έκθεση του άνθρακα σε κάποιον παράγοντα ενεργοποίησης, συνήθως σε ρεύμα ατμού σε υψηλή θερμοκρασία. Το μέγεθος των πόρων που δημιουργούνται στην επιφάνεια του άνθρακα εξαρτάται από το χρόνο παραμονής του άνθρακα στον ατμό. Συνήθως μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής οδηγούν σε πόρους μεγαλύτερου μεγέθους. Εκτός από τη χρήση ατμού, το στάδιο της

ενεργοποίησης μπορεί να διεξαχθεί και με χρήση κατάλληλων χημικών, όπου καλείται χημική ενεργοποίηση. Το υλικό άνθρακα είναι εμποτισμένο με ορισμένες χημικές ουσίες. Η χημική ουσία είναι συνήθως ένα οξύ, ισχυρή βάση (KOH), ή ένα άλας. Ο άνθρακας στη συνέχεια υποβάλλεται σε υψηλές θερμοκρασίες (250–600 °C). Πιστεύεται ότι η θερμοκρασία ενεργοποιεί τον άνθρακα σε αυτό το στάδιο αναγκάζοντας το υλικό να ανοίξει και να έχει περισσότερους μικροσκοπικούς πόρους. Η χημική ενεργοποίηση προτιμάται από τη φυσική ενεργοποίηση λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών, της καλύτερης ποιότητας συνοχής και του μικρότερου χρόνου που απαιτείται για την ενεργοποίηση του υλικού.

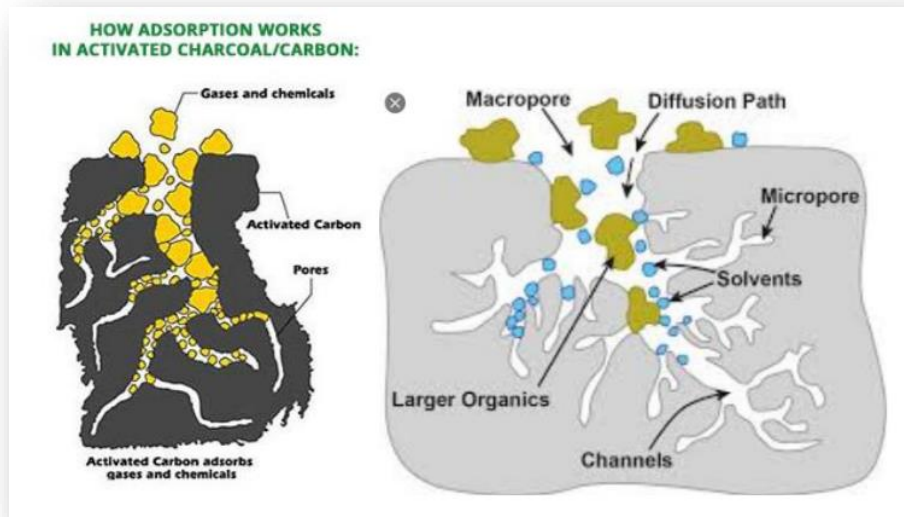


Εικόνα 6: Γενικό διάγραμμα ροής για την παραγωγή ενεργού άνθρακα.

1.3.2. Χαρακτηριστικά Ενεργού Άνθρακα

Ένα γραμμάριο ενεργού άνθρακα μπορεί να έχει επιφάνεια 500 m² - 2000 m². Τα αερόπηκτα άνθρακα (aerogel), ενώ είναι πιο ακριβά, έχουν ακόμη μεγαλύτερες επιφάνειες και χρησιμοποιούνται σε ειδικές εφαρμογές.¹⁸

Οι σπουδαιότερες ιδιότητες του AC οι οποίες τον καθιστούν αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό είναι το ανεπτυγμένο πορώδες και η υψηλή ειδική επιφάνεια. Η συμπεριφορά του ως προσροφητικό υλικό επηρεάζεται από διάφορα χαρακτηριστικά του. Τα κυριότερα από αυτά είναι τα παρακάτω:



Εικόνα 7: Δομή πόρων ενεργού άνθρακα

- Κατανομή των κόκκων, το μέγεθος αυτό εκφράζεται με την ουσιαστική διάμετρο d_{10} (η διάμετρος μέσα από την οποία διέρχεται το 10% του υλικού) και το συντελεστή ομοιομορφίας $UC = d_{60}/d_{10}$.
- Ειδική επιφάνεια, δηλαδή η επιφάνεια ανά μονάδα μάζας που είναι διαθέσιμη για προσρόφηση.
- Η σκληρότητα (αριθμός τριβής), είναι ένα μέτρο της αντίστασης του ενεργού άνθρακα στη φθορά. Είναι ένας σημαντικός δείκτης ενεργού άνθρακα για τη διατήρηση της φυσικής του ακεραιότητας και την αντοχή στις δυνάμεις τριβής. Υπάρχουν μεγάλες διαφορές στη σκληρότητα των ενεργών ανθράκων, ανάλογα με την πρώτη ύλη και τα επίπεδα δραστηριότητας.
- Μέγεθος των πόρων.
- Η στερεά ή η σκελετική πυκνότητα των ενεργών ανθράκων θα κυμαίνεται τυπικά μεταξύ 2000 και 2100 kg/m³. Φαινόμενη πυκνότητα, η οποία ορίζεται ως η μάζα του ενεργού άνθρακα σε ξηρή βάση ανά μονάδα όγκου του, συμπεριλαμβανομένων των πόρων και των κενών μεταξύ των κόκκων του.
- Φαινομενική πυκνότητα, η οποία ορίζεται ως η πυκνότητα του ενεργού άνθρακα μέσα στο μέσο με τις ουσίες που προσροφούνται.
- Αριθμός ιωδίου, πρόκειται για την ποσότητα του ιωδίου που προσροφάται στον ενεργό άνθρακα υπό καθορισμένες συνθήκες και αντιπροσωπεύει την ικανότητα του ενεργού άνθρακα να προσροφά ουσίες μικρού μοριακού βάρους.¹⁹

- Αριθμός μελασσών, αντιπροσωπεύει την ικανότητα του ενεργού άνθρακα να προσροφά ουσίες μεγάλου μοριακού βάρους (μεγαλύτερο από 20 Å ή μεγαλύτερο από 2 nm). Ένας υψηλός αριθμός μελάσας υποδηλώνει υψηλή προσρόφηση μεγάλων μορίων (εύρος 95-600). Ο αριθμός μελάσας είναι ένα μέτρο του βαθμού αποχρωματισμού ενός τυπικού διαλύματος μελάσας που έχει αραιωθεί και τυποποιηθεί έναντι τυποποιημένου ενεργού άνθρακα. Λόγω του μεγέθους των χρωματικών σωμάτων, ο αριθμός μελάσας αντιπροσωπεύει τον δυνητικό όγκο πόρων που είναι διαθέσιμος για μεγαλύτερα προσροφητικά είδη.
- Αριθμός φαινολών, χρησιμοποιείται σαν δείκτης της ικανότητας του ενεργού άνθρακα να προσροφά ουσίες που ευθύνονται για ανεπιθύμητες γεύσεις και αρώματα από το νερό.
- Αριθμός τανινών, εκφράζει την ικανότητά του να προσροφά ουσίες μεσαίου και μεγάλου μοριακού βάρους.
- Αριθμός μπλε μεθυλενίου, πρόκειται για την ποσότητα του μπλε μεθυλενίου που προσροφάται στον ενεργό άνθρακα και αντιπροσωπεύει την ικανότητά του να προσροφά ουσίες μεσαίου μοριακού βάρους (20 έως 50 Å ή 2 έως 5 nm). Η προσρόφηση του μπλε του μεθυλενίου αναφέρεται σε g/100g (εύρος 11-28 g/100g).
- Αριθμός τετραχλωράνθρακα, πρόκειται για την ποσότητα του αέριου τετραχλωράνθρακα που προσροφάται στον ενεργό άνθρακα και αντιπροσωπεύει την ικανότητά του να προσροφά αέρια.
- Αριθμός μισού μήκους αποχλωρίωσης, αφορά την ικανότητα του ενεργού άνθρακα να προσροφά ιόντα χλωρίου από το νερό και αναφέρεται στο μήκος του στρώματος του ενεργού άνθρακα που απαιτείται για να προκύψει στην εκροή συγκέντρωση χλωρίου 3.5 ppm από συγκέντρωση εισόδου 5 ppm.
- Η τιμή του pH του ενεργού άνθρακα είναι ένα μέτρο για το αν είναι όξινος ή βασικός. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για την ενεργοποίηση και το αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται επηρεάζουν επίσης το pH του ενεργού άνθρακα. Το pH έχει πολύ σημαντική επίδραση στις διαδικασίες προσρόφησης στην υγρή φάση. Το pH έχει πράγματι επίδραση στη χημεία της επιφάνειας και στο επιφανειακό φορτίο. Για παράδειγμα, σε χαμηλό pH, η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη, επομένως οι επιδόσεις για την προσρόφηση κατιόντων θα είναι χαμηλές λόγω της αντίστοιχης ηλεκτροστατικής απώθησης. Η τιμή του

pH συχνά μετράται για να προβλέψει πιθανή αλλαγή όταν προστίθεται ενεργός άνθρακας στο υγρό.

1.3.3. Εφαρμογές Χρήσεις Ενεργού Άνθρακα

Ο AC είναι ένα προσροφητικό υλικό που μπορεί να προσαρμόζεται στις ανάγκες της αγοράς, λόγω του ελεγχόμενου μεγέθους και κατανομής των πόρων του κατά την παραγωγή. Οι ανάγκες της χημικής μηχανικής για συγκεκριμένες εφαρμογές εξυπηρετούνται με τη μορφή κόνεων-σκόνης, κόκκων και άλλων σχηματοποιημένων προϊόντων AC. Ανάλογα με τη μορφή των πρώτων υλών, εφαρμόζεται συγκεκριμένη μέθοδος ενεργοποίησης (φυσική ή χημική ενεργοποίηση).

Βιομηχανική

Μια σημαντική βιομηχανική εφαρμογή περιλαμβάνει τη χρήση ενεργού άνθρακα στο φινίρισμα μετάλλων για τον καθαρισμό διαλυμάτων ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης. Για παράδειγμα, είναι η κύρια τεχνική καθαρισμού για την αφαίρεση οργανικών ακαθαρσιών από φωτεινά διαλύματα επιμετάλλωσης. Μια ποικιλία οργανικών χημικών ουσιών προστίθενται στα διαλύματα επιμετάλλωσης για τη βελτίωση των ιδιοτήτων εναπόθεσής τους και για τη βελτίωση των ιδιοτήτων όπως η φωτεινότητα, η ομαλότητα, η ολκιμότητα κ.λπ. Λόγω της διέλευσης συνεχούς ρεύματος και ηλεκτρολυτικών αντιδράσεων ανοδικής οξείδωσης και καθοδικής αναγωγής, τα οργανικά πρόσθετα δημιουργούν ανεπιθύμητα προϊόντα διάσπασης σε λύση. Η υπερβολική συσσώρευσή τους μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ποιότητα της επιμετάλλωσης και τις φυσικές ιδιότητες του εναποτιθέμενου μετάλλου. Η επεξεργασία με ενεργό άνθρακα αφαιρεί τέτοιες ακαθαρσίες και επαναφέρει την απόδοση της επιμετάλλωσης στο επιθυμητό επίπεδο.

Ιατρική

Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται για τη θεραπεία δηλητηριάσεων και υπερβολικών δόσεων μέσω στοματικής κατάποσης. Τα δισκία ή οι κάψουλες ενεργού άνθρακα χρησιμοποιούνται σε πολλές χώρες ως φάρμακο χωρίς ιατρική συνταγή για τη θεραπεία της διάρροιας, της δυσπεψίας και του μετεωρισμού. Ωστόσο, ο ενεργός άνθρακας δεν παρουσιάζει καμία επίδραση στα εντερικά αέρια και στη διάρροια και είναι συνήθως

ιατρικά αναποτελεσματικός εάν η δηλητηρίαση προκλήθηκε από κατάποση διαβρωτικών παραγόντων, βορικού οξέος, προϊόντων πετρελαίου και είναι ιδιαίτερα αναποτελεσματικός έναντι δηλητηριάσεων ισχυρών οξέων ή βάσεων, κυανίου, σιδήρου, λιθίου, αρσενικού, μεθανόλης, αιθανόλης ή αιθυλενογλυκόλης.²⁰

Αναλυτική Χημεία

Ο ενεργός άνθρακας, σε συνδυασμό 50% w/w με σελίτη (celite), χρησιμοποιείται ως στατική φάση στο χρωματογραφικό διαχωρισμό χαμηλής πίεσης υδατανθράκων (μονο-, δι- και τρισακχαρίτες) χρησιμοποιώντας διαλύματα αιθανόλης (5-50%) ως κινητή φάση σε αναλυτικά ή προπαρασκευαστικά πρωτόκολλα. Ο ενεργός άνθρακας είναι χρήσιμος για την εξαγωγή των άμεσων από του στόματος αντιπηκτικών (DOACs) όπως το dabigatran, το apixaban, το rivaroxaban και το edoxaban από δείγματα πλάσματος αίματος.²¹

Αγροτική Βιομηχανία

Ο ενεργός άνθρακας είναι μια επιτρεπόμενη ουσία που χρησιμοποιείται από βιοκαλλιεργητές τόσο στην κτηνοτροφία όσο και στην οινοποίηση. Στην κτηνοτροφική παραγωγή χρησιμοποιείται ως φυτοφάρμακο, πρόσθετο ζωοτροφών, βοήθημα επεξεργασίας, μη γεωργικό συστατικό και απολυμαντικό. Στη βιολογική οινοποίηση, ο ενεργός άνθρακας επιτρέπεται να χρησιμοποιείται ως παράγοντας επεξεργασίας για την προσρόφηση καφέ χρωστικών από συμπυκνώματα λευκού σταφυλιού.²²

Καθαρισμός απεσταγμένου αλκοολούχου ποτού

Τα φίλτρα ενεργού άνθρακα (φίλτρα AC) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το φιλτράρισμα της βότκας και του ουίσκι από οργανικές ακαθαρσίες που μπορεί να επηρεάσουν το χρώμα, τη γεύση και την οσμή. Η διέλευση μιας βιολογικά ακάθαρτης βότκας μέσω ενός φίλτρου ενεργού άνθρακα με τον κατάλληλο ρυθμό ροής θα έχει ως αποτέλεσμα βότκα με ίδια περιεκτικότητα σε αλκοόλ και σημαντικά αυξημένη οργανική καθαρότητα, όπως κρίνεται από την οσμή και τη γεύση.²³

Αποθήκευση Καυσίμου

Γίνεται έρευνα για τη δοκιμή της ικανότητας διάφορων ενεργών ανθράκων να αποθηκεύουν φυσικό αέριο και αέριο υδρογόνο.²⁴ Το πορώδες υλικό λειτουργεί σαν σφουγγάρι για διαφορετικούς τύπους αερίων. Το αέριο έλκεται από το υλικό άνθρακα μέσω των δυνάμεων Van der Waals. Μερικοί άνθρακες κατάφεραν να επιτύχουν ενέργειες σύνδεσης 5-10 kJ ανά mol. Το αέριο μπορεί στη συνέχεια να εκροφηθεί όταν υποβληθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες και είτε να καεί για να εκτελέσει εργασία είτε στην περίπτωση αερίου υδρογόνου που εξάγεται για χρήση σε κυψέλη καυσίμου υδρογόνου. Η αποθήκευση αερίου σε ενεργούς άνθρακες είναι μια ελκυστική μέθοδος αποθήκευσης αερίου, επειδή το αέριο μπορεί να αποθηκευτεί σε περιβάλλον χαμηλής πίεσης, χαμηλής μάζας και μικρού όγκου που θα ήταν πολύ πιο εφικτό από τις ογκώδεις δεξαμενές πίεσης επί του οχήματος.

Καθαρισμός Αερίου

Τα φίλτρα με ενεργό άνθρακα χρησιμοποιούνται συνήθως στον καθαρισμό πεπιεσμένου αέρα και αερίου για την απομάκρυνση των ατμών λαδιού, της οσμής και άλλων υδρογονανθράκων από τον αέρα. Τα πιο συνηθισμένα σχέδια χρησιμοποιούν μια αρχή φιλτραρίσματος 1 σταδίου ή 2 σταδίων στην οποία ο ενεργός άνθρακας είναι ενσωματωμένος μέσα στο μέσο φίλτρου. Τα φίλτρα ενεργού άνθρακα χρησιμοποιούνται για τη συγκράτηση ραδιενεργών αερίων στον αέρα που αναρροφάται από έναν συμπυκνωτή στροβίλου αντιδραστήρα πυρηνικού βρασμού. Οι μεγάλες κλίνες άνθρακα προσροφούν αυτά τα αέρια και τα συγκρατούν ενώ διασπώνται γρήγορα σε μη ραδιενεργά στερεά είδη. Τα στερεά παγιδεύονται στα σωματίδια του άνθρακα, ενώ διέρχεται ο φιλτραρισμένος αέρας.²⁵

Χημικός Καθαρισμός

Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται συνήθως σε εργαστηριακή κλίμακα για τον καθαρισμό διαλυμάτων οργανικών μορίων που περιέχουν ανεπιθύμητες έγχρωμες οργανικές ακαθαρσίες. Η διήθηση πάνω από ενεργό άνθρακα χρησιμοποιείται σε μεγάλης κλίμακας λεπτές χημικές και φαρμακευτικές διεργασίες για τον ίδιο σκοπό. Ο άνθρακας είτε αναμιγνύεται με το διάλυμα και στη συνέχεια διηθείται ή ακινητοποιείται σε ένα φίλτρο.

Τρίψιμο με Υδράργυρο

Ο ενεργός άνθρακας, συχνά εμποτισμένος με θείο ή ιώδιο, χρησιμοποιείται ευρέως για την παγίδευση των εκπομπών υδραργύρου από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα, ιατρικούς αποτεφρωτήρες και από φυσικό αέριο. Αυτός ο άνθρακας είναι ένα ειδικό προϊόν που κοστίζει περισσότερο από 4,00 \$ ανά κιλό.²⁶

Πρόσθετο Τροφίμων

Ο ενεργός άνθρακας ποιότητας τροφίμων έγινε τάση στα τρόφιμα το 2016, καθώς χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο για να προσδώσει μια "ελαφρώς καπνιστή" γεύση και ένα σκούρο χρώμα σε προϊόντα όπως χοτ ντογκ, παγωτό, βάσεις πίτσας και κουλούρια.

27

Περιβαλλοντικές Εφαρμογές

Η προσρόφιση άνθρακα έχει πολυάριθμες εφαρμογές στην απομάκρυνση ρύπων από τα ρεύματα αέρα ή νερού τόσο στα χωράφια όσο και σε βιομηχανικές διεργασίες όπως:

- Καθαρισμός διαρροής
- Αποκατάσταση υπόγειων υδάτων
- Διήθηση πόσιμου νερού
- Καθαρισμός αέρα

Και πιο συγκεκριμένα ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται για καθαρισμό νερού όπως από-χλωρίωση νερού, απομάκρυνση μικρο-ρυπαντών και απομάκρυνση τοξικών μετάλλων (χρώμιο, αρσενικό κ.λπ.).



Εικόνα 8: Εφαρμογές Ενεργού Άνθρακα

1.3.4. Προσρόφηση μέσω Ενεργού Άνθρακα

Με τον όρο προσρόφηση εννοείται η ικανότητα ορισμένων στερεών να συγκεντρώνουν στην επιφάνειά τους, οργανισμούς κυρίως ενώσεις, που απομακρύνονται από την υγρή ή την αέρια φάση όπου βρίσκονται διαλυμένα ή γενικά διασπαρμένα.

Οι δυνάμεις ή ο μηχανισμός με τον οποίο το προσροφούμενο συστατικό έλκεται στην επιφάνεια του προσροφητικού, μπορεί να είναι φυσικές ή χημικές και λέγονται χημειορόφηση και φυσιορρόφηση.

Στην χημική προσρόφηση, οι δυνάμεις που συγκρατούν τα προσροφημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του στερεού έχουν σχέσεις με δυνάμεις χημικού δεσμού. Ενώ στην φυσική προσρόφηση, τα μόρια του προσροφημένου είδους μένουν αναπτύσσουν με την επιφάνεια του στερεού δυνάμεις του τύπου van der Waals.

Πίνακας 2: Σύγκριση Φυσικής και Χημικής Προσρόφησης

A/A	Παράμετρος	Φυσική προσρόφηση	Χημική προσρόφηση
1	Είδος στερεού	Όλα	Μερικά
2	Είδος προσροφημένου	Όλα τα αέρια κάτω από την Tc	Μερικά χημικώς ενεργά αέρια
3	Θερμοκρασία	Χαμηλή	Συνήθως υψηλή
4	Ενθαλπία ρόφησης	<5 kcal/mol	10-100 kcal/mol
5	Ρυθμός ρόφησης και ενέργεια ενεργοποίησης	Μεγάλος, συνήθως μηδαμινή (<0.5 kcal/mol)	Ποικίλη ανάλογα με την ενέργεια ενεργοποίησης
6	Κάλυψη επιφάνειας	Πολυστιβαδική	Μονοστιβαδική
7	Αντιστρεπτότητα	Πάντα αντιστρεπτή	Αντιστρεπτή

Η διεργασία της προσρόφησης πραγματοποιείται σε τέσσερα στάδια:

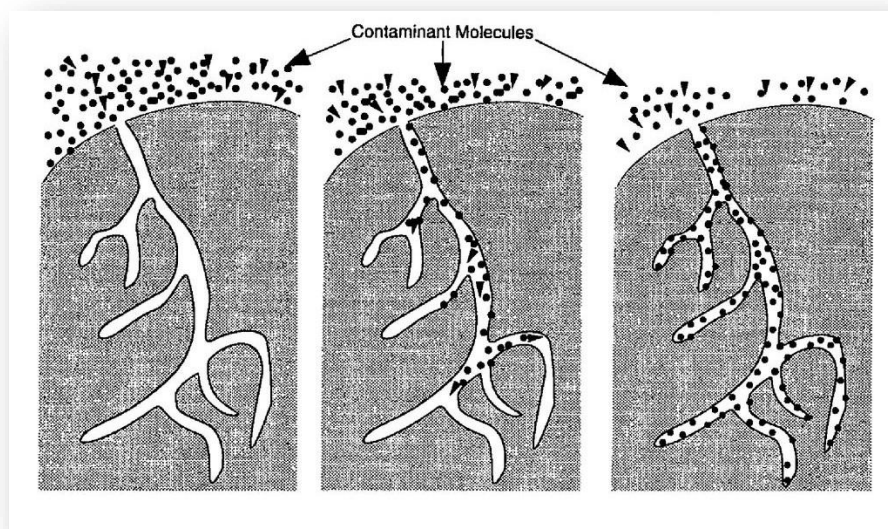
1. *Μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού:* όπου αφορά τη μετακίνηση του οργανικού υλικού που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού, στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας, που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή, και διασπορά μέσα στις μονάδες επαφής ενεργού άνθρακα.
2. *Διάχυση μέσω επιφανειακής στιβάδας:* που αφορά τη μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού, διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ από τον κύριο όγκο του υγρού, στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου.
3. *Μεταφορά στους πόρους:* αφορά τη μετακίνηση του υλικού που θα προσροφηθεί διαμέσου των πόρων, με συνδυασμένη μοριακή διάχυση μέσα στο υγρό των πόρων, και ή με διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου. Η προσφυγή αφορά την προσκόλληση της κατακράτησης της ουσίας που θα προσφερθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης.
4. *Προσρόφηση (ή ρόφηση):* μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους, αλλά η ειδική επιφάνεια των μακρο- και μεσοπόρων είναι μικρή, συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων, και το ποσοστό του υλικού που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους συνήθως θεωρείται αμελητέο.

Ο μηχανισμός της προσρόφησης αποτελείται από τρία διαφορετικά στάδια:

Στάδιο 1: Διάχυση στην επιφάνεια του προσροφητικού.

Στάδιο 2: Μεταφορά στους πόρους του προσροφητικού.

Στάδιο 3: Δημιουργία μονοστιβάδας της προσροφημένης ουσίας.



Εικόνα 9: Μηχανισμός προσρόφησης

1.4 Βιομάζα

Ως βιομάζα ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων που προέρχονται από τις γεωργικές (φυτικών αλλά και ζωικών ουσιών), τις δασοκομικές και τις συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών αποβλήτων και απορριμμάτων. Γενικά με τον όρο βιομάζα θεωρείται οποιοδήποτε υλικό παράγεται από φυτικούς/ζωικούς οργανισμούς ή απόβλητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Η ενέργεια που είναι δεσμευμένη στις φυτικές ουσίες προέρχεται από τον ήλιο. Μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης οι φυτικοί οργανισμοί απορροφούν το διοξείδιο του άνθρακα που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, το οποίο μαζί με το νερό και την ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται σε πλούσια ενεργειακά ζάχαρα που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξή τους.

Οι ζωικοί οργανισμοί αυτήν την ενέργεια την προσλαμβάνουν με την τροφή τους και αποθηκεύουν ένα μέρος της. Αυτή την ενέργεια αποδίδει τελικά η βιομάζα, μετά την επεξεργασία και τη χρήση της. Είναι μία ανανεώσιμη πηγή ενέργεια δεδομένου ότι

είναι αποθηκευμένη ηλιακή ενέργεια που δεσμεύτηκε από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση και δεν επηρεάζει την ισορροπία της φύσης. Η χρήση της βιομάζας είναι η παλαιότερη και πιο διαδεδομένη μορφή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας, καθ' ότι πολλές χιλιετίες πριν προέρχονταν από την καύση των ξύλων, που αποτελεί το πιο γνώριμο είδος βιομάζας.²⁸

1.4.1 Πρώτες Ύλες Βιομάζας

Το ξύλο και τα υπολείμματα ξύλου είναι η μεγαλύτερη πηγή ενέργειας βιομάζας σήμερα. Το ξύλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο απευθείας ή να μετατραπεί σε καύσιμο pellet ή σε άλλες μορφές καυσίμων. Άλλα φυτά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο, για παράδειγμα καλαμπόκι, χόρτο, μισκάνθος και μπαμπού.²⁹

Οι κύριες πρώτες ύλες ενέργειας απορριμμάτων είναι τα απόβλητα ξύλου, τα γεωργικά απόβλητα, τα αστικά στερεά απόβλητα (ληγμένα τρόφιμα) , τα απόβλητα μεταποίησης και το αέριο χωματερής. Η λυματολάσπη είναι μια άλλη πηγή βιομάζας. Υπάρχει συνεχής έρευνα που αφορά φύκια ή βιομάζα που προέρχεται από φύκια. ³⁰

1.4.2 Κατηγορίες Βιομάζας

Η βιομάζα μπορεί να καταταχθεί σε τέσσερις διάφορες κατηγορίες:

- A.** Ξύλο και Αγροτικά Προϊόντα
- B.** Στερεά Απόβλητα
- C.** Αέρια Χωματερών και Βιοαέριο
- D.** Αιθανόλη και βιοντίζελ

A. Ξύλο και Αγροτικά Προϊόντα

Η περισσότερη βιομάζα που χρησιμοποιείται σήμερα είναι ενέργεια που καλλιεργείται στο σπίτι. Το ξύλο (κούτσουρα, ροκανίδια, φλοιός και πριονίδια) αντιπροσωπεύει περίπου το 44 % της ενέργειας από βιομάζα. Αλλά οποιαδήποτε οργανική ύλη μπορεί να παράγει ενέργεια από βιομάζα. Άλλες πηγές βιομάζας μπορεί να περιλαμβάνουν γεωργικά απόβλητα όπως κουκούτσια φρούτων και καλαμπόκι. Το ξύλο και τα απορρίμματα ξύλου χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Μεγάλο μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες που παράγουν τα απόβλητα. Δεν διανέμεται από τις επιχειρήσεις κοινής ωφέλειας, είναι μια διαδικασία που ονομάζεται συμπαραγωγή. Οι χαρτοβιομηχανίες και τα πριονιστήρια χρησιμοποιούν μεγάλο μέρος των απορριμμάτων τους για να παράγουν ατμό και ηλεκτρική ενέργεια για τη χρήση τους. Ωστόσο, δεδομένου ότι καταναλώνουν τόση πολλή ενέργεια, πρέπει να αγοράσουν επιπλέον ηλεκτρική ενέργεια από τις επιχειρήσεις κοινής ωφέλειας.³¹

B. Στερεά Απόβλητα

Η καύση των σκουπιδιών μετατρέπει τα απόβλητα σε χρησιμοποιήσιμη μορφή ενέργειας. Ένας τόνος (2.000 λίβρες) σκουπιδιών περιέχει περίπου τόση θερμική ενέργεια όσο 500 λίβρες άνθρακα. Τα σκουπίδια δεν είναι όλα βιομάζα. ίσως το ήμισυ του ενεργειακού του περιεχομένου προέρχεται από πλαστικά, τα οποία είναι κατασκευασμένα από πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής που καίνε σκουπίδια για ενέργεια ονομάζονται μονάδες παραγωγής ενέργειας από απόβλητα. Αυτά τα εργοστάσια παράγουν ηλεκτρική ενέργεια όπως και τα εργοστάσια με άνθρακα.³²

C. Αέρια Χωματερών και Βιοαέριο

Τα βακτήρια και οι μύκητες δεν είναι επιλεκτικοί. Τρώνε νεκρά φυτά και ζώα, προκαλώντας σήψη ή αποσύνθεση τους. Ένας μύκητας σε ένα κούτσουρο που σαπίζει μετατρέπει την κυτταρίνη σε σάκχαρα για να τραφεί. Αν και αυτή η διαδικασία επιβραδύνεται σε μια ξηρά, μια ουσία που ονομάζεται αέριο μεθάνιο εξακολουθεί να παράγεται καθώς τα απόβλητα αποσυντίθενται. Οι νέοι κανονισμοί απαιτούν από τα εδάφη να συλλέγουν αέριο μεθάνιο για λόγους ασφαλείας και περιβάλλοντος. Το αέριο μεθάνιο είναι άχρωμο και άοσμο, αλλά δεν είναι ακίνδυνο. Το αέριο μπορεί να προκαλέσει ατμούς ή εκρήξεις εάν εισχωρήσει σε κοντινά σπίτια και αναφλεγεί. Οι χερσαίες εγκαταστάσεις μπορούν να συλλέξουν το αέριο μεθάνιο, να το καθαρίσουν και να το χρησιμοποιήσουν ως καύσιμο. Το μεθάνιο μπορεί επίσης να παραχθεί χρησιμοποιώντας ενέργεια από γεωργικά και ανθρώπινα απόβλητα. Οι χωνευτές βιοαερίου είναι αεροστεγή δοχεία με χάλυβα ή τούβλα. Τα απόβλητα που τοποθετούνται στα δοχεία ζυμώνονται χωρίς οξυγόνο για να παραχθεί ένα αέριο πλούσιο σε μεθάνιο. Αυτό το αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή για μαγείρεμα και φωτισμό.³³

D. Αιθανόλη και Βιοντίζελ

Η αιθανόλη είναι ένα αλκοολούχο καύσιμο (αιθυλική αλκοόλη) που παράγεται από τη ζύμωση των σακχάρων και των αμύλων που βρίσκονται στα φυτά και στη συνέχεια την απόσταξη τους. Οποιοδήποτε οργανικό υλικό που περιέχει κυτταρίνη, άμυλο ή ζάχαρη μπορεί να γίνει αιθανόλη.

Το βιοντίζελ είναι ένα καύσιμο που παράγεται με χημική αντίδραση αλκοόλης με φυτικά έλαια, ζωικά λίπη ή λίπη, όπως το ανακυκλωμένο λίπος εστιατορίων. Το μεγαλύτερο μέρος του βιοντίζελ σήμερα παρασκευάζεται από σογιέλαιο. Το βιοντίζελ αναμιγνύεται συχνότερα με το πετρελαϊκό ντίζελ σε αναλογίες 2 % (B2), 5 % (B5) ή 20 % (B20). Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως καθαρό (καθαρό) βιοντίζελ (B100).³⁴

1.4.3. Ιδιότητες Βιομάζας

Οι ιδιότητες της βιομάζας επηρεάζονται από πέντε βασικούς παράγοντες: τη χημική σύσταση, τη θερμογόνο ικανότητα, την πυκνότητα και την περιεκτικότητα σε υγρασία και τέφρα.

Στοιχειακή Ανάλυση

Το οργανικό περιεχόμενο των διαφόρων πηγών βιομάζας έχει σε γενικές γραμμές παρόμοια στοιχειακή σύσταση.

Στοιχείο	Κατά βάρος σύσταση (χωρίς τέφρα, σε ξηρή βάση)
Άνθρακας (C)	44 - 51 %
Υδρογόνο (H)	5,5 - 6,7 %
Οξυγόνο (O)	41 - 50 %
Άζωτο (N)	0,12 - 0,60 %
Θείο (S)	0 - 0,2 %

Θερμογόνος Ικανότητα

Η θερμογόνος δύναμη μετρά την ικανότητα παραγωγής θερμικής ενέργειας ενός υλικού, που μπορεί να καεί, κατά την καύση του. Είναι η θερμική ενέργεια που

εκλύεται κατά την καύση ενός κιλού στερεού ή υγρού καυσίμου ή ενός κυβικού μέτρου αερίου καυσίμου που βρίσκεται σε κανονικές συνθήκες. Διακρίνεται σε κατωτέρα και ανωτέρα θερμογόνο δύναμη.³⁵

Περιεκτικότητα σε υγρασία

Είναι η ποσότητα νερού εντός της βιομάζας. Οι τιμές κυμαίνονται από 10 % (υπολείμματα καλλιέργειας δημητριακών έως και 80% (δασικά υπολείμματα-ζωικά απόβλητα).

Περιεκτικότητα σε Τέφρα

Το ανόργανο κλάσμα της βιομάζας αποτελείται κατά κύριο λόγο από:
SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, Na₂O, K₂O, MgO, P₂O₅, TiO₂

Ποκνότητα

Καθώς η βιομάζα χρησιμοποιείται τεμαχισμένη πιο χρήσιμη τεχνικά είναι η «χύδην» (bulk) πυκνότητα η οποία αποτελεί κλάσμα της πυκνότητας ανά τεμάχιο και εξαρτάται άμεσα από το είδος, το μέγεθος, το σχήμα και την υγρασία των τεμαχίων της βιομάζας. Η «χύδην» πυκνότητα σε συνδυασμό με τη θερμογόνο πυκνότητα της βιομάζας αποτελούν την «ενεργειακή» της πυκνότητα. Σε σύγκριση με το πετρέλαιο, η βιομάζα περιέχει περίπου το 10 % της ενεργειακής πυκνότητας.

1.4.4. Μετατροπή Βιομάζας

Η αναβάθμιση της ακατέργαστης βιομάζας σε καύσιμα υψηλότερης ποιότητας μπορεί να επιτευχθεί με διαφορετικές μεθόδους, που ταξινομούνται ευρέως ως θερμικές, χημικές ή βιοχημικές.

Θερμικές Μετατροπές

Οι διαδικασίες θερμικής μετατροπής με τη θερμότητα ως τον κυρίαρχο μηχανισμό για την ανάδειξη της βιομάζας σε ένα καλύτερο και πιο πρακτικό καύσιμο. Οι βασικές εναλλακτικές είναι η διάσπαση (καύση), η πυρόλυση και η αεριοποίηση, που διαχωρίζονται κυρίως από το βαθμό στον οποίο επιτρέπεται να προχωρήσουν οι

εμπλεκόμενες χημικές αντιδράσεις (κυρίως ελέγχεται από τη διάθεση οξυγόνου και τη θερμοκρασία μετατροπής).³⁶

Καύση Βιομάζας

Είναι η πλέον διαδεδομένη διεργασία μετατροπής της βιομάζας σε θερμική και ηλεκτρική ενέργεια που αφορά στο 90% της ενέργειας από βιομάζα παγκοσμίως. Σε σχέση με τις υπόλοιπες θερμοχημικές διεργασίες (αεριοποίηση και πυρόλυση) είναι η πλέον απλή και μπορεί εύκολα να ενταχθεί σε υπάρχουσες υποδομές παραγωγής και διανομής ενέργειας. Η έρευνα στον τομέα αυτό αφορά στην εξέλιξη της τεχνολογίας, την αύξηση των αποδόσεων, την περικοπή του κόστους εγκατάστασης και τη λειτουργία και τον περιορισμό της εκπομπής αερίων ρύπων, προκειμένου να παραμείνει ανταγωνιστική με τις αρχικές τεχνολογίες της αεριοποίησης και της πυρόλυσης. Η συνδυασμένη καύση βιομάζας και ορυκτών ανθράκων αποτελεί εναλλακτική με υψηλές αποδόσεις και περιορισμούς των εκλυόμενων ρύπων. Η καύση βιομάζας αποσκοπεί είτε στην παραγωγή θερμότητας (οικιακή ή βιομηχανική) σε λέβητες, είτε στη συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας θερμικής ισχύος με τη χρήση ατμοστροβίλων (κύκλος Rankine).

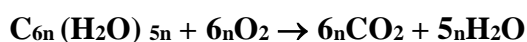
Κατά το σχεδιασμό ενός συστήματος καύσης της βιομάζας πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η φωτιά απαιτεί τρεις παράγοντες για να αρχίσει και να συνεχίσει να υπάρχει δηλαδή καύσιμο, οξυγόνο και θερμότητα. Ο έλεγχος της φωτιάς γίνεται με τον έλεγχο των τριών αυτών παραγόντων.

Η θερμότητα που παράγεται κατά τη καύση της βιομάζας διαδίδεται με τρεις τρόπους και μηχανισμούς

- α) Με αγωγιμότητα
- β) Με ακτινοβολία
- γ) Με μεταφορά

Οι απώλειες θερμότητας προς το περιβάλλον μπορούν να ελαχιστοποιηθούν κατά τη καύση της βιομάζας, εφόσον η εστία καύσης περικλείεται σε κάποια τοιχώματα. Έτσι ελαχιστοποιούνται οι απώλειες θερμότητας με μεταφορά. Ταυτόχρονα τα τοιχώματα θα πρέπει να απορροφούν την ακτινοβολούμενη θερμότητα, μέρος της οποίας θα πρέπει να ακτινοβολούν πάλι.

Η τυπική χημική αντίδραση κατά τη καύση της βιομάζας είναι :



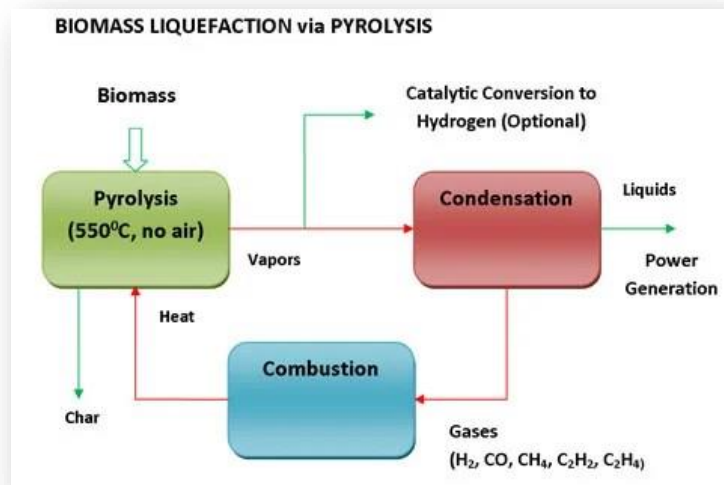
Οι θερμοκρασίες που επιτυγχάνεται η καύση της βιομάζας, κυμαίνονται στους 1000-1500°C.³⁷

Πυρόλυση Βιομάζας

Η διαδικασία πυρόλυσης (ή αποπέρωσης) είναι η θερμική αποσύνθεση υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες σε αδρανή ατμόσφαιρα.³⁸ Περιλαμβάνει αλλαγή χημικής σύστασης. Η λέξη προέρχεται από τα ελληνικά προερχόμενα στοιχεία *pyro* «φωτιά», «θερμότητα», «πυρετός» και *lysis* «διαχωρισμός».

Η πυρόλυση είναι ένας από τους διάφορους τύπους διεργασιών χημικής αποδόμησης που συμβαίνουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες (πάνω από το σημείο βρασμού του νερού ή άλλων διαλυτών). Διαφέρει από άλλες διεργασίες όπως η καύση και η υδρόλυση στο ότι συνήθως δεν περιλαμβάνει την προσθήκη άλλων αντιδραστηρίων όπως το οξυγόνο (O₂, στην καύση) ή το νερό (στην υδρόλυση).³⁹ Η πυρόλυση παράγει στερεά (*char*), συμπυκνωμένα υγρά (*πίσσα*) και μη συμπυκνωμένα/μόνιμα αέρια.

Η πυρόλυση βιομάζας είναι η θερμική αποσύνθεση της βιομάζας που συμβαίνει απουσία οξυγόνου. Είναι η θεμελιώδης χημική αντίδραση που είναι ο πρόδρομος και της διαδικασίας καύσης και αεριοποίησης και συμβαίνει φυσικά στα δύο πρώτα δευτερόλεπτα. Τα προϊόντα της πυρόλυσης βιομάζας περιλαμβάνουν βιοκάρβουνο, βιοέλαιο και αέρια όπως μεθάνιο, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα. Η θερμική αποσύνθεση των οργανικών συστατικών στη βιομάζα ξεκινά στους 350 °C-550 °C και φτάνει στους 700 °C-800 °C απουσία αέρα/οξυγόνου. Οι μακριές αλυσίδες ενώσεων άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου στη βιομάζα, διασπώνται σε μικρότερα μόρια με τη μορφή αερίων, συμπυκνωμένων ατμών (*πίσσα* και *λάδια*) και στερεού άνθρακα υπό συνθήκες πυρόλυσης.



Εικόνα 10: Διαδικασία πυρόλυσης βιομάζας

1.5. Μαγνητικά Νανοδομάτια

Τα μαγνητικά νανοδομάτια είναι μια κατηγορία νανοδοματιδίων που μπορούν να χειριστούν χρησιμοποιώντας μαγνητικά πεδία (μαγνήτες). Τέτοια δομάτια αποτελούνται συνήθως από δύο συστατικά, ένα μαγνητικό υλικό, συχνά σίδηρο, νικέλιο και κοβάλτιο, και ένα χημικό συστατικό που καθορίζει τις ιδιότητες του εκάστοτε μαγνητικού νανοδοματιδίου. Ενώ τα νανοδομάτια έχουν διάμετρο μικρότερη από 1 μικρόμετρο (συνήθως 1-100 νανόμετρα), τα μεγαλύτερα μικροσφαιρίδια έχουν διάμετρο 0,5-500 μικρόμετρα. Τα σμήνη μαγνητικών νανοδοματιδίων που αποτελούνται από έναν αριθμό μεμονωμένων μαγνητικών νανοδοματιδίων είναι γνωστά ως μαγνητικά νανοδοματιδία με διάμετρο 50-200 νανόμετρα.⁴⁰

Τα μαγνητικά νανοδομάτια έχουν αποτέλεσμα το επίκεντρο πολλών ερευνών πρόσφατα, επειδή διαθέτουν ελκυστικές ιδιότητες που θα μπορούσαν να κάνουν πιθανή χρήση στην κατάλυση και επεξεργασία λυμάτων από τοξικά στοιχεία.

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των μαγνητικών νανοδοματιδίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη μέθοδο σύνθεσης και τη χημική τους δομή. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα δομάτια κυμαίνονται από 1 έως 100 nm σε μέγεθος και μπορεί να εμφανίζουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά.⁴¹

1.5.1. Σύνθεση Μαγνητικών Νανοσωματιδίων

Υπάρχει πληθώρα μεθόδων για την παρασκευή μαγνητικών νανοσωματιδίων όπως η συγκαταβύθιση, η θερμική αποσύνθεση, η τεχνική μικρογαλακτώματος και η πυρόλυση με φλόγα ψεκασμού.

Συγκαταβύθιση (Co-precipitation)

Η μέθοδος της συγκαταβύθισης είναι ένας βολικός και εύκολος τρόπος σύνθεσης οξειδίων του σιδήρου (είτε Fe_3O_4 ή $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) από υδατικά διαλύματα αλάτων $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ με την προσθήκη μιας βάσης σε θερμοκρασία δωματίου ή υψηλότερη θερμοκρασία. Το μέγεθος, το σχήμα και η σύσταση των μαγνητικών νανοσωματιδίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο των αλάτων που χρησιμοποιούνται, την θερμοκρασία της αντίδρασης και την τιμή του pH.⁴²

Θερμική Αποσύνθεση (Thermal Decomposition)

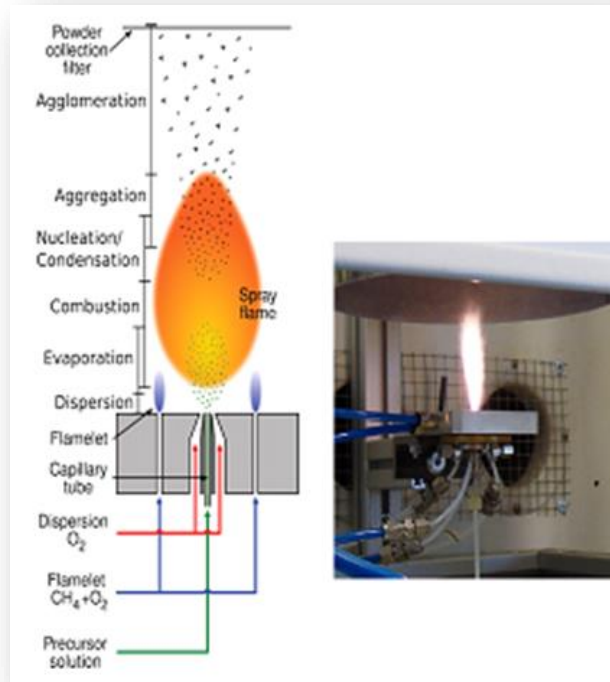
Οι μαγνητικοί νανοκρύσταλλοι με μικρότερο μέγεθος μπορούν ουσιαστικά να συντεθούν μέσω της θερμικής αποσύνθεσης αλκαλικών οργανομεταλλικών ενώσεων σε οργανικούς διαλύτες υψηλού βρασμού που περιέχουν σταθεροποιητικά τασιενεργά.⁴³

Τεχνική μικρογαλακτώματος (Microemulsion)

Χρησιμοποιώντας την τεχνική μικρογαλακτώματος, μεταλλικό κοβάλτιο, κράματα κοβαλτίου/πλατίνας και επικαλυμμένα με χρυσό νανοσωματίδια κοβαλτίου/πλατίνας έχουν συντεθεί σε αντίστροφα μικκύλια βρωμιούχου κετυλοτριμεθυλαμμωνίου, χρησιμοποιώντας 1-βουτανόλη ως συνεπιφανειοδραστική ουσία και οκτάνιο ως ελαιώδη φάση.⁴⁴

Πυρόλυση με φλόγα ψεκασμού (Flame Spray Synthesis)

Χρησιμοποιώντας πυρόλυση με φλόγα ψεκασμού και μεταβάλλοντας τις συνθήκες αντίδρασης, παράγονται νανοσωματίδια μεταλλικών οξειδίων επικαλυμμένα με μέταλλο ή άνθρακα με ρυθμό $> 30 \text{ g/h}$.⁴⁵



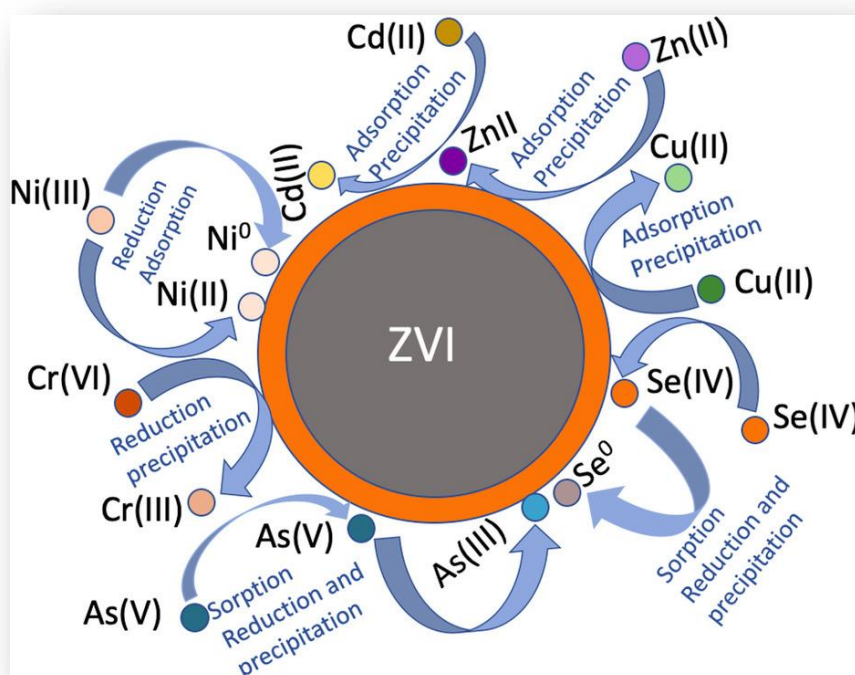
Εικόνα 11: Οργανολογία flame spray pyrolysis

1.5.2. Μαγνητικά Νανოსωματίδια Σιδήρου

Τα μαγνητικά νανოსωματίδια του σιδήρου είναι σωματίδια πολλά υποσχόμενα για την καταπολέμηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος, στην επεξεργασία λυμάτων και την απομάκρυνση τοξικών μεταλλικών ιόντων, μικροβίων και οργανικών βαφών από το νερό. Τα νανοςωματίδια οξειδίου του σιδήρου έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης και σε πολλές βιοϊατρικές εφαρμογές. Οι ερευνητές ανακάλυψαν ότι αν και τα νανοςωματίδια μεταλλικού σιδήρου αποκαθιστούν καλά τους ρύπους, τείνουν να σχηματίζουν συσσωματώματα στις επιφάνειες του εδάφους. Για τον λόγο αυτό, νανοςωματίδια άνθρακα και υδατοδιαλυτοί πολυηλεκτρολύτες έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποστηρικτές των νανοςωματιδίων αυτών. Οι υδρόφοβοι ρύποι προσροφούνται σε αυτούς τους υποστηρικτές, βελτιώνοντας τη διαπερατότητα στην άμμο και στο έδαφος.⁴⁶ Στα μαγνητικά νανοςωματίδια σιδήρου εντάσσονται μεταξύ άλλων, ο σίδηρος μηδενικού σθένους (zero valent iron, Fe^0) αλλά και ο σεμεντίτης (cementite, Fe_3C) .

Σίδηρος Μηδενικού Σθένους (zero valent iron Fe^0)

Ο σίδηρος μηδενικού σθένους (ZVI) είναι ένα αναγωγικό που χρησιμοποιείται στην επεξεργασία οργανικών και ανόργανων ρύπων που βρίσκονται σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα, συμπεριλαμβανομένων των υπόγειων υδάτων και του εδάφους. Ο ZVI έχει αποδειχθεί ότι επεξεργάζεται μια μεγάλη ποικιλία μολυσματικών ουσιών, συμπεριλαμβανομένων των χλωριωμένων διαλυτών, νιτροαρωματικών ενώσεων, νιτρικών και χρωστικών ουσιών αλλά και βαρέων μετάλλων.⁴⁷



Εικόνα 12: Εφαρμογές σιδήρου μηδενικού σθένους

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 12, ο σίδηρος μηδενικού σθένους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναγωγή μιας πληθώρας τοξικών μετάλλων. Ο σίδηρος μηδενικού σθένους λειτουργεί ουσιαστικά με μεταφορά ηλεκτρονίων από τον Fe^0 στο μέταλλο. Ο σίδηρος μηδενικού σθένους βρίσκεται στο εσωτερικό κέλυφος και εξωτερικά από αυτόν βρίσκονται οξείδια-υδροξείδια του σιδήρου (III) τα οποία δρουν προστατευτικά στον σίδηρο μηδενικού σθένους παρεμποδίζοντας την οξείδωσή του.

Καρβίδιο του Σιδήρου (Cementite, Fe_3C)

Το καρβίδιο του σιδήρου (σεμεντίτης) είναι μεταλλική ένωση του σιδήρου με τον άνθρακα (καρβίδιο) με χημικό τύπο Fe_3C και σύσταση 93,31% κ.β. Fe και 6,69% κ.β.

C. Ο σκοπός της προσθήκης άνθρακα στο σίδηρο είναι να αλλάξουν οι ιδιότητες του σιδήρου. Ο άνθρακας είναι μια πολύ σκληρή ουσία και όταν προστίθεται στο σίδηρο, γίνεται πολύ πιο ισχυρό υλικό, που προστίθεται. Έχει ορθορομβική κρυσταλλική δομή. Είναι ένα σκληρό, εύθραυστο υλικό, που συνήθως ταξινομείται ως κεραμικό στην καθαρή του μορφή, και είναι ένα συχνά απαντώμενο και σημαντικό συστατικό στη σιδηρούχα μεταλλουργία.

Ενώ ο σεμεντίτης υπάρχει στους περισσότερους χάλυβες και χυτοσίδηρους, παράγεται και ως πρώτη ύλη, που ανήκει στην οικογένεια των εναλλακτικών τεχνολογιών σιδηρουργίας.⁴⁸ Ο σεμεντίτης αλλάζει από σιδηρομαγνητικό υλικό σε παραμαγνητικό στη θερμοκρασία Curie που είναι περίπου 480 K.⁴⁹ Υπάρχει μια υπολογισμένη μετάβαση από σιδηρομαγνητικό σε μη μαγνητικό σε πίεση 25 GPa και θερμοκρασία 300 K. Ο όρος μη μαγνητικός χρησιμοποιείται εδώ επειδή δεν είναι ασφαλής εάν η μαγνητική κατάρρευση αντιστοιχεί σε απώλεια συσχέτισης σπιν ή σε μετάβαση από υψηλότερη σπιν σε κατάσταση χαμηλής περιστροφής. Υπάρχει συστολή όγκου 2-3% μετά τη μετάβαση στην παραμαγνητική κατάσταση. Η δομή, με την ορθορομβική της συμμετρία, είναι μαγνητικά ανισότροπη, με τις [001], [010] δεν είναι η ευκολότερη και η δεύτερη ευκολότερη και [100] η δυσκολότερη κατεύθυνση μαγνήτισης. Τέλος, το καρβίδιο του σιδήρου έχει αρκετές εφαρμογές τα τελευταία χρόνια όπως στις μπαταρίες λιθίου-θείου⁵⁰ και στην βιοϊατρική.⁵¹

1.6. Χρώμιο και Βαρέα Μέταλλα

1.6.1. Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα γενικά ορίζονται ως μέταλλα με σχετικά υψηλές πυκνότητες, ατομικά βάρη ή ατομικούς αριθμούς.⁵² Πιο συγκεκριμένα ως βαρέα μέταλλα αναφέρονται συνήθως εκείνα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5,0 g/cm³ όπως το κάδμιο, ο κασσίτερος, το κοβάλτιο, ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο χρυσός, ο ψευδάργυρος και το χρώμιο. Τα βαρέα μέταλλα έχουν φυσική γεωλογική προέλευση ή είναι αποτέλεσμα βιομηχανικής δραστηριότητας και ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ενίοτε η έννοια επεκτείνεται και σε μεταλλοειδή όπως το αρσενικό και το αντιμόνιο.

Τα παλαιότερα γνωστά μέταλλα -κοινά μέταλλα όπως ο σίδηρος, ο χαλκός και ο κασσίτερος, και πολύτιμα μέταλλα όπως ο άργυρος, ο χρυσός και η πλατίνα- είναι

βαρέα μέταλλα. Από το 1809 και μετά, ανακαλύφθηκαν ελαφρά μέταλλα, όπως το μαγνήσιο, το αλουμίνιο και το τιτάνιο, καθώς και λιγότερο γνωστά βαρέα μέταλλα, όπως το γάλλιο, το θάλλιο και το άφνιο.

Ορισμένα βαρέα μέταλλα, ειδικά το κάδμιο, ο υδράργυρος και ο μόλυβδος, είναι δυνητικά επικίνδυνα, λόγω της εγγενούς ή επιλεκτικής τοξικότητάς τους, ιδιαίτερα σε ότι αφορά στο περιβαλλοντικό πλαίσιο. Άλλα συνήθη τοξικά βαρέα μέταλλα είναι το χρώμιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το αρσενικό, το σελήνιο, ο άργυρος, το αντιμόνιο και το θάλλιο. Ωστόσο, τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται εξίσου ουσιώδη για την ανθρώπινη υγεία σε μικρές ποσότητες. Θεμελιώδη σε ιχνοστοιχεία θεωρούνται το βανάδιο, το μαγγάνιο, ο σίδηρος, το κοβάλτιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το σελήνιο, το στρόντιο και το μολυβδαίνιο. Η έλλειψη αυτών των βασικών στοιχείων μπορεί να αυξήσει την ευαισθησία σε δηλητηρίαση από βαρέα μέταλλα.⁵³

1.6.2. Γενικά Στοιχεία Χρωμίου

Το χρώμιο αναλήφθηκε υπό μορφή οξειδίου από τον Γάλλο χημικό Louis-Nicolas Vauquelin το 1797. Όμως το στοιχείο λήφθηκε στην μεταλλική του μορφή ένα χρόνο αργότερα μέσω αναγωγής με άνθρακα. Το χρώμιο είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο «Cr» και ατομικό αριθμό 24. Είναι το πρώτο στοιχείο στην ομάδα 6. Είναι ένα ατσάλι-γκρι, γυαλιστερό, σκληρό και εύθραυστο μέταλλο μετάπτωσης.⁵⁴ Το χρώμιο έχει μέσο ατομικό βάρος 51.996, θερμοκρασία τήξης 1857 °C και θερμοκρασία βρασμού 2672 °C. Αποτελεί το 21^ο πιο συχνά ευρισκόμενο χημικό στοιχείο στο φλοιό της Γης, με μία μέση περιεκτικότητα περίπου στα 100 ppm.⁵⁵ Τα φυσιολογικά επίπεδα του στα μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1-10 µg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4-8 µg/L. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις <0,1 µg/m³. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-60 mg/kg). Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτό ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο. Στα εδάφη οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται από 5 έως 3000 µg/g, ενώ στα φυσικά νερά από 0,1 έως 0,5 mg/L.⁵⁶

Περίπου 28,8 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι (Mt) εμπορεύσιμου μεταλλεύματος χρωμίτη παρήχθησαν το 2013 και μετατράπηκαν σε 7,5 Mt σιδηροχρωμίου. Οι

μεγαλύτεροι παραγωγοί μεταλλευμάτων χρωμίου το 2013 ήταν η Νότια Αφρική (48%), το Καζακστάν (13%), η Τουρκία (11%) και η Ινδία (10%), με αρκετές άλλες χώρες να παράγουν το υπόλοιπο περίπου 18% του κόσμου.⁵⁷

Το χημικό αυτό στοιχείο πήρε το όνομα του από την ελληνική λέξη «χρώμα» και φέρει επάξια την ονομασία αυτή καθώς τα χρώματα των ενώσεων του χρωμίου και των διαλυμάτων τους ουσιαστικά καλύπτουν όλο το ορατό φάσμα: από το ιώδες [άλατα του Cr(III)] έως το βαθύ κόκκινο (ορισμένες ενώσεις του Cr(VI)). Τα χρωματικά άλατα είναι κρυσταλλικά στερεά με κίτρινο (π.χ. K_2CrO_4) έως βαθύ ερυθρό χρώμα (π.χ. Ag_2CrO_4). Τα διχρωμικά άλατα έχουν κατά κανόνα πορτοκαλί χρώμα. Διαφορετικό χρώμα μπορεί να έχουν χρωματικά και διχρωμικά άλατα εγχρωμών κατιόντων.



Εικόνα 13: Τυπικές ενώσεις χρωμίου. $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (μωβ), $K_2Cr_2O_7$ (κόκκινο), K_2CrO_4 (κίτρινο) και CrO_3 (σκούρο κόκκινο)

Ο λόγος γίνεται για γνωστές ενώσεις του χρωμίου με αριθμούς οξείδωσης από -1 έως +6. Όμως οι τρεις κύριες μορφές που εμφανίζεται το χρώμιο είναι:

- χρώμιο (0)
- χρώμιο (III)
- χρώμιο (IV)

Κύριο ορυκτό από το οποίο εξάγεται το μέταλλο είναι ο χρωμίτης, FeCr_2O_4 , όπου το χρώμιο βρίσκεται στη σταθερή του οξειδωτική κατάσταση Cr(III) . Η μορφή αυτή του χρώματος είναι αδιάλυτη και δύσκολη στην επεξεργασία του. Για το λόγο αυτό το χρώμιο μεταπίπτει στην οξειδωτική κατάσταση Cr(VI) η οποία είναι αρκετά πιο διαλυτή. Η μορφή του εξασθενούς χρωμίου αποτελεί ένα ισχυρό οξειδωτικό το οποίο τείνει συνήθως να αναχθεί υπό κανονικές συνθήκες.

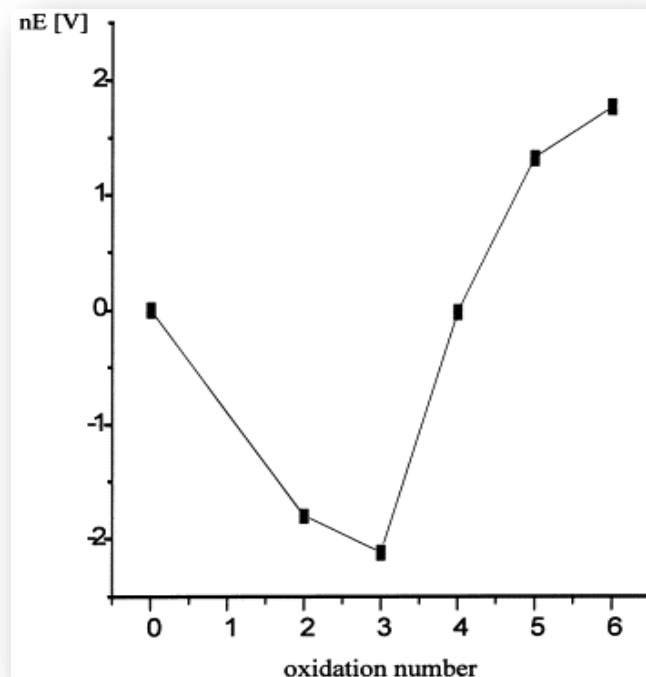
Το μεγαλύτερο μέρος του χρωμίου στο έδαφος βρίσκεται σε τρισθενή μορφή, αλλά λόγω της υψηλής συγκέντρωσης χρωμίου και ανθρακικών ένα μεγάλο ποσοστό μπορεί να παραμένει με τη μορφή εξασθενούς χρωμίου. Η τοξικότητα του μετάλλου και των ανόργανων ενώσεών του είναι σημαντική. Ιδιαίτερα τοξικές θεωρούνται οι ενώσεις του Cr(VI) , δηλαδή το χρωμικό οξύ και τα παράγωγά του.

1.6.3. Χημεία του Χρωμίου

Γενικά το χρώμιο υπάρχει σε μορφές με αριθμούς οξείδωσης από 0 έως 6, όμως οι τρισθενείς και οι εξασθενείς είναι αρκετά σταθερές για να υπάρξουν στο περιβάλλον. Η Cr(III) οξειδωτική κατάσταση είναι η πιο σημαντική και ενεργειακά σταθερότερη οξειδωτική κατάσταση που μπορεί να βρεθεί το χρώμιο. Το δυναμικό του ζεύγους μεταλλοκατιόντων $\text{Cr(II)} - \text{Cr(III)}$ υποδεικνύει ότι το Cr(II) οξειδώνεται άμεσα σε Cr(III) και ότι τα είδη της Cr(II) οξειδωτικής βαθμίδας είναι μόνο σταθερά απουσία κάθε οξειδωτικού μέσου. Το Cr(VI) σε όξινο διάλυμα παρουσιάζει πολύ υψηλότερο θετικό δυναμικό οξειδοαναγωγής το οποίο σημαίνει ότι είναι ισχυρό οξειδωτικό μέσο και επίσης είναι ασταθές παρουσία δοτών ηλεκτρονίων. Η αναγωγή του HCrO_4^- συνοδεύεται από κατανάλωση H^+ κατά την αντίδραση που ακολουθεί:

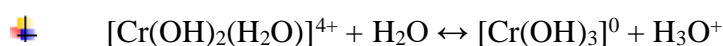
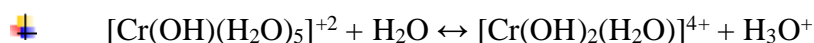
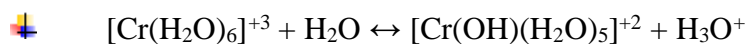


Η πιο σταθερή μορφή του χρωμίου είναι το τρισθενές χρώμιο και η μετατροπή του σε χαμηλότερες ή υψηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας. Το Cr(II) οξειδώνεται πολύ εύκολα σε Cr(III) , για αυτό οι διάφορες μορφές Cr(II) είναι σταθερές μόνο υπό την απουσία οποιουδήποτε οξειδωτικού μέσου (αναερόβιες συνθήκες).



Εικόνα 14: Διάγραμμα Frost για τις διαφορετικές οξειδωτικές καταστάσεις του Χρωμίου σε όξινα διαλύματα

Η παρουσία, η συγκέντρωση και οι μορφές του Cr(III) σε συγκεκριμένο περιβάλλον εξαρτώνται από διαφορετικές χημικές και φυσικές διεργασίες όπως είναι η υδρόλυση, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η προσρόφηση. Με απουσία συμπλοκοποιητικών μέσων, εκτός του νερού, το Cr(III) εμφανίζεται σαν $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ και τα παράγωγα της υδρόλυσης του. Το ενυδατωμένο κατιόν συμπεριφέρεται ως μετρίως ισχυρό οξύ και οι παράγωγες μορφές του $[\text{CrOH}]^{+2}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2$ και $\text{Cr}(\text{OH})_3$ κυριαρχούν από pH=4 έως pH=10 συνεχόμενα.



Το χρώμιο διαλυτοποιείται εύκολα στα ανόργανα οξέα, όπως είναι το υδροχλωρικό οξύ και το αραιό θειικό οξύ. Αντίθετα, στη συνήθη θερμοκρασία, δεν οξειδώνεται από το νιτρικό οξύ και το νερό, λόγω της παθητικοποίησης του από αυτά, η οποία αποδίδεται στο σχηματισμό ενός λεπτού προστατευτικού στρώματος του οξειδίου. Για τον ίδιο λόγο, το μέταλλο δεν διαβρώνεται στις συνήθεις θερμοκρασίες από το

θαλασσινό νερό ή από τον ξηρό και τον υγρό αέρα. Σε υψηλές θερμοκρασίες, το χρώμιο ενώνεται απ' ευθείας με τα αλογόνα, το θείο, το πυρίτιο, το βόριο, το άζωτο, τον άνθρακα και το οξυγόνο.⁵⁸

1.6.4. Χρήσεις του Χρωμίου

Το χρώμιο υπό μεταλλική μορφή, χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση προστατευτικών επικαλύψεων (επιχρωμιώσεων) διαφόρων αντικειμένων, επειδή συνδυάζει ορισμένες σημαντικές ιδιότητες, όπως είναι η υψηλή αντοχή στην οξείδωση και στην διάβρωση από τον αέρα ή από ορισμένα χημικά αντιδραστήρια, η αντίσταση στην φθορά και η μεγάλη σκληρότητα. Η ηλεκτρολυτική επιχρωμίωση που αποσκοπεί στην προστασία ορισμένων χαλύβδινων αντικειμένων, εκτελείται στη θερμοκρασία των 50 °C περίπου, μέσα σε όξινα λουτρά που έχουν ως βάση το χρωμικό οξύ, αναμεμιγμένο με θειικό χρώμιο.

Μία άλλη εφαρμογή του χρωμίου είναι η εισαγωγή του στην σύνθεση διαφόρων κραμάτων, κυρίως του σιδήρου, στα οποία προσδίδει ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Οι κυριότερες από αυτές είναι η βελτίωση της συμπεριφοράς στην οξείδωση και στην διάβρωση των χαλύβων και των χυτοσίδηρων, η αύξηση της σκληρότητας του, οφειλόμενη στο σχηματισμό πολύ σκληρών καρβιδίων του χρωμίου, η βελτίωση της αντοχής τους στην φθορά και η μεγαλύτερη ευκολία πραγματοποίησης θερμικής κατεργασίας, λόγω τροποποίησης των σημείων, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντίστοιχοι μετασχηματισμοί.⁵⁹

Οι χρωστικές ύλες με βάση το χρώμιο αντιπροσωπεύουν το 1/3 της παραγωγής χημικών προϊόντων αυτού του στοιχείου. Το πράσινο οξείδιο του χρωμίου (Cr_2O_3) είναι η σταθερότερη γνωστή πράσινη χρωστική ύλη. Χρησιμοποιείται για τον χρωματισμό επιχρισμάτων, τσιμέντων και γύψινων κατασκευών.

Η βιομηχανία υφάνσιμων υλών απορροφά το 10% περίπου των παραγόμενων χημικών προϊόντων του χρωμίου. Χρησιμοποιούνται ως μέσα πρόστυψης και κατεργασίας και μετά τη βαφή των υφάνσεων. Τα σημαντικότερα απ' αυτά είναι το βασικό οξικό τρισθενές χρώμιο, το βασικό χλωριούχο τρισθενές χρώμιο και τα φθοριούχα, όξινα, θειώδη, γαλακτικά, βρωμικά και οξαλικά άλατα του τρισθενούς χρωμίου.

Το 25% των παραγόμενων προϊόντων χρωμίου χρησιμοποιούνται στην βυρσοδεψία. Για την δέψη των δερμάτων χρησιμοποιείται το βασικό θειικό τρισθενές χρώμιο, το οποίο με την σειρά του παράγεται από το διχρωμικό νάτριο.⁶⁰

1.6.5. Πηγές Έκθεσης σε Χρώμιο

Το τρισθενές χρώμιο υπάρχει φυσικά στο περιβάλλον, ενώ το Cr⁰ και το εξασθενές χρώμιο παράγονται από τις βιομηχανικές διεργασίες. Για τους περισσότερους ανθρώπους, η έκθεση σε μικροποσότητες χρωμικών προκύπτει από τον αέρα που αναπνέουν, από το πόσιμο νερό και από τις τροφές που περιέχουν χρώμιο. Βέβαια, τη μεγαλύτερη έκθεση έχουν οι άνθρωποι που εργάζονται σε βιομηχανίες που χρησιμοποιούν χρωμικά (εργασιακή έκθεση).⁶¹

Παρακάτω αναφέρονται οι κυριότερες πηγές έκθεσης σε χρωμικά:

- Διάφορες βιομηχανίες, όπως μεταλλουργικές, γαλβανισμού, παραγωγής χρωμάτων και βαφών, βυρσοδεψία, παραγωγής χρωμιούχων χημικών, παραγωγής χαρτιού και πολτών. Συχνά, απόβλητα από τέτοιες βιομηχανίες (λάσπη, σκουριά, τέφρα κτλ.), χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά υλικά σε τάφρους δεξαμενών ή για την αποξήρανση βάλτων.
- Τα υγρά απόβλητα από επιμεταλώσεις, βυρσοδεψίες δερμάτων και από υφαντουργικές βιοτεχνίες, όταν αυτά αποβάλλονται σε υδάτινους αποδέκτες.
- Τα στερεά απόβλητα από την κατασκευή χρωμικών συστατικών, όταν αυτά διατίθενται σε εδαφοβελτιωτικά.
- Ενώσεις χρωμίου οι οποίες προστίθενται στα νερά ψύξης για τον έλεγχο της διάβρωσης.
- Εκροές από συστήματα κλιματισμού, που χρησιμοποιούν τα χρωμικά συστατικά για την αποφυγή της σκουριάς.
- Η συντήρηση αντιγραφικών και εκτυπωτικών μηχανημάτων.⁶²

1.6.6. Επιπτώσεις Χρωμίου στην Ανθρώπινη Υγεία

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αναγνωριστεί η αρνητική επίδραση που έχει η υψηλή συγκέντρωση χρωμίου, ιδιαίτερα του εξασθενούς, στα οικοσυστήματα και στους ζωντανούς οργανισμούς. Όπως είναι φυσικό, η προσοχή της επιστημονικής κοινότητας

στράφηκε και προς την επίδραση του χρωμίου στην ανθρώπινη υγεία, ειδικά όταν γεννήθηκαν οι πρώτες υποψίες για την εμφάνιση διάφορων ασθενειών που παρουσίαζαν αυξημένη συχνότητα σε συγκεκριμένες περιοχές που ήταν ρυπασμένες με χρώμιο. Οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται μόνο στο χρώμιο(III) από τα τρόφιμα και σε μικρότερο βαθμό από το νερό. Ο αέρας έχει μια σχετικά μικρή συμβολή, εκτός από τον αέρα που υπάρχει κοντά σε εργοστάσια που επεξεργάζονται ή χρησιμοποιούν χρωμιούχες ενώσεις. Η χαρακτηριστική καθημερινή λήψη χρωμίου σε έναν ενήλικα κυμαίνεται από 0,03 σε 0,1 χιλιοστόγραμμα, το 90% της οποίας προέρχεται από τα τρόφιμα. Εντούτοις, τα βρέφη μέχρι 6 μηνών που τρέφονται αποκλειστικά με γάλα σε σκόνη λαμβάνουν πάνω από το 99% της δόσης χρωμίου από το νερό που χρησιμοποιείται για να διαλύσει τη σκόνη ((EPA, 1985). Αυτό το παράδειγμα εξηγεί την άποψη ότι τα επίπεδα των ουσιών στο πόσιμο νερό, ενώ θεωρούνταν ασφαλή για τους ενήλικες, ενδέχεται να είναι επικίνδυνα για τα μωρά, των οποίων η λήψη θρεπτικών συστατικών βασίζεται αποκλειστικά στο πόσιμο νερό.

Το χρώμιο και οι ουσίες του μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο και γενετικές βλάβες. Η εκτεταμένη έκθεση μπορεί να επηρεάσει το πεπτικό σύστημα, τα νεφρά, το συκώτι, τους πνεύμονες, τη μύτη, το δέρμα και τα έμβρυα. Η εισπνοή του εξασθενούς χρωμίου φαίνεται ότι επηρεάζει κυρίως το αναπνευστικό σύστημα. Η βραχυχρόνια έκθεση μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα αναπνευστικά προβλήματα, βήχα και δύσπνοια, ενώ η μακροχρόνια έκθεση μπορεί να προκαλέσει άλλες αναπνευστικές επιπτώσεις όπως βλάβες στην όσφρηση, βρογχίτιδα και πνευμονία. Το εξασθενές χρώμιο είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο και η έκθεση σε αυτό έχει ως αποτέλεσμα αυξημένο κίνδυνο καρκίνου του πνεύμονα.

Άλλη μία σημαντική επίδραση του χρωμίου και των ενώσεών του είναι η δερματίτιδα εξ επαφής, η οποία εκδηλώνεται με εκζεματοειδείς αλλοιώσεις του δέρματος. Ακόμη και ελάχιστες ποσότητες χρωμικών, μπορούν να προκαλέσουν δερματίτιδα σε εκτεθείσες περιοχές του δέρματος ατόμων που είχαν προηγουμένων ερεθισθεί μέσω εργασιακής έκθεσης. Το εξασθενές χρώμιο έχει την υψηλότερη ικανότητα να προκαλεί αλλεργικές διαταραχές μετά το νικέλιο. Το τσιμέντο επίσης περιέχει ποσότητες χρωμίου (0.03-7 μg/g), ικανές να προκαλέσουν δερματίτιδα σε ευαίσθητα άτομα. ⁶³

Συγκεκριμένα οι ενώσεις του Cr(VI) χαρακτηρίζονται ως:

- Ισχυρά τοξικές
- Καρκινογόνοι

- Μεταλλαξιγόνοι
- Βλαπτικές ως προς την αναπαραγωγή
- Οξειδωτικές

1.6.7. Εξασθενές Χρώμιο

Το εξασθενές χρώμιο (Cr(VI)) είναι το χρώμιο σε οποιαδήποτε χημική ένωση που περιέχει το στοιχείο σε κατάσταση οξείδωσης +6 (άρα εξασθενές). Ουσιαστικά όλο το μέταλλευμα χρωμίου υφίσταται επεξεργασία μέσω εξασθενούς χρωμίου, συγκεκριμένα του άλατος διχρωμικού νατρίου . Το εξασθενές χρώμιο είναι το κλειδί για όλα τα υλικά που κατασκευάζονται από χρώμιο. Περίπου 136.000 τόνοι (150.000 τόνοι) εξασθενούς χρωμίου παρήχθησαν το 1985.⁶⁴

Οι ενώσεις εξασθενούς χρωμίου είναι γονιδιοτοξικές καρκινογόνες ουσίες. Λόγω της δομικής του ομοιότητας με το θειικό, το χρωμικό (μια τυπική μορφή χρωμίου (VI) σε ουδέτερο pH) μεταφέρεται στα κύτταρα μέσω θεικών καναλιών. Μέσα στο κύτταρο, το εξασθενές χρώμιο (VI) ανάγεται πρώτα σε πεντασθενές χρώμιο (V) και στη συνέχεια σε τρισθενές χρώμιο (III) χωρίς τη βοήθεια οποιωνδήποτε ενζύμων. Η αναγωγή συμβαίνει μέσω άμεσης μεταφοράς ηλεκτρονίων κυρίως από ασκορβικό και μερικές μη πρωτεϊνικές θειόλες. Η βιταμίνη C και άλλοι αναγωγικοί παράγοντες συνδυάζονται με χρωμικό για να δώσουν προϊόντα χρωμίου (III) μέσα στο κύτταρο. Το προκύπτον χρώμιο (III) σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με νουκλεϊκά οξέα και πρωτεΐνες. Αυτό προκαλεί θραύσματα κλώνου και προσαγωγές Cr-DNA που είναι υπεύθυνα για μεταλλαξιγόνο βλάβη.⁶⁵

1.6.7.1. Παρουσία Εξασθενούς Χρωμίου στο Περιβάλλον

Η φυσικά απαντώμενη μορφή χρωμίου είναι το τρισθενές χρώμιο. Όταν συναντάται σε μεταλλικό ή εξασθενές θεωρείται συνήθως ως το αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας και βιομηχανικής ρύπανσης. Η εμφάνιση και η κατανομή του χρωμίου στα διάφορα περιβαλλοντικά μέσα έχει παρουσιαστεί λεπτομερώς σε διάφορες μελέτες.⁶⁶

1.6.7.2. Παρουσία Εξασθενούς Χρωμίου στον Αέρα

Οι συγκεντρώσεις ολικού χρωμίου στον αέρα κυμαίνονται από πολύ χαμηλές τιμές σε περιοχές μακριά από κάθε ρύπανση, μέχρι και 525 ng/m³ σε αστικές περιοχές ή κοντά σε ρυπαίνουσες δραστηριότητες. Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου βρίσκονται σε επίπεδα 0,4-20,3 ng/m³. Ο λόγος του εξασθενούς προς το ολικό χρώμιο αντιστοιχεί σε ποσοστό 0,5-7% κοντά σε χυτήρια, ενώ σε μη ρυπασμένες περιοχές αντιστοιχούν σε 11-20%. Υψηλή αναλογία εξασθενούς/ολικού (~33%) αναφέρεται ως εκτίμηση για την κατανομή του χρώματος στο συνολικό ποσό αέριων εκπομπών, 2700-2900 τόνοι Cr ετησίως, στις ΗΠΑ.⁶⁷

1.6.7.3. Παρουσία Εξασθενούς Χρωμίου στο Νερό

Το νερό είναι μια από τις αφθονότερες ενώσεις στη φύση, που καλύπτει σχεδόν τα ¾ της επιφάνειας της γης). Παρά την αφθονία του πολλοί είναι οι παράγοντες που περιορίζουν την ποσότητα του. Περισσότερο από το 97% της συνολικής ποσότητας του νερού περιέχεται στους ωκεανούς, στις αλμυρές λίμνες και θάλασσες, πράγμα που περιορίζει τη χρήση του. Οι κοινωνίες για τη ζωή και για τις διάφορες τεχνικές και αγροτικές δραστηριότητες εξαρτώνται από ένα μικρό ποσοστό, μικρότερο του 1%, που βρίσκεται κυρίως σε λίμνες, ποτάμια, καθώς και σε σχετικά εύκολα εκμεταλλεύσιμα υπόγεια υδροφόρα στρώματα. Το νερό βρίσκεται σε διαφορετική κίνηση στον υδρολογικό κύκλο. Η πλήρης ανακύκλωση των υπόγειων υδάτων αργεί πολύ. Κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης το νερό μπορεί να αποκτήσει προσμίξεις. Οι δραστηριότητες του ανθρώπου συνεισφέρουν περαιτέρω στις προσμίξεις με τα βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα, τα χημικά που αναφέρονται στη γεωργία και άλλες ρυπογόνους δραστηριότητες.

Η τοπική αύξηση της συγκέντρωσης του χρωμίου στα νερά και κυρίως στα ποτάμια προκαλεί συνήθως από την απόρριψη υγρών αποβλήτων από τη μεταλλουργική βιομηχανία (χαλυβουργεία, επιμεταλλωτήρια, κ.λπ.), τις βιομηχανίες βυρσοδεψίας και χρωμάτων, τους πύργους ψύξεως υδάτων της ενεργειακής βιομηχανίας και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες.⁶⁸

Ιδιαίτερη σημασία έχει ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου στα βιομηχανικά αλλά και στα αστικά υγρά απόβλητα, όπου συχνά ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις

του. Οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις είναι δυνατό να επηρεάσουν και τη βιολογική επεξεργασία των λυμάτων (κυρίως την νιτροποίηση και απονιτροποίηση), ειδικά σήμερα όπου υπάρχει τάση συνεπεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων σε μονάδες ενεργούς ιλύος (activated sludge).⁶⁹

1.6.7.4 Επιτρεπτά Όρια Εξασθενούς Χρωμίου

Το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Επίσης είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC50 (LC50: Lethal Concentration 50, η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0,032-6,4 mg/L. Σε υψηλές συγκεντρώσεις τα σύμπλοκα εξασθενούς χρωμίου παρουσιάζουν υψηλή τοξικότητα και προκαλούν πολλά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία όπως είπαμε προηγουμένως. Σε αντίθεση με το εξασθενές χρώμιο, το τρισθενές παρουσιάζει πολύ χαμηλή τοξικότητα και σχηματίζει αδιάλυτα σύμπλοκα με τα υδροξείδια σε βασικά pH. Η τοξικότητα του τρισθενούς χρωμίου είναι 500 έως 1000 φορές μικρότερη σε ένα ζωντανό κύτταρο από την τοξικότητα του εξασθενούς χρωμίου.⁷⁰

Για τους παραπάνω λόγους το εξασθενές χρώμιο θεωρείται σήμερα ένας από τους πιο επικίνδυνους ρύπους και τα αντίστοιχα επιτρεπτά όρια έχουν θεσπιστεί σε ιδιαίτερα αυστηρές τιμές. Σύμφωνα με την Environmental Protection Agency (EPA) η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι τα 0.05 mg/L, η αντίστοιχη επιτρεπτή συγκέντρωση για το ολικό χρώμιο στο πόσιμο νερό είναι 0.1 mg/L, η αντίστοιχη επιτρεπτή συγκέντρωση των βιομηχανικών εκροών στα επιφανειακά νερά είναι το 0.2 mg/L, ενώ το αντίστοιχο όριο για το ολικό χρώμιο στα επιφανειακά νερά έχει θεσπιστεί στα 2 mg/L. Τα παραπάνω επιτρεπτά όρια συγκεντρώσεων για τις διάφορες μορφές του χρωμίου έχουν υιοθετηθεί από την Ευρωπαϊκή Κοινοτική νομοθεσία και έχουν ενσωματωθεί και στην ελληνική νομοθεσία (ΦΕΚ Α/15/2001).⁷¹

1.6.8. Αποκατάσταση Εξασθενούς Χρωμίου σε Υπόγεια Ύδατα και Πόσιμο Νερό

Η αποκατάσταση εδαφών και υδάτων αλλά και η προστασία τους από την επανάληψη αποτελούν αντικείμενα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Τα θέματα απορρύπανσης της ανάληψης ενεργειών για την περιβαλλοντική αποκατάσταση εδαφών που έχουν ήδη ρυπανθεί, ενώ τα θέματα προστασίας της λήψης μέτρων για να αποφευχθεί η περαιτέρω επέκταση της ρυπαντικής από περιοχές που έχουν ρυπανθεί σε άλλες περιοχές. Το κεφάλαιο αυτό επικεντρώνεται στους τρόπους αποκατάστασης των εδαφών που έχουν ήδη ρυπανθεί με εξασθενές χρώμιο.

Στην περίπτωση του εξασθενούς χρωμίου, ο στόχος της αποκατάστασης των υπόγειων νερών είναι να αναχθεί το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) προς το λιγότερο τοξικό και περισσότερο σταθερό τρισθενές χρώμιο [Cr(III)], το οποίο σχηματίζει ελάχιστα διαλυτά άλατα, που επικάθονται ως ιζήματα. Η επιτυχής απομάκρυνση του Cr(VI) εξαρτάται από το σχηματισμό και τη σταθερότητα των αλάτων του τρισθενούς χρωμίου Cr(III). Οι σημαντικότερες μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για την αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων είναι οι εξής:

- Προσρόφηση σε ζεόλιθους: Χρήση φυσικών ή ενεργειών ζεόλιθων σε διεργασίες δέσμευσης ιόντων βαρέων μετάλλων
- Βιορρόφηση: Ορισμένοι μικροοργανισμοί έχουν την ικανότητα πρόσληψης μεταλλικών ιόντων ενώ, ταυτόχρονα, διαθέτουν και μηχανισμούς αδρανοποίησής τους, καθώς, σε μεγάλες συγκεντρώσεις, τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά. Το φαινόμενο αυτό, που παρουσιάζεται τόσο σε κύτταρα όσο και σε μη-ζώσα βιομάζα, ζωντανή ονομάζεται βιορρόφηση.
- Ιονανταλλαγή: Η ιονανταλλαγή είναι αρκετά διαδεδομένη μέθοδος επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και βασίζεται στην ικανότητα κάποιων υλικών - ορυκτών (ζεόλιθοι) ή συνθετικών (ρητίνες) να δεσμεύουν εκλεκτικά διάφορα ιόντα. Η επεξεργασία με τη μέθοδο αυτή, έγινε με χρήση καταλλήλων στηλών οι οποίες πληρώνονται με ιονανταλλάκτη.
- Αναγωγική καταβύθιση (με χημικά αντιδραστήρια)
- Φυτοπροσρόφηση και έμμεση αναγωγή από προϊόντα διάσπασης των φυτών
- Προσρόφηση σε υλικά όπως ενεργός άνθρακας: Ο ενεργός φραγμός απομακρύνει αποτελεσματικά τα διαλυμένα οργανικά συστατικά ακόμα και όταν αυτά βρίσκονται στα απόβλητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η απομάκρυνση αυτή γίνεται με τον μηχανισμό της προσρόφησης.⁷²

Η αποδοτικότητα της επεξεργασίας που επιτυγχάνεται με κάθε τεχνολογία εξαρτάται τόσο από τη φύση της ίδιας της τεχνολογίας, όσο και από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, όπως επίσης και από την παρουσία άλλων παραγόντων στα ρυπασμένα νερά ή τα υγρά απόβλητα που πιθανά παρεμβαίνουν στη διαδικασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1. Αστικά Στερεά Απόβλητα

Ως στερεά απόβλητα ή απορρίμματα περιγράφονται τα ανθρωπογενούς κυρίως προέλευσης στερεά ή ημιστερεά υλικά, τα οποία στερούνται άμεσης αξίας και είναι ανεπιθύμητα για τον κάτοχό τους ο οποίος επιθυμεί να τα απορρίψει. Με την ευρύτερη έννοια τα στερεά απόβλητα περιλαμβάνουν υλικά που παράγονται όχι μόνο σε αστικές περιοχές αλλά και λόγω αγροτικών, βιομηχανικών και εξορυκτικών δραστηριοτήτων.

Τα στερεά απόβλητα προέρχονται από κάποιες συγκεκριμένες κατηγορίες όπως:

- Οικιακά Απόβλητα: *υπολείμματα τροφίμων*, ζυμώσιμα, χαρτιά, χαρτόνια, πλαστικά, υφάσματα, δέρματα, ξύλα, απόβλητα κήπων, γυαλιά, μέταλλα, τέφρα και ηλεκτρικά είδη/συσκευές.
- Εμπορικά Απόβλητα: προέρχονται από καταστήματα, εστιατόρια, γραφεία, ξενοδοχεία, βιοτεχνίες, συνεργεία και *βιομηχανίες τροφίμων*.
- Απόβλητα Καθαρισμού Κοινόχρηστων Χώρων: σκουπίδια, κλαδιά και ξύλα.

2.2. Βιοαποικοδομήσιμα Απόβλητα

Τα βιοαποδομήσιμα απόβλητα περιλαμβάνουν οργανική ύλη σε απόβλητα που μπορούν να διασπαστούν σε διοξείδιο του άνθρακα, νερό, μεθάνιο ή απλά οργανικά μόρια από μικροοργανισμούς και άλλα έμβια όντα με κομποστοποίηση, αερόβια χώνευση, αναερόβια χώνευση ή παρόμοιες διαδικασίες. Στη διαχείριση απορριμμάτων, περιλαμβάνει επίσης ορισμένα ανόργανα υλικά που μπορούν να αποσυντεθούν από βακτήρια. Τέτοια υλικά περιλαμβάνουν γύψο και τα προϊόντα του, όπως γυψοσανίδες και άλλα απλά οργανικά θειικά άλατα που μπορούν να αποσυντεθούν για να δώσουν υδρογονάνθρακες αναερόβιες συνθήκες υγειονομικής ταφής. Στη συλλογή οικιακών απορριμμάτων, το εύρος των βιοαποδομήσιμων απορριμμάτων μπορεί να περιοριστεί για να συμπεριλάβει μόνο εκείνα τα αποικοδομήσιμα απόβλητα που μπορούν να διαχειρίζονται στις τοπικές εγκαταστάσεις διαχείρισης απορριμμάτων.⁷³

Τα βιοαποδομήσιμα απόβλητα, όταν δεν διαχειρίζονται σωστά, μπορούν να έχουν μεγάλο αντίκτυπο στην κλιματική αλλαγή, ειδικά μέσω των εκπομπών μεθανίου από

την αναερόβια ζύμωση που παράγει αέριο υγειονομικής ταφής . Άλλες προσεγγίσεις για τη μείωση των επιπτώσεων περιλαμβάνουν τη μείωση της ποσότητας των απορριμμάτων που παράγονται, όπως μέσω της μείωσης της σπατάλης τροφίμων. Περιλαμβάνει κυρίως απόβλητα κουζίνας (χαλασμένα τρόφιμα, φρούτα, λαχανικά), στάχτη, χώμα, κοπριά, μέρη φυτών κ.λπ. Αυτά τα απόβλητα είναι κυρίως οργανικού τύπου και ονομάζονται «υγρά στερεά απόβλητα» ή «υγρά σκουπίδια».

2.2.1. Πηγές Βιοαποικοδομήσιμων Τροφίμων

Βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα μπορούν να βρεθούν σε αστικά στερεά απόβλητα (μερικές φορές ονομάζεται βιοαποδομήσιμα αστικά απόβλητα, ή όπως τα πράσινα απορρίμματα, απόβλητα τροφίμων, χαρτιού απόβλητα και βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά). Άλλα βιοαποδομήσιμα απόβλητα περιλαμβάνουν τα ανθρώπινα απόβλητα, την κοπριά, τα λύματα, τη λυματολάσπη και τα απόβλητα σφαγείων. Ελλείψει οξυγόνου, μεγάλο μέρος αυτών των αποβλήτων θα διασπαστεί σε μεθάνιο με αναερόβια χώνευση.⁷⁴

2.2.2. Απόβλητα Τροφίμων

Τα απόβλητα των τροφίμων ουσιαστικά είναι τα τρόφιμα που δεν τρώγονται. Οι αιτίες της σπατάλης ή της απώλειας τροφίμων είναι πολυάριθμες και συμβαίνουν σε όλο το σύστημα τροφίμων, κατά την παραγωγή, την επεξεργασία, τη διανομή, τη λιανική πώληση και τις πωλήσεις υπηρεσιών τροφίμων και την κατανάλωση. Συνολικά, περίπου το ένα τρίτο των τροφίμων στον κόσμο πετιέται.⁷⁵

Επιπλέον, τα απόβλητα τροφίμων που δεν αντιμετωπίζονται ή δεν ανακτώνται σωστά, δηλαδή μέσω της κομποστοποίησης, μπορεί να έχουν πολλές αρνητικές περιβαλλοντικές συνέπειες. Για παράδειγμα, το αέριο υγειονομικής ταφής από την αναερόβια χώνευση της οργανικής ύλης είναι μια κύρια πηγή του αερίου του θερμοκηπίου μεθανίου και ο μη ανακτημένος φώσφορος στα απόβλητα τροφίμων οδηγεί σε περαιτέρω εξόρυξη φωτιστικών αλάτων. Επιπλέον, η μείωση της σπατάλης τροφίμων σε όλα τα μέρη του συστήματος τροφίμων είναι σημαντικό μέρος της

μείωσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της γεωργίας, με τη μείωση της ποσότητας νερού, γης και άλλων πόρων που αναφέρονται.

2.2.3. Απόβλητα Τροφίμων Ευρωπαϊκής Ένωσης

Πολλές έρευνες διεξαχθεί για τις απώλειες και τη σπατάλη τροφίμων στα διάφορα στάδια της αλυσίδας εφοδιασμού τροφίμων, εδραιώνοντας τον «αγώνα» ενάντια στη σπατάλη τροφίμων ως μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις στις βιομηχανικές χώρες. Πολλές άλλες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη σπατάλη τροφίμων σε επίπεδο νοικοκυριού, εντοπίζοντας τόσο τις πολλαπλές αιτίες που συνδέονται με αυτήν τη συμπεριφορά όσο και τους παράγοντες που μπορούν να οδηγήσουν στη μείωση της σπατάλης τροφίμων.⁷⁶

Σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης και σύμφωνα με τους Στόχους Βιώσιμης Ανάπτυξης, στόχος είναι να μειωθεί στο μισό ο όγκος των απορριμμάτων τροφίμων που παράγονται έως το 2030, με βάση μια ιεραρχία λύσεων που δίνει προτεραιότητα στην πρόληψη, συνοδευόμενη από επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση, ανάκτηση και αναδιανομή έναντι εγκατάλειψης σε χωματερές.

Στο πλαίσιο της EU-28 περίπου το 20% της συνολικής παραγωγής τροφίμων αξιολογείται ως σπατάλη κάθε χρόνο, ευθύνεται για τις εκπομπές 186 εκατομμυρίων CO². Οι επιπτώσεις των απορριμμάτων τροφίμων στην οξίνιση του κλίματος, μαζί με τον ευτροφισμό αντιπροσωπεύουν το 15-16% του συνολικού αντίκτυπου στην τροφική αλυσίδα. Οι περισσότερες από τις εκπομπές που συνδέονται με τα απόβλητα τροφίμων θα συνδέονται με τη φάση παραγωγής (αναφέρεται από τον ΕΟΠ, 2020).

Στην ευρωπαϊκή ένωση (EU 28), περίπου 88 εκατομμύρια τόνοι φαγητού πετιούνται κάθε χρόνο, το οποίο μεταφράζεται σε 143 δισεκατομμύρια ευρώ.⁷⁷

2.3. Συστατικά Τροφίμων

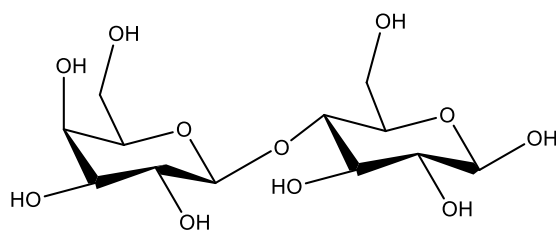
Τροφή είναι οποιαδήποτε ουσία που καταναλώνεται για να παρέχει θρεπτική υποστήριξη σε έναν οργανισμό. Μπορεί να είναι ωμό, επεξεργασμένο ή παρασκευασμένο και καταναλώνεται από το στόμα από ζώα για ανάπτυξη, υγεία ή ευχαρίστηση. Τα τρόφιμα αποτελούνται κυρίως από νερό, λιπίδια, πρωτεΐνες και υδατάνθρακες (πολυσακχαρίτες). Μέταλλα (π.χ. άλατα) και οργανικές ουσίες (π.χ. βιταμίνες) μπορούν επίσης να βρεθούν στα τρόφιμα. Τα φυτά, τα φύκια και ορισμένοι

μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν τη φωτοσύνθεση για να φτιάξουν τα δικά τους μόρια τροφής. Το νερό βρίσκεται σε πολλά τρόφιμα και έχει οριστεί ως τροφή από μόνο του. Η τροφή παρέχει ενέργεια και θρέψη στον οργανισμό. Το νερό και οι φυτικές ίνες έχουν χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα ή θερμίδες, ενώ το λίπος είναι το πιο ενεργειακά πυκνό συστατικό.

Υδατάνθρακες

Ένας υδατάνθρακας είναι ένα βιομόριο που αποτελείται από άτομα άνθρακα (C), υδρογόνου (H) και οξυγόνου (O), συνήθως με αναλογία ατόμου υδρογόνου-οξυγόνου 2:1. (όπως στο νερό) και επομένως με τον εμπειρικό τύπο $C_m(H_2O)_n$ (όπου το m μπορεί να είναι ή να μην είναι διαφορετικό από το n). Ωστόσο, δεν συμμορφώνονται όλοι οι υδατάνθρακες με αυτόν τον ακριβή στοιχειομετρικό ορισμό (π.χ. ουρονικά οξέα, δεοξυσάκχαρα όπως η φρουκτόζη), ούτε όλες οι χημικές ουσίες που συμμορφώνονται με αυτόν τον ορισμό ταξινομούνται αυτόματα ως υδατάνθρακες (π.χ. φορμαλδεΰδη και οξικό οξύ).

Ο όρος είναι πιο κοινός στη βιοχημεία, όπου είναι συνώνυμο του σακχαρίτη, μιας ομάδας που περιλαμβάνει σάκχαρα, άμυλο και κυτταρίνη. Οι σακχαρίτες χωρίζονται σε τέσσερις χημικές ομάδες: μονοσακχαρίτες, δισακχαρίτες, ολιγοσακχαρίτες και πολυσακχαρίτες. Οι μονοσακχαρίτες και οι δισακχαρίτες, οι μικρότεροι (χαμηλού μοριακού βάρους) υδατάνθρακες, αναφέρονται συνήθως ως σάκχαρα.⁷⁸

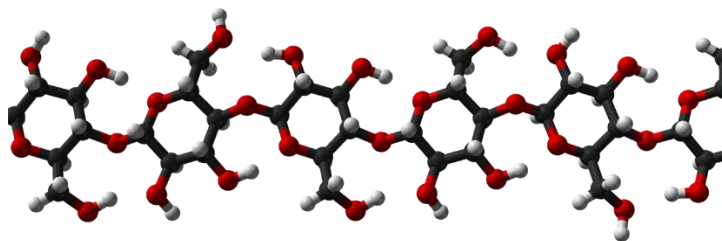


Εικόνα 15: Κοινή χημική δομή υδατάνθρακα

Πολυσακχαρίτες

Οι πολυσακχαρίτες είναι οι πιο άφθονοι υδατάνθρακες που βρίσκονται στα τρόφιμα. Είναι πολυμερικοί υδατάνθρακες μακράς αλυσίδας που αποτελούνται από μονάδες μονοσακχαρίτη συνδεδεμένες μεταξύ τους με γλυκοζιτικούς δεσμούς. Αυτός ο υδατάνθρακας μπορεί να αντιδράσει με το νερό (υδρόλυση) χρησιμοποιώντας ένζυμα αμυλάσης ως καταλύτη, το οποίο παράγει τα συστατικά σάκχαρα (μονοσακχαρίτες ή

ολιγοσακχαρίτες). Κυμαίνονται σε δομή από γραμμικές έως πολύ διακλαδισμένες. Παραδείγματα περιλαμβάνουν πολυσακχαρίτες αποθήκευσης όπως άμυλο, γλυκογόνο και γαλακτογόνο και δομικούς πολυσακχαρίτες όπως κυτταρίνη και χιτίνη.



Εικόνα 16: Απεικόνιση πολυσακχαρίτη

Οι φυσικοί σακχαρίτες αποτελούνται γενικά από απλούς υδατάνθρακες που ονομάζονται μονοσακχαρίτες με γενικό τύπο $(\text{CH}_2\text{O})_n$ όπου το n είναι τρία ή περισσότερα. Παραδείγματα μονοσακχαριτών είναι η γλυκόζη, η φρουκτόζη και η γλυκεραλδεΐδη.⁷⁹

Οι πολυσακχαρίτες, εν τω μεταξύ, έχουν έναν γενικό τύπο $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ όπου το x είναι συνήθως ένας μεγάλος αριθμός μεταξύ 200 και 2500. Όταν οι επαναλαμβανόμενες μονάδες στη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς είναι μονοσακχαρίτες έξι άνθρακα, όπως συμβαίνει συχνά περίπτωση, ο γενικός τύπος απλοποιείται σε $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, όπου τυπικά $40 \leq n \leq 3000$.

Τρόφιμα που περιέχουν Πολυσακχαρίτες

Πολλά προϊόντα στη βιομηχανία τροφίμων, όπως τρόφιμα δημητριακών, καλαμποκάλευρο, κουλούρια, αλεύρια, βρώμη, ζυμαρικά, ρύζι, πατάτα, καλαμπόκι, ρίζες, φρούτα, σπόροι, λαχανικά κ.λπ. αποτελούνται από πολυσακχαρίτες όπως άμυλο, μαλτοδεξτρίνη, γλυκογόνο, κυτταρίνη, πηκτίνη, αμυλόζη, αμυλοπηκτίνη κ.λπ. και άλλους μονο-, δι- ή ολιγοσακχαρίτες όπως σακχαρόζη, γλυκόζη, φρουκτόζη.⁸⁰

2.4. Πολυσακχαρίτες ως Πηγή Άνθρακα

Τα τελευταία χρόνια λόγω του σχετικά υψηλού κόστους παραγωγής ενεργού άνθρακα για την παραγωγή υβριδικών παρόδων ανθράκων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο η επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί στην αναζήτηση διαφορετικών υλικών και δει υλικών που

προέρχονται από την βιομάζα όπως τρόφιμα. Ένα από αυτά είναι οι πολυσακχαρίτες, που τους συναντάμε σε πολλές τροφές, και μπορούν να δράσουν σαν πηγή άνθρακα για την παραγωγή υβριδικών πορώδων ανθράκων χρησιμοποιώντας διαφορετικές συνθετικές προσεγγίσεις όπως η φυσική ή χημική ενεργοποίηση, καταλυτική ενεργοποίηση, πολυμερισμό και ανθρακοποίηση.⁸¹

2.5. Σνάκ καλαμποκιού

Τα δρακουλίγια είναι ένα σνάκ με γεύση τυριού-ντομάτας το οποίο παράγεται από την εταιρεία Cheetos. Σύμφωνα με τις πληροφορίες της συσκευασίας, το σνάκ περιέχει τα ακόλουθα συστατικά:

- Αραβοσιτάλευρο (55%)
- Αραβοσιτέλαιο
- Πατατάλευρο
- Σιτάλευρο (σιτάρι, γλουτένη)
- Τυρί σε σκόνη (4.1%)
- Ντομάτα σε σκόνη (3.4%)
- Ρυζάλευρο
- Κρεμμύδι σε σκόνη
- Αλάτι
- Φρυγανιά σε σκόνη
- Αποβουτυρωμένο γάλα σε σκόνη (παράγωγα γάλακτος, λακτόζη)
- Λακτόζη σε σκόνη
- Ζάχαρη
- Δεξτρόζη
- Αρωματικές ύλες
- Μαγιά σε σκόνη
- Ρυθμιστές οξύτητας (κιτρικό οξύ, άλατα οξικού οξέος με νάτριο)
- Άλατα με νάτριο των 5-ριβοζονουκλεοτιδίων
- Σιτάρι από σέλινο
- Κραμβέλαιο
- Αλεύρι βύνης κριθαριού

- Μπαχαρικά
- Αρώματα καπνιστών τροφίμων
- Μαλτοδεξτρίνη
- Πάπρικα σε σκόνη



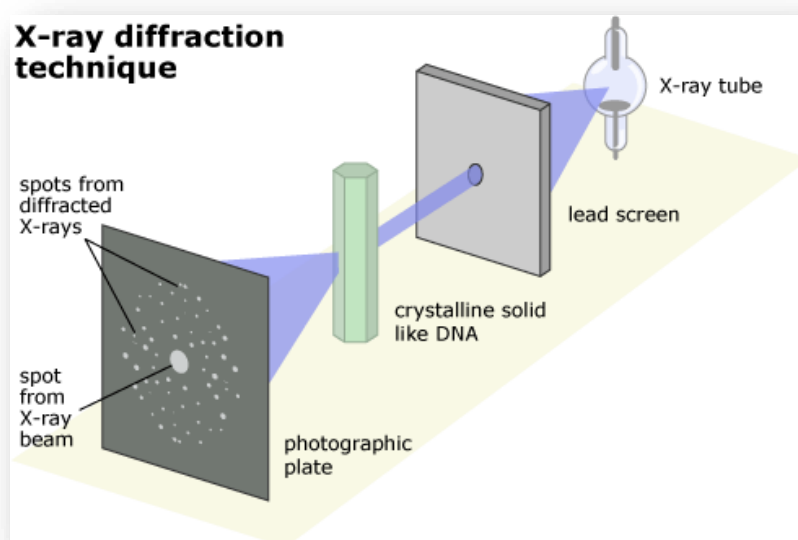
Εικόνα 17: Cheetos-Draculinia, σνακ με γεύση τυριού-ντομάτας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1. Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X σε σκόνη (XRD) είναι μια ταχεία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται κυρίως για την αναγνώριση φάσης ενός κρυσταλλικού υλικού και μπορεί να παρέχει πληροφορίες για τις διαστάσεις της μονάδας κυψέλης.⁸²

Ο Max von Laue, το 1912, ανακάλυψε ότι οι κρυσταλλικές ουσίες δρουν ως τρισδιάστατα πλέγματα περίθλασης για μήκη κύματος ακτίνων X παρόμοια με την απόσταση των επιπέδων σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Η περίθλαση ακτίνων X είναι πλέον μια κοινή τεχνική για τη μελέτη των κρυσταλλικών δομών και της ατομικής απόστασης.



Εικόνα 18: Διάταξη μέτρησης περίθλασης ακτίνων X

Η περίθλαση ακτίνων X βασίζεται σε εποικοδομητική παρεμβολή μονοχρωματικών ακτίνων X και κρυσταλλικού δείγματος. Αυτές οι ακτίνες X παράγονται από έναν καθοδικό σωλήνα ακτίνων, φιλτράρονται για να παράγουν μονοχρωματική ακτινοβολία, συγκεντρώνονται για να συγκεντρωθούν και κατευθύνονται προς το δείγμα. Η αλληλεπίδραση των προσπίπτων ακτίνων με το δείγμα παράγει εποικοδομητική παρεμβολή (και μια διαθλασμένη ακτίνα) όταν οι συνθήκες ικανοποιούν τον νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{όπου } n = 1,2,3,4\dots)$$

Στην παραπάνω εξίσωση συνδέονται τα n , λ , d και θ που αντιστοιχούν στην τάξη των μεγίστων περίθλασης, στο μήκος κύματος των ακτίνων- X , στην απόσταση μεταξύ δυο διαδοχικών κρυσταλλογραφικών επιπέδων και στην γωνία πρόσπτωσης-ανάκλασής τους.

Αυτός ο νόμος συσχετίζει το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη γωνία περίθλασης και την απόσταση του πλέγματος σε ένα κρυσταλλικό δείγμα. Αυτές οι διαθλασμένες ακτίνες X στη συνέχεια ανιχνεύονται, επεξεργάζονται και μετρούνται. Με τη σάρωση του δείγματος σε ένα εύρος 2θ γωνιών, θα πρέπει να επιτευχθούν όλες οι πιθανές κατευθύνσεις περίθλασης του πλέγματος λόγω του τυχαίου προσανατολισμού του κρυσταλλοποιημένου υλικού. Η μετατροπή των κορυφών περίθλασης σε d -spacings επιτρέπει την αναγνώριση του υλικού επειδή κάθε ένα έχει ένα σύνολο μοναδικών διαστημάτων d . Συνήθως, αυτό επιτυγχάνεται με σύγκριση των διαστημάτων d με τυπικά πρότυπα αναφοράς.

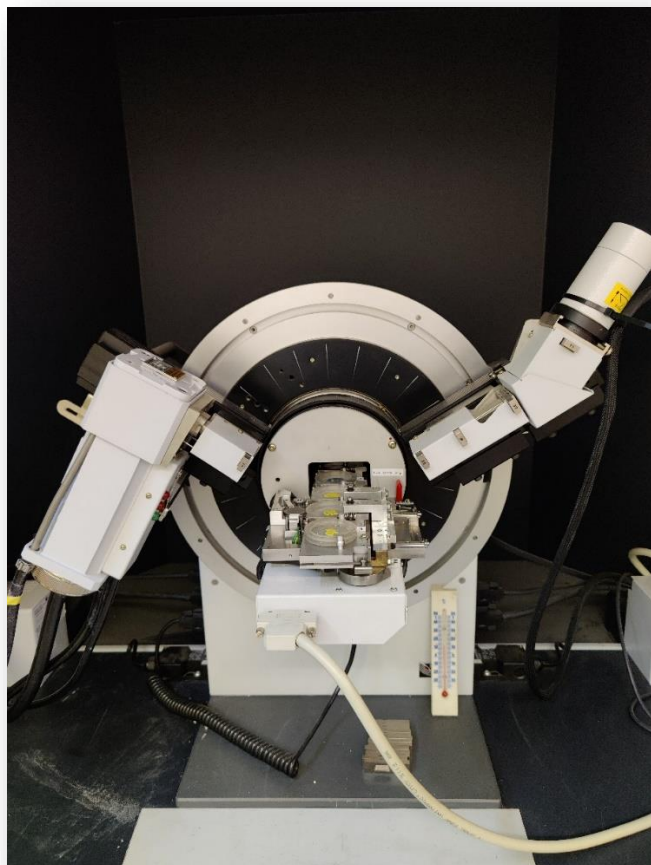
Όλες οι μέθοδοι περίθλασης βασίζονται στη δημιουργία ακτίνων X σε σωλήνα ακτίνων X . Αυτές οι ακτίνες X κατευθύνονται στο δείγμα και συλλέγονται οι διαθλασμένες ακτίνες. Βασικό συστατικό όλων των περιθλάσεων είναι η γωνία μεταξύ της προσπίπτουσας και της περιθλασμένης ακτίνας. Η σκόνη και η περίθλαση μονού κρυστάλλου ποικίλλουν σε όργανα πέρα από αυτό.

Τα περιθλασίμετρα ακτίνων X αποτελούνται από τρία βασικά στοιχεία: ένα σωλήνα ακτίνων X , μια θήκη δείγματος και έναν ανιχνευτή ακτίνων X . Οι ακτίνες X παράγονται σε έναν καθοδικό σωλήνα θερμαίνοντας ένα νήμα για την παραγωγή ηλεκτρονίων, επιταχύνοντας τα ηλεκτρόνια προς έναν στόχο εφαρμόζοντας τάση και βομβαρδίζοντας το υλικό στόχο με ηλεκτρόνια. Όταν τα ηλεκτρόνια έχουν αρκετή ενέργεια για να απομακρύνουν τα ηλεκτρόνια του εσωτερικού κελύφους του υλικού στόχου, παράγονται χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων X . Αυτά τα φάσματα αποτελούνται από διάφορα στοιχεία, τα πιο κοινά είναι τα K_α και K_β . Το K_α αποτελείται, εν μέρει, από $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$. Το $K_{\alpha 1}$ έχει ελαφρώς μικρότερο μήκος κύματος και διπλάσια ένταση από το $K_{\alpha 2}$. Τα συγκεκριμένα μήκη κύματος είναι χαρακτηριστικά του υλικού στόχου. Απαιτείται φιλτράρισμα για την παραγωγή μονοχρωματικών ακτίνων X που απαιτούνται για την περίθλαση. Τα $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$ είναι αρκετά κοντά σε μήκος κύματος έτσι ώστε να χρησιμοποιείται ένας σταθμισμένος μέσος όρος των δύο. Ο χαλκός είναι το πιο κοινό υλικό-στόχος για μονοκρυσταλλική περίθλαση, με ακτινοβολία $CuK_\alpha = 1.54178 \text{ \AA}$.

Αυτές οι ακτίνες X συγκεντρώνονται και κατευθύνονται στο δείγμα. Καθώς το δείγμα και ο ανιχνευτής περιστρέφονται, καταγράφεται η ένταση των ανακλώμενων ακτίνων X. Όταν η γεωμετρία των προσπίπτων ακτίνων X που προσπίπτουν στο δείγμα ικανοποιεί την εξίσωση Bragg, εμφανίζεται εποικοδομητική παρεμβολή και εμφανίζεται μια κορύφωση στην ένταση. Ένας ανιχνευτής καταγράφει και επεξεργάζεται αυτό το σήμα ακτίνων X και μετατρέπει το σήμα σε ρυθμό μέτρησης ο οποίος στη συνέχεια εξάγεται σε μια συσκευή όπως εκτυπωτή ή οθόνη υπολογιστή.

Η γεωμετρία ενός περιθλασίμετρου ακτίνων X είναι τέτοια ώστε το δείγμα να περιστρέφεται στη διαδρομή της ευθυγραμμισμένης δέσμης ακτίνων X υπό γωνία θ ενώ ο ανιχνευτής ακτίνων X είναι τοποθετημένος σε έναν βραχίονα για τη συλλογή των περιθλασμένων ακτίνων X και περιστρέφεται σε γωνία 2θ . Το όργανο που χρησιμοποιείται για τη διατήρηση της γωνίας και την περιστροφή του δείγματος ονομάζεται γωνιόμετρο. Για τυπικά μοτίβα σκόνης, τα δεδομένα συλλέγονται σε 2θ από $\sim 5^\circ$ έως 70° , γωνίες που έχουν προκαθοριστεί στη σάρωση ακτίνων X.⁸³

Τα μοτίβα περίθλασης σκόνης ακτίνων X των υλικών συλλέχθηκαν σε περιθλασίμετρο D8 137 Advance Bruker χρησιμοποιώντας ακτινοβολία Cu Ka (40 kV, 40 mA, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) και 138 δευτερεύουσα δέσμη μονοχρωματικού γραφίτη (Συνθήκες μέτρησης: $2\theta = -70,139$ μοίρες, σε βήματα των 0,02 μοιρών και 2 s χρόνο μέτρησης ανά βήμα) Εικόνα 19.



Εικόνα 19: Περιθλασίμετρο D8 137 Advance Bruker

3.2. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία (φασματοσκοπία IR ή φασματοσκοπία δόνησης) είναι η μέτρηση της αλληλεπίδρασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας με την ύλη μέσω απορρόφησης, εκπομπής ή ανάκλασης.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία εκμεταλλεύεται το γεγονός ότι τα μόρια απορροφούν συχνότητες που είναι χαρακτηριστικές της δομής τους. Αυτές οι απορροφήσεις συμβαίνουν σε συχνότητες συντονισμού, δηλαδή η συχνότητα της απορροφούμενης ακτινοβολίας ταιριάζει με τη συχνότητα δόνησης. Οι ενέργειες επηρεάζονται από το σχήμα των επιφανειών μοριακής δυναμικής ενέργειας, τις μάζες των ατόμων και τη σχετική δονητική σύζευξη.⁸⁴

Χρησιμοποιείται για τη μελέτη και τον εντοπισμό χημικών ουσιών ή λειτουργικών ομάδων σε στερεά, υγρή ή αέρια μορφή. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό νέων υλικών ή τον εντοπισμό και την επαλήθευση γνωστών και

άγνωστων δειγμάτων. Η μέθοδος ή η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας διεξάγεται με ένα όργανο που ονομάζεται υπέρυθρο φασματόμετρο (ή φασματοφωτόμετρο) το οποίο παράγει ένα υπέρυθρο φάσμα. Ένα φάσμα υπέρυθρων μπορεί να απεικονιστεί σε ένα γράφημα της απορρόφησης (ή της μετάδοσης) υπέρυθρου φωτός στον κατακόρυφο άξονα έναντι της συχνότητας ή του μήκους κύματος στον οριζόντιο άξονα. Οι τυπικές μονάδες συχνότητας που χρησιμοποιούνται στα φάσματα υπέρυθρων είναι τα αμοιβαία εκατοστά (μερικές φορές ονομάζονται αριθμοί κυμάτων), με το σύμβολο cm^{-1} . Οι μονάδες μήκους κύματος IR δίνονται συνήθως σε μικρόμετρα (παλαιότερα ονομάζονταν "μικρά"), σύμβολο μm , τα οποία σχετίζονται με τους αριθμούς κύματος με αμοιβαίο τρόπο. Ένα κοινό εργαστηριακό όργανο που χρησιμοποιεί αυτή την τεχνική είναι ένα φασματόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).

Αριθμός τρόπων δόνησης

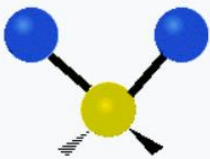
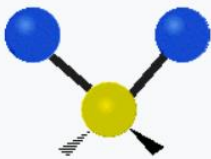
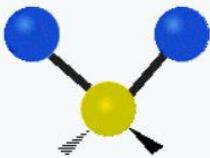
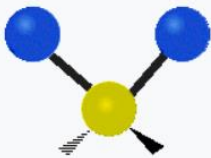
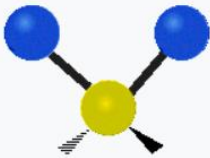
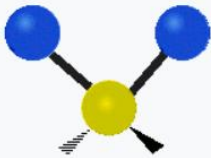
Προκειμένου μια λειτουργία δόνησης σε ένα δείγμα να είναι "ενεργή IR", πρέπει να συσχετιστεί με αλλαγές στη διπολική ροπή. Ένα μόνιμο δίπολο δεν είναι απαραίτητο, καθώς ο κανόνας απαιτεί μόνο αλλαγή στη διπολική ροπή.

Ένα μόριο μπορεί να δονείται με πολλούς τρόπους και κάθε τρόπος ονομάζεται δονητικός τρόπος. Για μόρια με N αριθμό ατόμων, τα γραμμικά μόρια έχουν $3N-5$ βαθμούς δονητικών τρόπων, ενώ τα μη γραμμικά μόρια έχουν $3N-6$ βαθμούς δονητικών τρόπων (ονομάζονται επίσης βαθμοί ελευθερίας).⁸⁵

Οι δονήσεις που λαμβάνουν χώρα διακρίνονται σε 2 κατηγορίες:

Δονήσεις τάσης: Τα άτομα του δεσμού διαδοχικά πλησιάζουν και απομακρύνονται μεταξύ τους κινούμενα κατά μήκος του δεσμού.

Δονήσεις κάμψης: Τα άτομα των γειτονικών δεσμών κινούνται έτσι ώστε να αλλάζει η γωνία των δεσμών. Εκτός από τις παραπάνω λαμβάνουν χώρα και συνδυασμένες δονήσεις. Υπάρχουν δηλαδή και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή έχει ψαλιδωτή κίνηση (scissoring).

Symmetry	Symmetric	Antisymmetric
Radial	 Symmetric stretching (ν_s)	 Antisymmetric stretching (ν_{as})
Latitudinal	 Scissoring (δ)	 Rocking (ρ)
Longitudinal	 Wagging (ω)	 Twisting (τ)

Εικόνα 20: Κατηγορίες δονήσεων και συνδυασμένες δονήσεις

Οι απλούστερες και πιο σημαντικές ή θεμελιώδεις ζώνες υπερέυθρων προκύπτουν από τις διεγέρσεις των κανονικών τρόπων λειτουργίας, τις απλούστερες παραμορφώσεις του μορίου, από τη θεμελιώδη κατάσταση με δονητικό κβαντικό αριθμό $\nu = 0$ έως την πρώτη διεγερμένη κατάσταση με δονητικό κβαντικό αριθμό $\nu = 1$. περιπτώσεις, παρατηρούνται ζώνες απόχρωσης. Μια υπερτονική ζώνη προκύπτει από την απορρόφηση ενός φωτονίου που οδηγεί σε μια άμεση μετάβαση από τη θεμελιώδη κατάσταση στη δεύτερη διεγερμένη δονητική κατάσταση ($\nu = 2$). Μια τέτοια ζώνη εμφανίζεται με περίπου διπλάσια ενέργεια από τη θεμελιώδη ζώνη για τον ίδιο κανονικό τρόπο λειτουργίας. Ορισμένες διεγέρσεις, οι λεγόμενοι τρόποι συνδυασμού, περιλαμβάνουν ταυτόχρονη διέγερση περισσότερων του ενός κανονικών τρόπων.

FT-IR

Η φασματοσκοπία υπερέυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR) είναι μια τεχνική μέτρησης που επιτρέπει σε κάποιον να καταγράφει υπερέυθρα φάσματα. Το υπερέυθρο φως καθοδηγείται μέσω ενός συμβολόμετρου και στη συνέχεια μέσω του δείγματος (ή

αντίστροφα). Ένας κινούμενος καθρέφτης μέσα στη συσκευή αλλάζει την κατανομή του υπέρυθρου φωτός που διέρχεται από το συμβολόμετρο. Το σήμα που καταγράφεται απευθείας, που ονομάζεται «παρενθετικό διάγραμμα», αντιπροσωπεύει την έξοδο φωτός ως συνάρτηση της θέσης του καθρέφτη. Μια τεχνική επεξεργασίας δεδομένων που ονομάζεται μετασχηματισμός Fourier μετατρέπει αυτά τα ακατέργαστα δεδομένα στο επιθυμητό αποτέλεσμα (φάσμα του δείγματος): Έξοδος φωτός ως συνάρτηση του μήκους κύματος υπέρυθρης ακτινοβολίας (ή ισοδύναμα, του κύματος).

Πληροφορίες που παίρνουμε από ένα φάσμα IR

- είναι πιο χρήσιμο για την παροχή πληροφοριών σχετικά με την παρουσία ή την απουσία συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων.
- μπορεί να παρέχει ένα μοριακό δακτυλικό αποτύπωμα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατά τη σύγκριση δειγμάτων. Εάν δύο καθαρά δείγματα εμφανίζουν το ίδιο φάσμα υπέρυθρων, μπορεί να υποστηριχθεί ότι είναι η ίδια ένωση.
- δεν παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες ή απόδειξη μοριακού τύπου ή δομής. Παρέχει πληροφορίες για μοριακά θραύσματα, συγκεκριμένα λειτουργικές ομάδες.
- είναι πολύ περιορισμένο σε εύρος, και πρέπει να χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλες τεχνικές για να παρέχει μια πληρέστερη εικόνα της μοριακής δομής.

Περιοχές Απορρόφησης IR

Γενικά, το φάσμα IR μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις περιοχές για ερμηνεία:

- 4000-2500 cm^{-1} : Απορρόφηση απλών δεσμών που σχηματίζονται από το υδρογόνο και άλλα στοιχεία π.χ. O-H, N-H, C-H
- 2500-2000 cm^{-1} : Απορρόφηση τριπλών δεσμών π.χ. C-C και C-N
- 2000-1500 cm^{-1} : Απορρόφηση διπλών δεσμών π.χ. C-C και C-O
- 1500-400 cm^{-1} : Αυτή η περιοχή συχνά αποτελείται από πολλές διαφορετικές, περίπλοκες ζώνες, που ονομάζονται περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων. Σπάνια χρησιμοποιείται για την αναγνώριση συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων.

Η ποσοτική σχέση μεταξύ της έντασης του φωτός, που διαπερνά το δείγμα της ουσίας και η συγκέντρωσή της στην παστίλια (πελέττα) δίνεται από το νόμο Beer-Lambert-Bouguer:

$$I = I_0 e^{-acl} \quad (1)$$

όπου I_0 : η ένταση της ακτινοβολίας που πέφτει στο δείγμα, c : η συγκέντρωση, l : το πάχος του δείγματος και a : ο συντελεστής απορρόφησης. Λογαριθμίζοντας την εξίσωση (1) μπορεί να μετατραπεί σε:

$$\log I_0 / I = \varepsilon cl \quad (2)$$

όπου ε : ο συντελεστής απόσβεσης. Ο νόμος ισχύει μόνο για μονοχρωματικό φως και για μικρές συγκεντρώσεις. Εφόσον στα φάσματα καταγράφεται συνήθως η διαπερατότητα συναρτήσει της συχνότητας, σε κυματάριθμους, η εξίσωση (2) μπορεί να γραφεί ώστε να δίνεται η διαπερατότητα (T) ή η απορρόφηση (A):

$$A = \log(1/T) = \log(I_0/I) = \varepsilon cl \quad (3)$$

Φασματοσκοπία υπερόθρου (FT-IR) διεξήχθη σε κονιοποιημένα δείγματα των υλικών διεσπαρμένα σε σφαιρίδια KBr με φασματόμετρο μετασχηματισμού JASCO FT/IR-6000, Fourier. Τα φάσματα είναι ο μέσος όρος 32 σαρώσεων σε ανάλυση 4 cm^{-1} και μετρήθηκαν στην περιοχή συχνοτήτων $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ Εικόνα 21.



Εικόνα 21: Φασματόμετρο μετασχηματισμού JASCO FT/IR-6000, Fourier

3.3. Θερμική Ανάλυση-Διαφορική Θερμική Ανάλυση (TG-DTA)

Η θερμοβαρυσμετρική ανάλυση ή θερμική βαρυσμετρική ανάλυση (TG) είναι μια μέθοδος θερμικής ανάλυσης στην οποία η μάζα ενός δείγματος μετράται με την πάροδο του χρόνου καθώς αλλάζει η θερμοκρασία. Αυτή η μέτρηση παρέχει πληροφορίες για

φυσικά φαινόμενα, όπως μεταβάσεις φάσης, απορρόφηση, προσρόφηση και εκρόφηση. καθώς και χημικά φαινόμενα, συμπεριλαμβανομένων των χημειοπροσροφήσεων, της θερμικής αποσύνθεσης και των αντιδράσεων στερεού-αερίου (π.χ. οξείδωση ή αναγωγή).

Η θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA) διεξάγεται σε ένα όργανο που αναφέρεται ως θερμοβαρυσμετρικός αναλυτής. Ένας θερμοβαρυσμετρικός αναλυτής μετρά συνεχώς τη μάζα ενώ η θερμοκρασία ενός δείγματος αλλάζει με την πάροδο του χρόνου. Η μάζα, η θερμοκρασία και ο χρόνος θεωρούνται βασικές μετρήσεις στη θερμοβαρυσμετρική ανάλυση, ενώ πολλά πρόσθετα μέτρα μπορούν να προκύψουν από αυτές τις τρεις βασικές μετρήσεις.

Ένας τυπικός θερμοβαρυσμετρικός αναλυτής αποτελείται από μια ζυγαριά ακριβείας με ένα δοχείο δειγμάτων που βρίσκεται μέσα σε έναν κλίβανο με προγραμματιζόμενη θερμοκρασία ελέγχου. Η θερμοκρασία γενικά αυξάνεται με σταθερό ρυθμό (ή για ορισμένες εφαρμογές η θερμοκρασία ελέγχεται για σταθερή απώλεια μάζας) για να προκληθεί θερμική αντίδραση. Η θερμική αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα σε διάφορες ατμόσφαιρες, όπως: αέρας περιβάλλοντος, κενό, αδρανές αέριο, οξειδωτικά/αναγωγικά αέρια, διαβρωτικά αέρια, αέρια ενανθράκωσης, ατμοί υγρών ή "αυτοπαραγόμενη ατμόσφαιρα". καθώς και μια ποικιλία πιέσεων, όπως: υψηλό κενό, υψηλή πίεση, σταθερή πίεση ή ελεγχόμενη πίεση.

Τα θερμοβαρυσμετρικά δεδομένα που συλλέγονται από μια θερμική αντίδραση συγκεντρώνονται σε ένα διάγραμμα μάζας ή ποσοστού της αρχικής μάζας στον άξονα y έναντι είτε της θερμοκρασίας είτε του χρόνου στον άξονα x. Αυτή η γραφική παράσταση, η οποία συχνά εξομαλύνεται, αναφέρεται ως καμπύλη TGA. Η πρώτη παράγωγος της καμπύλης TGA (η καμπύλη DTG) μπορεί να σχεδιαστεί για να προσδιοριστούν τα σημεία καμπής χρήσιμα για εις βάθος ερμηνείες καθώς και για διαφορική θερμική ανάλυση.

Ένα TGA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό υλικών μέσω ανάλυσης χαρακτηριστικών προτύπων αποσύνθεσης. Είναι μια ιδιαίτερα χρήσιμη τεχνική για τη μελέτη πολυμερών υλικών, συμπεριλαμβανομένων θερμοπλαστικών, θερμοσκληρυνόμενων, ελαστομερών, σύνθετων υλικών, πλαστικών μεμβρανών, ινών, επιστρώσεων, χρωμάτων και καυσίμων.⁸⁶

Η καμπύλη TG δίνει πληροφορίες για :

- την αλλαγή βάρους σχετιζόμενη με θερμικά γεγονότα

- την σύσταση των υλικών, θερμική σταθερότητα
- την πορεία και την κινητική της αφυδάτωσης ή διάσπασης των υλικών
- την πορεία και την κινητική της αφυδάτωσης ή διάσπασης των υλικών

Στο DTA, το υπό μελέτη υλικό και μια αδρανής αναφορά υποβάλλονται σε πανομοιότυπους θερμικούς κύκλους, (δηλαδή, το ίδιο πρόγραμμα ψύξης ή θέρμανσης) ενώ καταγράφεται οποιαδήποτε διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δείγματος και αναφοράς. Αυτή η διαφορική θερμοκρασία στη συνέχεια απεικονίζεται σε γραφική παράσταση με το χρόνο ή τη θερμοκρασία (καμπύλη DTA ή θερμόγραμμα). Αλλαγές στο δείγμα, είτε εξώθερμες είτε ενδόθερμες, μπορούν να ανιχνευθούν σε σχέση με την αδρανή αναφορά. Έτσι, μια καμπύλη DTA παρέχει δεδομένα σχετικά με τους μετασχηματισμούς που έχουν συμβεί, όπως μεταπτώσεις γυαλιού, κρυστάλλωση, τήξη και εξάχνωση. Η περιοχή κάτω από μια κορυφή DTA είναι η μεταβολή της ενθαλπίας και δεν επηρεάζεται από τη θερμοχωρητικότητα του δείγματος.⁸⁷

Η καμπύλη DTA δίνει πληροφορίες για :

- για την περιοχή θερμοκρασιών που συμβαίνουν τα φαινόμενα και το ποσό της μεταβολής της ενθαλπίας
- για την κινητική των φαινομένων

Υλικό αναφοράς: ουσία που δεν υφίσταται μεταβολές στις θερμοκρασίες υπό μελέτη
αδρανής ουσία: Al₂O₃ , SiC, υαλοσφαιρίδια

Για τα δεδομένα θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης (TGA) και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA), περίπου 5 mg του δείγματος θερμάνθηκαν στον αέρα από 25 °C έως 750 °C, με ρυθμό 5 °C/min χρησιμοποιώντας Perkin Elmer Pyris Diamond Όργανο TG/DTA Εικόνα 22.



Εικόνα 22: Perkin Elmer Pyris Diamond Όργανο TG/DTA

3.4. Φασματοσκοπία Mössbauer

Η φασματοσκοπία Mössbauer είναι μια φασματοσκοπική τεχνική που βασίζεται στο φαινόμενο Mössbauer. Αυτό το φαινόμενο, που ανακαλύφθηκε από τον Rudolf Mössbauer (μερικές φορές γράφεται "Moessbauer", γερμανικά: "Mößbauer") το 1958, αποτελείται από την εκπομπή σχεδόν χωρίς ανάκρουση και την απορρόφηση των πυρηνικών ακτίνων γάμμα στα στερεά. Η επακόλουθη μέθοδος πυρηνικής φασματοσκοπίας είναι εξαιρετικά ευαίσθητη σε μικρές αλλαγές στο χημικό περιβάλλον ορισμένων πυρήνων.

Τυπικά, μπορούν να παρατηρηθούν τρεις τύποι πυρηνικών αλληλεπιδράσεων: η ισομερής μετατόπιση λόγω διαφορών στις κοντινές πυκνότητες ηλεκτρονίων (ονομάζεται επίσης χημική μετατόπιση στην παλαιότερη βιβλιογραφία), τετραπολική διάσπαση λόγω διαβαθμίσεων ηλεκτρικού πεδίου ατομικής κλίμακας και η μαγνητική

διάσπαση Zeeman λόγω μη πυρηνικών μαγνητικών πεδίων. Λόγω της υψηλής ενέργειας και του εξαιρετικά στενού πλάτη των γραμμών των πυρηνικών ακτίνων γάμμα, η φασματοσκοπία Mössbauer είναι μια εξαιρετικά ευαίσθητη τεχνική όσον αφορά την ενεργειακή (και επομένως τη συχνότητα) ανάλυση, ικανή να ανιχνεύει αλλαγές λίγων μόνο τμημάτων.

Στην πιο κοινή του μορφή, τη φασματοσκοπία απορρόφησης Mössbauer, ένα στερεό δείγμα εκτίθεται σε μια δέσμη ακτινοβολίας γάμμα και ένας ανιχνευτής μετρά την ένταση της δέσμης που μεταδίδεται μέσω του δείγματος. Τα άτομα στην πηγή που εκπέμπουν τις ακτίνες γάμμα πρέπει να έχουν το ίδιο ισότοπο με τα άτομα του δείγματος που τις απορροφά.⁸⁸

Εάν οι πυρήνες εκπομπής και απορρόφησης βρίσκονταν σε πανομοιότυπα χημικά περιβάλλοντα, οι ενέργειες μετάπτωσης της πυρηνικής ενέργειας θα ήταν ακριβώς ίσες και η συντονιστική απορρόφηση θα παρατηρούνταν και με τα δύο υλικά σε ηρεμία. Η διαφορά στα χημικά περιβάλλοντα, ωστόσο, προκαλεί τη μετατόπιση των επιπέδων της πυρηνικής ενέργειας με μερικούς διαφορετικούς τρόπους, όπως περιγράφεται παρακάτω. Κατά τη διάρκεια της φασματοσκοπίας απορρόφησης Mössbauer, η πηγή επιταχύνεται μέσω μιας περιοχής ταχυτήτων χρησιμοποιώντας έναν γραμμικό κινητήρα για να παράγει ένα φαινόμενο Doppler και να σαρώσει την ενέργεια των ακτίνων γάμμα σε μια δεδομένη περιοχή. Ένα τυπικό εύρος ταχυτήτων για ^{57}Fe , για παράδειγμα, μπορεί να είναι $\pm 11 \text{ mm/s}$ ($1 \text{ mm/s} = 48,075 \text{ neV}$).⁸⁹

Στα φάσματα που προκύπτουν, η ένταση των ακτίνων γάμμα απεικονίζεται ως συνάρτηση της ταχύτητας της πηγής. Σε ταχύτητες που αντιστοιχούν στα επίπεδα ενέργειας συντονισμού του δείγματος, ένα κλάσμα των ακτίνων γάμμα απορροφάται, με αποτέλεσμα την πτώση της μετρούμενης έντασης και την αντίστοιχη βύθιση στο φάσμα. Ο αριθμός, οι θέσεις και οι εντάσεις των βυθίσεων (ονομάζονται επίσης κορυφές· οι βυθίσεις στη μεταδιδόμενη ένταση είναι κορυφές απορρόφησης) παρέχουν πληροφορίες σχετικά με το χημικό περιβάλλον των απορροφητικών πυρήνων και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον χαρακτηρισμό του δείγματος.

Από την φασματοσκοπία Mossbauer μπορούμε να εξάγουμε απαραίτητες πληροφορίες όσο αναφορά:

- την κατάσταση οξείδωσης του μετάλλου (1)
- την κατάσταση περιστροφής (spin state) (2)
- το μικροπεριβάλλον του κεντρικού σιδήρου (3)
- την απουσία/παρουσία και προέλευση των υπέρλεπτων μαγνητικών πεδίων (4)

Έτσι, η φασματοσκοπία Mössbauer είναι κατάλληλη για ανίχνευση και διάκριση μαγνητικής σύζευξης (σιδηρομαγνητική, αντι-μαγνητική και φερμαγνητική) μεταξύ μεταλλικών κέντρων.

Η φασματοσκοπία Mössbauer έχει εξαιρετικά λεπτή ενεργειακή ανάλυση και μπορεί να ανιχνεύσει ακόμη και ανεπαίσθητες αλλαγές στο πυρηνικό περιβάλλον των σχετικών ατόμων. Τυπικά, υπάρχουν τρεις τύποι πυρηνικών αλληλεπιδράσεων που παρατηρούνται: ισομερής μετατόπιση, διάσπαση τετραπόλων και υπερλεπτή μαγνητική διάσπαση.⁹⁰



Εικόνα 23: Φασματοφωτόμετρο Mössbauer

Ισομερής Μετατόπιση

Είναι ένα σχετικό μέτρο που περιγράφει μια μετατόπιση στην ενέργεια συντονισμού ενός πυρήνα λόγω της μετάπτωσης ηλεκτρονίων μέσα στα τροχιακά του. Ολόκληρο το φάσμα μετατοπίζεται είτε προς θετική είτε αρνητική κατεύθυνση ανάλογα με την

πυκνότητα φορτίου ηλεκτρονίων στον πυρήνα. Αυτή η αλλαγή προκύπτει λόγω αλλαγών στην ηλεκτροστατική απόκριση μεταξύ των τροχιακών ηλεκτρονίων μη μηδενικής πιθανότητας και του πυρήνα μη μηδενικού όγκου που περιφέρονται.⁹¹

Τετραπολική Διάσπαση

Η τετραπολική διάσπαση αντανακλά την αλληλεπίδραση μεταξύ των επιπέδων πυρηνικής ενέργειας και της κλίσης ηλεκτρικού πεδίου (EFG). Οι πυρήνες σε καταστάσεις με μη σφαιρικές κατανομές φορτίου, δηλαδή όλοι αυτοί με κβαντικό αριθμό σπιν (I) μεγαλύτερο από $1/2$, μπορεί να έχουν πυρηνική τετραπολική ροπή. Σε αυτήν την περίπτωση, ένα ασύμμετρο ηλεκτρικό πεδίο (που παράγεται από μια ασύμμετρη ηλεκτρονική κατανομή φορτίου) χωρίζει τα επίπεδα πυρηνικής ενέργειας. Η τετραπολική διάσπαση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της κατάστασης οξειδωσης, της κατάστασης σπιν, της συμμετρίας θέσης και της διάταξης των προσδεμάτων.⁸⁹

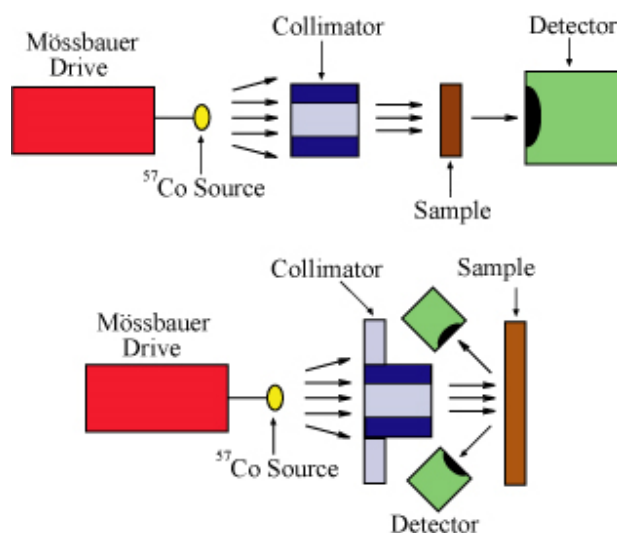
Μαγνητική Υπέρλεπτη Διάσπαση

Η μαγνητική υπερλεπτή διάσπαση είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ του πυρήνα και οποιουδήποτε περιβάλλοντος μαγνητικού πεδίου, όπως περιγράφεται από το φαινόμενο Zeeman. Ένας πυρήνας με σπιν I χωρίζεται σε επίπεδα υποενέργειας $2I+1$ παρουσία μαγνητικού πεδίου. Για παράδειγμα, η πρώτη διεγερμένη κατάσταση του πυρήνα ^{57}Fe με κατάσταση σπιν $I = 3/2$ θα χωριστεί σε 4 μη εκφυλισμένες υποκαταστάσεις με τιμές $m_I +3/2, +1/2, -1/2$ και $-3/2$. Οι ισαπέχουσες διασπάσεις λέγεται ότι είναι υπερλεπτές, της τάξης των 10^{-7} eV. Ο κανόνας επιλογής για μεταπτώσεις μαγνητικού διπόλου σημαίνει ότι οι μεταβάσεις μεταξύ της διεγερμένης και της θεμελιώδους κατάστασης μπορούν να συμβούν μόνο όταν το m_I αλλάζει κατά 0 ή 1 ή -1. Αυτό δίνει τη δυνατότητα 6 για μετάβαση $3/2$ σε $1/2$.⁸⁹

Οι τρεις παράμετροι Mössbauer: ισομερής μετατόπιση, τετραπολική διάσπαση και μαγνητική υπερλεπτή διάσπαση μπορούν συχνά να χρησιμοποιηθούν για την αναγνώριση μιας συγκεκριμένης ένωσης σε σύγκριση με τα φάσματα για πρότυπα.

Το φασματόμετρο Mössbauer είναι μια συσκευή που εκτελεί φασματοσκοπία Mössbauer ή μια συσκευή που χρησιμοποιεί το φαινόμενο Mössbauer για να προσδιορίσει το χημικό περιβάλλον των πυρήνων Mössbauer που υπάρχουν στο

δείγμα. Αποτελείται από τρία κύρια μέρη, μια πηγή που κινείται εμπρός και πίσω για να δημιουργήσει ένα φαινόμενο Doppler, έναν ρυθμιστή που φιλτράρει τις μη παράλληλες ακτίνες γάμμα και έναν ανιχνευτή.



Εικόνα 24: Οργανολογία Mössbauer

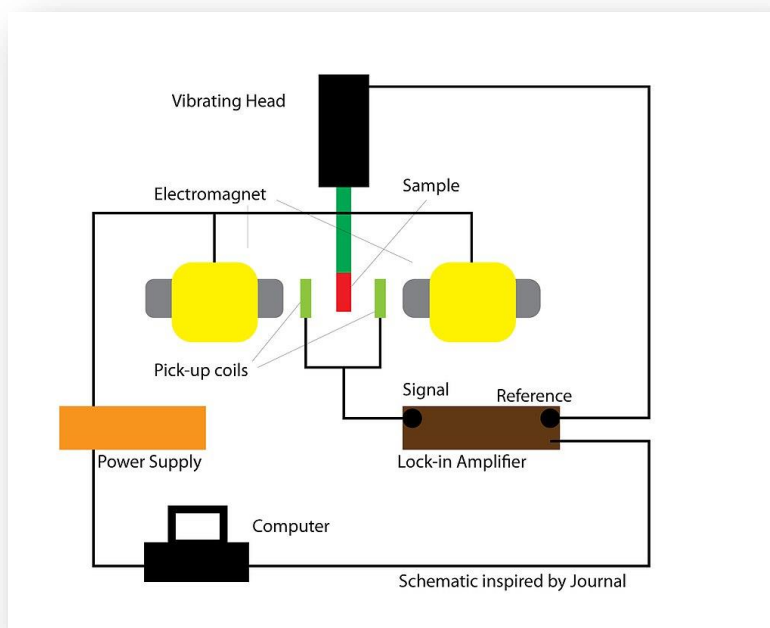
Τα φάσματα ^{57}Fe Mössbauer του μαγνητικού υλικού πριν και μετά τα πειράματα ρόφησης συλλέχθηκαν στη γεωμετρία μετάδοσης σε θερμοκρασία δωματίου (RT, 300 K) και 77 K, χρησιμοποιώντας φασματομέτρα σταθερής επιτάχυνσης, εξοπλισμένα με πηγές $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ που διατηρούνται σε RT και έναν υγρό κρυοστάτη λουτρού N_2 (Oxford Instruments). Η βαθμονόμηση ταχύτητας των φασματομέτρων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μεταλλικό $\alpha\text{-Fe}$ σε RT και όλες οι τιμές μετατόπισης ισομερών (IS) δίνονται σε σχέση με αυτό το πρότυπο. Το πειραματικά καταγεγραμμένο φάσμα προσαρμόστηκε και αναλύθηκε χρησιμοποιώντας τον κώδικα IMSG.⁹²

3.5. Vibrating-sample magnetometer (VSM)

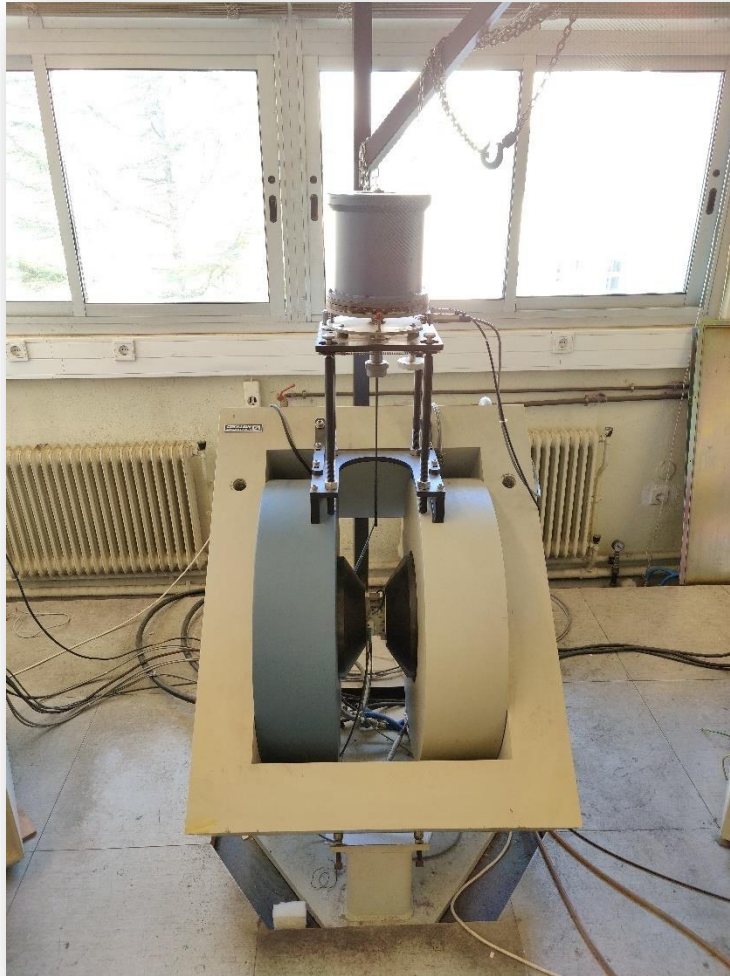
Ένα μαγνητόμετρο παλλόμενου δείγματος (VSM) (αναφέρεται επίσης ως μαγνητόμετρο Foner) είναι ένα επιστημονικό όργανο που μετρά τις μαγνητικές ιδιότητες με βάση τον νόμο επαγωγής του Faraday. Ο Simon Foner στο MIT Lincoln Laboratory εφηύρε το VSM το 1955 και το ανέφερε το 1959.⁹³ Ένα δείγμα τοποθετείται πρώτα σε σταθερό μαγνητικό πεδίο και εάν το δείγμα είναι μαγνητικό θα ευθυγραμμίσει τη μαγνήτισή του με το εξωτερικό πεδίο. Η μαγνητική διπολική ροπή

του δείγματος δημιουργεί ένα μαγνητικό πεδίο που αλλάζει σε συνάρτηση με το χρόνο καθώς το δείγμα μετακινείται πάνω-κάτω. Αυτό γίνεται συνήθως με τη χρήση πιεζοηλεκτρικού υλικού. Το εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο προκαλεί ένα ηλεκτρικό πεδίο στα πηνία λήψης του VSM. Το ρεύμα είναι ανάλογο με τη μαγνήτιση του δείγματος, όσο μεγαλύτερο είναι το επαγόμενο ρεύμα, τόσο μεγαλύτερη είναι η μαγνήτιση. Ως αποτέλεσμα, τυπικά θα καταγράφεται μια καμπύλη υστέρησης και από εκεί μπορούμε να συμπεράνουμε τις μαγνητικές ιδιότητες του δείγματος που μετράται.⁹⁴

Οι μαγνητικές ιδιότητες του μαγνητικού υλικού πριν και μετά τα πειράματα ρόφησης διερευνήθηκαν μέσω μετρήσεων ισοθερμικής μαγνήτισης (M) έναντι (VS) εφαρμοσμένου μαγνητικού πεδίου (H), οι οποίες διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ένα δονούμενο δείγμα μαγνητόμετρο (VSM, LakeShore 7300) Εικόνα 26.



Εικόνα 25: Απλοποιημένο σχήμα οργάνου VSM



Εικόνα 26: VSM, LakeShore 7300

3.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) είναι μια τεχνική μικροσκοπίας στην οποία μια δέσμη ηλεκτρονίων μεταδίδεται μέσω ενός δείγματος για να σχηματίσει μια εικόνα. Το δείγμα είναι συνήθως ένα εξαιρετικά λεπτό τμήμα πάχους μικρότερου από 100 nm ή μια ανάρτηση σε πλέγμα. Μια εικόνα σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το δείγμα καθώς η δέσμη μεταδίδεται μέσω του δείγματος. Στη συνέχεια, η εικόνα μεγθύνεται και εστιάζει σε μια συσκευή απεικόνισης, όπως μια οθόνη φθορισμού, ένα στρώμα φωτογραφικού φιλμ ή έναν αισθητήρα όπως ένας σπινθηριστής συνδεδεμένος σε μια συσκευή σύζευξης φορτίου.

Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια διέλευσης είναι ικανά να απεικονίζουν σε σημαντικά υψηλότερη ανάλυση από τα μικροσκόπια φωτός, λόγω του μικρότερου μήκους

κύματος των ηλεκτρονίων de Broglie. Αυτό επιτρέπει στο όργανο να συλλαμβάνει λεπτές λεπτομέρειες—ακόμη και τόσο μικρές όσο μια στήλη ατόμων, η οποία είναι χιλιάδες φορές μικρότερη από ένα αναλύσιμο αντικείμενο που φαίνεται σε ένα μικροσκόπιο φωτός. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης είναι μια σημαντική αναλυτική μέθοδος στις φυσικές, χημικές και βιολογικές επιστήμες. Τα TEM βρίσκουν εφαρμογή στην έρευνα για τον καρκίνο, την ιολογία και την επιστήμη των υλικών καθώς και στην έρευνα για τη ρύπανση, τη νανοτεχνολογία και τους ημιαγωγούς, αλλά και σε άλλους τομείς όπως η παλαιοντολογία.

Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης αποτελείται από ένα καλώδιο υψηλής τάσης, από τον θάλαμο παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, από δύο συγκεντρωτικούς φακούς και ένα διάφραγμα συγκεντρωτικού φακού. Στην συνέχεια αποτελείται από τον βραχίονα εισαγωγής του δείγματος, τον αντικειμενικό φακό και το διάφραγμα αντικειμενικού φακού, από τον φακό διάθλασης και το διάφραγμα του, από τον ενδιάμεσο και τον φακό προβολής.

Τέλος, έχει την φθορίζουσα οθόνη όπου γίνεται η παρατήρηση του δείγματος και χώρος αποθήκευσης των φιλμς.⁹⁵



Εικόνα 27: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης, όργανο JEM HR-2100, JEOL Ltd., Τόκιο, Ιαπωνία

Τα πλεονεκτήματα της TEM είναι:

- Αυξανόμενη διακριτικότητα εικόνας (εικόνες σε ατομικό επίπεδο).
- Το σήμα του δείγματος (εικόνα) βασίζεται στην πηγή των ηλεκτρονίων.
- Όλο το δείγμα παραμένει εστιασμένο παρά την τοπογραφία του.
- Διάθλαση (δομή κρυστάλλου, επαναλαμβανόμενη απόσταση πλέγματος, σχήμα δείγματος).

Ενώ τα μειονεκτήματα είναι:

- Παρατήρηση μικρού τμήματος του δείγματος κάθε φορά.
- Εικόνες δύο διαστάσεων λαμβάνονται από τρισδιάστατα δείγματα, με αποτέλεσμα αρκετές φορές να δίνονται λανθασμένες ερμηνείες στις παρατηρούμενες εικόνες.
- Τα πολυμερή μπορούν να καταστραφούν από την δέσμη ηλεκτρονίων εάν χρησιμοποιηθεί υψηλή επιταχυνόμενη τάση.
- Απαιτούνται λεπτά δείγματα. Τα δείγματα πρέπει να τέτοια, οπότε αρκετή ένταση να πέφτει στην οθόνη για να καταγραφεί η λαμβανόμενη εικόνα.

Οι παρατηρήσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης (TEM) πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το όργανο JEM HR-2100, JEOL Ltd., Τόκιο, Ιαπωνία που λειτουργούσε στα 200 kV σε λειτουργία φωτεινού πεδίου. Μια σταγόνα απεσταγμένου νερού υψηλής καθαρότητας, που περιείχε τα υπερηχητικά διασκορπισμένα σωματίδια, τοποθετήθηκε σε μια τρύπα μεμβράνη άνθρακα που υποστηρίζεται από ένα πλέγμα TEM με πλέγμα χαλκού (CF300-CU-UL, τετραγωνικό πλέγμα άνθρακα, CU, 300 mesh από την Electron Microscopy Science, Hatfield, Αγγλία) και ξηράνθηκε στον αέρα σε θερμοκρασία δωματίου Εικόνα 27.

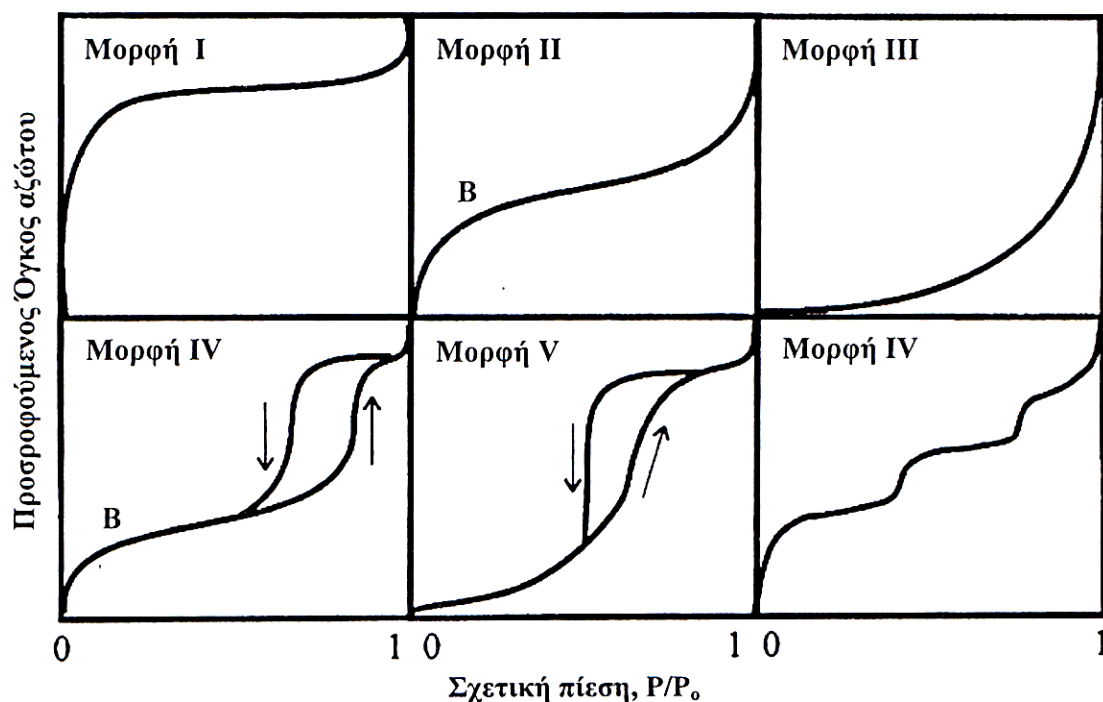
3.7. Ποροσιμετρία Αζώτου (BET)- Μέτρηση Ειδικής επιφάνειας

Όταν ένα στερεό εκτίθεται σε ατμόσφαιρα ενός αερίου, η ποσότητα του αερίου που προσροφάτε μπορεί να προσδιοριστεί με στατικές ογκομετρικές ή σταθμικές τεχνικές. Προσρόφηση είναι η διεργασία κατά την οποία τα μόρια ενός αερίου ή υγρού έρχονται σε επαφή και προσκολλώνται σε μία επιφάνεια.

Η διαδικασία της προσρόφησης διακρίνεται σε φυσική και χημική προσρόφηση. Η προσρόφηση μπορεί να περιορίζεται στην δημιουργία ενός στρώματος προσροφημένων μορίων, ή να προχωρά σε εναπόθεση επιπλέον στρωμάτων και να είναι πολυστρωματική. Η προσρόφηση είναι εξώθερμη διεργασία, και επομένως αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας.

Προσδιορίζοντας τον όγκο του αερίου που προσροφάτε σε διάφορες πιέσεις ισορροπίας, λαμβάνεται η ισόθερμος προσρόφησης. Η ανάλυση των ισόθερμων προσρόφησης αποτελεί χρήσιμη και τυποποιημένη μέθοδο για τον χαρακτηρισμό της πορώδους δομής των υλικών και τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειάς τους. Το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο αέριο είναι το άζωτο, η προσρόφηση του οποίου μελετάται σε θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο κανονικό σημείο ζέσεως (77K) και σε χαμηλές πιέσεις (από 10^{-6} έως 1atm). Ως αποτέλεσμα της μέτρησης της ποροσιμετρίας αζώτου λαμβάνουμε τον βρόγχο υστέρησης για τα φαινόμενα προσρόφησης-συμπύκνωσης και εξάτμησης-εκρόφησης του αζώτου από την επιφάνεια των πόρων. Ο βρόγχος παρίσταται σε γράφημα V ($\text{cm}^3 \text{N}_2 \text{ STP/g}_{\text{solid}}$) έναντι της σχετικής πίεσης P/P_0 . Η μορφή της ισόθερμης προσρόφησης εξαρτάται από την πορώδη δομή του υλικού.

Υπάρχουν έξι τύποι ισόθερμων.



Οι έξι βασικές μορφές ισόθερμων προσρόφησης σύμφωνα με την κατάταξη κατά IUPAC.

Τύπου I ή Langmuir

- Η ισόθερμη τύπου I (Langmuir) δηλώνει προσρόφηση σε σχηματισμό μικρού αριθμού μοριακών στρωμάτων. Η ισόθερμη τύπου I εμφανίζεται κυρίως σε μικροπορώδη υλικά.

Τύπου II

- Η ισόθερμη τύπου II εμφανίζεται σε μη πορώδη υλικά καθώς και σε υλικά με μεγάλους πόρους.
- Η αρχή του σχεδόν γραμμικού τμήματος της ισόθερμης συχνά δείχνει το στάδιο στο οποίο η επιφάνεια έχει καλυφθεί μονοστρωματικά και αρχίζει η πολυστρωματική προσρόφηση.

Τύπου III

- Η ισόθερμη τύπου III συναντάται όταν η ενθαλπία προσρόφησης είναι μικρότερη από την ενθαλπία υγροποίησης του προσροφούμενου αερίου. Η ισόθερμη αυτού του τύπου δεν είναι συνηθισμένη, συνήθως συμβαίνει κατά την προσρόφηση ατμών νερού από μη πορώδη άνθρακα.

Τύπου IV

- Η μορφή αυτή της ισόθερμης δηλώνει προσρόφηση σε υλικά με πόρους στην περιοχή 2-200 nm. Ο σχηματισμός του πρώτου γόνατος της ισόθερμης συμπίπτει με την ολοκλήρωση της δημιουργίας του μονομοριακού στρώματος.

Τύπου V

- Η ισόθερμη αυτή προκύπτει όταν οι διαμοριακές δυνάμεις προσροφημένου προσροφητικού είναι ασθενείς. Είναι παρόμοια με τη μορφή III, αλλά τείνει σε κορεσμό σε υψηλές πιέσεις.

Τύπου VI

- Η ισόθερμη τύπου VI απεικονίζει μία βαθμιαία πολυστρωματική προσρόφηση το σχήμα της οποίας εξαρτάται από την θερμοκρασία και το εξεταζόμενο σύστημα. Παρατηρείται σε μικροπορώδη και μεσοπορώδη υλικά με οργανωμένους πόρους.

Για να περιγραφούν οι παραπάνω τύποι ισόθερμων υπάρχουν τέσσερις θεωρίες :

1. Του Langmuir
2. Του Freundlich
3. Του Temkin
4. Του Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Η BET είναι η πιο επιτυχής και εξηγεί ικανοποιητικά πολλά από τα πειραματικά αποτελέσματα.



Εικόνα 28: Ποροσίμετρο Autosorb iQ Quantachrome

Μέτρηση Ειδικής Επιφάνειας

Η ειδική επιφάνεια (specific surface area) είναι μία παράμετρος των πορωδών στερεών, που ορίζεται ως ο λόγος της συνολικής επιφάνειας προς την αντίστοιχη μάζα του στερεού και συνήθως εκφράζεται με τη μονάδα, m^2/g .⁹⁶ Είναι μια φυσική ιδιότητα που

μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό της μακρο-μεσο-μίκρο πορώδους δομής ενός υλικού.

Οι τιμές που λαμβάνονται κατά τη μέτρηση μιας ειδικής επιφάνειας ενός υλικού εξαρτώνται από τη μέθοδο προσδιορισμού που χρησιμοποιείται. Σε τεχνικές μεθόδους με βάση την προσρόφηση, παράμετροι όπως το μέγεθος του προσροφητικού μορίου (βλ. μόριο ανιχνευτή), τα επίπεδα κρυσταλλογραφίας της επιφάνειας, και η θερμοκρασία μέτρησης επηρεάζουν τη μέτρηση. Η πιο συχνή χρησιμοποιούμενη τεχνική είναι με την μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Η θεωρία Brunauer-Emmett-Teller (BET) στοχεύει να εξηγήσει τη φυσική προσρόφηση μορίων αερίου σε στερεά επιφάνεια και χρησιμεύει ως βάση για μια σημαντική τεχνική ανάλυσης για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των υλικών. Οι παρατηρήσεις πολύ συχνά αναφέρονται ως φυσική προσρόφηση ή φυσική προσρόφηση. Το 1938, ο Stephen Brunauer, ο Paul Hugh Emmett και ο Edward Teller παρουσίασαν τη θεωρία τους στο *Journal of the American Chemical Society*.⁹⁷

Η θεωρία BET εφαρμόζεται σε συστήματα πολυστρωματικής προσρόφησης που συνήθως χρησιμοποιούν ένα διερευνητικό αέριο (που ονομάζεται προσροφητικό) που δεν αντιδρούν χημικά με το προσροφητικό (το υλικό στο οποίο συνδέεται το αέριο και η αέρια φάση ονομάζεται προσροφητικό) για να ποσοτικοποιήσει την ειδική επιφάνεια. Το άζωτο είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο αέριο προσροφητικό υλικό για την ανίχνευση επιφανειών. Για το λόγο αυτό, η τυπική ανάλυση BET διεξάγεται συχνότερα στη θερμοκρασία βρασμού του N₂ (77 K). Άλλα ανιχνευτικά προσροφητικά χρησιμοποιούνται επίσης, αν και λιγότερο συχνά, επιτρέποντας τη μέτρηση της επιφάνειας σε διαφορετικές θερμοκρασίες και κλίμακες μέτρησης. Αυτά περιλαμβάνουν το αργό, το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Το εμβαδόν ειδικής επιφάνειας είναι μια ιδιότητα εξαρτώμενη από την κλίμακα, χωρίς καμία πραγματική τιμή συγκεκριμένης επιφάνειας που να μπορεί να καθοριστεί, και επομένως οι ποσότητες της ειδικής επιφάνειας που προσδιορίζονται μέσω της θεωρίας BET μπορεί να εξαρτώνται από το χρησιμοποιούμενο μόριο προσροφήματος και τη διατομή προσρόφησης του.⁹⁸

Η έννοια της θεωρίας είναι μια επέκταση της θεωρίας Langmuir, η οποία είναι μια θεωρία για τη μονοστιβαδική μοριακή προσρόφηση, στην πολυστρωματική προσρόφηση με τις ακόλουθες υποθέσεις:

- Τα μόρια αερίου απορροφώνται φυσικά σε ένα στερεό σε στρώματα άπειρα.

- τα μόρια αερίου αλληλοεπιδρούν μόνο με παρακείμενα στρώματα.
- Η θεωρία Langmuir μπορεί να εφαρμοστεί σε κάθε στρώμα.
- η ενθαλπία προσρόφησης για την πρώτη στρώση είναι σταθερή και μεγαλύτερη από τη δεύτερη (και μεγαλύτερη).
- η ενθαλπία της προσρόφησης για τις δεύτερες (και υψηλότερες) στιβάδες είναι ίδια με την ενθαλπία της υγροποίησης.

$$\frac{1}{W\left(\left(\frac{P_0}{P}\right) - 1\right)} = \frac{1}{WmC} + \frac{C - 1}{WmC} \frac{P}{P_0}$$

όπου, W : είναι το βάρος του αερίου που προσροφάται σε σχετική πίεση, P/P₀

W_m: είναι το βάρος του προσροφημένου αερίου που αποτελεί μια μονοστιβάδα επιφανειακής κάλυψης και C είναι μία σταθερά η οποία σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης στο πρώτο προσροφημένο στρώμα και κατά συνέπεια η τιμή του είναι ένδειξη του μεγέθους των αλληλεπιδράσεων προσροφητικού/προσροφητικού.

Οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης N₂ μετρήθηκαν στους 77 K σε ποροσίμετρο Autosorb iQ Quantachrome Εικόνα 28. Τα δείγματα απαερώθηκαν στους 150 °C για 20 ώρες υπό κενό (10⁻⁶ mbar) πριν από τις μετρήσεις. Ο Brunauer-Emmett-Teller (SBET)⁹⁹ και η μέθοδος CPSM (SCPSM)^{100,101} χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας (Sg(m²/g)). Η κατανομή μεγέθους πόρων υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τόσο το μοντέλο CPSM¹⁰⁰⁻¹⁰² όσο και το μοντέλο DFT για κυλινδρικούς πόρους¹⁰³. Ο συνολικός όγκος πόρων υπολογίστηκε από τη συνολική προσροφημένη ποσότητα σε P/P₀ ≤ 0,998. Επιπλέον, το κλάσμα όγκου μικροπόρων αξιολογήθηκε σύμφωνα τόσο με τη μέθοδο Dubinin-Raduskevitch¹⁰⁴ όσο και με τη μέθοδο CPSM.¹⁰⁵

3.8. Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)

Η φασματοσκοπία UV ή η φασματοφωτομετρία UV-ορατής (UV-Vis ή UV/Vis) αναφέρεται στη φασματοσκοπία απορρόφησης ή στη φασματοσκοπία ανάκλασης σε μέρος του υπεριώδους και σε πλήρεις, γειτονικές ορατές περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Αυτό σημαίνει ότι χρησιμοποιεί φως στις ορατές και τις παρακείμενες περιοχές. Η απορρόφηση ή η ανάκλαση στο ορατό εύρος επηρεάζει

άμεσα το αντιληπτό χρώμα των χημικών ουσιών που εμπλέκονται. Σε αυτή την περιοχή του φάσματος, τα άτομα και τα μόρια υφίστανται ηλεκτρονικές μεταβάσεις.

Το όργανο που χρησιμοποιείται στην υπεριώδη-ορατή φασματοσκοπία ονομάζεται φασματοφωτόμετρο UV/Vis. Μετρά την ένταση του φωτός μετά τη διέλευση από ένα δείγμα (I) και τη συγκρίνει με την ένταση του φωτός πριν περάσει από το δείγμα (I_0). Η αναλογία (I/I_0) ονομάζεται μετάδοση και συνήθως εκφράζεται ως ποσοστό (%T). Η απορρόφηση (A), βασίζεται στη μετάδοση:

$$A = -\log \left(\% \frac{T}{100} \% \right)$$

Το φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριώδους μπορεί επίσης να διαμορφωθεί για τη μέτρηση της ανάκλασης. Σε αυτήν την περίπτωση, το φασματοφωτόμετρο μετρά την ένταση του φωτός που ανακλάται από ένα δείγμα (I) και τη συγκρίνει με την ένταση του φωτός που ανακλάται από ένα υλικό αναφοράς (I_0) (π.χ. ως λευκό πλακίδιο). Ο λόγος I/I_0 ονομάζεται ανακλαστικότητα και συνήθως εκφράζεται ως ποσοστό (%R).

Τα βασικά μέρη ενός φασματοφωτόμετρου είναι μια πηγή φωτός, μια θήκη για το δείγμα, ένα πλέγμα περίθλασης σε μονοχρωμάτορα ή ένα πρίσμα για τον διαχωρισμό των διαφορετικών μηκών κύματος φωτός και ένας ανιχνευτής. Η πηγή ακτινοβολίας είναι συχνά ένα νήμα βολφραμίου (300–2500 nm), ένας λαμπτήρας τόξου δευτερίου, ο οποίος είναι συνεχής στην υπεριώδη περιοχή (190–400 nm), λαμπτήρας τόξου Xenon, ο οποίος είναι συνεχής από 160 έως 2.000 nm. ή πιο πρόσφατα, δίοδοι εκπομπής φωτός (LED) για τα ορατά μήκη κύματος.¹⁰⁶

Τα φάσματα UV-Visible (UV-vis) των υλικών μετρήθηκαν με λάμπα αλογόνου στην περιοχή 400-700 nm (βήμα 0,5nm), χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο δύο ακτίνων UV-2401(PC)-Shimadzu (Κιότο, Ιαπωνία) Εικόνα 29.



Εικόνα 29: Φασματοφωτόμετρο δύο ακτίνων UV-2401(PC)-Shimadzu (Κιότο, Ιαπωνία)

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1. Χημικά Αντιδραστήρια

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, αγοράστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν όπως είναι χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Τα χημικά αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, όπως και οι χημικοί τύποι τους παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Τα χημικά αντιδραστήρια και διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και των μετρήσεων.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	
Fe(NO₃)₃·9H₂O	Iron(iii) nitrate nonahydrate, Sigma-Aldrich
C₁₃H₁₄N₄O	1,5-diphenylcarbazide ≥ 97 %, Sigma-Aldrich
K₂Cr₂O₇	Potassium dichromate 99.98 %, Sigma-Aldrich
H₃PO₄	Phosphoric acid 85%, Sigma-Aldrich
KOH	Potassium hydroxide 85 %, Riedel de Haen (Seelze, Germany)
EtOH	Ethanol 99.5 %, Panreac (Barcelona, Spain)
MeOH	Methanol 99.8 %, Panreac (Barcelona, Spain)
HCl	Hydrochloric acid 37%, Merck
C₂H₄O₂	Acetic acid 99.5%, Merck
C₃H₆O	Acetone 99.9%, Merck

4.2. Σύνθεση Υλικών

4.2.1. Σύνθεση του AC-snack

Για τη σύνθεση ενεργού άνθρακα (AC) που προέρχεται από το σνακ, χωρίς μαγνητικά νανοσωματίδια, 3 g ειδών σνακ αναμίχθηκαν με 3 g παράγοντα ενεργοποίησης KOH. Το μίγμα πυρώθηκε για 30 λεπτά σε ατμόσφαιρα ροής αργού (Ar) στους 600°C με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10°C/min και στη συνέχεια έγινε έκπλυση με νερό για να απομακρυνθούν τα ανόργανα παραπροϊόντα. Το υλικό ξηράνθηκε σε θερμοκρασία δωματίου υπό κενό και η κωδική ονομασία του δείγματος είναι **AC-snack**.

4.2.2. Σύνθεση του mAC-snack in situ

Για τη σύνθεση του μαγνητικού υβριδικού υλικού χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη *in situ* στρατηγική. 3 g snack εμποτίστηκαν με 60 ml διαλύματος νιτρικού σιδήρου (3 g από $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 10 ml MeOH), ξηράνθηκαν για 1 ώρα στους 80 °C και εκτέθηκαν σε ατμούς οξικού οξέος στους 80 °C για 1 ώρα. Τα παραγόμενα είδη snack/οξικού σιδήρου ξηράνθηκαν για 30 λεπτά στους 80 °C και στην συνέχεια αλέστηκαν και αναμίχθηκαν με τον παράγοντα ενεργοποίησης 3 g KOH (αναλογία βάρους snack: KOH = 1:1). Τέλος, το κονιοποιημένο μίγμα snack/οξικού σιδήρου/KOH πυρώθηκε για 30 λεπτά σε ατμόσφαιρα ροής αργού (Ar) στους 600 °C με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10 °C/min, πλύθηκε με διάλυμα $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 30/70 v/v και ξηράνθηκε σε θερμοκρασία δωματίου υπό κενό (η κωδική ονομασία του δείγματος είναι **mAC-snack i.s.**).

4.2.3. Σύνθεση του mAC-Snack post treatment

Για την σύνθεση του μαγνητικού υβριδικού υλικού χρησιμοποιήθηκε post treatment στρατηγική. Μία ποσότητα snack (1 g) κονιοποιήθηκε και αναμείχθηκε με 1 g παράγοντα ενεργοποίησης KOH (αναλογία βάρους snack:KOH 1:1). Το κονιοποιημένο μίγμα snack/KOH πυρώθηκε για 30 λεπτά σε ατμόσφαιρα ροής αργού (Ar) στους 600 °C με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10 °C/ min, πλύθηκε με διάλυμα υδροχλωρίου 1 M (HCl) και ξηράνθηκε στους 80 °C για μισή ώρα. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η post treatment διαδικασία όπου 1 g νιτρικού σιδήρου ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)

9H₂O) αναμείχθηκε με 20 ml MeOH. Με το διάλυμα αυτό εμποτίσθηκε το ψημένο και καθαρισμένο υλικό Snack/KOH και ξηράνθηκε σε θερμοκρασία δωματίου υπό κενό και έπειτα εκτέθηκε σε ατμούς οξικού οξέος στους 80 °C για 1 ώρα. Τα παραγόμενα είδη πυρώθηκαν για 30 λεπτά σε ατμόσφαιρα ροής αργού (Ar) στους 600 °C με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 10 °C/min (η κωδική ονομασία του δείγματος είναι **mAC-snack p.t.**



Εικόνα 30: Σωληνωτός φούρνος με τον οποίο θερμαίνονται τα δείγματα σε αδρανή ατμόσφαιρα (με ροή αδρανούς αερίου Ar)

4.3. Ικανότητα Προσρόφησης Υλικών σε Εξασθενές Χρώμιο

4.3.1. Κατασκευή Καμπύλης Βαθμονόμησης

Για τις μετρήσεις της αναγωγικής/προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων ως προς το εξασθενές χρώμιο χρειάστηκε η κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης για την ανίχνευση της συγκέντρωσης του Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα αρχικό υδατικό διάλυμα με εξασθενές χρώμιο (stock) συγκέντρωσης (1 mg/ml). Από το αρχικό διάλυμα με αραίωση ακολουθώντας το νόμο της αραίωσης $C_1V_1=C_2V_2$ παρασκευάστηκαν πέντε υδατικά διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI). Ως πηγή χρωμίου χρησιμοποιήθηκε το διχρωμικό κάλιο (K₂Cr₂O₇).

Η ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου στα υδατικά διαλύματα προσδιορίστηκε με χρωματομετρική μέθοδο χρησιμοποιώντας φασματοσκόπια UV-Vis. Αυτή η μέθοδος μπορεί να χαρακτηριστεί απλή, ακριβής, χαμηλού κόστους και βασίζεται στην τάση του Cr(VI) να συμπλοκοποιείται με την διφαινυλοκαρβοϋδραζίδη (diphenylcarbohydrazide) σε όξινο περιβάλλον.

Έτσι δημιουργείται ένα σύμπλοκο χρώματος κόκκινου-βιολετί που απορροφά έντονα στα 530-540 nm και έχει μοριακή απορροφητικότητα $40000 \text{ L g}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Με τη μέθοδο της συμπλοκοποίησης του χρωμίου με τη διφαινυλοκαρβοϋδραζίδη είναι δυνατόν να πάρουμε φάσμα ακόμη και για αρκετά μικρές συγκεντρώσεις (0.010-0.200 $\mu\text{g/L}$).

Για την παρασκευή του διαλύματος της διφαινυλοκαρβοϋδραζίδης διαλύονται 25 mg 1,5-διφαινυλοκαρβοϋδραζίδης (1,5-diphenylcarbohydrazide) σε 10 ml ακετόνης. Το διάλυμα διατηρείται εντός ψυγείου για μία εβδομάδα εκτός και αν το διάλυμα αποχρωματιστεί (από διάφανο γίνει κίτρινο) τότε απορρίπτεται.

Το διάλυμα φωσφορικού οξέος παρασκευάστηκε αραιώνοντας 0,5 ml πυκνού φωσφορικού οξέος με 10 ml απεσταγμένου νερού.

Τα προς μέτρηση διαλύματα συνολικού όγκου 3 ml παρασκευάστηκαν με ανάμιξη 2,82 ml διαλύματος Cr(VI), 120 μl διαλύματος διφαινυλοκαρβοϋδραζίδης (η ποσότητα αυτή έχει προσδιορισθεί ότι είναι αρκετή για να δεσμεύσει όλη την ποσότητα του χρωμίου το οποίο θα προσδιορισθεί) και 60 μl από το διάλυμα του φωσφορικού οξέος (μια ποσότητα που είναι ικανή ώστε να δημιουργήσει το κατάλληλο όξινο περιβάλλον για να γίνει η συμπλοκοποίηση). Πριν από κάθε φασματοσκοπική μέτρηση των διαλυμάτων στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για δέκα λεπτά με σκοπό να γίνει η δέσμευση όλης της ποσότητας του χρωμίου και να σταθεροποιηθεί το χρώμα.¹⁰⁷

4.3.2. Πειραματικές Διεργασίες Προσροφητικής Ικανότητας

Τα υβριδικά μαγνητικά υλικά mAC-snack *i.s* και mAC-snack *p.t* καθώς και ο ενεργός άνθρακας AC-snack εξετάστηκαν για την προσροφητική τους ικανότητα στην απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου με πειράματα κινητικής σε όξινο περιβάλλον (pH=3). Για τα πειράματα αυτά, 180 mg/L του προσροφητικού αντέδρασαν για 48 h με 100 ml διαλύματος χρωμίου [Cr(VI)] περίπου 3 ppm που παρασκευάστηκε με

κατάλληλη αραίωση του stock διαλύματος Cr(VI). Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε με την προσθήκη 1 M HCl. Κατά την διάρκεια των αντιδράσεων, και σε διαφορετικές χρονικές περιόδους (0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 6, 9, 24 και 48 ώρες), 300 μl από το υπερκείμενο διάλυμα μετρήθηκαν φωτομετρικά εφαρμόζοντας την μέθοδο της 1,5-διφαινυλοκαρβαζίδης όπως είδαμε παραπάνω. Τα 300 μl συλλέχθηκαν έπειτα από φυγοκέντριση για τον διαχωρισμό του διαλύματος από τον προσροφητή. Ακολούθως, το υλικό με την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα, mAC-snack i.s., μελετήθηκε σε διαφορετικές τιμές pH (1.5, 3.0, 3.6, 4.0 και 5.0) και σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου (2.41, 5.24, 10.88, 19.81, 39.65, 49.31, 68.72) χρησιμοποιώντας διαλύματα εξασθενούς χρωμίου των 100 ml με προσθήκη 180 mg/L του προσροφητικού. Οι διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) των διαλυμάτων που μελετήθηκαν ελήφθησαν με κατάλληλες αραιώσεις του stock διαλύματος Cr(VI). Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία ίση με 23 °C. Μετά τις αντιδράσεις, τα υπερκείμενα διαλύματα φυγοκεντρήθηκαν και τα στερεά υλικά ξηράθηκαν υπό κενό και αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας φασματοσκοπίες FT-IR και Mössbauer καθώς και μαγνητικές μετρήσεις παλλόμενου δείγματος VSM.

4.3.3. Πειράματα οξείδωσης για τον προσδιορισμό του Cr³⁺ στα διαλύματα

Μετά τα πειράματα προσροφητικής ικανότητας του υλικού mAC-snack i.s σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, τα υπερκείμενα διαλύματα οξειδώθηκαν με KMnO₄, με σκοπό τον προσδιορισμό των ειδών χρωμίου στα διαλύματα μετά από 48 ώρες αντίδρασης με το υλικό. Δηλαδή τον προσδιορισμό χρωμίου διαφορετικού αριθμού οξείδωσης. Ένα υδατικό διάλυμα από 35 mg KMnO₄ σε 10 ml H₂O, χρησιμοποιήθηκε ως αποθεματικό διάλυμα. Κατά κανόνα, μία μικρή ισοδύναμη περίσσεια (1,2 x αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου) υδατικού διαλύματος MnO₄⁻ αντέδρασε για 30 λεπτά με κάθε υπερκείμενο διάλυμα των επτά διαφορετικών συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου προκειμένου να εξασφαλιστεί η οξείδωση των εναπομεινάντων ειδών Cr³⁺ σε Cr⁶⁺.

4.3.4. Θερμοδυναμική της Προσρόφησης Εξασθενούς Χρωμίου

Οι εξισώσεις 1 και 2 χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG^0) για την διαδικασία προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου από το υλικό mAC-snack σε θερμοκρασία 21 °C και pH=3,

$$K_D = q_e/C_e \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_D \quad (2)$$

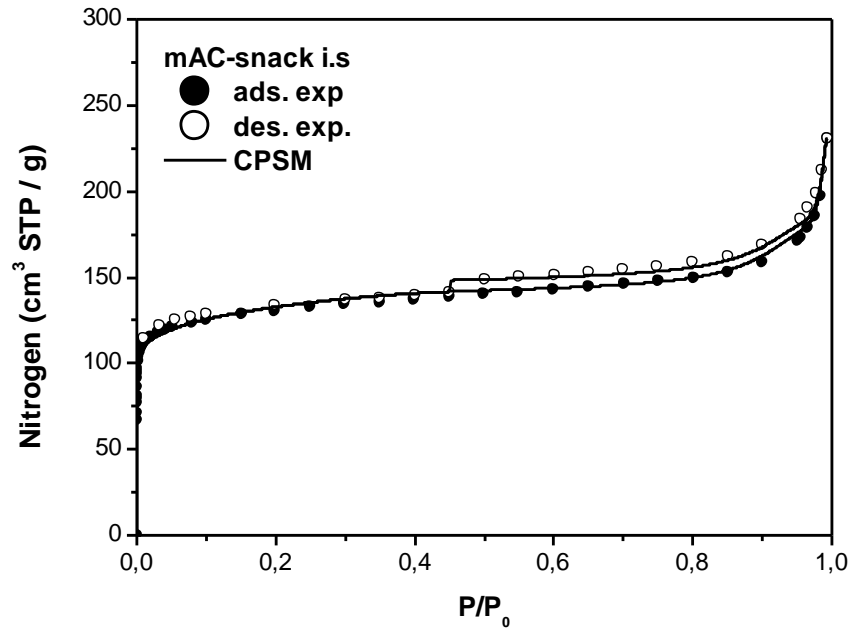
Όπου C_e είναι η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στην υγρή φάση στο στάδιο της ισορροπίας (mg/ml), q_e είναι το ποσό του εξασθενούς χρωμίου που προσροφήθηκε στον ενεργό άνθρακα σε κατάσταση ισορροπίας (mg/g), K_D είναι ο συντελεστής κατανομής (ml/g), R είναι η θεμελιώδεις σταθερά των αερίων (8,134 J/mol K), και T είναι η θερμοκρασία διεργασίας σε Kelvin (K).

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

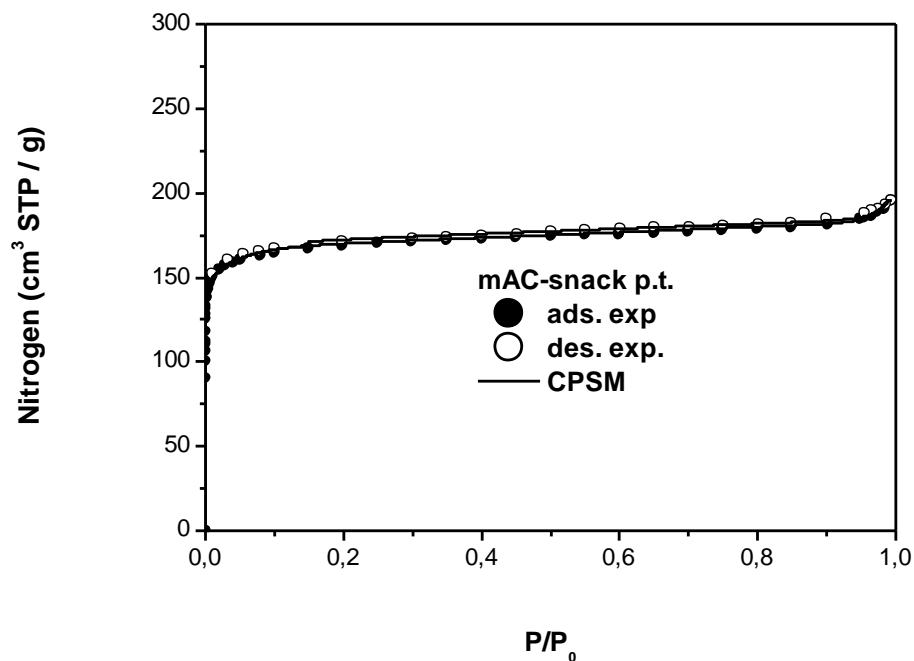
5.1. Χαρακτηρισμός Υλικών με ποροσιμετρία αζώτου

Μετρήσεις ποροσιμετρίας αζώτου πραγματοποιήθηκαν στα τρία υλικά, mAC-snack *i.s.*, mAC-snack *p.t.*, AC-snack και οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης που προέκυψαν παρουσιάζονται στις Εικόνες 31, 32 και 33, αντίστοιχα. Οι κατανομές του μεγέθους των πόρων που προέκυψαν με την μέθοδο CPSM παρουσιάζονται στις Εικόνες 34, 35 και 36 ενώ στις Εικόνες 37, 38 και 39, οι αντίστοιχες κατανομές που προέκυψαν με τη μέθοδο DFT. Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας, της διαμέτρου και του όγκου των πόρων των υλικών που υπολογίστηκαν από τα μοντέλα αυτά (CPSM και DFT) καθώς και με τη μέθοδο BET, συγκεντρώνονται στους Πίνακες 4 και 5. Από τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας προκύπτει ότι από τα τρία υλικά, το υλικό AC-snack παρουσιάζει τον μεγαλύτερο όγκο πόρων και την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, ενώ σε όλα τα δείγματα εμφανίζονται δομές με μικρο-μέσο και μακροπορώδεις ενδοσωματιδιακές περιοχές. Σύμφωνα με τις κατανομές αριθμού πόρων που παρουσιάζονται στις Εικόνες 40, 41 και 42 σε όλες τις περιπτώσεις το κλάσμα μικροπόρων εμφανίζει μέση διάμετρο πόρων στην περιοχή από $D=1,35-1,45$ nm. Αυτό το κλάσμα του όγκου των μικροπόρων αυξάνεται καθώς πηγαίνουμε από το mAC-Snack *i.s.* υλικό (Εικόνα 40) στο AC-Snack υλικό (Εικόνα 41). Επίσης, σύμφωνα με τις Εικόνες 31, 32 και 33 είναι προφανές ότι και τα τρία υλικά mAC-Snack *i.s.*, mAC-Snack *p.t.* και AC-Snack εμφανίζουν απότομη αύξηση του όγκου του προσροφημένου αζώτου από το υλικό (sharp knee) στο εύρος χαμηλής πίεσης (δηλ. $P/P_0 < 0.01$) το οποίο υποδηλώνει την παρουσία μικροπορώδους ($D_{\text{micropore}} \leq 2\text{nm}$). Επιπλέον, και τα τρία υλικά παρουσιάζουν καλή προσαρμογή των πειραματικών τους δεδομένων στο μοντέλο CPSM^{109,110}. Πιο συγκεκριμένα από τον Πίνακα παρατηρούμε ότι και τα τρία υλικά έχουν κάποια καλή ειδική επιφάνεια όπου το AC-Snack έχει $S_{\text{gBET}} = 766 \text{ m}^2/\text{g}$, το mAC-Snack *p.t.* έχει $S_{\text{gBET}} = 544 \text{ m}^2/\text{g}$ και το mAC-Snack *i.s.* έχει $S_{\text{gBET}} = 426 \text{ m}^2/\text{g}$. Επίσης, σύμφωνα με το μοντέλο CPSM ο όγκος μικροπόρων για το AC-Snack είναι $0.394 \text{ cm}^3/\text{g}$, για το mAC-Snack *p.t.* είναι $0.303 \text{ cm}^3/\text{g}$ και για το mAC-Snack *i.s.* είναι $0.357 \text{ cm}^3/\text{g}$. Τέλος, από τον Πίνακα βλέπουμε ότι το υλικό mAC-Snack *i.s.* έχει μεγαλύτερη διάμετρο μεσοπόρων και συγκεκριμένα $D^{\text{CPSM}}_{\text{Vmeso1}} = 10,7$ nm τιμή πενταπλάσια από τα άλλα δύο υλικά και $D^{\text{CPSM}}_{\text{Vmeso2}} = 66,8$ nm τιμή τουλάχιστον πέντε

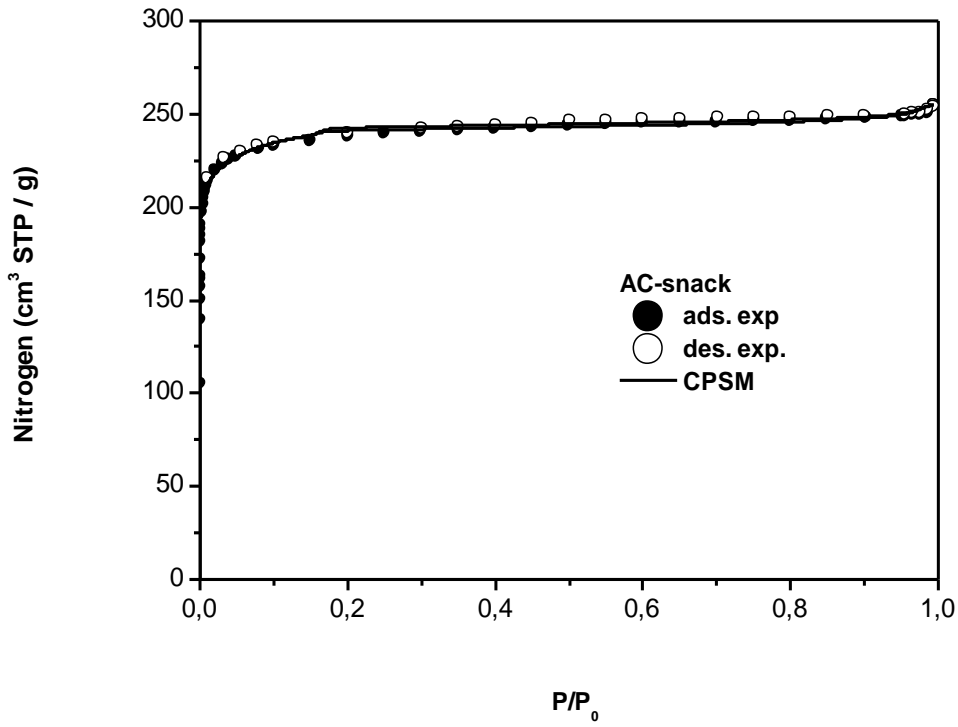
φορές μεγαλύτερη από ότι το υλικό mAC-Snack *p.t.*. Από αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το υλικό mAC-Snack *i.s.* θα έχει μεγαλύτερες πιθανότητες να έχει μεγαλύτερη χωρητικότητα άρα να λειτουργεί σαν καλύτερο προσροφητικό υλικό.



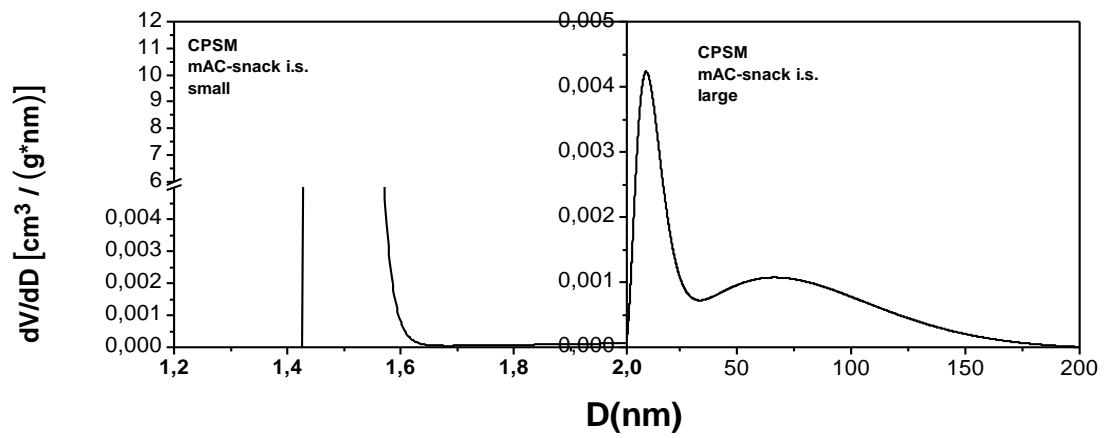
Εικόνα 31: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το υλικό mAC-snack *i.s.*



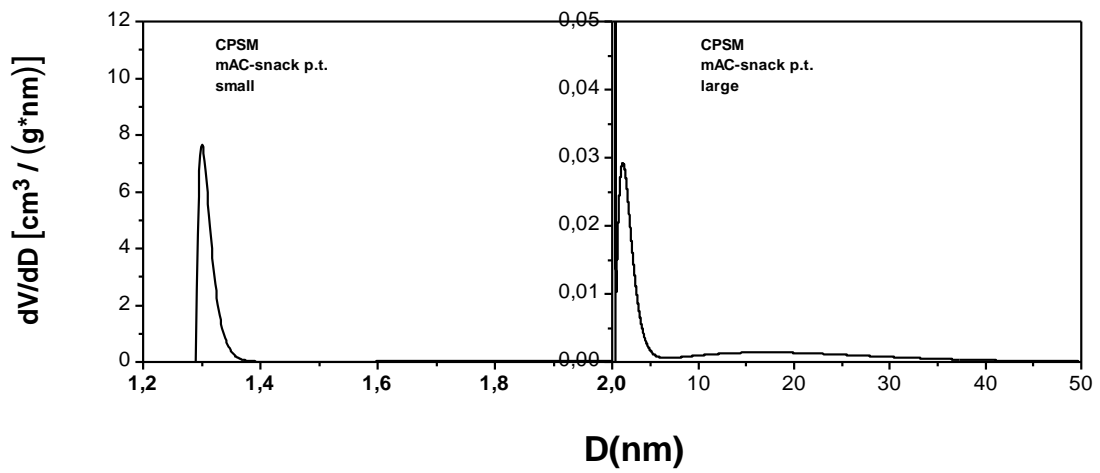
Εικόνα 32: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το υλικό mAC-snack *p.t.*



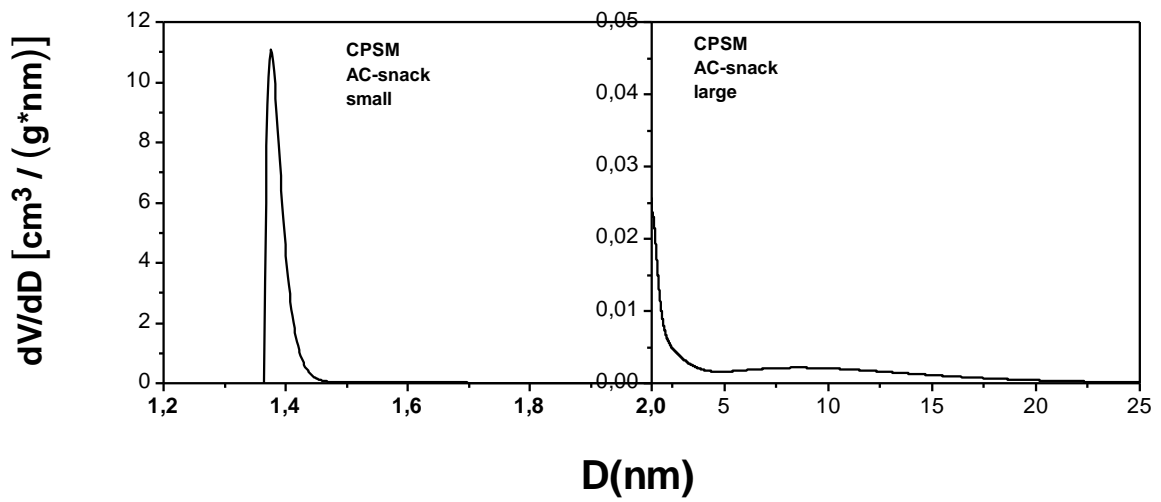
Εικόνα 33: Βρόγχος ποροσιμετρίας αζώτου για το υλικό AC-snack



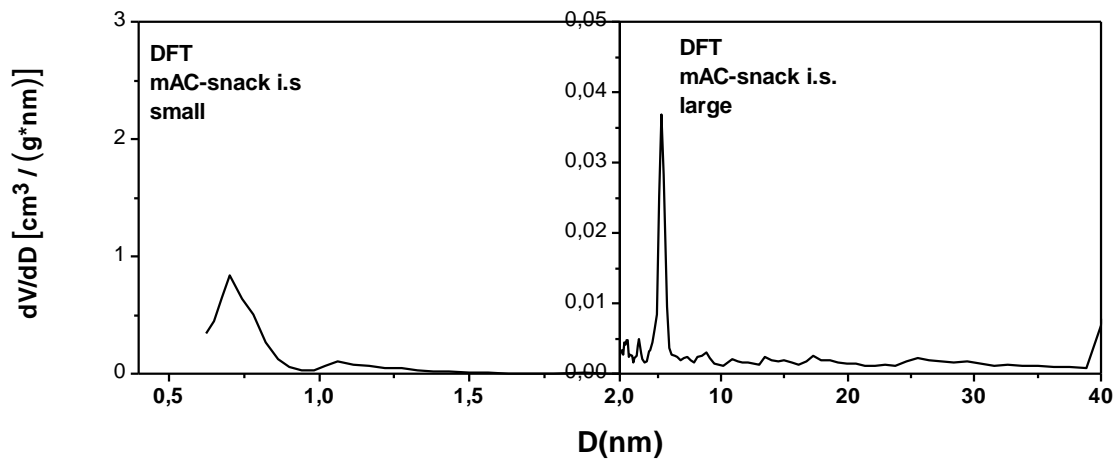
Εικόνα 34: Κατανομή όγκου πόρων με την μέθοδο CPM του υλικού mAC-Snack i.s.



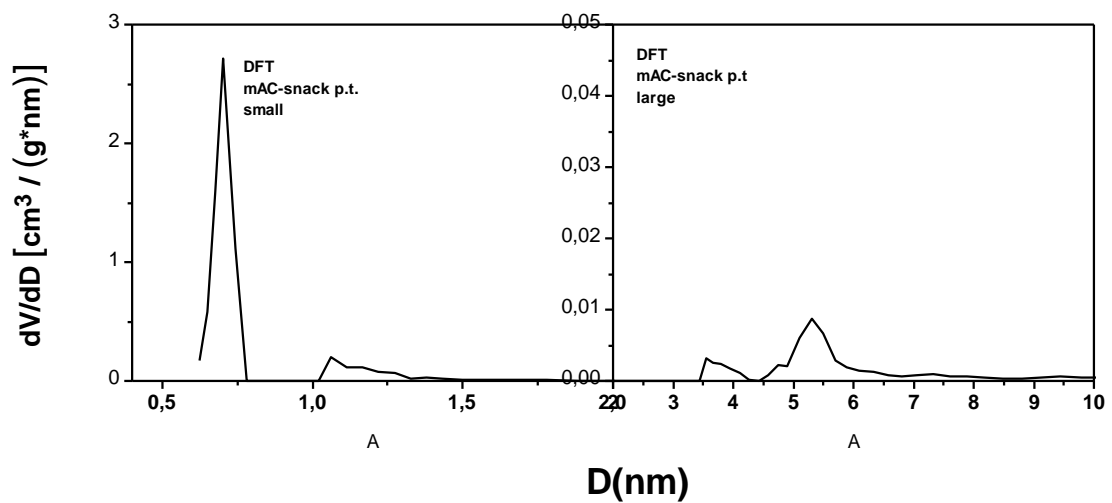
Εικόνα 35: Κατανομή όγκου πόρων με την μέθοδο CPSM του υλικού mAC-Snack p.t.



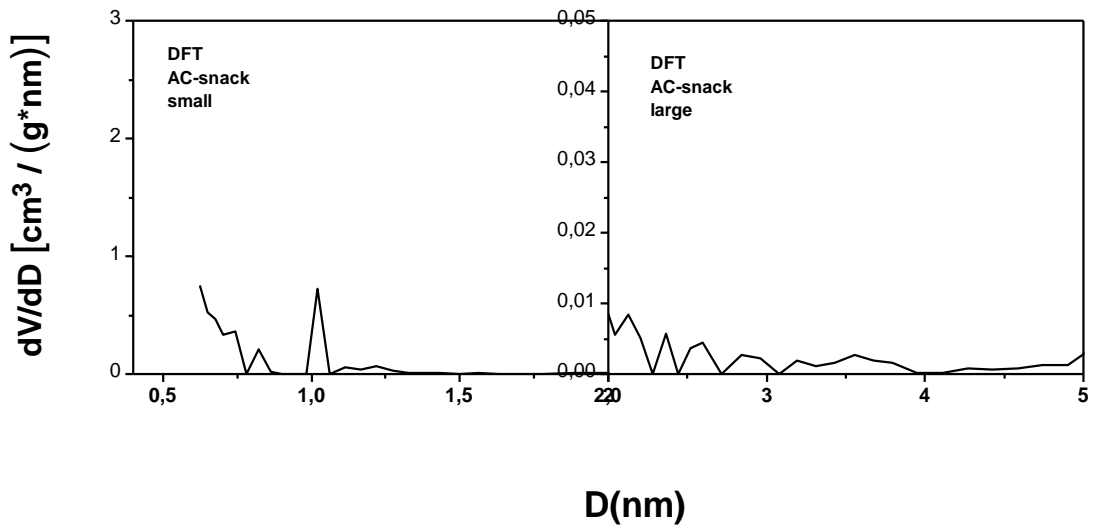
Εικόνα 36: Κατανομή όγκου πόρων με την μέθοδο CPSM του υλικού AC-Snack.



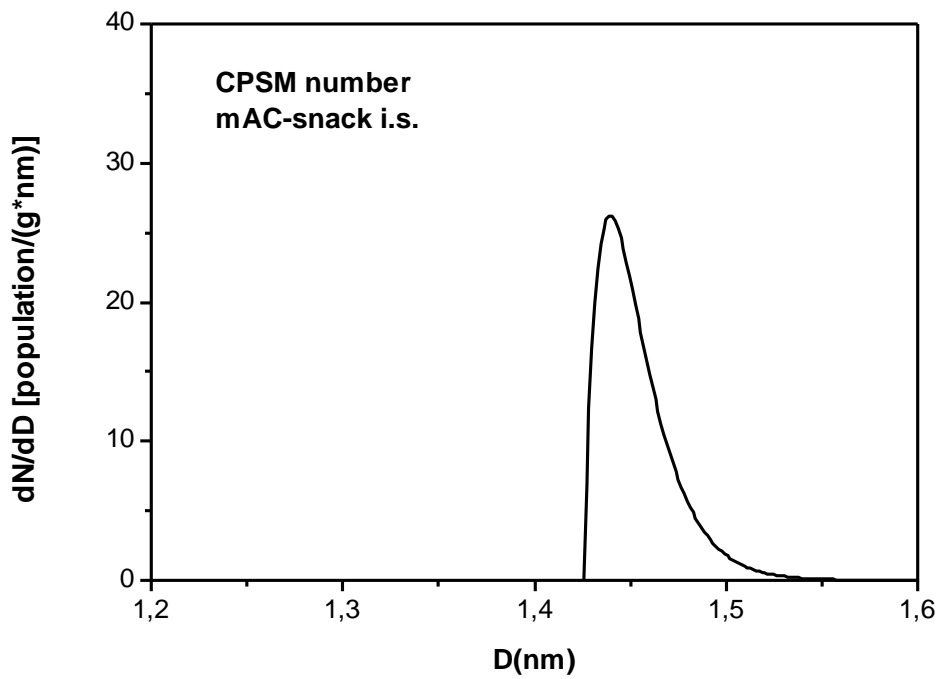
Εικόνα 37: Κατανομή όγκου πόρων με την μέθοδο DFT για το υλικό mAC-Snack i.s..



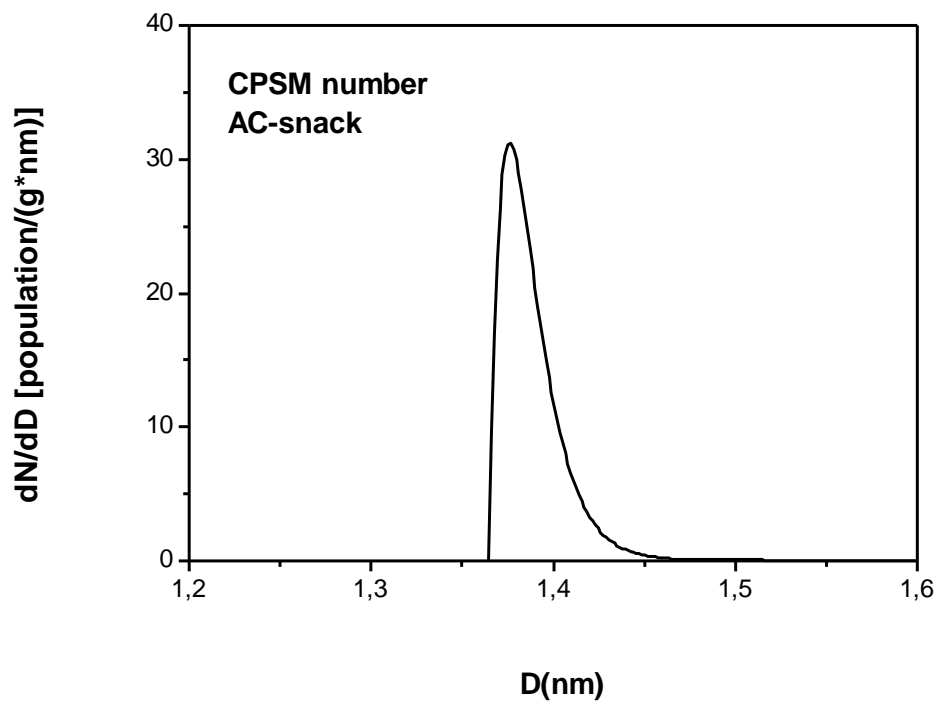
Εικόνα 38: Κατανομή όγκου πόρων με την μέθοδο DFT για το υλικό mAC-Snack p.t..



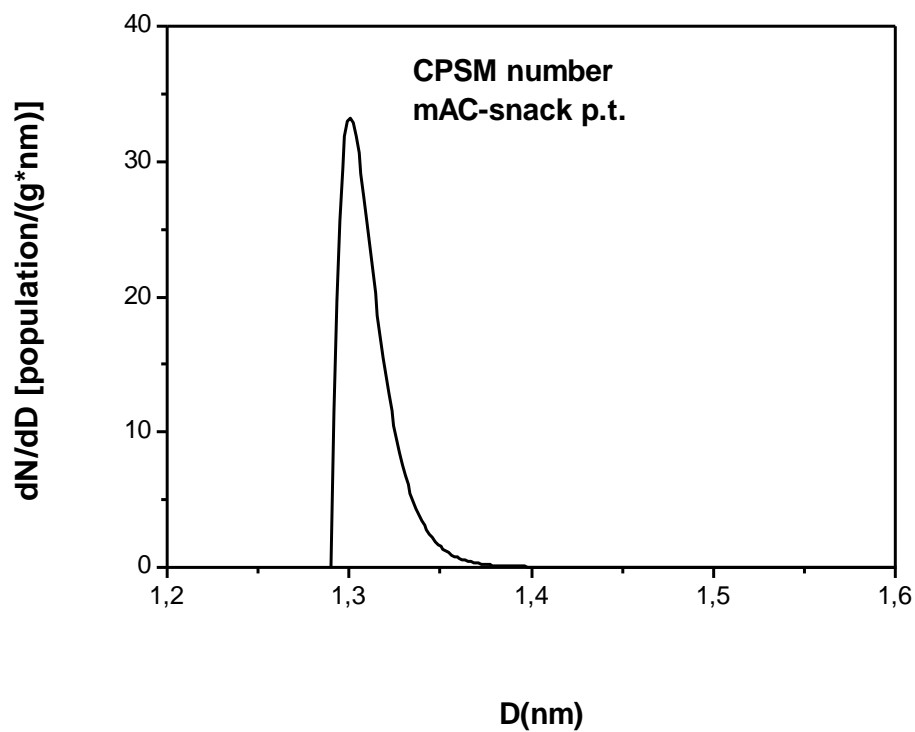
Εικόνα 39: Κατανομή όγκου πόρων με την μέθοδο DFT για το υλικό AC-Snack.



Εικόνα 40: Κατανομή αριθμού πόρων με την μέθοδο CPSM για το υλικό mAC-Snack i.s..



Εικόνα 41: Κατανομή αριθμού πόρων με την μέθοδο CPSM για το υλικό AC-Snack.



Εικόνα 42: Κατανομή αριθμού πόρων με την μέθοδο CPSM για το υλικό mAC-Snack p.t..

Τα αποτελέσματα για την συγκεκριμένη ειδική επιφάνεια, το ποσοστό του κλάσματος όγκου μικροπόρων και η μέση διάμετρος των πόρων από τις κατανομές αριθμού και όγκου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 και στον Πίνακα 5.

Πίνακας 4: Παράμετροι που εξήχθησαν από τις μετρήσεις προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου

material	S_{gBET} (m^2/g)	S_{CPSM} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	V_{CPSM}^{micro} ($\%cm^3/g$)	V_{DFT}^{micro} ($\%cm^3/g$)
mAC-snack i.s.	426	571	0.357	56	55
mAC-snack p.t.	544	754	0.303	76	86
AC-snack	766	1059	0.394	92	93

Πίνακας 5: Παράμετροι που εξήχθησαν από την προσομοίωση CPSM του βρόγχου συνολικής υστέρησης προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου και από την εφαρμογή της μεθόδου DFT.

material	$D_{CPSM}^{N_{mean}}$ (nm)	$D_{CPSM}^{V_{mean}}$ (nm)	$D_{CPSM}^{V_{micro}}$ (nm)	$D_{CPSM}^{V_{meso1}}$ (nm)	$D_{CPSM}^{V_{meso2}}$ (nm)	$D_{DFT}^{V_{micro}}$ (nm)	$D_{DFT}^{V_{meso}}$ (nm)
mAC-snack i.s.	1.52	25	1.44	10.7	66.8	0.71/1.2	5.3
mAC-snack p.t.	1.39	38	1.30	2.1	16.5	0.70/1.1	5.1
AC-snack	1.41	2	1.38	2.0	8.2	0.69/1.02	2.1

* $D_{CPSM}^{N_{mean}}$: η μέση διάμετρος πόρων που προέκυψε από την κατανομή του αριθμού πόρων (πληθυσμός πόρων).

** $D_{CPSM}^{V_{mean}}$: η μέση διάμετρος πόρων προέκυψε από την κατανομή όγκου πόρων.

5.2. Δομικός χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων X

Τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) της πρώτης ύλης Snack, του ενεργού άνθρακα AC-Snack και των μαγνητικών υβριδικών υλικών mAC-Snack i.s. και mAC-Snack p.t. παρουσιάζονται συγκριτικά στην Εικόνα 43. Το ακτινογράφημα του αρχικού ληγμένου Snack παρουσιάζει μια ευρεία κορυφή περίθλασης με κέντρο στις $2\theta \sim 20^\circ$ που φανερώνει την άμορφη δομή του σνακ¹¹¹. Η οξεία κορυφή περίθλασης στις $2\theta = 31^\circ$ που υπάρχει και στο γράφημα, θα μπορούσε να αποδοθεί σε ορισμένα συστατικά του σνακ που πιθανώς προστέθηκαν μετά το μαγείρεμα όπως αλάτι, πάπρικα και άλλα μπαχαρικά ή σε οποιοδήποτε συστατικό που μετανάστευσε από τη συσκευασία λόγω της λήξης του προϊόντος. Έπειτα από την χημική ενεργοποίηση και την ανθρακοποίηση του Snack, στο γράφημα XRD του AC-Snack δεν υπάρχει καμία κορυφή κρυσταλλικότητας και είναι χαρακτηριστικό της άμορφης φύσης του ενώ στα

αντίστοιχα διαγράμματα των μαγνητικών υλικών mAC-Snack εμφανίζονται κορυφές που αποδίδονται στις φάσεις του σιδήρου που σχηματίστηκαν στα δείγματα. Πιο αναλυτικά, το ακτινογράφημα του δείγματος mAC-Snack-is, χαρακτηρίζεται κυρίως από μια απότομη και έντονη κορυφή περίθλασης στις $2\theta = 44.5^\circ$ και μια ασθενέστερη κορυφή στις 65.5° που αποδίδονται στις (110) και (200) ανακλάσεις της κρυσταλλικής φάσης του μαγνητικού α -Fe (JCPD files no. 04-007-9753). Το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη των νανοσωματιδίων υπολογίζεται ίσο με ~ 30 nm εφαρμόζοντας την εξίσωση του Scherrer στην κορυφή με την πιο ισχυρή ένταση (44.5°).

$$\text{μέγεθος κρυσταλλιτών } (t) = \frac{\lambda * 0.9}{B * \cos \theta_B}$$

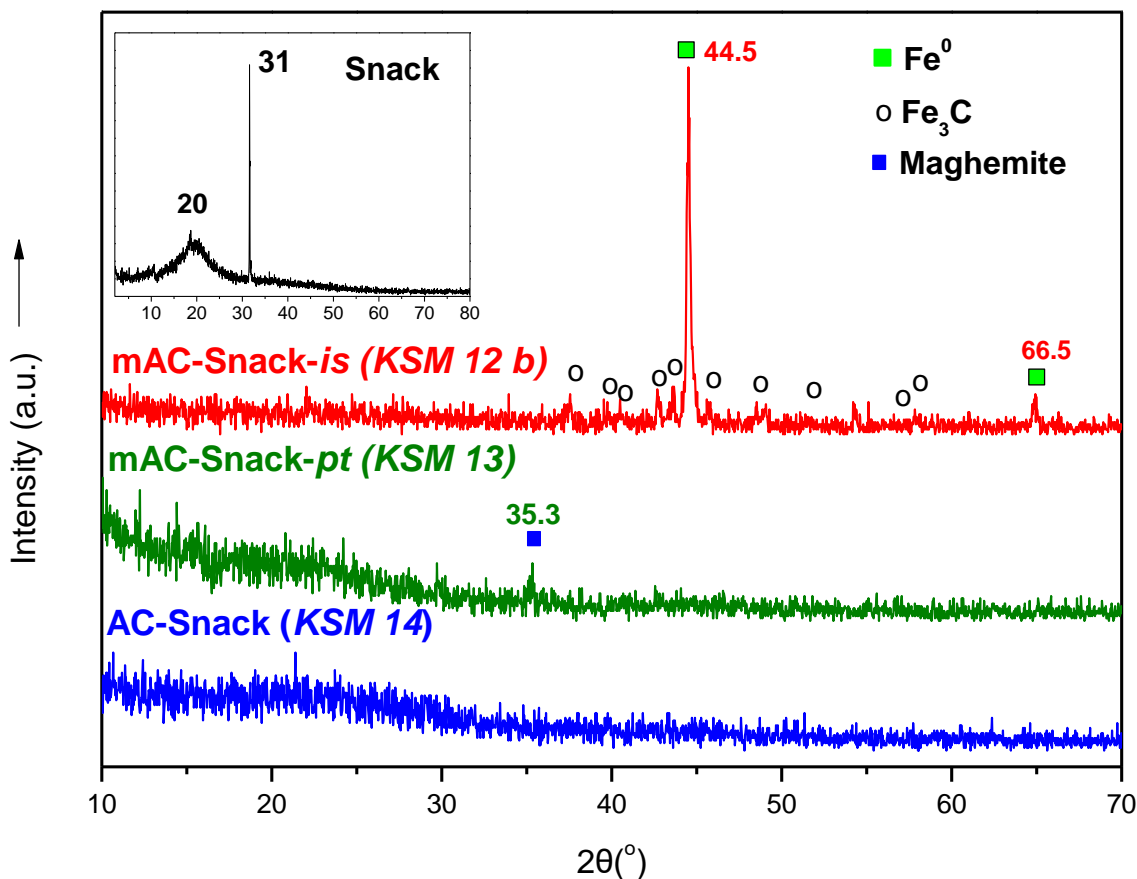
όπου: t = είναι το μέσο μέγεθος των διατεταγμένων (κρυσταλλικών) περιοχών, οι οποίες μπορεί να είναι μικρότερες ή ίσες με το μέγεθος κόκκων, που μπορεί να είναι μικρότερο ή ίσο με το μέγεθος των σωματιδίων

λ = το μήκος κύματος της ακτίνας X ($\lambda=1.54\text{\AA}$)

B = είναι η γραμμή που διευρύνεται στο μισό της μέγιστης έντασης (FWHM), μετά την αφαίρεση της διεύρυνσης της γραμμής οργάνων, σε ακτίνια (Δ ή 2θ).

θ_B = γωνία κορυφής

Στο ακτινογράφημα του υλικού αυτού υπάρχουν επιπλέον και αρκετές πιο ασθενείς κορυφές που αποδίδονται στην κρυσταλλική φάση του σεμεντίτη Fe_3C (JCPDS files no. 00-035-0772) υποδεικνύοντας την συνύπαρξη και καρβιδίων του σιδήρου στο υλικό. Το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη των νανοσωματιδίων αυτών υπολογίζεται από την εξίσωση Scherrer ίσο με 30 ή 28 nm για $2\theta = 42.7^\circ$ ή 43.7° , αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, στο ακτινογράφημα του mAC-Snack *p.t.* εμφανίζεται μόνο μια ασθενής κορυφή στις $2\theta=35.3^\circ$ που θα μπορούσε να αποδοθεί στις κρυσταλλικές φάσεις του μαγνητίτη Fe_3O_4 ή του μαγκεμίτη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS No.24-0081).

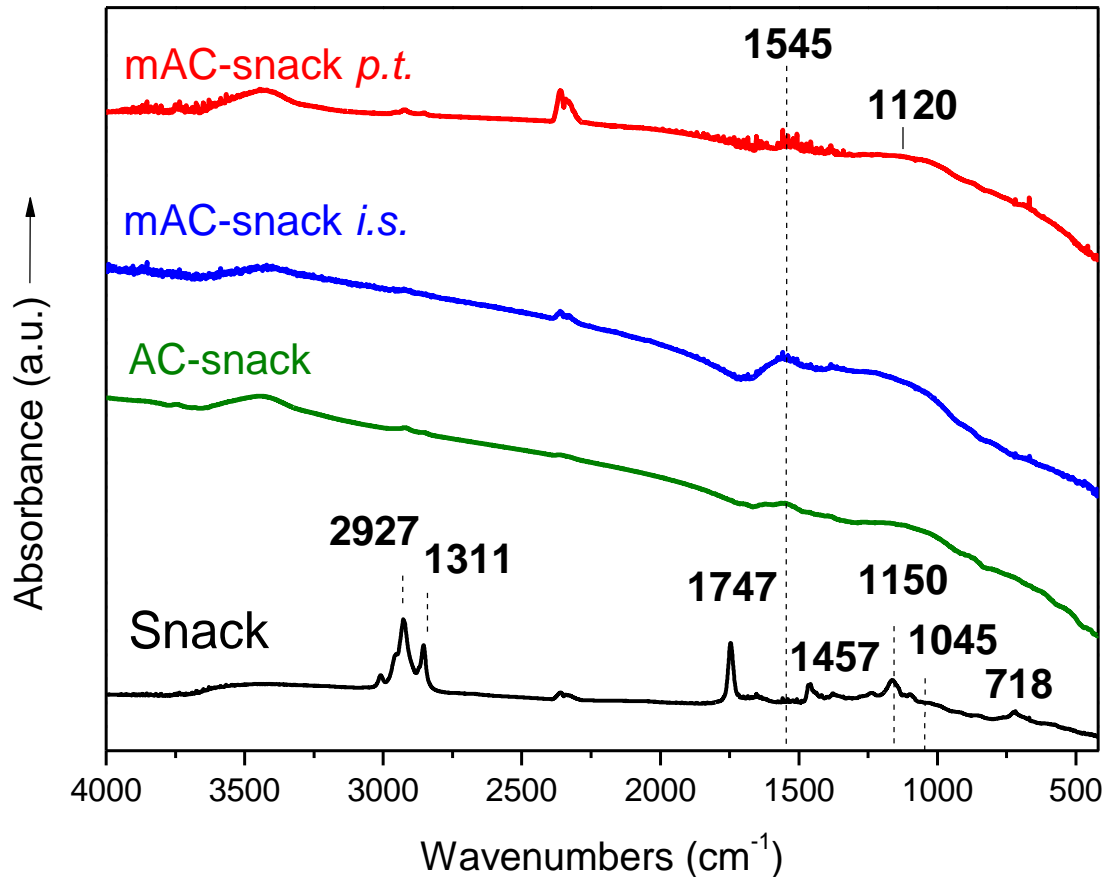


Εικόνα 43: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων AC-Snack, και των μαγνητικών υλικών mAC-Snack i.s. και mAC-Snack p.t. σε σύγκριση με την πρώτη ύλη Snack (ένθετη εικόνα).

5.3. Δομικός χαρακτηρισμός με φασματοσκοπία υπερόθρου

Τα φάσματα απορρόφησης υπερόθρου FT-IR των τριών υλικών και του σνακ που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη παρουσιάζονται στην Εικόνα 44. Το φάσμα του σνακ παρουσιάζει χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης που αντιστοιχούν σε τρόπους δόνησης των δεσμών C-H, C-O-C, C-O οργανικές ομάδων που υπάρχουν στο άμυλο του καλαμποκιού και της πατάτας καθώς και στα διάφορα συστατικά του σνακ ¹¹². Πιο λεπτομερώς, οι απορροφήσεις στους 2853 cm^{-1} και 2927 cm^{-1} , αντιστοιχούν στις ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις έκτασης των δεσμών C-H της ομάδας (-CH₂-) ¹¹³ ενώ στους 1457 cm^{-1} αντιστοιχούν οι συμμετρικές δονήσεις παραμόρφωσης της ομάδας CH₂ ¹¹². Οι ταινίες απορρόφησης στους 1747 cm^{-1} αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C=O των πρωτονιωμένων καρβοξυλικών ομάδων που σχηματίζουν κυκλικά διμερή ¹¹⁴, ταυτόχρονα οι ταινίες απορρόφησης στους 1150 cm^{-1} και 1045 cm^{-1}

αποδίδονται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C-O-C και C-O. Η απορρόφηση στους 718 cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί είτε σε δονήσεις κάμψης C-H εκτός επιπέδου σε αρωματικούς δακτυλίους¹¹⁵, ή σε δονήσεις δακτυλίου C-O-C υδατανθράκων του αμύλου¹¹². Από την άλλη πλευρά, τα φάσματα υπερύθρου των υλικών ενεργού άνθρακα, μαγνητικών ή μη, είναι παρόμοια, παρουσιάζοντας χαρακτηριστικές απορροφήσεις υλικών με βάση τον άνθρακα, ενώ οι δονήσεις της πρώτης ύλης Snack απουσιάζουν. Πιο συγκεκριμένα, η ευρεία ταινία στους 1545 cm^{-1} , αποδίδεται είτε στις δονήσεις έκτασης των ομάδων COO^- , κοντά σε ανθρακικούς αρωματικούς δακτυλίους, είτε στους δεσμούς C=C εσωτερικά των αρωματικών δακτυλίων¹¹⁴. Επιπλέον, η ευρεία ταινία στους $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις των δεσμών C-H σε αρωματικούς δακτυλίους άνθρακα και/ή σε δεσμούς C-O σε ομάδες αιθέρα, φαινυλίου, αλκοόλης και εστέρα. Στα φάσματα των μαγνητικών υβριδικών υλικών, δεν παρατηρούνται σαφείς απορροφήσεις στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων ($745\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) που θα μπορούσαν να αποδοθούν στις δονήσεις Fe-O και Fe-C των σχηματισμένων νανοσωματιδίων με βάση τον σίδηρο (καρβίδιο του σιδήρου (Fe_3C) και κέλυφος οξειδίων του σιδήρου στα σωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (Fe^0)¹¹⁶⁻¹¹⁸. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στον σχηματισμό λεπτού κελύφους οξειδίου του σιδήρου στον σίδηρο μηδενικού σθένους ή/και στο πολύ μικρό μέγεθος των νανοσωματιδίων. Τέλος, η ευρεία ταινία απορρόφησης στους $\sim 3420\text{ cm}^{-1}$ που υπάρχει σε όλα τα φάσματα του ενεργού άνθρακα, αποδίδεται σε δονήσεις των φυσικώς προσροφημένων μορίων νερού.

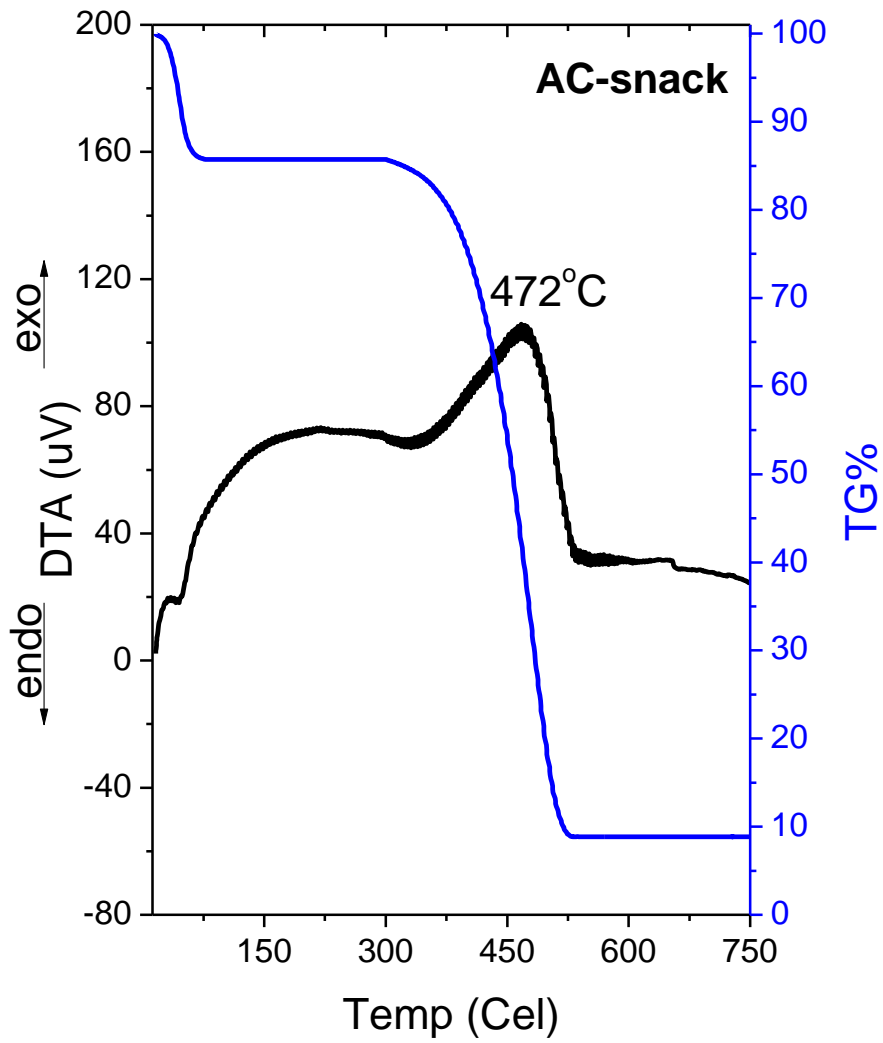


Εικόνα 44: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρου (FT-IR) των δειγμάτων AC-snack, mAC-snack i.s. και mAC-snack p.t. σε σύγκριση με το φάσμα του αρχικού Snack.

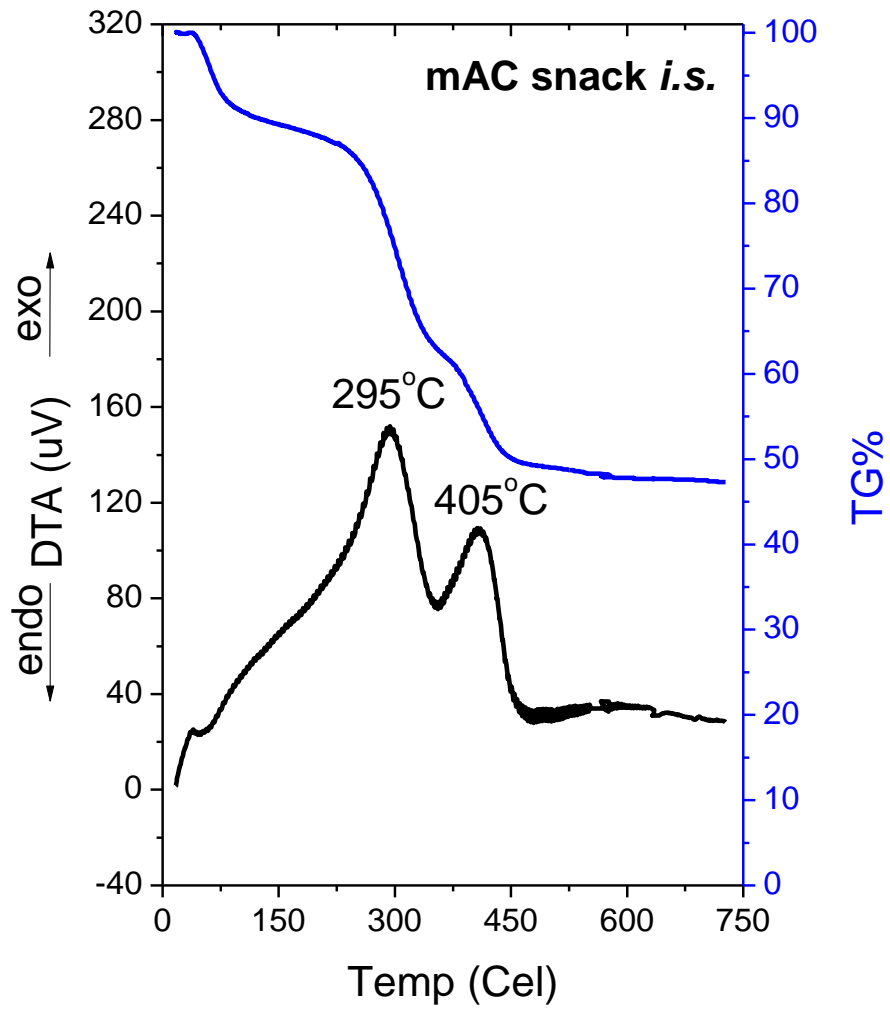
5.4. Διαφορική θερμική ανάλυση και θερμοβαρυμετρία

Οι καμπύλες διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) και ποσοστιαίας θερμοβαρυμετρίας (%TG) των δειγμάτων AC-snack και mAC-snack φαίνονται στις Εικόνες 45, 46 και 47 αντίστοιχα. Η καμπύλη DTA του AC-Snack (Εικόνα 45) εμφανίζει μία εξώθερμη κορυφή στους 472 °C, που αντιστοιχεί στην καύση άνθρακα του υλικού, και συνοδεύεται από απώλεια μάζας 92% στην καμπύλη TG%. Το εναπομείναν ~8% θα μπορούσε να αποδοθεί σε ενώσεις του καλίου από τα ανθρακικά ή οξείδια του καλίου που σχηματίστηκαν κατά τη διαδικασία ενεργοποίησης^{119,120}. Η αρχική απώλεια μάζας ~15% σε θερμοκρασίες < 100° C, θα μπορούσε να αποδοθεί στην εξάτμιση του προσροφημένου νερού και στην αποσύνθεση των ειδών όξινο ανθρακικού καλίου που σχηματίζονται κατά την πυρόλυση του υλικού. Από την άλλη πλευρά, στην καμπύλη DTA του mAC-Snack i.s. (Εικόνα 46), η καύση της μήτρας του

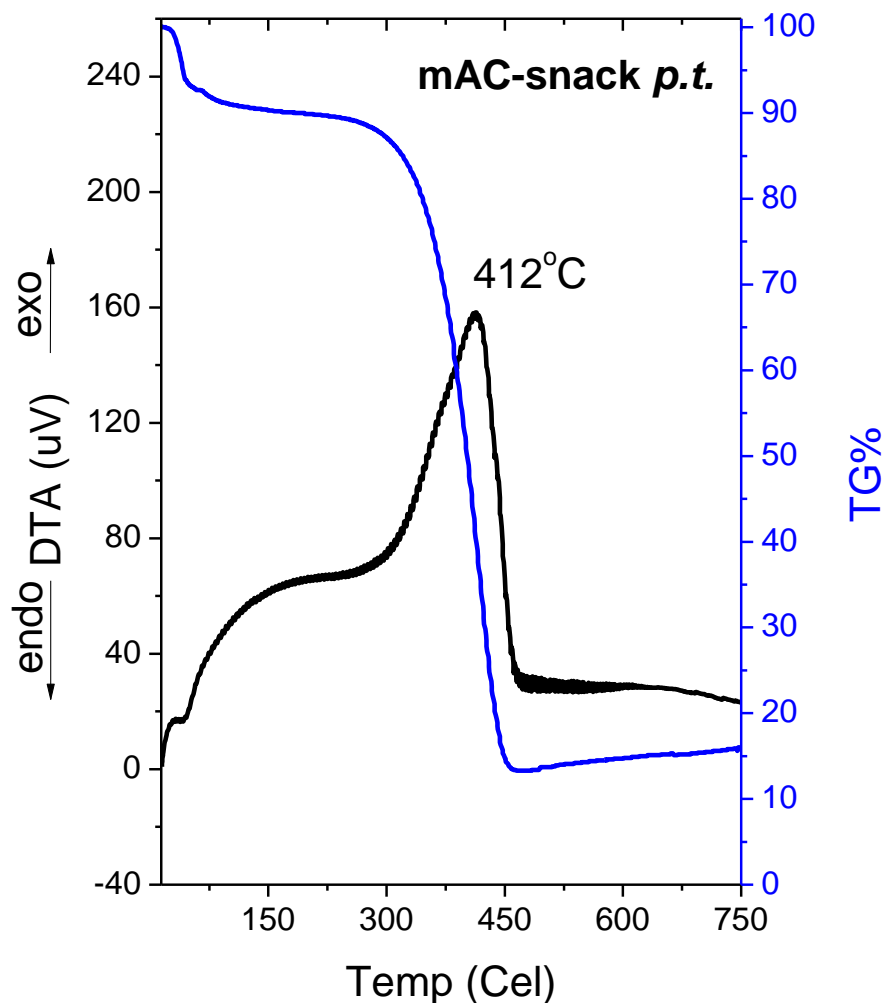
άνθρακα, εμφανίζεται με δύο εξώθερμες κορυφές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (295 και 405 °C) και απώλεια μάζας 48,5% στην καμπύλη TG%. Αυτή η μετατόπιση της θερμοκρασίας καύσης σε χαμηλότερες τιμές, θα μπορούσε να αποδοθεί στην ύπαρξη μικρών μαγνητικών νανοσωματιδίων με βάση το σίδηρο στο mAC-Snack i.s.. Η εξώθερμη οξείδωση αυτών των νανοσωματιδίων λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και κατά συνέπεια θα μπορούσε να λειτουργήσει ως καταλύτης για την καύση του άνθρακα¹²¹. Τέλος, το 47,5% της μάζας που απομένει στην καμπύλη TG% του mAC-Snack i.s.(Εικόνα 46), αποδίδεται στην παρουσία της θερμικά σταθερής φάσης του καρβιδίου του σιδήρου (Fe_3C)¹²², στα οξείδια σιδήρου που είτε υπάρχουν στο υλικό είτε σχηματίστηκαν με θερμική οξείδωση κατά τη μέτρηση καθώς και των ενώσεων του καλίου (ανθρακικό κάλιο ή οξείδια του καλίου) που παρέμειναν από τη διαδικασία ενεργοποίησης. Λαμβάνοντας υπόψη, την υπολειπόμενη μάζα στην καμπύλη TG% του μη μαγνητικού υλικού AC-Snack, είναι δυνατό να υπολογιστεί η περιεκτικότητα σε σίδηρο στα υλικά mAC-Snack i.s. η οποία θα είναι ίση με 30,6 % κατά βάρος αλλά και στο υλικό mAC-snack pt στο οποίο η περιεκτικότητα σε ποσότητα σιδήρου μπορεί να αγγίξει το 15%.



Εικόνα 45: Κομπύλες DTA/TG του δείγματος AC-Snack.



Εικόνα 46: Καμπύλες DTA/TG του δείγματος mAC-Snack i.s.

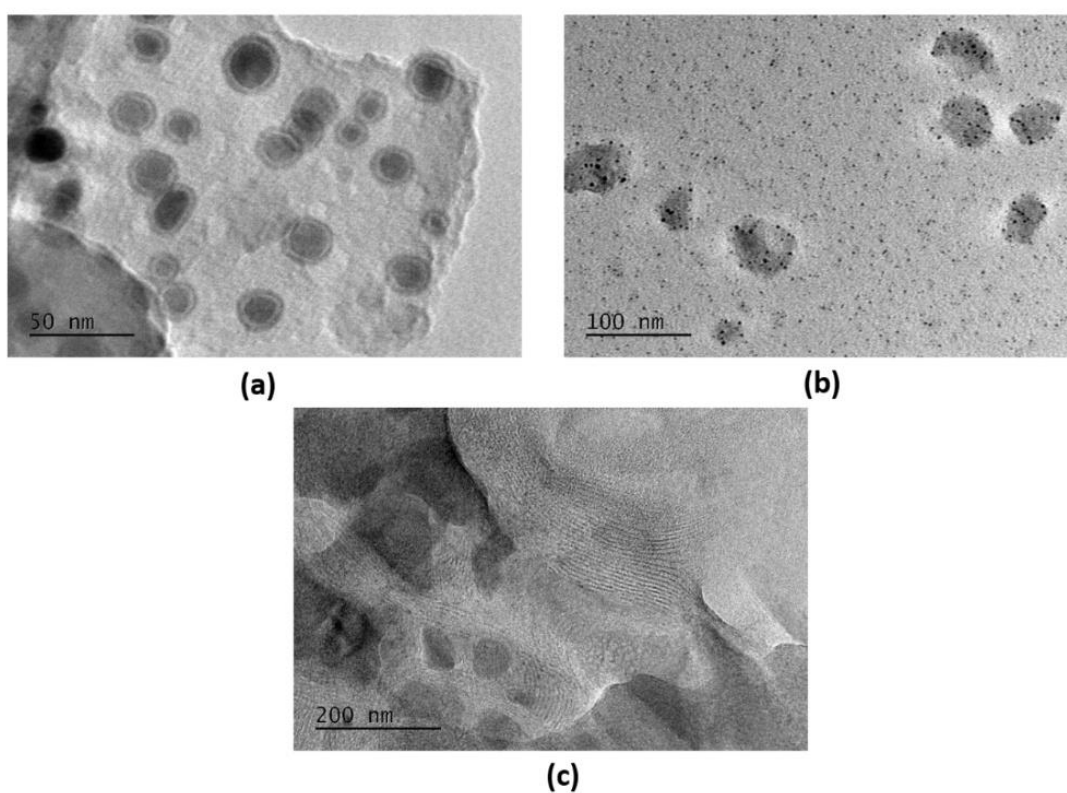


Εικόνα 47: Καμπύλες DTA/TG του δείγματος mAC-Snack p.t.

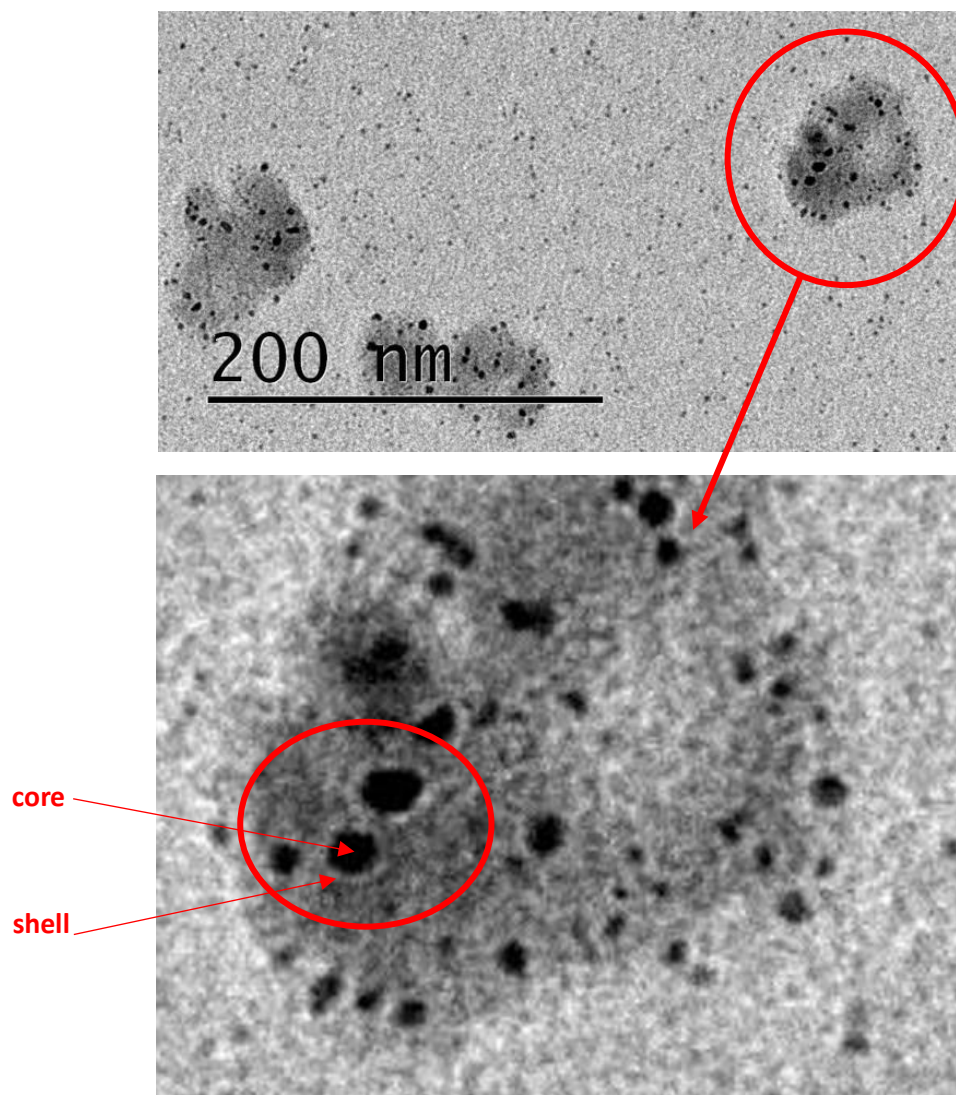
5.5. Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Διέλευσης

Οι εικόνες της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) του μαγνητικού υβριδικού υλικού mAC-Snack i.s., φαίνονται στην Εικόνα 48. Στην εικόνα 23a διακρίνεται ο σχηματισμός σφαιρικών νανοσωματιδίων που έχουν την χαρακτηριστική δομή πυρήνα-κέλυφος της φάσης του σιδήρου μηδενικού σθένους (Fe^0), με μεγέθη μεταξύ ~10-30 nm (~5-20 nm μέγεθος πυρήνα και 3-5 nm μέγεθος κελύφους). Αυτά τα νανοσωματίδια φαίνεται να είναι ομοιογενώς διεσπαρμένα στη μήτρα άνθρακα (Εικόνα 48a) με σχηματισμό μόνο μερικών μικρών συστάδων (συσσωματώματα από δύο ή τρία νανοσωματίδια). Επίσης, στην Εικόνα 48 παρατηρείται ότι σχηματίστηκαν νανοσωματίδια με μικρότερα μεγέθη (~3-7,5 nm, σκοτεινά σημεία στην Εικόνα 49) από αυτά που έχουν υπολογιστεί από τα αποτελέσματα XRD για τις δύο μαγνητικές

φάσεις (~30 nm). Αυτά τα νανοσωματίδια είναι ίσως σεμεντίτης (Fe_3C) ή νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους (Fe^0). Η συνύπαρξη μικρότερων από 30 nm, νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους, φαίνεται επίσης στην Εικόνα 48 (για παράδειγμα μικρότερα σωματίδια ZVI στο δεξιό μέρος της εικόνας). Οι φάσεις Fe^0 και Fe_3C εμφανίζονται στις εικόνες TEM, με πιο σκοτεινή αντίθεση σε σύγκριση με τη γειτονική τους φάση του άνθρακα ή του οξειδίου του σιδήρου λόγω της μεγαλύτερης ενεργειακής τους πυκνότητας¹²³⁻¹²⁵. Μια προσεκτική παρατήρηση της Εικόνας 49 (πάνω), μετά από μεγέθυνση σε ορισμένα σωματίδια [Εικόνα 49 (κάτω)], αποκαλύπτει μια δομή πυρήνα-κελύφους όπως αυτή του σιδήρου μηδενικού σθένους.



Εικόνα 48: Εικόνες TEM του μαγνητικού υβριδικού υλικού mAC-Snack i.s. με γραμμή κλίμακας = 50 nm (a), 100 nm (b) και 200 nm (c).

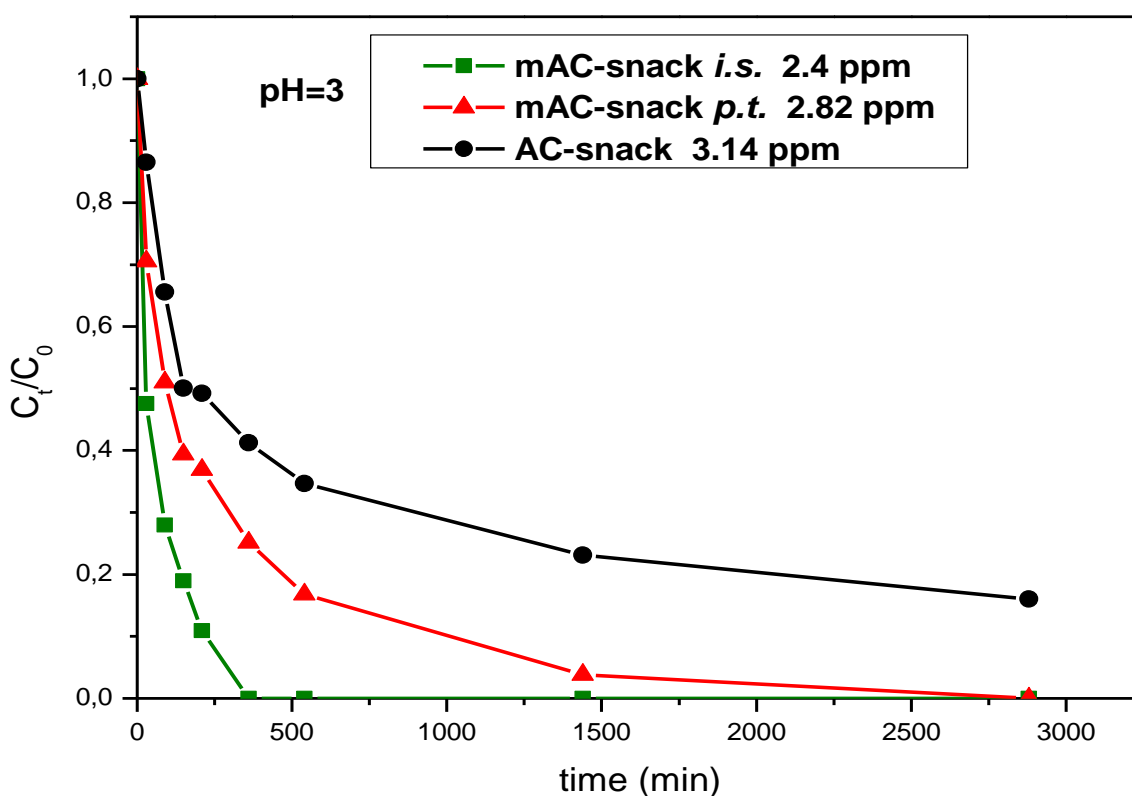


Εικόνα 49: Δομή πυρήνα-κελύφους του υλικού mAC-Snack i.s. πάνω, και κάτω μετά από μεγέθυνση

5.6. Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου

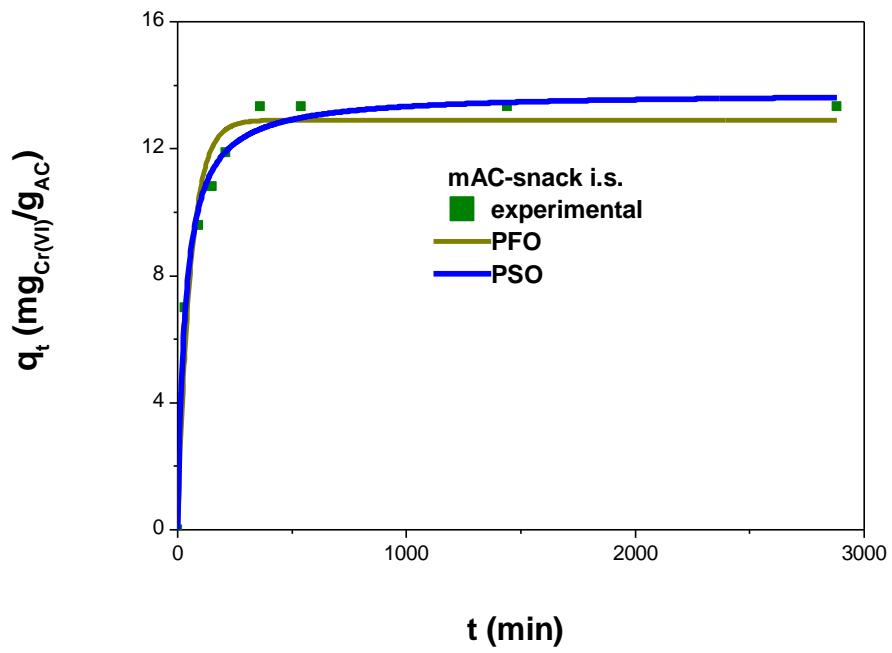
Για να διαπιστωθεί η δραστηριότητα των τριών υλικών (AC-snack, mAC-snack p.t. και mAC-snack i.s.) στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου διενεργήθηκαν πειράματα προσρόφησης σε όξινες συνθήκες, pH=3 και θερμοκρασία T=21 °C. Η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου ήταν περίπου ίση και στα τρία πειράματα (2.41 ppm για το mAC-Snack i.s., 2.82 ppm για το mAC-Snack p.t. και 3.14 ppm για το AC-Snack) και τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την μείωση της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου σε χρόνους από μηδέν (0) λεπτά έως 48 ώρες, φαίνονται στην Εικόνα 50. Αρχικά, παρατηρείται ότι το AC-Snack δηλαδή το υλικό το

οποίο είναι μη μαγνητικό έχει την χαμηλότερη δραστηριότητα και μετά από 48 ώρες έχει απομείνει περίπου 20 % της αρχικής ποσότητας εξασθενούς χρωμίου στο διάλυμα. Τα δύο μαγνητικά υλικά, εμφανίζουν πολύ υψηλότερη δραστηριότητα σε σύγκριση με το μη μαγνητικό υλικό και συγκεκριμένα το mAC-Snack p.t. μηδενίζει την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου στο διάλυμα μετά από 48 ώρες, και το mAC-Snack i.s. μόλις μετά από 5 ώρες. Αν και τα δύο μαγνητικά υλικά μηδενίζουν την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου μετά από αντίδρασή τους με αυτό, το υλικό mAC-Snack i.s. επιλέχθηκε για περαιτέρω μελέτη καθώς το συγκεκριμένο υλικό μηδενίζει την συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου 9.6 φορές πιο γρήγορα.

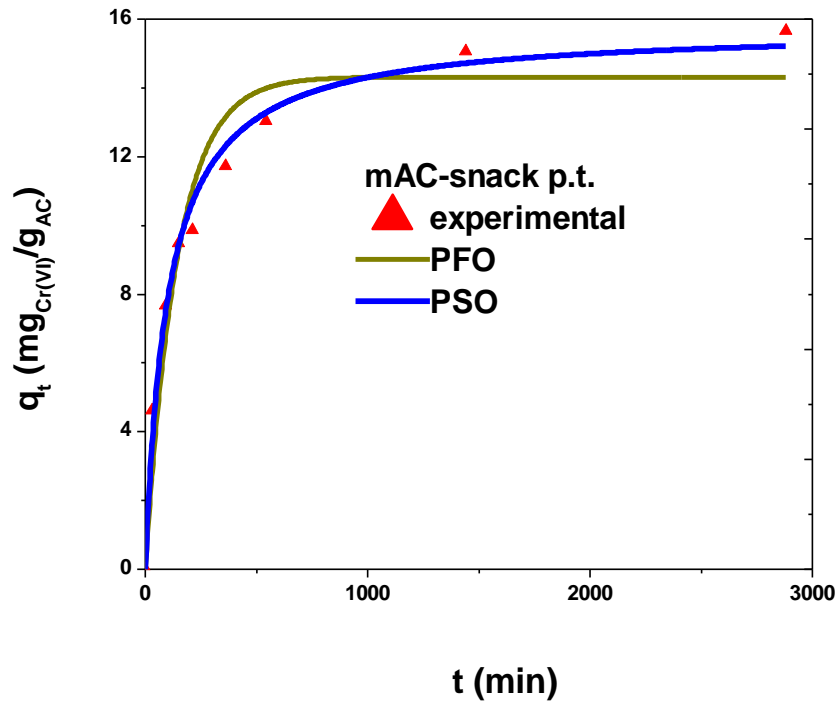


Εικόνα 50: Διαγράμματα μείωσης της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου σε συνάρτηση με τον χρόνο αντίδρασης του διαλύματος με τα υλικά AC-Snack, mAC-Snack p.t. και mAC-Snack i.s. που έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικά υλικά.

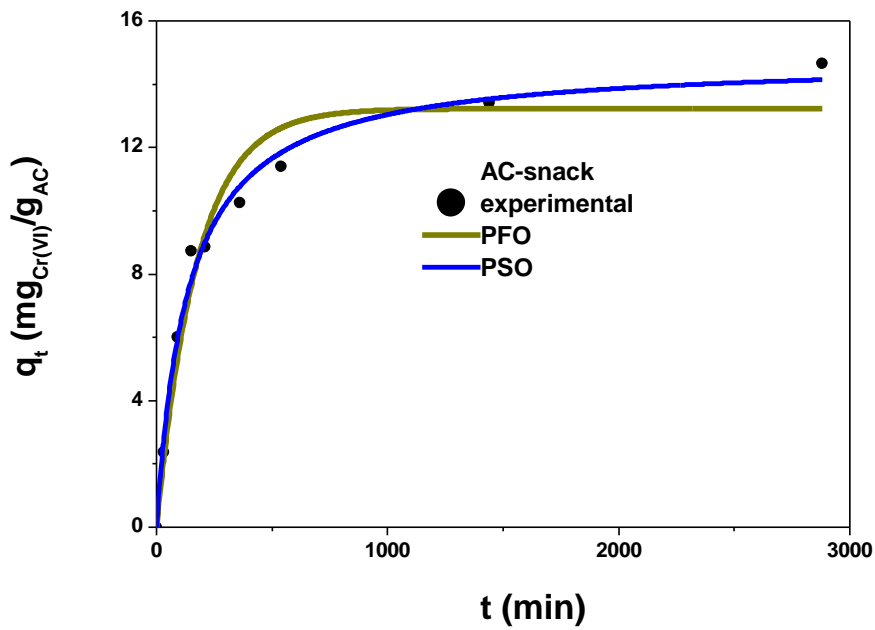
Στις Εικόνες 51, 52 και 53 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής για τα τρία υλικά καθώς επίσης και η προσομοίωσή τους με τα κινητικά μοντέλα της ψεύδο πρώτης τάξης (PFO) και ψεύδο δευτέρας τάξης (PSO).



Εικόνα 51: Κινητικά μοντέλα ψεύδο πρώτης (PFO) και ψεύδο δεύτερης (PSO) τάξης προσαρμοσμένα στα πειραματικά δεδομένα του mAC-Snack i.s.



Εικόνα 52: Κινητικά μοντέλα ψεύδο πρώτης (PFO) και ψεύδο δεύτερης (PSO) τάξης προσαρμοσμένα στα πειραματικά δεδομένα του mAC-Snack p.t.



Εικόνα 53: Κινητικά μοντέλα ψεύδο πρώτης (PFO) και ψεύδο δεύτερης (PSO) τάξης προσαρμοσμένα στα πειραματικά δεδομένα του AC-Snack

Οι παράμετροι που προκύπτουν από τα μοντέλα αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 6. Από τις τιμές του R^2 προκύπτει ότι το κινητικό μοντέλο ψεύδο δευτέρας τάξης (PSO) περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα.

Πίνακας 6: Οι παράμετροι που προκύπτουν από τα κινητικά μοντέλα ψεύδο πρώτης και ψεύδο δευτέρας τάξης για τα τρία υλικά.

material	PFO R^2	PSO R^2	k_2 $g_{AC} * mg_{Cr(VI)}^{-1} * min^{-1}$	q_e $mg_{Cr(VI)} * g_{AC}^{-1}$	r_i $mg_{Cr(VI)} * g_{AC}^{-1} * min^{-1}$
mAC-snack i.s.	0.9568	0.9900	0.00221	13.77	0.4190
mAC-snack p.t.	0.9366	0.9867 3	$6.2966 * 10^{-4}$	15.75	0.1562
AC-snack	0.9570	0.9895	$5.0076 * 10^{-4}$	14.80	0.1097

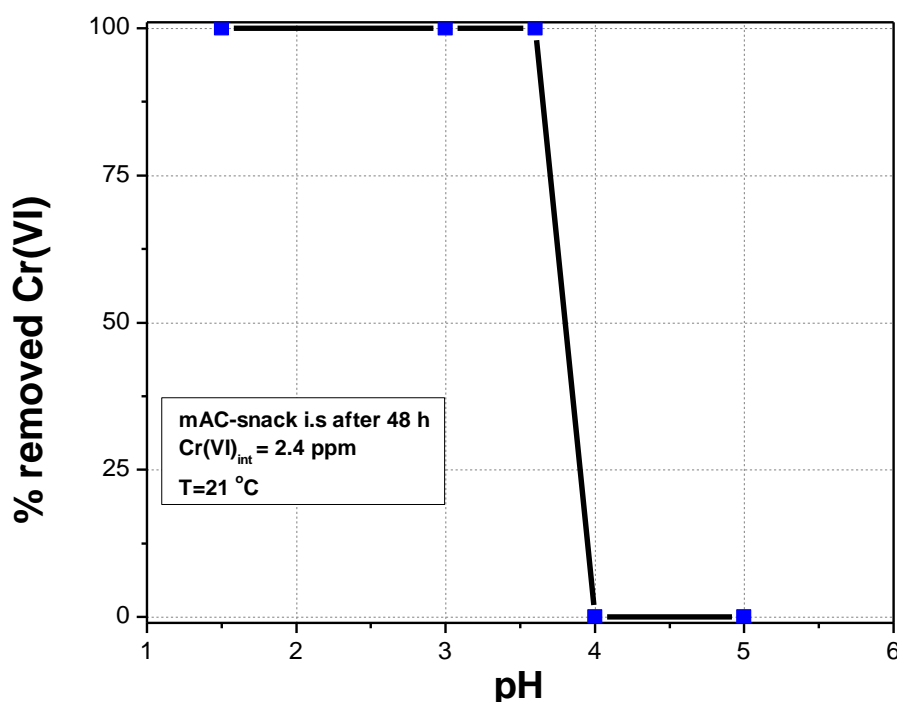
Ο αρχικός ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου για τα τρία υλικά υπολογίστηκε σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση που αναφέρεται στη βιβλιογραφία.¹²⁶

$$r_i = \frac{K_{DC}^2}{q_e}$$

Παρόλο που το υλικό mAC-Snack i.s. παρουσιάζει τη χαμηλότερη ειδική επιφάνεια, είναι προφανές από τον Πίνακα 6 ότι αυτό το υλικό εμφανίζει την υψηλότερη αρχική προσροφητική ικανότητα. Αυτό συμβαίνει διότι το συγκεκριμένο υλικό (mAC-Snack i.s.) περιλαμβάνει στην δομή του σίδηρο μηδενικού σθένους (ZVI), το οποίο ενισχύει σημαντικά την προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου από το συγκεκριμένο υλικό.

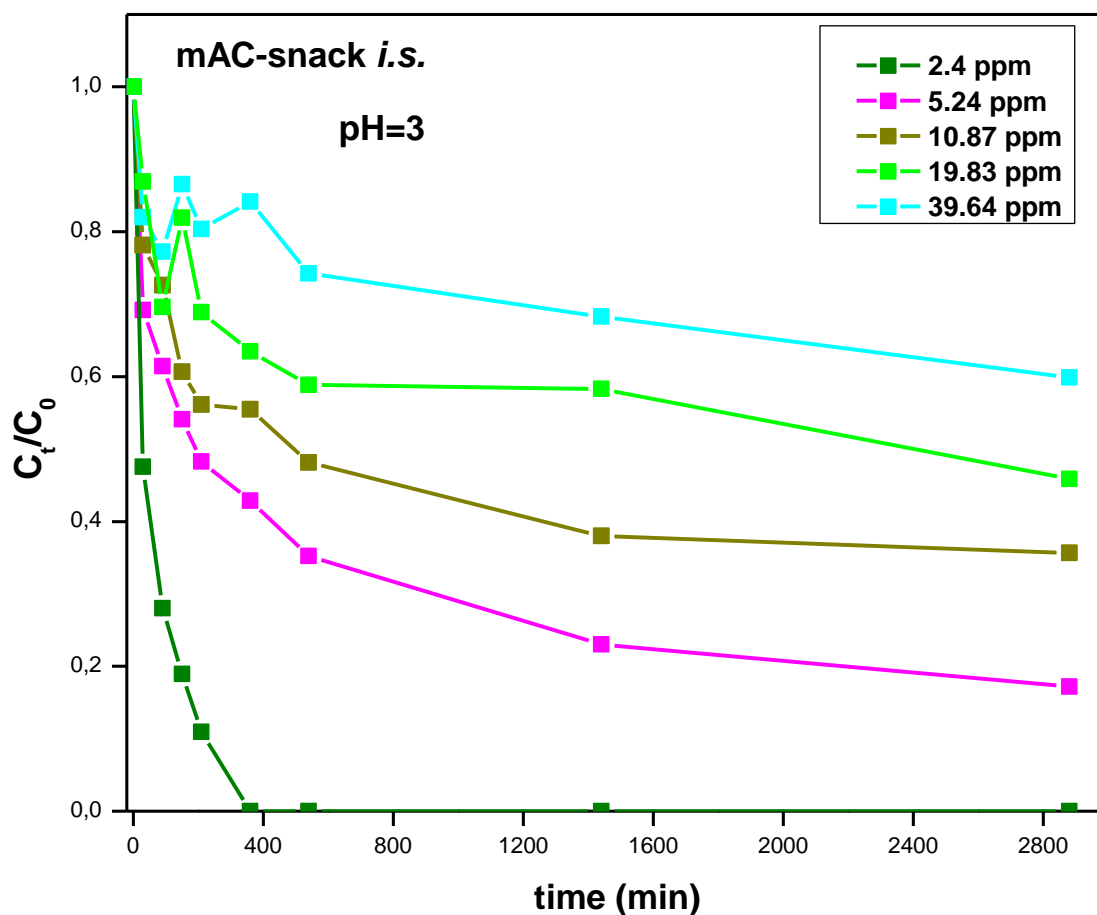
Οι πειραματικές μετρήσεις για την επίδραση του pH στην μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου μέσω αντίδρασης με το υβριδικό υλικό mAC-Snack i.s. (Εικόνα 54), έδειξαν ότι για τιμές pH στην περιοχή 1-3.6 (όξινο περιβάλλον), το 100% της ποσότητας εξασθενούς χρωμίου σε διάλυμα 2.4 ppm απομακρύνθηκε από το υλικό μετά από 48 ώρες αντίδρασης με αυτό και σε θερμοκρασία $T=21$ °C. Για τιμές pH στην περιοχή από 4-6 το ποσοστό αυτό είναι μηδέν (0) %. Σε χαμηλότερα pH η επιφάνεια του άνθρακα φορτίζεται θετικά λόγω της παρουσίας ιόντων H^+ και προσελκύει ηλεκτροστατικά τα ανιόντα του εξασθενούς χρωμίου ($HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} και $Cr_2O_7^{2-}$). Σε $pH > 3.6$ το επιφανειακό φορτίο του άνθρακα είναι αρνητικό (λόγω της παρουσίας ιόντων υδροξυλίου OH^-) και τα χρωμικά ανιόντα απωθούνται ηλεκτροστατικά από την επιφάνεια του άνθρακα. Για τον λόγο αυτό η απόδοση της προσρόφησης μειώνεται κατακόρυφα. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία¹²⁷, τα κυρίαρχα

είδη εξασθενούς χρωμίου σε υδατικά διαλύματα είναι HCrO_4^- και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ για $\text{pH} < 6$ και CrO_4^- για $\text{pH} > 6$. Η τιμή του pH επηρεάζει το φορτίο των επιφανειακά ενεργών θέσεων του ενεργοποιημένου άνθρακα και κατ' επέκταση την ικανότητα απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα.



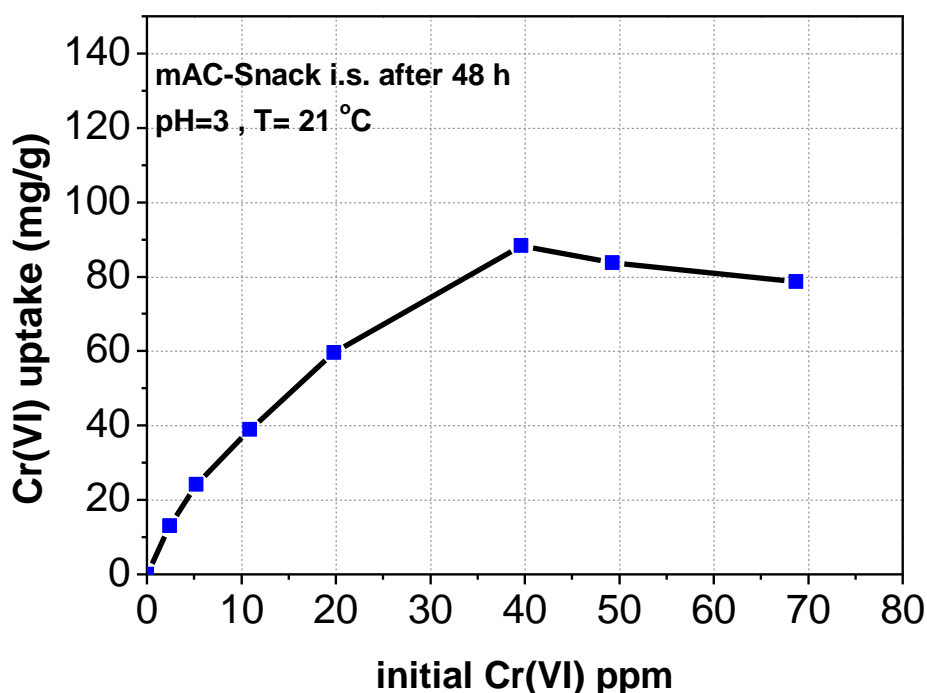
Εικόνα 54: Επίδραση της τιμής του pH στην ικανότητα απομάκρυνσης του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα μετά από 48 ώρες αντίδρασής τους με το υλικό mAC-snack(i.s.) .

Αφού επιλέχθηκε το καταλληλότερο υλικό, με την μεγαλύτερη δυνατή ικανότητα προσρόφησης και στην συνέχεια έγινε επιλογή του κατάλληλου περιβάλλοντος ($\text{pH}=3$), τέλος πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε πέντε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις εξασθενούς χρωμίου έτσι ώστε να εκτιμηθεί η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του υλικού σε σχέση με την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του χρωμίου. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε $\text{pH}=3$ και $T=21^\circ\text{C}$ για 48 ώρες και για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) (2.41, 5.24, 10.88, 19.81, 39.65, 49.31, 68.72 ppm). Στην Εικόνα 55 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά σε συνάρτηση με τον χρόνο. Παρατηρείται ότι για αρχική συγκέντρωση 2.4 ppm έγινε 100% απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από το υδατικό διάλυμα. Καθώς αυξάνονται τα ppm του αρχικού διαλύματος, μειώνεται η % απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου.



Εικόνα 55: Διαγράμματα μείωσης της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου σε συνάρτηση με τον χρόνο αντίδρασης, για πέντε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις, χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό υλικό το mAC-Snack i.s.

Τα αποτελέσματα τα οποία συλλέχθηκαν από τα πειράματα των πέντε διαφορετικών συγκεντρώσεων Στην Εικόνα 56 απεικονίζεται η ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου που απομακρύνθηκε μετά από 48 ώρες αντίδρασης σε mg ανά g υλικού mAC-snack(i.s.), σε συνάρτησι με την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος. Η μέγιστη ποσότητα Cr(VI) που μπορεί να απομακρυνθεί από το διάλυμα παρουσία του mAC-snack i.s. είναι για $C_{init,Cr(VI)}=39.65 \text{ ppm}$ ίση με $q_{max}=88.382 \text{ mg}_{Cr(VI)}/g_{AC}$.



Εικόνα 56: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα στην μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του υλικού mAC-Snack i.s.

Τα αποτελέσματα αυτά προσομοιώθηκαν με τέσσερα διαφορετικά μοντέλα προσρόφησης. Τα τέσσερα αυτά μοντέλα είναι το μοντέλο Langmuir, το μοντέλο Freundlich, το μοντέλο Temkin και το μοντέλο Redlick-Peterson. Το μοντέλο Langmuir εξηγεί την προσρόφηση υποθέτοντας ότι μία προσροφούμενη ουσία συμπαιριφέρεται ως ιδανικό αέριο σε ισόθερμες συνθήκες, όπου σύμφωνα με το μοντέλο αυτό η προσρόφηση και η εκρόφηση είναι αντιστρέψιμες διεργασίες.¹²⁹

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} (\text{Langmuir})$$

όπου, q_m : η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης μονοστιβάδας, K_L : η σταθερά Langmuir, q_e : η ικανότητα προσρόφησης στο σημείο ισορροπίας, C_e : συγκέντρωση στο σημείο ισορροπίας.

Το μοντέλο Freundlich ή ισόθερμος Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμος κατά κύριο λόγο σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος και πιο συγκεκριμένα σε ετερογενείς επιφάνειες όπως ο ενεργός άνθρακας.

$$q_e = K * C_e * \frac{1}{n} \text{ (Freundlich)}$$

όπου: q_e : η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού στο σημείο ισορροπίας, K : ο συντελεστής κατανομής, C_e : η συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας, $1/n$: αδιάσπστη παράμετρος της ισόθερμης και αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης.

Το ισόθερμο μοντέλο Temkin υποθέτει ότι η θερμότητα προσρόφησης όλων των μορίων μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της κάλυψης της επιφάνειας του προσροφητή και ότι η προσρόφηση χαρακτηρίζεται από μια ομοιόμορφη κατανομή των ενεργειών δέσμευσης, μέχρι μια μέγιστη ενέργεια δέσμευσης.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \text{ (Temkin)}$$

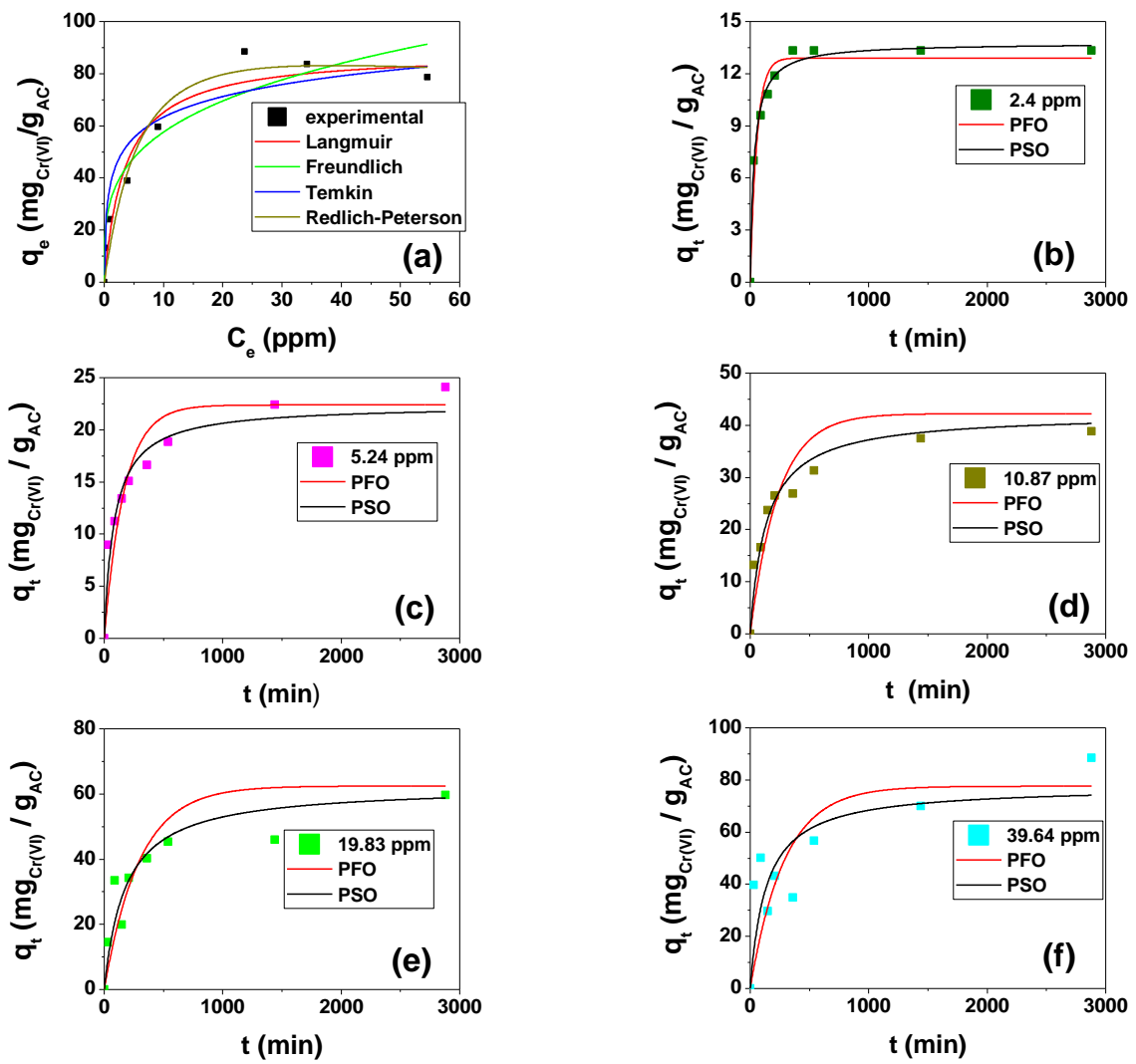
όπου, q_e : η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού, R : η παγκόσμια σταθερά αερίων, T : η θερμοκρασία, b : σχετίζεται με την θερμότητα προσρόφησης, K_T : σταθερά δέσμευσης ισορροπίας, C_e : η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας.

Το ισόθερμο μοντέλο Redlich-Peterson (R-P) χρησιμοποιείται για την αναπαράσταση της ισορροπίας προσρόφησης σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων και μπορεί να εφαρμοστεί είτε σε ομοιογενή είτε σε ετερογενή συστήματα λόγω της ευελιξίας του.

$$\ln \left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = \ln(a_R) + \beta \ln(C_e) \text{ (Redlich-Peterson)}$$

όπου: K_R : σταθερά της ισόθερμης, β : τιμή από 0-1, a_R : σταθερά της ισόθερμης, C_e : η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας, q_e : η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού.

Τα αποτελέσματα από αυτήν την αξιολόγηση απεικονίζονται στην Εικόνα 57 (a) και αναφέρονται στον Πίνακα 7. Είναι προφανές από τις τιμές R^2 ότι το μοντέλο Langmuir προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα, πράγμα που σημαίνει ότι η προσρόφηση μιας στιβάδας είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός.



Εικόνα 57: Δοκιμή για το κατάλληλο μοντέλο προσρόφησης (α) καθώς και για το κατάλληλο κινητικό μοντέλο (π.χ. PFO ή PSO) για την πρόβλεψη του μηχανισμού απομάκρυνσης του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI), 2,41 ppm (b), 5,24 ppm (c), 10,87 ppm (d), 19,83 ppm (e) και 39,64 ppm (f).

Πίνακας 7: Οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης προέκυψαν από τη σύγκριση τεσσάρων μοντέλων προσρόφησης που υποθέτουν μέγιστη ικανότητα πρόσληψης q_{max} . Προβλεπόμενη σταθερά προσρόφησης Langmuir K_L .

Adsorption models	R ²	q _{max} (mg _{Cr(VI)} /g _{AC})	K _L (ppm ⁻¹)
Langmuir	0.94944	88.382	0.27987
Freundlich	0.92982	-	-
Temkin	0.89601	-	-
Redlich-Peterson	0.93406	-	-

Για προσροφημένη μάζα m_{ads} (mg) σε 1000 ml υδατικού διαλύματος εξασθενούς χρωμίου η υπολογιζόμενη συγκέντρωση C_e (ppm) στο στάδιο ισορροπίας είναι η εξής:

$$C_e (ppm) = C_{int.} (ppm) - \frac{m_{ads.}}{1000} * q_e \quad (3)$$

Όπου: q_e (mg_{Cr(VI)}/g_{AC}) είναι η προσροφημένη μάζα εξασθενούς χρωμίου στο στάδιο της ισορροπίας ανά γραμμάριο προσροφητή και $C_{int.}(ppm)$ είναι η αρχική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου.

Η εξίσωση Langmuir μπορεί να τροποποιηθεί ως εξής:

$$q_e = \frac{K_L * q_{max} * (C_{int.} - \frac{m_{ads.}}{1000} * q_e)}{1 + K_L * (C_{int.} - \frac{m_{ads.}}{1000} * q_e)} \quad (4)$$

Είναι προφανές από την εξίσωση (3) ότι η συνολική προσρόφηση στο στάδιο ισορροπίας εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI). Επιλύοντας τη μη γραμμική εξίσωση (4) με αριθμητικές μεθόδους (δηλαδή λογισμικό επίλυσης Excel) λαμβάνουμε διαφορετικές τιμές του q_e για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις. Τα αποτελέσματα από αυτήν την αριθμητική λύση παρουσιάζονται στον Πίνακα 7. Διατηρώντας σταθερές τις τιμές του q_e που υπολογίζονται από το μοντέλο Langmuir, δοκιμάζουμε τα κινητικά μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξης (PFO) και ψευδο δεύτερης τάξης (PSO) για πέντε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 57 (b), (c), (d), (e), (f). Σύμφωνα με το κριτήριο R² που παρουσιάζεται επίσης στον Πίνακα 5, το κινητικό μοντέλο της ψευδο δεύτερης τάξης (PSO) προβλέπει με μεγαλύτερη ακρίβεια την ποσότητα q_e του Cr(VI) που προσροφάται σε σχέση με το χρόνο της προσρόφησης.

Πίνακας 8: Ολική ποσότητα Cr(VI) που έχει προσροφηθεί στο προσροφητικό υλικό mAC-Snack i.s. στο στάδιο ισορροπίας για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις διαλύματος εξασθενούς χρωμίου και οι παράμετροι που προκύπτουν από τα κινητικά μοντέλα.

C_{init.} (ppm)	q_e(Langm.) (mg_{Cr(VI)}/g_{AC})	PFO R²	PSO R²	k₂ (g*mg⁻¹*min⁻¹)	r₁₂ (mg*g⁻¹*min⁻¹)
2.41	10.62	0.95675	0.98995	0.00221	0.2493
5.24	22.38	0.87858	0.95114	5.25274*10 ⁻⁴	0.2631
10.88	42.23	0.82838	0.9527	1.75396*10 ⁻⁴	0.3128
19.81	62.43	0.73202	0.8664	8.94774*10 ⁻⁵	0.3487
39.65	77.58	0.4922	0.63204	9.57968*10 ⁻⁵	0.5766
49.31	80.17	-	-	-	-
68.72	82.88	-	-	-	-

Όπως φαίνεται στη στήλη του αρχικού ρυθμού προσρόφησης, ο ρυθμός αυτός αυξάνεται καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση. Επιπλέον, ο μηχανισμός της ψευδο δευτέρας τάξης (PSO) υποδεικνύει ότι όχι μόνο λαμβάνει χώρα φυσική προσρόφηση στις ελεύθερες θέσεις των πόρων του υλικού, αλλά έλαβε χώρα χημικός δεσμός και ίσως χημικές αντιδράσεις.

Παρακάτω παρουσιάζεται στον Πίνακα 9, μια σύγκριση για την ικανότητα προσρόφησης του μαγνητικού υλικού mAC-snack i.s., με άλλα προσροφητικά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Όπως φαίνεται, το mAC-snack i.s. παρουσιάζει υψηλότερη ή συγκρίσιμη προσροφητική απόδοση σε σχέση με άλλους ενεργούς άνθρακες, υβριδικά μαγνητικά υλικά ενεργού άνθρακα ή σκέτα νανοσωματίδια με βάση το σίδηρο.

Πίνακας 9: Σύγκριση των ικανοτήτων προσρόφησης Cr(VI) (q_m) του mAC-snack(i.s.) με άλλα προσροφητικά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία

Adsorbent	pH	q _m (mg/g)	Ref.
Sodium polyacrylate AC/Fe-Fe ₃ C	3	90	130
Fe/Fe ₃ C nanoparticles	3	100	131
nZVI-Fe ₃ O ₄	3	100	132
AC-fiber/nZVI	3	91.5	133
Filtrisorb 400-AC/nZVI	4	25	134
AC/nZVI	5	24	135
AC/Fe-Fe ₃ O ₄	2–6	165–73	136
modified AC/nZVI	4	66	137
Corn cob-AC/Fe ₃ O ₄	2	57	138
MWCNTs/Fe ₃ O ₄	2	14.28	139
AC/Fe ₃ O ₄	2	2.84	139
Magnetic nanocomposite prepared with cotton	4	3.74	140
Magnetic biochar prepared from Melia azedarach wood	3	25.27	141
Cellulose-biochar/ZVI	3	30.83	142
Hemicellulose-biochar/ZVI	3	23.77	142
Lignin-biochar/ZVI	3	17.68	142
Powdered AC	4	46.9	143
coconut tree sawdust-AC	3	3.46	144
longan seed-AC	3	35.02	145
Casuarina equisetifolia leaves-AC	3	17.2	146
Poseidonia Oceanica-AC	3	120	147
spent coffee-AC	3	109	148
mAC-snack	3	88.38	This work

5.7. Θερμοδυναμική Ανάλυση Προσρόφησης Εξασθενούς Χρωμίου. Αποτελέσματα Ελεύθερης Ενέργειας Gibbs

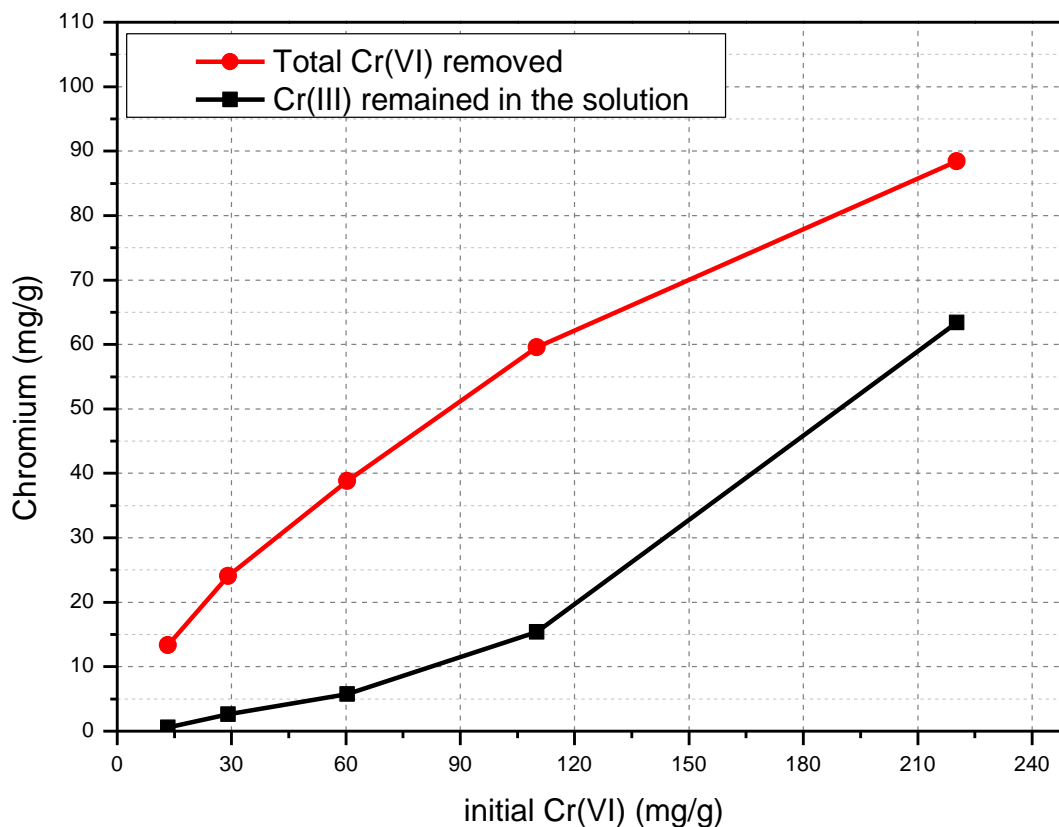
Για αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) 2.41, 5.24, 10.88, 19.81, 39.65, 49.31 και 68.72 ppm στη διαδικασία προσρόφησης από το mAC-snack *i.s.* η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG^0 υπολογίζεται ίση με -23.85, -23.51, -22.64, -21.28, -19.17, -18.52, και -17.56 kJ/mol αντίστοιχα. Οι αρνητικές τιμές επιβεβαιώνουν την αυθόρμητη φύση της διαδικασίας προσρόφησης. Οι τιμές οι οποίες είναι χαμηλότερες από -20 kJ/mol υποδεικνύουν τη μετάβαση στα φαινόμενα χημικής προσρόφησης όπου ο μηχανισμός ελέγχου του ρυθμού μπορεί να περιλαμβάνει ανταλλαγή ιόντων, συμπλοκοποίηση επιφάνειας, χημικούς δεσμούς και μπορεί να είναι φαινόμενα αντίδρασης. Ενώ, οι τιμές οι οποίες είναι υψηλότερες από -20 kJ/mol υποδεικνύουν τη μετάβαση σε φαινόμενα φυσικής

απορρόφησης όπου ο μηχανισμός ελέγχου είναι η κατάληψη των ελεύθερων θέσεων της επιφάνειας των πόρων. Έτσι, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ^{147,149} τέτοιες τιμές ΔG^0 υποδεικνύουν ότι συμβαίνουν τόσο φαινόμενα φυσικής απορρόφησης όσο και χημικής απορρόφησης και αυτό είναι σύμφωνο με το μοντέλο ψευδο δεύτερης τάξης (PSO) που είναι το προτιμώμενο μοντέλο κινητικών μελετών της προσρόφησης. Επιπλέον, είναι προφανές ότι καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) οι τιμές ΔG^0 αυξάνονται επίσης, πράγμα που σημαίνει ότι η παρουσία μεγάλης συγκέντρωσης ιόντων Cr(VI) παρεμποδίζει τις διαδικασίες χημειορόφησης.

5.8. Μελέτη Μηχανισμού Απομάκρυνσης του Cr(VI)

Οξείδωση με Υπερμαγγανικό Κάλιο

Μετά τα πειράματα στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr(VI) (2.41, 5.24, 10.88, 19.81 και 39.65 ppm) με το υλικό mAC-Snack i.s., τα υπερκείμενα διαλύματα οξειδώθηκαν με MnO_4^- προκειμένου να προσδιοριστεί η εναπομένουσα ποσότητα Cr^{3+} στο διάλυμα. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των πειραμάτων οξειδοαναγωγής στην Εικόνα 58, το υπολειπόμενο Cr^{3+} αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)). Η παρουσία τέτοιων ποσοτήτων Cr^{3+} στα διαλύματα, υποδηλώνει ότι εμφανίζεται ένας μηχανισμός οξειδοαναγωγής μεταξύ του Cr^{6+} και του σιδήρου μηδενικού σθένους (ZVI).

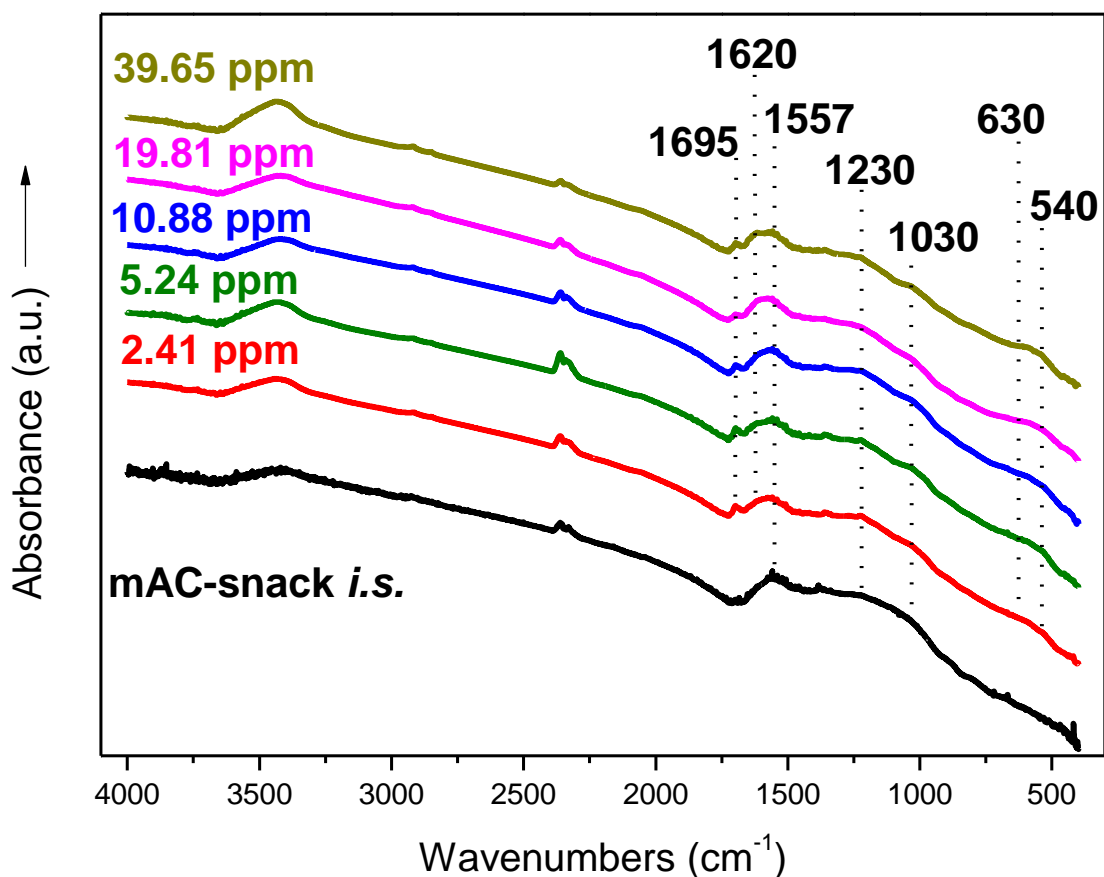


Εικόνα 58: Υπολειπόμενη ποσότητα Cr(III) στο διάλυμα μετά τα πειράματα προσρόφησης με mAC-snack-i.s. σε διαφορετική αρχική συγκέντρωση Cr(VI) και σε σύγκριση με τη συνολική ποσότητα Cr(VI) που αφαιρέθηκε από το διάλυμα.

Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FT-IR)

Τα συγκριτικά φάσματα απορρόφησης υπέρυθρου FT-IR του στερεού υλικού mAC-Snack i.s., πριν και μετά από 48 ώρες αντίδρασης με τα διαλύματα Cr(VI) στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις σε pH=3, παρουσιάζονται στην Εικόνα 59. Στα υπέρυθρα φάσματα του υλικού μετά τη προσρόφηση Cr(VI), υπάρχουν νέες ταινίες απορρόφησης που σχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ των ιόντων χρωμίου και των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους καθώς και με τις επιφανειακές ομάδες της μήτρας του άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, η εμφάνιση των κορυφών στους 1700 και 1620 cm^{-1} και η αύξηση σε σχετικές εντάσεις στους 1230 και 1030 cm^{-1} που αποδίδονται σε τρόπους δόνησης των δεσμών C=O και C-O των επιφανειακών ομάδων του άνθρακα (καρβοξυλομάδες, καρβονυλομάδες, αιθερομάδες, υδροξυλομάδες), σχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις του χρωμίου με αυτές τις ομάδες κατά τη διάρκεια της προσρόφησης. Λόγω των όξινων συνθηκών των πειραμάτων

ρόφησης (pH 3), η επιφάνεια του άνθρακα είναι θετικά φορτισμένη μέσω των ομάδων που περιέχουν οξυγόνο και έτσι μπορεί να προσροφήσει τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξειδίου του χρωμίου με αποτέλεσμα αλλαγές στο υπέρυθρο φάσμα του προσροφητή. Γενικά, οι πρωτονιωμένες και ασύμμετρες δονήσεις τάσης της ομάδας COOH εμφανίζονται στην περιοχή των 1700–1750 cm^{-1} , ενώ η αποπρωτονιωμένη καρβοξυλική ομάδα, COO⁻M, εμφανίζεται στην περιοχή 1590–1650 cm^{-1} . Στην περίπτωση μας, η εμφάνιση της κορυφής στους 1695 cm^{-1} μετά την προσρόφιση χρωμίου, η οποία επίσης γίνεται εντονότερη καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του χρωμίου στο διάλυμα, υποδηλώνει την πιθανή δέσμευση των ιόντων χρωμίου από τις καρβοξυλικές ομάδες του άνθρακα. Από την άλλη, όσον αφορά τις αλληλεπιδράσεις με τα νανοσωματίδια του σιδήρου, σε όλα τα φάσματα μετά την αντίδραση με το Cr(VI), υπάρχουν νέες ασθενείς κορυφές απορρόφησης στα 630 και 540 cm^{-1} . Αυτές οι κορυφές αποδίδονται σε δονήσεις των δεσμών Fe-O των μαγνητικών οξειδίων του σιδήρου, υποδηλώνοντας την οξείδωση των νανοσωματιδίων του σιδήρου μηδενικού σθένους κατά τις αντιδράσεις ρόφησης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα ιόντα Cr(VI) αρχικά προσροφώνται από τα νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους και στη συνέχεια ανάγονται σε Cr(III) (με την ταυτόχρονη οξείδωση του Fe⁰) και καταβυθίζονται ως υδροξείδια Cr(III) και/ή μικτά Fe(III)/Cr(III)-(οξυ)υδροξείδια.



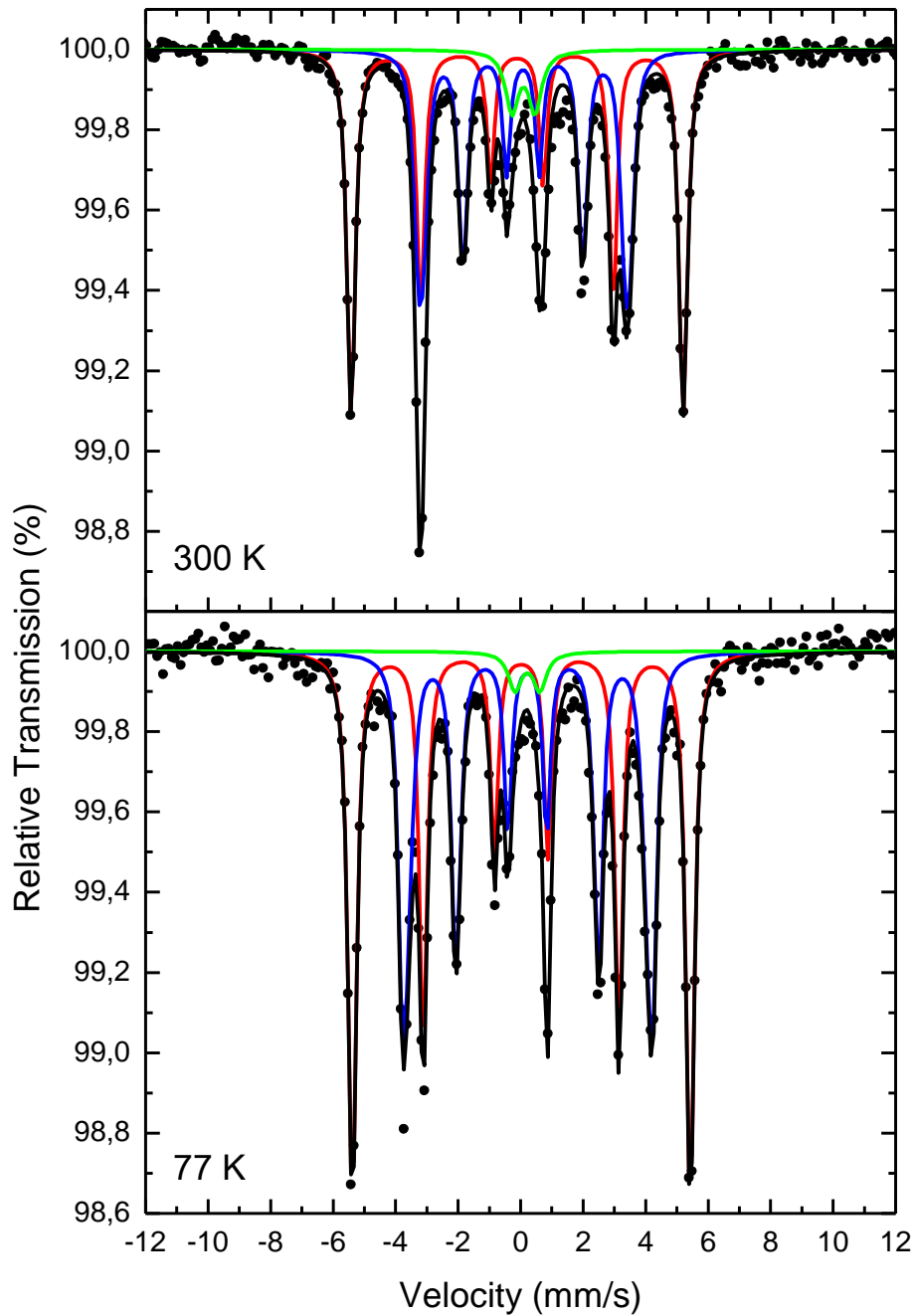
Εικόνα 59: Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου του mAC-snack *i.s.* πριν και μετά την αντίδραση με διάλυμα Cr(VI) σε pH 3 σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

Φασματοσκοπία Mössbauer

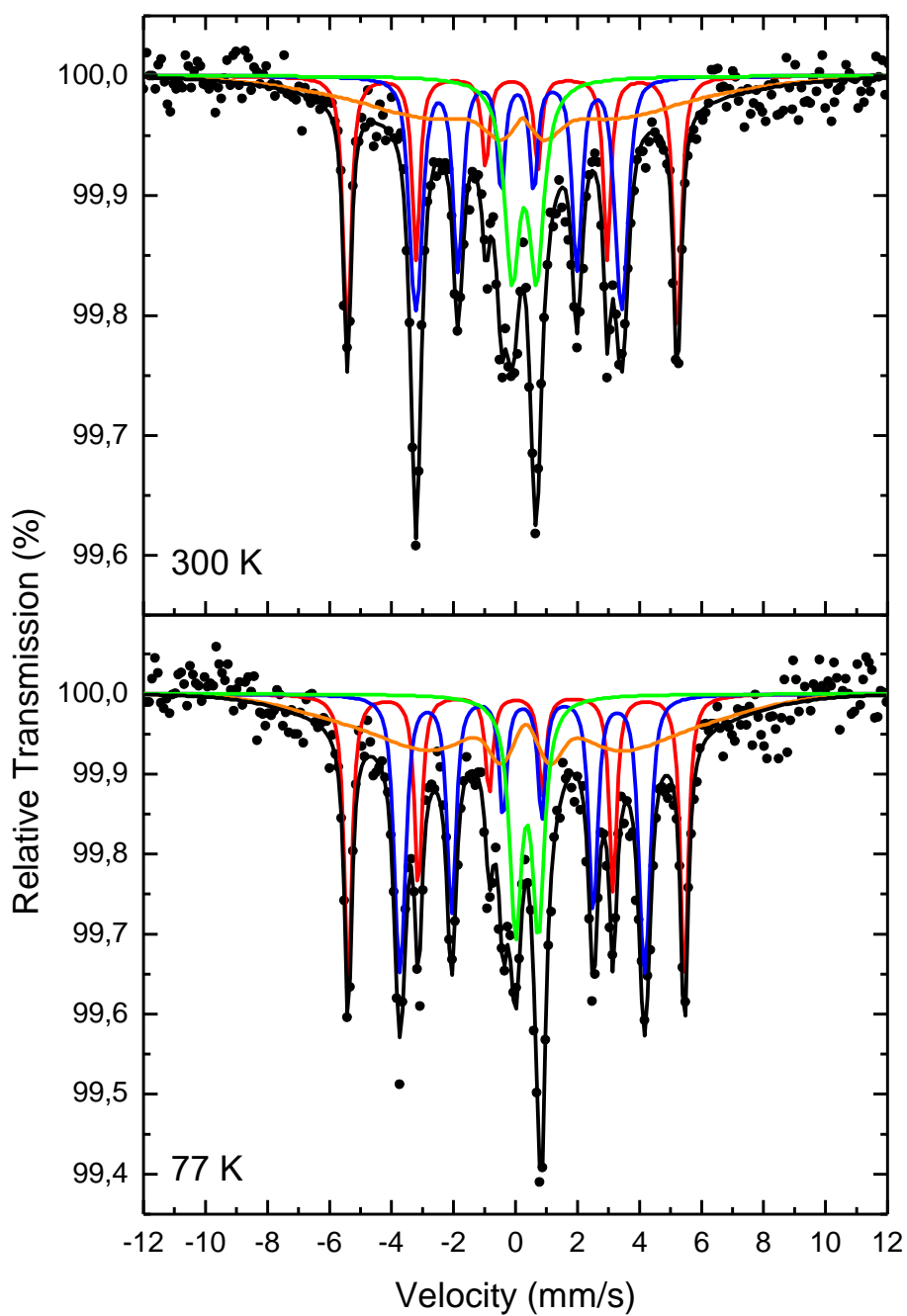
Τα φάσματα που προκύπτουν από την φασματοσκοπία Mössbauer του δείγματος mAC-snack *i.s.* σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (300 K) και 77K, πριν και μετά την αντίδραση του δείγματος με το διάλυμα Cr(VI) παρουσιάζονται στις Εικόνες 60 και 61 αντίστοιχα. Από την ανάλυση των φασμάτων του υλικού πριν την αντίδραση με το Cr(VI) προκύπτει η ύπαρξη τριών συνιστωσών. Δύο σαφών μαγνητικών διασπάσεων (εξάδες-έξι κορυφές συντονισμού) και μιας τετραπολικής διάσπασης (δυάδας-δύο κορυφές συντονισμού). Οι προκύπτουσες τιμές των παραμέτρων της φασματοσκοπίας Mössbauer παρατίθενται στον Πίνακα 10. Από τις τιμές αυτές, προκύπτει ότι οι δύο εξάδες αντιστοιχούν στις μαγνητικές φάσεις α -Fe και του καρβιδίου του σιδήρου Fe_3C με παρόμοιο εμβαδόν απορρόφησης (α -Fe: $\approx 50\%$, Fe_3C : $\approx 45\%$). Η μικρότερη διπλή κορυφή (δυάδα) αντιστοιχεί στη φάση οξειδίων/υπεροξειδίων του Fe^{3+} με

υπερπαραμαγνητικά (SPM) χαρακτηριστικά¹⁵⁰. Ο υπερπαραμαγνητισμός είναι μια μορφή μαγνητισμού που εμφανίζεται σε μικρά σιδηρομαγνητικά νανοσωματίδια. Σε αρκετά μικρά νανοσωματίδια, η μαγνήτιση μπορεί τυχαία να αλλάξει κατεύθυνση υπό την επίδραση της θερμοκρασίας. Στην Εικόνα 61 παρουσιάζονται τα φάσματα του δείγματος mAC-snack-*is* μετά από αντίδραση 48 ωρών με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 5.24 ppm. Από την ανάλυση των συγκεκριμένων φασμάτων προκύπτει η παρουσία του ίδιου συνόλου συνιστωσών που αναλύθηκαν στα φάσματα του δείγματος πριν την αντίδραση, με την προσθήκη επιπλέον μιας ευρείας μαγνητικής συνιστώσας με τιμές παραμέτρων Mössbauer παρόμοιες με εκείνες της φάσης οξειδίου/υδροξειδίου του σιδήρου SPM Fe³⁺ και τα χαρακτηριστικά καταρρέοντος υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου (B_{hf}). Στο τελευταίο δείγμα, η ιδιότητα του υπερπαραμαγνητισμού και του καταρρέοντος υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου του οξειδίου/υπεροξειδίου του Fe³⁺ αποκτούν σημαντικό μέρος του συνολικού εμβαδού απορρόφησης (≈45%), που υποδηλώνει την οξείδωση της φάσης α-Fe/Fe₃C μετά την αντίδραση με το εξασθενές χρώμιο. Τώρα όσο αφορά το εμβαδόν απορρόφησης των αρχικών μαγνητικών φάσεων α-Fe/Fe₃C σε αυτό το δείγμα, η μειωμένη περιοχή απορρόφησης για τη φάση α-Fe σε σχέση με τη φάση Fe₃C (α-Fe: ≈25%, Fe₃C: ≈30%), υποδηλώνει αυξημένη ευαισθησία στην οξείδωση για τη φάση του μεταλλικού α-Fe σε

σχέση με τη φάση του καρβιδίου του σιδήρου Fe_3C , ως συνέπεια της αντίδρασης με το εξασθενές χρώμιο.



Εικόνα 60: Φάσματα Mossbauer του mAC-Snack i.s. πριν από την αντίδραση 48 ωρών με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI)) συγκέντρωση 5.24ppm, που καταγράφηκαν στους 300 και στους 77 Kelvin (K).



Εικόνα 61: Φάσματα Mossbauer του mAC-Snack i.s μετά από την αντίδραση 48 ωρών με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου (Cr(VI) συγκέντρωση 5.24ppm, που καταγράφηκαν στους 300 και στους 77 Kelvin (K)).

Πίνακας 10: Υπέρλεπτες παράμετροι Mössbauer που προκύπτουν από τις αναλύσεις των φασμάτων του mAC-snack-is πριν και μετά από 48 ώρες αντίδρασης με διάλυμα Cr(VI) 5.24 ppm που καταγράφηκαν στους 300 και 77 K. Τα τυπικά σφάλματα είναι $\pm 0,02$ mm/s για το IS, $\Gamma/2$ και 2ε , ± 3 kOe για το Bhf και ± 5 % για την Area.

Sample	T (K)	Component (color)	IS (mm/s)	$\Gamma/2$ (mm/s)	2ε (mm/s)	Bhf (kOe)	Δ Bhf (kOe)	Area (%)
mAC-snack i.s.	300	α -Fe (red)	-0.01	0.14	0.01	330	3	49
		Fe ₃ C (blue)	0.20	0.14	0.04	206	8	45
		SPM Fe ³⁺ oxide/hydroxide (green)	0.20	0.25	0.74	0	0	6
	77	α -Fe (red)	0.13	0.14	0.01	336	3	51
		Fe ₃ C (blue)	0.33	0.14	0.01	254	13	46
		SPM Fe ³⁺ oxide/hydroxide (green)	0.33	0.25	0.80	0	0	3
mAC-snack i.s.-Cr(VI)	300	α -Fe (red)	-0.01	0.14	0.02	331	2	24
		Fe ₃ C (blue)	0.19	0.14	0.04	206	9	30
		SPM Fe ³⁺ oxide/hydroxide (green)	0.34	0.15	0.00	260	184	29
		COL Fe ³⁺ oxide/hydroxide (orange)	0.39	0.29	0.79	0	0	17
	77	α -Fe (red)	0.12	0.14	0.02	337	1	24
		Fe ₃ C (blue)	0.33	0.14	0.00	245	7	30
		SPM Fe ³⁺ oxide/hydroxide (green)	0.42	0.15	-0.03	296	136	31
		COL Fe ³⁺ oxide/hydroxide (orange)	0.48	0.23	0.73	0	0	15

- Το IS είναι η ισομερής μετατόπιση και δίνεται σε σχέση με το α -Fe στους 300 K)
- Το $\Gamma/2$ είναι το μισό πλάτος γραμμής
- Το 2ϵ είναι η τετραπολική διάσπαση
- Το B_{hf} είναι η κεντρική τιμή του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου
- Το ΔB_{hf} είναι η εξάπλωση του υπέρλεπτου μαγνητικού πεδίου
- Area είναι το εμβαδόν της σχετικής φασματικής απορρόφησης κάθε συνιστώσας που χρησιμοποιείται για να ταιριάζει σε κάθε φάσμα.

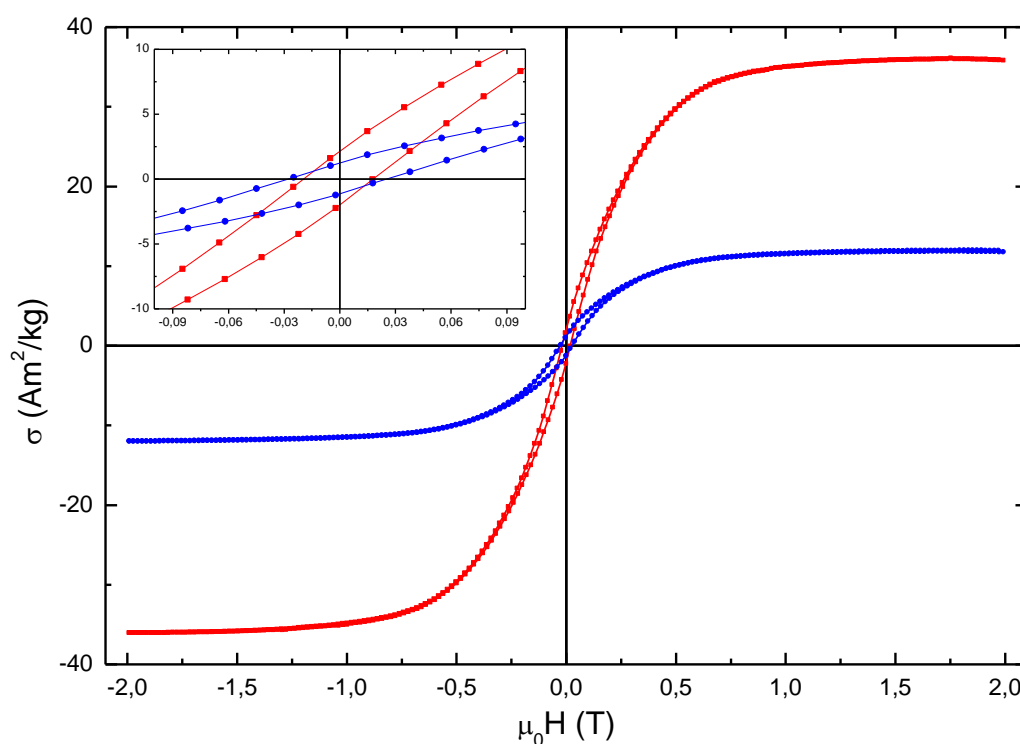
Μαγνητικές Ιδιότητες

Οι μαγνητικές ιδιότητες του υβριδικού μαγνητικού υλικού mAC-Snack i.s. μελετήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με το μαγνητόμετρο παλλόμενου δείγματος (VSM) πριν αλλά και μετά την αντίδρασή του 48 ώρες με διάλυμα εξασθενούς χρωμίου συγκέντρωσης 5.24 ppm. Στην Εικόνα 62 παρουσιάζονται οι μαγνητικοί βρόγχοι που προέκυψαν (M vs H : μαγνήτιση συναρτήσεως του εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου). Τα καθαρά σιδηρομαγνητικά χαρακτηριστικά και στους δύο βρόγχους των δύο δειγμάτων υποδηλώνουν την ύπαρξη των μαγνητικών φάσεων α -Fe και Fe_3C που περιέχονται στο υλικό. Η μαγνήτιση κόρου (M_s) είναι η μέγιστη μαγνητική ροπή ανά μονάδα μάζας για ένα μαγνητικό υλικό και στην συγκεκριμένη περίπτωση $M_s \approx 36 \text{ Am}^2/\text{kg}$ για το δείγμα mAC-Snack-is και $M_s \approx 12 \text{ Am}^2/\text{kg}$ για το δείγμα mAC-Snack-is-Cr(VI), δηλαδή για το υβριδικό μαγνητικό υλικό που έχει προσροφήσει ποσότητα εξασθενούς χρωμίου. Οι τιμές αυτές αποδίδονται:

- στην υβριδική φύση των δειγμάτων
- στις μειωμένες ποσότητες των σιδηρομαγνητικών φάσεων α -Fe και Fe_3C
- στις αντίστοιχες αυξημένες ποσότητες των φάσεων οξειδίου/υδροξειδίου του σιδήρου που υπάρχουν στο δείγμα mAC-snack-Cr(VI) σε σχέση με αυτές στο mAC-snack, λόγω της οξείδωσης του ως συνέπεια της αντίδρασής τους με το εξασθενές χρώμιο.

Επιπρόσθετα, από τον βρόγχο υστέρησης εκτός της τιμής της μαγνήτισης κόρου που παίρνουμε για τα δύο υλικά, ο βρόγχος μας δίνει και τις τιμές του συνεκτικού πεδίου. Το συνεκτικό πεδίο είναι ένα μέτρο της ικανότητας ενός μαγνητικού υλικού να αντέχει ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο χωρίς να απομαγνητίζεται. Το μη εξαφανιζόμενο

(παραμένον) συνεκτικό πεδίο (H_c) αντανακλά στην συμβολή της νανοδομημένης φύσης των μαγνητικών φάσεων και στα δύο δείγματα. Επιπλέον, το αυξημένο συνεκτικό πεδίο για το δείγμα mAC-Snack-Cr(VI) ($H_c=30$ mT) σε σχέση με αυτό του δείγματος mAC-Snack ($H_c=20$ mT) θα μπορούσε να υποδηλώνει την παρουσία μιας κατανομής μαγνητικών νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (Fe^0) με μικρότερο μέγεθος για το πρώτο υλικό δηλαδή αυτό μετά την αντίδραση με το εξασθενές χρώμιο σε σχέση με αυτά που δεν έχουν αντιδράσει ¹⁵¹, καθώς μέρος των σωματιδίων του πρώτου υλικού πρέπει να έχει περάσει από την διαδικασία μείωσης μεγέθους ως αποτέλεσμα της αντίδρασης οξειδωσης με το εξασθενές χρώμιο.



Εικόνα 62: Βρόχοι M vs H των δειγμάτων mAC-snack-i.s. (κόκκινα τετράγωνα) και mAC-snack-i.s.-Cr(VI) (μπλε κύκλοι) που καταγράφηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Το ένθετο παρουσιάζει μια μεγέθυνση εστιασμένη στο κέντρο των βρόχων.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ένα ληγμένο σνακ καλαμποκιού με γεύση τυρί-ντομάτας το οποίο αποτελείται από πολυσακχαρίτες, μελετήθηκε ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή ενεργού άνθρακα και την δημιουργία καινοτόμων υβριδικών μαγνητικών υλικών άνθρακα. Ο ενεργός άνθρακας AC-snack που προέκυψε μετά από χημική ενεργοποίηση με υδροξείδιο του καλίου και πυρόλυση, εμφάνισε υψηλή ειδική επιφάνεια ($S_{\text{BET}} = 766 \text{ m}^2/\text{g}$) και όγκο πόρων $0.357 \text{ cm}^3/\text{g}$. Για τη σύνθεση υβριδικού μαγνητικού υλικού (mAC-snack i.s.) πραγματοποιήθηκε χημική ενεργοποίηση του ληγμένου σνακ (snack) με την ταυτόχρονη παρουσία συμπλόκου οξικού σιδήρου (in-situ μέθοδος), χρησιμοποιώντας ως χημικό ενεργοποιητή το υδροξείδιο του καλίου. Η πειραματική αυτή διαδικασία οδήγησε στην δημιουργία ενός καινοτόμου μαγνητικού πορώδους άνθρακα με κυρίως μικροπορώδη δομή και με υψηλή ειδική επιφάνεια ($S_{\text{BET}} = 426 \text{ m}^2/\text{g}$) και όγκο πόρων $0.394 \text{ cm}^3/\text{g}$ και μαγνητικά νανοσωματίδια με βάση τον σίδηρο. Για λόγους σύγκρισης, δοκιμάστηκε επίσης και η μέθοδος post treatment για τη σύνθεση υβριδικού μαγνητικού υλικού. Με τη μέθοδο αυτή, έγινε ανάπτυξη νανοσωματιδίων με βάση τον σίδηρο, μέσω πυρόλυσης συμπλόκων οξικού σιδήρου, απευθείας στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα AC-snack που είχε ήδη συντεθεί σε πρώτο στάδιο. Μέσω της post-treatment διαδικασίας δημιουργήθηκε ένα καινοτόμο υβριδικό μαγνητικό υλικό mAC-snack(p.t.) με υψηλή ειδική επιφάνεια ($S_{\text{BET}} = 544 \text{ m}^2/\text{g}$) και σε αυτή την περίπτωση και όγκο πόρων $0.303 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Με βάση τα αποτελέσματα τα οποία ελήφθησαν από την περίθλαση ακτίνων X και τη φασματοσκοπία Mössbauer, το υβριδικό πορώδες μαγνητικό υλικό που παρασκευάστηκε με την in-situ μέθοδο, αποτελείται κυρίως από μεταλλικά νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους και καρβιδίων του σιδήρου Fe_3C . Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευση (TEM), αποκαλύπτουν τον σχηματισμό σφαιρικών νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους με την μορφολογία πυρήνα-κελύφους, με μέγεθος $\sim 10\text{-}30 \text{ nm}$ και $\sim 3\text{-}7 \text{ nm}$, τα οποία είναι ομοιογενώς διεσπαρμένα στην μήτρα του άνθρακα. Οι μαγνητικές μετρήσεις παλλόμενου δείγματος (VSM) έδειξαν ότι το υβριδικό μαγνητικό υλικό εμφανίζει καθαρά σιδηρομαγνητική συμπεριφορά σε θερμοκρασία δωματίου με μαγνήτιση κόρου (Ms), $36 \text{ Am}^2/\text{kg}$.

Τα πειράματα προσρόφησης εξασθενούς χρωμίου παρουσία του μαγνητικού πορώδη άνθρακα mAC-snack i.s. έδειξαν μέγιστη ικανότητα προσρόφησης $\sim 89 \text{ mg/g}$ σε όξινο περιβάλλον με $\text{pH}=3$. Η κινητική της προσρόφησης περιγράφεται από το

μοντέλο της ψευδο δεύτερης τάξης (PSO), ενώ οι τιμές της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (ΔG^0) υποδεικνύουν ότι λαμβάνουν χώρα τόσο φαινόμενα φυσικής προσρόφησης όσο και φαινόμενα χημικής προσρόφησης. Επιπλέον το υλικό αυτό που παρασκευάστηκε με την in-situ μέθοδο επέδειξε την υψηλότερη και ταχύτερη προσροφητική ικανότητα συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα AC-snack και το υβριδικό μαγνητικό υλικό mAC-snack p.t..

Τα πειράματα οξειδοαναγωγής στα διαλύματα μετά την αντίδραση του υλικού με το εξασθενές χρώμιο έδειξαν τον σχηματισμό ιόντων χρωμίου μειωμένου αριθμού οξείδωσης [Cr(III)] κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων. Ταυτόχρονα, οι μετρήσεις FT-IR, Mössbauer και VSM από το μαγνητικό υλικό μετά την αντίδραση με το εξασθενές χρώμιο αποκαλύπτουν το σχηματισμό οξειδίων/υδροξειδίων του σιδήρου σε σημαντικό μέρος του υλικού. Τα ευρήματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι λαμβάνει χώρα οξείδωση των μαγνητικών νανοσωματιδίων κατά την διάρκεια της αντίδρασης του μαγνητικού υλικού με το εξασθενές χρώμιο και ταυτόχρονα αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο ($\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$), το οποίο είναι ένα μη τοξικό είδος χρωμίου και είναι βασικό διατροφικό στοιχείο σε αντίθεση με το Cr(VI) το οποίο είναι τοξικό για τον άνθρωπο αλλά και το περιβάλλον.

Τελικά, σύμφωνα με την παρούσα ερευνητική εργασία, τέτοιου είδους snack φαγητού στα οποία έχει επέλθει λήξη της ημερομηνίας κατανάλωσης του, οπότε και δεν είναι χρήσιμα στον άνθρωπο, θα μπορούσαν να ανακυκλωθούν για την καινοτόμα παραγωγή υβριδικών μαγνητικών υλικών άνθρακα με εξαιρετικές αλλά και συνάμα αποτελεσματικές ιδιότητες προσρόφησης για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) Su, B.-Lian.; Sanchez, C.; Yang, X.-Yu. Hierarchically Structured Porous Materials : From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science. **2012**, 651.
- (2) Gitis, V.; Rothenberg, G.; Gitis, V.; Rothenberg, G.; Kiss, A. A.; Eisenberg, D. Handbook of Porous Materials. **2021**, 1. <https://doi.org/10.1142/11909-VOL1>.
- (3) Polarz, S.; Smarsly, B. Nanoporous Materials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2002**, 2 (6), 581–612. <https://doi.org/10.1166/JNN.2002.151>.
- (4) Lu, G. Q. (Professor); Zhao, X. S. (George X. S. *Nanoporous Materials : Science and Engineering*; Imperial College Press: London, 2004.
- (5) Doustkhah, E.; Tahawy, R.; Simon, U.; Tsunoji, N.; Ide, Y.; Hanaor, D.; Hussein Assadi, M. N. Bispropylurea Bridged Polysilsesquioxane: A Microporous MOF-like Material for Molecular Recognition. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130181i>.
- (6) Deprez, N.; Mclachlan, D. S. The Analysis of the Electrical Conductivity of Graphite Conductivity of Graphite Powders during Compaction Printed in the UK. *J. Phys. D: Appl. Phys* **1988**, 21, 101–107.
- (7) Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* 1991 354:6348 **1991**, 354 (6348), 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- (8) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* 1992 359:6397 **1992**, 359 (6397), 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>.
- (9) Wu, Z. Y.; Jiang, Q.; Wang, Y. M.; Wang, H. J.; Sun, L. B.; Shi, L. Y.; Xu, J. H.; Wang, Y.; Chun, Y.; Zhu, J. H. Generating Superbasic Sites on Mesoporous Silica SBA-15. *Chemistry of Materials* **2006**, 18 (19), 4600–4608. https://doi.org/10.1021/CM0608138/SUPPL_FILE/CM0608138SI20060712_051735.PDF.
- (10) Jiao, F.; Hill, A. H.; Harrison, A.; Berko, A.; Chadwick, A. v.; Bruce, P. G. Synthesis of Ordered Mesoporous NiO with Crystalline Walls and a Bimodal Pore Size Distribution. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (15), 5262–5266. https://doi.org/10.1021/JA710849R/SUPPL_FILE/JA710849R-FILE003.PDF.
- (11) Kamat, P. v. Boosting the Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells through Modulation of Interfacial Charge Transfer. *Accounts of Chemical Research* **2012**, 45 (11), 1906–1915. <https://doi.org/10.1021/AR200315D>.
- (12) Richard Lovett | New Scientist <https://www.newscientist.com/author/richard-lovett/> (accessed 2022 -02 -27).
- (13) Adsorbed Methane Film Properties in Nanoporous Carbon Monoliths - NASA/ADS <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2013APS..MARM38001S/abstract> (accessed 2022 -02 -27).

- (14) Activated carbon monoliths for methane storage - NASA/ADS
<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2012APS..MARW33012C/abstract> (accessed 2022-02-27).
- (15) Yuan, T. Q.; Sun, R. C. Modification of Straw for Activated Carbon Preparation and Application for the Removal of Dyes from Aqueous Solutions. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels* **2010**, 239–252.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53234-3.00009-2>.
- (16) ~ 2 ~ ΓΕΝΟΤΟΞΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΥΤΤΑΡΟΤΟΞΙΚΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ ΛΑΒΡΑΝΟΥ ΑΛΕΞΙΑ.
- (17) Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. Activated Carbon (Origins). *Activated Carbon* **2006**, 13–86. <https://doi.org/10.1016/B978-008044463-5/50016-9>.
- (18) Dillon, E. C.; Wilton, J. H.; Barlow, J. C.; Watson, W. A. Large Surface Area Activated Charcoal and the Inhibition of Aspirin Absorption. *Annals of Emergency Medicine* **1989**, 18 (5), 547–552. [https://doi.org/10.1016/S0196-0644\(89\)80841-8](https://doi.org/10.1016/S0196-0644(89)80841-8).
- (19) Mianowski, A.; Owczarek, M.; Marecka, A. Surface Area of Activated Carbon Determined by the Iodine Adsorption Number.
<http://dx.doi.org/10.1080/00908310500430901> **2007**, 29 (9), 839–850.
<https://doi.org/10.1080/00908310500430901>.
- (20) Eddleston, M.; Juszczak, E.; Buckley, N. A.; Senarathna, L.; Mohamed, F.; Dissanayake, W.; Hittarage, A.; Azher, S.; Jeganathan, K.; Jayamanne, S.; Sheriff, M. R.; Warrell, D. A. Multiple-Dose Activated Charcoal in Acute Self-Poisoning: A Randomised Controlled Trial. *Lancet* **2008**, 371 (9612), 579–87. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(08\)60270-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(08)60270-6).
- (21) Farkh, C.; Ellouze, S.; Gounelle, L.; Sad Houari, M.; Duchemin, J.; Proulle, V.; Fontenay, M.; Delavenne, X.; Jourdi, G. A Diagnostic Solution for Lupus Anticoagulant Testing in Patients Taking Direct Oral FXa Inhibitors Using DOAC Filter. *Frontiers in Medicine* **2021**, 8, 658. <https://doi.org/10.3389/FMED.2021.683357/BIBTEX>.
- (22) Activated Carbon Processing.
- (23) Serafin, J.; Ouzzine, M.; Sreńscek-Nazzal, J.; Llorca, J. Photocatalytic Hydrogen Production from Alcohol Aqueous Solutions over TiO₂-Activated Carbon Composites Decorated with Au and Pt. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2022**, 425, 113726. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2021.113726>.
- (24) Adsorbed Methane Film Properties in Nanoporous Carbon Monoliths - NASA/ADS
<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2013APS..MARM38001S/abstract> (accessed 2022-02-27).
- (25) Chang, H.; Wu, Z. X.; Jia, H. J. Experimental Study on Cryogenic Adsorption of Methane by Activated Carbon for Helium Coolant Purification of High-Temperature Gas-Cooled Reactor. *Annals of Nuclear Energy* **2017**, 101, 367–374.
<https://doi.org/10.1016/J.ANUCENE.2016.11.030>.

- (26) Romanos, J.; Beckner, M.; Rash, T.; Firlej, L.; Kuchta, B.; Yu, P.; Suppes, G.; Wexler, C.; Pfeifer, P. Nanospace Engineering of KOH Activated Carbon. *Nanotechnology* **2012**, *23* (1). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/1/015401>.
- (27) It's in smoothies, toothpaste and pizza – is charcoal the new black? | Food | The Guardian <https://www.theguardian.com/lifeandstyle/2017/jun/28/charcoal-black-food-beauty-fad-instagram-health-claims> (accessed 2022 -02 -27).
- (28) A SYSTEMATIC REVIEW OF BIOFUELS: THE CLEANER ENERGY FOR CLEANER ENVIRONMENT. - Document - Gale Academic OneFile <https://go.gale.com/ps/i.do?id=GALE%7CA677572638&sid=googleScholar&v=2.1&it=r&linkaccess=abs&issn=09762876&p=AONE&sw=w&userGroupName=anon%7Ee5036bcb> (accessed 2022 -02 -27).
- (29) (PDF) Biomass | Thuta Aung - Academia.edu <https://www.academia.edu/27407220/Biomass> (accessed 2022 -02 -27).
- (30) Radakovits, R.; Jinkerson, R. E.; Darzins, A.; Posewitz, M. C. Genetic Engineering of Algae for Enhanced Biofuel Production. *Eukaryotic Cell* **2010**, *9* (4), 486–501. <https://doi.org/10.1128/EC.00364-09>.
- (31) Demirbaş, A. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals. *Energy Conversion and Management* **2001**, *42* (11), 1357–1378. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0).
- (32) Hamad, T. A.; Agll, A. A.; Hamad, Y. M.; Sheffield, J. W. Solid Waste as Renewable Source of Energy: Current and Future Possibility in Libya. *Case Studies in Thermal Engineering* **2014**, *4*, 144–152. <https://doi.org/10.1016/J.CSITE.2014.09.004>.
- (33) Singh, D.; Chavan, D.; Pandey, A. K.; Periyaswami, L.; Kumar, S. Determination of Landfill Gas Generation Potential from Lignocellulose Biomass Contents of Municipal Solid Waste. *Science of The Total Environment* **2021**, *785*, 147243. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.147243>.
- (34) Demirbas, A. Competitive Liquid Biofuels from Biomass. *Applied Energy* **2011**, *88* (1), 17–28. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2010.07.016>.
- (35) ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΥΣΗΣ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΥΣΗΣ - PDF Free Download <https://docplayer.gr/30830870-Theria-kaysis-systimata-kaysis.html> (accessed 2022 -02 -27).
- (36) Akhtar, A.; Krepl, V.; Ivanova, T. A Combined Overview of Combustion, Pyrolysis, and Gasification of Biomass. *Energy & Fuels* **2018**, *32* (7), 7294–7318. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.8B01678>.
- (37) The Impacts of the Demand for Woody Biomass for Power and Heat on Climate and Forests | Chatham House – International Affairs Think Tank <https://www.chathamhouse.org/2017/02/impacts-demand-woody-biomass-power-and-heat-climate-and-forests> (accessed 2022 -02 -27).
- (38) Pyrolysis. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* **2014**. <https://doi.org/10.1351/GOLDBOOK.P04961>.

- (39) Kramer, C. A.; Wichman, I. S.; Loloee, R.; Ghosh, R. N. Time Resolved Measurements of Pyrolysis Products from Thermoplastic Poly-Methyl-Methacrylate (PMMA). *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Proceedings* **2010**, *3*, 99–105. <https://doi.org/10.1115/IMECE2009-11256>.
- (40) Tadic, M.; Kralj, S.; Kopanja, L. Synthesis, Particle Shape Characterization, Magnetic Properties and Surface Modification of Superparamagnetic Iron Oxide Nanochains. *Materials Characterization* **2019**, *148*, 123–133. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2018.12.014>.
- (41) Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (8), 1222–1244. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200602866>.
- (42) Fang, M.; Ström, V.; Olsson, R. T.; Belova, L.; Rao, K. v. Rapid Mixing: A Route to Synthesize Magnetite Nanoparticles with High Moment. *Applied Physics Letters* **2011**, *99* (22), 222501. <https://doi.org/10.1063/1.3662965>.
- (43) Lu, A. H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46* (8), 1222–1244. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200602866>.
- (44) Rana, S.; Philip, J.; Raj, B. Micelle Based Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles and Its Characterization Using Fourier Transform Infrared Transmission Spectrometry and Thermogravimetry. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, *124* (1), 264–269. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2010.06.029>.
- (45) Grass, R. N.; Stark, W. J. Gas Phase Synthesis of Fcc-Cobalt Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16* (19), 1825–1830. <https://doi.org/10.1039/B601013J>.
- (46) Zhang, W. X. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *Journal of Nanoparticle Research* **2003**, *5* (3–4), 323–332. <https://doi.org/10.1023/A:1025520116015>.
- (47) Zhang, W. X. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *Journal of Nanoparticle Research* **2003**, *5* (3–4), 323–332. <https://doi.org/10.1023/A:1025520116015>.
- (48) Singh, B. K. Product Trial and Development of Section Rolling Mill. *International Journal of Engineering and Management Research* **2015**, No. 3.
- (49) Smith, S. W. J.; White, W.; Barker, S. G. The Magnetic Transition Temperature of Cementite. *Proceedings of the Physical Society of London* **1911**, *24* (1), 62–69. <https://doi.org/10.1088/1478-7814/24/1/310>.
- (50) Wang, Y.; Li, M.; Xu, L.; Tang, T.; Ali, Z.; Huang, X.; Hou, Y.; Zhang, S. Polar and Conductive Iron Carbide@N-Doped Porous Carbon Nanosheets as a Sulfur Host for High Performance Lithium Sulfur Batteries. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *358*, 962–968. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.10.086>.
- (51) Yu, J.; Chen, F.; Gao, W.; Ju, Y.; Chu, X.; Che, S.; Sheng, F.; Hou, Y. Iron Carbide Nanoparticles: An Innovative Nanoplatfrom for Biomedical Applications. *Nanoscale Horizons* **2017**, *2* (2), 81–88. <https://doi.org/10.1039/C6NH00173D>.

- (52) Pourret, O.; Bollinger, J. C.; Hursthouse, A. Heavy Metal: A Misused Term? *Acta Geochimica* **2021**, *40* (3), 466–471. <https://doi.org/10.1007/S11631-021-00468-0>.
- (53) Dasgupta, A.; Wahed, A. Common Poisonings Including Heavy Metal Poisoning. *Clinical Chemistry, Immunology and Laboratory Quality Control* **2021**, 405–419. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815960-6.00025-X>.
- (54) Brandes, E. A.; Greenaway, H. T.; Stone, H. E. N. Ductility in Chromium [4]. *Nature* **1956**, *178* (4533), 587. <https://doi.org/10.1038/178587A0>.
- (55) Eastmond, D. A.; MacGregor, J. T.; Slesinski, R. S. Trivalent Chromium: Assessing the Genotoxic Risk of an Essential Trace Element and Widely Used Human and Animal Nutritional Supplement. *Critical Reviews in Toxicology* **2008**, *38* (3), 173–190. <https://doi.org/10.1080/10408440701845401>.
- (56) TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CHROMIUM <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf> (accessed 2022 -02 -27).
- (57) Chromium | History, Uses, Facts, Physical & Chemical Characteristics <https://periodic-table.com/chromium/> (accessed 2022 -02 -27).
- (58) The Chemistry of Chromium <https://chemed.chem.purdue.edu/genchem/demosheets/12.6.html> (accessed 2022 -02 -27).
- (59) Sourcebook. Stainless Steels. **2000**.
- (60) Dixit, S.; Yadav, A.; Dwivedi, P. D.; Das, M. Toxic Hazards of Leather Industry and Technologies to Combat Threat: A Review. *Journal of Cleaner Production* **2015**, *87* (C), 39–49. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2014.10.017>.
- (61) Pellerin, C.; Booker, S. M. Reflections on Hexavalent Chromium: Health Hazards of an Industrial Heavyweight. *Environmental Health Perspectives* **2000**, *108* (9). <https://doi.org/10.1289/EHP.108-A402>.
- (62) Agency for Toxic Substances and Disease Registry <https://www.atsdr.cdc.gov/> (accessed 2022 -02 -27).
- (63) Matar, H. E.; Porter, P. J.; Porter, M. L. Metal Allergy in Primary and Revision Total Knee Arthroplasty. *Bone & Joint Open* **2021**, *2* (10), 785–795. <https://doi.org/10.1302/2633-1462.210.BJO-2021-0098.R1>.
- (64) Anger, G.; Halstenberg, J.; Hochgeschwender, K.; Scherhag, C.; Korallus, U.; Knopf, H.; Schmidt, P.; Ohlinger, M. Chromium Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2000**. https://doi.org/10.1002/14356007.A07_067.
- (65) Salnikow, K.; Zhitkovich, A. Genetic and Epigenetic Mechanisms in Metal Carcinogenesis and Cocarcinogenesis: Nickel, Arsenic, and Chromium. *Chemical Research in Toxicology* **2008**, *21* (1), 28–44. <https://doi.org/10.1021/TX700198A>.
- (66) Kotaś, J.; Stasicka, Z. Chromium Occurrence in the Environment and Methods of Its Speciation. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)* **2000**, *107* (3), 263–283. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00168-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00168-2).

- (67) Krystek, P.; Ritsema, R. Monitoring of Chromium Species and 11 Selected Metals in Emission and Immission of Airborne Environment. *International Journal of Mass Spectrometry* **2007**, *265* (1), 23–29. <https://doi.org/10.1016/J.IJMS.2007.05.003>.
- (68) Nriagu, J. O.; Nieboer, Evert. Chromium in the Natural and Human Environments. **1988**, 571.
- (69) Stasinakis, A. S.; Thomaidis, N. S.; Mamais, D.; Papanikolaou, E. C.; Tsakon, A.; Lekkas, T. D. Effects of Chromium (VI) Addition on the Activated Sludge Process. *Water Research* **2003**, *37* (9), 2140–2148. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00623-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00623-1).
- (70) Costa, M. Potential Hazards of Hexavalent Chromate in Our Drinking Water. *Toxicology and applied pharmacology* **2003**, *188* (1), 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0041-008X\(03\)00011-5](https://doi.org/10.1016/S0041-008X(03)00011-5).
- (71) EC Official Journal of the European Communities, December 12, 1998.
- (72) Nur-E-Alam, Md.; Mia, Md. A. S.; Ahmad, F.; Rahman, Md. M. An Overview of Chromium Removal Techniques from Tannery Effluent. *Applied Water Science* **2020**, *10* (9). <https://doi.org/10.1007/S13201-020-01286-0>.
- (73) Council Activities and Services.
- (74) Commission for a Sustainable London 2012 <https://www.cslondon.org/> (accessed 2022 -02 -27).
- (75) Ghosh, J. The Unnatural Coupling: Food and Global Finance. *Journal of Agrarian Change* **2010**, *10* (1), 72–86. <https://doi.org/10.1111/J.1471-0366.2009.00249.X>.
- (76) Secondi, L. Expiry Dates, Consumer Behavior, and Food Waste: How Would Italian Consumers React If There Were No Longer “Best before” Labels? *Sustainability (Switzerland)* **2019**, *11* (23). <https://doi.org/10.3390/SU11236821>.
- (77) Estimates of European Food Waste Levels.
- (78) Flitsch, S. L.; Ulijn, R. v. Sugars Tied to the Spot. *Nature* **2003**, *421* (6920), 219–220. <https://doi.org/10.1038/421219A>.
- (79) Quantitative Evaluation of Carbohydrate Levels in Fruits by UV-Visible Spectrophotometer-Indian Journals <https://www.indianjournals.com/ijor.aspx?target=ijor:ajpt&volume=2&issue=3&article=004> (accessed 2022 -02 -27).
- (80) Lovegrove, A.; Edwards, C. H.; de Noni, I.; Patel, H.; El, S. N.; Grassby, T.; Zielke, C.; Ulmius, M.; Nilsson, L.; Butterworth, P. J.; Ellis, P. R.; Shewry, P. R. Role of Polysaccharides in Food, Digestion, and Health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2017**, *57* (2), 237–253. <https://doi.org/10.1080/10408398.2014.939263>.
- (81) Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials. *Advanced Materials* **2006**, *18* (16), 2073–2094. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200501576>.
- (82) Bragg, W. L. The Specular Reflection of X-Rays [3]. *Nature* **1912**, *90* (2250), 410. <https://doi.org/10.1038/090410B0>.

- (83) X-ray Powder Diffraction (XRD)
https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
 (accessed 2022 -02 -27).
- (84) Zeitler, J. A.; Taday, P. F.; Newnham, D. A.; Pepper, M.; Gordon, K. C.; Rades, T. Terahertz Pulsed Spectroscopy and Imaging in the Pharmaceutical Setting - a Review. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* **2010**, *59* (2), 209–223.
<https://doi.org/10.1211/JPP.59.2.0008>.
- (85) de Paula, J.; Atkins, P. Molecular Orbital Theory: Heteronuclear Diatomics. *Elements of physical chemistry* **2017**, 401–414.
- (86) Coats, A. W.; Redfern, J. P. Thermogravimetric Analysis. A Review. *The Analyst* **1963**, *88* (1053), 906–924. <https://doi.org/10.1039/AN9638800906>.
- (87) Chiguma, J.; Johnson, E.; Shah, P.; Gornopolskaya, N.; Jones Jr., W. E. Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity of Epoxy-Based Nanocomposites by the Laser Flash and Differential Scanning Calorimetry Techniques. *Open Journal of Composite Materials* **2013**, *03* (03), 51–62. <https://doi.org/10.4236/OJCM.2013.33007>.
- (88) ibame.org | International Board on the Applications of the Mössbauer Effect
<http://ibame.org/> (accessed 2022 -02 -27).
- (89) Mössbauer Spectroscopy Group <https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/through-interests/interest-groups/mossbauer/>
 (accessed 2022 -02 -27).
- (90) Walker, L. R.; Wertheim, G. K.; Jaccarino, V. Interpretation of the Fe57 Isomer Shift. *Physical Review Letters* **1961**, *6* (3), 98–101.
<https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.6.98>.
- (91) Walker, L. R.; Wertheim, G. K.; Jaccarino, V. Interpretation of the Fe57 Isomer Shift. *Physical Review Letters* **1961**, *6* (3), 98–101.
<https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.6.98>.
- (92) Douvalis, P.; Polymeros, A.; Bakas, T. IMSG09: A 57Fe-119Sn Mössbauer Spectra Computer Fitting Program with Novel Interactive User Interface. *Journal of Physics: Conference Series* **2010**, *217* (1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/217/1/012014>.
- (93) Foner, S. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *Review of Scientific Instruments* **1959**, *30* (7), 548–557. <https://doi.org/10.1063/1.1716679>.
- (94) Vibrating Sample Magnetometer Home Page.
- (95) Reimer, L.; Kohl, H. Scattering and Phase Contrast BT - Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation. *Springer Series in Optical Sciences* **2008**, *36*, 193–269.
- (96) Book, G. *Compendium of Chemical Terminology Book*.
- (97) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60* (2), 309–319.
<https://doi.org/10.1021/JA01269A023>.

- (98) Hanaor, D. A. H.; Ghadiri, M.; Chrzanowski, W.; Gan, Y. Scalable Surface Area Characterization by Electrokinetic Analysis of Complex Anion Adsorption. *Langmuir* **2014**, *30* (50), 15143–15152. https://doi.org/10.1021/LA503581E/SUPPL_FILE/LA503581E_SI_001.PDF.
- (99) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60* (2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/JA01269A023>.
- (100) Androutsopoulos, G. P.; Salmas, C. E. A New Model for Capillary Condensation-Evaporation Hysteresis Based on a Random Corrugated Pore Structure Concept: Prediction of Intrinsic Pore Size Distribution. 2. Model Application. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2000**, *39* (10), 3764–3777. <https://doi.org/10.1021/IE000163W>.
- (101) Androutsopoulos, G. P.; Salmas, C. E. A New Model for Capillary Condensation-Evaporation Hysteresis Based on a Random Corrugated Pore Structure Concept: Prediction of Intrinsic Pore Size Distributions. 1. Model Formulation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2000**, *39* (10), 3747–3763. <https://doi.org/10.1021/IE0001624>.
- (102) Salmas, C. E.; Androutsopoulos, G. P. Rigid Sphere Molecular Model Enables an Assessment of the Pore Curvature Effect upon Realistic Evaluations of Surface Areas of Mesoporous and Microporous Materials. *Langmuir* **2005**, *21* (24), 11146–11160. <https://doi.org/10.1021/LA0508644>.
- (103) Dombrowski, R. J.; Hyde, D. R.; Lastoskie, C. M. Pore Size Analysis of Activated Carbons from Argon and Nitrogen Porosimetry Using Density Functional Theory. *Langmuir* **2000**, *16* (11), 5041–5050. <https://doi.org/10.1021/LA990827A>.
- (104) Chen, S. G.; Yang, R. T. Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin–Radushkevich and Dubinin–Astakhov Equations. *Langmuir* **1994**, *10* (11), 4244–4249. <https://doi.org/10.1021/LA00023A054>.
- (105) Salmas, C. E.; Ladavos, A. K.; Skaribas, S. P.; Pomonis, P. J.; Androutsopoulos, G. P. Evaluation of Microporosity, Pore Tortuosity, and Connectivity of Montmorillonite Solids Pillared with LaNiOx Binary Oxide. A Combined Application of the CPSM Model, the As-Plot Method and a Pore Percolation-Connectivity Model. *Langmuir* **2003**, *19* (21), 8777–8786. <https://doi.org/10.1021/LA034913T>.
- (106) Skoog, D. a; Holler, F. J.; Nieman, T. a. Principles of Instrumental Analysis, Brooks/Cole. *The sections on atomic and molecular spectroscopy serve as excellent introductions to the subject* **1998**.
- (107) Standard Methods: For the Examination of Water and Waste Water. *Analytical Biochemistry* **1990**, *186* (1), 183. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(90\)90598-4](https://doi.org/10.1016/0003-2697(90)90598-4).
- (108) Jagiello, J.; Thommes, M. Comparison of DFT Characterization Methods Based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ Adsorption Applied to Carbons with Various Pore Size Distributions. *Carbon* **2004**, *42* (7), 1227–1232. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2004.01.022>.

- (109) Androutsopoulos, G. P.; Salmas, C. E. A New Model for Capillary Condensation-Evaporation Hysteresis Based on a Random Corrugated Pore Structure Concept: Prediction of Intrinsic Pore Size Distribution. 2. Model Application. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2000**, *39* (10), 3764–3777. <https://doi.org/10.1021/IE000163W>.
- (110) Androutsopoulos, G. P.; Salmas, C. E. A New Model for Capillary Condensation-Evaporation Hysteresis Based on a Random Corrugated Pore Structure Concept: Prediction of Intrinsic Pore Size Distributions. 1. Model Formulation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2000**, *39* (10), 3747–3763. <https://doi.org/10.1021/IE0001624>.
- (111) Umemoto, M.; Liu, Z. G.; Masuyama, K.; Tsuchiya, K. Influence of Alloy Additions on Production and Properties of Bulk Cementite.
- (112) Abdullah, A. H. D.; Chalimah, S.; Primadona, I.; Hanantyo, M. H. G. Physical and Chemical Properties of Corn, Cassava, and Potato Starches. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* **2018**, *160* (1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/160/1/012003>.
- (113) Fairheller, W. R.; Katon, J. E. The Vibrational Spectra of Acrylic Acid and Sodium Acrylate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1967**, *23* (8), 2225–2232. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80114-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80114-4).
- (114) Dandekar, A.; Baker, R. T. K.; Vannice, M. A. Characterization of Activated Carbon, Graphitized Carbon Fibers and Synthetic Diamond Powder Using TPD and DRIFTS. *Carbon* **1998**, *36* (12), 1821–1831. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00154-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00154-7).
- (115) Budarin, V.; Clark, J. H.; Hardy, J. J. E.; Luque, R.; Milkowski, K.; Tavener, S. J.; Wilson, A. J. Starbons: New Starch-Derived Mesoporous Carbonaceous Materials with Tunable Properties. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (23), 3782–3786. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200600460>.
- (116) Zhang, X.; Yan, Q.; Li, J.; Zhang, J.; Cai, Z. Effects of Physical and Chemical States of Iron-Based Catalysts on Formation of Carbon-Encapsulated Iron Nanoparticles from Kraft Lignin. *Materials* **2018**, *11* (1). <https://doi.org/10.3390/MA11010139>.
- (117) Li, Y. S.; Church, J. S.; Woodhead, A. L. Infrared and Raman Spectroscopic Studies on Iron Oxide Magnetic Nano-Particles and Their Surface Modifications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2012**, *324* (8), 1543–1550. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2011.11.065>.
- (118) Baikousi, M.; Bourlinos, A. B.; Douvalis, A.; Bakas, T.; Anagnostopoulos, D. F.; Tuček, J.; Šafářová, K.; Zboril, R.; Karakassides, M. A. Synthesis and Characterization of γ -Fe₂O₃/Carbon Hybrids and Their Application in Removal of Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solutions. *Langmuir* **2012**, *28* (8), 3918–3930. <https://doi.org/10.1021/LA204006D>.
- (119) Chen, W.; Gong, M.; Li, K.; Xia, M.; Chen, Z.; Xiao, H.; Fang, Y.; Chen, Y.; Yang, H.; Chen, H. Insight into KOH Activation Mechanism during Biomass Pyrolysis: Chemical Reactions between O-Containing Groups and KOH. *Applied Energy* **2020**, *278*, 115730. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2020.115730>.

- (120) Gao, Y.; Yue, Q.; Gao, B.; Li, A. Insight into Activated Carbon from Different Kinds of Chemical Activating Agents: A Review. *Science of the Total Environment* **2020**, *746*. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.141094>.
- (121) Ennas, G.; Marongiu, G.; Musinu, A.; Falqui, A.; Ballirano, P.; Caminiti, R. Characterization of Nanocrystalline γ -Fe₂O₃ Prepared by Wet Chemical Method. *Journal of Materials Research* **1999**, *14* (4), 1570–1575. <https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0210>.
- (122) Tongsri, R.; Vetayanugul, B. Thermal Analysis of Fe-Carbide and Fe-C Mixtures. *Journal of Metals, Materials and Minerals* **2017**, *20* (1).
- (123) Misof, B.; Roschger, P.; Fratzl, P. Imaging Mineralized Tissues in Vertebrates. *Comprehensive Biomaterials* **2011**, *3*, 407–426. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-055294-1.00112-4>.
- (124) Defilippi, C.; Mukadam, M. O. A.; Nicolae, S. A.; Lees, M. R.; Giordano, C. Iron Carbide@Carbon Nanocomposites: A Tool Box of Functional Materials. *Materials* **2019**, *12* (2). <https://doi.org/10.3390/MA12020323>.
- (125) Franken, L. E.; Grünewald, K.; Boekema, E. J.; Stuart, M. C. A. A Technical Introduction to Transmission Electron Microscopy for Soft-Matter: Imaging, Possibilities, Choices, and Technical Developments. *Small* **2020**, *16* (14). <https://doi.org/10.1002/SMLL.201906198>.
- (126) Asimakopoulos, G.; Baikousi, M.; Kostas, V.; Papantoniou, M.; Bourlinos, A. B.; Zbořil, R.; Karakassides, M. A.; Salmas, C. E. Nanoporous Activated Carbon Derived via Pyrolysis Process of Spent Coffee: Structural Characterization. Investigation of Its Use for Hexavalent Chromium Removal. *Applied Sciences (Switzerland)* **2020**, *10* (24), 1–20. <https://doi.org/10.3390/APP10248812>.
- (127) Karthikeyan, T.; Rajgopal, S.; Miranda, L. R. Chromium(VI) Adsorption from Aqueous Solution by Hevea Brasilinesis Sawdust Activated Carbon. *Journal of Hazardous Materials* **2005**, *124* (1–3), 192–199. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2005.05.003>.
- (128) Asimakopoulos, G.; Baikousi, M.; Salmas, C.; Bourlinos, A. B.; Zboril, R.; Karakassides, M. A. Advanced Cr(VI) Sorption Properties of Activated Carbon Produced via Pyrolysis of the “Posidonia Oceanica” Seagrass. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *405*. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124274>.
- (129) Piccin, J. S.; Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A. ADSORPTION ISOTHERMS AND THERMOCHEMICAL DATA OF FD&C RED N° 40 BINDING BY CHITOSAN. *28* (02), 295–304.
- (130) Asimakopoulos, G.; Karakassides, A.; Baikousi, M.; Gioti, C.; Moschovas, D.; Avgeropoulos, A.; Bourlinos, A. B.; Douvalis, A. P.; Salmas, C. E.; Karakassides, M. A. Nanoporous Carbon Magnetic Hybrid Derived from Waterlock Polymers and Its Application for Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solution. *C* **2021**, *Vol. 7*, Page 69 **2021**, *7* (4), 69. <https://doi.org/10.3390/C7040069>.

- (131) Liu, D. H.; Guo, Y.; Zhang, L. H.; Li, W. C.; Sun, T.; Lu, A. H. Switchable Transport Strategy to Deposit Active Fe/Fe₃C Cores into Hollow Microporous Carbons for Efficient Chromium Removal. *Small* **2013**, *9* (22), 3852–3857.
<https://doi.org/10.1002/SMLL.201300276>.
- (132) Lv, X.; Xu, J.; Jiang, G.; Tang, J.; Xu, X. Highly Active Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI)-Fe₃O₄ Nanocomposites for the Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *369* (1), 460–469.
<https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2011.11.049>.
- (133) Huang, L.; Zhou, S.; Jin, F.; Huang, J.; Bao, N. Characterization and Mechanism Analysis of Activated Carbon Fiber Felt-Stabilized Nanoscale Zero-Valent Iron for the Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, *447*, 59–66.
<https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2014.01.037>.
- (134) Mortazavian, S.; An, H.; Chun, D.; Moon, J. Activated Carbon Impregnated by Zero-Valent Iron Nanoparticles (AC/NZVI) Optimized for Simultaneous Adsorption and Reduction of Aqueous Hexavalent Chromium: Material Characterizations and Kinetic Studies. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *353*, 781–795.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.07.170>.
- (135) Xu, C. H.; Zhu, L. J.; Wang, X. H.; Lin, S.; Chen, Y. M. Fast and Highly Efficient Removal of Chromate from Aqueous Solution Using Nanoscale Zero-Valent Iron/Activated Carbon (NZVI/AC). *Water, Air, and Soil Pollution* **2014**, *225* (2).
<https://doi.org/10.1007/S11270-013-1845-1>.
- (136) Cui, Y.; He, H.; Atkinson, J. D. Iron/Carbon Composites for Cr(VI) Removal Prepared from Harmful Algal Bloom Biomass via Metal Bioaccumulation or Biosorption. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2019**, *7* (1), 1229–1288.
https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B04921/SUPPL_FILE/SC8B04921_SI_001.PDF.
- (137) Jiao, C.; Tan, X.; Lin, A.; Yang, W. Preparation of Activated Carbon Supported Bead String Structure Nano Zero Valent Iron in a Polyethylene Glycol-Aqueous Solution and Its Efficient Treatment of Cr(VI)Wastewater. *Molecules* **2020**, *25* (1).
<https://doi.org/10.3390/MOLECULES25010047>.
- (138) Nethaji, S.; Sivasamy, A.; Mandal, A. B. Preparation and Characterization of Corn Cob Activated Carbon Coated with Nano-Sized Magnetite Particles for the Removal of Cr(VI). *Bioresource Technology* **2013**, *134*, 94–100.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2013.02.012>.
- (139) Bayazit, Ş. S.; Kerkez, Ö. Hexavalent Chromium Adsorption on Superparamagnetic Multi-Wall Carbon Nanotubes and Activated Carbon Composites. *Chemical Engineering Research and Design* **2014**, *92* (11), 2725–2733.
<https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2014.02.007>.
- (140) Zhu, J.; Gu, H.; Guo, J.; Chen, M.; Wei, H.; Luo, Z.; Colorado, H. A.; Yerra, N.; Ding, D.; Ho, T. C.; Haldolaarachchige, N.; Hopper, J.; Young, D. P.; Guo, Z.; Wei, S. Mesoporous Magnetic Carbon Nanocomposite Fabrics for Highly Efficient Cr(vi) Removal. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (7), 2256–2265.
<https://doi.org/10.1039/C3TA13957C>.

- (141) Zhang, X.; Lv, L.; Qin, Y.; Xu, M.; Jia, X.; Chen, Z. Removal of Aqueous Cr(VI) by a Magnetic Biochar Derived from Melia Azedarach Wood. *Bioresource Technology* **2018**, *256*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.01.145>.
- (142) Zhang, J.; Yang, X.; Shi, J.; Zhao, M.; Yin, W.; Wang, X.; Wang, S.; Zhang, C. Carbon Matrix of Biochar from Biomass Modeling Components Facilitates Electron Transfer from Zero-Valent Iron to Cr(VI). *Environmental Science and Pollution Research* **2021**, 1–13. <https://doi.org/10.1007/S11356-021-17713-X>.
- (143) Jung, C.; Heo, J.; Han, J.; Her, N.; Lee, S. J.; Oh, J.; Ryu, J.; Yoon, Y. Hexavalent Chromium Removal by Various Adsorbents: Powdered Activated Carbon, Chitosan, and Single/Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Separation and Purification Technology* **2013**, *106*, 63–71. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2012.12.028>.
- (144) Selvi, K.; Pattabhi, S.; Kadirvelu, K. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbon. *Bioresource Technology* **2001**, *80* (1), 87–89. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00068-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00068-2).
- (145) Yang, J.; Yu, M.; Chen, W. Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Longan Seed: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *21*, 414–422. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2014.02.054>.
- (146) Ranganathan, K. Chromium Removal by Activated Carbons Prepared from Casurina Equisetifolia Leaves. *Bioresource Technology* **2000**, *73* (2), 99–103. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00176-5).
- (147) Asimakopoulos, G.; Baikousi, M.; Salmas, C.; Bourlinos, A. B.; Zboril, R.; Karakassides, M. A. Advanced Cr(VI) Sorption Properties of Activated Carbon Produced via Pyrolysis of the “Posidonia Oceanica” Seagrass. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *405*. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124274>.
- (148) Asimakopoulos, G.; Baikousi, M.; Kostas, V.; Papantoniou, M.; Bourlinos, A. B.; Zbořil, R.; Karakassides, M. A.; Salmas, C. E. Nanoporous Activated Carbon Derived via Pyrolysis Process of Spent Coffee: Structural Characterization. Investigation of Its Use for Hexavalent Chromium Removal. *Applied Sciences (Switzerland)* **2020**, *10* (24), 1–20. <https://doi.org/10.3390/APP10248812>.
- (149) Pholosi, A.; Naidoo, E. B.; Ofomaja, A. E. Intraparticle Diffusion of Cr(VI) through Biomass and Magnetite Coated Biomass: A Comparative Kinetic and Diffusion Study. *South African Journal of Chemical Engineering* **2020**, *32*, 39–55. <https://doi.org/10.1016/J.SAJCE.2020.01.005>.
- (150) Greenwood, N. N.; Gibb, T. C. Mössbauer Spectroscopy. **1971**.
- (151) Introduction to Magnetic Materials - B. D. Cullity, C. D. Graham - Βιβλία Google https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=fh_F0G9KuSgC&oi=fnd&pg=PT10&dq=Cullity,+B.D.%3B+Graham,+C.D.+Introduction+to+Magnetic+Materials%3B+John+Wiley+%26+Sons:+Hoboken:+NJ,+USA,+2009.&ots=_saVm2uAb-&sig=sawZ_oLg1pkDLQHIpHmpBmK7NQ&redir_esc=y#v=onepage&q=Cullity%2C%20B.D.%3B%20Graham%2C%20C.D.%20Introduction%20to%20Magnetic%20Materials%3B%20John%20Wiley%20%26%20Sons%3A%20Hoboken%3A%20NJ%2C%20USA%2C%202009.&f=false (accessed 2022 -03 -02).

