



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

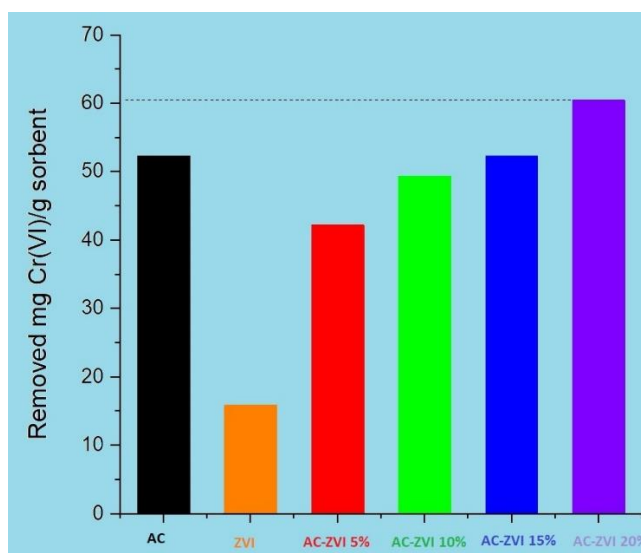
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ - ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ (Μ.Δ.Ε.)

**ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ /ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΓΙΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ/ΑΝΑΓΩΓΗ
ΕΞΑΣΘΕΝΟΥΣ ΧΡΩΜΙΟΥ**



ΟΔΥΣΣΕΑΣ ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ

A.M. 427

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024-2025

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (Μ.Δ.Ε.) εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ.) του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών στην «Χημεία και Τεχνολογία των Υλικών» των Τμημάτων Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Χημείας και Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

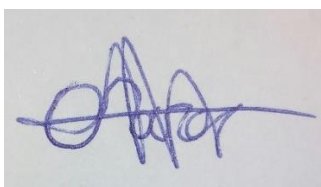
Το Δίπλωμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ) απονέμεται από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 1949/01.06.2018 τ. Β').

Εγκρίθηκε την 27^η Ιουνίου 2025 από την εξεταστική επιτροπή:

1. Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων, Επιβλέπων
2. Κωνσταντίνος Σαλμάς, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων
3. Συμεών Αγαθόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Χημεία και Τεχνολογία των Υλικών».

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή κ. Μιχαήλ Καρακασίδη για την διάθεση για συνεργασία και για την υπόδειξη του θέματος της εργασίας.

Ακόμη ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, τον καθηγητή κ. Συμεών Αγαθόπουλο και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Σαλμά.

Επίσης ευχαριστώ πολύ την μεταδιδάκτορα κ. Μαρία Μπαϊκούση για την πολύτιμη βοήθεια κατά τη διάρκεια των πειραμάτων και για την στήριξη σε ότι χρειάστηκα.

Τέλος ευχαριστώ την κ. Χριστίνα Παπαχριστοδούλου για τις μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων-Χ, τον καθηγητή κ. Αλκιβιάδη Παϊπέτη και την κ. Κυριακή Τσίρκα, μέλος του εργαστηριακού διδακτικού προσωπικού, για τις μετρήσεις μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων, καθώς και όλους τους συναδέλφους από το χώρο του εργαστηρίου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	iii
1) ΠΕΡΙΛΗΨΗ	vii
2) ABSTRACT	viii
3) ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΣΚΟΠΟΣ	ix
4) ΘΕΩΡΙΑ	1
4.1) ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ	1
4.2) ΑΝΘΡΑΚΑΣ (C)	3
4.3) ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ (AC)	7
4.4) ΑΛΟΗ	10
4.5) ΒΙΟΜΑΖΑ	12
4.5.1) Πυρόλυση βιομάζας	14
4.6) ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	15
4.7) ΧΡΩΜΙΟ (Cr)	16
4.7.1) Εξασθενές χρώμιο (Cr^{6+})	16
4.8) ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe)	18
4.9) ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	20
4.9.1) Μαγνητικά νανოსωματίδια Fe μηδενικού σθένους (n-ZVI)	20
5) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	22
5.1) ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	22
5.2) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	27
5.2.1) Σύνθεση ενεργού άνθρακα	27
5.2.2) Σύνθεση Fe_xO_y με ενεργό άνθρακα	28

5.2.3) Σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους με ενεργό άνθρακα	29
5.2.4) Σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους.....	30
5.3) ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	31
5.3.1) Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)	31
5.3.2) Φασματοσκοπία FT-IR.....	32
5.3.3) Ποροσιμετρία αζώτου	33
5.3.4) Μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM).....	34
5.4.1) Πειράματα προσρόφησης/αναγωγής	34
5.4.2) Ανίχνευση της συγκέντρωσης του χρωμίου σε χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση από το εξασθενές μέσω αντίδρασης με KMnO_4	36
6) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	38
6.1) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ (XRD).....	38
6.2) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FT - IR.....	42
6.3) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ N_2	45
6.4) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM).....	49
6.5) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Cr^{6+}	56
6.5.1) Αποτελέσματα προσρόφησης Cr^{6+} για τον ενεργό άνθρακα (AC).....	58
6.5.2) Αποτελέσματα προσρόφησης Cr^{6+} για τον ενεργό άνθρακα με οξείδια σιδήρου Fe_xO_y	64
6.5.3) Αποτελέσματα προσρόφησης Cr^{6+} για τον ενεργό άνθρακα με νανοσωματίδια Fe^0 σε ποσοστό 15%.....	66
6.5.4) Μελέτη της κινητικής – προσδιορισμός τάξης αντίδρασης και σταθεράς ταχύτητας	69
6.5.4.1) Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης (pseudo-first order)	70
6.5.4.2) Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης (pseudo-second order)	70

6.5.5) Αποτελέσματα απομάκρυνσης Cr^{6+} για τον ενεργό άνθρακα με νανοσωματίδια Fe^0 για 4 διαφορετικά ποσοστά σιδήρου.....	74
6.5.6) Ανίχνευση της συγκέντρωσης του ολικού Cr στο διάλυμα μετά τα πειράματα προσρόφησης/αναγωγής	76
7) ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	81
8) ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	83
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	90
A) ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ	90
Περίθλαση ακτίνων-X (XRD).....	90
Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)	93
Μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM)	96
Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας - Ποροσιμετρία	98
Φασματοσκοπία UV – Vis.....	103
B) ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	104
Γ) ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ – ΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	109

1) ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετώνται σύνθετα υλικά ενεργού άνθρακα ώστε να διερευνηθεί η ικανότητά τους ως προς την προσρόφηση και την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Για αυτό το λόγο πραγματοποιείται σύνθεση οξειδίων του σιδήρου με ενεργό άνθρακα καθώς και σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους με ενεργό άνθρακα έτσι ώστε μέσω των πειραμάτων να ερευνηθεί ποιο υλικό έχει την καλύτερη απόδοση.

Αρχικά παρουσιάζονται θεωρητικές πληροφορίες για όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, δίνεται ο ορισμός για τα πορώδη υλικά και αναλύονται τα χαρακτηριστικά της βιομάζας και της προσρόφησης.

Στη συνέχεια ακολουθεί το πειραματικό μέρος όπου περιλαμβάνει την οργανολογία, τη διαδικασία της σύνθεσης των δειγμάτων αλλά και πληροφορίες για τον τρόπο που εφαρμόστηκε η κάθε τεχνική χαρακτηρισμού υλικών.

Έπειτα δίνονται αναλυτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα αλλά και η επεξήγηση των λόγων για τους οποίους παρατηρείται η συγκεκριμένη συμπεριφορά, ενώ στο τέλος παρατίθενται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν μέσω αυτής της μελέτης.

Συνοπτικά αναφέρεται ότι μέσω του χαρακτηρισμού των υλικών λήφθηκαν χρήσιμες πληροφορίες για ορισμένες παραμέτρους τους ενώ μέσω των αποτελεσμάτων που προέκυψαν διαπιστώθηκε πως η σύνθεση τους πραγματοποιήθηκε με επιτυχία. Επιπροσθέτως ως συμπέρασμα σχετικά με την ικανότητα των υλικών στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, προέκυψε πως το ιδανικό υλικό είναι ο ενεργός άνθρακας με μαγνητικά νανοσωματίδια σιδήρου σε ποσοστό 20%.

Οπότε το συγκεκριμένο δείγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μελλοντικές εφαρμογές και να διευκολύνει στην απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, ενός τοξικού ρύπου που οδηγεί σε ρύπανση των υδάτων.

2) ABSTRACT

In the present thesis the main subject is to study composite materials of activated carbon and scrutinize the reduction or adsorption of hexavalent chromium. For this reason, our samples contain iron oxides with activated carbon and magnetic zero valent iron nanoparticles with activated carbon to find out which material is more efficient.

First, some information about materials is presented and then we analyze the definition of porous materials and the characteristics of biomass and adsorption.

The next chapter is about the accessories and the experimental methods that we have used. Also, synthesis processes about every sample and material characterization techniques are being given.

Afterwards we present the results that emerged from the experiments and reasons to explain why we observe these phenomena. In the end, we give our conclusions that arose from our study.

To sum up, through characterization techniques we obtained information about certain parameters of the materials and the results confirmed that their composition was successfully achieved. Additionally, the ability of materials to remove hexavalent chromium was investigated and our conclusion was that the optimal material is activated carbon with 20% magnetic iron nanoparticles.

Therefore, this sample can be used in future applications to accommodate the removal of hexavalent chromium, this toxic pollutant that leads to water contamination.

3) ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΣΚΟΠΟΣ

Είναι γνωστό ότι το εξασθενές χρώμιο αποτελεί μια τοξική και καρκινογόνα ένωση του χρωμίου που οδηγεί σε ρύπανση των υδάτων και για αυτό το λόγο αναζητούνται τρόποι αναγωγής του σε τρισθενές χρώμιο το οποίο είναι αβλαβές. Ως μέσο προσρόφησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο ενεργός άνθρακας ο οποίος παράγεται από απόβλητα του φυτού αλόη με αποτέλεσμα η σπατάλη για την δημιουργία του να είναι μηδενική (zero waste). Έτσι μέσω της πυρόλυσης της βιομάζας, που αποτελεί μια εναλλακτική πηγή ενέργειας, προκύπτει ο ενεργός άνθρακας που μπορεί να αξιοποιηθεί σε πειράματα προσρόφησης Cr^{6+} .

Ο σκοπός λοιπόν της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου (Cr^{6+}) σε σύνθετα υλικά αποτελούμενα από ενεργό άνθρακα και οξειδία ή μαγνητικά νανοσωματίδια σιδήρου (Fe). Συγκεκριμένα αναζητείτε το κατάλληλο ποσοστό Fe ώστε το υλικό να έχει καλύτερη απόδοση από τον καθαρό ενεργό άνθρακα.

Για τη δημιουργία του ενεργού άνθρακα ακολουθήθηκε η μέθοδος του reflux, όπου χρησιμοποιήθηκαν φύλλα αλόης μαζί με ZnCl_2 (2:1) στους 85°C για 4 ώρες. Έπειτα έγινε ξήρανση στο πυριαντήριο και τέλος πυρόλυση σε φούρνο μικροκυμάτων.

Για την προσθήκη μαγνητικών οξειδίων του σιδήρου στον ενεργό άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο νιτρικός σίδηρος (FeNO_3) που διαλύθηκε σε μεθανόλη. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο για ξήρανση και υποβλήθηκε σε θερμική κατεργασία σε σωληνωτό φούρνο μικροκυμάτων.

Για την ανάπτυξη νανοσωματιδίων σιδήρου στην επιφάνειά του ενεργού άνθρακα, χρησιμοποιήθηκε ως βάση διάλυμα με κύριο συστατικό $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και ένα δεύτερο διάλυμα με NaBH_4 ενώ πραγματοποιήθηκε διήθηση και ξήρανση με χρήση αντλίας κενού.

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών εφαρμόστηκαν αρκετές τεχνικές και συγκεκριμένα, η περίθλαση ακτίνων-X (XRD), η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), η ποροσιμετρία αζώτου και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) ενώ για τη μελέτη

της ικανότητάς τους στον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων μολυσμένων με εξασθενές χρώμιο, μετρήθηκαν τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό.

Μέσω της περίθλασης ακτίνων-Χ πραγματοποιήθηκε η αναγνώριση των φάσεων του σιδήρου που περιέχεται στα δείγματα, μέσω των αντίστοιχων ανακλάσεων που εμφανίζονται στα φάσματα.

Μέσω της τεχνικής της φασματοσκοπίας υπερύθρου και παρατηρώντας τις ταινίες απορρόφησης, ερμηνεύτηκαν οι δονήσεις των δεσμών έτσι ώστε να επισημανθούν οι διαφορές ανάμεσα στα διαφορετικά υλικά .

Ακόμη εφαρμόστηκε η ποροσιμετρία αζώτου, μέσω της οποίας πάρθηκαν πληροφορίες για το μέγεθος των πόρων των υλικών και την ειδική τους επιφάνεια.

Από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και τις φωτογραφίες που προέκυψαν, μελετήθηκε το μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων σιδήρου που περιέχονται στα υλικά που συντέθηκαν.

Για την μελέτη της προσρόφησης Cr^{6+} χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) μέσω της οποίας πραγματοποιήθηκε η σύγκριση ανάμεσα στον καθαρό ενεργό άνθρακα και τον ενεργό άνθρακα που περιέχει οξείδια ή μαγνητικά νανοσωματίδια σιδήρου. Ακόμη, στον ενεργό άνθρακα πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διαφορετικές τιμές pH και μελετήθηκε η ποσότητα Cr(VI) που απομακρύνθηκε σε κάθε περίπτωση. Τέλος προσδιορίστηκε το μοντέλο κινητικής που περιγράφει τα πειραματικά αποτελέσματα και μέσω της αντίδρασης με το KMnO_4 ανιχνεύτηκε η συγκέντρωση του χρωμίου σε χαμηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις.

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 4.1: Οι κλειστοί και ανοικτοί πόροι σε ένα πορώδες στερεό
Εικόνα 4.2: Το σχήμα του γραφίτη (πάνω) και του διαμαντιού (κάτω)
Εικόνα 4.3: Το φουλερένιο (αριστερά) και οι νανοσωλήνες άνθρακα (δεξιά)
Εικόνα 4.4: Η διαδικασία παραγωγής ενεργού άνθρακα
Εικόνα 4.5: Το φυτό αλόη
Εικόνα 4.6: Η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) καθώς και τα προϊόντα που καταβυθίζονται
Εικόνα 4.7: Ο προσανατολισμός των μαγνητικών ροπών σε σιδηρομαγνητικό υλικό
Εικόνα 5.1: Ο φούρνος μικροκυμάτων της εταιρίας Pyro
Εικόνα 5.2: Πυριαντήριο της εταιρίας Venticell
Εικόνα 5.3: Πεχάμετρο της εταιρίας Crison
Εικόνα 5.4: Μαγνητικός αναδευτήρας της εταιρίας Are
Εικόνα 5.5: Η γυάλα κενού
Εικόνα 5.6: Η συσκευή για τη διήθηση
Εικόνα 5.7: Ο ζυγός ακριβείας της εταιρίας Kern 770
Εικόνα 5.8: Η φυγόκεντρος 800-1
Εικόνα 5.9: Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI)
Εικόνα 5.10: Το γυάλινο δοχείο όπου τοποθετήθηκε το δείγμα
Εικόνα 5.11: Το όργανο Bruker D8 που χρησιμοποιήθηκε για την περίθλαση ακτίνων – X

Εικόνα 5.12: Η υδραυλική πρέσα της εταιρίας Specac
Εικόνα 5.13: Το όργανο FT-IR 4100 της εταιρείας Jasco
Εικόνα 5.14: Ποροσίμετρο Autosorb iQ Quantachrome
Εικόνα 5.15: Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τη φασματοσκοπία UV – Vis

Εικόνα 6.1: Διαγράμματα XRD για τα υλικά AC και AC-Fe _x O _y καθώς και οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του μαγνητίτη και μαγκεμίτη
Εικόνα 6.2: Διαγράμματα XRD για τα υλικά AC, AC-ZVI 5%, AC-ZVI 10% AC-ZVI 15% και AC-ZVI 20 %.

Εικόνα 6.3: Διάγραμμα XRD για την περίπτωση των ZVI
Εικόνα 6.4: Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των δειγμάτων AC-Fe _x O _y και AC-ZVI με διαφορετικά ποσοστά Fe, καθώς και του καθαρού AC και του Fe ⁰
Εικόνα 6.5: Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (α) και η κατανομή του μεγέθους των πόρων (β) για το δείγμα του ενεργού άνθρακα
Εικόνα 6.6: Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (α) και η κατανομή του μεγέθους των πόρων (β) για το δείγμα του ενεργού άνθρακα AC-ZVI 5%
Εικόνα 6.7: Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (α) και η κατανομή του μεγέθους των πόρων (β) για το δείγμα του ενεργού άνθρακα AC-ZVI 10%
Εικόνα 6.8: Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (α) και η κατανομή του μεγέθους των πόρων (β) για το δείγμα του ενεργού άνθρακα AC -ZVI 20%
Εικόνα 6.9: Εικόνα SEM για το δείγμα AC – ZVI 5% σε μεγέθυνση x 57000
Εικόνα 6.10: Οι εικόνες SEM για τις οποίες πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση σε φωτεινή περιοχή (α) και σε σκοτεινή περιοχή (β)
Εικόνα 6.11: Εικόνες SEM για το δείγμα AC – ZVI 5% σε μεγέθυνση x 6700 (α), σε μεγέθυνση x 9000 (β) και σε μεγέθυνση x1800 (γ)
Εικόνα 6.12: Εικόνες SEM για το δείγμα AC – ZVI 10% σε μεγέθυνση x 5000 (α), σε μεγέθυνση x 17500 (β), σε μεγέθυνση x 26000 (γ) και σε μεγέθυνση x 28000 (δ)
Εικόνα 6.13: Εικόνες SEM για το δείγμα AC – ZVI 20% σε μεγέθυνση x 18000 (α), σε μεγέθυνση x 26000 (β), σε μεγέθυνση x 50000 (γ) και σε μεγέθυνση x 72000 (δ)

Εικόνα 6.13: Η δομή του συμπλόκου που προκύπτει από το Cr^{6+} με τα μόρια της διφαινυλοκαρβαζίδης

Εικόνα 6.14: Τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό για την περίπτωση του ενεργού άνθρακα, στα 6 ppm (α), 12 ppm (β), 24 ppm (γ) και 48 ppm (δ)

Εικόνα 6.15: Το διάγραμμα C_t/C_0 με το χρόνο για τον ενεργό άνθρακα, στις διαφορετικές ποσοστιαίες μονάδες υδατικού διαλύματος Cr(VI)

Εικόνα 6.16: Το διάγραμμα για την ποσότητα Cr(VI) που απομακρύνθηκε από τον ενεργό άνθρακα AC, σε σχέση με την αρχική ποσότητα Cr(VI) που χρησιμοποιήθηκε

Εικόνα 6.17: (α) Τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό για τα διαλύματα Cr^{6+} , σε 0 και 24 h αντίδρασης με τον AC και σε διαφορετικές τιμές pH. Η επίδραση της τιμής του pH στην ποσότητα Cr(VI) mg/g AC που απομακρύνεται/μειώνεται από το διάλυμα (β)

Εικόνα 6.18: (α) Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για την περίπτωση του ενεργού άνθρακα με οξείδια σιδήρου και το διάγραμμα του λόγου των συγκεντρώσεων με το χρόνο για τον AC και τον AC- Fe_xO_y (β)

Εικόνα 6.19: Το διάγραμμα C_t/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο, για τον AC-Fe 15% στις διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος Cr(VI)

Εικόνα 6.20: Το διάγραμμα C_t/C_0 με το χρόνο για τον AC-Fe 15%, τον αρχικό AC και τα νανοσωματίδια ZVI

Εικόνα 6.21: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα 6 ppm, σε pH=3 εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)

Εικόνα 6.22: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα AC-ZVI 15% 6 ppm, σε pH=3 εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)

Εικόνα 6.23: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στα μη υποστηριγμένα νανοσωματίδια n-ZVI 6 ppm, σε pH=3 εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)

Εικόνα 6.24: Το γράφημα με τη μέγιστη ποσότητα Cr^{6+} που απομακρύνθηκε από το διάλυμα, παρουσία των διαφορετικών υβριδικών υλικών AC-ZVI, συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές του αρχικού AC και των μη υποστηριγμένων νανοσωματιδίων ZVI.

Εικόνα 6.25: Η ποσότητα E_{red} για τα δείγματα AC, AC-ZVI 5%, AC-ZVI 10%, AC-ZVI 15% και AC-ZVI 20%

Εικόνα Π1: Η περίθλαση ακτίνων-Χ σε κρυσταλλικά επίπεδα
Εικόνα Π2: Τα είδη των δονήσεων και οι υποπεριπτώσεις τους
Εικόνα Π3: Η διάταξη στο συμβολόμετρο Michelson
Εικόνα Π4: Το όργανο για το SEM και τα μέρη από τα οποία αποτελείται
Εικόνα Π5: Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης
Εικόνα Π6: Η μορφή των πόρων ανάλογα με τη μορφή του βρόχου υστέρησης στην ισόθερμη καμπύλη
Εικόνα Π7: Παράδειγμα της ισόθερμου BET και οι σχέσεις για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας
Εικόνα Π8: Η διάταξη του φασματομέτρου UV – Vis

Εικόνα Φ1: Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για το υλικό με AC – ZVI 15% για τα 6 ppm
Εικόνα Φ2: Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για το υλικό με AC – ZVI 15% για τα 12 ppm
Εικόνα Φ3: Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για το υλικό με AC – ZVI 15% για τα 24 ppm
Εικόνα Φ4: Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για το υλικό με AC – ZVI 15% για τα 48 ppm
Εικόνα Φ5: Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για το υλικό με AC – ZVI 5%,10% και 20%, για τα 12 ppm

Εικόνα Φ6: Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για την περίπτωση των ZVI , στα 6 ppm
--

Εικόνα Ι: Τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό για το σύμπλοκο Cr(VI)-διφαινυλοκαρβαζίδης από υδατικά διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI)

Εικόνα II : Η καμπύλη βαθμονόμησης με την απορρόφηση στον άξονα y και τη συγκέντρωση του Cr(VI) στον άξονα x

Εικόνα III: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα 12 ppm, σε $\text{pH}=3$ εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)

Εικόνα IV: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα 24 ppm, σε $\text{pH}=3$ εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)

Εικόνα V: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα 48 ppm, σε $\text{pH}=3$ εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)

Εικόνα VI: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα AC-ZVI 15% 12 ppm, σε $\text{pH}=3$ εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)

Εικόνα VII: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα AC-ZVI 15% 24 ppm, σε $\text{pH}=3$ εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)

Εικόνα VIII: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα AC-ZVI 15% 48 ppm, σε $\text{pH}=3$ εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 4.1: Η τεχνική πυρόλυσης για κάθε περίπτωση προϊόντος
Πίνακας 5.1: Οι ποσότητες Cr^{6+} και H_2O για κάθε περιεκτικότητα
Πίνακας 5.2: Οι ποσότητες που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις στο φασματομέτρο
Πίνακας 5.3: Τα δείγματα όπου πραγματοποιήθηκε προσθήκη KMnO_4
Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν
Πίνακας 6.2: Στοιχειακή ανάλυση με χρήση EDS για το δείγμα του ενεργού άνθρακα AC-ZVI 5% για τη φωτεινή περιοχή
Πίνακας 6.3: Στοιχειακή ανάλυση με χρήση EDS για το δείγμα του ενεργού άνθρακα AC-ZVI 5% για τη σκοτεινή περιοχή

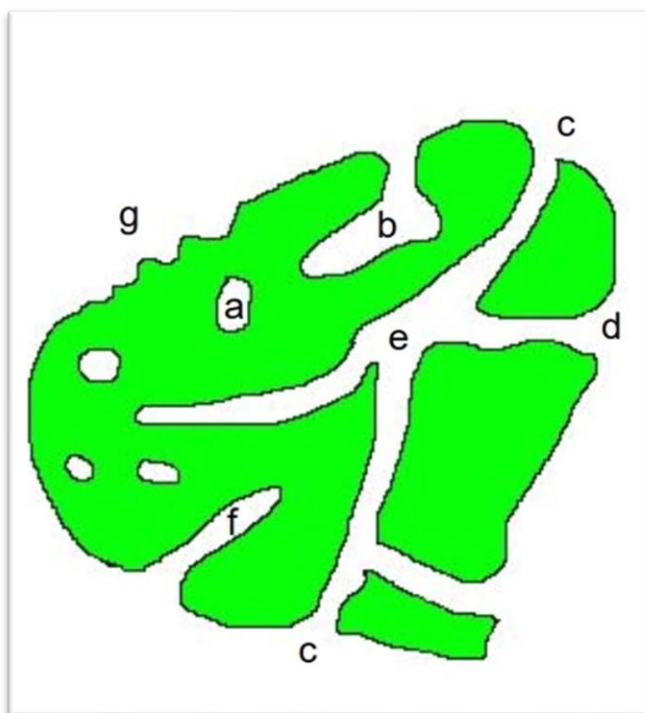
Πίνακας 6.4: Οι τιμές των συγκεντρώσεων του Cr σε κάθε περίπτωση
Πίνακας 6.5: Οι τιμές για τις παραμέτρους k_2 , q_e , r_i και R^2 για κάθε περίπτωση υλικού σύμφωνα με το μοντέλο της ψεύδο 2 ^{ης} τάξης
Πίνακας 6.6: Οι τιμές του maximum capacity σε κάθε περίπτωση
Πίνακας 6.7 : Οι τιμές της συγκέντρωσης του χρωμίου για τις δύο διαφορετικές περιπτώσεις
Πίνακας 6.8: Οι τιμές της ποσότητας του Cr^{3+} καθώς και της ποσότητας q_{total}
Πίνακας 6.9: Οι τιμές για την ποσότητα που έχει αναχθεί E_{red} και για την ποσότητα που έχει προσροφηθεί E_{ads}
Πίνακας Π1: Οι κανόνες επιλογής για τους δείκτες Miller {hkl}

4) ΘΕΩΡΙΑ

4.1) ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

Ένα υλικό ονομάζεται πορώδες όταν διαθέτει πόρους δηλαδή κοιλότητες, κανάλια ή διάκενα που έχουν μεγαλύτερο βάθος (μήκος) από ότι πλάτος ενώ ως πόρος χαρακτηρίζεται ο κενός χώρος που κατανέμεται τυχαία σε ένα στερεό υλικό. Τα περισσότερα υλικά που βρίσκονται στη φύση είναι πορώδη σε κάποιο βαθμό, όπως είναι για παράδειγμα η άμμος στη θάλασσα, ο ασβεστόλιθος, το ψωμί σικάλεως, το ξύλο και ο ανθρώπινος πνεύμονας. Πολλές ιδιότητες αυτών των υλικών όπως η πυκνότητα και η θερμική αγωγιμότητα βασίζονται στο πορώδες τους, ενώ το σημαντικότερο χαρακτηριστικό τους είναι ο υψηλός βαθμός της ειδικής τους επιφάνειας. Τα πορώδη υλικά έχουν πολλές εφαρμογές αφού χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά υλικά στον καθαρισμό υδατικών διαλυμάτων και ως μέσα υποστήριξης στην κατάλυση. Επίσης ο ρόλος τους είναι σημαντικός στη βιομηχανία και συγκεκριμένα στο σχεδιασμό μεμβρανών και κεραμικών υλικών ενώ είναι ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν τη δραστικότητα των στερεών και την αλληλεπίδρασή τους με τα υγρά και τα αέρια. Ακόμη μια χρήση τους είναι ως μήτρες για δημιουργία υλικών όπως είναι τα χαμηλοδιάστατα συστήματα ημιαγωγών αλλά και για την ανάπτυξη μαγνητικών νανοσωματιδίων σιδήρου. Έτσι έχουν ανακαλυφθεί πολλές πειραματικές τεχνικές όπου κύριο ζητούμενο είναι η μελέτη του μεγέθους των πόρων στα υλικά.

Σχετικά με τη ταξινόμησή τους, οι πόροι διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τους κλειστούς και τους ανοιχτούς πόρους, οι οποίοι διακρίνονται στην εικόνα 4.1.



Εικόνα 4.1: Οι κλειστοί και ανοικτοί πόροι σε ένα πορώδες στερεό [1]

Οι κλειστοί ή τελείως απομονωμένοι πόροι (a) σχετίζονται με ιδιότητες όπως είναι η πυκνότητα όγκου, η θερμική αγωγιμότητα και οι μηχανικές ιδιότητες ενώ είναι ανενεργοί σε διεργασίες όπως η ροή ρευστών και η προσρόφηση αερίων. Από την άλλη, οι ανοικτοί ή αλληλοσυνδεόμενοι πόροι (b,c,d,e,f) έχουν ανοικτό δίκτυο επικοινωνίας με την εξωτερική επιφάνεια του στερεού και είναι η κατηγορία πόρων όπου υφίσταται ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της δυνατότητας για ροή και μεταφορά μάζας ρευστών μέσω του υλικού.

Επιπλέον υπάρχουν τρεις κατηγορίες στις οποίες ταξινομούνται τα πορώδη υλικά, ανάλογα με τη διάμετρο (d) των πόρων τους. Συγκεκριμένα:

- i. Μικροπορώδη υλικά, με $d < 2 \text{ nm}$, όπως οι ζεόλιθοι και ο ενεργός άνθρακας
- ii. Μεσοπορώδη υλικά με $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$, όπως υλικά σίλικας (M41S) και αεροζέλ.
- iii. Μακροπορώδη υλικά με $d > 50 \text{ nm}$, όπως οι πορώδεις ύαλοι.

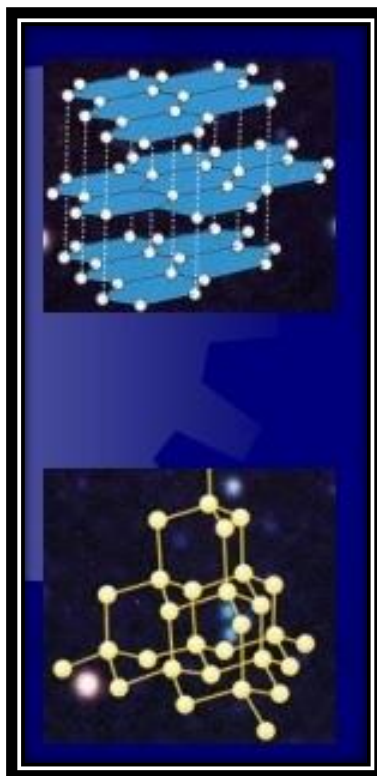
Τα μικροπορώδη υλικά εμφανίζουν υψηλό δυναμικό αλληλεπίδρασης με αποτέλεσμα οι πόροι τους να γεμίζουν γρήγορα σε μικρές πιέσεις. Στα μεσοπορώδη παρατηρείται το φαινόμενο της τριχοειδούς συμπύκνωσης ενώ στα μακροπορώδη για να γίνει η πλήρωσή τους απαιτούνται σχετικές πιέσεις κοντά στη μονάδα.

Επιπλέον τα πορώδη υλικά μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τη διάταξη των πόρων τους σε οργανωμένα ή μη και ανάλογα με την προέλευσή τους σε φυσικά ή συνθετικά. [1], [2]

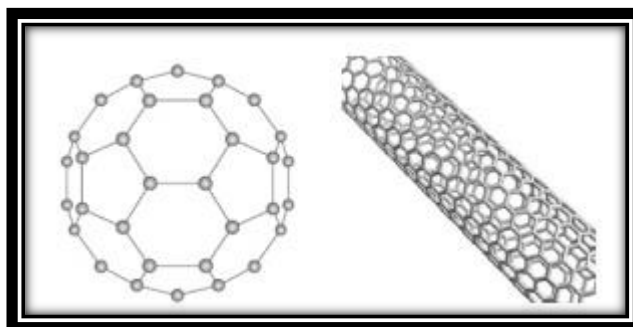
4.2) ΑΝΘΡΑΚΑΣ (C)

Ο άνθρακας με σύμβολο C, είναι ένα χημικό στοιχείο, που είναι αμέταλλο και βρίσκεται στην 14^η ομάδα στον περιοδικό πίνακα. Ο ατομικός του αριθμός είναι $Z=6$ ενώ το ατομικό του βάρος είναι $Ar = 12.01 \text{ g/mol}$. Πρόκειται για τετρασθενές στοιχείο, αφού το άτομό του, διαθέτει 4 ηλεκτρόνια που είναι διαθέσιμα για τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών, σχηματίζει sp^2 και sp^3 υβριδισμό, ενώ αξίζει να σημειωθεί πως είναι ανθεκτικός και καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και της θερμότητας.

Οι πιο συνηθισμένες μορφές όπου συναντάται ο άνθρακας, είναι το διαμάντι και ο γραφίτης ενώ υπάρχουν τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα που απεικονίζονται στις παρακάτω εικόνες.



*Εικόνα 4.2: Το σχήμα του γραφίτη (πάνω)
και του διαμαντιού (κάτω) [3]*



*Εικόνα 4.3: Το φουλερένιο (δεξιά) και οι νανοσωλήνες
άνθρακα (δεξιά) [4]*

Το διαμάντι είναι ένα υλικό με σημαντικές φυσικές ιδιότητες, αφού είναι αδρανές, ανθεκτικό σε διαβρωτικά μέσα και χαρακτηρίζεται από την πολύ υψηλή του σκληρότητα. Συγκεκριμένα πρόκειται για το σκληρότερο υλικό στη φύση χάρη στον υβριδισμό του που είναι sp^3 με αποτέλεσμα να εμφανίζει μια τετραεδρική δομή που σχηματίζεται με τους σ δεσμούς του με τα άλλα τέσσερα άτομα άνθρακα. Επιπλέον χαρακτηριστικά του είναι πως

η θερμική αγωγιμότητά του είναι υψηλή, έχει το χαμηλότερο συντελεστή τριβής από όλα τα στερεά, είναι κακός αγωγός του ηλεκτρισμού ενώ οι θερμοκρασίες τήξης και εξάχνωσης του είναι υψηλές. Ακόμη είναι διαφανές στο ορατό και το υπέρυθρο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και χάρη στην οπτική του λαμπρότητα και στη μεγάλη τιμή του δείκτη διάθλασης, πρόκειται για τον ακριβότερο πολύτιμο λίθο. Τέλος μία σημαντική εφαρμογή του είναι στην κατασκευή κοπτικών και λειαντικών τροχών. [4]

Στον γραφίτη, τα άτομα του άνθρακα είναι διατεταγμένα σε πυκνά επίπεδα και αποτελούν τις κορυφές εξάγωνων. Το σχήμα αυτό προκύπτει λόγω του υβριδισμού sp^2 που εμφανίζει, με αποτέλεσμα τα τροχιακά να σχηματίζουν τρίγωνο και να δημιουργούνται δεσμοί με τα άλλα τρία άτομα άνθρακα ενώ το p τροχιακό που είναι κάθετο προς το επίπεδο να δημιουργεί π δεσμό. Χάρη στη δομή του είναι ένα ισχυρά ανισότροπο υλικό, δηλαδή για τις τιμές των ιδιοτήτων του πρέπει να ληφθεί υπόψη η κρυσταλλογραφική διεύθυνση κατά την οποία μετρούνται. Επίσης χαρακτηριστικά του γραφίτη είναι πως εμφανίζει μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα και θερμική αντίσταση, υψηλή απορροφητικότητα αερίων ενώ είναι χημικά σταθερός σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες και μη οξειδωτικές ατμόσφαιρες. Η χρήση του σε εργαστήριο είναι ως ενισχυτικό σε σύνθετα υλικά όπου χρησιμοποιείται με τη μορφή ινών αλλά έχει και πολλές εφαρμογές όπως σε μολύβια, ηλεκτρόδια μπαταριών και σε αντιτριβικά υλικά όπως είναι τα πέλματα φρένων. [4]

Επίσης υπάρχουν τα φουλερένια (C_{60}), τα οποία είναι μόρια που αποτελούνται από 60 άτομα άνθρακα και ανιχνεύτηκαν από αστρονόμους το 1985. Συγκεκριμένα τα άτομα του άνθρακα σχηματίζουν 20 εξάγωνα και 12 πεντάγωνα έτσι ώστε το σχήμα του μορίου να είναι σφαιρικό. Τα φουλερένια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας, σε διάφορα βιοφάρμακα, σε καταλύτες και σε μπαταρίες μακράς διάρκειας. Μία ακόμη μορφή του άνθρακα είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα, που ανακαλύφθηκαν λίγα χρόνια αργότερα και είναι κυλινδρικά μακρομόρια από εξάγωνα άνθρακα που σχηματίζονται αναδιπλώνοντας ένα γραφιτικό φύλλο. Παρουσιάζουν σημαντικές ιδιότητες αφού είναι ισχυροί, άκαμπτοι και σχετικά όλκιμοι. Εμφανίζουν αγωγή ή ημιαγωγή συμπεριφορά, μηχανική αντοχή, δυσκαμψία και ελαστικότητα, ενώ έχουν χαμηλή πυκνότητα, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και είναι χημικά αδρανής. Η κύρια

εφαρμογή των νανοσωλήνων άνθρακα είναι σε ανθρακικά υλικά κυρίου όγκου αλλά χρησιμοποιούνται και σε ηλιακές κυψέλες, ως πυκνωτές για την αντικατάσταση μπαταριών, σε θεραπείες κατά του καρκίνου και σε εγκαταστάσεις καθαρισμού αστικών υδάτων. [4]

Ακόμη υπάρχουν και τεχνητές μορφές άνθρακα, όπως είναι ο ξυλάνθρακας, ο οπτάνθρακας κοκ και ο ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

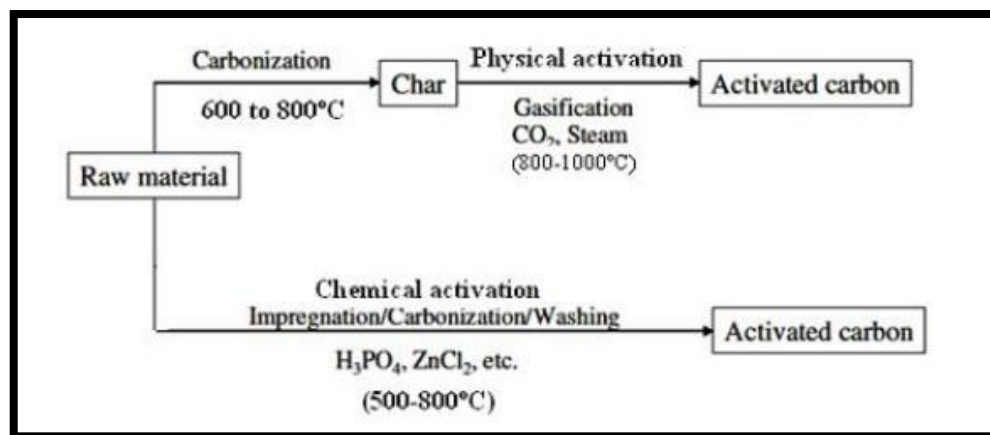
Σχετικά με την προέλευση του άνθρακα, αναφέρεται ότι η πιο εκτεταμένη δημιουργία ανθρακοφόρων κοιτασμάτων προέκυψε κατά την εποχή του Κατώτερου και του Ανώτερου Λιθρακοφόρου, δηλαδή πριν από περίπου 250 εκατομμύρια χρόνια. Ακόμη πρόκειται για ένα στοιχείο που είναι μέρος της ζωής των ανθρώπων αφού εμφανίζεται στις πρωτεΐνες, στους υδατάνθρακες και στο DNA ενώ συναντάται και στον κύκλο του άνθρακα κατά τον οποίο, τα άτομα του άνθρακα που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή του διοξειδίου (CO_2), φθάνουν στη Γη και προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς. [5]

4.3) ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ (AC)

Ο ενεργός άνθρακας (activated carbon) βρίσκεται συνήθως σε μορφή σκόνης και είναι μαύρου χρώματος ενώ διακρίνεται για την μικρο-πορώδη επιφάνειά του που χρησιμεύει στην προσρόφηση και για την υψηλή ειδική του επιφάνεια ($S_g = 500-1500 \text{ m}^2/\text{g}$) που προσδίδει δραστικότητα. Το μέγεθος των σωματιδίων του είναι μικρότερο από 40 μm ενώ χαρακτηρίζεται από μια μη-ομαλά διατεταγμένη δομή. Συγκεκριμένα περιέχει ατέλειες, δηλαδή ενεργές περιοχές, όπου μπορούν να προσδεθούν χημικά ετεροάτομα (O,H,N,S) με αποτέλεσμα το σχηματισμό πιο σταθερών επιφανειακών συστημάτων. Έτσι προκύπτουν οι λειτουργικές ομάδες οξυγόνου (functional groups) που έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες όποτε εμφανίζονται, σε διάφορες ενώσεις. Ακόμη προκύπτουν οι όξινες ομάδες (COOH , OH) που αυξάνουν τον υδρόφιλο χαρακτήρα της επιφάνειας του άνθρακα και αναμορφώνονται με οξειδωτικά μέσα σε υψηλές θερμοκρασίες. Μερικά ακόμη σημαντικά χαρακτηριστικά του ενεργού άνθρακα είναι η μηχανική του αντοχή, πως είναι χημικά αδρανής σε όξινα και βασικά μέσα, ότι διαθέτει ποικίλες μακροσκοπικές δομές και πως είναι εύκολη η ανάκτηση του μεταλλικού του κέντρου. [6]

Σχετικά με την παραγωγή του ενεργού άνθρακα, είναι σημαντικό ότι γίνεται εκμετάλλευση των αποβλήτων, όπως είναι για παράδειγμα τα φύλλα φυτών όπως η αλόη, ο φλοιός του ρυζιού, τα στάχυα καλαμποκιού και το κέλυφος της καρύδας, με αποτέλεσμα το κόστος παραγωγής του να είναι ιδιαίτερα χαμηλό. Για την παραγωγή του απαιτούνται δύο διαδικασίες: η απανθράκωση (carbonization) και η ενεργοποίηση (activation) ενώ υπάρχουν δύο διαφορετικές μέθοδοι, η φυσική και η χημική ενεργοποίηση. Η απανθράκωση είναι μια αδρανής θερμική διεργασία κατά την οποία πραγματοποιείται μετατροπή του ανθρακούχου προδρόμου σε στερεό απανθρακωμένο σώμα, ενώ ως υποπροϊόντα μένουν άλλα υγρά και αέρια. Κατά την ενεργοποίηση, ενισχύεται το πορώδες, γίνεται καθαρισμός των πόρων από την πίσσα και ως αποτέλεσμα προκύπτει η αύξηση της συνολικής επιφάνειας στον ενεργό άνθρακα. Η χημική ενεργοποίηση πλεονεκτεί της φυσικής ενεργοποίησης, διότι η απανθράκωση και η ενεργοποίηση πραγματοποιούνται ταυτόχρονα καθώς το ακατέργαστο υλικό εμποτίζεται σε αδρανή

ατμόσφαιρα, με ορισμένες χημικές ενώσεις, όπως είναι για παράδειγμα το φωσφορικό και το θειικό οξύ ενώ η θέρμανση του εμποτισμένου προϊόντος πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 500-800°C κάτω από μια ροή ατμού. [7]



Εικόνα 4.4: Η διαδικασία παραγωγής ενεργού άνθρακα [7]

Ο ενεργός άνθρακας έχει πολλές εφαρμογές στην καθημερινότητα, με την πιο διαδεδομένη να είναι στα φίλτρα νερού όπου χρησιμοποιείται για το φιλτράρισμα των ρύπων. Επιπλέον χρησιμοποιείται:

- Στο περιβάλλον όπου η προσρόφηση άνθρακα μπορεί να συμβάλλει στην απομάκρυνση ρύπων από τον αέρα ή το νερό σε περιπτώσεις όπως είναι η αποκατάσταση των υπόγειων υδάτων, η διήθηση του πόσιμου νερού και ο καθαρισμός της διαρροής.
- Στην γεωργία, όπου χρησιμοποιείται ως φυτοφάρμακο, ως πρόσθετο ζωοτροφών αλλά και ως απολυμαντικό. Στην κτηνοτροφική παραγωγή ως παράγοντας επεξεργασίας για την προσρόφηση καφέ χρωστικών από συμπυκνώματα λευκού σταφυλιού κατά τη βιολογική οиноποίηση.
- Στην ιατρική όπου κάψουλες ενεργού άνθρακα μέσω στοματικής κατάποσης, μπορούν, υπό προϋποθέσεις, να θεραπεύσουν φαινόμενα όπως η δηλητηρίαση, η διάρροια και η δυσπεψία. [8]

- Στα τρόφιμα, όπως το παγωτό, τα κουλούρια και τα hot dog όπου ως πρόσθετο μπορεί να δώσει μια καπνιστή γεύση και σκούρο χρώμα. [9]
- Στα καύσιμα, όπου ερευνάται η ικανότητα του ενεργού άνθρακα χάρη στο πορώδες υλικό του, να δράσει ως μέρος αποθήκευσης καυσίμου όπως είναι το φυσικό αέριο και το αέριο υδρογόνο.
- Τέλος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως υλικό υποστήριξης στην κατάλυση.

4.4) ΑΛΟΗ

Η αλόη είναι το φυτό που χρησιμοποιείται ως βάση για την παραγωγή του ενεργού άνθρακα στην παρούσα εργασία, οπότε σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει μια αναφορά στα χαρακτηριστικά της. Υπάρχουν περισσότερα από 250 είδη αλόης, με το πιο χρήσιμο να είναι η «αλόη η γνήσια» (Aloe Vera), που είναι ένα φυτό με θεραπευτικές ιδιότητες. Πρόκειται για φυτό που έχει παχιά φύλλα, είναι χυμώδες και μπορεί να συγκρατεί μεγάλες ποσότητες νερού στα φύλλα της αλλά και στο κοτσάνι, με αποτέλεσμα να μπορεί να διατηρείται σε αντίξοες καιρικές συνθήκες, χωρίς νερό όπως για παράδειγμα στην έρημο. Όπως μπορούμε να διακρίνουμε και στην εικόνα, τα λουλούδια του φυτού έχουν κόκκινο χρώμα και βγαίνουν στο κέντρο ενώ τα σαρκώδη φύλλα του συνήθως είναι πράσινου χρώματος.



Εικόνα 4.5: Το φυτό αλόη [10]

Σχετικά με την καλλιέργεια της αλόης, αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε στο χώμα είτε σε γλάστρες αλλά σε περιοχές όπου δεν υπάρχουν παγωνιές και χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό απαιτείται επειδή το φυτό αποτελείται κατά 95% από νερό και η παγωνιά το καταστρέφει, ενώ είναι απαραίτητη η επαφή της με το ηλιακό φως συνεχώς ή πολλές ώρες μέσα στην ημέρα. Επίσης αναπτύσσεται αποτελεσματικά σε εδάφη που είναι

φτωχά σε θρεπτικά συστατικά ενώ η μέγιστη τιμή pH όπου μπορεί να αναπτυχθεί είναι pH=8.5.

Τα συστατικά που έχουν ανιχνευτεί στην αλόη βέρα είναι τα εξής:

- Βιταμίνες όπως A, B, C και E
- Μέταλλα όπως Ca, K, Mg, Na, Cu, Fe, Zn, Mn
- Αμινοξέα όπως Λυσίνη, Θρεονίνη, Βαλίνη
- Ένζυμα όπως Οξειδάση, Καταλάση, Αμυλάση
- Μονοσακχαρίτες και Πολυσακχαρίτες όπως Αραβινόζη, Γαλακτόζη, Γλυκόζη
- Στερόλες όπως Καμπεστερόλη
- Αμινοσάκχαρα όπως Γλυκοζαμίνη, Γαλακτοζαμίνη
- Λιπαρά οξέα όπως Χοληστερόλη, Καμπεστερόλη
- Ιχνοστοιχεία όπως Al, Cl, Na, Cr, S, P

Ενώ οι πιο σημαντικές ποικιλίες της αλόης είναι: Aloe Barbadensis Miller (Aloe Vera), Aloe Saponaria, Aloe Chine sis, Aloe Variegata, Aloe Forex, Aloe Lalifolia, Curacao Aloe. [10]

Όπως αναφέρθηκε ήδη η αλόη είναι ένα φυτό με πολλά θεραπευτικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα το εσωτερικό της που μοιάζει με ζελέ (gel) έχει πολλές φαρμακευτικές ιδιότητες και χρησιμοποιείται για την υγεία και την ομορφιά εδώ και πολλούς αιώνες. Για αυτό παρουσιάζουμε τα οφέλη της για τον ανθρώπινο οργανισμό:

- Έχει αντιοξειδωτική και αντιβακτηριακή δράση
- Ενισχύει το ανοσοποιητικό σύστημα
- Βοηθάει στην επούλωση πληγών διότι μειώνει αισθητά το χρόνο επούλωσης
- Βοηθάει στην απώλεια βάρους
- Ενυδατώνει το δέρμα αφού δεν αφήνει λιπαρά χαρακτηριστικά στο δέρμα και ανοίγει τους πόρους του
- Έχει αντιρυτιδική δράση αφού περιέχει βιταμίνη C,E και β-καροτένιο
- Ενυδατώνει τα μαλλιά
- Αντιμετωπίζει γαστρεντερικά θέματα

- Μειώνει την οδοντική πλάκα
- Προστατεύει το δέρμα από την ακτινοβολία γιατί έχει δροσιστικές ιδιότητες και είναι αντιφλεγμονώδες

Τέλος η αλόη βέρα υπάρχει σε διάφορες μορφές με τη κάθε μία να χρησιμοποιείται ανάλογα τη θεραπεία που θέλουμε να επιτύχουμε. Διατίθεται σε μορφή ροφήματος ως πόσιμη αλόη, σε μορφή ζελέ, σε μορφή ορού προσώπου, σε μάσκα μαλλιών ενώ περιέχεται και σε συμπληρώματα διατροφής. [11]

4.5) BIOMAZA

Ως βιομάζα, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή οδηγία 28/2009, αναφέρεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων βιολογικής προέλευσης. Τα απόβλητα αυτά μπορεί να προέρχονται από τη γεωργία, την κτηνοτροφία, τη δασοκομία, την αλιεία ή ακόμη από βιομηχανίες και τα οικιακά απορρίμματα. Οπότε η βιομάζα είναι η οργανική ύλη που προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από το φυτικό κόσμο. Χρησιμοποιείται ευρέως ως πηγή ενέργειας και ανήκει στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας αφού προέρχεται από τα φυτά, που μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης αποθηκεύουν το ηλιακό φως με τη μορφή χημικής ενέργειας. Ο όρος βιομάζα περιλαμβάνει όλα τα προϊόντα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας. Σε αυτά ανήκουν:

- Γεωργικά και δασικά υπολείμματα, όπως είναι το ξύλο, τα άχυρα και τα πριονίδια.
- Ζωικά απόβλητα και υπολείμματα, όπως είναι η κοπριά και τα άχρηστα αλιεύματα.
- Ενεργειακά φυτά.
- Αστικά υγρά απόβλητα και στερεά υπολείμματα.
- Υπολείμματα από βιομηχανία τροφίμων και αγροτική βιομηχανία.

Τα βασικά στοιχεία από τα οποία αποτελείται η βιομάζα είναι, ο άνθρακας (C) , το υδρογόνο (H) και το οξυγόνο (O). Οι ενώσεις αυτές παράγονται από διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και νερό (H₂O) μέσω της ηλιακής ενέργειας που απορροφούν, η οποία έτσι μετατρέπεται σε χημική ενέργεια. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας δεν επιβαρύνει το περιβάλλον με επιπλέον CO₂, που συντελεί στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς το CO₂ ανακυκλώνεται. Έτσι η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας σε περιπτώσεις όπως:

- Θέρμανση θερμοκηπίων
- Θέρμανση κτηρίων με καύση της βιομάζας σε λέβητες
- Παραγωγή ενέργειας σε γεωργικές βιομηχανίες, σε βιομηχανίες ξύλου και σε μονάδες βιολογικού καθαρισμού
- Παραγωγή βιοκαυσίμων
- Κάλυψη ενεργειακών αναγκών σε βιομηχανίες [12]

Σχετικά με τα συστατικά από τα οποία αποτελείται η βιομάζα, διακρίνονται δύο κατηγορίες της ανάλογα τα στοιχεία που περιέχει κάθε περίπτωση. Έτσι προκύπτει η κυτταρινική βιομάζα που αποτελείται κατά βάση από ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη και συναντάται κυρίως σε γεωργικές καλλιέργειες και σε δάση. Ακόμη υπάρχει η μη λιγνοκυτταρινική βιομάζα που αποτελείται κυρίως από λιπώδη οξέα και πρωτεΐνες ενώ περιέχει και ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη αλλά σε μικρές ποσότητες. Αυτό το είδος βιομάζας προέρχεται από τα απόβλητα των ζώων και από απόβλητα που βρίσκονται σε σφαγεία. [13]

4.5.1) Πυρόλυση βιομάζας

Γενικά ως πυρόλυση στερεών ορίζεται η διεργασία θερμοχημικής διάσπασης στερεών οργανικών ενώσεων όπως είναι το κάρβουνο, η βιομάζα και η κυτταρίνη, απουσία οξυγόνου ή αέρα, με σκοπό την παραγωγή στερέου υπολείμματος (εξανθράκωμα), ρευστών (πίσσα, λάδι) ή αερίων καυσίμων (H_2 , CH_4). Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή $200^{\circ}C$ - $1000^{\circ}C$, σε πίεση 1-5 bar ενώ απαιτείται η ξήρανση του υλικού πριν την έναρξη της διαδικασίας.

Η πυρόλυση βιομάζας είναι η θερμική διάσπαση, απουσία οξυγόνου, της κυτταρίνης (σε θερμοκρασίες $240^{\circ}C$ - $350^{\circ}C$), της ημικυτταρίνης ($200^{\circ}C$ - $260^{\circ}C$) και της λιγνίνης ($280^{\circ}C$ - $500^{\circ}C$) που περιέχονται στο στερεό. Η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη διασπώνται προς πτητικά ενώ η λιγνίνη προς το εξανθράκωμα (char). Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κατανομή και τη σύσταση του προϊόντος είναι ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας κατά τη θέρμανση και η πίεση που εφαρμόζεται κατά τη διαδικασία. Οπότε ανάλογα το προϊόν που πρόκειται να παραχθεί, ακολουθείται και η αντίστοιχη διαδικασία. [14]

Πίνακας 4.1: Η τεχνική πυρόλυσης για κάθε περίπτωση προϊόντος

	Ρυθμός Θέρμανσης	Χρόνος παραμονής αερίου
Μεγιστοποίηση στερεού υπολείμματος (char)	Χαμηλός έως $400^{\circ}C$	μεγάλος
Μεγιστοποίηση υγρού υπολείμματος (βιοελαίου)	Υψηλός έως $500^{\circ}C$	μικρός
Μεγιστοποίηση αερίου προϊόντος	Υψηλός έως $700^{\circ}C$	μικρός
Ισόποσα υγρά, στερεά και αέρια προϊόντα	Μέτριος έως $500^{\circ}C$	μέτριος

4.6) ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Το φαινόμενο της προσκόλλησης αέριων συστατικών από το περιβάλλον σε μία στερεή επιφάνεια ονομάζεται προσρόφηση (adsorption) ενώ τα μόρια του αερίου που απομακρύνονται ονομάζονται προσροφούμενα συστατικά. Το στερεό που πραγματοποιεί την προσρόφηση λέγεται προσροφητικό υλικό, είναι εξαιρετικά πορώδες και το φαινόμενο της προσρόφησης πραγματοποιείται κυρίως στην εσωτερική του επιφάνεια. Κατά τη διαδικασία αυτή αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις ανάμεσα στα άτομα της προσροφούμενης ένωσης και της στερεής επιφάνειας λόγω των κοινών χημικών χαρακτηριστικών τους. Η μέθοδος της προσρόφησης αερίων σε στερεά χρησιμοποιείται ευρέως στον τομέα της βιομηχανίας αλλά και στην προστασία του περιβάλλοντος μέσω της απομάκρυνσης των ρύπων, ενώ έχει εφαρμογές και στον αποχρωματισμό των αποβλήτων και στην ετερογενή κατάλυση.

Οι τρόποι προσρόφησης είναι δύο και συγκεκριμένα υπάρχει η φυσική και η χημική προσρόφηση. Η φυσική προσρόφηση ή φυσιορόφηση χαρακτηρίζεται από ασθενείς δυνάμεις μεταξύ στερεού και αερίου, όπως είναι οι δυνάμεις Van der Waals. Παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι αντιστρεπτή ενώ η ενέργεια προσρόφησης στις περισσότερες περιπτώσεις φτάνει μέχρι την τιμή των 80 kJ/mole. Αντίθετα η χημική προσρόφηση ή χημιορόφηση χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη ισχυρών δυνάμεων μεταξύ στερεού και αερίου, όπως είναι οι δυνάμεις των χημικών δεσμών. Για να συμβεί απαιτούνται επιφάνειες που δεν είναι ηλεκτρονικά ακόρεστες, εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από υψηλές ενέργειες ως 400 kJ/mole, ενώ πρόκειται για μια μη αντιστρεπτή διαδικασία. [2]

4.7) ΧΡΩΜΙΟ (Cr)

Το χρώμιο είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο Cr που είναι μέταλλο και βρίσκεται στην 6^η ομάδα στον περιοδικό πίνακα. Ο ατομικός του αριθμός είναι $Z=24$ ενώ το ατομικό του βάρος είναι $A_r = 51.99 \text{ g/mol}$.

Ανακαλύφθηκε το 1798 από τον Γάλλο Χημικό Νικολά Λουί Βοκλέν, ο οποίος μελέτησε στο εργαστήριό του ένα δείγμα με λαμπερό κόκκινο χρώμα που βρέθηκε σε χρυσωρυχείο της Σιβηρίας το 1766. Μετά από ανάλυση, διαπίστωσε ότι πρόκειται για χρωμικό μόλυβδο και αφού απομάκρυνε τον μόλυβδο, κατέληξε στο άγνωστο τότε χρώμιο, που πήρε το όνομά του από την ελληνική λέξη χρώμα εξαιτίας των έντονων έγχρωμων ενώσεών του. Επιπλέον, πρόκειται για ένα στοιχείο που είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό, σε μικρές ποσότητες, δηλαδή από 0.02 έως 0.1 χιλιοστό του γραμμαρίου. Είναι χρήσιμο για την ρύθμιση των ποσοστών σακχάρου μέσω της ινσουλίνης, υπάρχει στο RNA ενώ συναντάται και σε τροφές όπως το ψωμί ολικής αλέσεως, το σπανάκι και τα μήλα.

Εμφανίζεται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις, το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο. Το τρισθενές Cr^{3+} είναι αβλαβές και συναντάται στη φύση ως ορυκτό ενώ το εξασθενές Cr^{6+} είναι τοξικό και παράγεται από βιομηχανικές διεργασίες. [5]

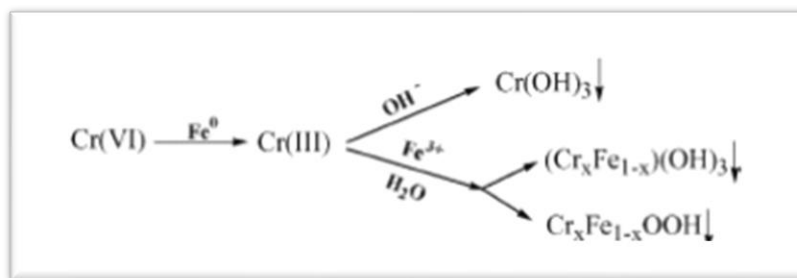
4.7.1) Εξασθενές χρώμιο (Cr^{6+})

Όπως αναφέρθηκε, το εξασθενές χρώμιο είναι επικίνδυνο διότι αποτελεί καρκινογόνο στοιχείο και για αυτό το λόγο απαιτείται χρήση ειδικού εξοπλισμού, δηλαδή εργαστηριακή ποδιά και γάντια μιας χρήσης, όταν χρησιμοποιείται σε εργαστήριο ώστε να μην έρθει σε επαφή με το σώμα μας.

Το εξασθενές χρώμιο κατηγοριοποιείται μέσα στους 16 πιο τοξικούς ρύπους λόγω των καρκινογόνων χαρακτηριστικών του. Είναι ένας παράγοντας που συμβάλλει στην ρύπανση του περιβάλλοντος, εξαιτίας των τοξικών αποβλήτων του, που πολλές

επιχειρήσεις αδειάζουν σε ποτάμια και ρέματα. Έτσι σε υπόγεια και επιφανειακά νερά παρατηρούνται υψηλές τιμές σε χρώμιο που μπορεί να δημιουργήσουν σοβαρά θέματα στον άνθρωπο, αν το εξασθενές χρώμιο εισχωρήσει στον οργανισμό. Αυτό μπορεί να συμβεί είτε μέσω της κατανάλωσης μολυσμένων τροφών ή μέσω της κατάποσης νερού και να οδηγήσει σε στομαχικές διαταραχές αλλά και βλάβες στο συκώτι και τα νεφρά. Το ενθαρρυντικό σε αυτή την περίπτωση είναι ότι μέρος του εξασθενούς χρωμίου, μετατρέπεται σε τρισθενές λόγω των όξινων γαστρικών υγρών και περιορίζει σε κάποιο βαθμό τη ζημιά. Ακόμη πιο επικίνδυνη είναι η εισπνοή εξασθενούς χρωμίου, διότι μέσω των αιρούμενων μικροσωματιδίων η καρκινογόνος ουσία εισέρχεται αρχικά στη ρινική κοιλότητα και έπειτα καταλήγει κατευθείαν στους πνεύμονες δίχως να περάσει από κάποιο φίλτρο προστασίας όπως γίνεται κατά την κατάποση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργηθούν σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα όπως είναι ο βήχας και η δύσπνοια ενώ η διαρκής έκθεση μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρότερα θέματα όπως πνευμονία μέχρι και καρκίνο του πνεύμονα. Τέλος, σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας, ως ανώτατο όριο συγκέντρωσης ολικού χρωμίου, δηλαδή τρισθενές και εξασθενές, στο πόσιμο νερό αναφέρονται τα 50 $\mu\text{g/L}$. Όμως υπάρχουν και διαφωνίες, διότι είναι πολλοί αυτοί που τονίζουν ότι το εξασθενές χρώμιο στο πόσιμο νερό πρέπει να είναι μηδενικό. [15]

Επειδή το Cr^{6+} είναι τοξικό και επικίνδυνο, επιζητούνται αναγωγικά μέσα ώστε να το μετατρέψουν σε Cr^{3+} το οποίο είναι αβλαβές. Ένα αποτελεσματικό αναγωγικό μέσο είναι ο μεταλλικός σίδηρος Fe που δρα γρήγορα και αποτελεσματικά έτσι ώστε να απομακρυνθεί το εξασθενές χρώμιο από υδατικά διαλύματα. Επίσης εκτός από την αναγωγή του Cr^{6+} σε Cr^{3+} παρατηρείται και οξείδωση του σιδήρου από Fe^{2+} σε Fe^{3+} με αποτέλεσμα την καταβύθιση ελαφρώς διαλυτών ενώσεων $\text{Fe}^{3+} - \text{Cr}^{3+}$. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την παρουσία μεταλλικού σιδήρου σε εξασθενές χρώμιο δίνονται στην εικόνα. [16]



Εικόνα 4.6: Η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) καθώς και τα προϊόντα που καταβυθίζονται [16]

4.8) ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe)

Ο σίδηρος είναι ένα χημικό στοιχείο με σύμβολο Fe που είναι μέταλλο και βρίσκεται στην 8^η ομάδα στον περιοδικό πίνακα. Ο ατομικός του αριθμός είναι $Z=26$ ενώ το ατομικό του βάρος είναι $A_r = 55.84 \text{ g/mol}$. Μια σημαντική ιδιότητα του σιδήρου είναι πως πρόκειται για καλό μαγνήτη μιας και ανήκει στα σιδηρομαγνητικά υλικά.

Ο σιδηρομαγνητισμός είναι το φαινόμενο όπου μεταλλικά υλικά παρουσιάζουν πολύ μεγάλες και μόνιμες μαγνητίσεις διότι έχουν μόνιμη μαγνητική ροπή απουσία ενός εξωτερικού πεδίου. Σε αυτή την περίπτωση η μαγνητική επιδεκτικότητα έχει υψηλή τιμή της τάξεως των $\chi \approx 10^6$ και προκύπτει ότι η ένταση του μαγνητικού πεδίου (H) θα είναι πολύ μικρότερη από τη μαγνήτισή του (M), δηλαδή $H \ll M$. Οπότε χρησιμοποιώντας τη σχέση που δίνει την πυκνότητα της μαγνητικής ροής ως συνάρτηση της έντασης του μαγνητικού πεδίου (B) και της μαγνήτισης του υλικού:

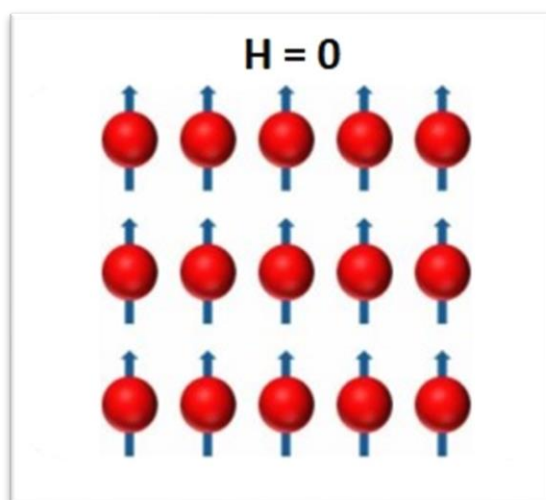
$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (4.1)$$

προκύπτει ότι η σχέση που συνδέει την πυκνότητα της μαγνητικής ροής με τη μαγνήτιση, για ένα σιδηρομαγνητικό υλικό είναι:

$$B \approx \mu_0 M \quad (4.2)$$

Επίσης στα σιδηρομαγνητικά υλικά, οι μόνιμες μαγνητικές ροπές είναι αποτέλεσμα των ατομικών μαγνητικών ροπών που εμφανίζονται λόγω της ροπής που προέρχεται από το σπιν του ηλεκτρονίου, ενώ οι αλληλεπιδράσεις σύζευξης προκαλούν τις μαγνητικές

ροπές των γειτονικών ατόμων να προσανατολίζονται η μία με την άλλη, ακόμα και απουσία εξωτερικού πεδίου. [4]



Εικόνα 4.7: Ο προσανατολισμός των μαγνητικών ροπών σε σιδηρομαγνητικό υλικό [17]

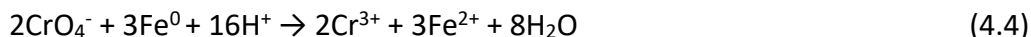
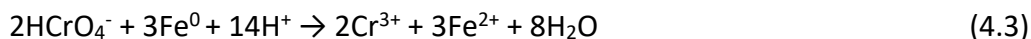
Ο Fe είναι ένα χημικό στοιχείο που βρίσκεται στον ανθρώπινο οργανισμό, με το 70% του Fe να συναντάται στην αιμοσφαιρίνη και το 30% να περιέχεται στη μυοσφαιρίνη. Επίσης είναι σημαντικό ότι ο σίδηρος προσκολλάται σε μόρια όπως είναι η πρωτεΐνη τρανσφερίνη που βοηθάει στην θωράκιση του οργανισμού όταν προσβληθεί από βακτήρια. Μέσω της τροφής λαμβάνουμε περίπου το $\frac{1}{4}$ από τον σίδηρο που περιέχει ενώ η αφομοιώσιμη μορφή του είναι αυτή του δισθενούς σιδήρου και για την μετατροπή από τον μη αφομοιώσιμο Fe^{3+} στον Fe^{2+} είναι χρήσιμη η παρουσία βιταμίνης C. Τέλος οι ποσότητες Fe που χρειαζόμαστε, είναι περίπου 7 gr για τους άνδρες και 11 gr για τις γυναίκες. [5]

4.9) ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

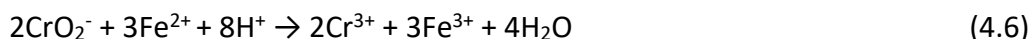
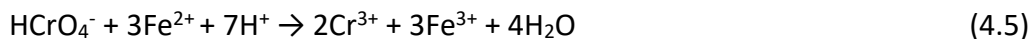
Η ανάπτυξη μαγνητικών νανοσωματιδίων (2-20 nm) σε πορώδη υλικά, έχει εξελιχθεί ιδιαίτερα τα τελευταία 20 χρόνια λόγω της μεγάλης τεχνολογικής και επιστημονικής τους σημασίας. Τα νανοσωματίδια αυτά παρουσιάζουν σημαντικές ηλεκτρικές, οπτικές, μαγνητικές και χημικές ιδιότητες ενώ έχουν και αρκετές εφαρμογές. Συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται ως μέσα μαγνητικής αποθήκευσης, σε μαγνητικά συστήματα ψύξης, στη μαγνητική τομογραφία αλλά και ως φορείς για την κατευθυνόμενη μεταφορά φαρμάκων. Ακόμη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενός σιδηρορευστού (ferrofluid), δηλαδή ενός υλικού που γίνεται ισχυρά μαγνητισμένο υπό την παρουσία μαγνητικού πεδίου. [18]

4.9.1) Μαγνητικά νανοσωματίδια Fe μηδενικού σθένους (n-ZVI)

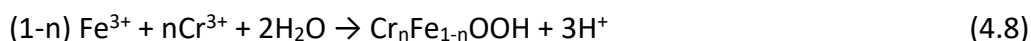
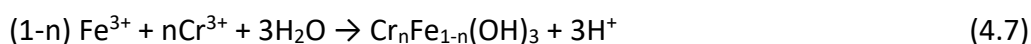
Τα μαγνητικά νανοσωματίδια Fe μηδενικού σθένους (zero valent iron nanoparticles) χρησιμοποιούνται ευρέως για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων όπως Cr, Pb, Ni, Zn, Hg και As από υπόγεια ύδατα και λύματα. Ακόμη συναντούμε και νανοδιμεταλλικά τους συστήματα, όπως Fe/Pd, Fe/Ni και Fe/Ag που είναι χρήσιμα σε περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως η αποχλωρίωση χλωριωμένων οργανικών μολυσματικών υλικών. Ο λόγος που επιλέγεται ο σίδηρος, είναι εξαιτίας της εξαιρετικής του προσρόφησης, της αναγωγής που πραγματοποιείται στον αριθμό οξείδωσης με σκοπό να μετατρέπεται σε λιγότερο αβλαβή μορφή και για τη μαγνητική του συμπεριφορά. Ο Mortazavian [19] με την ερευνητική του ομάδα, μέσω πειραμάτων παρατήρησαν ότι η ικανότητα προσρόφησης του Cr(VI) σε AC – nZVI είναι 33 φορές μεγαλύτερη από ότι στον καθαρό AC. Ο λόγος που τα μαγνητικά νανοσωματίδια Fe μηδενικού σθένους εμφανίζουν αυτή τη συμπεριφορά έχει να κάνει με την αρνητική τιμή του πρότυπου δυναμικού ($E^0 = -0.44 \text{ V}$) για το ζεύγος $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$. Η αναγωγή του Cr^{6+} από τα nZVI συμβαίνει λόγω της απευθείας μεταφοράς ηλεκτρονίου από το Fe^0 στο Cr(VI) που οδηγεί σε Fe^{2+} και Cr(III) σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III) μέσω του Fe^{2+} περιγράφεται από:

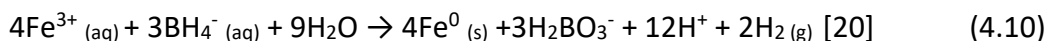
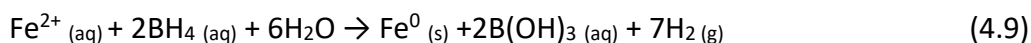


Ενώ η κοινή καταβύθιση Fe(III)/Cr(III) ως εξής:



Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγεται η μείωση της δραστηριότητάς του και της επιφάνειάς τους, λόγω της τάσης τους για σχηματισμό συσσωματωμάτων. Ακόμη μειώνεται ο διαθέσιμος Fe^0 επειδή σχηματίζονται ιζήματα λόγω της υψηλής οξειδωτικής ιδιότητας των nZVI που μπορεί να οδηγήσει σε επικίνδυνες αντιδράσεις. Ένα ακόμη αρνητικό είναι η αλληλεπίδρασή τους με άλλα μέταλλα που βρίσκονται στο περιβάλλον. Όμως τα παραπάνω μπορούν να αντιμετωπιστούν με την ενσωμάτωση των nZVI σε πορώδη υλικά όπως στον ενεργό άνθρακα, που διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια και πορώδη δομή.

Για τη σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων μεταλλικού σιδήρου και την αναγωγή των ιόντων Fe^{2+} , Fe^{3+} , συνήθως πραγματοποιείται η αντίδρασή τους με το βοροϊδρίδιο του νατρίου (NaBH_4).



Το βοροϊδρίδιο του νατρίου (NaBH_4) είναι ένα τοξικό στερεό οπότε η παραπάνω αντίδραση πρέπει να πραγματοποιείται με χρήση απαγωγού ώστε να μην το εισπνεύσει ο πειραματιστής. [21], [22]

5) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1) ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω συσκευές:

- i. Φούρνος μικροκυμάτων (microwave) για την σύνθεση του AC και την προσθήκη Fe_xO_y στον AC.



Εικόνα 5.1: Ο φούρνος μικροκυμάτων της εταιρίας Pyro

- ii. Πυριαντήριο για ξήρανση των δειγμάτων



Εικόνα 5.2: Πυριαντήριο της εταιρίας Venticell

iii. Ηλεκτρονική συσκευή για τη μέτρηση του pH



Εικόνα 5.3: Πεχάμετρο της εταιρίας Crison

- iv. Μαγνητικός αναδευτήρας για ανάδευση των δειγμάτων



Εικόνα 5.4: Μαγνητικός αναδευτήρας της εταιρίας Are

- v. Γυάλα με αντλία κενού όπου χρησιμοποιήθηκε για τη ξήρανση των δειγμάτων



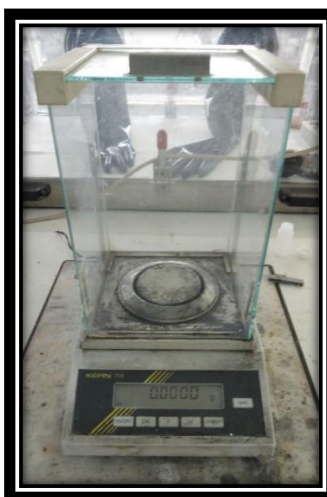
Εικόνα 5.5: Η γυάλα κενού

- vi. Κωνική φιάλη συνδεδεμένη με τη βρύση, που χρησιμοποιήθηκε για τη διήθηση και τις εκπλύσεις



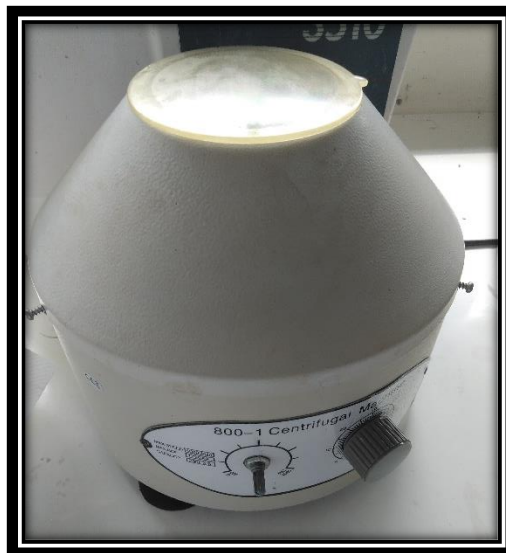
Εικόνα 5.6: Η συσκευή για τη διήθηση

- vii. Ο ζυγός ακριβείας όπου χρησιμοποιήθηκε για τη ζύγιση των ποσοτήτων που απαιτούνται σε κάθε πείραμα.



Εικόνα 5.7: Ο ζυγός ακριβείας της εταιρίας Kern 770

- viii. Η φυγόκεντρος που χρησιμοποιήθηκε για το διαχωρισμό της στερεάς από την υγρή ουσία.



Εικόνα 5.8: Η φυγόκεντρος 800-1

- ix. Μηχανικές πιπέτες για ακρίβεια στις ποσότητες των υγρών, πλαστικές πιπέτες, σπάτουλες, ποτήρια ζέσεως, πλαστικά και γυάλινα μπουκαλάκια για αποθήκευση των δειγμάτων, κυψελίδα στο φασματόμετρο UV-Vis, μαγνητάκια ανάδευσης, αλουμινόχαρτο κατά τη ζύγιση, parafilm για τη στεγανοποίηση των δειγμάτων.

Ακόμη χρησιμοποιήθηκαν τα εξής χημικά αντιδραστήρια:

- Διάλυμα εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) 1 mg/ml, που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προσρόφησης.



Εικόνα 5.9: Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI)

- Διφαινυλοκαρβαζίδη ($C_{13}H_{14}N_4O$) και φωσφορικό οξύ (H_3PO_4) για το σχηματισμό σύμπλοκης ένωσης με το εξασθενές χρώμιο, για την ανίχνευσή του φωτομετρικά.
- Νιτρικός σίδηρος ($FeNO_3$) της εταιρίας Sigma-Aldrich, Μεθανόλη (CH_3OH) της εταιρίας Panreac, οξικό οξύ (CH_3COOH) της εταιρίας Merck, αιθανόλη (CH_3CH_2OH), εξαένυδρος τριχλωριούχος σίδηρος ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), ακετόνη (CH_3COCH_3), βοροϊδρίδιο του νατρίου ($NaBH_4$), υδροχλώριο (HCl) συγκέντρωσης 1N, υδροξείδιο του νατρίου ($NaOH$), απεσταγμένο H_2O

5.2) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.2.1) Σύνθεση ενεργού άνθρακα

Για τη σύνθεση του πορώδους ενεργού άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν φύλλα από το φυτό αλόη, τα οποία θεωρούνται ως απόβλητα από τα εργοστάσια αλλά χρησίμευσαν στη συγκεκριμένη περίπτωση. Αρχικά τα φύλλα της αλόης καθαρίστηκαν από το τζελ, και έπειτα αφέθηκαν για ξήρανση στο πυριαντήριο στους $80^\circ C$ για διάστημα μίας εβδομάδας ώστε να γίνει η ξήρανση. Έπειτα τα φύλλα λειοτρίφθηκαν στο μύλο ώστε να γίνουν

λεπτόκοκκη σκόνη και ζυγίστηκε ποσότητα αλόης ίση με $m=6.0028$ g. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η μέθοδος του reflux όπου έγινε η ανάδευση με το χλωριούχο ψευδάργυρο (ZnCl), σε αναλογίες 2:1, υπό κενό και με τη βοήθεια της βρύσης για τέσσερις ώρες ανάδευσης και σε θερμοκρασία 85°C. Το δείγμα που δημιουργήθηκε τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο για ξήρανση. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η πυρόλυση όπου 6.0177 g του δείγματος ψήθηκαν στο φούρνο μικροκυμάτων στα 700W και σε θερμοκρασία 400°C, έχοντας ενεργή τη ροή του Ar. Για το τελικό προϊόν πραγματοποιήθηκε διήθηση και εκπλύσεις με υδροχλώριο (HCl) συγκέντρωσης 1N και νερό. Έτσι μετά από ξήρανση προέκυψε ποσότητα ενεργού άνθρακα ίση με $m=0.6095$ g.

5.2.2) Σύνθεση Fe_xO_y με ενεργό άνθρακα

Για την ανάπτυξη μαγνητικών οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Αρχικά διαλύθηκαν 0.875g $Fe(NO_3)_3 \cdot H_2O$ σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιείχε 3.75 ml μεθανόλης (CH_3OH). Στην συνέχεια, στα παραπάνω, προστέθηκαν 0.100 g από τον ενεργό άνθρακα και ακολούθησε η διαδικασία της διήθησης. Έπειτα το δείγμα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 80°C και για χρονικό διάστημα 20 λεπτών ώστε να εξατμιστεί η μεθανόλη. Στη συνέχεια αφού προστέθηκε μικρή ποσότητα οξικού οξέος (CH_3COOH) και τοποθετήθηκε σε γυάλινο αυτόκλειστο δοχείο, που απεικονίζεται στην εικόνα, χρησιμοποιήθηκε πάλι το πυριαντήριο στους 80°C για μία ώρα έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα φυσικά προσροφημένα μόρια CH_3COOH . Τέλος, έχοντας αφαιρέσει το οξικό οξύ και με ανοιχτό μπουκάλι αφέθηκε στο πυριαντήριο για 10 λεπτά.



Εικόνα 5.10: Το γυάλινο δοχείο όπου τοποθετήθηκε το δείγμα

Έπειτα χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος μικροκυμάτων (microwave) του εργαστηρίου έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η θέρμανση. Έχοντας ενεργή τη φιάλη του Ar για να μην καεί και οξειδωθεί ο Fe, πραγματοποιήθηκε θέρμανση με ισχύ 700W μέχρι τους 400°C και το δείγμα αφέθηκε να ψυχθεί έως τους 70°C.

Έτσι δημιουργήθηκε το δείγμα για το οποίο διαπιστώθηκε πως έχει μαγνητικές ιδιότητες μιας και έλκεται από τον μαγνήτη.

5.2.3) Σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους με ενεργό άνθρακα

I. Για ποσοστό 5%

Για τη σύνθεση του υλικού απαιτήθηκαν οι ποσότητες: 0.050 g AC (ενεργού άνθρακα) και 0.0127g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, οι οποίες διαλύθηκαν σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε 5 ml αιθανόλης. Μετά το παραπάνω διάλυμα τοποθετήθηκε στον αναδευτήρα για μισή ώρα και αφού απλώθηκε σε ύαλο ωρολογίου, τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο στους 80°C για 15 λεπτά.

Δημιουργήθηκε ένα ακόμη διάλυμα για το οποίο διαλύθηκαν 0.0127 g βοροϋδρίδιου του νατρίου (NaBH_4) σε 10 ml H_2O .

Έπειτα προστέθηκε στην σκόνη, το διάλυμα του NaBH_4 και πραγματοποιήθηκε η διήθηση κατά την οποία απαιτήθηκαν 50 ml αιθανόλης ενώ έγιναν και εκπλύσεις με H_2O . Τέλος το νέο δείγμα τοποθετήθηκε σε γυάλα ώστε να γίνει η ξήρανση με χρήση αντλίας κενού.

II. Για ποσοστό 10%

Ακολουθήθηκε αντίστοιχη διαδικασία με παραπάνω αλλά χρησιμοποιήθηκαν 0.0241 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 0.0241 g NaBH_4 .

III. Για ποσοστό 15%

Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 0.100g AC, 0.044 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ που διαλύθηκαν σε 5 ml αιθανόλης και 0.044 g NaBH_4 σε 20 ml H_2O .

IV. Για ποσοστό 20%

Σε αυτή την περίπτωση, οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 0.0603 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και 0.0603 g NaBH_4 .

5.2.4) Σύνθεση νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους

Για αυτή την περίπτωση απαιτήθηκαν αρχικά 0.964 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ που διαλύθηκαν σε 100 ml αιθανόλης και μετά το διάλυμα αυτό αφέθηκε για ξήρανση. Έπειτα δημιουργήθηκε νέο διάλυμα με 0.482 g NaBH_4 και 10 ml H_2O το οποίο προστέθηκε σταγόνα-σταγόνα στο αρχικό διάλυμα του $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Μετά από 20 λεπτά ηρεμίας πραγματοποιήθηκε η διήθηση και η έκπλυση με 200 ml νερό και 100 ml αιθανόλης. Τέλος το υλικό τοποθετήθηκε στη γυάλα για ξήρανση μέσω αντλίας κενού.

5.3) ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

5.3.1) Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων – Χ πραγματοποιήθηκε στο τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Για την καταγραφή χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο D8 137 Advance της εταιρίας Bruker και εφαρμόστηκε ακτινοβολία με μήκος κύματος $\lambda=1.54178$ Å, που αντιστοιχεί στη γραμμή εκπομπής K_{α} του χαλκού. Για την αποκοπή της ακτινοβολίας της γραμμής K_{β} χρησιμοποιήθηκε ένα φίλτρο από φύλλο νικελίου. Η διαφορά δυναμικού ήταν ίση με $U=40$ kV ενώ η ένταση του ρεύματος ίση με $I=40$ mA. Οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος ήταν για καταγραφή σε εύρος γωνιών 2θ και συγκεκριμένα από 0° έως 80° με βήμα του γωνιομέτρου 0.02° και σε χρόνο 2 δευτερολέπτων για το κάθε βήμα. Τα δείγματα πριν τοποθετηθούν στο όργανο, αλέστηκαν με χρήση γουδιού και πήραν επίπεδη μορφή με χρήση γυάλινου δειγματοφορέα.



Εικόνα 5.11: Το όργανο Bruker D8 που χρησιμοποιήθηκε για την περίθλαση ακτίνων – Χ [23]

5.3.2) Φασματοσκοπία FT-IR

Για την καταγραφή των φασμάτων μέσω υπέρυθρης ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο FT-IR 4100 της εταιρίας Jasco. Για τη δημιουργία δισκίου που εισάγεται στο όργανο για την μέτρηση, ακολουθείτε η παρακάτω διαδικασία. Αρχικά τοποθετείτε σε γουδί η σκόνη από το προς μέτρηση δείγμα μαζί με σκόνη βρωμιούχου καλίου (KBr) σε αναλογία 1:10. Το KBr επιλέχθηκε επειδή είναι μια αδρανής χημική ένωση και δεν απορροφά στο IR. Έπειτα πραγματοποιήθηκε λειοτρίβηση μέχρι να γίνει ομοιόμορφη ανάμειξη, το μείγμα που δημιουργήθηκε τοποθετήθηκε σε ειδικό καλούπι και στην συνέχεια στην υδραυλική πρέσα όπου μετά από εφαρμογή πίεσης $P \approx 5$ tons, απέκτησε το επιθυμητό σχήμα.



Εικόνα 5.12: Η υδραυλική πρέσα της εταιρίας Specac

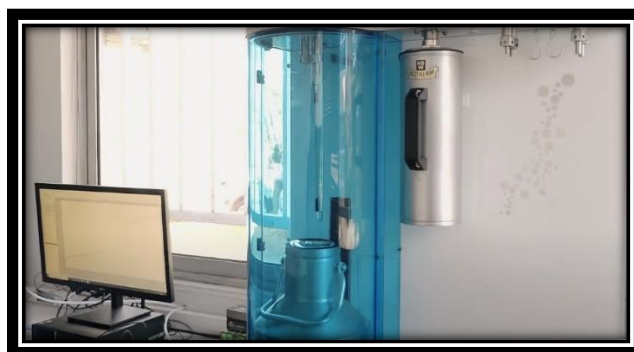
Έτσι προέκυψαν τα δισκία για τα δείγματα και τοποθετήθηκαν ένα-ένα στο όργανο το οποίο καταγράφει το φάσμα από 400-4000 κυματάρια (cm⁻¹) για κάθε περίπτωση. Τα φάσματα που παρουσιάζονται είναι μέσος όρος 32 φασμάτων με διακριτική ικανότητα 4 cm⁻¹.



Εικόνα 5.13: Το όργανο FT-IR 4100 της εταιρείας Jasco

5.3.3) Ποροσιμετρία αζώτου

Για την εύρεση της ειδικής επιφάνειας και του όγκου των πόρων των υλικών χρησιμοποιήθηκε το ποροσίμετρο αζώτου Autosorb IQ της εταιρείας Quantachrome. Πριν από την κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκε απαέρωση ποσότητας περίπου 80 mg από το κάθε δείγμα, για 10 ώρες σε θερμοκρασία 150°C και σε συνθήκες κενού με πίεση ίση με 10^{-6} mbar. Έπειτα καταγράφηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου με μετρήσεις που διεξήχθησαν σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, δηλαδή στα 77K. Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας εφαρμόστηκε η μέθοδος BET (Brunnauer – Emmett – Teller) χρησιμοποιώντας τα σημεία προσρόφησης σε σχετικές πιέσεις από 0.01 έως 0.30.



Εικόνα 5.14: Ποροσίμετρο Autosorb iQ Station 2 [24]

5.3.4) Μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM)

Για τη μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Phenom Pharos Desktop Field Emission SEM by ThermoFisher Scientific. Οι εικόνες που πάρθηκαν είχαν ως μέγιστη μεγέθυνση x72000 ενώ η διαφορά δυναμικού που εφαρμόστηκε ήταν από 10-15 kV. Ακόμη πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση ακτίνων-X μέσω του φασματογράφου EDS.

5.4) ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ/ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥ Cr^{6+}

5.4.1) Πειράματα προσρόφησης/αναγωγής

Για τη μελέτη της προσρόφησης/αναγωγής του Cr^{6+} , από τα υλικά AC, ZVI καθώς και AC- Fe_xO_y και AC-ZVI χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα Cr^{6+} σε H_2O με συνολική ποσότητα όγκου $V=50$ ml, διαφορετικές συγκεντρώσεις (6, 12, 24 και 48 ppm) και συγκέντρωση προσροφητή 180 mg/L. Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι τιμές που απαιτήθηκαν σε κάθε περίπτωση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης. Για την παρασκευή των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε stock διάλυμα K_2CrO_7 συγκέντρωσης 1 mg/ml.

Πίνακας 5.1: Οι ποσότητες Cr^{6+} και H_2O για κάθε περιεκτικότητα

	H_2O (ml)	Cr (VI) (ml) (stock)
6 ppm	49.575	0.425
12 ppm	49.150	0.850
24 ppm	48.300	1.700
48 ppm	46.600	3.400

Η τιμή του pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε με προσθήκη διαλύματος HCl ή NaOH συγκέντρωσης 1N. Η μέτρηση του pH έγινε χρησιμοποιώντας πεχάμετρο, δηλαδή συσκευή

που λειτουργεί με ηλεκτρόδια. Αρχικά γίνεται η βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιώντας διαλύματα με γνωστή τιμή pH (buffers) και αφού επιβεβαιωθεί ότι η λειτουργία της συσκευής γίνεται με ορθό τρόπο πραγματοποιείται η μέτρηση του pH.

Έπειτα προστίθενται στο διάλυμα 9 mg από το δείγμα, είτε καθαρό AC ή AC-Fe και αφήνεται για ανάδευση στο μαγνητικό αναδευτήρα, αρχικά για διάστημα 1 ώρας. Στη συνέχεια πραγματοποιείται φυγοκέντρηση για 5' στις 4000 στροφές/λεπτό, ώστε να διαχωριστεί το υγρό από το στερεό. Επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία μετά από ανάδευση σε διαφορετικούς χρόνους και σε κάθε περίπτωση, κατάλληλη ποσότητα από το υπερκείμενο διάλυμα, συμπλοκοποιείται με προσθήκη H₂O, φωσφορικού οξέος (H₃PO₄) και διφαινυλοκαρβαζίδης ως συμπλοκοποιητή, με χαρακτηριστικό ροζ χρώμα που απορροφά σε μήκος κύματος $\lambda \approx 540$ nm. Τα διαλύματα αυτά, συνολικής ποσότητας 3 ml, μετρούνται σε φασματόμετρο UV-Vis. Πριν την μέτρηση, τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία για 10' ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση και να αποκτήσουν το σωστό χρώμα. Για τη διφαινυλοκαρβαζίδα, χρησιμοποιήθηκαν 0.025 g όπου διαλύθηκαν σε 10 ml ακετόνης. Το διάλυμα που δημιουργήθηκε φυλάσσεται στο ψυγείο σε μπουκαλάκι με αλουμινόχαρτο και parafilm για να μην επηρεάζεται από το φως και διατηρείται αναλλοίωτο για μία εβδομάδα. Οι μετρήσεις συνεχίστηκαν μέχρι να μηδενιστεί η συγκέντρωση του Cr⁶⁺ ή έως την επίτευξη μιας σταθερής κατάστασης. Οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την συμπλοκοποίηση σε κάθε περίπτωση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cr⁶⁺, διέφεραν οπότε παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 5.2. Η συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου προσδιορίστηκε από το μέγιστο της απορρόφησης στα 540 nm χρησιμοποιώντας καμπύλη βαθμονόμησης που δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας διάφορα διαλύματα με γνωστή συγκέντρωση Cr(VI) ακολουθώντας την διαδικασία που περιγράφεται στο παράρτημα.



Εικόνα 5.15: Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τη φασματοσκοπία UV - Vis

Πίνακας 5.2: Οι ποσότητες που χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις στο φασματόμετρο.

	Υπερκείμενο (ml)	Διφαινυλοκαρβαζίδη (μl)	H ₃ PO ₄ (μl)	H ₂ O (ml)
6 ppm	300	120	60	2.520
12 ppm	150	120	60	2.670
24 ppm	75	120	60	2.745
48 ppm	38	120	60	2.780

5.4.2) Ανίχνευση της συγκέντρωσης του χρωμίου σε χαμηλότερη οξειδωτική κατάσταση από το εξασθενές μέσω αντίδρασης με KMnO₄

Αφότου ολοκληρώθηκαν τα πειράματα της κινητικής για την μελέτη της προσρόφησης του Cr⁶⁺, ποσότητα του υπερκείμενου διαλύματος αντέδρασε με προσθήκη διαλύματος KMnO₄, προκειμένου το ολικό χρώμιο του τελικού διαλύματος να οξειδωθεί σε εξασθενές και στη συνέχεια να ανιχνευθεί φωτομετρικά με την μέθοδο της διφαινυλοκαρβαζίδης που περιγράφηκε στην ενότητα 5.4.1. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά το ποσοστό του εξασθενούς χρωμίου που ανάγεται σε τρισθενές από τα υλικά και παραμένει στο διάλυμα, κι αυτό που προσροφάται στην επιφάνεια των υλικών.

Για αυτό το πείραμα απαιτήθηκαν 35 mg KMnO_4 τα οποία διαλύθηκαν σε 10 ml H_2O . Από το παραπάνω διάλυμα ποσότητα 100 μl, προστέθηκε σε 1.9 ml του υπερκείμενου διαλύματος από τις αντιδράσεις της κινητικής και έπειτα το νέο διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία για 30' ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση οξείδωσης. Συγκεκριμένα η παραπάνω διαδικασία έγινε 10 φορές, για 10 διαφορετικά υπερκείμενα διαλύματα, που απεικονίζονται αναλυτικά στον πίνακα 5.3.

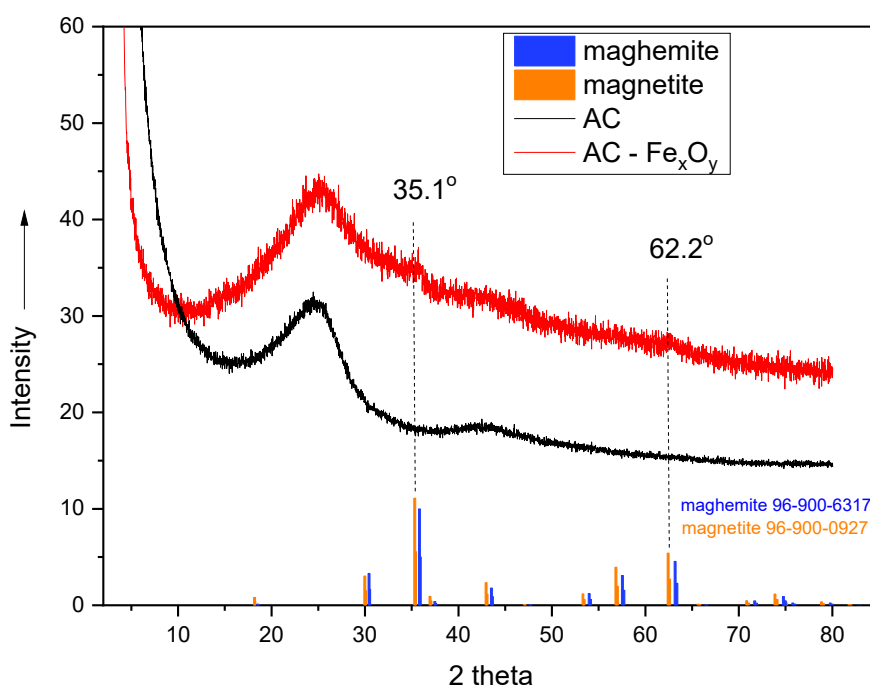
Πίνακας 5.3: Τα δείγματα όπου πραγματοποιήθηκε προσθήκη KMnO_4

Δείγμα	Ποσότητα	Χρόνος ανάδευσης
AC	24 ppm	96 h
ZVI	6 ppm	24 h
AC-ZVI 5%	12 ppm	24 h
AC-ZVI 10%	12 ppm	24 h
AC-ZVI 15%	6 ppm	6 h
AC-ZVI 15%	12 ppm	48 h
AC-ZVI 15%	12 ppm	120 h
AC-ZVI 20%	12 ppm	24 h

6) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRD)

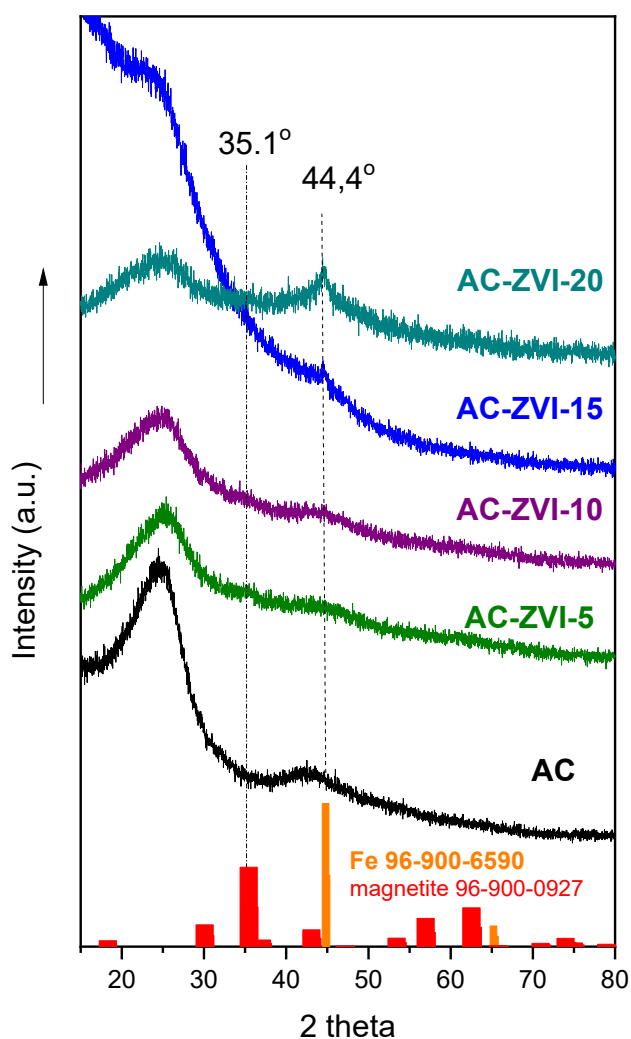
Στην εικόνα 6.1 παρουσιάζονται σε κοινό διάγραμμα, τα αποτελέσματα από την τεχνική περίθλασης ακτίνων-X (XRD) για τον καθαρό ενεργό άνθρακα αλλά και για τον ενεργό άνθρακα όπου έχει προστεθεί Fe με τη μορφή οξειδίων Fe_xO_y . Επίσης, στο ίδιο διάγραμμα δίνονται οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις που αντιστοιχούν στον μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) και στον μαγνητίτη (Fe_3O_4) ώστε να ταυτοποιηθεί η ύπαρξη ή μη, των οξειδίων του σιδήρου στο διάγραμμα του υβριδικού υλικού.



Εικόνα 6.1: Διαγράμματα XRD για τα υλικά AC και AC-Fe_xO_y καθώς και οι χαρακτηριστικές ανακλάσεις του μαγνητίτη και μαγκεμίτη

Παρατηρείται ότι στις γωνίες $2\theta=35.1^\circ$ και $2\theta=62.2^\circ$ εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές για την περίπτωση του AC- Fe_xO_y , οι οποίες δεν παρατηρούνται στον καθαρό ενεργό άνθρακα και μπορούν να αποδοθούν στο σχηματισμό κρυσταλλικών φάσεων οξειδίων του σιδήρου. Συγκρίνοντας με τα αντίστοιχα διαγράμματα XRD για τα ορυκτά του σιδήρου, συμπεραίνεται ότι οι κορυφές αυτές μπορεί να οφείλονται στις φάσεις του μαγνητίτη Fe_3O_4 ή του μαγκεμίτη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ωστόσο, η χαμηλής έντασης ευρεία κύρια ανάκλαση σε $2\theta=35.1^\circ$ υποδηλώνει την ύπαρξη μικρού μεγέθους νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα. Εξαιτίας της μικρής έντασης της κορυφής αυτής και του θορύβου που υπάρχει στο διάγραμμα, δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί με ασφάλεια το μέγεθος των νανοσωματιδίων εφαρμόζοντας την εξίσωση του Scherrer στην κορυφή αυτή.

Στην εικόνα 6.2 φαίνονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για τις περιπτώσεις των υβριδικών υλικών όπου έχει γίνει προσθήκη νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους σε ενεργό άνθρακα για ποσοστά σιδήρου 5%, 10%, 15% και 20%, συγκριτικά με το αντίστοιχο διάγραμμα του ενεργού άνθρακα και τις χαρακτηριστικές ανακλάσεις της κρυσταλλικής φάσης του μεταλλικού σιδήρου (96-900-6590).



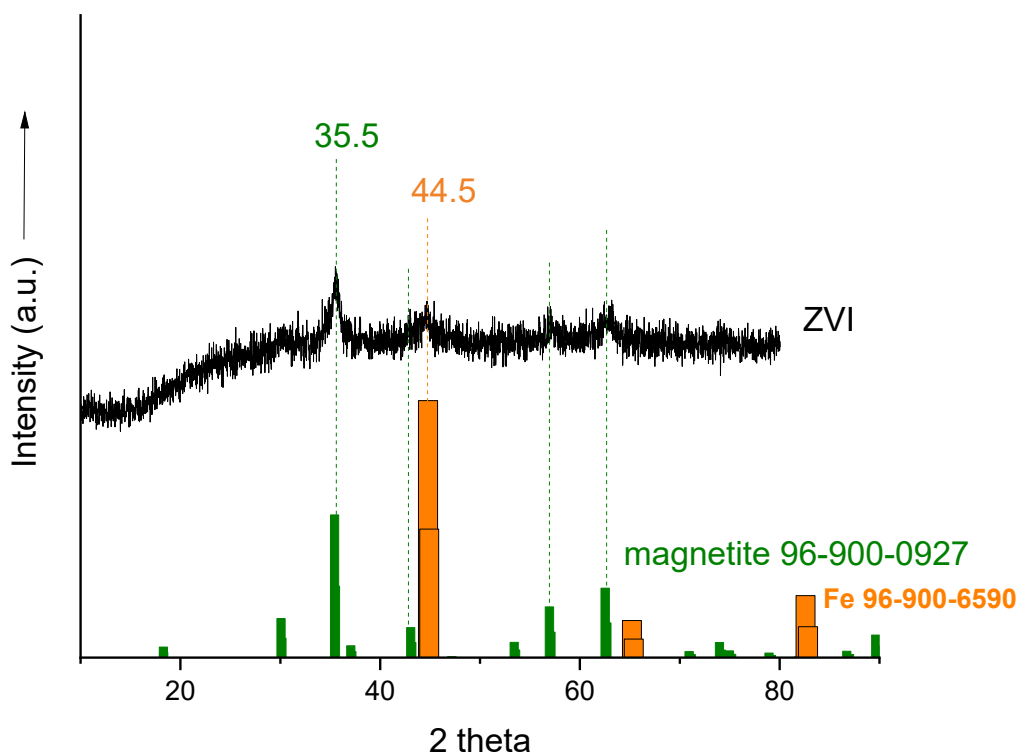
Εικόνα 6.2: Διαγράμματα XRD για τα υλικά AC, AC-ZVI 5%, AC-ZVI 10% AC-ZVI 15% και AC-ZVI 20 %.

Παρατηρείται ότι η πιο ισχυρή κορυφή εμφανίζεται για την περίπτωση όπου το ποσοστό των νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους είναι μεγαλύτερο, δηλαδή για ποσοστό Fe 20%. Η κορυφή αυτή βρίσκεται σε γωνία $2\theta=44.4^\circ$ η οποία συμπίπτει με την ανάκλαση των σωματιδίων Fe^0 επιβεβαιώνοντας έτσι την επιτυχή σύνθεση των νανοσωματιδίων. Η κύρια ανάκλαση είναι και πάλι χαμηλής έντασης, όπως και στην περίπτωση του AC- Fe_xO_y οπότε προκύπτει πως τα νανοσωματίδια αυτά θα είναι άμορφα και μικρού μεγέθους, όμως το μέγεθός τους δεν γίνεται να προσδιοριστεί με ακρίβεια από την εξίσωση του Scherrer.

Επιπλέον στα διαγράμματα των υβριδικών υλικών εμφανίζεται και μια ασθενής κορυφή σε $2\theta=35.1^\circ$ που μπορεί να αποδοθεί στα οξείδια του σιδήρου του μαγνητίτη

(Fe_3O_4) ή πιθανόν και του μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) καθώς είναι δύσκολο να διαχωριστούν οι φάσεις αυτές από το XRD γιατί έχουν παρόμοιες ανακλάσεις όπως φαίνεται στην εικόνα 6.1. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [25] τα σωματίδια του σιδήρου μηδενικού σθένους αποτελούνται από έναν πυρήνα μεταλλικού σιδήρου που περιβάλλεται από ένα στρώμα οξειδίων ή υδροξειδίων του σιδήρου. Ανάλογα με τη μέθοδο και της συνθήκες της σύνθεσης των νανοσωματιδίων μεταλλικού σιδήρου, στο στρώμα που περιβάλλει τον πυρήνα Fe^0 των νανοσωματιδίων, μπορεί να σχηματίζονται διάφορα οξείδια, όπως είναι ο βουσιτίης (FeO), ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) και ο μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Τα οξείδια αυτά σχηματίζονται από την οξείδωση του πυρήνα καθώς ο Fe^0 είναι αρκετά ευαίσθητος και οξειδώνεται γρήγορα στις συνθήκες της ατμόσφαιράς.

Στην εικόνα 6.3 δίνεται το διάγραμμα της περίθλασης ακτίνων-X για την περίπτωση των μη υποστηριγμένων σε ενεργό άνθρακα, νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (n-ZVI).

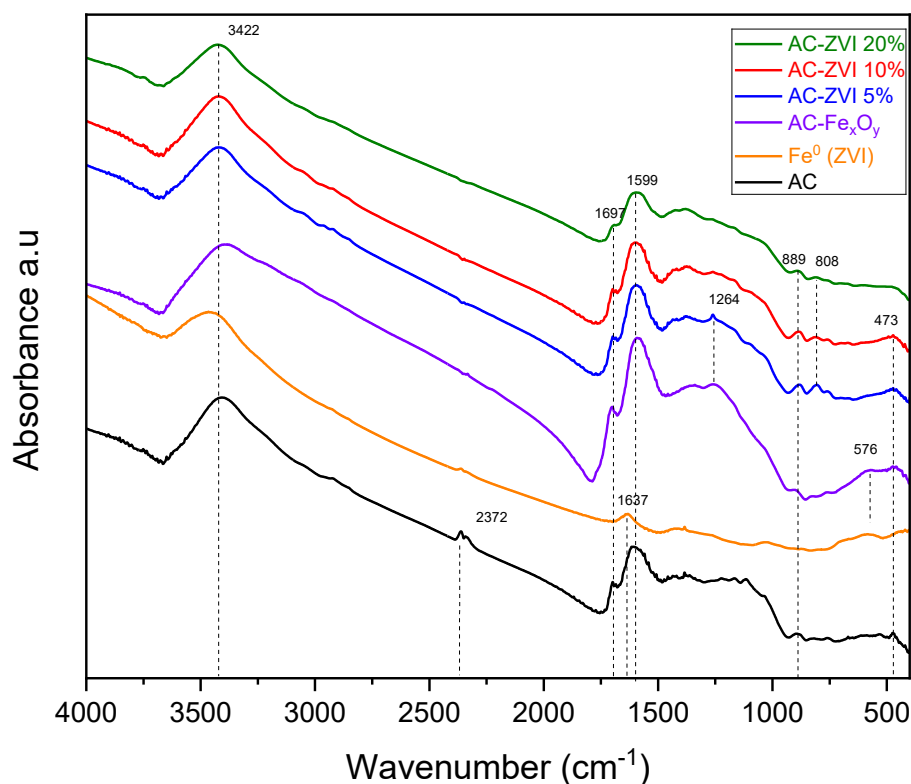


Εικόνα 6.3: Διάγραμμα XRD για την περίπτωση των ZVI

Παρατηρείται η ύπαρξη δύο χαρακτηριστικών κορυφών και συγκεκριμένα για γωνίες $2\theta = 44.5^\circ$ και $2\theta = 35.5^\circ$ που αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές ανακλάσεις του Fe^0 και στα οξείδια του σιδήρου του μαγνητίτη (Fe_3O_4) ή πιθανόν και του μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Συγκρίνοντας τα διαγράμματα της εικόνας 6.2 και 6.3, παρατηρείται ότι στην περίπτωση του μη υποστηριγμένου σε ενεργό άνθρακα Fe^0 , ο σχηματισμός των οξειδίων είναι πολύ πιο έντονος (πιο έντονη η κορυφή των οξειδίων του σιδήρου στο διάγραμμα) απ' ότι στην περίπτωση του υλικού AC-ZVI-20, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο ενεργός άνθρακας βοηθάει στην προστασία των νανοσωματιδίων από την οξείδωση.

6.2) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ FT - IR

Στην εικόνα 6.4 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των υβριδικών υλικών όπου έχει γίνει ανάπτυξη οξειδίων του σιδήρου ή νανοσωματιδίων Fe^0 στον ενεργό άνθρακα συγκριτικά με τα αντίστοιχα φάσματα του ενεργού άνθρακα και των μη υποστηριγμένων νανοσωματιδίων Fe^0 .



Εικόνα 6.4: Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου των δειγμάτων AC-Fe_xO_y και AC-ZVI με διαφορετικά ποσοστά Fe, καθώς και του καθαρού AC και του Fe⁰

Παρατηρείται ότι σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζεται η ευρεία ταινία απορρόφησης στους 3422 cm⁻¹ που σύμφωνα με τη θεωρία αποδίδεται σε δονήσεις των υδροξυλομάδων -OH [26]. Αυτή η κορυφή υποδηλώνει την ύπαρξη υγρασίας η οποία μπορεί να έχει προσροφηθεί από τα δείγματα ή να προέρχεται από το KBr που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή των δισκίων για τις μετρήσεις.

Στο φάσμα του ενεργού άνθρακα παρατηρείται ταινία στους 2372 cm⁻¹ που μπορεί να αποδοθεί σε δονήσεις τάσης C-H εξαιτίας της παρουσίας ομάδων CH₂-CO ή στην παρουσία υπολείμματος ατμοσφαιρικού CO₂, ενώ η ταινία στους 1697 cm⁻¹ σχετίζεται με δονήσεις των δεσμών C = O, δηλαδή στην ύπαρξη καρβονυλικών ομάδων στον ενεργό άνθρακα. Επίσης διακρίνεται ταινία στους 1599 cm⁻¹ που αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης των δεσμών C=C χάρη στους αρωματικούς δακτυλίους του άνθρακα με υβριδισμό sp². [26], [27]

Στο φάσμα των μη υποστηριγμένων νανοσωματιδίων Fe^0 (ZVI) παρατηρείται ταινία στους 1637 cm^{-1} η οποία αποδίδεται σε δονήσεις κάμψης των υδροξυλίων OH , λόγω της παρουσίας νερού που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια. Έτσι υποδηλώνεται ο σχηματισμός στρώματος υδροξυοξειδίου του σιδήρου (με χημικό τύπο $\text{Fe}(\text{OH})_2$) στα νανοσωματίδια Fe^0 . [28]

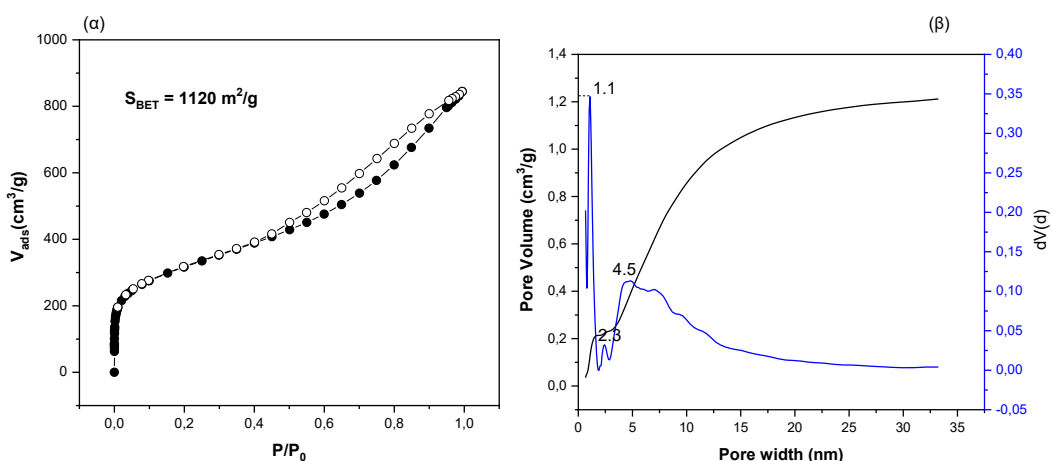
Για τα σύνθετα υλικά παρατηρείται πως το μεγαλύτερο μέρος του φάσματος παραμένει ανεπηρέαστο και οι αλλαγές παρατηρούνται μόνο στις χαμηλές τιμές των κυματαριθμών, δηλαδή σε $470\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$. Σε αυτό το εύρος τιμών, οι ταινίες που παρατηρούνται αποδίδονται σε δονήσεις δεσμών Fe-O και σχετίζονται με ορυκτά του σιδήρου των φάσεων μαγνητίτη Fe_3O_4 , αιματίτη Fe_2O_3 ή μαγκεμίτη $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Συγκεκριμένα από τη βιβλιογραφία προκύπτει πως για τον μαγνητίτη οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις εμφανίζονται στους 570 cm^{-1} και στους 390 cm^{-1} , για τον μαγκεμίτη στους 630 cm^{-1} και στους 430 cm^{-1} [29] ενώ για τον αιματίτη στους 540 cm^{-1} και στους 460 cm^{-1} [30]

Για την περίπτωση του ενεργού άνθρακα με οξείδια σιδήρου ($\text{AC-Fe}_x\text{O}_y$) διακρίνεται ταινία στους 576 cm^{-1} , που σύμφωνα με τα παραπάνω μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία του μαγνητίτη Fe_3O_4 . Στις περιπτώσεις των AC -Fe 5%, AC -Fe 10% και AC -Fe 20% δεν εμφανίζεται αυτή η ταινία πιθανότατα εξαιτίας της ύπαρξης πολύ μικρού ποσοστού οξειδίων του σιδήρου στα σύνθετα υλικά, συγκριτικά με τα μη υποστηριγμένα νανοσωματίδια Fe^0 . Οι δονήσεις δεσμών του μεταλλικού σιδήρου είναι ανενεργές στην περιοχή του υπερύθρου οπότε δεν αναμένεται η εμφάνιση νέων ταινιών απορρόφησης για τα υλικά όπου έχει γίνει ανάπτυξη νανοσωματιδίων Fe^0 στον ενεργό άνθρακα. Επιπλέον για τις τρεις αυτές περιπτώσεις των υβριδικών υλικών, όπου έχει γίνει προσθήκη νανοσωματιδίων μεταλλικού σιδήρου στον ενεργό άνθρακα, διακρίνεται η εμφάνιση των ταινιών απορρόφησης στους 808 cm^{-1} και στους 889 cm^{-1} που μπορεί να αποδοθούν σε δονήσεις κάμψης C-O .

6.3) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ N₂

Στην υποενότητα αυτή, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ποροσιμετρία αζώτου για τον ενεργό άνθρακα αλλά και τον ενεργό άνθρακα όπου έχει γίνει προσθήκη νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένος, για 3 διαφορετικά ποσοστά Fe. Έτσι σε κάθε περίπτωση δίνονται 2 διαγράμματα: οι ισόθερμες προσρόφησης-εκρόφησης αζώτου και η κατανομή του μεγέθους των πόρων που προέκυψε μέσω της μεθόδου DFT από την προσομοίωση της ισόθερμης προσρόφησης για το κάθε υλικό.

Αρχικά για τον ενεργό άνθρακα προκύπτουν τα διαγράμματα της εικόνας 6.5.

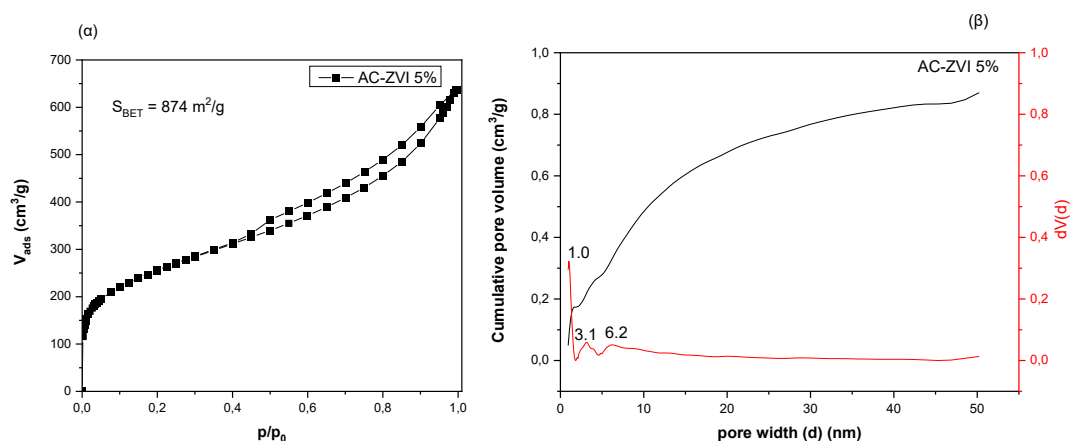


Εικόνα 6.5: Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (α) και η κατανομή του μεγέθους των πόρων (β) για το δείγμα του ενεργού άνθρακα

Στην εικόνα 6.5α παρατηρείται ότι οι ισόθερμες είναι της μορφής (IV), που σημαίνει ότι μετά το σχηματισμό του πρώτου μονομοριακού στρώματος κατά την προσρόφηση των μορίων αζώτου, σχηματίζεται και δεύτερο. Εφαρμόζοντας την εξίσωση BET προκύπτει ότι η ειδική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα είναι ίση με $S_{BET} = 1120 \text{ m}^2/\text{g}$.

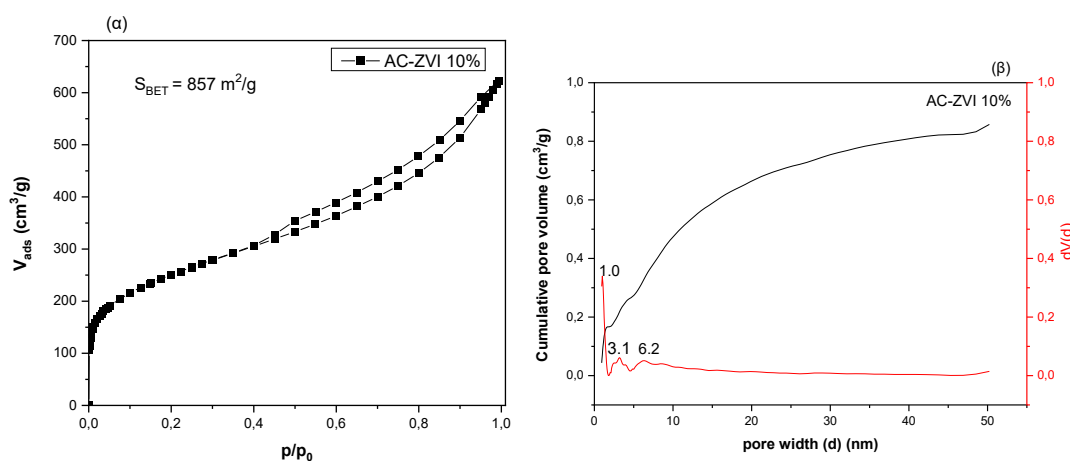
Από το διάγραμμα της εικόνας 6.5β, για την κατανομή του μεγέθους των πόρων προκύπτει η ύπαρξη πόρων μεγέθους 1.1 nm, 2.3 nm και 4.5 nm. Συνεπώς, ο ενεργός άνθρακας χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη μικρο και μέσο πόρων. Επίσης ο συνολικός όγκος των πόρων υπολογίζεται ίσος με $V = 1.210 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Στις εικόνες 6.6, 6.7 και 6.8 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα για τις περιπτώσεις όπου έχει γίνει προσθήκη νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένος στον ενεργό άνθρακα με 3 διαφορετικά ποσοστά Fe, 5%, 10% και 20% κ.β. .



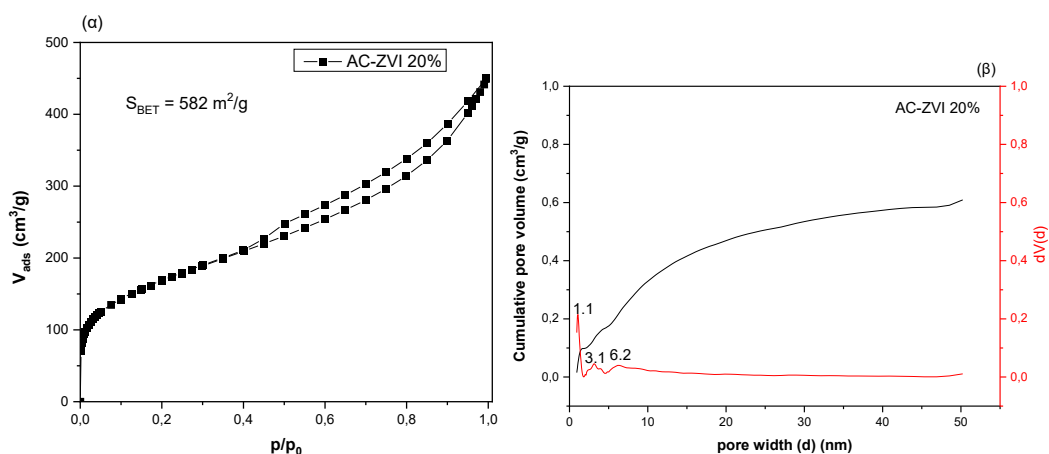
Εικόνα 6.6: Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (α) και η κατανομή του μεγέθους των πόρων (β) για το δείγμα του ενεργού άνθρακα AC-ZVI 5%

Η ειδική επιφάνεια του υλικού AC – ZVI 5%, υπολογίζεται ότι είναι $S_{BET} = 874 \text{ m}^2/\text{g}$ και από την κατανομή του μεγέθους των πόρων προκύπτει η ύπαρξη πόρων μεγέθους $d=1.0 \text{ nm}$, 3.1 nm και 6.2 nm , δηλαδή το υλικό χαρακτηρίζεται από μικρο και μέσο πόρους. Ακόμη υπολογίστηκε ο συνολικός όγκος των πόρων και βρέθηκε ίσος με $V = 0.870 \text{ cm}^3/\text{g}$.



Εικόνα 6.7: Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (α) και η κατανομή του μεγέθους των πόρων (β) για το δείγμα του ενεργού άνθρακα AC-ZVI 10%

Εφαρμόζοντας την εξίσωση BET προκύπτει για τον AC – ZVI 10% ότι η ειδική επιφάνεια είναι $S_{\text{BET}} = 857 \text{ m}^2/\text{g}$ ενώ από το δεύτερο διάγραμμα προκύπτει ότι το μέγεθος των πόρων είναι και σε αυτή την περίπτωση ίσο με $d = 1.0 \text{ nm}$, 3.1 nm και 6.2 nm , δηλαδή και αυτό το υλικό χαρακτηρίζεται από μικρό και μέσο πόρους. Για τον συνολικό όγκο των πόρων προκύπτει η τιμή $V = 0.857 \text{ cm}^3/\text{g}$.



Εικόνα 6.8: Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης αζώτου (α) και η κατανομή του μεγέθους των πόρων (β) για το δείγμα του ενεργού άνθρακα AC -ZVI 20%

Για την περίπτωση του AC – ZVI 20% μέσω της εξίσωσης BET υπολογίζεται η ειδική επιφάνεια του υλικού και προκύπτει $S_{\text{BET}} = 582 \text{ m}^2/\text{g}$. Από το διάγραμμα της κατανομής του μεγέθους των πόρων υπολογίζεται ότι $d = 1.1 \text{ nm}$, 3.1 nm και 6.2 nm δηλαδή η ταξινόμηση γίνεται στην κατηγορία των μικροπορώδων αλλά και των μεσοπορώδων υλικών, ενώ ο συνολικός όγκος των πόρων είναι ίσος με $V = 0.609 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Παρατηρείται ότι οι ισόθερμες καμπύλες για τα υλικά όπου έχει γίνει προσθήκη Fe είναι μετατοπισμένες σε χαμηλότερες τιμές προσροφημένου όγκου αζώτου, σε σχέση με τον ενεργό άνθρακα που είναι το αρχικό υλικό. Επιπλέον όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του σιδήρου, τόσο μεγαλύτερη είναι και η μετατόπιση αυτή. Έτσι γίνεται αντιληπτό πως η μείωση του όγκου των πόρων του ενεργού άνθρακα μετά την ανάπτυξη

των νανοσωματιδίων έχει γίνει με ομοιόμορφο τρόπο. Οπότε προκύπτει πως και η διασπορά των νανοσωματιδίων στα τοιχώματα του υλικού είναι ομοιόμορφη.

Έπειτα παρατίθεται πίνακας όπου δίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για όλα τα παραπάνω υλικά ώστε να μπορεί να γίνει η σύγκριση.

Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα ποροσιμετρίας για όλα τα υλικά που μελετήθηκαν

Δείγμα	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Μέγεθος πόρων (nm)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Κατηγορία υλικών
AC	1120	1.1 2.3 4.5	1.210	Μικροπορώδες και μεσοπορώδες
AC – ZVI 5%	874	1.0 3.1 6.2	0.870	Μικροπορώδες και μεσοπορώδες
AC – ZVI 10%	857	1.0 3.1 6.2	0.857	Μικροπορώδες και μεσοπορώδες
AC – ZVI 20%	582	1.1 3.1 6.2	0.609	Μικροπορώδες και μεσοπορώδες

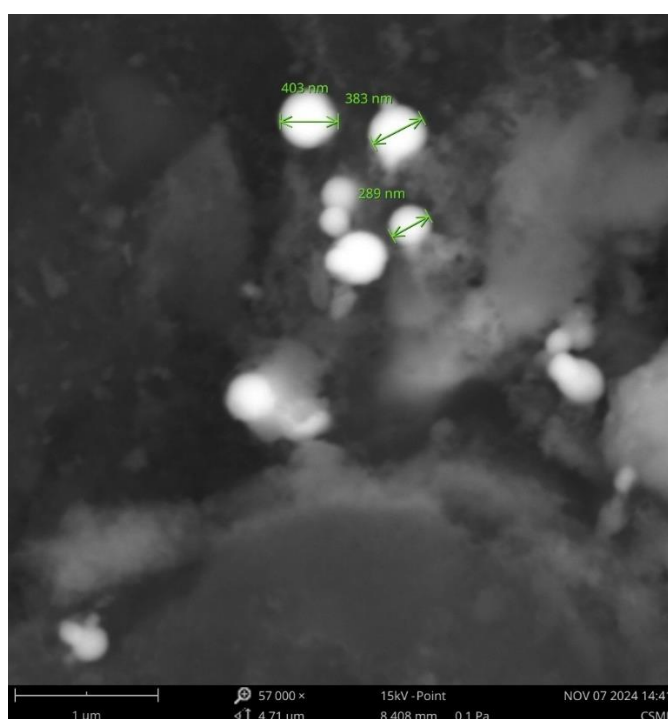
Παρατηρείται ότι η τιμή της ειδικής επιφάνειας είναι μεγαλύτερη για την περίπτωση του καθαρού ενεργού άνθρακα και μειώνεται, με την αύξηση στο ποσοστό του σιδήρου που προστίθεται μέσω των νανοσωματιδίων.

Σχετικά με το μέγεθος των πόρων η τιμή δεν διαφέρει για τις διαφορετικές περιπτώσεις υλικών, ενώ ο όγκος των πόρων μειώνεται καθώς αυξάνεται το ποσοστό του σιδήρου.

Το φαινόμενο αυτό φανερώνει ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα, χωρίς να φράζονται οι πόροι του.

6.4) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται φωτογραφίες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης που προέκυψαν για τα σύνθετα υλικά ενεργού άνθρακα με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους. Συγκεκριμένα απεικονίζονται φωτογραφίες για τρία διαφορετικά δείγματα, ανάλογα το ποσοστό Fe που περιέχουν και συγκεκριμένα για Fe 5%, Fe 10% και Fe 20%.

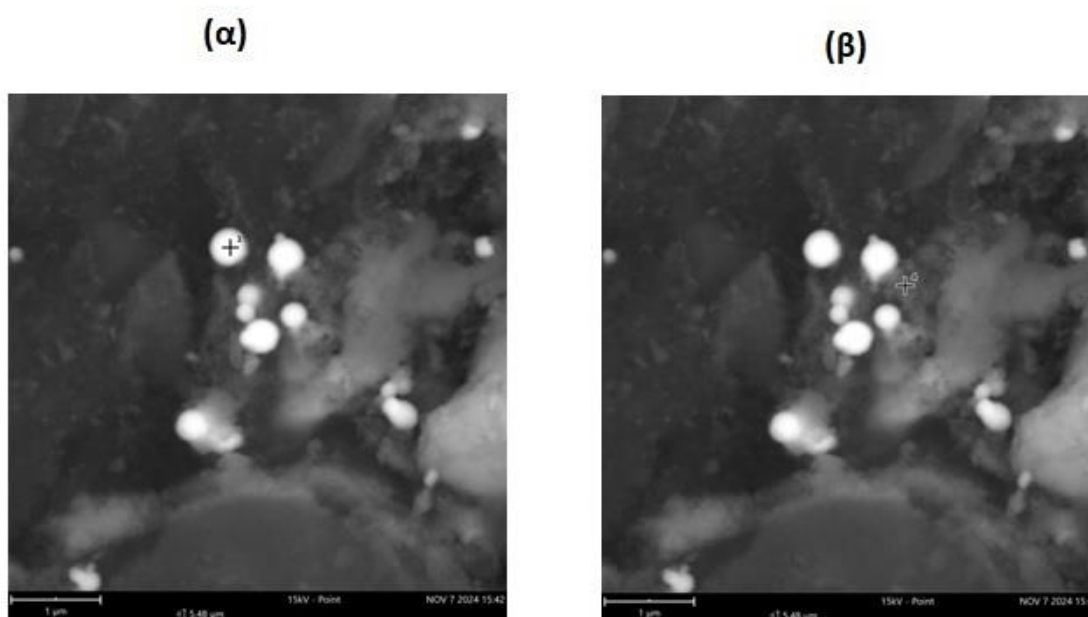


Εικόνα 6.9: Εικόνα SEM για το δείγμα AC – ZVI 5% σε μεγέθυνση x 57000

Στην εικόνα αυτή που πάρθηκε σε υψηλή μεγέθυνση x 57000 και σε κλίμακα της τάξεως του 1 μm , παρατηρούνται ορισμένες σφαιρικές φωτεινές περιοχές που αντιστοιχούν στα μαγνητικά νανοσωματίδια Fe, τα οποία έχουν υψηλότερη ατομική αντίθεση στο SEM. Έτσι προκύπτει πως η εισαγωγή των νανοσωματιδίων στον ενεργό άνθρακα έγινε με επιτυχή τρόπο. Επίσης έχοντας ως βάση ότι η κλίμακα είναι στο 1 μm υπολογίζεται το εύρος στη διάμετρο των σωματιδίων και προκύπτει ότι είναι ίσο με $d = (289 \text{ nm} - 403 \text{ nm})$, για τις τρεις διαφορετικές περιπτώσεις που φαίνονται στην εικόνα.

Μέσω της ανάλυσης EDS, μία τεχνική φασματοσκοπίας ακτίνων-Χ, πραγματοποιήθηκε η στοιχειακή ανάλυση σε δύο διαφορετικά σημεία της εικόνας SEM που απεικονίζεται στην εικόνα 6.9.

Συγκεκριμένα μελετήθηκε μια φωτεινή και μια σκοτεινή περιοχή όπως απεικονίζεται στις εικόνες 6.10α και 6.10β ενώ τα αποτελέσματα που προέκυψαν δίνονται στους πίνακες 6.2 και 6.3.



Εικόνα 6.10: Οι εικόνες SEM για τις οποίες πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση σε φωτεινή περιοχή (α) και σε σκοτεινή περιοχή (β)

Πίνακας 6.2: Στοιχειακή ανάλυση με χρήση EDS για το δείγμα του ενεργού άνθρακα AC-ZVI 5% για τη φωτεινή περιοχή

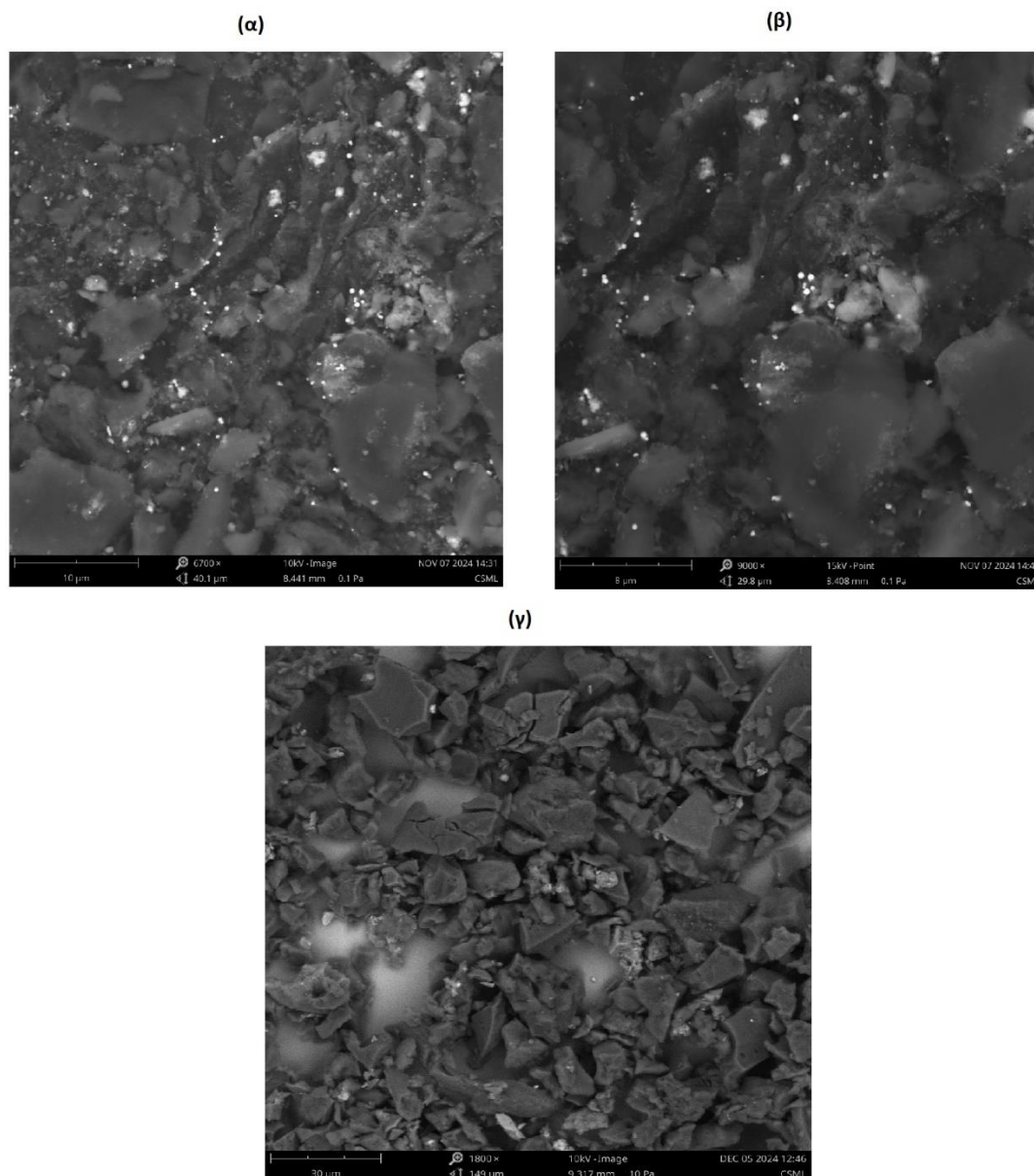
Ατομικός αριθμός	Σύμβολο στοιχείου	Όνομα στοιχείου	Ατομική συγκέντρωση (%)	Βαρυτική συγκέντρωση (%)
6	C	Άνθρακας	75.87	54.08
8	O	Οξυγόνο	14.39	13.67
26	Fe	Σίδηρος	9.73	32.26

Πίνακας 6.3: Στοιχειακή ανάλυση με χρήση EDS για το δείγμα του ενεργού άνθρακα AC-ZVI 5% για τη σκοτεινή περιοχή

Ατομικός αριθμός	Σύμβολο στοιχείου	Όνομα στοιχείου	Ατομική συγκέντρωση (%)	Βαρυτική συγκέντρωση (%)
6	C	Άνθρακας	77.00	65.65
8	O	Οξυγόνο	20.09	22.82
26	Fe	Σίδηρος	2.91	11.53

Το κοινό ανάμεσα στις δύο περιπτώσεις είναι πως ο άνθρακας αποτελεί το κυρίαρχο συστατικό στο δείγμα, όπως αναμένεται αφού ο ενεργός άνθρακας είναι το προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιείται. Το οξυγόνο που προκύπτει από επιφανειακές οξειδώσεις, υγρασία ή από οξείδια του σιδήρου εμφανίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό ατομικής του συγκέντρωσης για τη σκοτεινή περιοχή. Αντιθέτως ο σίδηρος εμφανίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό ατομικής του συγκέντρωσης του για τη φωτεινή περιοχή αποδεικνύοντας έτσι ότι οι συγκεκριμένες περιοχές αντιστοιχούν στα μαγνητικά νανοσωματίδια Fe. Ακόμη λόγω του μεγάλου ατομικού του αριθμού συνεισφέρει περισσότερο στη συνολική μάζα, μέσω της βαρυτικής συγκέντρωσης.

Δίνονται ακόμα μερικές εικόνες για το δείγμα του ενεργού άνθρακα με νανοσωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους σε ποσοστό 5%

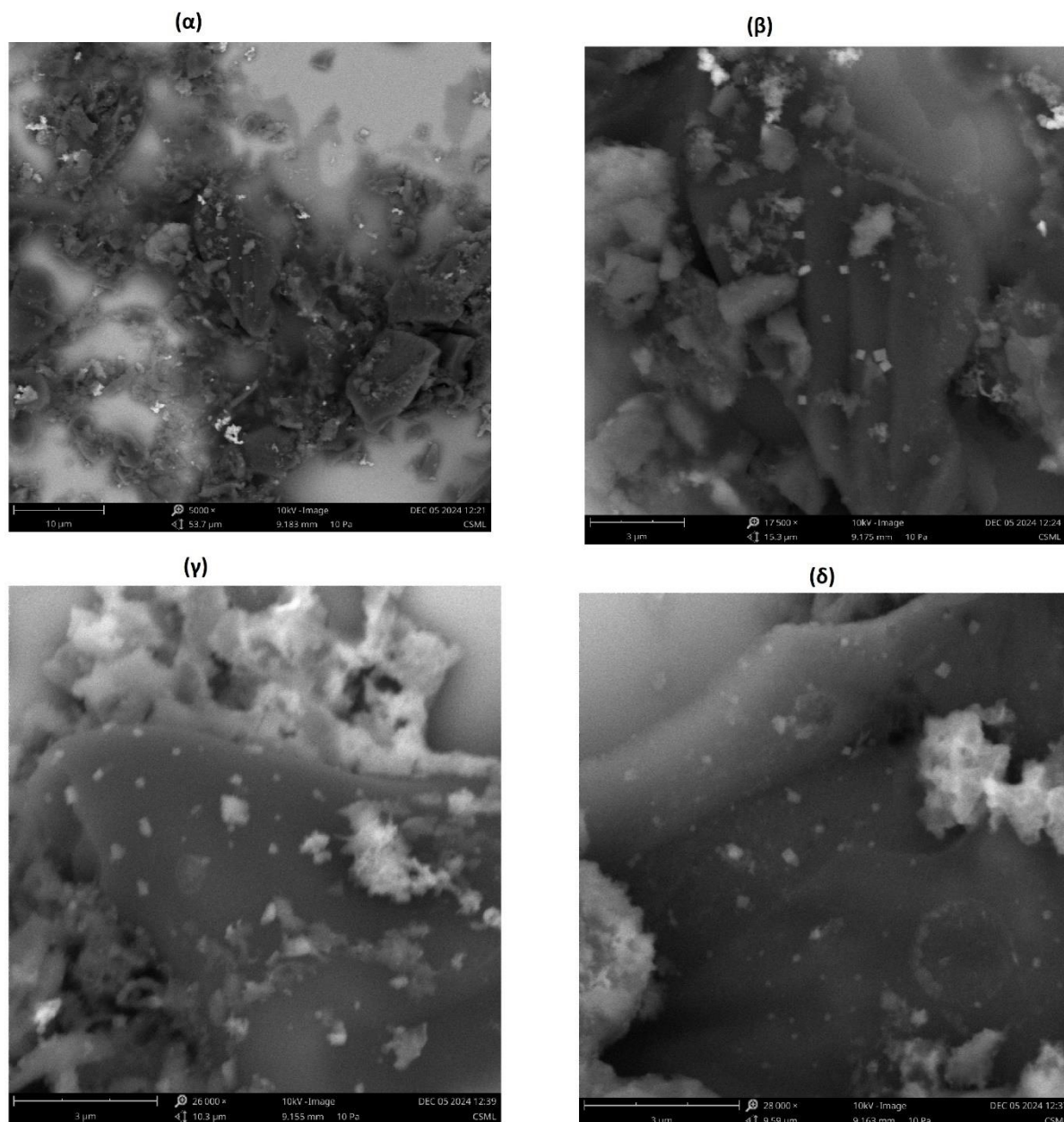


Εικόνα 6.11: Εικόνες SEM για το δείγμα AC – ZVI 5% σε μεγέθυνση $\times 6700$ (α), σε μεγέθυνση $\times 9000$ (β) και σε μεγέθυνση $\times 1800$ (γ)

Στις εικόνες 6.11α και 6.11β που έχουν παρθεί σε διαφορετική μεγέθυνση, παρατηρούνται και πάλι φωτεινές περιοχές, δηλαδή μαγνητικά νανοσωματίδια σιδήρου. Ακόμη διακρίνεται διασπορά ανάμεσά τους υποδηλώνοντας έτσι ότι η σύνθεση ήταν αποδοτική και πως η ενσωμάτωσή τους στον ενεργό άνθρακα έγινε επιτυχώς. Στην εικόνα 6.11γ διακρίνεται κυρίως η μορφολογία του ενεργού άνθρακα που είναι ακανόνιστη και η

τραχιά του επιφάνεια, που είναι επιθυμητή για προσροφητικές εφαρμογές, ενώ παρατηρούνται και μικρές φωτεινές περιοχές.

Οι παρακάτω εικόνες SEM αντιστοιχούν στην περίπτωση όπου έχει γίνει προσθήκη νανოსωματιδίων σιδήρου σε ποσοστό 10%.

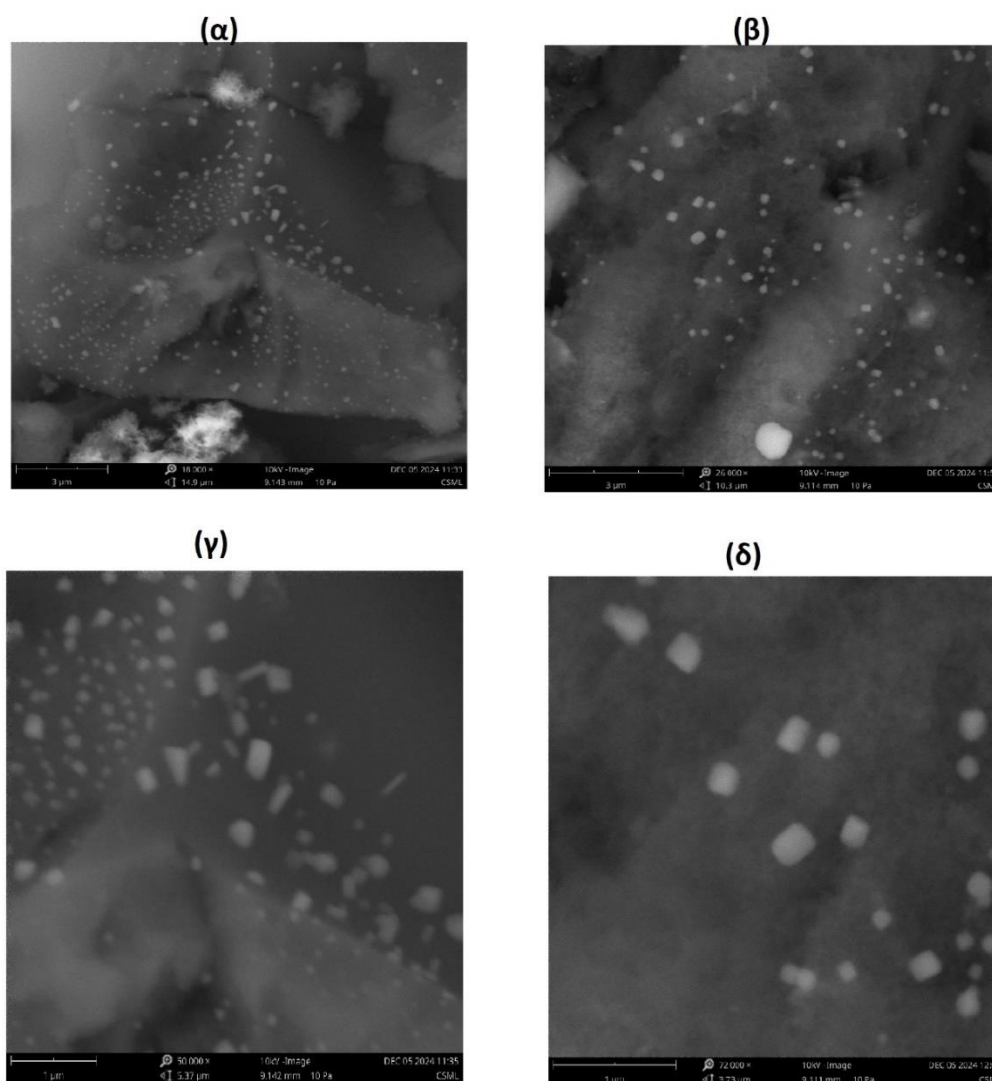


Εικόνα 6.12: Εικόνες SEM για το δείγμα AC – ZVI 10% σε μεγέθυνση x 5000 (α), σε μεγέθυνση x 17500 (β), σε μεγέθυνση x 26000 (γ) και σε μεγέθυνση x 28000 (δ)

Στις εικόνες αυτές που πάρθηκαν όλες σε διαφορετική μεγέθυνση, διακρίνονται φωτεινές περιοχές που δείχνουν την ύπαρξη των μαγνητικών νανοσωματιδίων σιδήρου.

Μέσω της εικόνας 6.10β που πάρθηκε σε μεγέθυνση $\times 17500$ και σε κλίμακα της τάξεως των $3\ \mu\text{m}$, υπολογίζεται η διάμετρος των σωματιδίων σε νανόμετρα. Έτσι μετρώντας μερικά από αυτά προκύπτει πως το εύρος στη διάμετρό τους είναι $d = (312.5-437.5)\ \text{nm}$.

Παρατίθενται εικόνες SEM και για την περίπτωση των δειγμάτων AC-ZVI με Fe 20%



Εικόνα 6.13: Εικόνες SEM για το δείγμα AC – ZVI 20% σε μεγέθυνση $\times 18000$ (α), σε μεγέθυνση $\times 26000$ (β), σε μεγέθυνση $\times 50000$ (γ) και σε μεγέθυνση $\times 72000$ (δ)

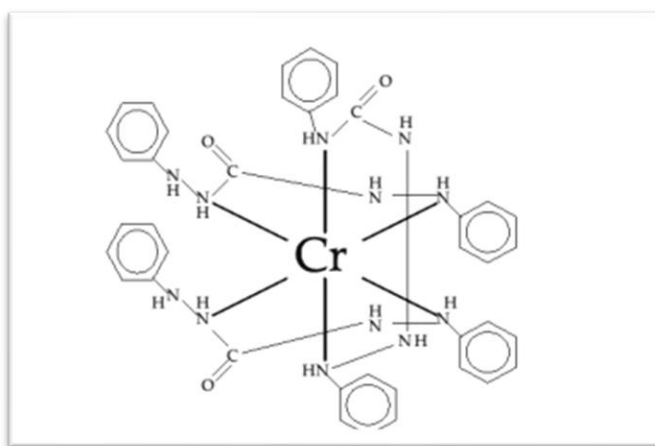
Παρατηρείται και πάλι η ύπαρξη φωτεινών περιοχών, γεγονός που υποδηλώνει την επιτυχή σύνθεση των n-ZVI και ότι η διασπορά στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα έχει γίνει με ομοιόμορφο τρόπο.

Μέσω της εικόνας 6.11δ που πάρθηκε στην υψηλότερη μεγέθυνση, δηλαδή σε μεγέθυνση $\times 72000$ και σε κλίμακα της τάξεως του $1 \mu\text{m}$ υπολογίζεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Έτσι επιλέγοντας ορισμένα σωματίδια προκύπτει πως το εύρος του μεγέθους τους κυμαίνεται ανάμεσα σε $d = (136-333) \text{ nm}$.

Στην πρώτη περίπτωση δηλαδή στο δείγμα του ενεργού άνθρακα AC-ZVI 5% παρατηρείται η ύπαρξη σφαιρικών νανοσωματιδίων σιδήρου ενώ στα δείγματα AC-ZVI 10% και AC-ZVI 20% διακρίνονται κυβικά νανοσωματίδια. Μέσω της μελέτης του Baabu και των συνεργατών [31] του προκύπτουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με το σχήμα με το οποίο εμφανίζονται τα ορυκτά του σιδήρου. Ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) διακρίνεται σε κλίμακα χαμηλότερη των μικρομέτρων και εμφανίζεται να έχει δομή κανονικού οκτάεδρου με κρυσταλλική όψη. Ο αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) εμφανίζεται με ποικιλία μορφολογιών αφού μπορεί να προκύψει σε σωματίδια ακανόνιστου σχήματος, σε ελλειψοειδή μορφή αλλά και σε μορφή πλάκας.

6.5) ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ Cr^{6+}

Ο ενεργός άνθρακας είτε ως καθαρός είτε με οξείδια Fe ή νανοσωματίδια μηδενικού σθένους, χρησιμοποιήθηκε ως μέσο προσρόφησης και αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Για τη μελέτη αυτή απαιτείται μια μέθοδος όπου μπορεί να ανιχνεύσει τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου σε υδατικά διαλύματα. Συγκεκριμένα πραγματοποιείται αντίδραση ανάμεσα στα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου (Cr^{6+}) και την οργανική ένωση διφαινυλοκαρβαζίδη, παρουσία φωσφορικού οξέος (H_3PO_4), που οδηγεί στο σχηματισμό ενός συμπλόκου με ροζ χρώμα που απορροφά στο ορατό σε μήκος κύματος $\lambda \approx 540 \text{ nm}$. Το Cr^{6+} σχηματίζει οκταεδρικά σύμπλοκα με τα μόρια της διφαινυλοκαρβαζίδης να λειτουργούν ως υποκαταστάτες και έτσι προκύπτει το σύμπλοκο όπου τρία μόρια διφαινυλοκαρβαζίδης συνδέονται με ένα κέντρο χρωμίου σχηματίζοντας σύμπλοκη ένωση με αριθμό ένταξης έξι. Η δομή του συμπλόκου απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 6.13: Η δομή του συμπλόκου που προκύπτει από το Cr^{6+} με τα μόρια της διφαινυλοκαρβαζίδης [32]

Η παρουσία μεταλλικού σιδήρου στα σύνθετα υλικά μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου (Cr^{6+}) σε τρισθενές χρώμιο (Cr^{3+}). Όμως επειδή το σύμπλοκο της παραπάνω εικόνας σχηματίζεται μόνο με το Cr^{6+} η μέθοδος που περιγράφηκε είναι κατάλληλη για την ανίχνευση της συγκέντρωσης του Cr^{6+} όταν στο

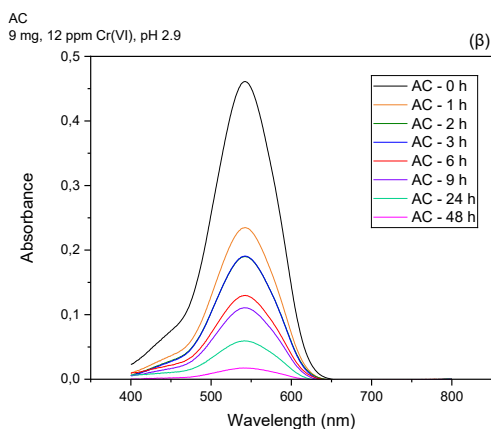
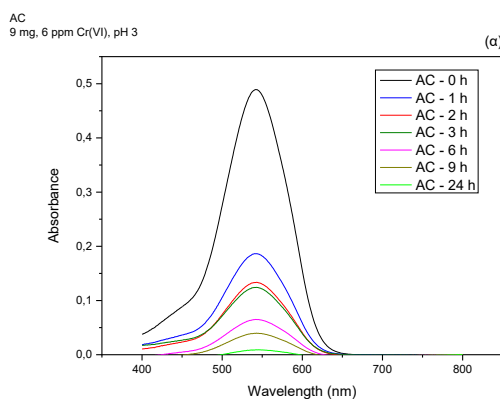
διάλυμα υπάρχουν και ιόντα Cr^{3+} τα οποία όμως δεν συμμετέχουν στην απορρόφηση στο ορατό.

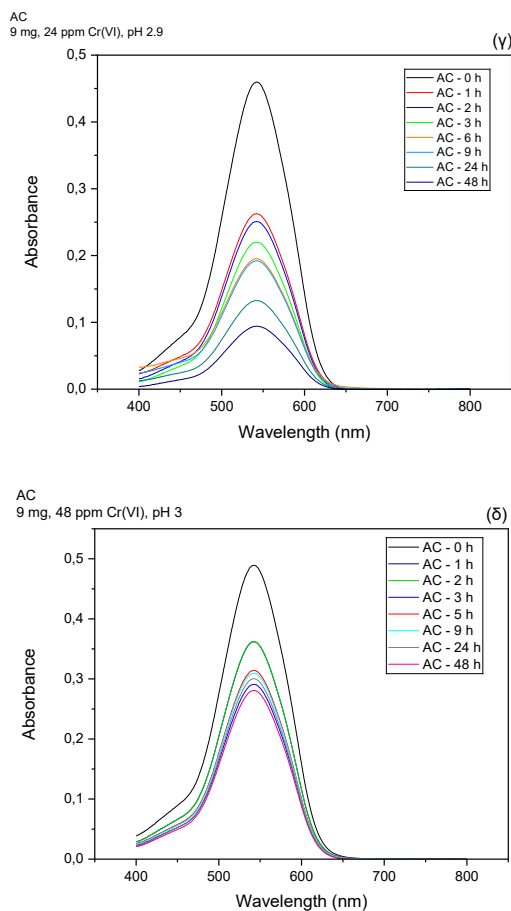
Έτσι απαιτείται η χρήση μιας καμπύλης βαθμονόμησης με σκοπό την εύρεση των συγκεντρώσεων των άγνωστων διαλυμάτων που προέκυψαν από τις αντιδράσεις των υλικών με τα ιόντα του εξασθενούς χρωμίου. Η καμπύλη βαθμονόμησης (καμπύλη της απορρόφησης στο UV συναρτήσει της συγκέντρωσης του Cr^{6+}) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, έχει δημιουργηθεί από τα φάσματα απορρόφησης στο UV-Vis πέντε διαλυμάτων του συμπλόκου Cr(VI) - διφαινυλοκαρβαζίδη, με διαφορετικές συγκεντρώσεις ιόντων Cr(VI) (0.2 mg/L - 0.4 mg/L-0.6 mg/L - 0.8 mg/L και 1 mg/L) [32], [33] . Μέσω των φασμάτων που προέκυψαν και απεικονίζονται στην εικόνα I του παραρτήματος, σχεδιάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης που δίνεται στην εικόνα II του παραρτήματος.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα αντίδρασης του ενεργού άνθρακα και των υβριδικών υλικών με υδατικά διαλύματα Cr^{6+} , σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cr^{6+} και χρόνους. Επιπλέον, για τον ενεργό άνθρακα μελετήθηκε και η επίδραση του pH σε 5 διαφορετικές τιμές έχοντας όμως σταθερή την αρχική συγκέντρωση του υλικού.

6.5.1) Αποτελέσματα προσρόφησης Cr^{6+} για τον ενεργό άνθρακα (AC)

Αρχικά παρουσιάζονται τα διαγράμματα που αφορούν αποκλειστικά τον ενεργό άνθρακα. Γίνεται η σύγκριση ανάμεσα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις του υδατικού διαλύματος Cr^{6+} και συγκεκριμένα στα ~6 ppm, 12 ppm, 24 ppm και 48 ppm αλλά έχοντας σταθερή τη τιμή του $\text{pH}=3$. Ο λόγος που επιλέγονται οι όξινες συνθήκες είναι για να γίνει πιο γρήγορα η οξείδωση του σιδήρου, να αυξηθεί το δυναμικό οξειδοαναγωγής $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$ και να ενισχυθεί η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Έτσι μέσω του οργάνου που χρησιμοποιείται για τη φασματοσκοπία UV-Vis λήφθηκαν τα φάσματα απορρόφησης των σύμπλοκων ενώσεων εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης που προκύπτουν μετά από διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης του AC με τα διαλύματα. Σε όλες τις περιπτώσεις έχουν παρθεί μετρήσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα και παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό.





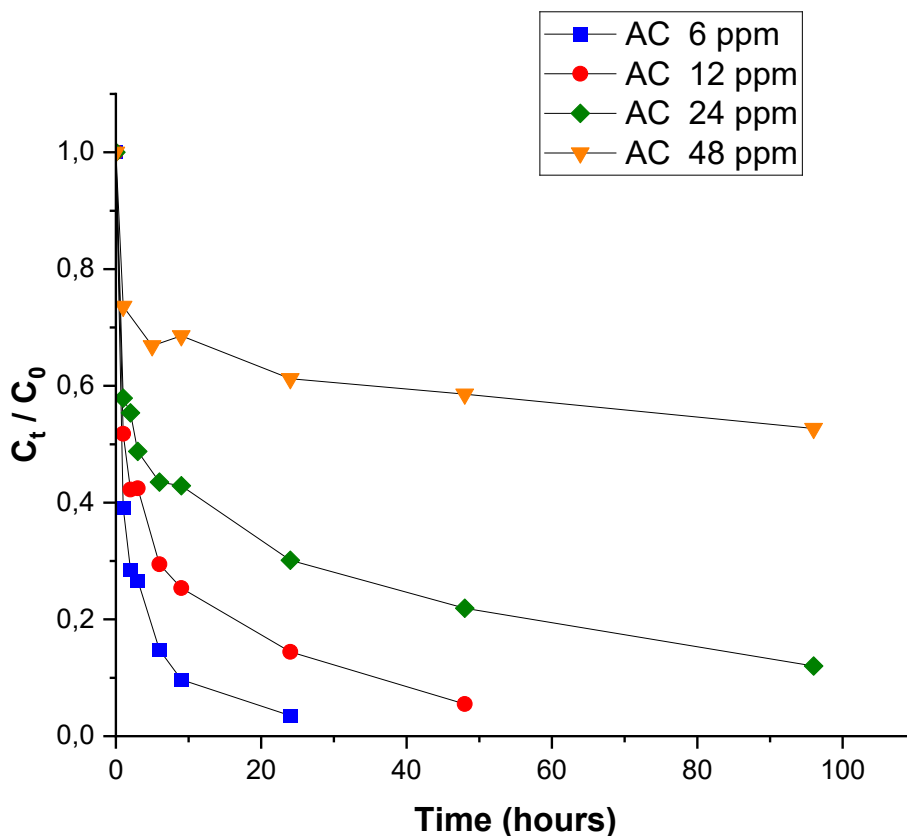
Εικόνα 6.14: Τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό για την περίπτωση του ενεργού άνθρακα, στα 6 ppm (α), 12 ppm (β), 24 ppm (γ) και 48 ppm (δ)

Γίνεται αντιληπτό ότι και στις 4 περιπτώσεις η απορρόφηση του συμπλόκου συμβαίνει στην περιοχή των 540 nm. Στην περίπτωση των 6 ppm διακρίνεται πως η απορρόφηση τείνει στο μηδέν ($A=0.091$) μετά από 24 ώρες ανάδευσης ενώ όταν η ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου είναι μεγαλύτερη δεν υπάρχει μηδενισμός ακόμα και μετά από 48 ώρες ανάδευσης. Στη συνέχεια παρατίθεται πίνακας με τις ακριβείς συγκεντρώσεις του Cr(VI) για κάθε περίπτωση, σε δύο διαφορετικά χρονικά σημεία, δηλαδή πριν ξεκινήσει το πείραμα στις 0 ώρες και μετά από ανάδευση για 24 ώρες.

Πίνακας 6.4: Οι τιμές των συγκεντρώσεων του Cr σε κάθε περίπτωση

	6 ppm	12 ppm	24 ppm	48 ppm
0 ώρες	5.84	11.02	21.98	46.73
24 ώρες	0.20	1.59	6.62	29.00

Χρησιμοποιώντας τις τιμές των συγκεντρώσεων $[\text{Cr(VI)}]_t$ που προκύπτουν από τα παραπάνω διαγράμματα, υπολογίζεται ο λόγος των συγκεντρώσεων $[\text{Cr(VI)}]_t/[\text{Cr(VI)}]_0$ (C_t/C_0) που παρουσιάζονται σε συνάρτηση με το χρόνο σε νέο γράφημα.



Εικόνα 6.15: Το διάγραμμα C_t/C_0 με το χρόνο για τον ενεργό άνθρακα, στις διαφορετικές ποσοστιαίες μονάδες υδατικού διαλύματος Cr(VI)

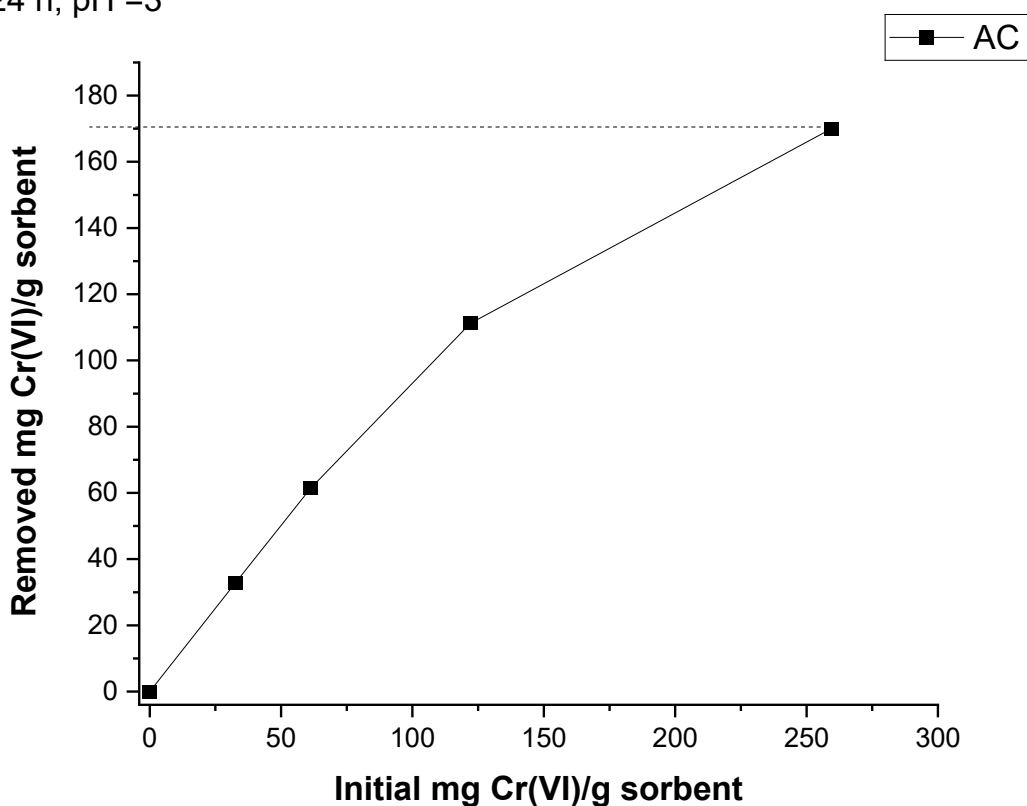
Παρατηρείται ότι στη μεγαλύτερη συγκέντρωση Cr(VI) δηλαδή στα 48 ppm προκύπτει και η μεγαλύτερη τιμή για το λόγο των συγκεντρώσεων. Ακόμη διακρίνεται πως στα 6 ppm ο λόγος C_t/C_0 μηδενίζεται γρήγορα, δηλαδή στις 24 ώρες, στα 12 ppm απαιτούνται 48 ώρες ενώ στις άλλες περιπτώσεις δεν φτάνει ποτέ στο μηδέν.

Έπειτα παρουσιάζεται το διάγραμμα για την μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα σε σχέση με την αρχική ποσότητα υδατικού διαλύματος Cr (VI). Σε αυτή την περίπτωση υπολογίζεται η μέγιστη ποσότητα Cr⁶⁺ που προσροφήθηκε ανά g AC μέσω των παρακάτω σχέσεων. Αρχικά ευρίσκεται η διαφορά των συγκεντρώσεων (Δ) για το Cr⁶⁺ ανάμεσα σε δύο διαφορετικά χρονικά διαστήματα, δηλαδή για $t = 0$ h και για $t = 24$ h και προκύπτει μια τιμή που αντιστοιχεί στα 180 mg AC. Για να προκύψει η τιμή που αντιστοιχεί στα 1000 mg AC/Fe ακολουθήθηκε η μέθοδος των τριών και μέσω της σχέσης:

$$\chi = \frac{(\Delta \times 1000)}{180} \quad (6.2)$$

Προέκυψε η τιμή του χ που αντιστοιχεί στη μέγιστη ικανότητα (maximum capacity) σε κάθε περίπτωση. Στο διάγραμμα που ακολουθεί δίνονται οι τιμές για τα 6,12,24 και 48 ppm που αντιστοιχούν σε 32.44, 61.22, 122.11, 259.55 mg Cr(VI)/g προσροφητή.

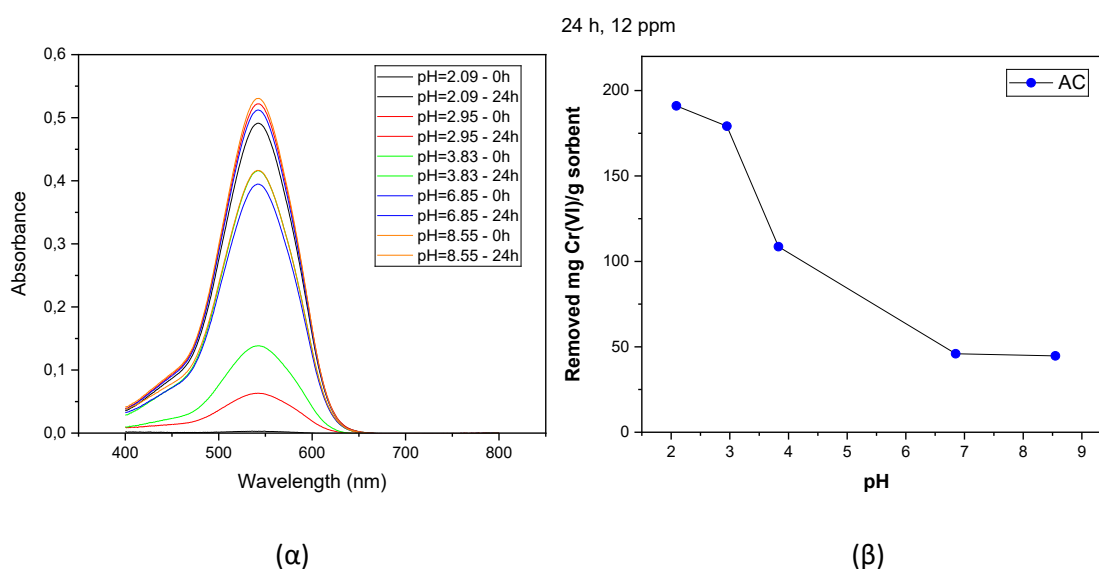
24 h, pH = 3



Εικόνα 6.16: Το διάγραμμα για την ποσότητα Cr(VI) που απομακρύνθηκε από τον ενεργό άνθρακα AC, σε σχέση με την αρχική ποσότητα Cr(VI) που χρησιμοποιήθηκε

Παρατηρείται ότι η ποσότητα Cr(VI) που απομακρύνθηκε αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής ποσότητας, όπως και προηγουμένως. Προκύπτει ότι η μέγιστη προσροφητική ικανότητά του ενεργού άνθρακα είναι στα 170 mg/g.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση του pH στη μείωση της συγκέντρωσης του Cr(VI). Συγκεκριμένα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε υδατικό διάλυμα Cr(VI) στα 12 ppm ενώ η ποσότητα του ενεργού άνθρακα που προστέθηκε στο διάλυμα ήταν 9 mg. Οι τιμές pH που ερευνήθηκαν ήταν pH = 2.09, pH = 2.95, pH = 3.83, pH = 6.85 και pH = 8.55 και πάρθηκε ένα φάσμα στην αρχή της διαδικασίας και ένα μετά από 24 ώρες ανάδευσης, σε κάθε περίπτωση. Οπότε στην εικόνα 6.18α δίνονται τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό των σύμπλοκων ενώσεων εξασθενούς χρωμίου με διφαινυλοκαρβαζίδη για τις διαφορετικές τιμές pH που μελετήθηκαν.



Εικόνα 6.17: (α) Τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό για τα διαλύματα Cr^{6+} , σε 0 και 24 h αντίδρασης με τον AC και σε διαφορετικές τιμές pH. (β) Η επίδραση της τιμής του pH στην ποσότητα Cr(VI)mg/g_{AC} που απομακρύνεται/μειώνεται από το διάλυμα.

Διακρίνεται ότι στη μεγαλύτερη τιμή pH δηλαδή σε pH = 8.55 αντιστοιχεί και η μεγαλύτερη τιμή στην απορρόφηση στο ορατό στις 24 ώρες αντίδρασης. Διαπιστώνεται ότι όσο μειώνεται η τιμή του pH μειώνεται και η τιμή της απορρόφησης του συμπλόκου και συγκεκριμένα για pH = 8.55, 6.85, 3.83, 2.95, 2.09 είναι $0.4165 > 0.3948 > 0.1384 >$

0.0632 > 0.003 αντίστοιχα. Επίσης στη μικρότερη τιμή $pH = 2.09$ μετά από 24 ώρες ανάδευσης η απορρόφηση είναι μηδενική ($A=0.003$).

Στη συνέχεια υπολογίζεται η ποσότητα $Cr(VI)$ που απομακρύνθηκε σε κάθε περίπτωση, μέσω της εξίσωσης (6.2) και δημιουργείται η γραφική παράσταση της εικόνας 6.17β που εκφράζει τη μείωση του εξασθενούς χρωμίου στο διάλυμα σε σχέση με την τιμή του pH . Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι στις πιο όξινες περιοχές η τιμή της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου είναι μεγαλύτερη και μειώνεται καθώς το διάλυμα βρίσκεται στη βασική περιοχή. Για την εξήγηση των παραπάνω αποτελεσμάτων και τη συμπεριφορά του υλικού ανάλογα με τη τιμή του pH παρατίθενται αποσπάσματα από εργασίες σε επιστημονικά περιοδικά.

Σύμφωνα με τη μελέτη του Nethaji κ.α (2013) προκύπτει πως στα πειράματά μας που διεξήχθησαν σε τιμή $pH=3$ το $Cr(VI)$ εμφανίζεται είτε με τη μορφή $[HCrO_4]^-$ ή ως $[Cr_2O_7]^{2-}$ ενώ για μεγαλύτερες τιμές ($pH>5.5$) εμφανίζεται ως CrO_4^{2-} . Επίσης περιγράφονται και τα τρία στάδια που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της προσρόφησης, όπου παρατηρείται:

- a. Μεταφορά της διαλυμένης ουσίας από το κύριο διάλυμα σε υγρό φιλμ της διαλυμένης ουσίας
- b. Διάχυση από το φιλμ στους πόρους του προσροφητικού υλικού
- c. Προσρόφηση στο εσωτερικό των πόρων

Δηλαδή κατά την προσρόφηση δεν γίνεται μόνο ενδοσωματιδιακή διάχυση αλλά και διάχυση του φιλμ που έχει ιδιαίτερη σημασία. [34]

Σε δημοσιευμένη εργασία του Fan και άλλων το 2016 αναφέρονται οι μορφές εμφάνισης του $Cr(VI)$ ανάλογα με τη τιμή του pH και εξηγείται πως το $[HCrO_4]^-$ προσροφάται στον άνθρακα λόγω της χαμηλής του ενέργειας ελεύθερης προσρόφησης. Ακόμη επισημαίνεται πως σε χαμηλά pH εμφανίζεται μεγάλη ποσότητα θετικών ιόντων υδρογόνου (H^+) τα οποία συνεισφέρουν στο θετικό φορτίο της επιφάνειας που τίθεται προς μελέτη για την προσρόφηση. Έτσι προκύπτει το συμπέρασμα πως οι ανιονικές μορφές του $Cr(VI)$, δηλαδή $[HCrO_4]^-$ και $[Cr_2O_7]^{2-}$ μπορούν να προσροφηθούν εύκολα στην επιφάνεια, χάρη στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. [35]

Ο Hsu μαζί με την ερευνητική του ομάδα μελέτησαν τον μαύρο άνθρακα (black carbon) που προκύπτει από την ατελή καύση ξύλου μπαμπού, φλοιού καρύδας ή ρυζιού. Αρχικά οξειδωσαν μερικώς την επιφάνεια του άνθρακα ώστε να αναπτυχθούν οι ενεργές ομάδες οξυγόνου και έπειτα πραγματοποίησαν πειράματα προσρόφησης Cr(VI). Έτσι διαπίστωσαν ότι ο μηχανισμός αντίδρασης του εξασθενούς χρωμίου με τον άνθρακα περιλαμβάνει δύο στάδια:

- i) Προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου στον άνθρακα
- ii) Αναγωγή σε τρισθενές χρώμιο

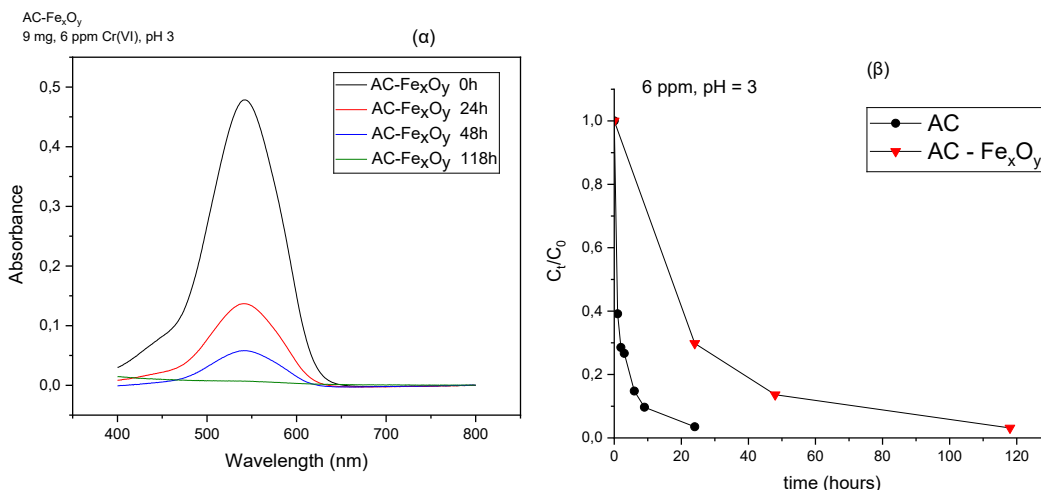
Για το τρισθενές χρώμιο, παρατηρείται πως ένα μέρος του καταβυθίζεται στην επιφάνεια του άνθρακα ενώ το υπόλοιπο σχηματίζει οκταεδρικές σύμπλοκες ενώσεις με τις ομάδες του οξυγόνου που βρίσκονται στην επιφάνεια του άνθρακα. Για την εξέταση των παραπάνω περιπτώσεων έλαβαν υπόψιν την τιμή του pH και σε χαμηλές τιμές (pH=3) παρατηρήθηκε ότι μικρή ποσότητα Cr³⁺ καταβυθίζεται ενώ μεγαλύτερη ποσότητα σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις. Αυτό συμβαίνει λόγω της διαλυτότητας του Cr³⁺ αφού σε χαμηλά pH είναι αρκετά διαλυτό και δεν είναι εύκολη η καταβύθισή του. Αντίθετα σε υψηλές τιμές pH ευνοείται η καταβύθιση στην επιφάνεια του άνθρακα διότι η διαλυτότητά του περιορίζεται.

Μέσω πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν για διάφορες τιμές pH (pH=3-7) διαπίστωσαν ότι ο ρυθμός προσρόφησης Cr(VI) μειώνεται με την αύξηση του pH του διαλύματος και συνεπώς η αναγωγή του χρωμίου ευνοείται σε χαμηλά pH. [36]

6.5.2) Αποτελέσματα προσρόφησης Cr⁶⁺ για τον ενεργό άνθρακα με οξείδια σιδήρου Fe_xO_y

Για να μελετηθεί η συμπεριφορά των υλικών, χρησιμοποιήθηκε η ίδια ποσότητα Cr⁶⁺ σε όλα τα διαλύματα ενώ και η τιμή του pH ήταν ίδια και συγκεκριμένα pH≈3. Οπότε για την περίπτωση των 6 ppm προκύπτει το φάσμα για την περίπτωση όπου έχει γίνει

προσθήκη Fe_xO_y σε ενεργό άνθρακα ενώ στην εικόνα 6.18β δίνεται το διάγραμμα για το λόγο των συγκεντρώσεων σε σχέση με τα διαφορετικά χρονικά διαστήματα για τα δύο υλικά.



Εικόνα 6.18: (α) Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για την περίπτωση του ενεργού άνθρακα με οξείδια σιδήρου και το διάγραμμα του λόγου των συγκεντρώσεων με το χρόνο για τον AC και τον AC-Fe_xO_y (β)

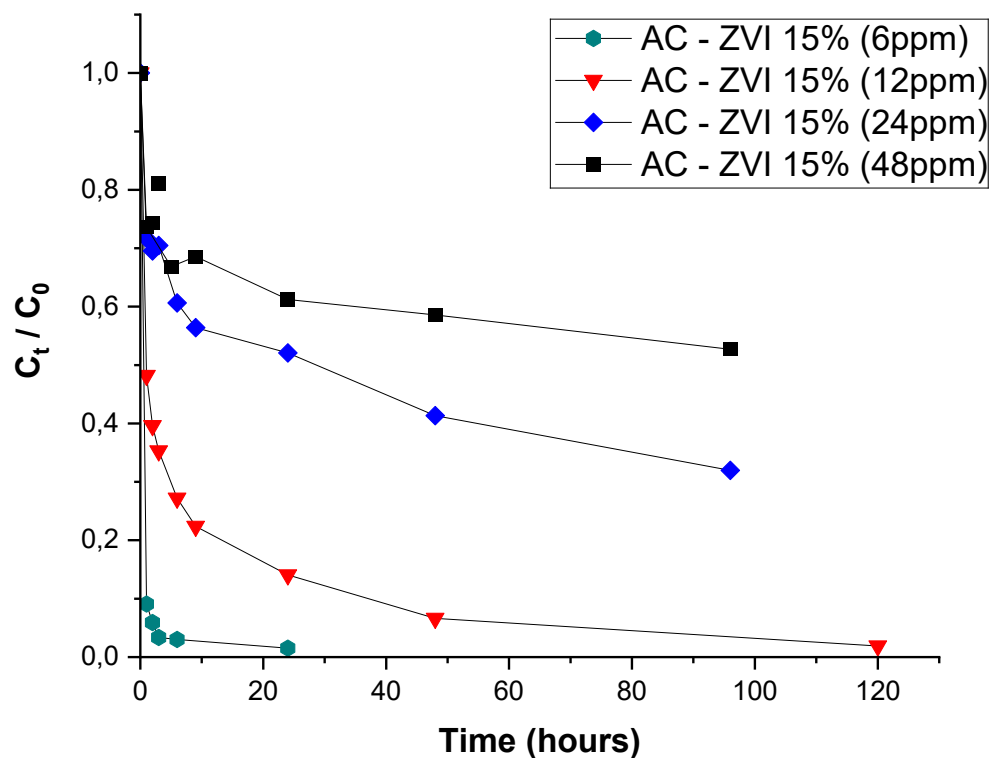
Από την εικόνα 6.18α, προκύπτει πως η απορρόφηση του συμπλόκου εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης εμφανίζεται σε $\lambda \approx 540 \text{ nm}$ αλλά η μεταβολή της συγκέντρωσης του υδατικού διαλύματος Cr^{6+} με την πάροδο του χρόνου είναι διαφορετική από τον AC. Για τον AC διαπιστώθηκε προηγουμένως, ότι η συγκέντρωση μειώνεται διαρκώς και μηδενίζεται μετά από 24 ώρες ανάδευσης όπου η απορρόφηση είναι ίση με $A = 0.0091$. Αντίθετα για τον AC - Fe_xO_y πρέπει να περάσουν 118 ώρες μέχρι να μηδενιστεί η συγκέντρωση του Cr^{6+} ($A = 0.007$).

Στην εικόνα 6.18β παρατηρείται ότι ο λόγος των συγκεντρώσεων μειώνεται με την πάροδο του χρόνου αλλά η τιμή του $[\text{Cr(VI)}]_t/[\text{Cr(VI)}]_0$ είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του AC - Fe_xO_y όπου $[\text{Cr(VI)}]_t/[\text{Cr(VI)}]_0 = 0.2982$ στις 24 ώρες ενώ για τον AC στο ίδιο χρονικό διάστημα είναι $[\text{Cr(VI)}]_t/[\text{Cr(VI)}]_0 = 0.0351$. Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω της ανάπτυξης

των νανοσωματιδίων στο δείγμα του AC-Fe_xO_y που μπορεί να οδηγεί σε μικρότερη ελεύθερη και διαθέσιμη για προσρόφηση, επιφάνεια στον ενεργό άνθρακα. Στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα η μείωση της συγκέντρωσης οφείλεται στην προσρόφηση των ιόντων Cr⁶⁺ στους πόρους του καθώς πιθανόν και στην αναγωγή του σε Cr³⁺. Με την ανάπτυξη των οξειδίων του σιδήρου προκύπτει ότι η προσροφητική ικανότητα του υλικού είναι μικρότερη σε σχέση με τον ενεργό άνθρακα οπότε στη συνέχεια δοκιμάστηκε η περίπτωση ανάπτυξης μαγνητικών νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους, που σύμφωνα με την βιβλιογραφία [19], [37], [38] έχει μεγαλύτερη δραστικότητα στην απομάκρυνση του Cr⁶⁺ απ' ό,τι τα οξείδια του σιδήρου.

6.5.3) Αποτελέσματα προσρόφησης Cr⁶⁺ για τον ενεργό άνθρακα με νανοσωματίδια Fe⁰ σε ποσοστό 15%

Για τον ενεργό άνθρακα όπου έχει γίνει προσθήκη νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους, μελετήθηκε η συμπεριφορά του υλικού σε διαφορετικές ποσότητες υδατικού διαλύματος Cr(VI). Σε αυτό το σημείο εξετάζεται ο AC – Fe 15% και συγκεκριμένα στα 6,12,24 και 48 ppm με την τιμή του pH να είναι σταθερή σε pH≈3. Μέσω της φασματοσκοπίας UV-Vis λήφθηκαν τα φάσματα του ορατού (που δίνονται στο παράρτημα) για το σύμπλοκο εξασθενούς χρωμίου με διφαινυλοκαρβαζίδη και έπειτα υπολογίστηκε ο λόγος των συγκεντρώσεων C_t/C₀ για κάθε περίπτωση. Έτσι προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα όπου δίνεται ο λόγος C_t/C₀ σε σχέση με τους διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης.

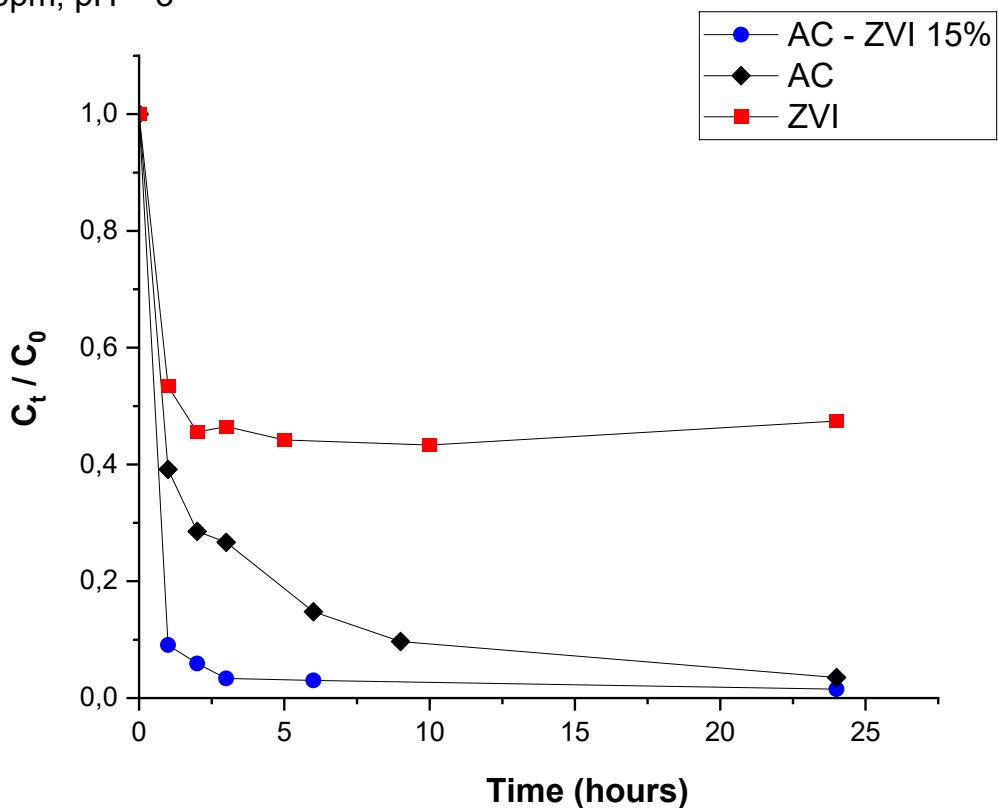


Εικόνα 6.19: Το διάγραμμα C_t/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο, για τον AC-ZVI 15% στις διαφορετικές συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος Cr(VI)

Από το διάγραμμα συμπεραίνεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του εξασθενούς χρωμίου που χρησιμοποιήθηκε στο υδατικό διάλυμα προκύπτει και μεγαλύτερη τιμή για το λόγο των συγκεντρώσεων στους διαφορετικούς χρόνους. Επίσης στην περίπτωση των 6 ppm ο λόγος αυτός μηδενίζεται μετά από 24 ώρες ενώ στα 12 ppm απαιτείται χρονικό διάστημα 120 ωρών.

Στη συνέχεια, στην εικόνα 6.20 δίνεται το συγκριτικό διάγραμμα του λόγου των συγκεντρώσεων συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης, για τον αρχικό ενεργό άνθρακα, τα μη υποστηριγμένα νανοσωματίδια Fe μηδενικού σθένους (ZVI) και το σύνθετο υλικό AC-ZVI 15%, σε διάλυμα Cr^{6+} συγκέντρωσης 6 ppm και pH 3.

6 ppm, pH = 3



Εικόνα 6.20: Το διάγραμμα C_t/C_0 με το χρόνο για τον AC-ZVI 15%, τον αρχικό AC και τα νανοσωματίδια ZVI

Παρατηρείται ότι για τα σωματίδια Fe^0 η δράση του υλικού είναι πολύ γρήγορη για τις 2 πρώτες ώρες ενώ στη συνέχεια σταματάει και η τιμή του λόγου C_t/C_0 δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές. Σχετικά με τις άλλες δύο περιπτώσεις διακρίνεται πως η προσροφητική ικανότητα του υλικού συνεχίζεται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, ενώ η απόδοση του υλικού είναι καλύτερη για τον AC – Fe 15%.

6.5.4) Μελέτη της κινητικής – προσδιορισμός τάξης αντίδρασης και σταθεράς ταχύτητας

Για τη μελέτη της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου, στα υλικά που μελετήθηκαν και για τον προσδιορισμό της τάξης αντίδρασης και τον υπολογισμό της σταθεράς της ταχύτητας, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Συγκεκριμένα εφαρμόστηκαν δύο διαφορετικά μοντέλα κινητικής έτσι ώστε να διερευνηθεί η ικανότητα προσρόφησης των υλικών και να προσδιοριστεί πιο μοντέλο περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα με σκοπό να χρησιμοποιηθεί στην ανάλυσή τους. Οι αρχικές εξισώσεις των μοντέλων αυτών βασίζονται στο ισοζύγιο μάζας σε μια διεργασία ισορροπίας και για την περίπτωση όπου η διαδικασία έχει επαναληφθεί n-φορές προκύπτει:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n(q_e - q_t)^n \quad (6.3)$$

Όπου q_t είναι η ποσότητα Cr(VI) σε mg Cr(VI)/g_{υλικού} που προσροφήθηκε στο δείγμα σε χρονικό διάστημα t (min), q_e είναι η συνολική ποσότητα Cr(VI) σε mg Cr(VI)/g_{υλικού} που προσροφήθηκε στο δείγμα στο στάδιο ισορροπίας όπου $t \rightarrow \infty$ και k_n με μονάδα μέτρησης (g_{υλικού}/mg Cr(VI))ⁿ⁻¹*(min)⁻¹ είναι η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης για n-επαναλήψεις.

Θεωρώντας ότι σε χρονικό διάστημα $t=0$, η ποσότητα είναι $q_t=0$ τότε μέσω της εξίσωσης (6.3) προκύπτει ότι ο ρυθμός μεταβολής της διαδικασίας είναι:

$$r_i = \frac{dq_t}{dt} = k_n^n q_e^n \quad (6.4)$$

6.5.4.1) Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης (pseudo-first order)

Θεωρώντας μια διαδικασία προσρόφησης 1^{ης} τάξης όπου $n=1$ και σύμφωνα με την μελέτη των Kannan και Murugavel [39] προκύπτει ότι η εξίσωση (6.3) αντικαθίσταται από την:

$$\frac{dq_1}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6.5)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση με οριακές συνθήκες $q_t=0$ για $t=0$ και $q_t=q_e$ για $t=t$ προκύπτει η εξίσωση για την ποσότητα q_t σύμφωνα με το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6.6)$$

Εφαρμόζοντας τον δεκαδικό λογάριθμο και στα δύο μέλη της εξίσωσης και μετά από πράξεις προκύπτει:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (6.7)$$

Το οποίο αντιστοιχεί σε γραμμική εξίσωση της μορφής $y = b + ax$

Ενώ ο ρυθμός μεταβολής, δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από:

$$r_i = \frac{dq_t}{dt} = k_1 q_e \quad (6.8)$$

6.5.4.2) Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης (pseudo-second order)

Σε αυτή την περίπτωση όπου $n=2$ και σύμφωνα με την μελέτη των Ho και McKay [40] προκύπτει:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6.9)$$

Κατά την ολοκλήρωση και εφαρμόζοντας τις ίδιες οριακές συνθήκες με παραπάνω προκύπτει:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{q_e k_2 t + 1} \quad (6.10)$$

Ενώ σε γραμμική εξίσωση της μορφής $y = b + ax$ μπορεί να δοθεί από τη σχέση:

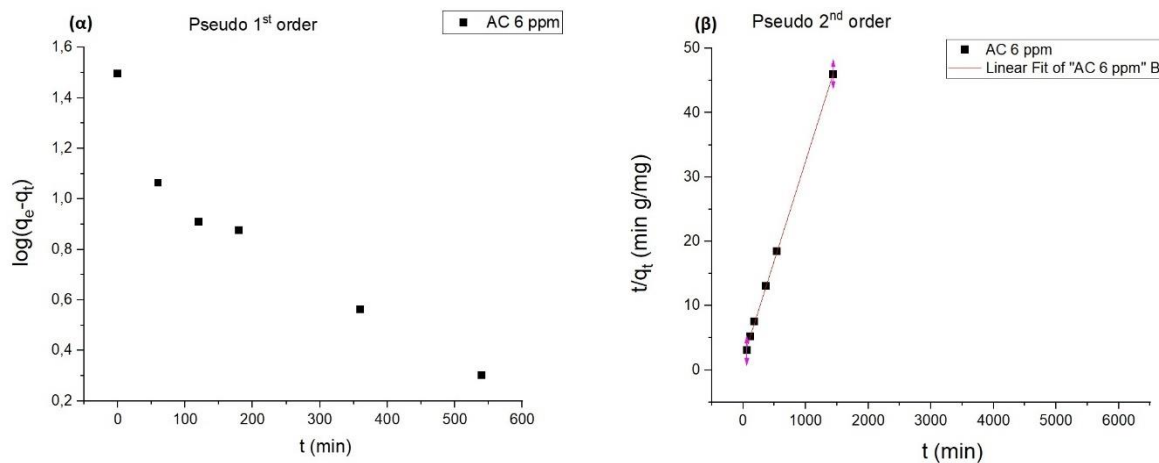
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6.11)$$

Η ταχύτητα της αντίδρασης στην περίπτωση του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης είναι:

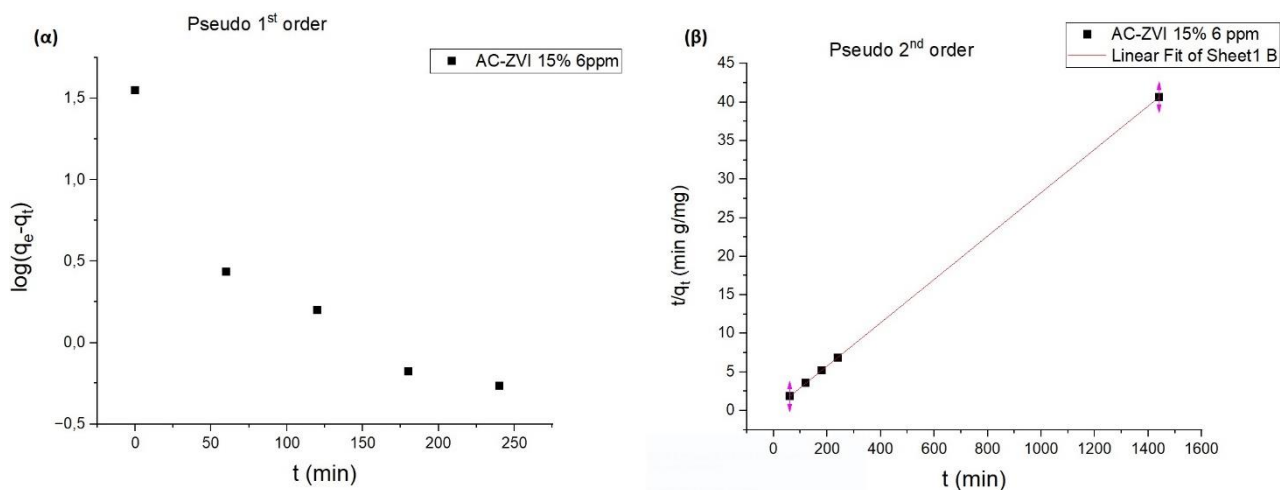
$$r_i = \frac{dq_t}{dt} = k_2 q_e^2 \quad (6.12)$$

Οπότε για τον ενεργό άνθρακα (AC), τον ενεργό άνθρακα με νανοσωματίδια σιδήρου σε ποσοστό 15% (AC-ZVI 15%) και για την περίπτωση των μη υποστηριγμένων σε ενεργό άνθρακα, νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (n-ZVI) εφαρμόζονται οι εξισώσεις (6.7) και (6.11) για το μοντέλο ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης αντίστοιχα και προκύπτουν οι εξής γραφικές παραστάσεις.

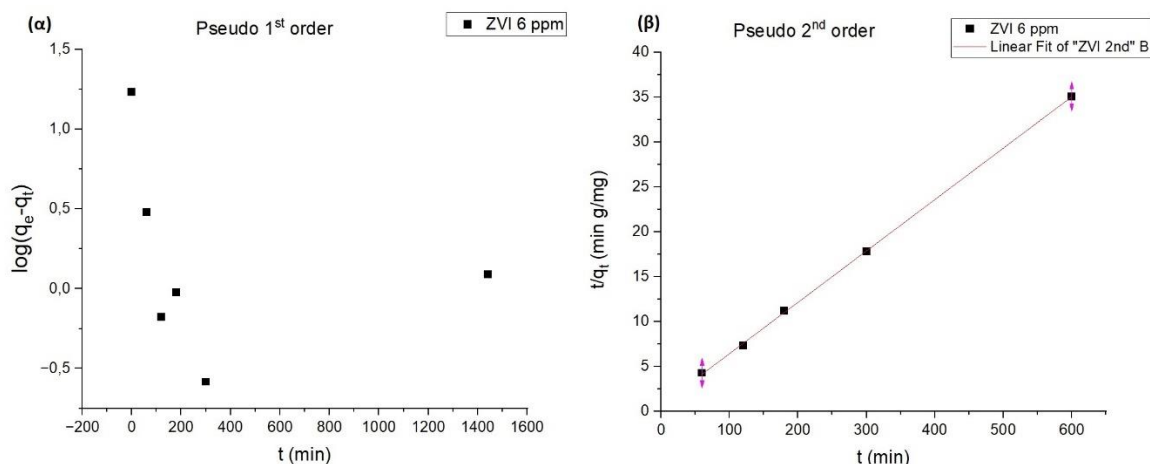
Σε αυτή την υποενότητα δίνονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα για την περίπτωση των 6 ppm σε κάθε υλικό ενώ τα ευρήματα από τις διαφορετικές συγκεντρώσεις του υδατικού διαλύματος Cr^{6+} παρατίθενται στο παράρτημα.



Εικόνα 6.21: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα 6 ppm, σε pH=3 εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)



Εικόνα 6.22: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα AC-ZVI 15% 6 ppm, σε pH=3 εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)



Εικόνα 6.23: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στα μη υποστηριγμένα νανοσωματίδια n-ZVI 6 ppm, σε pH=3 εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)

Παρατηρείται πως το μοντέλο το οποίο αντιστοιχεί και στα τρία υλικά είναι αυτό της ψευδο-δεύτερης τάξης το οποίο παρουσιάζει τέλεια γραμμικότητα. Στον πίνακα 6.5 παρατίθενται οι τιμές για την σταθερά του ρυθμού προσρόφησης k_2 , την ποσότητα q_e , την ταχύτητα της αντίδρασης r_i και την τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 για κάθε περίπτωση υλικού έτσι ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η σύγκριση.

Πίνακας 6.5: Οι τιμές για τις παραμέτρους k_2 , q_e , r_i και R^2 για κάθε περίπτωση υλικού, σύμφωνα με το μοντέλο της ψεύδο 2^{ης} τάξης

	K_2 (g/mg*min)	q_e (mg/g υλικού)	r_i (mg/g*min)	R^2
AC 6 ppm	0.000623	31.3106	0.61063	0.99963
AC - ZVI 15% 6ppm	0.005653	35.4453	7.10227	1.00000
ZVI 6 ppm	0.057310	17.0998	1.46828	0.99981
AC 12 ppm	0.000150	57.8603	0.50333	0.99779
AC - ZVI 15% 12ppm	0.000136	59.6994	0.48576	0.99945
AC 24 ppm	4.44652E-05	107.4511	0.51338	0,99521
AC - ZVI 15% 24ppm	5.56322E-05	76.0428	0.32169	0.99499
AC 48 ppm	4.21195E-05	129.5466	0.70686	0.99018
AC - ZVI 15% 48ppm	3.90969E-05	122.8684	0.59023	0.99485

Από τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 μπορεί να επιβεβαιωθεί ότι το μοντέλο που αντιστοιχεί στα υλικά είναι αυτό της ψευδο-δεύτερης τάξης αφού η τιμή του R^2 προσεγγίζει τη μονάδα. Σχετικά με την ταχύτητα των αντιδράσεων, παρατηρείται πως στην περίπτωση των 6 ppm το σύνθετο υλικό είναι πιο αποτελεσματικό στην αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου, λόγω της μεγαλύτερης τιμής του συντελεστή k_2 ενώ και η ταχύτητα της αντίδρασης r_i παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη τιμή στο AC - ZVI 15% σε σχέση με τον AC. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις, δηλαδή στα 12, 24 και 48 ppm δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές ανάμεσα στις τιμές αυτών των παραμέτρων.

6.5.5) Αποτελέσματα απομάκρυνσης Cr^{6+} για τον ενεργό άνθρακα με νανোসωματίδια Fe^0 για 4 διαφορετικά ποσοστά σιδήρου

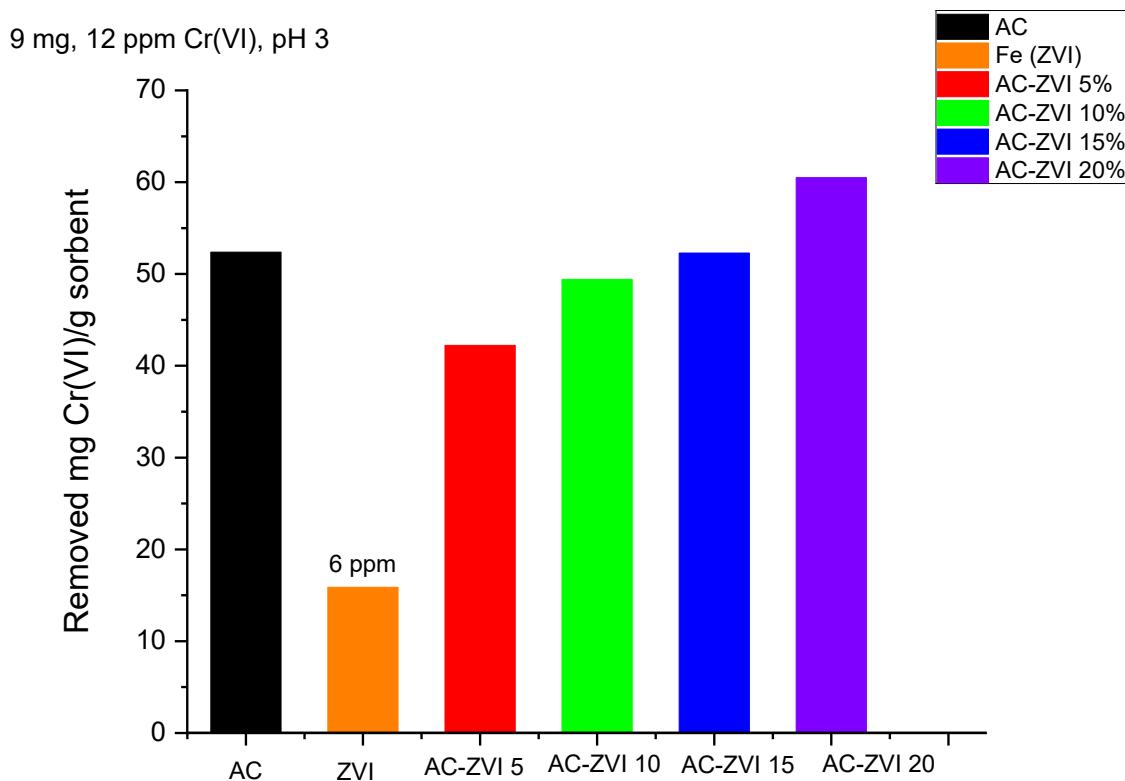
Σε αυτή την υποενότητα μελετάται η περίπτωση του ενεργού άνθρακα όπου έχει γίνει προσθήκη νανোসωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους (ZVI). Για τον Fe^0 διακρίνονται 4 περιπτώσεις για 4 διαφορετικά ποσοστά σιδήρου και συγκεκριμένα για ποσοστό Fe 5%, 10%, 15% και 20% κ.β. κατά τη σύνθεση των υλικών. Η σύγκριση πραγματοποιείται έχοντας την ίδια ποσότητα υδατικού διαλύματος Cr^{6+} , δηλαδή στα 12 ppm.

Έτσι μέσω της εξίσωσης (6.2) υπολογίζεται η ποσότητα του $Cr(VI)$ που απομακρύνθηκε με τις τιμές αυτές να δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6.6: Οι τιμές της ποσότητας Cr^{6+} που απομακρύνθηκε από το διάλυμα σε κάθε περίπτωση

AC	52,38211 mg Cr^{6+}/g AC/Fe
Fe^0 (ZVI)	15,86724 mg Cr^{6+}/g AC/Fe
AC – ZVI 5%	42,22134 mg Cr^{6+}/g AC/Fe
AC – ZVI 10%	49,40822 mg Cr^{6+}/g AC/Fe
AC – ZVI 15%	52,2908 mg Cr^{6+}/g AC/Fe
AC – ZVI 20%	60,49507 mg Cr^{6+}/g AC/Fe

Χρησιμοποιώντας τις τιμές του πίνακα αναπαρίστανται σε ραβδόγραμμα τα αποτελέσματα έτσι ώστε να μπορεί να γίνει η σύγκριση ανάμεσα στα διαφορετικά υλικά.



Εικόνα 6.24: Το γράφημα με τη ποσότητα Cr^{6+} που απομακρύνθηκε από το διάλυμα, παρουσία των διαφορετικών υβριδικών υλικών AC-ZVI, συγκριτικά με τις αντίστοιχες τιμές του αρχικού AC, σε αρχική συγκέντρωση 12 ppm και των μη υποστηριγμένων νανοσωματιδίων ZVI 6 σε ppm.

Προκύπτει ότι η βέλτιστη απόδοση εμφανίζεται στην περίπτωση όπου έχει γίνει προσθήκη νανοσωματιδίων σιδήρου σε ποσοστό 20% μιας και τότε είναι υψηλότερη από τον αρχικό ενεργό άνθρακα αλλά και από τα μη υποστηριγμένα νανοσωματίδια σιδήρου.

Λαμβάνοντας υπόψιν την μελέτη του Zhang και της ομάδας του συμπεραίνεται πως η τιμή pH=3 που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα, είναι ιδανική για την απομάκρυνση του Cr^{6+} από την επιφάνεια των υβριδικών υλικών BC-nZVI

Συγκεκριμένα στη δημοσίευσή τους αναφέρουν τα αποτελέσματα που προέκυψαν μετά από πειράματα σε τρεις διαφορετικές τιμές pH και συγκεκριμένα σε pH=3, pH=7 και

pH=10 καταλήγοντας ότι η απομάκρυνση του Cr ήταν πιο αποτελεσματική στη χαμηλότερη τιμή pH. Οπότε σε αυτή την περίπτωση είναι πιο ευεργετικός ο ρόλος των n-ZVI αφού απελευθερώνεται περισσότερη ποσότητα κατιόντων υδρογόνου (H^+) και επιταχύνεται η αναγωγή από Cr^{6+} σε Cr^{3+} . Ακόμη μειώνεται το υδροξείδιο του σιδήρου ($Fe(OH)_2$) στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων σιδήρου με αποτέλεσμα να δημιουργούνται νέες ενεργές θέσεις, στις οποίες μπορεί να πραγματοποιηθεί μια χημική αντίδραση. [21]

6.5.6) Ανίχνευση της συγκέντρωσης του ολικού Cr στο διάλυμα μετά τα πειράματα προσρόφησης/αναγωγής

Σε αυτή την υποενότητα, χρησιμοποιώντας το $KMnO_4$ ως οξειδωτικό μέσο για την μετατροπή του ολικού χρωμίου σε Cr^{6+} , εξετάζεται τι συμβαίνει με το εξασθενές χρώμιο μετά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας. Συγκεκριμένα προσδιορίζεται το ποσοστό του Cr^{6+} που ανάγεται σε Cr^{3+} και το ποσοστό του Cr^{6+} που προσροφάται στην επιφάνεια των υλικών.

Αφού πραγματοποιήθηκε προσθήκη $KMnO_4$ σε 10 διαφορετικά υπερκείμενα υδατικά διαλύματα Cr^{6+} για τα οποία κρατήθηκε ποσότητα σε πλαστικό μπουκαλάκι μετά την ολοκλήρωση της μελέτης δηλαδή στο μηδενισμό της συγκέντρωσης του Cr^{6+} ή στην επίτευξη μιας σταθερής κατάστασης, λήφθηκαν τα φάσματα των σύμπλοκων ενώσεων εξασθενούς χρωμίου-διφαινυλοκαρβαζίδης, μέσω της φασματοσκοπίας UV-Vis. Έπειτα μέσω των τιμών της απορρόφησης, υπολογίστηκε η συγκέντρωση χρωμίου σε κάθε περίπτωση. Έτσι στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα αυτά αλλά και τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω της κινητικής, κατά τα πειράματα της προσρόφησης/αναγωγής από τα διαφορετικά υλικά, ώστε να γίνει η σύγκριση.

Πίνακας 6.7: Οι τιμές της συγκέντρωσης του χρωμίου για τις δύο διαφορετικές περιπτώσεις

	Cr⁶⁺ που απέμεινε στο δ/μα από πειράματα κινητικής (B) (ppm)	Cr⁶⁺ στο δ/μα λόγω προσθήκης KMnO₄ (B+C) (ppm)
AC 96h-24ppm	2.642	14.296
ZVI 24h-6ppm	2.576	2.414
AC-ZVI 5% 24h-12ppm	2.819	4.009
AC-ZVI 10% 24h 12ppm	1.765	3.798
AC-ZVI 15% 6h-6ppm	0.196	2.091
AC-ZVI 15% 48h-12ppm	0.727	3.471
AC-ZVI 15% 120h-12ppm	0.208	4.392
AC-ZVI 20% 24h-12ppm	0.624	3.568

Μετά την προσθήκη του KMnO₄ πραγματοποιείται αντίδραση οξείδωσης στα ιόντα του χρωμίου που έχουν μικρότερο σθένος από το Cr⁶⁺, με αποτέλεσμα όλα τα ιόντα χρωμίου που είχαν απομείνει στα διαλύματα να οξειδωθούν σε Cr⁶⁺, και να είναι δυνατή η ανίχνευσή τους με τη μέθοδο της διφαινυλοκαρβαζίδης. Οι αντίστοιχες τιμές των συγκεντρώσεων, δίνονται στην δεξιά στήλη του πίνακα 6.4.

Παρατηρείται ότι σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση του χρωμίου είναι μεγαλύτερη για την περίπτωση όπου έχει γίνει προσθήκη KMnO₄, επιβεβαιώνοντας έτσι τη θεωρία, ότι σε όλα τα συστήματα, έχει γίνει προσρόφηση αλλά και αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Για τα μη υποστηριγμένα σε ενεργό άνθρακα, νανοσωματίδια

σιδήρου μηδενικού σθένους (n-ZVI) οι τιμές των δύο ποσοτήτων είναι παραπλήσιες ενώ η υψηλότερη προκύπτει για την ποσότητα του Cr^{6+} στο διάλυμα από τα πειράματα κινητικής. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι εξαιτίας της οξειδωσης του Fe^0 σε Fe^{2+} και Fe^{3+} οδηγώντας σε κοινή καταβύθιση Fe(III)/Cr(III) και στον σχηματισμού ιζημάτων που προκύπτουν από την υψηλή οξειδωτική ιδιότητα των n-ZVI.

Στον πίνακα 6.7 αποτυπώνονται η ποσότητα του Cr^{6+} που παρέμεινε στο διάλυμα μετά τα πειράματα κινητικής, η οποία αναφέρεται ως (B) και η ποσότητα του Cr^{6+} που παρέμεινε στο διάλυμα μετά την προσθήκη του KMnO_4 που αναφέρεται ως (B+C). Έτσι γνωρίζοντας τις παραπάνω τιμές, μπορεί να προσδιοριστεί η ποσότητα του Cr^{3+} που παρέμεινε στο διάλυμα μετά τα πειράματα της κινητικής, δηλαδή το (C). Στον πίνακα 6.8 αποτυπώνονται αρχικά οι τιμές του (C) που υπολογίστηκε με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω ενώ παρατίθεται και η ίδια ποσότητα εκφρασμένη σε mg/g. Ακόμη υπολογίστηκαν τα ποσοστά της συγκέντρωσης του Cr^{3+} ($E_{\text{red}}\%$) που παρέμεινε στα διαλύματα μετά τις αντιδράσεις κινητικής παρουσία των υλικών και που έχει προκύψει από αντιδράσεις αναγωγής και όχι προσρόφησης. Η ποσότητα αυτή υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$E_{\text{red}} \% = \left(\frac{q_t}{q_{\text{total}}} \right) * 100 \quad (6.12)$$

Όπου η ποσότητα q_{total} προκύπτει ως η διαφορά ανάμεσα στην αρχική ποσότητα για την κάθε περιεκτικότητα εκφρασμένη σε mg/g μείον την ποσότητα Cr^{6+} στο διάλυμα από τα πειράματα κινητικής (mg/g) και δίνεται στην τελευταία στήλη του πίνακα 6.8. Ενώ q_t είναι η ποσότητα του Cr^{3+} που παρέμεινε στο διάλυμα (mg/g) μετά από t χρονικό διάστημα αντίδρασης, στα πειράματα της κινητικής.

Επιπλέον στον πίνακα 6.9 εκτός από το ποσοστό $E_{\text{red}}\%$ δίνεται και το ποσοστό του ολικού Cr που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια των υλικών είτε ως Cr^{6+} είτε ως Cr^{3+} , το οποίο και συμβολίζεται με E_{ads} και προκύπτει ως:

$$E_{\text{ads}}(\%) = 100 * \left(1 - \frac{q_t}{q_{\text{total}}} \right) = 100 - E_{\text{red}} \quad (6.13)$$

Πίνακας 6.8: Οι τιμές της ποσότητας του Cr^{3+} καθώς και της ποσότητας q_{total}

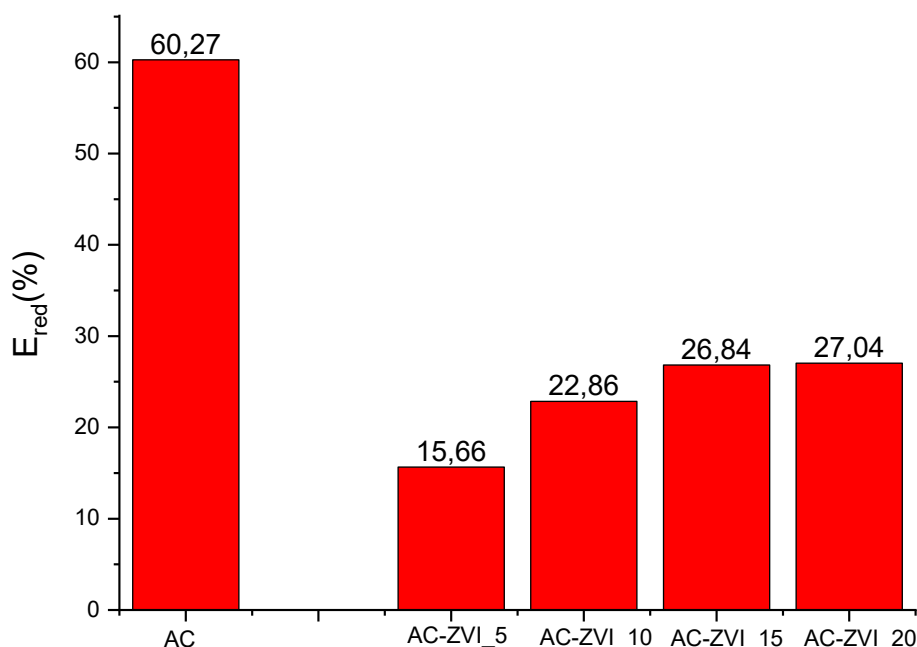
	Cr^{3+} στο δ/μα από πειράματα κινητικής (C) (ppm)	q_t (mg/g) (Cr^{3+} στο διάλυμα)	q_{total} (mg/g)
AC 96h-24ppm	11.654	64.747	107.435
ZVI 24h-6ppm	-0.162	0.000	15.865
AC-ZVI 5% 24h-12ppm	1.190	6.613	42.223
AC-ZVI 10% 24h 12ppm	2.033	11.296	49.408
AC-ZVI 15% 6h-6ppm	1.896	10.533	34.902
AC-ZVI 15% 48h-12ppm	2.745	15.248	56.817
AC-ZVI 15% 120h-12ppm	4.184	23.243	59.700
AC-ZVI 20% 24h-12ppm	2.944	16.356	60.497

Πίνακας 6.9: Οι τιμές για την ποσότητα που έχει αναχθεί E_{red} και για την ποσότητα που έχει προσροφηθεί E_{ads}

	E_{red} (%)	E_{ads} (%)
AC 96h-24ppm	60.27	39.73
ZVI 24h-6ppm	0.00	100.00
AC-ZVI 5% 24h-12ppm	15.66	84.34
AC-ZVI 10% 24h 12ppm	22.86	77.14
AC-ZVI 15% 48h-12ppm	26.84	73.16
AC-ZVI 20% 24h-12ppm	27.04	72.96

Σχετικά με την περίπτωση των n-ZVI προκύπτει πως δεν συνεισφέρουν καθόλου στην αναγωγή του χρωμίου ενώ η ποσότητα που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια των σωματιδίων είναι ίση με $E_{ads}=100\%$. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται λόγω της καθίζησης ιζημάτων, όπως περιγράφηκε παραπάνω.

Οι ποσότητες για το E_{red} που απεικονίζονται στον πίνακα 6.9, παρατίθενται στη συνέχεια και με τη μορφή ραβδογράμματος ώστε να εξεταστεί η δράση του κάθε υλικού.



Εικόνα 6.25: Η ποσότητα E_{red} για τα δείγματα AC, AC-ZVI 5%, AC-ZVI 10%, AC-ZVI 15% και AC-ZVI 20%

Παρατηρείται ότι το υψηλότερο ποσοστό της συγκέντρωσης του Cr^{3+} στο διάλυμα, εμφανίζεται για την περίπτωση του ενεργού άνθρακα όπου $E_{red} = 60.27\%$, δείχνοντας έτσι πως το συγκεκριμένο υλικό δεν είναι τόσο αποδοτικό στην απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου. Αντιθέτως στα σύνθετα υλικά προκύπτει πως στο χαμηλότερο ποσοστό σιδήρου, δηλαδή στο AC-ZVI 5%, η ποσότητα τρισθενούς χρωμίου που παρέμεινε στο διάλυμα έχει την μικρότερη τιμή $E_{red} = 15.66\%$. Στα υπόλοιπα υλικά οι τιμές του E_{red} είναι παρόμοιες μεταξύ τους και μεγαλύτερες από την περίπτωση του AC-ZVI 5%. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι σε υψηλά ποσοστά σιδήρου, τα σωματίδια συσσωματώνονται οδηγώντας έτσι σε φραγή των πόρων και σε κάλυψη της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα με αποτέλεσμα να περιορίζεται η συγκέντρωση του Cr^{3+} στην επιφάνεια των υλικών.

7) ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε ο ενεργός άνθρακας που παρασκευάστηκε από βιομάζα φύλλων αλόης με χρήση μικροκυμάτων. Συγκεκριμένα ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα για την ενσωμάτωση οξειδίων του σιδήρου και μαγνητικών νανοσωματιδίων του σιδήρου δημιουργώντας έτσι υλικά που αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητά τους στην προσρόφηση εξασθενούς χρωμίου, το οποίο είναι ένας πολύ τοξικός ρύπος. Για τον χαρακτηρισμό των υλικών που προέκυψαν εφαρμόστηκαν οι εξής τεχνικές: περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD), φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), ποροσιμετρία αζώτου και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Επίσης μέσω της φασματοσκοπίας UV-Vis μελετήθηκε η απόδοση των υλικών σχετικά με την προσρόφηση και αναγωγή του Cr^{6+} , σε διάφορες συνθήκες. Οπότε τα συμπεράσματα που εξήχθησαν δίνονται στη συνέχεια.

Από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-Χ προέκυψε ότι η σύνθεση μαγνητικών οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα έγινε επιτυχώς και τα νανοσωματίδια που σχηματίστηκαν ήταν της φάσης του μαγνητίτη (Fe_3O_4) ή του μαγκεμίτη ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ενώ και η σύνθεση των n-ZVI ήταν αποτελεσματική αφού οι ανακλάσεις αντιστοιχήθηκαν με εκείνες του Fe^0 .

Μέσω της φασματοσκοπίας IR βρέθηκαν οι αναμενόμενες ταινίες απορρόφησης για υλικά άνθρακα, δηλαδή δονήσεις δεσμών όπως $\text{C}=\text{O}$ και $\text{C}=\text{C}$ ενώ στην περίπτωση του ενεργού άνθρακα με οξείδια σιδήρου ($\text{AC-Fe}_x\text{O}_y$) παρατηρήθηκαν κορυφές που αντιστοιχούν σε ορυκτά του σιδήρου.

Από την ποροσιμετρία αζώτου διαπιστώθηκε πως η ειδική επιφάνεια S_{BET} έχει υψηλή τιμή για τον ενεργό άνθρακα αλλά και για τα σύνθετα υλικά AC-ZVI. Επίσης ο συνολικός όγκος των πόρων V_{pore} μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού του Fe το οποίο υποδηλώνει ορθή διασπορά των νανοσωματιδίων.

Από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και μέσω των φωτογραφιών που λήφθηκαν, εντοπίστηκαν φωτεινές περιοχές που αντιστοιχούν σε σωματίδια σιδήρου, ενώ προσδιορίστηκε και το μέγεθος των μαγνητικών νανοσωματιδίων Fe. Μέσω της ανάλυσης

EDS διαπιστώθηκε πως η μεγαλύτερη ατομική συγκέντρωση αντιστοιχεί στον άνθρακα, ενώ ακολουθεί το οξυγόνο και ο σίδηρος.

Τέλος μέσω των πειραμάτων αντίδρασης των υλικών με το εξασθενές χρώμιο και της φασματοσκοπίας UV-Vis, για τον ενεργό άνθρακα προέκυψε το συμπέρασμα πως η ποσότητα Cr(VI) που απομακρύνεται είναι μεγαλύτερη στις χαμηλές τιμές pH. Ακόμη διαπιστώθηκε ότι την βέλτιστη απόδοση στην ικανότητα απομάκρυνσης του Cr⁶⁺ εμφανίζει το υλικό με ενεργό άνθρακα και μαγνητικά νανοσωματίδια σιδήρου σε ποσοστό 20%. Συγκεκριμένα σε αυτό το σύνθετο υλικό (AC-ZVI 20%), η ποσότητα Cr⁶⁺ που απομακρύνθηκε από το διάλυμα, βρέθηκε ίση με 60.5 mg Cr⁶⁺/g_{AC/Fe}, ενώ στον αρχικό ενεργό άνθρακα (AC) ίση με 52.4 mg Cr⁶⁺/g_{AC/Fe} και στα μη υποστηριγμένα νανοσωματίδια Fe μηδενικού σθένους (ZVI) ίση με 15.9 mg Cr⁶⁺/g_{AC/Fe}. Επίσης μέσω της μελέτης της κινητικής, βρέθηκε πως το κατάλληλο μοντέλο για την περιγραφή είναι αυτό της ψευδο-δεύτερης τάξης ενώ η μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης προέκυψε για την περίπτωση του AC-ZVI 15% στα 6 ppm. Τέλος με χρήση του KMnO₄ πραγματοποιήθηκε η οξείδωση των ιόντων σε Cr⁶⁺ και προέκυψε πως η προσρόφηση αλλά και η αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου έγινε επιτυχώς, ενώ η μικρότερη τιμή της συγκέντρωσης του Cr³⁺ (E_{red}%) που παρέμεινε στα διαλύματα μετά τις αντιδράσεις κινητικής, βρέθηκε για το σύνθετο υλικό AC-ZVI 5%.

8) ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1] D. A. J. Rouquerol, «Recommendations for the characterization for porous solids,» *Pure and applied chemistry*, 1994.
- 2] Π. Δ., «Πορώδη υλικά,» 2025.
- 3] Δ. Γουρνής, «Χημικές προσεγγίσεις κεραμικών σε μικρο και νάνο διαστάσεις,» Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Ιωάννινα, 2023.
- 4] D. R. W. Callister, *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*, Θεσσαλονίκη: Τζιόλα, 2022.
- 5] Γαλδαδάς, *Περιοδικός Πίνακας (τόμος A & B)*, Αθήνα: Ψυχάρης, 2016.
- 6] Λ. Μ., «Λειτουργικά και καταλυτικά μοριακά υλικά,» Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων - Τμήμα Χημείας, Ιωάννινα.
- 7] Μ. Καρακασίδης, «Νανοπορώδη και υβριδικά νανοϋλικά σε περιβαλλοντικές εφαρμογές,» Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2015.

- 8] E. M, «Multiple-dose activated charcoal in acute self-poisoning: a randomized controlled trial,» *Lancet*, 2008.

- 9] N. R., «The Guardian,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.theguardian.com/lifeandstyle/2017/jun/28/charcoal-black-food-beauty-fad-instagram-health-claims>.

- 10] Η. Αντωνόπουλος, «kalliergo.gr,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.kalliergo.gr/votana-kipos/kalliergeia-aloe-vera-plirofories/>.

- 11] Α. Κραββαρίτη, «Pharmacy & discount,» 9 Αυγούστου 2024. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.pharmacydiscount.gr/blog/aloe-vera-idiotites-kai-ofeli.htm>.

- 12] «Agroenergy,» [Ηλεκτρονικό]. Available: .
<http://www.agroenergy.gr/categories/βιομάζα>.

- 13] Η. Μ., «A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion,» *Energy Institute*, 17 Δεκεμβρίου 2018.

- 14] Κ. Σαλμάς, «Μηχανική διεργασία πυρόλυσης, αεριοποίησης βιομάζας για παραγωγή νέων προηγμένων υλικών,» Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2018-2019.

- 15] Φ. Βασιλοπούλου, «vita.gr,» 1 Νοέμβριος 2007. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www-vita-gr.cdn.ampproject.org/c/s/www.vita.gr/2007/11/01/ygeia/poso-kindyneyoyme-apo-to-eksasthenes-xrwmio/amp/#development=1>.
- 16] J. C. -. W.Zhang, «Stabilization of chromium ore processing residue (COPR),» *Journal of Hazardous Materials*, Σεπτέμβριος 2005.
- 17] Α. Μάρκου, «Δομή των υλικών - Υπεραγωγιμότητα και υπεραγώγιμα υλικά,» Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.
- 18] T. Hyeon, «Chemical synthesis of magnetic nanoparticles,» *The Royal Society of Chemistry*, 2003.
- 19] A. C. M. Mortazavian, «Activated carbon impregnated by zero-valent iron nanoparticles (AC/nZVI),» *Chemical Engineering*, 26 Ιουλίου 2018.
- 20] Y.-P. Sun, «Characterization of zero-valent iron nanoparticles,» *Advances in Colloid and Interface Science*, 12 Μαΐου 2006.
- 21] Z. Zhang, «Nanoscale Zero Valent Iron Supported by Biomass-Activated Carbon for Highly Efficient Total Chromium Removal from Electroplating Wastewater,» *MDPI*, 26 Δεκεμβρίου 2019.

- 22] D. Z. Feng He, «Preparation and Characterization of a New Class of Starch-Stabilized Bimetallic Nanoparticles for Degradation of Chlorinated Hydrocarbons in Water,» *American Chemical Society*, 2005.
- 23] Δ. ε. υ. έρευνας, «Μονάδα Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD) κόνεως,» [Ηλεκτρονικό]. Available: http://old.uoi.gr/services/lab-net/net-web/Powder-XRD_gr.pdf.
- 24] «Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών - Ιωάννινα,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.materials.uoi.gr/short-video-presentation.php>.
- 25] A. H. Kim, «Atmospherically stable nanoscale zero-valent iron particles formed under controlled air contact: Characteristics and reactivity,,» *Environmental Science and Technology* 44, no. 5, 1760-1766., 2010.
- 26] Β. Ρογκάκου, Φασματοσκοπία IR - Εργαστήριο ενόργανης ανάλυσης, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής.
- 27] E. Nagalakshmi, «Preparation of mesoporous activated carbon from jackfruit PPI-1 waste and development of different surface functional groups,» *International Letters of Chemistry Physics and Astronomy*, Ιούλιος 2015.

- 28] M. Singh, «Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil,» *nanoparticle research*, Απρίλιος 2011.
- 29] R. Nasrazadani, «THE APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY TO THE STUDY OF RUST SYSTEMS--II. STUDY OF CATION DEFICIENCY IN MAGNETITE PRODUCED DURING ITS TRANSFORMATION TO MAGHEMITE AND HEMATITE,» *Corrosion science*, 1993.
- 30] R. Shabanpour, «Synthesis and photocatalytic properties of nano iron oxide,» *Micro & nano letters*, 2017.
- 31] K. Baabu, «Iron Oxide Nanoparticles: A Review on the Province of Its Compounds, Properties and Biological Applications,» *mdpi*, 2022.
- 32] Μ.Μπαϊκούση, *Σύνθεση και χαρακτηρισμός ποροδών υβριδικών υλικών για τεχνολογικές εφαρμογές - Διδακτορική διατριβή*, Ιωάννινα, 2011.
- 33] G. Clesceri, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American public health association, 1998.
- 34] S. M. Nethaji, «Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr(VI),» *Bioresource Technology*, 9 Φεβρουαρίου 2013.

- 35] Y. L. Fan, «Removal of Cr(VI) from aqueous solution by rice husk derived magnetic sorbents,» *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016.
- 36] S. N. Hsu, «Reduction of Cr(VI) by Crop-Residue-Derived Black Carbon,» *Environmental Science & Technology*, Οκτώβριος 2009.
- 37] X. Ramsey, « Raman spectroscopic analysis of the speciation of dilute chromate solutions,» *Corrosion science*, 2001.
- 38] P. Mohan, «Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water,» *Journal of Hazardous Materials*, 2006.
- 39] M. Kannan, « Comparative study on the removal of acid violet by adsorbition on various low cost adsorbents,» *Global nest*, 2008.
- 40] M. Ho, « Kinetic model for lead (II) sorption on to Peat. Adsorpt,» *sci technol*, 1998.
- 41] Ι. Αναγνωστόπουλος, Περίθλαση ακτίνων-Χ, Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων-Τμήμα Μηχανικών επιστήμης υλικών, 12 Δεκεμβρίου 2023.
- 42] Δ. Ι., Τεχνικές περίθλασης, Δομικός και Χημικός Χαρακτηρισμός των Υλικών, Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Φυσικής.

- 43] S. F. Werner, Scanning Electron Microscopy (SEM), Μετάφραση Καράτσαλης - Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- 44] Φ. Α.Σδούκος, Χημικές διεργασίες της χημικής τεχνολογίας, Τζιόλας, 2010.
- 45] «Οπτικές Τεχνικές Ανάλυσης - Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας,» [Ηλεκτρονικό].
Available:
<http://archive.eclass.uth.gr/eclass/modules/document/file.php/SEYC162/16.%20CE%A0%CE%A1%CE%9F%CE%A3%CE%94%CE%99%CE%9F%CE%A1%CE%99%CE%A3%CE%9C%CE%9F%CE%A3%20CE%94%CE%9F%CE%9C%CE%97%CE%A3-%20UV%20%26%20IR.pdf>.
- 46] P. Patrikiadou, «Magnetic Nanoparticles in Medical Diagnostic Applications: Synthesis, Characterization and Proteins Conjugation,» *Current nanoscience*, 2015.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

A) ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ

Περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD)

Η περίθλαση είναι το φαινόμενο που παρατηρείται όταν τα κύματα κατά τη διάδοσή τους, συναντήσουν εμπόδιο με αποτέλεσμα να συμβεί μια φαινομενική κάμψη και να διαδοθούν σε νέα διεύθυνση. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό όταν το κύμα προσπίπτει σε ένα άνοιγμα, μικρό σε σχέση με το μήκος κύματος του αλλά και όταν το κύμα προσπίπτει σε άτομα ενός στερεού πλέγματος. Για να έχουμε περίθλαση, βασική προϋπόθεση είναι, οι ανακλάσεις από τα επίπεδα πλέγματος του ατόμου να συμβάλλουν ενισχυτικά, έτσι ώστε να αυξάνεται η ένταση του τελικού κύματος.

Οι ακτίνες-Χ ανακαλύφθηκαν το 1895 από το Γερμανό Φυσικό Wilhem Conrad Röntgen, ο οποίος τιμήθηκε με το Nobel Φυσικής το 1901. Πρόκειται για ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος $\lambda = (10^{-8} - 10^{-11})$ m, δηλαδή πολύ μικρότερα από το ορατό μέρος του φάσματος όπου αντιστοιχεί σε $\lambda = (4 \times 10^{-7} - 7 \times 10^{-7})$ m, ενώ η ενέργεια των ακτίνων-Χ είναι $E \approx 10^4$ eV, όπως προκύπτει σύμφωνα με το νόμο του Planck:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Όπου $h = 4.136 \times 10^{-15}$ eV·s η σταθερά του Planck, $c = 3 \times 10^8$ m/s η ταχύτητα του φωτός και θεωρώντας $\lambda = 10^{-10}$ m.

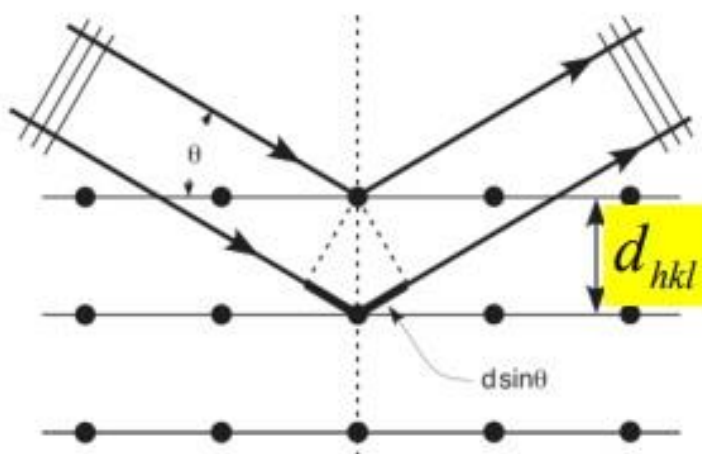
Οπότε μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η ενέργεια των ακτίνων-Χ είναι αρκετά υψηλή έτσι ώστε να διεισδύουν στη δομή του υλικού αλλά δεν μπορεί να προκαλέσει χημικές μεταβολές.

Για να έχουμε ενισχυτική συμβολή πρέπει να ικανοποιούνται οι παρακάτω συνθήκες:

- Κατοπτρική γεωμετρία, δηλαδή η γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων-Χ σε κρυσταλλικό επίπεδο να είναι ίση με τη γωνία εξόδου από αυτό. ($\theta_{in} = \theta_{out} = \theta$)
- Νόμος του Bragg, όπου αναφέρει ότι η απόσταση μεταξύ των παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων d_{hkl} , η γωνία πρόσπτωσης θ των ακτίνων-Χ στα κρυσταλλικά επίπεδα και το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας των ακτίνων-Χ να ικανοποιούν τη σχέση:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

, με $n=1,2,3,\dots$ η τάξη περίθλασης



Εικόνα Π1: Η περίθλαση ακτίνων-Χ σε κρυσταλλικά επίπεδα [41]

- Κανόνες επιλογής για τα επίπεδα hkl , όπου πρέπει να πληρούν τους κανόνες που αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας Π1: Οι κανόνες επιλογής για τους δείκτες Miller $\{hkl\}$ [41]

Πλέγμα Bravais	Επιτρεπόμενες περιθλάσεις	Απαγορευμένες περιθλάσεις
Απλό	Κάθε h, k, l	
Χωροκεντρωμένο	$h + k + l = \text{άρτιος}$	$h + k + l = \text{περιττός}$
Εδοκεντρωμένο	h, k, l άρτιοι ή περιττοί	h, k, l μικτοί

Για το πείραμα ακολουθείται η διαδικασία της λειοτρίβησης με χρήση γουδιού ώστε το δείγμα να βρίσκεται σε μορφή σκόνης και έπειτα τοποθετείται σε δειγματοφορέα που είναι ενσωματωμένος σε γωνιόμετρο γεωμετρίας Bragg – Bretano με συνδυασμό κίνησης θ - 2θ . Επιπλέον πρέπει να οριστεί η ελάχιστη και η μέγιστη γωνία πρόσπτωσης, το γωνιακό βήμα και ο χρόνος μέτρησης ανά γωνία. Έτσι για κάθε γωνιακή θέση η συσκευή καταγράφει την ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας ως τον μέσο όρο φωτονίων/sec.

Επίσης αξίζει να τονίσουμε ότι η τεχνική XRD είναι μια μη καταστρεπτική τεχνική αφού μπορούμε να μελετήσουμε την δομή ενός κρυσταλλικού υλικού και στη συνέχεια να κρατήσουμε την σκόνη που έχει μείνει άθικτη ώστε να χρησιμοποιηθεί σε επόμενο πείραμα. Οι εφαρμογές αυτής της τεχνικής είναι οι εξής:

- Διαφοροποίηση μεταξύ κρυσταλλικών και άμορφων υλικών
- Προσδιορισμός της δομής των κρυσταλλικών υλικών
- Προσδιορισμός της κατανομής των ηλεκτρονίων
- Προσδιορισμός του προσανατολισμού των μονοκρυστάλλων
- Προσδιορισμός του ανάγλυφου των κρυσταλλικών υλικών
- Μέτρηση του μεγέθους των μικρών σωματιδίων, μέσω της εξίσωσης Scherrer

Η εξίσωση Scherrer δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (3)$$

Όπου t είναι η διάμετρος του κρυστάλλου, K σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα του κρυστάλλου, λ το μήκος κύματος της ακτίνας-Χ, B το εύρος της κορυφής σε ακτίνια (περίπου στο μισό του ύψους της κορυφής) και θ_B η γωνία περίθλασης Bragg. [41], [42]

Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

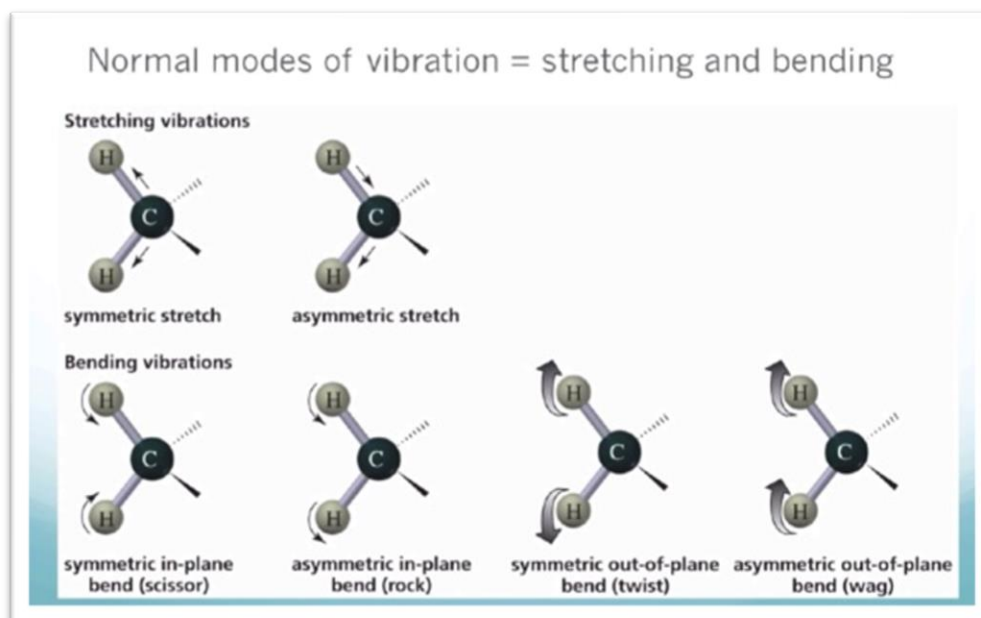
Η περιοχή υπερύθρου (infrared) στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα, βρίσκεται μετά την περιοχή του ορατού και αντιστοιχεί σε μήκη κύματος $\lambda=760\text{-}10^6$ nm. Το μέγεθος που χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία υπερύθρου είναι ο κυματάριθμος που συμβολίζεται με ν έχει μονάδα μέτρησης $1/\text{μήκος}$ και δίνεται από τη σχέση:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (4)$$

Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, διαιρείται σε τρεις υποπεριοχές και συγκεκριμένα την εγγύς υπέρυθρη ($\lambda=760\text{-}1500$) nm, τη μέση υπέρυθρη ($\lambda=1500\text{-}3000$) nm και την άπω υπέρυθρη ($\lambda=(3000\text{-}10^6)$ nm).

Το φάσμα IR βασίζεται στην απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας η οποία έχει χαμηλότερη ενέργεια από την ακτινοβολία στην ορατή ή την υπεριώδη περιοχή. Για αυτό, μπορεί να διεγείρει μόνο δονήσεις των μορίων που βρίσκονται στην ίδια ηλεκτρονική στάθμη. Έτσι μετά την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το δείγμα που θέλουμε να αναλύσουμε, προκαλείται διέγερση των μορίων με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ενέργεια δόνησης και περιστροφής τους. Όμως βασική προϋπόθεση για να απορροφήσουν τα μόρια του δείγματος είναι να συμπίπτει η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με τη συχνότητα δόνησης των ατόμων του δεσμού. Οι συχνότητες δόνησης εξαρτώνται από τις μάζες των ατόμων, τον τύπο του δεσμού και το σχήμα του μορίου, ενώ υπάρχουν δύο είδη δονήσεων. Οι δονήσεις τάσης (stretch) όπου παρατηρούνται όταν τα άτομα πλησιάζουν και απομακρύνονται κατά μήκος του δεσμού και οι δονήσεις κάμψης (bending) όπου κατά την κίνηση των ατόμων παρατηρείται μεταβολή της γωνίας των δεσμών. Στις δονήσεις τάσης (stretch) διακρίνουμε δύο

περιπτώσεις, τη συμμετρική και την αντισυμμετρική δόνηση ενώ στις δονήσεις κάμψης (bending) τέσσερις περιπτώσεις, τη σειόμενη (wag), τη λικνιζόμενη (rock), τη στρεβλωμένη (twist) και τη ψαλιδωτή κίνηση (scissor) που παρουσιάζονται αναλυτικά στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα Π2: Τα είδη των δονήσεων και οι υποπεριπτώσεις τους [26]

Ο αριθμός των τρόπων δόνησης ενός μορίου είναι ίσος με $3N-5$ για γραμμικά μόρια και $3N-6$ για μη γραμμικά μόρια, με N να είναι ο αριθμός των ατόμων του μορίου.

Η διπολική ροπή δηλαδή η πολικότητα ενός μορίου είναι διανυσματικό μέγεθος και δίνεται από την σχέση:

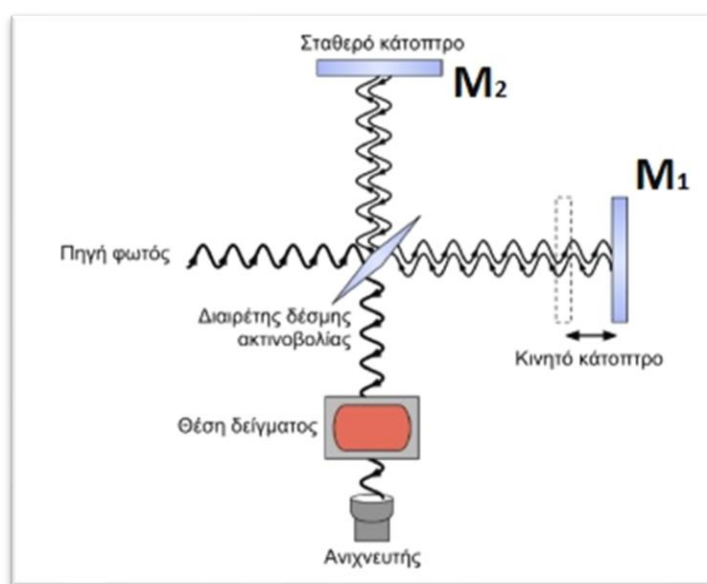
$$\mu = \delta \cdot r \quad (5)$$

Όπου δ είναι το μερικό φορτίο (δ^+ ή δ^-) και r η απόσταση μεταξύ των δύο μερικών φορτίων.

Στην υπέρυθρη ακτινοβολία (IR) για να γίνει απορρόφηση είναι απαραίτητο να μεταβάλλεται η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της δόνησης.

Στη φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) το σημαντικότερο ρόλο έχει το συμβολόμετρο Michelson που αποτελείται από δύο κάτοπτρα, ένα κινητό και ένα ακίνητο, έναν διαχωριστή δέσμης που παρεμβάλλεται σε

γωνία 45° , μία πηγή φωτός συνήθως laser και έναν ανιχνευτή. Η δέσμη ακτινοβολίας χωρίζεται σε δύο δέσμες καθώς προσπίπτει στο διαχωριστή έτσι ώστε το ένα μέρος της να διαδίδεται προς το M_1 και το δεύτερο μέρος προς το M_2 με αποτέλεσμα να διανύουν διαφορετικές αποστάσεις. Έπειτα οι μεταβολές της έντασης που προκύπτουν από την επαλληλία των δύο δεσμών ως συνάρτηση της διαφοράς του οπτικού δρόμου καταγράφονται από τον ανιχνευτή και μετά τη μαθηματική επεξεργασία με το μετασχηματισμό Fourier παίρνουμε το φάσμα υπερύθρου.



Εικόνα Π3: Η διάταξη στο συμβολόμετρο Michelson [26]

Το φάσμα υπερύθρου απεικονίζει την απορρόφηση A στον κατακόρυφο άξονα σε συνάρτηση με τον κυματάνητρο ν στον οριζόντιο άξονα και ανάλογα τη θέση των κορυφών μπορούμε να ερμηνεύσουμε τις δονήσεις που παρατηρούνται. Στην περιοχή $4000-2500\text{ cm}^{-1}$ είναι οι δονήσεις τάσης απλών δεσμών και συγκεκριμένα O-H ή N-H στα $3300-3600\text{ cm}^{-1}$ και C-H στα 300 cm^{-1} . Στην περιοχή $2500-2000\text{ cm}^{-1}$ είναι οι δονήσεις τάσης τριπλών δεσμών $C \equiv C$ και $C \equiv N$, στην περιοχή $2000-1500\text{ cm}^{-1}$ οι δονήσεις τάσης διπλών δεσμών και συγκεκριμένα $C = C$ για $1640-1680\text{ cm}^{-1}$ και $C = O$ για $1680-1750\text{ cm}^{-1}$. Τέλος στην περιοχή $1500-400\text{ cm}^{-1}$ είναι οι δονήσεις τάσης απλών δεσμών C-C, C-O, C-N ενώ κάτω από τους 1000 cm^{-1} εμφανίζονται και δονήσεις κάμψης.

Πλεονεκτήματα της φασματοσκοπίας IR είναι ότι πρόκειται για μία μέθοδο με ακρίβεια στο αποτέλεσμα, που δεν απαιτεί πολύ χρόνο μιας και η σάρωση γίνεται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα ενώ ελαχιστοποιείται και ο θόρυβος στο φάσμα διότι οι σαρώσεις προστίθενται. [26]

Μικροσκοπία σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM)

Με το SEM μπορούμε να μελετήσουμε τη τοπογραφία και τη μορφολογία ενός υλικού αφού διαθέτει μεγάλο βάθος εστίασης, με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλο και σε ανώμαλες επιφάνειες. Ακόμη μελετάει τη κρυσταλλογραφία, τον προσανατολισμό των κόκκων ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε πειράματα που εξελίσσονται ώστε να δώσει εικόνα για διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Σε συνδυασμό με το φασματογράφο EDS μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη χημική σύσταση ενώ η μικροσκοπία SEM είναι ιδανική για ανάλυση στην κλίμακα μικρομέτρων (μm).

Σε αυτή τη μικροσκοπία για να λάβουμε εικόνα, βομβαρδίζουμε το δείγμα μας με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας και αναλύουμε την εξερχόμενη ακτινοβολία. Η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων διασπείρεται στο δείγμα και ελαστικά και ανελαστικά με αποτέλεσμα από τα άτομα των στοιχείων να εκπέμπονται διάφορα σήματα. Συγκεκριμένα ανιχνεύουμε κυρίως δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια αλλά και ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες-X και φως.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons SE) δημιουργούνται από την πρόσκρουση των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων με τα χαλαρώς συνδεδεμένα εξωτερικά ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος. Πρόκειται για ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας ($E \approx 10 - 50 \text{ eV}$) ενώ μόνο όσα SE δημιουργούνται κοντά στην επιφάνεια μπορούν να διαφύγουν και να δώσουν πληροφορίες για την τοπογραφία του δείγματος.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι οι εξής:

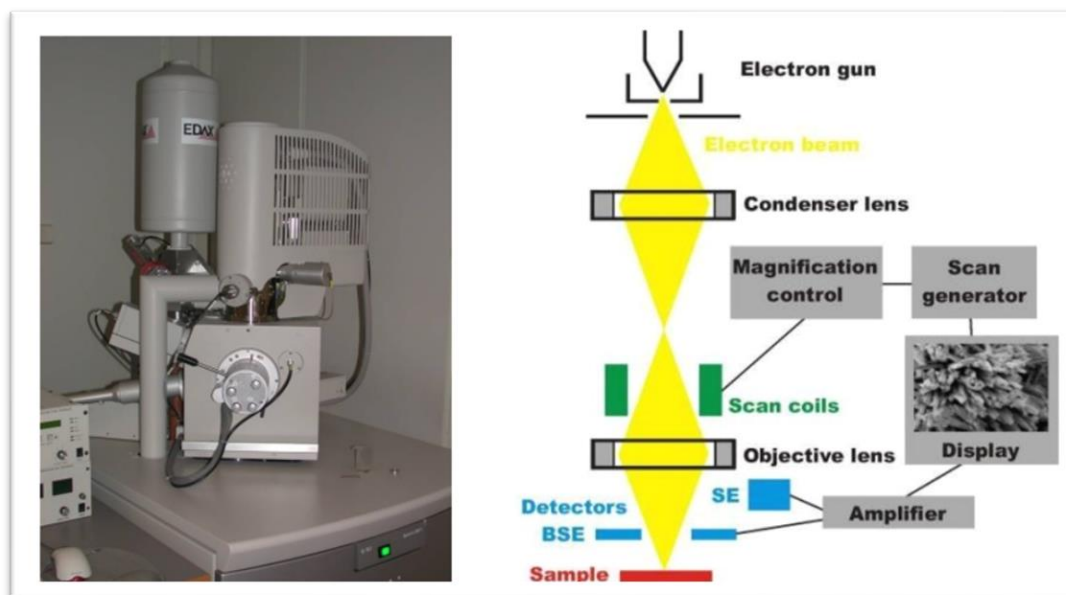
- Η κατάσταση της επιφάνειας
- Η ενέργεια και το ρεύμα της δέσμης
- Ο ατομικός αριθμός Z
- Η τοπική καμπύλωση της επιφάνειας

Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons BSE) προκύπτουν καθώς μέρος των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων επιβραδύνεται από το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο του πυρήνα και όταν η γωνία σκέδασης είναι $\theta > 180^\circ$, το ηλεκτρόνιο μπορεί να ξεφύγει από την επιφάνεια. Πρόκειται για ηλεκτρόνια που μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τη χημική σύσταση, είναι υψηλής ενέργειας και είναι λιγότερα από τα SE. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων είναι οι εξής:

- Η διεύθυνση της προσβαλλόμενης επιφάνειας
- Ο μέσος ατομικός αριθμός

Για τις ακτίνες-Χ αξίζει να αναφερθεί ότι κάθε στοιχείο έχει ένα χαρακτηριστικό αποτύπωμα ακτίνων-Χ αλλά η χωρική ανάλυση σε αυτή την περίπτωση είναι φτωχότερη από εκείνη για τα SE και BSE διότι το σήμα που εκπέμπεται είναι πιο περιορισμένο.

Τέλος δίνεται μια εικόνα του οργάνου καθώς και τα εξαρτήματα από τα οποία αποτελείται.



Εικόνα Π4: Το όργανο για το SEM και τα μέρη από τα οποία αποτελείται [43]

Μετρήσεις ειδικής επιφάνειας - Ποροσιμετρία

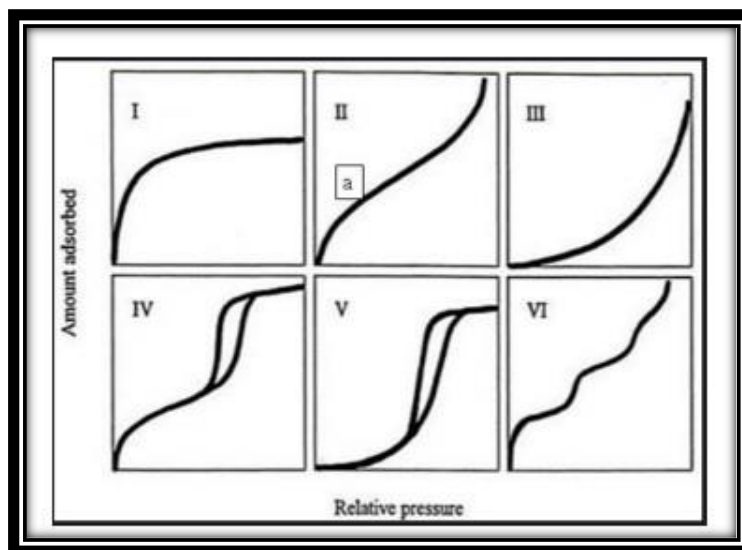
Το φαινόμενο που υποδεικνύει την ικανότητα ορισμένων υλικών να προσροφούν πάνω στην επιφάνειά τους μόρια ή άτομα από κάποια υγρή ή αέρια ουσία, ονομάζεται προσρόφηση. Η προσρόφηση χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, τη φυσική προσρόφηση όταν η δέσμευση οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις όπως είναι οι δυνάμεις Van der Waals και στη χημική προσρόφηση όπου δημιουργούνται ισχυροί χημικοί δεσμοί. Ο βασικός παράγοντας που επηρεάζει το φαινόμενο της προσρόφησης είναι η επιφάνεια του προσροφητικού, αφού όσο μεγαλύτερη είναι τόσο περισσότερη ποσότητα μπορεί να δεσμευτεί στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων του υλικού. Υπάρχουν τρεις κατηγορίες στις οποίες ταξινομούνται τα πορώδη υλικά, ανάλογα με τη διάμετρο (d) των πόρων τους. Συγκεκριμένα έχουμε: μικροπορώδη υλικά, με $d < 2 \text{ nm}$, μεσοπορώδη υλικά με $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$ και μακροπορώδη υλικά με $d > 50 \text{ nm}$

Για τον προσδιορισμό της επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων ενός υλικού ακολουθείται μια διαδικασία όπου πραγματοποιείται φυσική προσρόφηση ενός αδρανούς αερίου έτσι ώστε τα μόριά του να προσροφηθούν στην επιφάνεια στρωματικά.

Μέσω αυτής της διαδικασίας μπορεί να βρεθεί η επιφάνεια του υλικού από το πρώτο στρώμα μορίων του αερίου που σχηματίζεται διότι το στρώμα αυτό είναι ανάλογο της εσωτερικής του επιφάνειας. Επίσης μπορεί να εκτιμηθεί το μέγεθος των πόρων μέσω του συνολικού όγκου των μορίων που προσροφώνται.

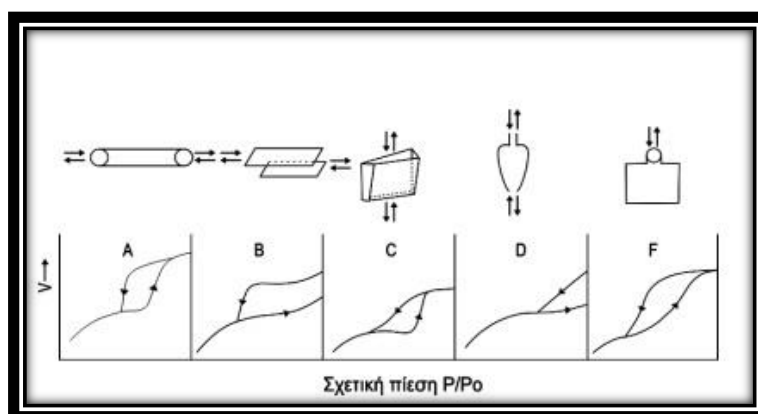
Όταν πραγματοποιηθεί η προσρόφηση της αέριας ουσίας από το προσροφητικό υλικό που βρίσκεται σε στερεή φάση, προκύπτει δυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων. Η ισορροπία αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία του συστήματος, τη συγκέντρωση της ουσίας που δεν έχει προσροφηθεί (ή τη μερική πίεση των ατμών) και από τον όγκο της προσροφούμενης ουσίας. Ανάλογα ποια από τις παραπάνω ποσότητες θεωρείται σταθερή προκύπτουν διαφορετικά διαγράμματα και έχουμε την ισόθερμη, την ισοβαρή και την ισόχωρη καμπύλη αντίστοιχα. Η ισόθερμη καμπύλη όπου δίνει τον όγκο του προσροφούμενου αερίου συναρτήσει της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Οι τύποι ισόθερμων καμπυλών κατά IUPAC είναι 6 διαφορετικοί:

- I. Τυπική ισόθερμη μικροπορώδων στερεών με σχηματισμό ενός μονομοριακού στρώματος που αναμένεται στη χημειορόφηση
- II. Φυσική προσρόφηση από μη πορώδη στερεά, αντιστοιχεί σε σχηματισμό μονοστρώματος
- III. Παρατηρείται όταν οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων του προσροφούμενου είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις συνάφειας προσροφούμενου - προσροφητικού απαιτούμενες για το σχηματισμό μονοστρώματος
- IV. Παρατηρείται στη περίπτωση όπου μετά το σχηματισμό του πρώτου μονομοριακού στρώματος (α) σχηματίζεται και δεύτερο
- V. Είναι σχετική με την III μόνο που αυτή τείνει σε κάποιο σημείο κορεσμού
- VI. Εμφανίζεται στη περίπτωση προσρόφησης αζώτου πάνω σε special carbon



Εικόνα Π5: Οι ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης [44]

Για τα πορώδη υλικά προκύπτει ότι η ισόθερμος προσρόφησης – εκρόφησης εμφανίζει ένα βρόχο υστέρησης όπου ανάλογα τη μορφή του μπορεί να υποδηλώσει τη γεωμετρική μορφή των πόρων. Αυτό συμβαίνει επειδή το προσροφούμενο εκροφάται σε μικρότερες τιμές P/P_0 από αυτές που απαιτούνται για την προσρόφησης του, με αποτέλεσμα οι πόροι να γεμίζουν σε υψηλότερη σχετική πίεση από αυτή που αδειάζουν.



Εικόνα Π6: Η μορφή των πόρων ανάλογα με τη μορφή του βρόχου υστέρησης στην ισόθερμη καμπύλη [44]

Για να γίνει μέτρηση της φυσικής προσρόφησης απαιτούνται συνθήκες πολύ χαμηλής θερμοκρασίας. Οπότε τα πειράματα μέτρησης επιφανειών πραγματοποιούνται

σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, δηλαδή στα 77K και σε ατμοσφαιρική πίεση. Αρχικά γίνεται διαδοχική εισαγωγή γνωστών ποσοτήτων αερίου αζώτου στο δείγμα έτσι ώστε το πορώδες στερεό να προσροφήσει το αέριο και να προκύψει μεταβολή στο βάρος του υλικού αλλά και στην πίεση του αερίου. Μετά το πέρας ενός χρονικού διαστήματος παρατηρείται πως δεν υπάρχει μεταβολή ούτε στην πίεση αλλά ούτε στο βάρος του υλικού και έτσι υπολογίζεται το προσροφούμενο ποσό αερίου από την πτώση της πίεσης του αερίου ή/και την αύξηση του βάρους του υλικού.

Για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας των υλικών αλλά και των πόρων των στερέων εφαρμόζονται θεωρητικά μοντέλα.

Η μέθοδος BET που ανακαλύφτηκε από τους Brunauer, Emmett και Teller εξηγεί πολλά πειραματικά αποτελέσματα και καλύπτει το σχηματισμό περισσότερων του ενός μονομοριακών στρωμάτων στην επιφάνεια του προσροφητικού. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στη θεωρία του Langmuir που προβλέπει το σχηματισμό ενός μόνο μονομοριακού στρώματος αλλά έχει επεκταθεί διότι δεν θέτει περιορισμό στο πλήθος των μονοστρωμάτων. Έτσι μέσω της εξίσωσης του Langmuir:

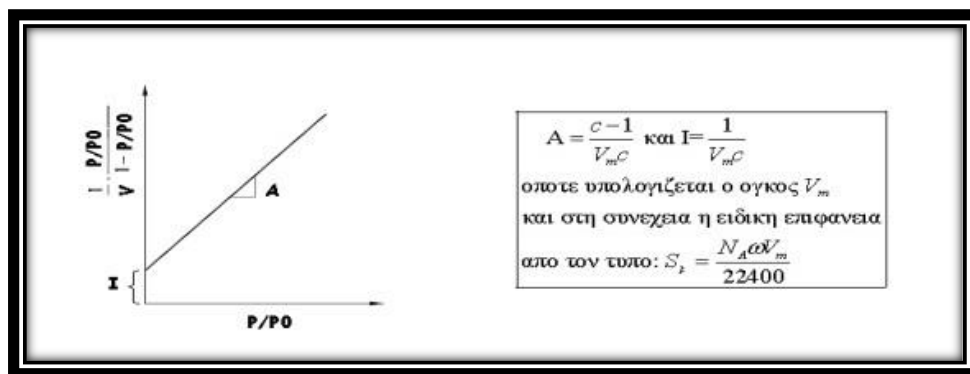
$$\frac{1}{V} = \frac{\frac{1}{P}}{KV_m} + \frac{1}{V_m} \quad (6)$$

Προκύπτει η εξίσωση BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (7)$$

Όπου P είναι η μερική πίεση του προσροφούμενου, P_0 η πίεση κορεσμού, V ο όγκος του προσροφούμενου αερίου, V_m ο απαιτούμενος όγκος για το σχηματισμό μονοστρώματος και c σταθερά εκθετικά σχετιζόμενη με τη θερμότητα προσροφήσεως και τη λανθάνουσα θερμότητα συμπυκνώσεως.

Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας δημιουργούμε τη γραφική παράσταση που δίνεται στην εικόνα 6 και εφαρμόζουμε τη μέθοδο που απεικονίζεται στο πλαίσιο.



Εικόνα Π7: Παράδειγμα της ισόθερμου BET και οι σχέσεις για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας. [44]

Στους τύπους που δίνονται εντός του πλαισίου, N_A είναι ο αριθμός Avogadro με τιμή $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ και ω η έκταση της επιφάνειας που καταλαμβάνει ένα μόριο του αερίου προσροφούμενο.

Η μέθοδος ΒΗΗ που ανακαλύφτηκε από τους Barret, Joyner και Halenda μπορεί να δώσει πληροφορίες για το μέγεθος και την κατανομή του μεγέθους των πόρων, χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της υστέρησης στην ισόθερμη προσρόφησης – εκρόφησης. Για τους μακροπόρους ο προσδιορισμός γίνεται με ποροσιμετρία Hg ενώ για τους μεσοπόρους και μικροπόρους; εφαρμόζεται η ποροσιμετρία N_2 . Στην ποροσιμετρία N_2 από την καμπύλη εκρόφησης και με βάση την εξίσωση του Kelvin (8) προκύπτει η ακτίνα των πόρων συναρτήσει των πιέσεων της ισόθερμου.

$$p(r_1, r_2) = P - \frac{\gamma \rho_{\text{ατμού}}}{(\rho_{\text{υγρού}} - \rho_{\text{ατμού}})} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (8)$$

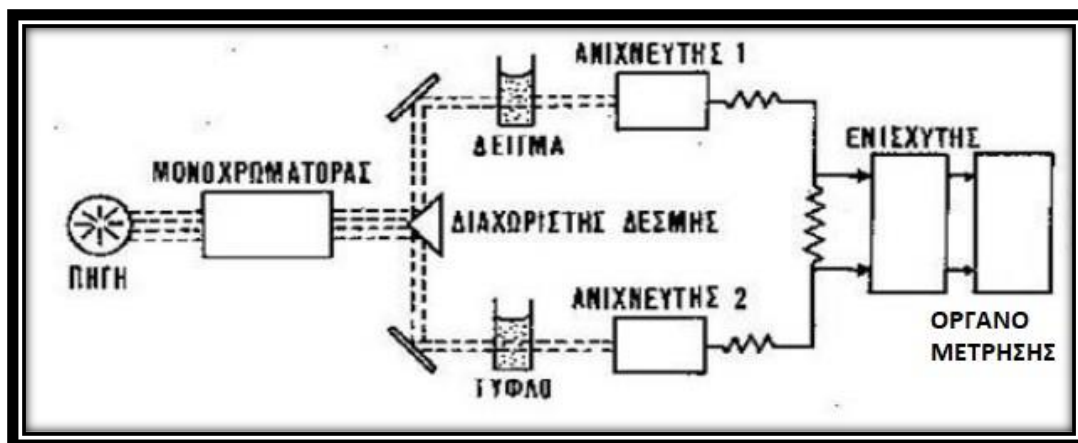
Όπου $p(r)$ είναι η πίεση ατμών σε καμπύλη διεπαφής ακτίνας r , P η πίεση ατμών σε επίπεδη διεπαφή, γ η επιφανειακή τάση, $\rho_{\text{ατμού}}$, $\rho_{\text{υγρού}}$ η πυκνότητα του ατμού και η πυκνότητα του υγρού αντίστοιχα και r_1 , r_2 οι ακτίνες καμπυλότητας. [44]

Φασματοσκοπία UV – Vis

Η φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού (UV-Vis) καταλαμβάνει δύο περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και συγκεκριμένα την περιοχή του υπεριώδους με μήκη κύματος $\lambda = (100-400)$ nm την περιοχή του ορατού με $\lambda = (400-750)$ nm. Η περιοχή του υπεριώδους διακρίνεται σε δυο ακόμα υποπεριοχές, το εγγύς υπεριώδες με $\lambda = (190-400)$ nm και το άπω υπεριώδες με $\lambda = (100-190)$ nm.

Το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα κατά τη φασματοσκοπία UV-Vis συνδέεται με τις μεταπτώσεις που παρατηρούνται ανάμεσα στις διαφορετικές ηλεκτρονιακές ενεργειακές στάθμες. Σύμφωνα με το νόμο του Planck (1) μπορούμε να αντιληφθούμε ότι στην περιοχή αυτή όπου τα μήκη κύματος έχουν χαμηλές τιμές, η ενέργεια θα είναι μεγάλη διότι τα δύο αυτά μεγέθη είναι αντιστρόφως ανάλογα. Έτσι προκύπτει ότι η ακτινοβολία είναι πολύ ισχυρή και μπορεί να διεγείρει ηλεκτρόνια από τη θεμελιώδη κατάσταση σε κάποια διεγερμένη κατάσταση, με αποτέλεσμα το σύστημα να αποκτήσει υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση.

Στο φασματόμετρο UV-Vis η πηγή ακτινοβολίας αποτελείται από μία λάμπα δευτερίου (^2H) όπου χρησιμοποιείται για το υπεριώδες και από μία λάμπα νήματος βολφραμίου για το ορατό. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, η παραγόμενη ακτινοβολία διέρχεται από έναν μονοχρωμάτορα και έπειτα διαχωρίζεται σε δύο παράλληλες δέσμες. Η μία δέσμη περνάει μέσα από τη κυψελίδα στην οποία περιλαμβάνεται η μετρούμενη ουσία και η άλλη δέσμη μέσα από μία κυψελίδα που περιέχει το διαλύτη, που συνήθως είναι απεσταγμένο νερό. Έτσι προκύπτουν τα φάσματα και μπορεί να μελετηθεί σε ποιο μήκος κύματος γίνεται η απορρόφηση αλλά και να γίνει σύγκριση ανάμεσα στις εντάσεις της απορρόφησης για διαφορετικά δείγματα. [32]



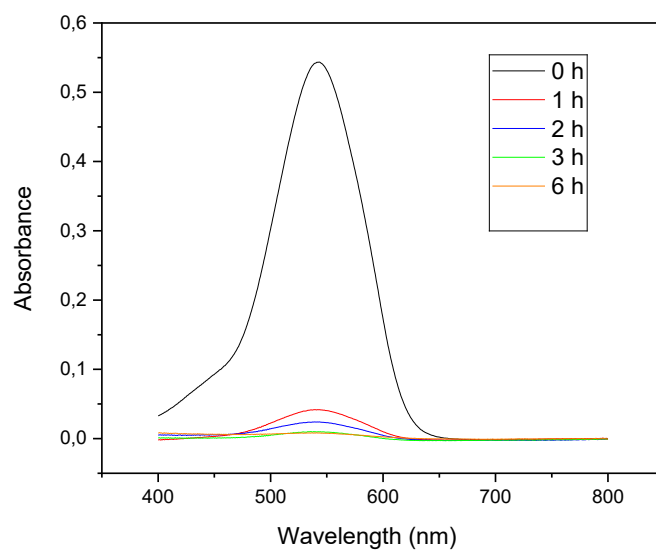
Εικόνα Π8: Η διάταξη του φασματομέτρου UV – Vis [45]

Β) ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Λόγω του μεγάλου αριθμού φασμάτων που προέκυψαν μέσω των πειραμάτων, παρατίθενται στο κύριο μέρος της εργασίας μόνο εκείνα που θεωρούνται πιο αντιπροσωπευτικά για την ανάλυση. Όμως σε αυτό το σημείο, δηλαδή στο παράρτημα, δίνονται και τα υπόλοιπα φάσματα για λόγους πληρότητας.

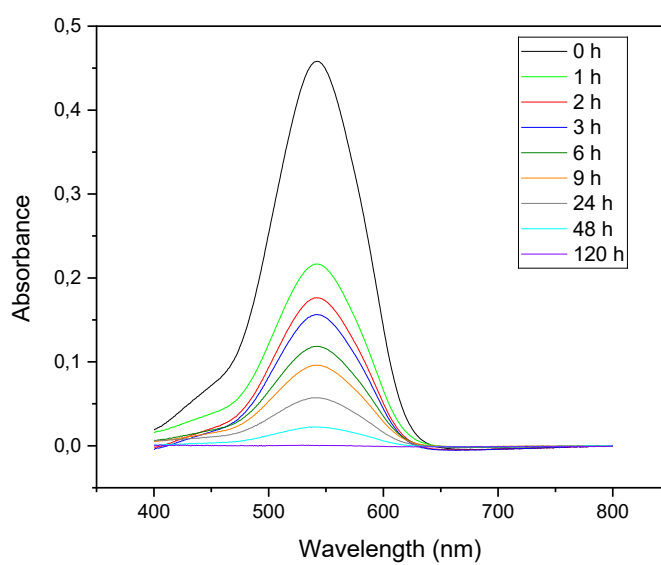
Αρχικά παρουσιάζονται τα φάσματα που προέκυψαν για την περίπτωση όπου έχει γίνει προσθήκη νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους, για διαφορετικές ποσότητες υδατικού διαλύματος Cr(VI) αλλά και για διαφορετικά ποσοστά Fe.

9 mg, 6 ppm Cr(VI), pH 2.8



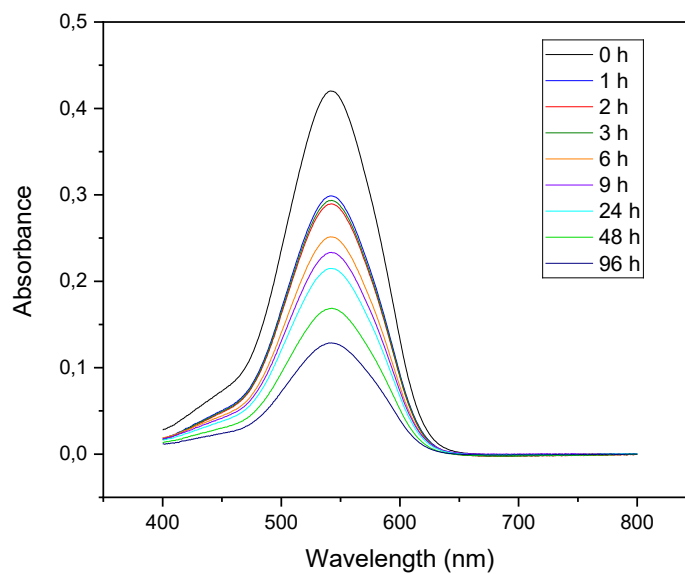
Εικόνα Φ1: Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για το υλικό με AC – ZVI 15% για τα 6 ppm

9 mg, 12 ppm Cr(VI), pH 3



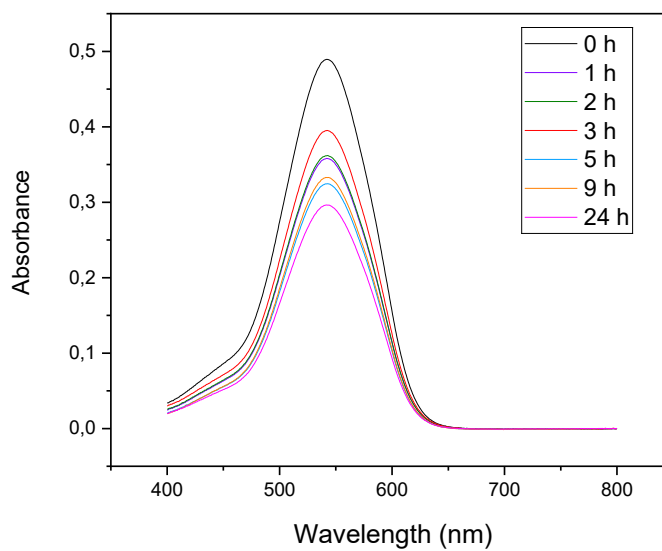
Εικόνα Φ2: Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για το υλικό με AC – ZVI 15% για τα 12 ppm

9 mg, 24 ppm Cr(VI), pH 3



Εικόνα Φ3: Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για το υλικό με AC – ZVI 15% για τα 24 ppm

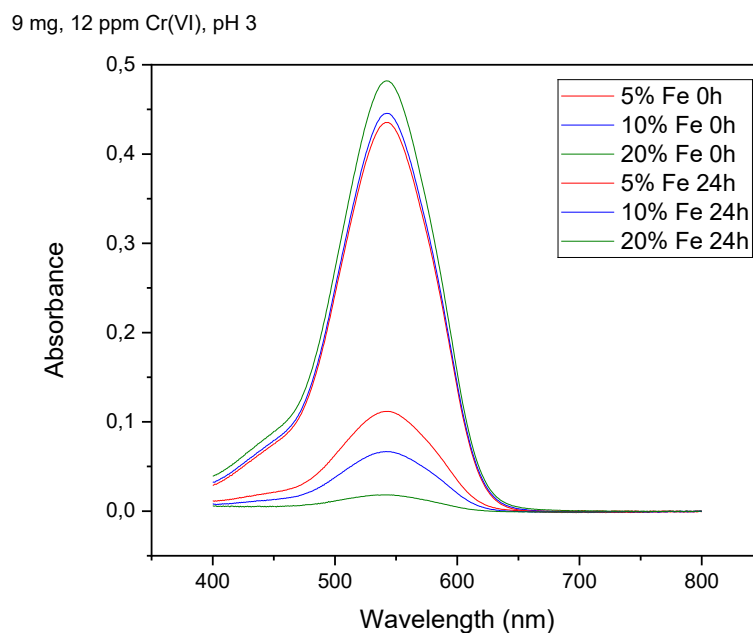
9 mg, 48 ppm Cr(VI), pH 3



Εικόνα Φ4: Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για το υλικό με AC – ZVI 15% για τα 48 ppm

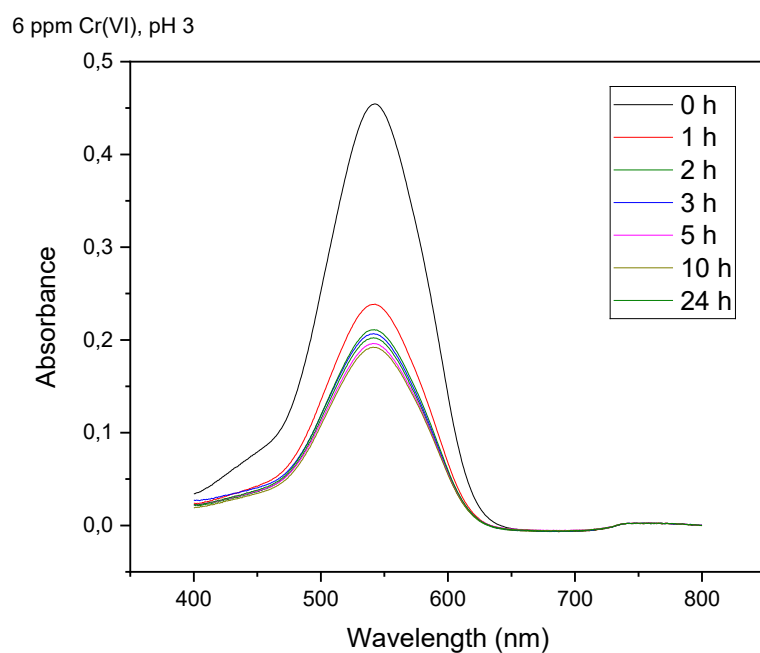
Έπειτα δίνονται τα φάσματα για την περίπτωση όπου έχουμε πραγματοποιήσει προσθήκη Fe^0 σε διαφορετικά ποσοστά, δηλαδή για 5%, 10% και 20% αλλά έχοντας και

στις τρεις περιπτώσεις την ίδια ποσότητα υδατικού διαλύματος Cr(VI), δηλαδή στα 12 ppm.



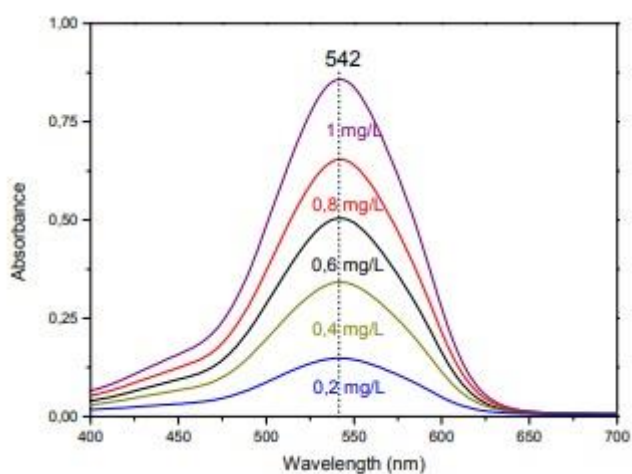
Εικόνα Φ5: Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για το υλικό με AC – ZVI 5%,10% και 20%, για τα 12 ppm

Τέλος απεικονίζεται το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για την περίπτωση όπου έχουμε μόνο μαγνητικά νανোসωματίδια σιδήρου μηδενικού σθένους, για ποσότητα 6 ppm.



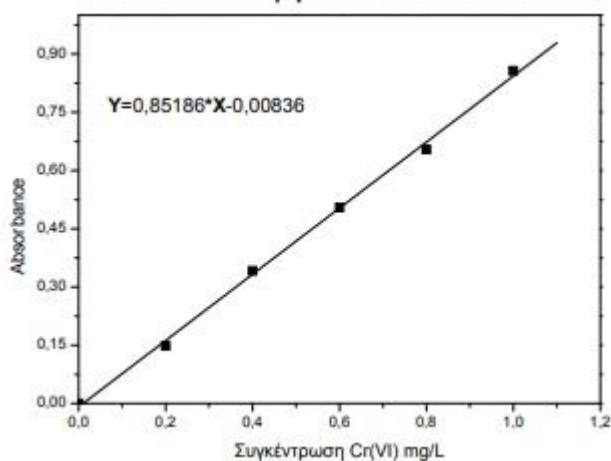
Εικόνα Φ6: Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό για την περίπτωση των ZVI, στα 6 ppm

Για την εύρεση της καμπύλης βαθμονόμησης και την ανίχνευση των συγκεντρώσεων των αγνώστων διαλυμάτων μετρήθηκαν τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό για 5 διαφορετικές συγκεντρώσεις ιόντων Cr(VI) και απεικονίζονται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα Ι: Τα φάσματα απορρόφησης στο ορατό για το σύμπλοκο Cr(VI)- διφαινυλοκαρβαζίδης από υδατικά διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις Cr(VI) [32]

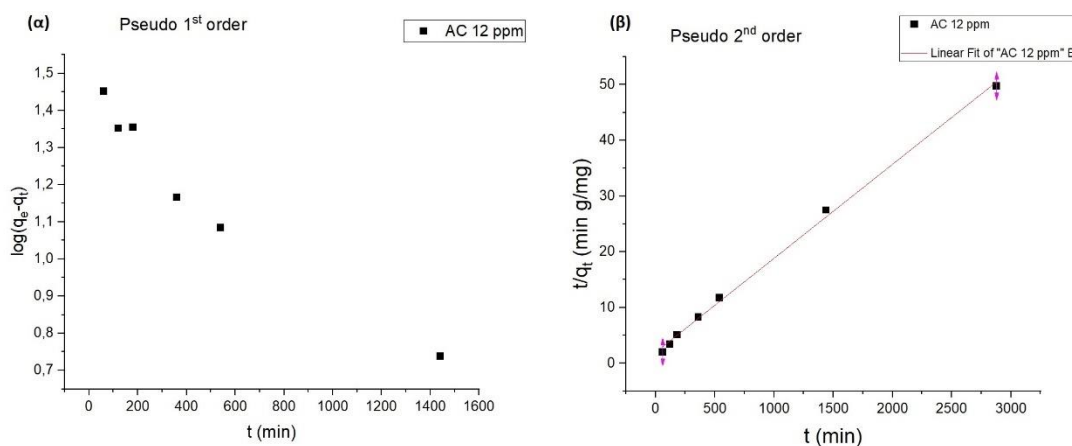
Έτσι σχεδιάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης η οποία παρουσιάζει γραμμικότητα υποδηλώνοντας ότι η απορρόφηση αυξάνεται γραμμικά με τη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου.



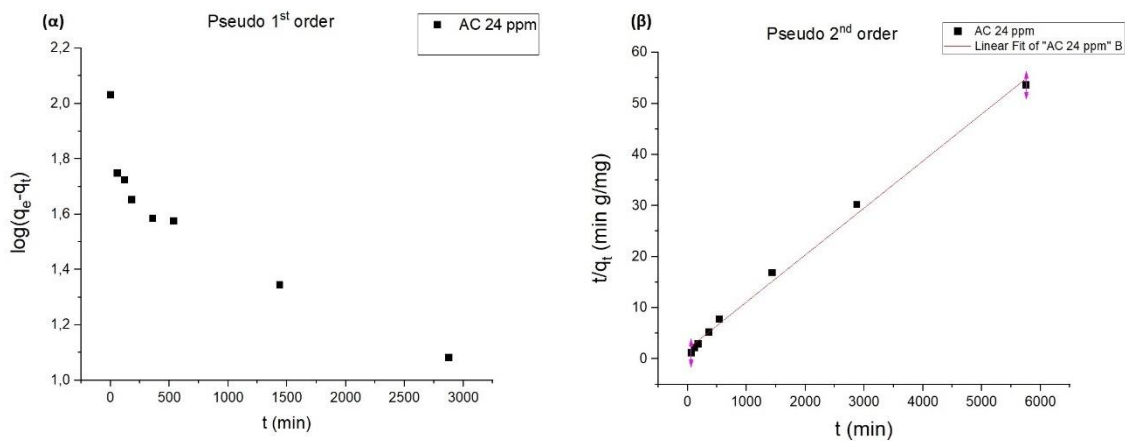
Εικόνα II : Η καμπύλη βαθμονόμησης με την απορρόφηση στον άξονα y και τη συγκέντρωση του Cr(VI) στον άξονα x [32]

Γ) ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΤΑΣΕΙΣ – ΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

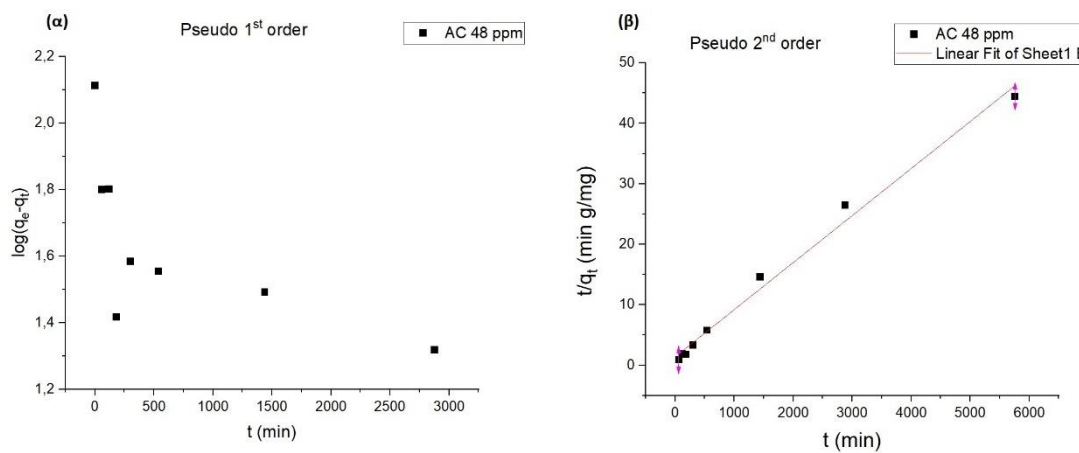
Παρατίθενται οι γραφικές παραστάσεις για το μοντέλο ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης για τα υλικά AC και AC-ZVI για τις περιπτώσεις των 12, 24 και 48 ppm.



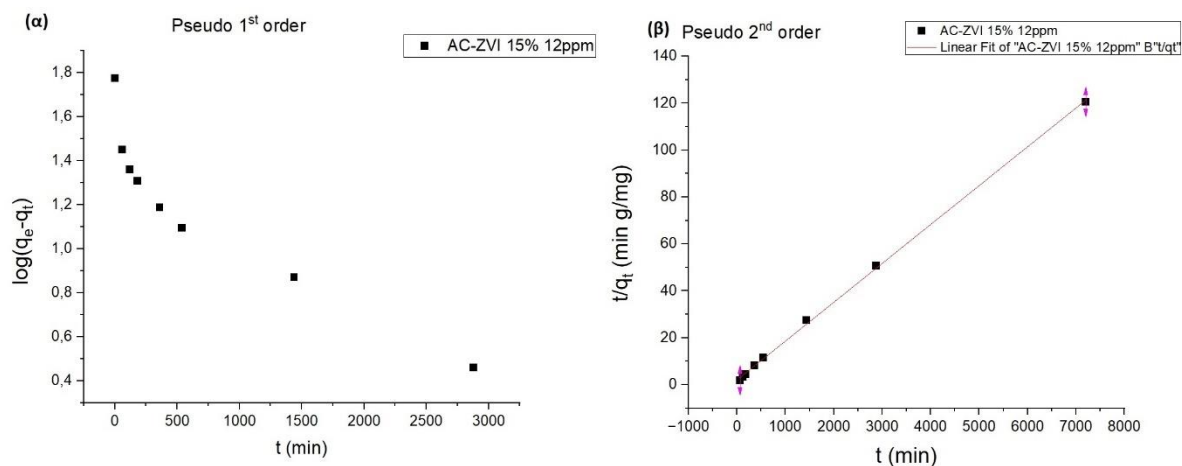
Εικόνα III: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα 12 ppm, σε pH=3 εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)



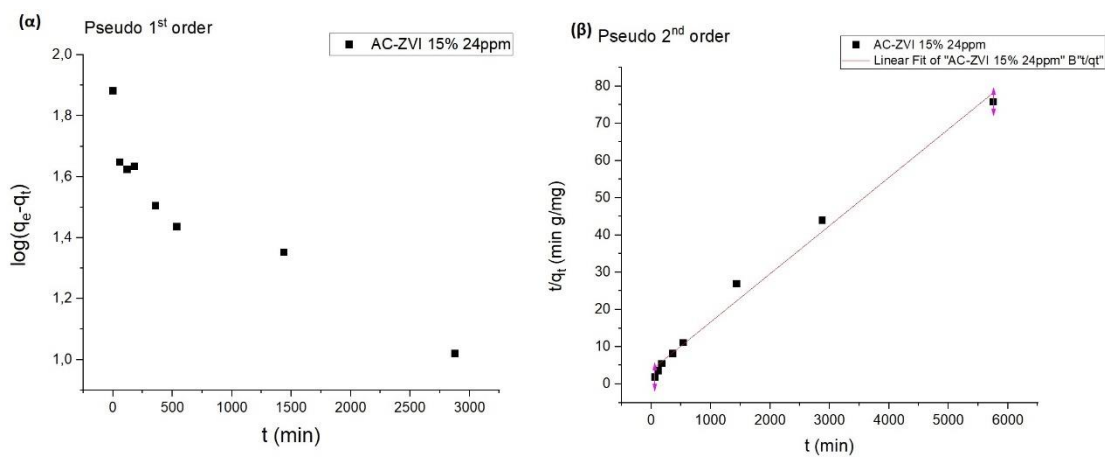
Εικόνα IV: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα 24 ppm, σε pH=3 εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)



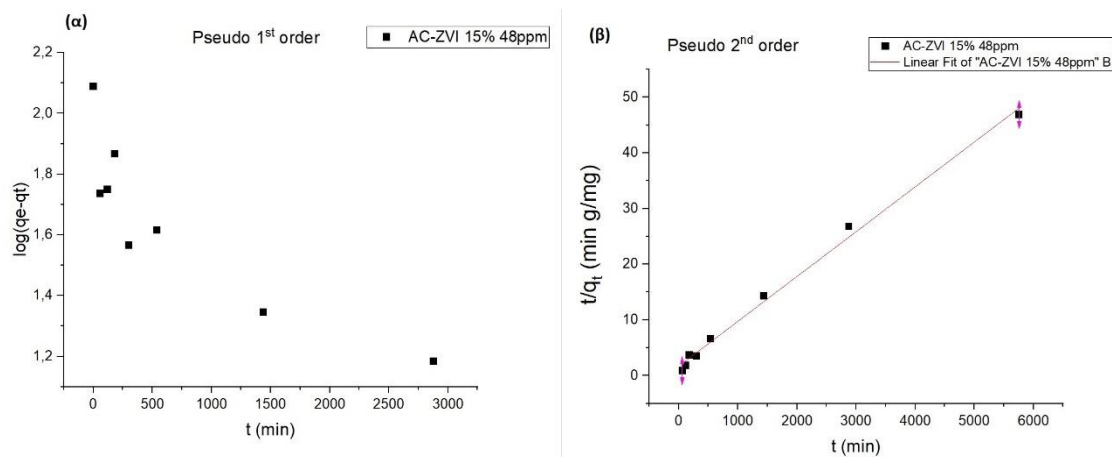
Εικόνα V: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα 48 ppm, σε pH=3 εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)



Εικόνα VI: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του $Cr(VI)$ στον ενεργό άνθρακα AC-ZVI 15% 12 ppm, σε $pH=3$ εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)



Εικόνα VII: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του $Cr(VI)$ στον ενεργό άνθρακα AC-ZVI 15% 24 ppm, σε $pH=3$ εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)



Εικόνα VIII: Γραφική απεικόνιση της κινητικής της μείωσης της συγκέντρωσης του Cr(VI) στον ενεργό άνθρακα AC-ZVI 15% 48 ppm, σε pH=3 εφαρμόζοντας το μοντέλο ψευδο-πρώτης (α) και ψευδο-δεύτερης τάξης (β)