



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

Ανάπτυξη και ενεργοποίηση μαγνητικών κόνεων με εφαρμογή σε
τεχνικές επιλεκτικού μαγνητικού διαχωρισμού για την παγίδευση βαρέων
και ελαφρών ιόντων, και οργανικών ουσιών σε υδατικά διαλύματα

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΚΟΥΛΗ ΜΑΡΙΑ – ΕΛΙΣΑΒΕΤ

ΑΜ: 03002664

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ, Καθηγητής ΗΜΜΥ, ΕΜΠ

Χριστοφόρου Ευάγγελος
Συμβουλευτική επιτροπή: Σωτηριάδης Παύλος-Πέτρος
Τσαμάκης Δημήτριος

Χριστοφόρου Ευάγγελος
Καθ. ΗΜΜΥ ΕΜΠ

Σωτηριάδης Παύλος-Πέτρος
Αν. Καθ. ΗΜΜΥ ΕΜΠ

Καλλιώρης Ανδρέας
Επ. Καθ. ΜΜΜ ΕΜΠ

Τσαραμπάρης Παναγιώτης
Επ. Καθ. ΗΜΜΥ ΕΜΠ

Καραγιάννη Χάιδω-Στεφανία
Καθ. ΧΙΜ. ΜΠΧ. ΕΜΠ

Κτενά Αφροδίτη
Καθ. ΕΚΠΑ

Κουζούδης Δημήτριος
Αν. Καθ. ΧΙΜ. ΜΠΧ. Παν.
Πατρών



Κούλη Μαρία-Ελισάβετ

Διδάκτωρ Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Μαρία – Ελισάβετ Κούλη 2019. Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

...Στους γονείς μου,
Αννέζα, Κατερίνα, Θανάση...

“Do or do not. There is no try.”

- Yoda, Grand Master Jedi

Ευχαριστίες

Κατά την τετράχρονη έρευνα που πραγματοποιήθηκε έως τη συγγραφή της παρούσας διατριβής, πραγματοποιήθηκε ένας μεγάλος αριθμός πειραμάτων και μετρήσεων. Το ταξίδι από την αφετηρία μέχρι το τέλος, ήταν μακρύ και πολλές φορές δύσκολο. Θα ήταν όμως ακατόρθωτο χωρίς τη συμβολή όρισμένων συντελεστών, την καθοδήγησή τους, τη στήριξή τους και τη βοήθειά τους. Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους τους ανθρώπους που με τον τρόπο τους κατέστησαν εφικτή τη συγγραφή της παρούσας διατριβής.

Πρωτίστως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα μου, μεντορά μου και ακαδημαϊκό μου «πατέρα» Καθ. Ευάγγελο Χριστοφόρου, που για τρίτη συνεχόμενη φορά με εμπιστεύτηκε να φέρω σε πέρας ένα πολύ ενδιαφέρον ερευνητικό έργο και να φροντίσω για την εύρυθμη λειτουργία ενός ολόκληρου εργαστηριακού χώρου. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω που αντιμετώπιζε τον εκρηκτικό μου χαρακτήρα με απίστευτη στωϊκότητα και που φρόντιζε πάντα ώστε όλα τα μέλη της ερευνητικής του ομάδας να είμαστε μεταξύ μας μια οικογένεια. Ειλικρινά, ίσως να είμαστε η μοναδική ερευνητική ομάδα στο Πολυτεχνείο που είμαστε όλοι μεταξύ μας τόσο καλοί φίλοι και συνεργάτες.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς μου συμβουλευτικής επιτροπής Αν. Καθ. Παύλο Σωτηριάδη και Ομ. Καθ. Δημήτριο Τσαμάκη για τις συμβουλές τους κάθε φορά που χρειάστηκα βοήθεια και ιδιαιτέρως τον Αν. Καθ. Παύλο Σωτηριάδη για τη στήριξη του σε κάθε εμπόδιο αυτής της κούρσας.

Επίσης, να πώ ένα μεγάλο ευχαριστώ στην επταμελή μου επιτροπή αξιολόγησης που μου έκανε την τιμή να αξιολογήσει τη δουλειά μου και να μου παρέχει συμβουλές, στήριξη και βοήθεια κάθε φορά που το χρειαζόμουν. Πιο συγκεκριμένα: στην Καθ. Χάιδω Καραγιάννη, για τις πολύτιμες χημικές της συμβουλές και για την παροχή του DLS ώστε να μπορέσω να πραγματοποιήσω τον υδροδυναμικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων μου. Στην Καθ. Αφροδίτη Κτενά για τις κομβικές της επισημάνσεις και τις συμβουλές της που πάντα ήταν στοχευμένες και είχαν ως σκοπό

να με κάνουν καλύτερη επιστήμονα. Στον Αν. Καθ. Δημήτρη Κουζούδη για τη βοήθειά του και τις γνώσεις του στο κομμάτι των ζεολίθων αλλά και για την προσφορά του να είναι μέλος της επταμελούς επιτροπή αξιολόγησης. Στον Αν. Καθ. Ανδρέα Καλλιώρα για την άρτια συνεργασία μας που ξεκίνησε το 2017. Τέλος, στον Επ. Καθ. Παναγιώτη Τσαραμπάρη, για τη βοήθειά του σε ό,τι χρειάστηκα και την αμέριστη ηθική συμπαράσταση του στις δύσκολες στιγμές.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον Dr. Peter Svec Sr. για την πολύτιμη βοήθειά του στο κομμάτι του XRD δομικού χαρακτηρισμού, τις αμέριστες μετρήσεις που πραγματοποίησε για το διδακτορικό μου, καθώς και για τη φιλοξενία του στη Μπρατισλάβα αλλά και την εμπιστοσύνη που έδειξε στο άτομό μου όσον αφορά στην εκμάθηση και το χειρισμό του XRD.

Να ευχαριστήσω την φίλη και συνεργάτιδα Κατερίνα Θωμά γιατί χωρίς εκείνη δεν θα ήταν καθόλου εύκολη η πρόσβασή μου στο SEM. Κατερίνά, ειλικρινά δεν υπάρχουν λόγια να σε ευχαριστήσω για την εγκάρδια και αφιλοκερδή βοήθεια που μου προσέφερες και τις ώρες που ξόδεψες για μένα!

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Καθ. Κωνσταντίνο Ευθυμιάδη για τις μετρήσεις μαγνητομετρίας των δειγμάτων μου στο ΑΠΘ. Αντίστοιχα ευχαριστώ και τον Dr. Ivan Skorvanek για τις μετρήσεις μαγνητομετρίας που έλαβαν χώρα στη Slovak Academy of Sciences, καθώς και τον Δρ. Μιχάλη Πίσσα και το «Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος» που με φιλοξένησαν στις εγκαταστάσεις τους και μου παραχώρησαν το VSM ώστε να πραγματοποιήσω σειρές μαγνητικών μετρήσεων στα δείγματά μου.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθ. Ηλία Χατζηθεοδωρίδη για την εκμάθηση του FTIR ώστε να μπορώ να το χρησιμοποιώ μόνη μου, όποτε το χρειαζόμουν, για την πραγματοποίηση μετρήσεων απορρόφησης υπερύθρου φάσματος των δειγμάτων μου.

Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω τον επιστήθιο μου φίλο Άγγελο Καρδερίνη, για την πολύτιμη βοήθειά του όσον αφορά στο εικαστικό κομμάτι των διαγραμμάτων. Επίσης να τον ευχαριστήσω που ήταν διαθέσιμος σχεδόν ανά πάσα στιγμή για να πραγματοποιήσει οποιαδήποτε εργασία του ανέθετα αδιαμαρτύρητα.

Θέλω να ευχαριστήσω όλη την ερευνητική ομάδα, που έχουν σταθεί τόσα χρόνια εξαιρετικοί συνεργάτες και υπέροχοι φίλοι. Σπύρο Α., Σπύρο Κ., Γιώργο,

Γιάννη, Αθανασία, και Angelo, είστε φίλοι μου στις καλές και στις άσχημες μου ημέρες (που συνήθως είναι περισσότερες από τις καλές). Αντιμετωπίζετε το θυμό μου και τα νεύρα μου με χαμόγελο, υπομονή και κατανόηση. Δεν θα μπορούσα να έχω καλύτερους συνεργάτες!

Τέλος, για μια ακόμα φορά, όπως πάντα άλλωστε, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου που αν δεν υπήρχαν στη ζωή μου να μη με αφήνουν να εφησυχαστώ, ίσως να μην είχα φτάσει ποτέ μου ως εδώ. Και όσο και αν συνήθως αποτελούν μια από τις βασικές πηγές του εκνευρισμού μου, ξέρω ότι είναι πάντα δίπλα μου με αγάπη και ότι έχουν μεγάλες απαιτήσεις από εμένα γιατί πιστεύουν σε μένα.

Σας ευχαριστώ όλους από καρδιάς!

Η παρούσα διδακτορική έρευνα χρηματοδοτήθηκε από τη ΓΓΕΤ και το ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. στα πλαίσια του εκπαιδευτικού προγράμματος με αριθμο 61/502500

Η παρούσα διδακτορική έρευνα αποτελεί μέρος του προγράμματος VALUEMAG στα πλαίσια του Horizon 2020

Αντικείμενο και βασικός στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη σύμπλοκων μαγνητικών κόνεων μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης καθώς και η πρωτογενής ανάπτυξη της μεθόδου παγίδευσης και διαχωρισμού βαρέων και επικίνδυνων μετάλλων, που ονομάζονται «κρίσιμα στοιχεία», όπως το αρσενικό, το κάδμιο, το χρώμιο κλπ., με την τεχνική του επιλεκτικού μαγνητικού διαχωρισμού, και τα οποία ευρίσκονται σε διαλύματα βιομηχανικών αποβλήτων.

Η μέθοδος στηρίζεται στην επιλεκτική δέσμευση βαρέων μεταλλικών ιόντων σε επιφάνειες ζεόλιθων με την ταυτόχρονη αποδέσμευση ιόντων μικρής διαμέτρου όπως είναι το Na, K, Mg και Ca (αλκάλια και αλκαλικές γαίες). Οι ζεόλιθοι αναπτύσσονται ως σύμπλοκα υλικά αναμειγμένα με μαγνητικά σωματίδια. Είναι δυνατή η χρήση πλειάδας ζεόλιθων, καθώς επίσης και πλειάδας μαλακών μαγνητικών υλικών, αλλά και οργανικών ενώσεων ως μέσα επικάλυψης για δημιουργία σωματιδίων τύπου πυρήνα φλοιού, ικανά να δεσμεύσουν αντιδρώντα στην επιφάνειά τους ή στον όγκο τους.

Στην παρούσα έρευνα συντίθενται σύνθετα νανοσωματίδια με μαγνητική φάση το μαγνητίτη σε ζεολιθική μήτρα, ή τύπου πυρήνα φλοιού με β-κυκλοδεξτρίνη και EDTA. Τα νανοσωματίδια αυτά χαρακτηρίζονται δομικά (XRD, SEM), χημικά (FTIR), μαγνητικά (VSM) και υδροδυναμικά (DLS). Στο δεύτερο σκέλος εξετάζονται οι προσροφητικές και ιοντοανταλλακτικές ικανότητες τριών ειδών ζεόλιθων σε υδατικά διαλύματα κρίσιμων μετάλλων με στόχο την ανεύρεση το καταλληλότερου προσροφητή για την απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου. Τέλος, εξάγονται τα συμπεράσματα από την ανάλυση των αποτελεσμάτων, και μαζί προτείνεται πιθανή μελλοντική έρευνα σε σημεία που εγείρουν προβληματισμούς.

***Λέξεις-κλειδιά:** μαγνητικά σωματίδια, μαγνητική απομάκρυνση, εξασθενές χρώμιο, ζεόλιθος, μαγνητίτης*

Abstract

The main objective of this PhD is to synthesize complex magnetic powders by microwave assisted co-precipitation and to develop primary methods of trapping and separation of heavy and toxic metals, called "critical elements", such as arsenic, cadmium, chromium, etc., by selective magnetic separation technique, which are dissolved in industrial wastewaters.

The method is based on selective binding of heavy metal ions to zeolite surfaces while releasing small ions such as Na, K, Mg and Ca (alkaline and alkaline earth elements). Zeolites develop as complex materials mixed with magnetic particles. An abundance of zeolites is available, as well as a variety of soft magnetic materials and organic compounds as coating agents for the formation of core-shell type reactive materials can be used for this cause.

In this research, composite nanoparticles with magnetite as magnetic phase in a zeolite matrix and core-shell type nanoparticles with beta-cyclodextrin and EDTA as shell on magnetite core are synthesized. These nanoparticles are structurally (XRD, SEM), chemically (FTIR), magnetically (VSM) and hydrodynamically (DLS) characterized. The second part of the research investigates the adsorption and ion exchange capacities of three species of zeolite in critical metal aqueous solutions with the aim of finding the most suitable adsorber to remove hexavalent chromium. Finally, conclusions are drawn from the analysis of the acquired data, and a possible future research is proposed on issues of concern.

Key-words: *magnetic particles, magnetic removal, hexavalent chromium, zeolite, magnetite*

Extended Abstract

Ion removal (commonly known as desalination) is a method of water treatment which has been in the forefront in recent decades. The term desalination, however, does not mean the treatment of seawater and the removal of sodium chloride from it particularly. It is broader and finds several technological applications. Desalination can be carried out in water to remove any salt. The water resulting from desalination can be used either for drinking, irrigation or enrichment of a groundwater or as deionized water, all of which is in the context of reuse. Nevertheless, it is a very expensive method due to constant membranes replacement. The R.O. membranes are in fact nanofiltration membranes which are easily blocked by ions stacking on the surface and the pores. Moreover, difficulties can be spotted in the effective cleaning of the membranes for their full reuse; the entire system demands high energy consumption as well.

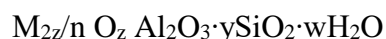
On the other hand, toxic and heavy metals are considered harmful derivatives of industrial activities; they are not biodegradable and their accumulation in living organisms can become lethal. Among other heavy and toxic metals, chromium is considered hazardous, especially in the hexavalent (Cr^{6+}) form. Numerous established studies show that exposure to Cr^{6+} via drinking water leads to elevated chromium levels in tissues, which may result in various forms of cancer. The purpose of this research is to investigate the pH and temperature dependence of magnetite/zeolite, magnetite/ β -cyclodextrin and magnetite/EDTA particle synthesis, and to investigate the removal rate of Cr^{6+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ ions from aqueous solutions by using synthetic clinoptilolite, Linde Type X and A as adsorbing material and to evaluate the kinetics behind zeolite adsorption and cation exchange abilities.

The introduction of nanomaterials in biomedicine and environmental technology, has become a state of the art object of research recently. Concerning the environmental pollutants treatment, several technologies including chemical precipitation [6, 7], ion exchange, reverse osmosis, adsorption, etc. have been used to remove heavy metal ions from various aqueous solutions, in order to reduce the biohazardous effects produced. Among these methods, adsorption has increasingly

received much attention in recent years due to its unique benefits, especially considering low metal ion concentrations. Many different kinds of adsorbents have been developed, the most popular among them being activated carbon, activated alumina, coated silica gel and treated sawdust..

In this work, the adsorption properties of magnetite/zeolite-X and magnetite/zeolite-A composite nanoparticles on dissolved Cr^{6+} ions in aqueous solution are evaluated and the influence of the zeolite's ion exchange ability during the process is investigated by performing series of ion analysis measurements. The deviations in ion concentration are indicative of deionization and of ion exchange ability (or not) of zeolite. Ion analysis was conducted on samples containing aqueous solution of potassium dichromate and X-zeolite powder, under constant stirring.

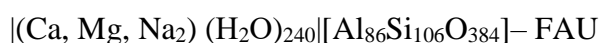
The adsorbing materials investigated are Zeolite-X and zeolite A, two zeolites that were hydrothermally synthesized according to IZA's specifications, and were bound to magnetite nanoparticles via microwave assisted co-precipitation. Zeolites are aluminosilicate minerals with various pore sizes whose chemical composition can be generally described by the following empirical molecular formula:



where $y \geq 2$, n is the valent of the equilibrating cations M , and w be the water molecules contained in the zeolite crystalline matrix. A simple criterion for distinguishing zeolites and zeolite-like materials from the densest silicate materials is the FD, the number of tetrahedral coordinated frame atoms (T atoms) per 1000 Å³. A gap is clearly identifiable between zeolite-type materials and dense tetrahedral frame structures. The maximum FD value for zeolite ranges from 19 to over 21 T atoms per 1000 Å³, depending on the type of smaller ring available, while the minimum for dense structures ranges from 20 to 22 atoms. In the crystalline lattice of zeolites, each aluminum atom generates an excess of negative charge which is equilibrated by several interchangeable cations, such as H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} . These free cations as well as water molecules are held loosely and can be moved and exchanged with other cations of the environment without substantial alteration of the crystal structure. Thus, Brønsted acidic domains (proton donors) are created which are scattered within the frame.

Zeolites exhibit selective adsorption ability due to their molecular dimensions and channels, large special surface because of their microporous structure, as long as structural and thermal ability up to 1000°C.

Zeolite X, is a synthetic zeolite which belongs to the family of aluminosilicate molecular sieves with a faujasite – frame type structure (FAU). It is called a molecular sieve due to its unique adsorbing ability. Zeolite X is described by the following chemical formula:



The combination of large void volumes and large pore openings in a three-dimensional channel system makes FAU molecular sieve ideal for many catalytic applications. This zeolite is also attractive for its ion exchange and adsorptive properties. The FAU-type zeolite supercage with the sodalite cages and channels is shown in **Fig. 1**.

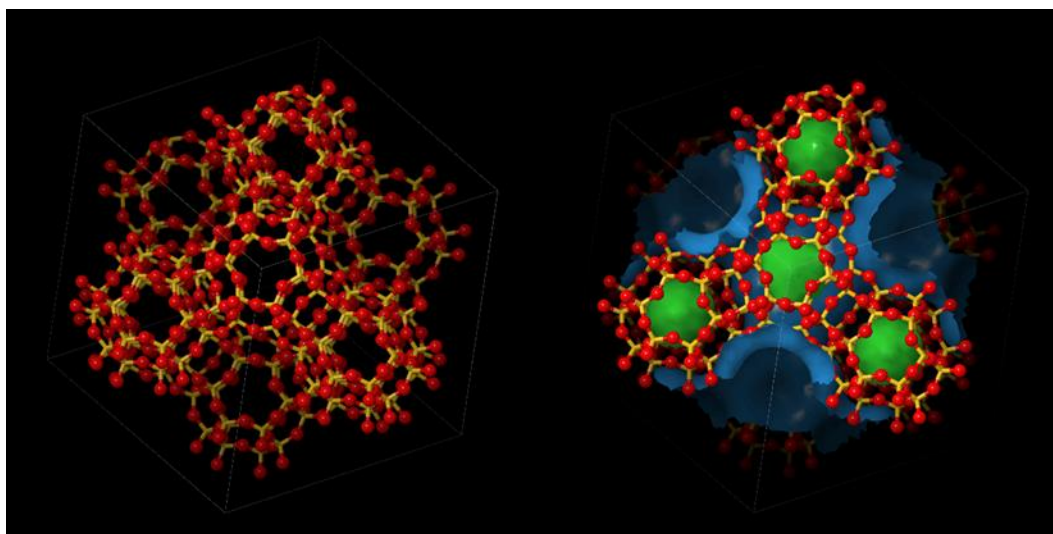


Fig. 1: Left: FAU supercage and right: FAU supercage. The green shapes represent the sodalite cages while the blue shapes represent the channels

Also, the combination of Si^{4+} and Al^{3+} results in a deficiency of positive charge which is balanced by exchangeable cations. Due to its very low Si/Al ratio, the zeolite X framework provides a large number of cation exchange sites balancing the framework aluminum, thus leading to high cation contents and exchange capacities. Zeolite X is generally synthesized by hydrothermal crystallization of reactive alkali

metal aluminosilicate gels or clear solutions at low temperature (70–300°C, usually 100°C) and pressure (autogenous) under alkaline conditions. Starting typically from sodium aluminate and sodium silicate, zeolite X is obtained in its Na⁺ form. Zeolite NaX is a metastable phase, meaning that other types of zeolites such as P, A, or sodalite may form if the recipe is not followed carefully. For specific catalytic applications, the incorporation of various metal cations into the structure can be carried out by impregnation or ion exchange. This results in the modification of the number and nature of acid sites influencing the diffusion of reactants and products. A large variety of cationic species has been introduced into FAU frameworks. X-type zeolite has a wide range of industrial applications for gas or vapor adsorption, separation, and as catalyst.

Examples of applications in chemical reactions include isomerization of 1-butene, alkylation of toluene with ethylene or methanol, and cycloaddition of carbon dioxide to ethylene oxide. X-type zeolites can be used to adsorb an unwanted compound during decomposition reactions such as removal of alkyl hydroperoxides from ethers and olefins during hydrobromination of alkenes. Alcohol dehydration by pervaporation is a potential application for X-type membranes. However, in many large-scale industrial applications, its chemical analogue with Si/Al ratio higher than 1.5 (zeolite Y) has superseded zeolite X because of its higher chemical and thermal stability.

Zeolite A, also known as LTA (Linde Type A), belongs to the family of aluminosilicate molecular sieves. It is characterized by the formula $[(\text{Na}+12(\text{H}_2\text{O}))_{27}8[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]]_8$ which corresponds to its most common hydrated sodium form. Sodium ions in zeolite A can be exchanged with other cations such as lithium (Li-LTA), potassium (K-LTA), or calcium (Ca-LTA). The principal building units of zeolite A are sodalite cages which are connected by four-membered rings forming a three-dimensional (3D) network (**Fig. 2**). These cages consist of central cavities of 11.4 Å in diameter (supercage) interconnected by eight-ring openings with a 4.1 Å aperture, thus forming a remarkably open zeolite framework with a high void volume fraction of 47 %. The structure is cubic, represented by $a_0 = 11.919 \text{ \AA}$ and the space group Pm-3m. When Na⁺ is exchanged with the larger K⁺, the pore opening is reduced to approximately 3 Å (K-LTA or 3A zeolite). In the case that Ca²⁺ replaces

2Na^+ , the pore opening increases to approximately 5 Å (Ca-LTA or 5A zeolite). Due to aperture size, the Na-LTA zeolite is also called 4A zeolite.

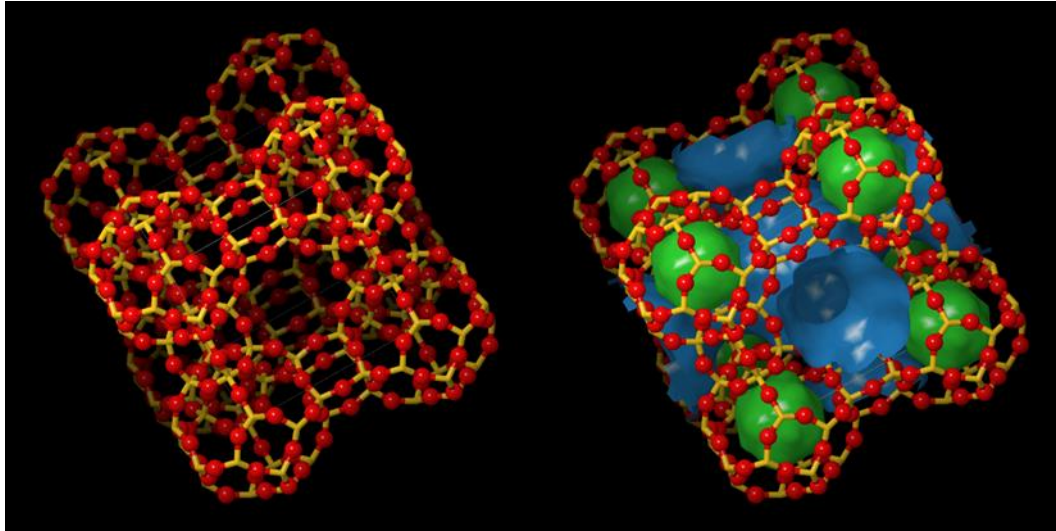


Fig. 2: Left: LTA supercage and right: LTA supercage. The green shapes represent the sodalite cages while the blue shapes represent the channels

Zeolite A does not occur in nature and must be prepared synthetically by hydrothermal crystallization of reactive alkali metal aluminosilicate gels at low temperatures (~ 100 °C) and pressures (autogenous) under alkaline condition (pH typically higher than 12).

At this point it should be noted that the lower the electronegativity (strong positive) of the metal cation or the closer its atomic diameter to the pore diameter, the stronger the bond it forms with the zeolite, and the more one-way is the ion exchange of heavy cations with alkali and alkaline earths in zeolite. In Figure 1 the framework structures of zeolite X and faujasite-like zeolites are presented.

Metallic nanomaterials are well known for their exceptional electromagnetic properties and their high energy absorbing, photocatalytic and ion trapping ability. The adsorbing material investigated in this research is clinoptilolite-Na and magnetite nanoparticles are bound to it in order to recover the material magnetically. Clinoptilolite-Na is a commonly found zeolite.

Clinoptilolite is a zeolite with a HEU (Heulandite) frame type as presented in **Fig. 3**. The crystalline structures of clinoptilolite are mainly described as monoclinic although lower symmetries have been reported. Clinoptilolite-Na appears in a wide range of environments, including the transgenic replacement of rhyolite volcanic rocks, active hydrothermal systems and cracks and cavities in volcanic rocks. It is a material that is not expensive to be acquired, for it can be easily found in nature and thus, its effectiveness in ion trapping is studied in this research.

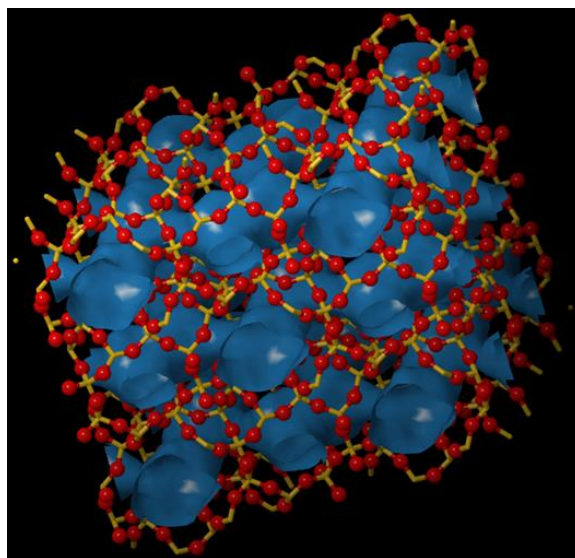


Fig. 3: HEU frame type structure. The blue shapes represent the channels

Other materials used for the preparation of magnetic nanoparticles with an organic shell coating the magnetite core are β -cyclodextrin (β -CD) and EDTA. Cyclodextrins are circular oligosaccharides (**Fig. 4**) which present molecular inclusion / complexation capabilities through host-guest interactions with a wide variety of organic and inorganic molecules. Attaching cyclodextrins to magnetic, stable nanoparticles, leads to a new generation of magneto-responsive binding materials which will provide new opportunities for applications in the fields of bioseparation, pharmaceuticals and drug delivery, enhancement of bioselectivity etc. The most popular amongst cyclodextrins is β -CD despite being less soluble in water than α -CD and γ -CD, as it is financially more affordable.

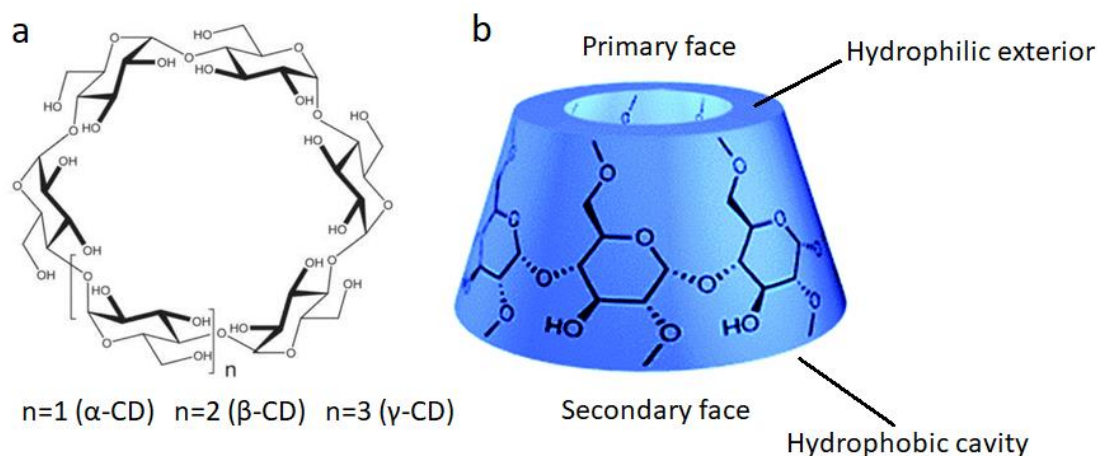


Fig. 4: The characteristic shape of cyclodextrins showing the hydrophilic and hydrophobic cavity, the primary and secondary hydroxyl groups

EDTA⁴⁻ is a member of the amino-polycarboxylic acid ligand family. EDTA⁴⁻ is usually attached to a metal cation through its two amines and its four carboxyls. Many of the resulting coordination compounds adopt octahedral geometry. Although it has minimal consequences for its applications, these octahedral complexes are chiral. Many EDTA⁴⁻ complexes adopt more complex structures due to the formation of an additional bond with water. The iron (III) complex of EDTA is seven-coordinate. The earliest stages of the development of EDTA were carried out by Gerold Schwarzenbach in the 1940s. EDTA forms particularly strong complexes with Mn (II), Cu (II), Fe (III), Pb (II) and Co (III).

Several features of EDTA clusters relate to its applications. Firstly, due to its high stiffness, this ligand has a high tendency towards metal cations:



EDTA forms stable complexes with almost all metal cations (**Fig. 5**). The stability of these complexes is due to the many binding sites of the EDTA molecule (single pairs of electrons of nitrogen and oxygen atoms), which is a typical multifunctional (or polydentate) substituent. The EDTA molecule surrounds the metal ion as a "cage". Complexes of metals with complex substituents are typically called chelates from the Greek word "chelan" (caliper). EDTA is a chelating ligand having 2 amino acid binding sites and 4 carboxyl groups.

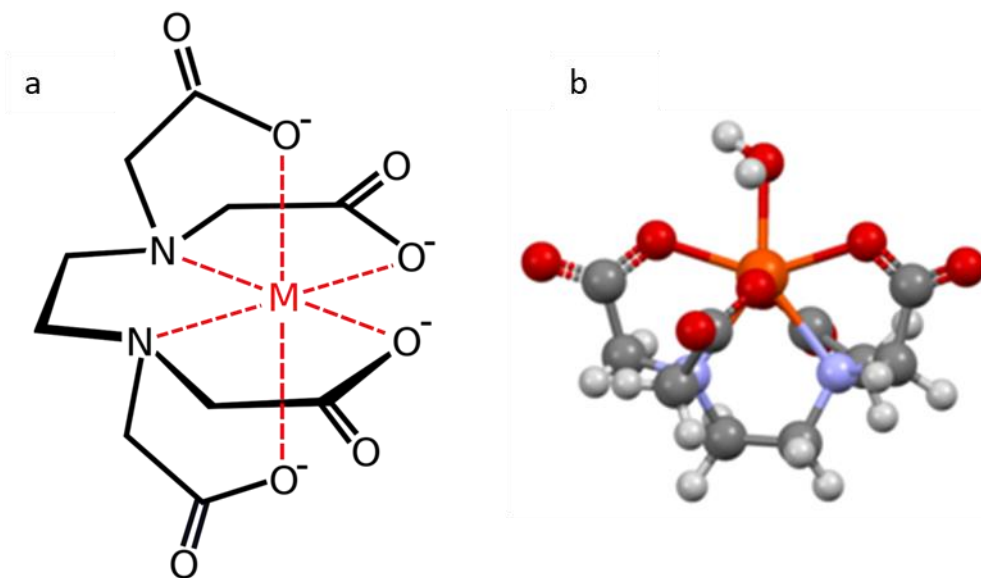


Fig. 5: (a) The metal-EDTA chelate as found in the Co (III) complexes; and (b) The structure of [Fe (EDTA) (H₂ O)]⁻, indicating that the EDTA₄ ligand does not completely encapsulate Fe (III), which is seven-coordinated

EDTA is also used to remove heavy metals from soils and seawater, but its presence in high concentrations in aquatic compartments is toxicologically dangerous to aquatic organisms. All particles produced in this research were synthesized via microwave assisted co-precipitation.

Considering the synthesis method, the benefit of the microwave-assisted synthesis, that strongly differentiates it from the traditional methods, is the reduced reaction time as well as the homogenous heat supply. The nanoparticles were prepared by microwave synthesis using different organic reagents/aqueous solutions of iron chloride salts (in a ratio of 2FeCl₃/FeCl₂) as presented in **Fig. 6**. The synthesis steps followed allow the control of the morphology, the high crystallinity of the nanoparticles and their reactions to be rapid. It is well known that the performance of magnetic nanoparticles depends largely on the size of the nanoparticles, their distribution and uniform morphology. The alternative method followed for grafting β-CD on iron oxides surface was the synthetic procedure of improved co-precipitation, where the solution is stirred for sufficient time to graft β-CD molecules on the surface of magnetite nanoparticles. The produced nano-powders were characterized using X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier-transform Infrared

Spectroscopy (FTIR) and Vibrating Sample Magnetometry (VSM). The magnetic measurements proved that the powders are superparamagnetic materials and are crystallized mostly in the magnetite and lesser in the maghemite lattice, exhibiting very similar shape and size, with indication of total or partial β -CD coating.

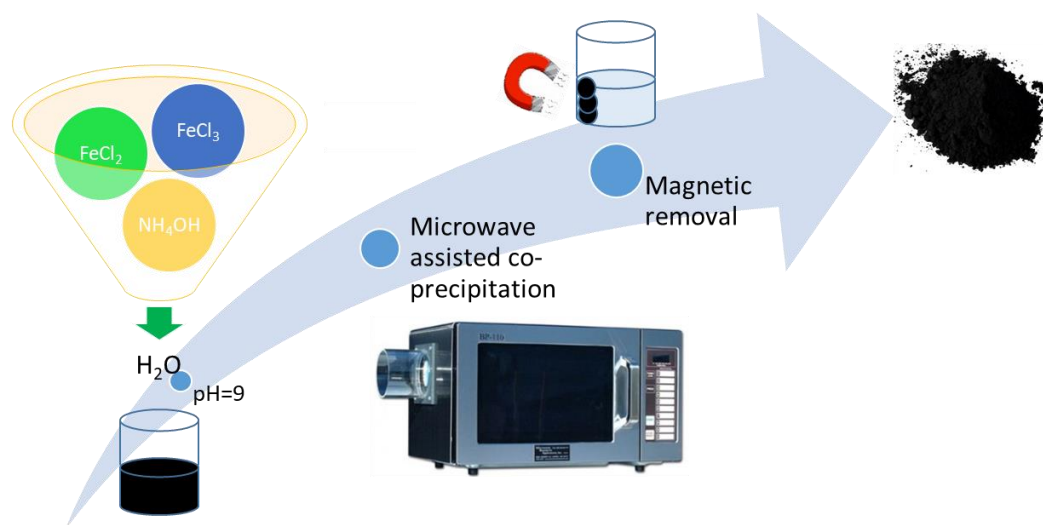


Fig. 6: Microwave assisted co-precipitation method for the preparation of magnetite nanoparticles

β -cyclodextrin / magnetite nanoparticles, were successfully conjugated by microwave and advanced co-precipitation methods using isocyanate intermediates resulting from the HMDI compound. X-ray microscopic characterization showed offset peaks relative to magnetite (complexation marker) and from Debye Scherrer's equation an average crystallite size of 13.6nm - 45.46nm was calculated for the nanoparticles synthesized via microwave assisted co-precipitation method. Nanoparticles synthesized via improved co-precipitation exhibited crystallite sizes of 21.97nm to 36.11nm depending on their stirring time.

The FTIR chemical characterization results showed a very good degree of complexity for all the samples synthesized in both ways except for the sample synthesized at lowest temperature profile. The best coating results are observed for the two samples synthesized at highest temperature profile. The magnetometry results showed very good magnetic properties (high M_s point) and superparamagnetic

behavior. The results of SEM showed uneven distribution of granules and aggregates whereas unfortunately TEM was not available to observe the smaller nanoparticles.

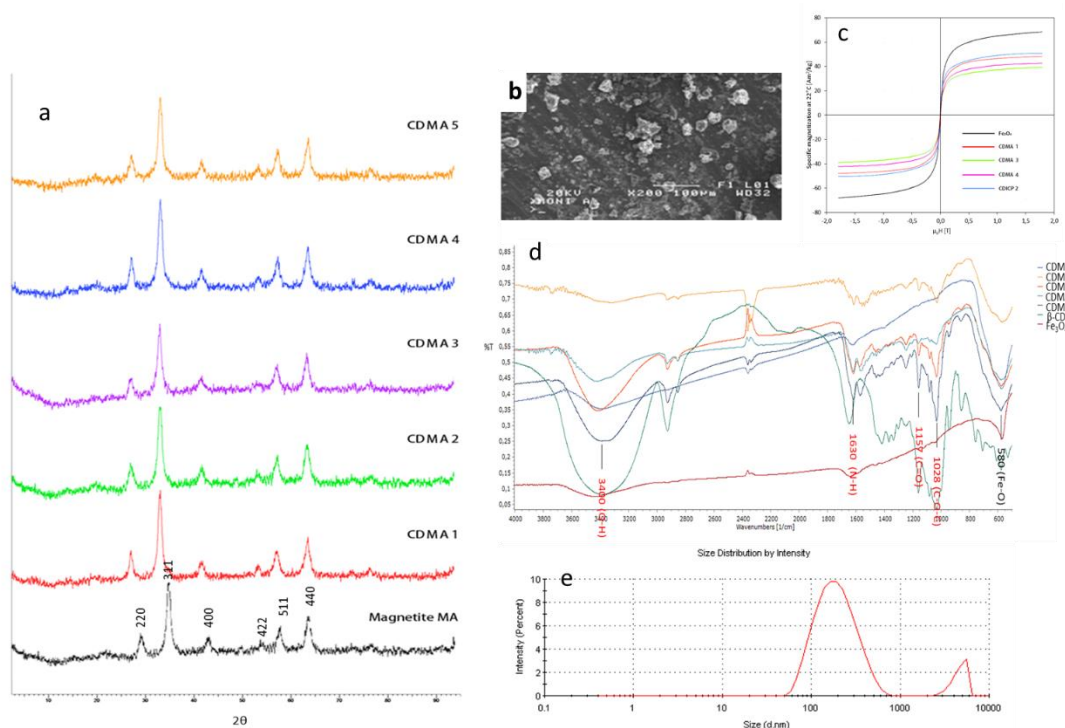


Fig. 7: *β -CD Series: a) XRD spectra, b) SEM image, c) magnetization loop, d) FTIR spectra and e) hydrodynamic radius distribution*

The DLS characterization of hydrodynamic properties for the samples exhibited a multi-dispersion with average hydrodynamic radius equal to 196nm and zeta potential -20, due to various aggregates that occurred both during the synthesis and the storage of the samples. The large agglomerates were reasonably induced during the storage stage as the measurement of the magnetic hysteresis loop showed anhysteretic behavior corresponding to particles <50 nm (conventionally). The hydrodynamic radius of one sample of each sample series represents all samples of the series as the conditions that determine whether or not the particles are aggregated (inert atmosphere, possibility of isothermal stay at low temperatures), and therefore affect each other, of the series. This principle applies to all sample sets. The results of all the above characterization techniques are presented on **Fig. 7**.

The XRD results for Fe_3O_4 / EDTA nanoparticles (series E) also showed shifted peaks in this case, indicative of complexation and from the Debye-Scherrer equation an

average crystallite size of 5.2nm to 12.6nm was calculated with samples E1 (320W, 3min, 57.600J) and E7 (800W, 2min, 96,000J) exhibit the smallest crystallite size. However, the difference in size is about ± 7 nm. The spectra of FTIR characterization showed that EDTA appeared to successfully bind to the surface of MNPs for samples E3 - E7, whereas samples E1 (smaller crystallite size) and E2 appeared to not have bound. Sample E7 bears deeper peaks than the rest of the series and concludes that it is the sample with the best EDTA coating.

The images received from SEM in this case were also not representative, showing aggregates due to the way the material is bound to the reading surface, and unfortunately TEM was not available in order to observe the smaller nanoparticles through liquid phase dispersion.

The VSM measurements for the highest and lowest energy profile and one intermediate energy profile (samples E1, E3, E6) exhibited very good magnetic properties with sample E6 having the highest saturation point $M_s = 56 \text{Am}^2\text{kg}^{-1}$, with sample E3 following with small difference. Samples E3 (480W, 2min, 57.600J) and E6 (800W, 1min, 48.600J) appear to have almost identical average crystallite size with sample E6 being slightest smaller.

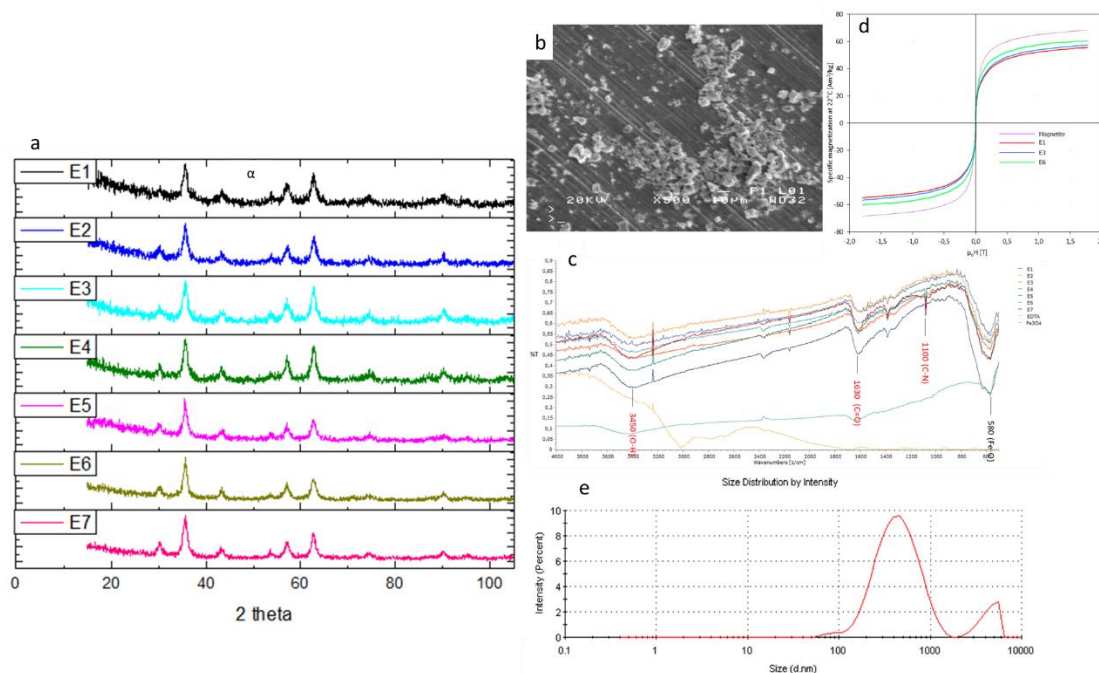


Fig. 8: *E Series: a) XRD spectra, b) SEM image, c) FTIR spectra, d) magnetization loop and e) hydrodynamic radius distribution*

The DLS characterization of hydrodynamic properties for sample E3 showed multi-dispersion with 436nm average hydrodynamic radius and zeta potential -20, due to various aggregates occurring both during sample synthesis and during sample storage. The sample with the best properties appears to be sample E6 with little difference from the other samples in terms of chemical properties. Also, sample E5 appeared to have very good core-shell complexation and a very small average crystallite size. The results of all the above characterization techniques are presented on **Fig. 8**.

Next, Fe_3O_4 / PEG / EDTA nanoparticles were synthesized, also in a basic environment by microwave co-precipitation, for various energy profiles (P series). The XRD results also showed offset peaks in this case, indicative of complexation, and from the Debye-Scherrer equation an average crystallite size of 4.8nm to 18.5nm was calculated with sample P1 (160W, 2min, 19.200J) showing the smallest crystallite size. It appears to be a large divergence in the average crystallite sizes. Also, some samples were oxidized to maghemite which means that because of the increase of the power (320W) in the first stage (PEG coating), during the second stage, PEG was unable to

protect the magnetic core and thus for P2 (160W, 5min), P3 (320W, 3min) and P6 (640W, 2min) samples the magnetite was oxidized to the less magnetic maghemite.

The results of FTIR characterization showed that EDTA appeared to be partially coupled to the surface of MNPs for all samples with sample P4 (480W, 2min, 57.600J) appearing to have a higher coating rate (more deep peaks). In fact, sample P4 also exhibits small average crystallite size of 2.8nm.

Hysteresis loop measurements received for the highest and lowest energy profile particles and one intermediate energy profile for each case (samples P1, P4, P7), show quite high magnetization values, with slight differences among them. P7 exhibits the highest saturation magnetization $M_s=58\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ followed by samples P4 ($55\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$) and P1 ($53\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$).

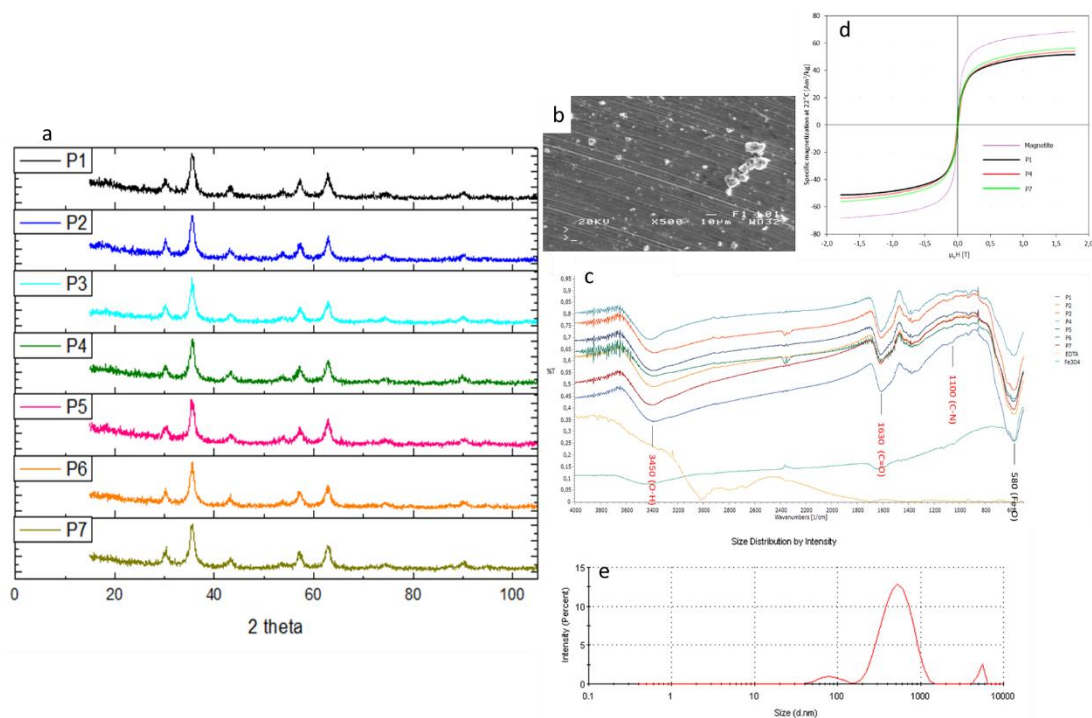


Fig. 9: *P Series: a) XRD spectra, b) SEM image, c) FTIR spectra, d) magnetization loop and e) hydrodynamic radius distribution*

Dynamic light scattering measurements for sample P5 also showed multi-dispersion, and an average hydrodynamic radius of 530nm and zeta potential of -20.5 were calculated. Generally, zeta potential values below ± 30 indicate very large particles and poor dispersion in liquid medium. Unfortunately, this method of synthesis creates

uneven sizes, especially since the conditions are not fully controlled (inert atmosphere, isothermal stay). The sample with the best properties appears to be the sample P4 as it exhibits very small crystallite size, very good magnetic properties and the best Fe₃O₄ - EDTA complexation. The results of all the above characterization techniques are presented on **Fig. 9**. **Fig. 8**

In the context of the present work Fe₃O₄ / Cpt-Na particles were synthesized at two different pH values: 3.5 (Sample series I) and 5 (Sample series Θ). Many oxidized samples were observed by X-ray diffraction spectra. In both series, samples 4-8 were oxidized to maghemite. Acidic pH is clearly not favorable for metastable magnetite. However, in both cases, all samples of both series exhibited successful complexation of the composite particles. Series I shows a higher percentage of zeolite in the particle. It can be concluded from this that in an acidic environment this zeolite is complexed in a different way. A high percentage of clinoptilolite is equivalent to a lower magnetite adsorption on the zeolite unit. The percentage Cpt / Fe₃O₄ for series I reached 42/58 (sample Θ2) and for series I 63/37 (sample I3). Sample Θ2 has an average crystallite size of 48.1nm while I3 has 27.3nm.

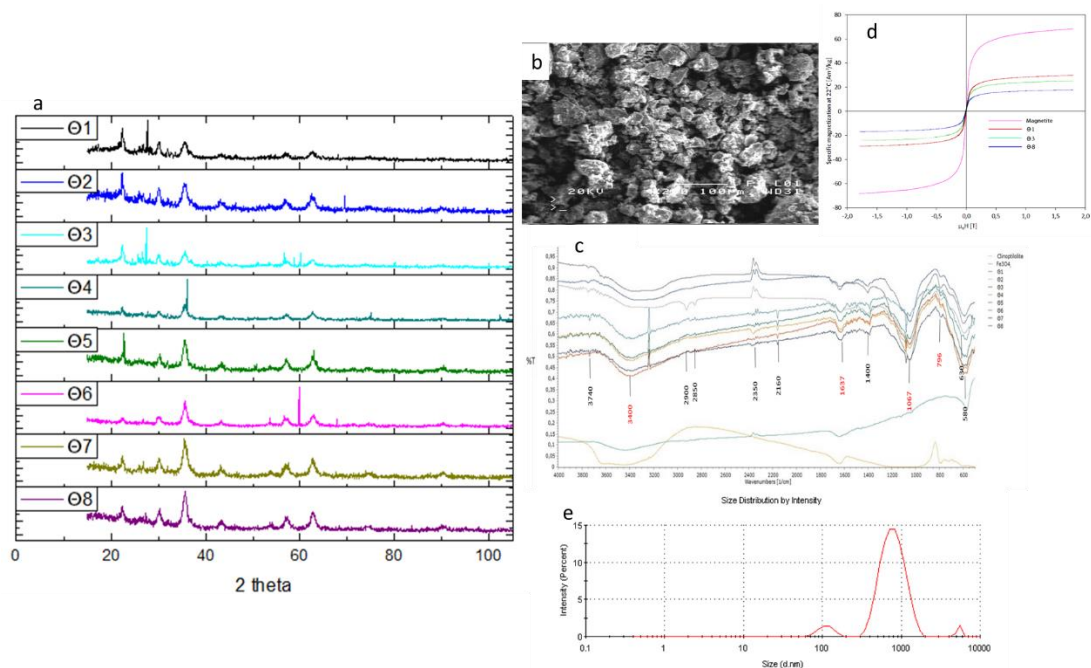


Fig. 10: Θ Series: a) XRD spectra, b) SEM image, c) FTIR spectra, d) magnetization loop and e) hydrodynamic radius distribution

The total energy delivered plays no role in the oxidation process since oxidation is observed even in samples for which very little total energy was calculated. Not even the final temperature recorded for each case plays a role. On the contrary, the temperature – energy profile created during the process plays an important role. It is observed that samples subjected to low power values of 160 – 480W do not oxidize even if they are heated for longer time as the temperature / energy changes are smoother.

The results of FTIR spectra confirmed the results received by XRD, presenting all the characteristic peaks indicating the presence of both magnetite and clinoptilolite, as well as maghemite where it appeared.

The SEM images received indicated particle sizes of some nanometers (most likely unbound magnetite particles) and particles up to 10 μm in size with some pellet exclusions. This size distribution represents the size of the granules of clinoptilolite powder.

The magnetic hysteresis loops obtained, exhibit superparamagnetic particles of low magnetization which decreases as the proportion of zeolite increases. For this reason, series I particles exhibit lower magnetization values than the samples of series Θ . The magnetization values for both sample series range from 15 – 25 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ with the highest values representing the series Θ samples with the lowest magnetite/zeolite ratio.

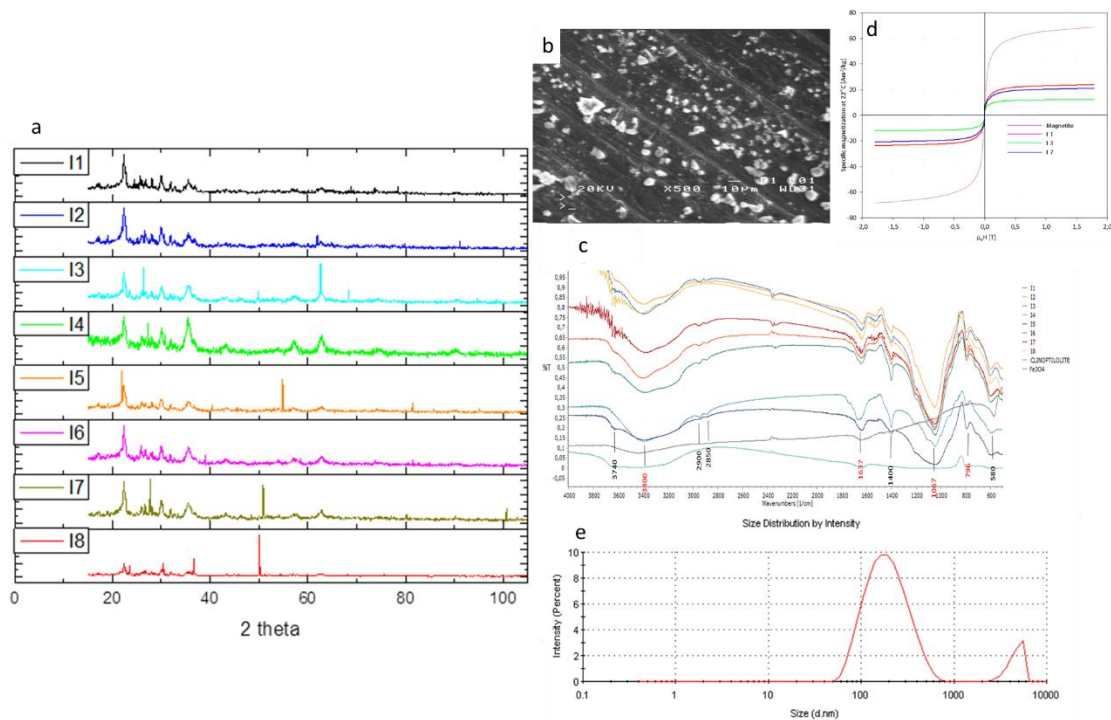


Fig. 11: *I Series: a) XRD spectra, b) SEM image, c) FTIR spectra, d) magnetization loop and e) hydrodynamic radius distribution*

The values for the hydrodynamic radius and zeta potential were calculated for the highest zeolite samples for both sample series. For the sample $\Theta 2$ the average hydrodynamic radius was found to be 725nm with a wide distribution due to the quality of the synthesis method, while the zeta potential was measured to be -33.0 (indicating acceptable dispersion in aqueous medium). The corresponding values for sample I3 were found to be 197nm and -18.0 (poor dispersion). At this point it should be noted that the dispersion of the samples with zeolite in relation to the spontaneous Brown motion are factors that do not affect the present work as the complex particles during their use will be subjected to light agitation in order not to precipitate.

Linde Type X zeolite is a synthetic zeolite crystallized in the FAU. It has a low Si/Al=1.2 ratio and is used in applications that require increased adsorption and ion exchange. For the purposes of synthesizing magnetite-dispersed / zeolite matrix composite nanoparticles, such zeolite was synthesized and used in the production of the magnetic powders of series A and B at pH 4 and 5.5 respectively. The synthesized LTX particles were found to have a uniform morphology as the product consisted of identical, spheroidal, cubic particles with diameter <math><10\mu\text{m}</math>. The results of all the above

characterization techniques for series Θ and I are presented on **Fig. 10** and **Fig. 11**. **Fig. 8**

For the A-series samples, XRD analyzes showed no LTX and magnetite complexes, whereas they exhibited many out-of-equilibrium iron oxide phases. In fact, for the A1 (160W, 5min, 48,000J), A2 (320W, 3min, 57.600J), A6 (800W, 1min, 48,000J) and A7 (800W, 2min, 96,000J) samples, various phases of silicon oxides appeared which replaced the magnetite partially or completely. Due to the presence of divalent iron in these oxides, it is believed that during heating, silicate ions left the zeolite grid and inoculated the magnetite grid during the transformation process to maghemite. Then, upon pausing the process and energy delivery, the particles crystallized in the new iron silicon oxides formed. Samples A4 and A5 were the only ones that were not transformed. The average crystallite size ranged from 4nm to 9nm.

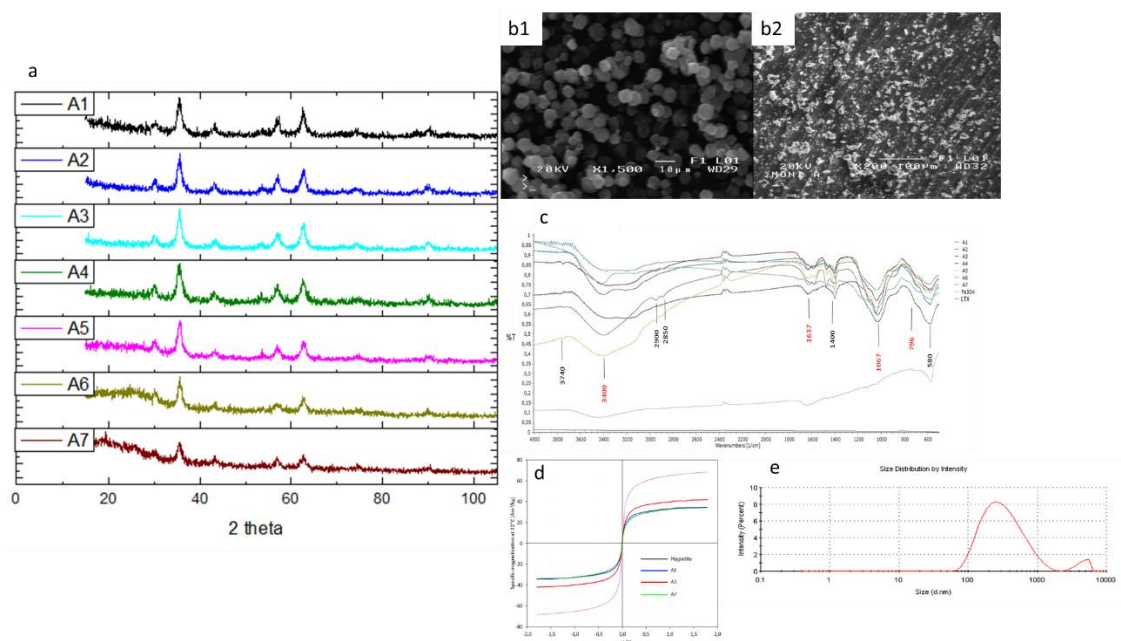


Fig. 12: A Series: a) XRD spectra, b1) SEM image of the LTX synthesized, b2) SEM image of the particles synthesized, c) FTIR spectra, d) magnetization loop and e) hydrodynamic radius distribution

Regarding B series, it is observed that only two samples in the series were complexed: B2 (320W, 3min, 57.600J) and B4 (640W, 1.5min, 57.600J), samples with LTX / Fe_3O_4 : 35/65 and 33/67 percentages, respectively. In this case as well, the crystallite size for the samples was quite small and ranged from 4.7nm to 9nm. The

specimens transformed into maghemite are the B1 and B7 which belong to the lowest and highest energy profiles, respectively.

SEM images for the composite particles showed multi-dispersed size distributions ranging from a few nanometers up to 10 μm which is the maximum size of the synthesized zeolite.

Infrared absorption spectra for samples of series A, showed beyond the magnetite and maghemite peaks, all the peaks associated with zeolite and aluminosilicate oxides of this type, although XRD proved to be no complexation. This is because infra-red radiation actually excites specific bonds and therefore the sensor senses certain chemical compounds. So in the case of transformed ferrosilicate samples the oscillation of the relative individual bonds associated with silicon and oxygen is perceived, but there cannot be clear distinction between the oscillation of a zeolite or some other compound. In the case of samples A3, A4 and A5, in which no transformation involving silicon has occurred, the most likely explanation is that the sample contains free aluminates and silicates, which are not recognized by the XRD as existing compounds.

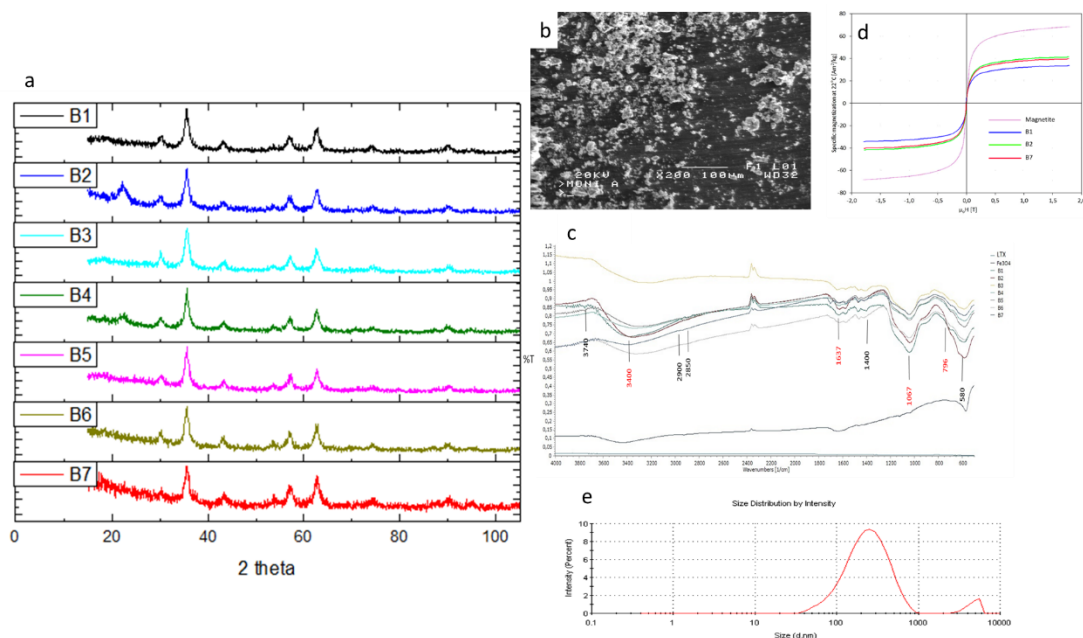


Fig. 13: B Series: a) XRD spectra, b) SEM image, c) FTIR spectra, d) magnetization loop and e) hydrodynamic radius distribution

With respect to the B series samples and their infrared response, it can be considered safe to claim that the peaks shown actually correspond only to samples B2 and B4 whereas for the other samples the most likely scenario is that aluminates and silicates are freely contained within the sample, and the FTIR recognizes them as compounds.

Considering the magnetic properties of the A series, for samples A1, A3 and A7, corresponding to ferrosilicon oxides and maghemite, the magnetic properties were limited and the highest saturation value $M_s = 40 \text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ was detected for sample A3. The B series samples for which the magnetic properties were determined, were B1, B2 and B7 samples. Sample B1 and Sample B7 represented the maghemite phase and exhibited lower magnetic properties than the original magnetite. The magnetic properties of sample B2 were much better than those of the successfully complexed samples of series I and Θ , due to the lower concentration of LTX in the composite particles. In general, the magnetic properties of these specimens were similar to those of the A series.

The DLS measurements determined the average hydrodynamic radius and zeta potential for sample A3. The average size of the hydrodynamic radius was calculated 268nm and the zeta potential was found to be -20.1. For sample B2 the average hydrodynamic radius was 215nm and the zeta potential was found -16.9. For both A-series and B-series samples, the Gaussian distribution curve exhibited a dispersion of particle sizes. The results of all the above characterization techniques for series A and B are presented on **Fig. 12** and **Fig. 13**.

For sample series M and N, Linde Type A zeolite was synthesized (LTA framework type and Si/Al=1 ratio with excellent ion exchange properties). Its composition is simpler than Linde Type X. From the X-ray diffraction spectrum and SEM imaging it was estimated that the synthesized zeolite was crystalline with a uniform morphology consisting of identical particles, spheroidal cubic with diameter <10m.

X-ray diffraction spectra for the M series samples synthesized at pH = 7 showed that only 2 samples were complexed with LTA, samples M6 (33% LTA) and M8 (59%

LTA). Of these two samples only M8 can be considered successfully synthesized as the magnetite remained unchanged. The average crystallite size ranged from 4.6nm to 41nm with samples M6 (640W, 1.5min, 57.600J) and M8 (800W, 1min, 48,000J) having 32.6nm and 41nm average crystallite size, respectively. Samples M4, M5 and M6 were transformed into ferrosilicon oxides while the remaining samples remained in the magnetite structure.

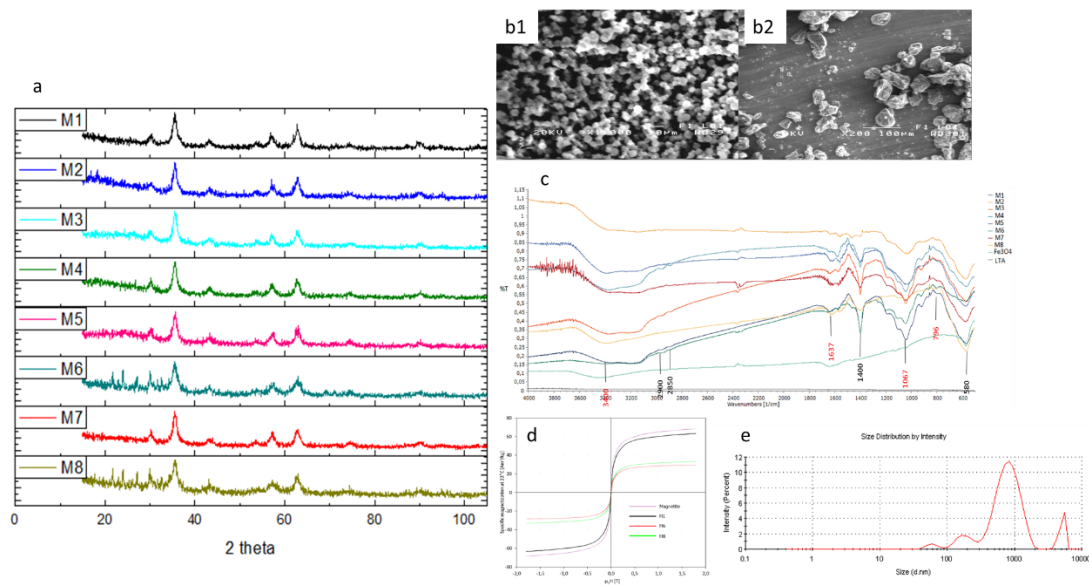


Fig. 14: *M Series: a) XRD spectra, b1) SEM image of the LTA synthesized, b2) SEM image of the particles synthesized, c) FTIR spectra, d) magnetization loop and e) hydrodynamic radius distribution*

In contrast, all N-series samples synthesized at pH = 9 were successfully complexed and formed composite particles. Samples N6 and N7 exhibited the smallest average crystallite diameter, 23.0nm and 28.3nm, respectively. Of all the samples of N series, only sample N6 was oxidized to magnetite. The highest percentage of zeolite was observed in sample N1 with 74%, while the lowest was spotted in sample N6 (21%). For sample N1, an average crystallite size of 47nm was calculated while the largest crystallite found was 65.2nm for sample N3.

SEM image obtained for sample N1 showed particles in the order of size from a few nanometers to 10µm and some agglomerates of approximately 20µm. In contrast, the aggregates for the case of sample M8 were larger and larger, some reaching up to 100 nm.

The FTIR spectra for the M-series specimens showed characteristic peaks attributed both to magnetite (although some samples have been transformed to ferrosilicon oxides) and to the presence of zeolite in the samples as well. However, it can be considered safe to claim that the peaks shown, actually correspond only to samples M6 and M8 while for the remaining samples the most likely scenario is that the samples contain free aluminates and silicates which the FTIR recognizes as compounds. The same principle applies to ferrosilicon oxides that appear as magnetite in the corresponding peaks. For the N series, infrared absorption spectra show very strong peaks for both phases, leading to the conclusion that zeolite is strongly conjugated with magnetite.

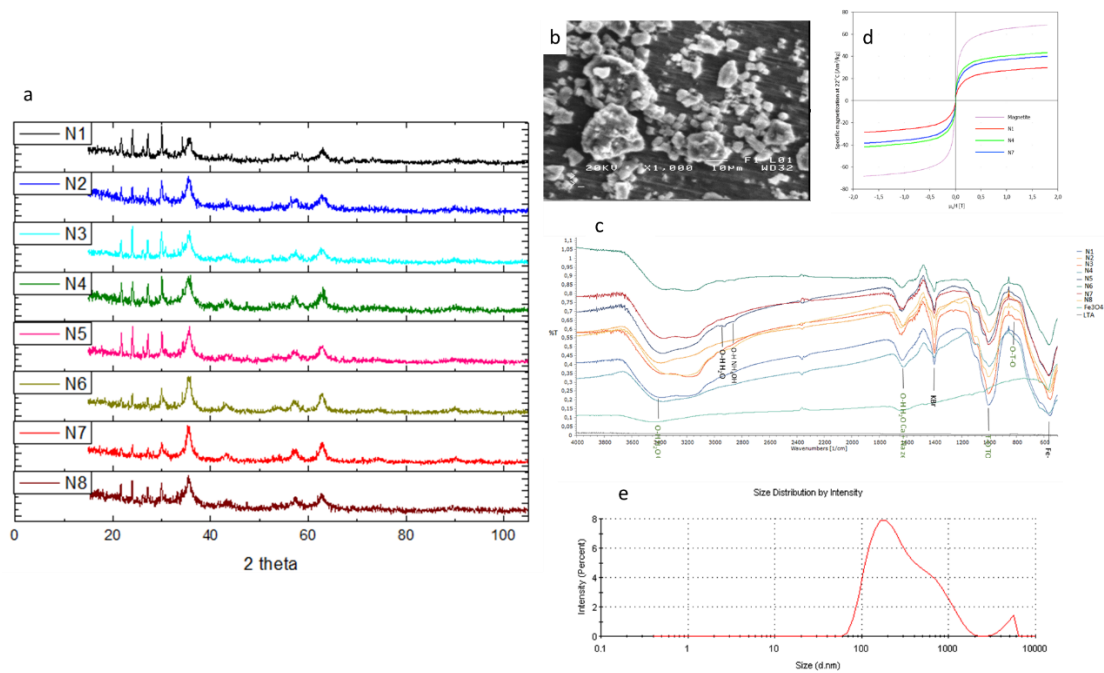


Fig. 15: *N Series: a) XRD spectra, b) SEM image, c) FTIR spectra, d) magnetization loop and e) hydrodynamic radius distribution*

The VSM loop shows the magnetic behavior of samples M1, M6 and M8. Sample M1 exhibited the highest mass magnetization of $65 \text{Am}^2 \text{kg}^{-1}$ as it was unbound and untransformed, whereas M6 and M8 samples corresponding to the conjugated states exhibited much lower magnetic properties. Also, sample M6 corresponds to the less magnetic phase of silicon oxide. Corresponding low magnetization values also occurred in samples N1, N4 and N7 with sample N1 (74% LTA) exhibiting the lowest

magnetization as it saturates at $29\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$, followed by sample N7 (47% LTA) and finally the sample N4 (37% LTA) indicating once again that as the percentage of zeolite in the particle increases their magnetic properties decrease.

By determining the average hydrodynamic radius for sample M8 (743nm) and conducting analysis of the distribution curve, it was found that the sample contained particles no larger than $10\mu\text{m}$, as the synthesized zeolite had a particle size range of up to $10\mu\text{m}$. The zeta potential was calculated -17.0. On the contrary, for sample N1, the hydrodynamic radius was calculated 247nm and zeta potential -27.0 and showed a better distribution than sample M8.

From the sample series Θ , I, M and N, which constitute the series with the most successful samples, it can be observed that when the zeolite content in the composite particle is high, its magnetic properties decrease. High zeolite content actually means low magnetite adsorption per unit volume, but better ion adsorption capacity since there is a larger free surface for adsorption. So which particles are best suited can be determined by their intended use. If high adsorption / ion exchange is required to remove critical metals from aqueous solutions, the possibilities are the following: a) applying a higher magnetic field and using high zeolite particles, b) using more particles characterized by a lower percentage of zeolite and submit them to lower magnetic fields; or c) use of particles of different zeolite type with a lower Si/Al ratio. The results of all the above characterization techniques for series A and B are presented on **Fig. 14** and **Fig. 15**.

Moreover, from the experimental procedures presented, it was realized that not all compounds behave in the same way under the same energy profiles, and depending on the complexity, the energy parameters must be adjusted, and, in the case of zeolites, pH affects the complexity and quality of the products produced. Clinoptilolite is conjugated with magnetite in slightly acidic environments while LTX and LTA require strictly basic environments.

Desalination is a method of treating water that has been in the forefront for decades. Desalination can be carried out in water to remove any salt present in the form of dissolved ions. The main salts present in seawater that determine its salinity value

are mainly sodium, at 3.5% and secondary calcium and potassium at significantly lower concentrations. The following conclusions are drawn from the data presented and analyzed in the experimental part:

The adsorption and ion exchange capacity of clinoptilolite-Na was determined through a set of variable adsorbent concentrations, seawater solution temperature and adsorbent residence time in the solution. Thus, the following were observed: maximum adsorption of clinoptilolite-Na occurs at intermediate temperatures (25°C and 50°C). At the same time, there is a decrease in the ion exchange capacity of the material with the solution ions.

The optimum concentration of clinoptilolite-Na was determined 5g/l, based on conductivity / salinity measurements and ion analysis. For this concentration the fastest adsorbent response (at 1 hour of treatment) is observed before the solution is equilibrated. Ion exchange analysis revealed ion exchange not only among Na, K and Ca of clinoptilolite-Na and seawater solution, but also probably between the impurities of clinoptilolite-Na and the aqueous solution. This hypothesis stemmed from a comparison of salinity measurements and ionic analyzes. The former showed either an increase or remained unchanged, while the latter showed a decrease.

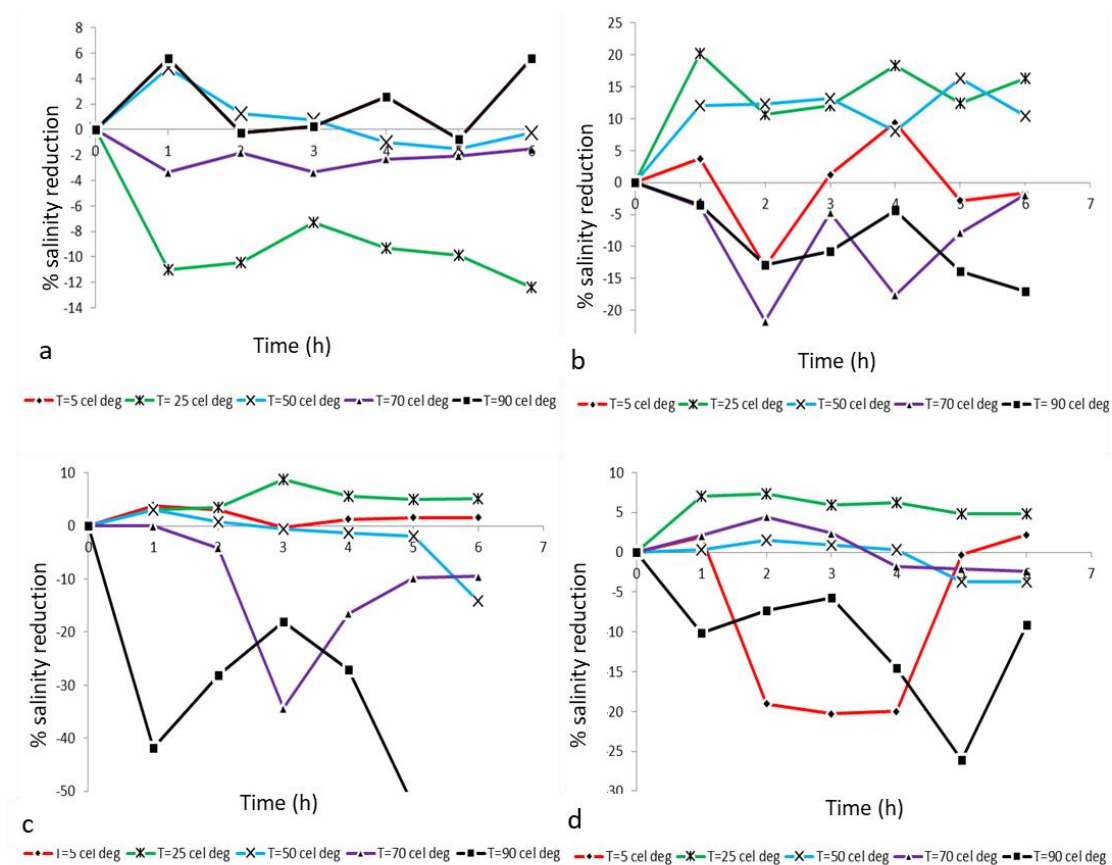


Fig. 16: % Salinity VS time charts for seawater treated with a) 1 g/l, b) 5 g /l, c) 10 g / l and d) 20 g / l clinoptilolite – Na at different temperature

However, the 20% removal found to be the maximum salinity reduction value, is not sufficient for potential use as it cannot be compared to the performance of reverse osmosis. This is also confirmed by the ion removal values obtained from the flame photometer as no major changes in the Na, K, and Ca ions were observed, as the clinoptilolite is likely to cation-exchange with other ions beyond the three basic ions.

Generally it is very difficult to remove sodium from a sodium solution using zeolite. Of course, in the case of seawater, any form of zeolite containing either Na, K or Ca as a basic complement ion would be inappropriate. For sodium removal the best option might be to try a K based zeolite with a very low Si / Al ratio to provide many cations for ion exchange.

In order to determine the degree of influence of the type of zeolite framework cations on ion exchange with respect to the Si/Al index, the synthesized LTX was used

at corresponding concentrations with Cpt. for treatment of seawater (salt concentration 33.2g/l) at 25°C with salinity measurements from 1 - 6 hours. Percentage change in salinity charts showed that sodium, in both seawater and both zeolites, did not balance the kinetics of the system. Comparative conclusions regarding the degree of ion exchange, and the type of cations inherent in the zeolite and their influence on selective removal, were drawn from the data of the ion analysis. This led to the following conclusions:

Clinoptilolite prefers to provide sodium and potassium to absorb calcium from the solution as in each case a decrease in calcium concentration was observed after treatment with clinoptilolite. For concentrations of 5g/l to 20g/l, clinoptilolite exhibits a preference for ion exchange between calcium and potassium and is observed to provide K^+ to the solution to absorb Ca^{2+} .

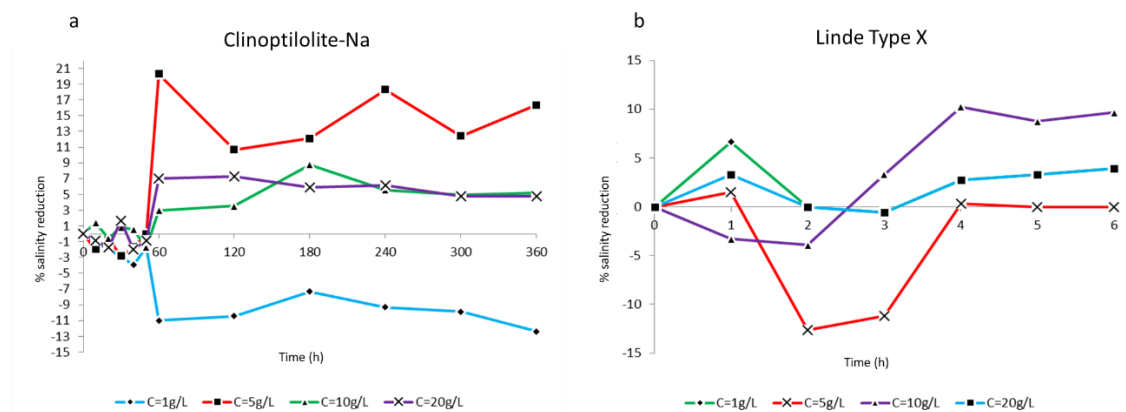


Fig. 17: a) % salinity VS time chart for the first hour and every hour of treatment (until the sixth hour) at $T = 25^{\circ}C$ for Clinoptilolite-Na concentrations: a) 1 g / l, b) 5 g / l, (d) 10 g / l and (e) 20 g / l b) % salinity VS time chart for 1 - 6 hours treatment at $T = 25^{\circ}C$, for Linde Type X concentrations: 1 g / l, 5 g / l, 10 g / l and 20 g / l

Up to a concentration of 5g/l, clinoptilolite, in addition to potassium and calcium, also receives sodium while for concentrations of 10g/l and 20g/l it provides sodium cations in solution but to a lesser extent than potassium. LTX ion-exchanges to a much greater extent than clinoptilolite due to lower Si/Al ratio. At concentrations of 1g/l and 5g/l, a small amount of sodium is absorbed along with potassium and calcium, which appears to act as a net balancer for the frame. LTX exhibits a preference for potassium over the rest of the ions, followed by calcium with little difference.

Toxic and heavy metals are considered to be harmful by-products of industrial activities as they are not biodegradable and their accumulation in living organisms can be proved fatal. Among other heavy and toxic metals, chromium is considered dangerous, especially in its hexavalent form (Cr^{6+}). Numerous established studies indicate that exposure to Cr^{6+} through drinking water leads to increased levels of chromium in the tissues, which can lead to various forms of cancer. The purpose of this study was to investigate the rate of removal of Cr^{6+} ions from aqueous solution using synthetic zeolite-X as adsorbent.

As it has been shown through water treatment cycles that include hexavalent chromium ions, Line Type X can act as a very good means of removing these toxic metal ions. The synthesis and use of magnetic nanoparticles in an LTX matrix could be a very good means of purifying contaminated water and then removing the particles magnetically. LTX was tested for its adsorption and ion exchange ability in aqueous solutions of hexavalent chromium, and the results showed a significant decrease in hexavalent chromium each time. Particularly: For continuous treatment of aqueous solution with $[\text{LTX}] = 20\text{g/l}$ at 25°C , the best adsorption results are obtained with a total Cr^{6+} reduction of 80% and 75% from the first treatment time. Also, for this particular LTX concentration, the system quickly reached equilibrium.

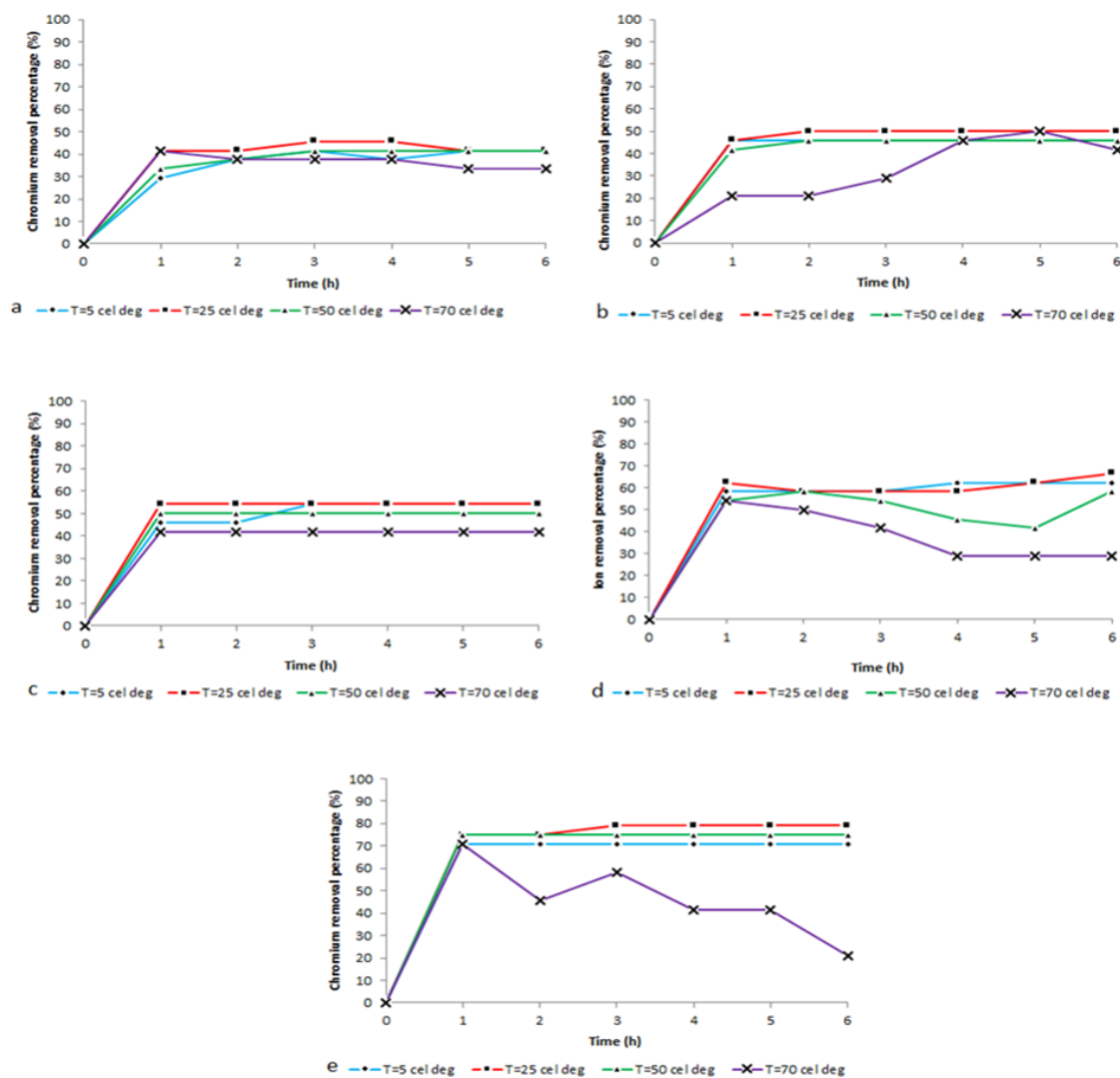


Fig. 18: % hexavalent chromium removal VS time for concentrations: a) 2: 1 g / l; b) 2: 2 g / l; c) 2:5g/l, d) 2: 10 g / l; and e) 2:20 g / l potassium dichromate: LTX

For cyclic treatment (every 1 hour) of the aqueous solution with LTX, the best results are again achieved at 25°C and for a concentration of 20g/l LTX with 75% reduction in the first cycle and 80% final reduction in the third cycle processing.

For the first 40 minutes of treatment and before the system reaches equilibrium, a 100% chromium ion decrease is observed, which represents the best results obtained for LTX treatment. This – out of equilibrium – 100% chromium removal was observed each time the experiment was repeated and is therefore considered as valid measurement as all of the above.

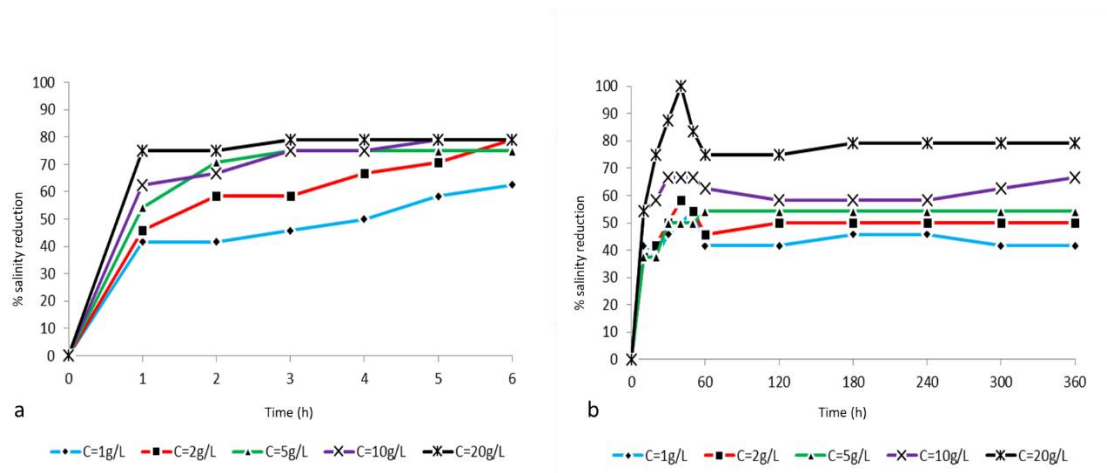


Fig. 19: a) % Chromium removal VS number of LTX treatment cycles at 25°C and pH = 5.5 for the following ratios: i) 2: 1 g / l, ii) 2: 2 g / l; iii) 2: 5 g / l, iv) 2:10 g / l; and v) 2:20 g / l K₂Cr₂O₇: LTX. b) % Chromium removal VS time (every 10 min for the first hour of treatment) at 25°C and pH = 5.5 for the following ratios: i) 2: 1 g / l, ii) 2: 2 g / l and iii) 2: 5 g / l, iv) 2; 10 g / l and v) 2:20 g / l K₂Cr₂O₇: LTX

The cation exchange aids the adsorption and is responsible for the high rates of chromium removal from the studied system, since for each 6Na⁺ provided to the solution by the zeolite it absorbs 1Cr⁶⁺. The very good ion exchange capability of LTX is due to the low Si/Al=1.2 ratio. This practically means that the more trivalent aluminum ions in the zeolite there are, the more negative sites will be formed due to the bonding with oxygen occupied by positive ions.

As mentioned above, Linde Type X is promising enough to purify contaminated water with toxic metal ions. In a very narrow time frame, it can adsorb cations from aqueous solutions by exchanging them with sodium cations trapped in the cavities of its frame (near aluminum positions), reaching up to 75% purification rates.

After treatment of the K₂Cr₂O₇ (source of Cr⁶⁺) aqueous solution with Linde Type X zeolite, Linde Type A zeolite was used for the same procedure, which is characterized by an even lower Si/Al=1 ratio and a different frametype (LTA) which due to its cubic structure allows very larger empty space under it. The purpose of this study was to determine the rate of removal of hexavalent chromium from the aqueous solution but also to understand how significant the difference of 0.2 in the Si/Al ratio between LTX and LTA was, in relation to ion exchange.

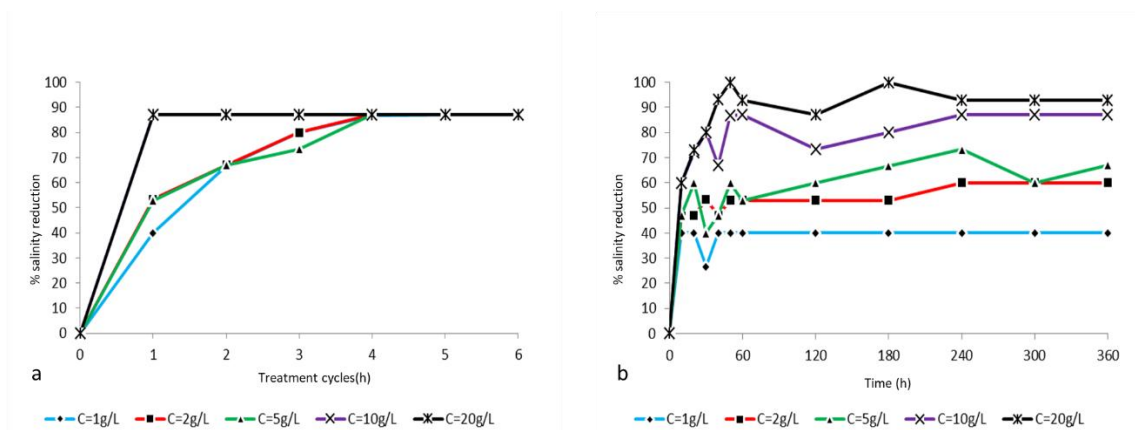


Fig. 20: a) % Chromium removal VS number of LTX treatment cycles at 25°C for ratios: i) 2: 1 g / l, ii) 2: 2 g / l; iii) 2: 5 g / l, iv) 2:10 g / l; and v) 2:20 g / l $K_2Cr_2O_7$: LTA. b) % Chromium removal VS time (every 10 min for the first hour of treatment) at 25°C and for ratios: i) 2: 1 g / l, ii) 2: 2 g / l and iii) 2: 5 g / l, iv) 2: 10 g / l and v) 2:20 g / l $K_2Cr_2O_7$: LTA

Having identified the appropriate conditions (pH 5.5 and 25°C), the solutions were treated for 0 - 6 hours with ionic measurements taken every 10 minutes for the first hour and 6 treatment cycles of one hour for all concentrations studied and for LTX. The results of the ionic analyzes showed a dramatic increase in the removal of hexavalent chromium for $[LTA]=20g/l$, which reached even 100% under normal conditions at 3 hours of treatment and at – off-balance point – at 50 minutes of treatment. These measurements were repeatable and are considered valid. For hourly treatment cycles for concentrations of 10g/l and 20g/l the removal reached 87% from the first hour and remained in equilibrium at that point until the end.

Increased chromium removal rates show that even a 0.2 higher Si/Al ratio corresponds to a much larger ion exchange, which is the second mechanism for trapping the zeolite, together with adsorption. The ion exchange mechanism for the first hour of processing is questionable. For both LTX and LTA, there is a unique point in the first hour of processing where chromium removal reaches 100%, which is also out of equilibrium, as balance below 100% is finally reached. The same point reappears, in the case of LTA, at the 3rd hour of treatment and then the solution is balanced at 93%. The study and modeling of ion kinetics to achieve chemical equilibrium for the first hour of processing is a mandatory action that could implement a suitable ground for further research.

Περιεχόμενα

<i>Ευχαριστίες</i>	iv
<i>Περίληψη</i>	viii
<i>Abstract</i>	x
Κατάλογος Εικόνων.....	i
Κατάλογος Πινάκων.....	iii
Κατάλογος Σχημάτων.....	viii
<i>Κεφάλαιο 1</i>	1
1 Μικροσωματίδια και νανοσωματίδια: είδη, μορφολογία, ιδιότητες και μέθοδοι σύνθεσης.....	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Ιστορική αναδρομή.....	1
1.2.1 Μικροσωματίδια.....	4
1.2.2 Νανοσωματίδια.....	5
1.3 Σχήμα νανοσωματιδίων.....	7
1.4 Ιδιότητες νανοσωματιδίων.....	9
1.4.1 Οπτικές ιδιότητες.....	11
1.4.2 Μηχανικές ιδιότητες.....	12
1.4.3 Ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες.....	13
1.4.4 Θερμικές ιδιότητες.....	13
1.4.5 Άλλες ιδιότητες.....	14
1.5 Διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες.....	15
1.6 Κατηγοριοποίηση νανοσωματιδίων.....	16
1.6.1 NPs βασισμένα στον άνθρακα.....	17
1.6.2 Μεταλλικά NPs.....	18

1.6.3	Κεραμικά NPs.....	18
1.6.4	NPs ημιαγωγών.....	19
1.6.5	Πολυμερικά NPs.....	19
1.6.6	NP με βάση λιπίδια.....	19
1.7	Τρόποι σύνθεσης νανοσωματιδίων.....	20
1.7.1	Απαγωγικές μέθοδοι (Top down).....	21
1.7.2	Επαγωγικές μέθοδοι (Bottom up).....	22
1.8	Εφαρμογές νανοσωματιδίων στη βιοϊατρική και το περιβάλλον.....	24
1.8.1	Εφαρμογές στη βιοϊατρική.....	24
1.8.2	Εφαρμογές στο περιβάλλον.....	26
	Κεφάλαιο 2.....	29
2	Χρησιμοποίηση των μαγνητικών νανοσωματιδίων σε περιβαλλοντικές εφαρμογές που απαιτείται δέσμευση και μαγνητική απομάκρυνση.....	29
2.1	Δομή και μαγνητικά χαρακτηριστικά μαγνητικών νανοσωματιδίων.....	29
2.2	Μαγνητικά νανοσωματίδια σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.....	30
2.2.1	Αφαίρεση ρυπαντών.....	30
2.2.2	Επίδραση των επιφανειακών ιδιοτήτων.....	34
2.2.3	Αφαίρεση του ρύπου με χρήση μεικτής μήτρας μεμβράνης – MNPs. ...	36
	Κεφάλαιο 3.....	41
3	Θεωρία μαγνητισμού – Μαγνητισμός και μαγνητικά σωματίδια – Μαγνητίτης	41
3.1.	Θεωρητικό υπόβαθρο και ορισμοί.....	41
3.1.1	Μαγνητικό πεδίο.....	41
3.1.2	Μαγνήτιση.....	41
3.1.3	Μαγνητικά Δίπολα.....	42
3.1.4	Διανύσματα μαγνητικού πεδίου.....	42

3.1.5	Διαμαγνητισμός	44
3.1.6	Παραμαγνητισμός.....	45
3.1.7	Σιδηρομαγνητισμός και αντισιδηρομαγνητισμός	45
3.1.8	Σιδηριμαγνητισμός.....	46
3.1.9	Μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία.....	48
3.1.10	Μαγνητοσυστολή.....	48
3.1.11	Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μαγνητική συμπεριφορά.....	48
3.1.12	Μαγνητικές περιοχές και υστέρηση	49
3.1.13	Μαλακά και σκληρά μαγνητικά υλικά	51
3.1.14	Υπερπαραμαγνητισμός	53
3.3	Ο μαγνητίτης	57
3.3.1.	Γενικές πληροφορίες.....	57
3.3.2.	Χαρακτηριστικά του μαγνητίτη.....	57
Κεφάλαιο 4	61
4	Σύγχρονες μέθοδοι παρασκευής μαγνητικών νανοσωματιδίων	61
4.1	Μέθοδος συγκαταβύθισης (co-precipitation).....	61
4.2	Μέθοδος διαλύματος-πηκτώματος (sol-gel).....	62
4.3	Μέθοδος μικρογαλακτώματος (microemulsion).....	63
4.4	Μέθοδος πολυόλης (polyol).....	64
4.5	Θερμική αποικοδόμηση οργανικού προδρόμου (thermal decomposition) ...	66
4.6	Υδροθερμική μέθοδος (hydrothermal).....	67
4.7	Απόθεση χημικών ατμών (CVD)	67
4.8	Πυρόλυση ψεκασμού (spray pyrolysis)	68
4.9	Πυρόλυση με λέιζερ (laser pyrolysis).....	69
4.10	Ηχοχημικές αντιδράσεις (sonochemical reactions).....	69

4.11	Σύνθεση με μικροκύματα (microwave assisted method)	69
4.12	Οικολογική σύνθεση (green synthesis)	70
Κεφάλαιο 5		73
5	Αντιδρώντα υλικά και τρόποι παραγωγής ενώσεων	73
5.1	Εισαγωγή.....	73
5.2	Κυκλοδεξτρίνες.....	73
5.3	Ζεόλιθοι.....	81
5.3.1	Γενική δομή των ζεόλιθων.....	81
5.3.2	Ονοματολογία ζεόλιθων και ιδιότητες.....	82
5.3.3	Δομικές μονάδες των ζεόλιθων.....	83
5.3.4	Φυσικοχημικές ιδιότητες ζεόλιθων.....	86
5.4	Κλινοπτιλολίτης	89
5.4.1	Κρυσταλλική δομή.....	90
5.4.2	Χημική σύνθεση	92
5.5	Ζεόλιθος X – Linde Type X.....	96
5.5.1	Η κρυσταλλική δομή του Ζεόλιθου X.....	96
5.5.2	Χημική σύνθεση	97
5.6	Ζεόλιθος A – Linde Type A.....	99
5.6.1	Η κρυσταλλική δομή του Ζεόλιθου A	99
5.7	EDTA (Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ).....	101
5.7.1	Αρχές χημείας συντονισμού	101
5.7.2	Χημικές ιδιότητες του EDTA	102
5.7.3	Περιβαλλοντική ρύπανση και συμπεριφορά του EDTA στο περιβάλλον	
	103	
Κεφάλαιο 6		105

6	Πειραματικά πρωτόκολλα και μεθοδολογίες.....	105
6.1	Νανοδομημένα Μαγνητίτη / β-Κυκλοδεξτρίνης (Fe_3O_4 / β-CD).....	107
6.1.1	Υλικά.....	107
6.1.2	Μέθοδοι	108
6.2	Νανοδομημένα Μαγνητίτη / EDTA.....	113
6.2.1	Υλικά.....	113
6.2.2	Μέθοδοι	114
6.3	Νανοδομημένα Μαγνητίτη / PEG 200 / EDTA	116
6.3.1	Υλικά.....	116
6.3.2	Μέθοδοι	117
6.4	Σύνθετα νανοδομημένα Μαγνητίτη / Κλινοπιλολίτη-Na (Fe_3O_4 / Cpt-Na)	119
6.4.1	Υλικά.....	119
6.4.2	Μέθοδοι	120
6.5	Σύνθετα νανοδομημένα Μαγνητίτη / Ζεόλιθου Linde Type-X (Fe_3O_4 / LTX)	124
6.5.1	Υλικά.....	124
6.5.2	Μέθοδοι	125
6.6	Σύνθετα νανοδομημένα Μαγνητίτη / Ζεόλιθου Linde Type-A (Fe_3O_4 / LTA)	128
6.6.1	Υλικά.....	128
6.6.2	Μέθοδοι	129
	Κεφάλαιο 7	133
7	Αποτελέσματα.....	133
7.1	Νανοδομημένα Μαγνητίτη/β-Κυκλοδεξτρίνης (Fe_3O_4 /β-CD).....	138

7.1.1	Περίθλαση ακτινών X (XRD).....	138
7.1.2	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	142
7.1.3	Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR)	144
7.1.4	Μαγνητομετρία Δονούμενου Δείγματος (VSM)	147
7.1.5	Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)	149
7.2	Νανοδομημένα Μαγνητίτη / EDTA (Fe_3O_4 / EDTA).....	152
7.2.1	Περίθλαση ακτινών X (XRD).....	152
7.2.2	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	153
7.2.3	Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR)	154
7.2.4	Μαγνητομετρία Δονούμενου Δείγματος (VSM)	156
7.2.5	Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS).....	157
7.3	Νανοδομημένα Μαγνητίτη / PEG / EDTA (Fe_3O_4 / PEG / EDTA)	159
7.3.1	Περίθλαση ακτινών X (XRD).....	159
7.3.2	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	160
7.3.3	Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR)	161
7.3.4	Μαγνητομετρία Δονούμενου Δείγματος (VSM)	163
7.3.5	Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS).....	164
7.4	Σύνθετα νανοδομημένα Μαγνητίτη/Κλινοπιλολίτη-Na (Fe_3O_4 /Cpt-Na). 166	
7.4.1	Περίθλαση ακτινών X (XRD).....	166
7.4.2	Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης.....	174
7.4.3	Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR)	176
7.4.4	Μαγνητομετρία Δονούμενου Δείγματος (VSM)	179
7.4.5	Δυναμική Σκέδαση Φωτός.....	184
7.5	Σύνθετα νανοδομημένα Μαγνητίτη/Ζεόλιθου Linde Type-X (Fe_3O_4 /LTX)	

7.5.1	Περίθλαση ακτινών X (XRD).....	187
7.5.2	Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης.....	195
7.5.3	Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR)	198
7.5.4	Μαγνητομετρία Δονούμενου Δείγματος (VSM)	202
7.5.5	Δυναμική Σκέδαση Φωτός.....	204
7.6	Σύνθετα νανοσωματίδια Μαγνητίτη/Ζεόλιθου Linde Type-A ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LTA}$) 208	
7.6.1	Περίθλαση ακτινών X (XRD).....	208
7.6.2	Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης.....	216
7.6.3	Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR)	219
7.6.4	Μαγνητομετρία Δονούμενου Δείγματος (VSM)	222
7.6.5	Δυναμική Σκέδαση Φωτός.....	224
Κεφάλαιο 8	229
8	Case Study 1: Μελέτη απομάκρυνσης ιόντων Na^+ , Ca^{2+} και K^+ από διάλυμα θαλασσινού νερού με κλινοπτιλολίτη-Na.....	229
8.1	Εισαγωγή.....	229
8.2	Πειραματικό πρωτόκολλο	231
8.2.1	Συσκευές, όργανα και αντιδραστήρια.....	233
8.3	Γραφήματα ποσοστιαίας μεταβολής αλατότητας θαλασσινού νερού με επεξεργασία με κλινοπτιλολίτη-Na.....	234
8.4	Αποτελέσματα ιοντικών αναλύσεων.....	241
Κεφάλαιο 9	251
9	Case Study 2: Απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικό διάλυμα με ζεόλιθο Linde Type X 251	
9.1	Εισαγωγή.....	251
9.2	Πειραματικό πρωτόκολλο	251

9.2.1	Συσκευές, όργανα και αντιδραστήρια.....	253
9.3	Αποτελέσματα ιοντικών αναλύσεων.....	253
9.3.1	Γραφήματα ιοντικής μεταβολής $[Cr^{6+}]$ ως προς το χρόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες Linde Type X σε διάλυμα α) 2:1 g/l, β) 2:2 g/l, γ) 2: 5 g/l, δ) 2;10 g/l και ε) 2:20 g/l $K_2Cr_2O_7$: LTX	254
Κεφάλαιο 10		261
10	Case Study 3: Απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικό διάλυμα με ζεόλιθο Linde Type A	261
10.1	Εισαγωγή	261
10.2	Πειραματικό πρωτόκολλο	261
10.2.1	Συσκευές, όργανα και αντιδραστήρια.....	261
10.3	Αποτελέσματα ιοντικών αναλύσεων	262
10.3.1	Γραφήματα ποσοστιαίας απομάκρυνσης $[Cr^{6+}]$ ως προς τον αριθμό κύκλων επεξεργασίας με Linde Type A σε θερμοκρασία 25°C και σε διάλυμα: α) 2:1 g/l, β) 2:2 g/l και γ) 2: 5 g/l, δ) 2;10 g/l και ε) 2:20 g/l $K_2Cr_2O_7$: LTA	262
10.3.2	Γραφήματα ποσοστιαίας απομάκρυνσης $[Cr^{6+}]$ ως προς το χρόνο (ανά 10 min για την πρώτη ώρα επεξεργασίας)για T= 25°C και σε διάλυμα: α) 2:1 g/l, β) 2:2 g/l και γ) 2: 5 g/l, δ) 2:10 g/l και ε) 2:20 g/l $K_2Cr_2O_7$: LTA	264
Κεφάλαιο 11		269
11	Συμπεράσματα	269
11.1	Νανοδομημένα Μαγνητίτη/β-Κυκλοδεξτρίνης (Fe_3O_4/β -CD).....	269
11.2	Νανοδομημένα Μαγνητίτη / EDTA (Fe_3O_4 / EDTA)	270
11.3	Νανοδομημένα Μαγνητίτη / EDTA (Fe_3O_4 / PEG / EDTA)	271
11.4	Σύνθετα νανοδομημένα Μαγνητίτη/Κλινοπιλολίτη-Na (Fe_3O_4/Cpt -Na)	273
11.5	Σύνθετα νανοδομημένα Μαγνητίτη/Ζεόλιθου Linde Type-X (Fe_3O_4/LTX)	274

11.6	Σύνθετα νανοσωματίδια Μαγνητίτη/Ζεόλιθου Linde Type-A ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LTA}$)	277
11.7	Case Study 1: Μελέτη απομάκρυνσης ιόντων Na^+ , Ca^{2+} και K^+ από διάλυμα θαλασσινού νερού με κλινοπτιλολίτη- Na	279
11.8	Case Study 2: Απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικό διάλυμα με ζεόλιθο Linde Type X	282
11.9	Case Study 3: Απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικό διάλυμα με ζεόλιθο Linde Type A	283
	Μελλοντική έρευνα.....	285
12	Μελλοντική έρευνα.....	285
	Βιβλιογραφία	287
	Ευρετήριο ακρωνυμίων	323
	Περιοδικός πίνακας των στοιχείων.....	329

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1: Από αριστερά: α) Νανοσωλήνες άνθρακα, β) Νανοσωματίδια σιδήρου, γ) Υμένιο πυριτίου (φωτογραφίες TEM).....	6
Εικόνα 1.2: Εικόνες TEM νανοσωματιδίων με διαφορετικά σχήματα, μεγέθη και σύνθεση. (α) νανοσφαίρες χρυσού, (β) νανοσωλήνες χρυσού, (γ) νανοπλάκες αργύρου, (δ) νανοαστέρια χρυσού, (ε) νανοράβδοι αργύρου, και (στ) νανοσωλήνες αργύρου [19].....	8
Εικόνα 1.3: Εικόνες TEM για διαφορετικής μορφής NPs χρυσού, που συντίθενται με διαφορετικές τεχνικές [20 – 22].....	9
Εικόνα 3.1: Ορυκτός μαγνητίτης	57
Εικόνα 7.1: Φωτογραφίες SEM για τα δείγματα: α) CDMA1, β) CDMA3, γ) CDMA5, δ) CDICP1.....	143
Εικόνα 7.2: Εικόνες TEM για δείγματα α) καθαρών νανοσωματιδίων Fe_3O_4 και β) νανοσωματιδίων Fe_3O_4/PEG [319].....	144
Εικόνα 7.3: Εικόνες για τα δείγματα: α) E1, β) E3, γ) E5 και δ) E7 όπως ελήφθησαν από το SEM.....	154
Εικόνα 7.4: Εικόνες για τα δείγματα: α) P1, β) P3, γ) P5 και δ) P7 όπως ελήφθησαν από το SEM.....	161
Εικόνα 7.5: Εικόνα για το δείγμα Θ2 όπως ελήφθη από το SEM	175
Εικόνα 7.6: Εικόνα για το δείγμα I3 όπως ελήφθη από το SEM.....	176
Εικόνα 7.7: Εικόνα για το ζεόλιθο LTX όπως ελήφθη από το SEM	196
Εικόνα 7.8: Εικόνα για το δείγμα A3 όπως ελήφθη από το SEM	197
Εικόνα 7.9: Εικόνα για το δείγμα B2 όπως ελήφθη από το SEM.....	197
Εικόνα 7.10: Εικόνα για το ζεόλιθο LTX όπως ελήφθη από το SEM.....	217
Εικόνα 7.11: Εικόνα για το δείγμα M8 όπως ελήφθη από το SEM.....	218
Εικόνα 7.12: Εικόνα για το δείγμα N1 όπως ελήφθη από το SEM	219

Εικόνα 10.1: Ένυδρο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$: αριστερά: πριν την επεξεργασία με ζεόλιθο, δεξιά: μετά την 3^η ώρα επεξεργασίας με LTX 2g/l267

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1: Κατάταξη υλικών σε σχέση με τον αριθμό των διαστάσεων που βρίσκονται στη νανοκλίμακα.....	7
Πίνακας 3.1: Γενικά χαρακτηριστικά του μαγνητίτη [u]	58
Πίνακας 3.2: Κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του μαγνητίτη [u]	58
Πίνακας 3.3: Φυσικές Ιδιότητες του μαγνητίτη [u].....	59
Πίνακας 5.1: Ο χημικός τύπος για τα τρία είδη κλινοπιλολίτη.....	93
Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικές παράμετροι διαφόρων τύπων ζεόλιθων [257].....	95
Πίνακας 6.1: Πειραματικές συνθήκες πρώτου μέρους σύνθεσης Fe ₃ O ₄ / β-CD μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης	109
Πίνακας 6.2: Πειραματικές συνθήκες δεύτερου μέρους σύνθεσης Fe ₃ O ₄ / β- CD ...	111
Πίνακας 6.3: Ονοματολογία δειγμάτων σύμφωνα με το χρόνο ανάδευσης κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων Fe ₃ O ₄ /β-CD με προηγμένη συγκαταβύθιση	112
Πίνακας 6.4: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης Fe ₃ O ₄ / EDTA μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης	115
Πίνακας 6.5: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης Fe ₃ O ₄ / PEG / EDTA μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης	118
Πίνακας 6.6: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης Fe ₃ O ₄ / Cpt-Na μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης (δείγματα σειράς I χωρίς ρύθμιση pH και δείγματα σειράς Θ με ρύθμιση pH).....	122
Πίνακας 6.7: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης Fe ₃ O ₄ / LTX μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης (δείγματα σειράς A χωρίς ρύθμιση pH και δείγματα σειράς B με ρύθμιση pH).....	127
Πίνακας 6.8: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης Fe ₃ O ₄ / LTA μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης (σειρά M pH=7, σειρά N pH=9))	131

Πίνακας 7.1: Τιμές μεγίστου χρόνου παραμονής στη μικροκυματική ακτινοβολία για όλα τα δείγματα αναλόγως της μικροκυματικής ισχύος στην οποία εκτέθηκαν.	136
Πίνακας 7.2: Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης	141
Πίνακας 7.3: Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω προηγμένης συγκαταβύθισης	141
Πίνακας 7.4: Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη για τα δείγματα της σειράς E.....	153
Πίνακας 7.5: Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη για τα δείγματα της σειράς P (τα δείγματα στα γκρι κελιά αντιπροσωπεύουν μαγνητίτη ενώ τα λευκά κελιά αντιπροσωπεύουν μαγκεμίτη).....	160
Πίνακας 7.6: Ποσοστά φάσεων και μέσα μεγέθη διαμέτρου κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα της σειράς Θ που παρασκευάστηκε. Με γκρι χρώμα σημειώνονται τα κελιά όπου το οξείδιο του σιδήρου που προέκυψε από τη διεργασία είναι Fe_3O_4 (μαγνητίτης) ενώ με λευκό τα κελιά που περιέχουν Fe_2O_3 (μαγκεμίτης)	168
Πίνακας 7.7: Ποσοστά φάσεων και μέσα μεγέθη διαμέτρου κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα της σειράς I που παρασκευάστηκε. Με γκρι χρώμα σημειώνονται τα κελιά όπου το οξείδιο του σιδήρου που προέκυψε από τη διεργασία είναι Fe_3O_4 (μαγνητίτης) ενώ με λευκό τα κελιά που περιέχουν Fe_2O_3 (μαγκεμίτης)	172
Πίνακας 7.8: Ποσοστά φάσεων και μέσα μεγέθη διαμέτρου κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα της σειράς A που παρασκευάστηκε	189
Πίνακας 7.9: Ποσοστά φάσεων και μέσα μεγέθη διαμέτρου κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα της σειράς B που παρασκευάστηκε.....	193
Πίνακας 7.10: Ποσοστά φάσεων και μέσα μεγέθη διαμέτρου κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα της σειράς M που παρασκευάστηκε.....	211
Πίνακας 7.11: Ποσοστά φάσεων και μέσα μεγέθη διαμέτρου κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα της σειράς N που παρασκευάστηκε	215

Πίνακας 8.1: Παράμετροι επιρροής για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων	231
Πίνακας 8.2: Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τα επεξεργασμένα δείγματα νερού με κλινοπτιλολίτη-Na με βάση τους παράγοντες επιρροής	232
Πίνακας 8.3: Ποσοστό μείωσης αλατότητας ως προς τον χρόνο με κλινοπτιλολίτη-Na σε θερμοκρασία T=5°C, 25°C, 50°C, 70°C και 90°C και pH = 5.5 για τις συγκεντρώσεις κλινοπτιλολίτη-Na: i) 1 g/l, ii) 5 g/l, iii) 10 g/l και iv) 20 g/l κλινοπτιλολίτη-Na	235
Πίνακας 8.4: Ποσοστό μείωσης αλατότητας ως προς τον χρόνο με κλινοπτιλολίτη-Na σε θερμοκρασία T = 25°C και pH = 4.5 για τις συγκεντρώσεις κλινοπτιλολίτη-Na: i) 1 g/l, ii) 5 g/l, iii) 10 g/l και iv) 20 g/l	239
Πίνακας 8.5: Ποσοστό μείωσης αλατότητας ως προς τον χρόνο με LTX σε θερμοκρασία T = 25°C και pH = 5.5 για τις συγκεντρώσεις LTX: i) 1 g/l, ii) 5 g/l, iii) 10 g/l και iv) 20 g/l	241
Πίνακας 8.6: Πίνακας αποτελεσμάτων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με διαφορετικές συγκεντρώσεις κλινοπτιλολίτη – Na και LTX στους 25°C για την πρώτη και την έκτη ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε % μείωση αλατότητας	242
Πίνακας 8.7: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 1g/l κλινοπτιλολίτη – Na στους 25°C, για την 1 ^η και την 6 ^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή ποσοστιαίας μεταβολής της αλατότητας	243
Πίνακας 8.8: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 5 g/l κλινοπτιλολίτη – Na στους 25°C, για την 1 ^η και την 6 ^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή ποσοστιαίας μεταβολής της αλατότητας	244
Πίνακας 8.9: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 10g/l κλινοπτιλολίτη – Na στους 25°C, για την 1 ^η και την 6 ^η ώρα	

επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή ποσοστιαίας μεταβολής της αλατότητας.....244

Πίνακας 8.10: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 20g/l κλινοπιλλολίτη – Na στους 25°C, για την 1^η και την 6^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή ποσοστιαίας μεταβολής της αλατότητας.....246

Πίνακας 8.11: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 1g/l LTX στους 25°C, για την 1^η και την 6^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή αλατότητας247

Πίνακας 8.12: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 5g/l LTX στους 25°C, για την 1^η και την 6^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή αλατότητας247

Πίνακας 8.13: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 10g/l LTX στους 25°C, για την 1^η και την 6^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή αλατότητας248

Πίνακας 8.14: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 20g/l LTX στους 25°C, για την 1^η και την 6^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή αλατότητας249

Πίνακας 9.1: Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιούνται για τα επεξεργασμένα δείγματα νερού με συνθετικό νατριούχο ζεόλιθο X με βάση τους παράγοντες επιρροής252

Πίνακας 9.2: Ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων εξασθενούς χρωμίου ως προς το χρόνο (συγκεντρωτικό από τα πρώτα 10 λεπτά έως τις 6 ώρες) σε T=25°C και pH=5.5 για ζεόλιθο X, για τις αναλογίες: α) 2:1 g/l, β) 2:2 g/l και γ) 2: 5 g/l, δ) 2:10 g/l και ε) 2:20 g/l K₂Cr₂O₇: LTX.....257

Πίνακας 9.3: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου ως προς τον αριθμό κύκλων επεξεργασίας με LTX σε θερμοκρασία T = 25 ° C και pH = 5.5 για τους λόγους: i) 2:1 g/l, ii) 2:2 g/l, iii) 5 g/l, iv) 2. 10 g/l και v) 2:20 g/l K₂Cr₂O₇: LTX.....259

Πίνακας 10.1: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου ως προς τον αριθμό κύκλων επεξεργασίας με LTX σε θερμοκρασία $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ και $\text{pH} = 5.5$ για τους λόγους: i) 2:1 g/l, ii) 2:2 g/l, iii) 5 g/l, iv) 2. 10 g/l και v) 2:20 g/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: LTA.....263

Πίνακας 10.2: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου ως προς τον αριθμό κύκλων επεξεργασίας με LTX σε θερμοκρασία $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ και $\text{pH} = 5.5$ για τους λόγους: i) 2:1 g/l, ii) 2:2 g/l, iii) 5 g/l, iv) 2. 10 g/l και v) 2:20 g/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: LTA.....265

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση των νανοσωματιδίων σε σύγκριση με έμβια και αβιοτική ύλη διαφορετικών μεγεθών.....	2
Σχήμα 1.2: Αριστερά: Μεταβολή αριθμού συναρμογής σε σχέση με το μέγεθος, Δεξιά: Μεταβολή ενέργειας συνοχής [23]	11
Σχήμα 1.3: Μεταβολή σημείου τήξεως με το μέγεθος [23].....	11
Σχήμα 1.4: Διαφορετική μορφή σφαιρών φουλερενίων (α) C60 και (β) C70 [50]	17
Σχήμα 1.5: Αναδίπλωση στρώματος γραφίτη μέσα σε single-walled και multi-walled CNTs.....	18
Σχήμα 1.6: Τυπικές συνθετικές μέθοδοι για NPs για τις προσεγγίσεις (α) από πάνω προς τα κάτω και (β) από κάτω προς τα πάνω [72]	20
Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση δυνατότητας προσρόφησης και αναγωγής των ρύπων από τα MNPs.....	31
Σχήμα 3.1: Δυναμικές γραμμές μαγνητικής επαγωγής α) ομογενούς μαγνητικού πεδίου, β) σε διαμαγνητικό, γ) σε παραμαγνητικό και δ) σε σιδηρομαγνητικό [170].	44
Σχήμα 3.2: Ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών μεμονωμένων ατόμων σιδήρου [172].....	47
Σχήμα 3.3: Γενικό σχήμα βρόχου υστέρησης μαγνητικού υλικού [1]	50
Σχήμα 3.4: Καμπύλη μαγνητικής υστέρησης για μαλακά και σκληρά μαγνητικά υλικά	52
Σχήμα 3.5: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για τις τρεις βασικές κατηγορίες μαγνητικών υλικών (παραμαγνητικά, υπερπαραμαγνητικά, σιδηρομαγνητικά) [172]	54
Σχήμα 3.6: Η σχέση του συνεκτικού πεδίου με το μέγεθος του νανοσωματιδίου [179]	56
Σχήμα 3.7: α) Προσανατολισμός μαγνητικών ροπών και αυξομειώσεις μαγνητικών περιοχών με την επιβολή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, β) Διάγραμμα	

απομαγνήτισης – μεγέθους μαγνητικών σωματιδίων και M-H βρόχος για μαλακά φερρομαγνητικά, σκληρά φερρομαγνητικά και υπερπαραμαγνητικά υλικά	60
Σχήμα 4.1: Σύνθεση νανოსωματιδίων με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης [182]	62
Σχήμα 4.2: Σύνθεση νανოსωματιδίων με τη μέθοδο sol-gel: υμένια από κολλοειδές sol και σκόνη από κολλοειδές sol μετασχηματισμένο σε gel [185]	63
Σχήμα 4.3: Σύνθεση νανοςωματιδίων με τη μέθοδο μικρογαλακτώματος	64
Σχήμα 4.4: Σύνθεση νανοςωματιδίων με τη μέθοδο της πολυόλης [192]	65
Σχήμα 4.5: Σύνθεση νανοςωματιδίων με τη μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης [205]	66
Σχήμα 4.6: Σύνθεση νανοςωματιδίων με τη μέθοδο της πυρόλυσης δια ψεκασμού .	68
Σχήμα 5.1: α- γλυκοζιτικός δεσμός	74
Σχήμα 5.2: Η δομή των α-,β-,γ- κυκλοδεξτρινών	75
Σχήμα 5.3: Δομή της β-CD	75
Σχήμα 5.4: Η διαδικασία παραγωγής κυκλοδεξτρινών	76
Σχήμα 5.5: Χημική δομή αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης	76
Σχήμα 5.6: Το χαρακτηριστικό σχήμα των κυκλοδεξτρινών όπου φαίνεται η υδρόφιλη και η υδρόφοβη κοιλότητα, οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς υδροξυλομάδες	78
Σχήμα 5.7: Σχηματική αναπαράσταση των βασικών δομικών μονάδων	81
Σχήμα 5.8: Σχηματική αναπαράσταση των αρνητικά φορτισμένων θέσεων που δημιουργούνται στο πλαίσιο των ζεόλιθων όσο μειώνεται ο λόγος Si/Al	82
Σχήμα 5.9: Οι τύποι πλαισίου α) MFI, β) FAU και γ) HEU	83
Σχήμα 5.10: Οι πεπερασμένες μονάδες που έχουν βρεθεί έως σήμερα [iv]	84
Σχήμα 5.11: Το μέγεθος πόρων διαφόρων τύπων πλαισίου	85
Σχήμα 5.12: Οι πιο κοινές σύνθετες δομές των πλαισίων των ζεόλιθων [iv]	86

Σχήμα 5.13: Ο τύπος πλαισίου HEU όπως φαίνεται σε τομή από διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα	89
Σχήμα 5.14: Η κρυσταλλική δομή του κλινοπιλολίτη-Na με κατιονικές θέσεις από την τελειοποίηση των Koyama και Takéuchi (1977) [272]. Συνήθως ο κλινοπιλολίτης περιέχει 4 έως 7 κατιόντα ανά μονάδα κελιού [290]	92
Σχήμα 5.15: Στο Διάγραμμα Na - (Ca + Mg + Sr) - K οι στερεοί κύκλοι αντιπροσωπεύουν συνθέσεις από χερσαίες εμφανίσεις κλινοπιλολίθου, ενώ οι ανοιχτοί κύκλοι αντιπροσωπεύουν αυτές από τη βαθιά θάλασσα.....	94
Σχήμα 5.16: Κλωβοί σοδαλίτη στον τύπο πλαισίου FAU	96
Σχήμα 5.17: Το υπερκελί του ζεόλιθου τύπου FAU κατά μήκος του [111] κρυσταλλογραφικού επιπέδου	97
Σχήμα 5.18: Δομή Linde Type A - άποψη κατά μήκος της [100] διεύθυνσης (IZA).99	
Σχήμα 5.19: α) Η χηλική ένωση μετάλλου-EDTA όπως βρίσκεται στα σύμπλοκα Co (III) και β) Η δομή του [Fe (EDTA) (H ₂ O)] -, που δείχνει ότι ο προσδέτης EDTA ⁴⁻ δεν εγκοιλώνει πλήρως το Fe (III), το οποίο είναι επτά-συντεταγμένο. [303]	101
Σχήμα 7.1: Γραφήματα μεταβολής α) θερμοκρασίας ως προς το χρόνο και β) ενέργειας ως προς το χρόνο για την παραμονή όλων των δειγμάτων στα μικροκύματα που συντέθηκαν με μικροκυματική συγκαταβύθιση	136
Σχήμα 7.2: Φάσματα περίθλασης ακτινών X για μικροκυματική συγκαταβύθιση Fe ₃ O ₄ και Fe ₃ O ₄ /β-CD νανοσωματιδίων	138
Σχήμα 7.3: Φάσματα XRD για σύνθεση νανοσωματιδίων Fe ₃ O ₄ /β-CD με προηγμένη συγκαταβύθιση με ανάδευση 2 ωρών (CDICP1) και 3 ώρες (CDICP2) και σύγκριση με το φάσμα του Fe ₃ O ₄	140
Σχήμα 7.4: Φάσματα απορρόφησης για MNPs που παρασκευάστηκαν με μικροκυματική συγκαταβύθιση: α) όπως προκύπτουν από τις μετρήσεις και β) στοιχισμένα ώστε να καθίσταται ευκολότερη η ανάγνωση.....	145

Σχήμα 7.5: Φάσματα απορρόφησης για MNPs που παρασκευάστηκαν με προηγμένη συγκαταβύθιση: α) όπως προκύπτουν από τις μετρήσεις και β) στοιχισμένα ώστε να καθίσταται ευκολότερη η ανάγνωση	146
Σχήμα 7.6: Βρόγχος υστέρησης για Fe_3O_4/β -CD NPs που παρασκευάζονται με αμφότερες μεθόδους.	148
Σχήμα 7.7: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα CDMA1	150
Σχήμα 7.8: Κατανομή δυναμικού Zeta για το δείγμα CDMA1	151
Σχήμα 7.9: Φάσματα περίθλασης ακτινών X για τη σειρά δειγμάτων E.....	152
Σχήμα 7.10: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς E, καθαρό μαγνητίτη και EDTA (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάρθρωμοι που αφορούν αποκλειστικά στο EDTA) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.....	155
Σχήμα 7.11: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα E1, E3 και E6.....	157
Σχήμα 7.12: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα E3.....	158
Σχήμα 7.13: Κατανομή δυναμικού zeta για το δείγμα E3	158
Σχήμα 7.14: Φάσματα περίθλασης ακτινών X για τη σειρά δειγμάτων P.....	159
Σχήμα 7.15: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς P, καθαρό μαγνητίτη και EDTA (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάρθρωμοι που αφορούν αποκλειστικά στο EDTA) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.....	162
Σχήμα 7.16: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα P1, P4 και P7	164
Σχήμα 7.17: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα P5	165
Σχήμα 7.18: Κατανομή δυναμικού zeta για το δείγμα P5	165
Σχήμα 7.19: Φάσμα περίθλασης ακτινών X για τον Κλινοπτιλολίτη-Na.....	166

Σχήμα 7.20: Φάσματα περίθλασης ακτινών X τα δείγματα της σειράς Θ.....	167
Σχήμα 7.21: Γραφική ποσοστιαία απεικόνιση της αναλογίας $Fe_3O_4/$ για το δείγμα Θ2.	170
Σχήμα 7.22: Φάσματα περίθλασης ακτινών X τα δείγματα της σειράς Ι.....	171
Σχήμα 7.23: Γραφική ποσοστιαία απεικόνιση της αναλογίας Fe_3O_4/Cpt για το δείγμα Ι3	174
Σχήμα 7.24: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς Θ, καθαρό μαγνητίτη και κλινοπιλολίτη-Na (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάρθρωμοι που αφορούν αποκλειστικά στον κλινοπιλολίτη) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.	177
Σχήμα 7.25: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς Ι, καθαρό μαγνητίτη και κλινοπιλολίτη-Na (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάρθρωμοι που αφορούν αποκλειστικά στον κλινοπιλολίτη) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.	179
Σχήμα 7.26: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα Θ1, Θ3 και Θ8	181
Σχήμα 7.27: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα Ι1, Ι3 και Ι7	183
Σχήμα 7.28: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα Θ2	184
Σχήμα 7.29: Κατανομή δυναμικού Z για το δείγμα Θ2.....	185
Σχήμα 7.30: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα Ι3	186
Σχήμα 7.31: Κατανομή δυναμικού Z για το δείγμα Ι3	186
Σχήμα 7.32: Φάσμα περίθλασης ακτινών X για το ζεόλιθο Linde Type X.....	187
Σχήμα 7.33: Φάσματα περίθλασης ακτινών X για τη σειρά δειγμάτων Α.....	188
Σχήμα 7.34: Φάσματα περίθλασης ακτινών X για τη σειρά δειγμάτων Β	192

Σχήμα 7.35: Γραφική ποσοστιαία απεικόνιση της αναλογίας Fe_3O_4/LTX για το δείγμα B2.....	195
Σχήμα 7.36: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς A, καθαρό μαγνητίτη και ζεόλιθο X (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάριθμοι που αφορούν αποκλειστικά στον LTX) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.....	199
Σχήμα 7.37: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς B, καθαρό μαγνητίτη και ζεόλιθο X (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάριθμοι που αφορούν αποκλειστικά στον LTX) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.....	201
Σχήμα 7.38: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα A1, A3 και A7	203
Σχήμα 7.39: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα B1, B2 και B7.....	204
Σχήμα 7.40: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα A3	205
Σχήμα 7.41: Κατανομή δυναμικού Zeta για το δείγμα A3	205
Σχήμα 7.42: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα B2.....	206
Σχήμα 7.43: Κατανομή δυναμικού Zeta για το δείγμα B2	207
Σχήμα 7.44: Φάσμα περίθλασης ακτινών X για το ζεόλιθο Linde Type A.....	209
Σχήμα 7.45: Φάσματα περίθλασης ακτινών X για τη σειρά δειγμάτων M	210
Σχήμα 7.46: Γραφική ποσοστιαία απεικόνιση της αναλογίας Fe_3O_4/LTX για το δείγμα M8.....	213
Σχήμα 7.47: Φάσματα περίθλασης ακτινών X για τη σειρά δειγμάτων N	214
Σχήμα 7.48: Γραφική ποσοστιαία απεικόνιση της αναλογίας Fe_3O_4/LTX για το δείγμα N1.....	216

Σχήμα 7.49: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς M, καθαρό μαγνητίτη και ζεόλιθο A (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάρια που αφορούν αποκλειστικά στον LTA) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.....	220
Σχήμα 7.50: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς N, καθαρό μαγνητίτη και ζεόλιθο A (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάρια που αφορούν αποκλειστικά στον LTA) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.....	221
Σχήμα 7.51: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα M1, M6 και M8.....	223
Σχήμα 7.52: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα N1, N4 και N7	224
Σχήμα 7.53: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα M8.....	225
Σχήμα 7.54: Κατανομή δυναμικού Zeta για το δείγμα M8	225
Σχήμα 7.55: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα N1	226
Σχήμα 7.56: Κατανομή δυναμικού Zeta για το δείγμα N1	227
Σχήμα 8.1: Διάγραμμα ποσοστιαίας διακύμανσης αλατότητας ως προς το χρόνο για θαλασσίνο νερό επεξεργασμένο με 1 g/l, 5 g/l, 10 g/l και 20 g/l κλινοπτιλολίτη - Na σε διαφορετικές θερμοκρασίες	235
Σχήμα 8.2: Γράφημα ποσοστιαίας μείωσης αλατότητας ως προς το χρόνο (ανά 10 min για την πρώτη ώρα επεξεργασίας) σε T=25°C για Κλινοπτιλολίτη-Na για τις συγκεντρώσεις κλινοπτιλολίτη: α) 1 g/l, β) 5 g/l, γ) 10 g/l και δ) 20 g/l.....	237
Σχήμα 8.3: Συγκεντρωτικό γράφημα ποσοστιαίας μείωσης αλατότητας ως προς το χρόνο για την πρώτη ώρα και κάθε μία ώρα επεξεργασίας (έως την έκτη ώρα) σε T=25°C για Κλινοπτιλολίτη-Na για τις συγκεντρώσεις: α) 1 g/l, β) 5 g/l, δ) 10 g/l και ε) 20 g/l.....	238

Σχήμα 8.4: Γράφημα ποσοστιαίας μείωσης αλατότητας ως προς το χρόνο για 1 – 6 ώρες επεξεργασίας σε $T=25^{\circ}\text{C}$, για Linde Type X, για τις συγκεντρώσεις: α) 1 g/l, β) 5 g/l, δ) 10 g/l και ε) 20 g/l	240
Σχήμα 9.1: Γραφήματα απεικόνισης ποσοστιαίων μεταβολών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου για τις συγκεντρώσεις: α) 2: 1 g/l; β) 2: 2 g/l; γ) 2 5 g/l, δ) 2:10 g/l; και ε) 2:20 g/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: LTX	255
Σχήμα 9.2: α) Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου ως προς τον αριθμό των κύκλων επεξεργασίας με LTX στους 25°C και $\text{pH} = 5.5$ για τους λόγους: i) 2: 1 g/l, ii) 2:2 g/l; iii) 2:5 g/l, iv) 2:10 g/l; και v) 2:20 g/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: LTX. β) Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου προς το χρόνο (ανά 10 min για την πρώτη ώρα επεξεργασίας) στους 25°C και $\text{pH} = 5.5$ για τους λόγους: i) 2: 1 g/l, ii) 2: 2 g/l and iii) 2: 5 g/l, iv) 2; 10 g/l και v) 2:20 g/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: LTX.....	258
Σχήμα 10.1: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου ως προς τον αριθμό των κύκλων επεξεργασίας με LTX στους 25°C και $\text{pH} = 5.5$ για τους λόγους: i) 2: 1 g/l, ii) 2:2 g/l; iii) 2:5 g/l, iv) 2:10 g/l; και v) 2:20 g/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: LTA.	264
Σχήμα 10.2: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου προς το χρόνο (ανά 10 min για την πρώτη ώρα επεξεργασίας) στους 25°C και $\text{pH} = 5.5$ για τους λόγους: i) 2: 1 g/l, ii) 2: 2 g/l and iii) 2: 5 g/l, iv) 2; 10 g/l και v) 2:20 g/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: LTA.....	266

1 Μικροσωματίδια και νανοσωματίδια: είδη, μορφολογία, ιδιότητες και μέθοδοι σύνθεσης

1.1 Εισαγωγή

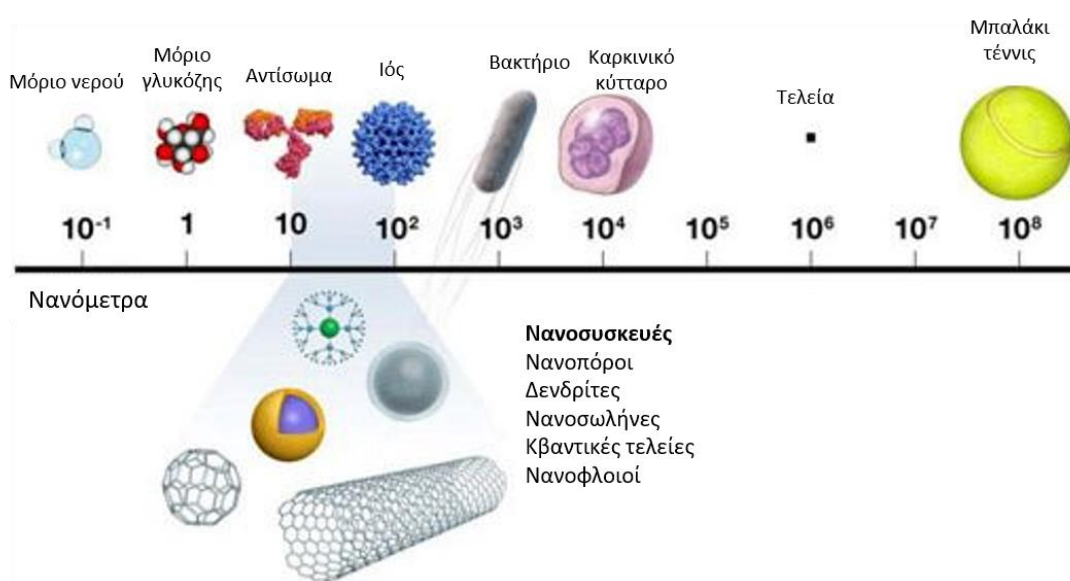
Θα μπορούσαμε με ασφάλεια να πούμε ότι ο αιώνας που διανύουμε είναι ο αιώνας της νανοτεχνολογίας. Η μικρο- και νανο-τεχνολογία γνωρίζει πολύ μεγάλη ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια όχι μόνο λόγω της χρησιμότητας των πολύ μικρών διαστάσεων στην ηλεκτρονική για τη δημιουργία μικρών «έξυπνων» ηλεκτρονικών συσκευών αλλά και στον τομέα της βιοϊατρικής, της φαρμακευτικής και της περιβαλλοντικής τεχνολογίας. Πιο συγκεκριμένα, στον τομέα της βιοϊατρικής, τα τελευταία χρόνια γίνεται μεγάλη προσπάθεια στόχευσης διαφόρων θεραπειών αποκλειστικά στους πάσχοντες ιστούς χωρίς οι περιβάλλοντες ιστοί να πλήττονται από τις επιδράσεις των θεραπειών. Στον τομέα της φαρμακευτικής πραγματοποιείται έρευνα για την εύκολη επιλεκτική συλλογή πολύτιμων ουσιών όπως οι πολυφαινόλες και τα φλαβονοειδή με ευκολότερους και οικονομικά πιο συμφέροντες τρόπους από αυτούς που παρέχει η υπάρχουσα τεχνολογία (εκχυλίσεις σε αυτόκλειστα κλπ.). Στην περιβαλλοντική τεχνολογία δύο είναι οι κύριοι πυλώνες της εφαρμογής των μικρο- και νανοσωματιδίων: η επιλεκτική απορρύπανση των υδάτων από βαρέα μέταλλα και η αφαλάτωση τρόπο σαφώς οικονομικότερο της αντίστροφης ώσμωσης που είναι η επικρατούσα τεχνολογία.

Η διάκριση που γίνεται συχνά μεταξύ μικρο- και νανοσωματιδίων, αφορά στις διαστάσεις που περιγράφουν καλύτερα σε μικρόμετρα και νανόμετρα αντίστοιχα. Αυτή η διαφορά μεγέθους συνεπάγεται πραγματικές διαφορές σε πολλά επίπεδα, και σχετίζεται με τις αντίστοιχες – μεγέθους εξαρτώμενες – ιδιότητες τους.

1.2 Ιστορική αναδρομή

«Θα ήταν εφικτό να γραφτούν και οι 24 τόμοι της εγκυκλοπαίδειας Britannica πάνω στο κεφάλι μιας καρφίτσας;» - αναρωτήθηκε ο Richard P. Feynman κατά τη διάρκεια της διάσημης ομιλίας του [1], το 1959 στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας της

Καλιφόρνιας. Με το ερώτημα αυτό, ο βραβευμένος με Νόμπελ καθηγητής, προσπάθησε να στρέψει την προσοχή της επιστημονικής κοινότητας στη νανοκλίμακα (Σχήμα 1.1) και στα ιδιαίτερα φαινόμενα που εμφανίζονται σε αυτήν. Ο έλεγχος των ατόμων και ο επιδέξιος χειρισμός τους, θα πρέπει να είναι ο τελικός στόχος της επιστήμης, τόνισε, όχι μόνο ώστε να καταστεί δυνατή η κατασκευή σύνθετων ατομικών ή μοριακών δομών, αλλά και για να μπορούν αυτές, να συνεργαστούν μεταξύ τους με αυτονομία, ώστε να επιτελούν και να συντονίζουν λειτουργίες σε διαφορετικά επίπεδα πολυπλοκότητας. Έτσι, με αυτήν την ομιλία τέθηκε η βάση για ένα νέο πεδίο της επιστήμης με πολλές δυνατότητες αλλά και τεράστιες δυσκολίες.



Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση των νανοσωματιδίων σε σύγκριση με έμβια και αβιοτική ύλη διαφορετικών μεγεθών

Η εξέλιξη δεν ήταν άμεση. Αρκετά αργότερα, το 1974, ο Norio Taniguchi από το Πανεπιστήμιο Επιστημών του Τόκιο, χρησιμοποίησε για πρώτη φορά τον όρο Νανοτεχνολογία, στο Διεθνές Συνέδριο Μηχανικής Ακρίβειας (ICPE) [2]. Ο ορισμός που έδωσε αφορούσε στις αλλαγές που υφίστανται τα υλικά από μεμονωμένα άτομα ή μόρια και άρα για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων τους, απαιτείται έλεγχος της ύλης σε ατομικό επίπεδο. Στη συνέχεια η σκυτάλη δόθηκε στον Eric Drexler ο οποίος το 1981 δημοσίευσε ένα άρθρο με τίτλο: Μοριακή μηχανική-Μία προσέγγιση για την ανάπτυξη γενικών ικανοτήτων για μοριακό χειρισμό. Η ανάλυσή του προσανατολίζονταν στην πιθανότητα κατασκευής μοριακών «μηχανών», που θα έχουν συγκεκριμένες προδιαγραφές. Το 1986 εκδόθηκε βιβλίο του με τίτλο «Μηχανές

Δημιουργίας: Η επερχόμενη εποχή της Νανοτεχνολογίας», όπου περιέγραψε την ικανότητα αυτό-συναρμολόγησης των ατόμων σε λειτουργικές δομές και σκιαγράφησε, ίσως κάπως υπερβολικά, τις επιπτώσεις και τους κινδύνους στο περιβάλλον και την οικονομία από τη διάδοση της νανοτεχνολογίας. Επόμενος σταθμός στην ιστορία αποτελεί το έτος 1986, όταν στο Πανεπιστήμιο του Στάνφορντ στις Η.Π.Α. πραγματοποιήθηκε το πρώτο συνέδριο νανοτεχνολογίας, όπου η σύγκλιση επιστημόνων από διαφορετικά πεδία έδωσε τεράστια ώθηση στην έρευνα σε παγκόσμιο πλέον επίπεδο. Παρόλο όμως τον μεγάλο ενθουσιασμό που ακολούθησε, στην πραγματικότητα η νανοτεχνολογία δεν είναι ένα εντελώς νέο επιστημονικό πεδίο.

Η μελέτη της ιστορίας του ανθρώπινου πολιτισμού δείχνει ότι σε διάφορες χρονικές περιόδους πολλοί λαοί κατέκτησαν και χρησιμοποίησαν τεχνολογία που σήμερα θα τη χαρακτηρίζαμε με το πρόθεμα νάνο, χωρίς βέβαια να κατανοούν το θεωρητικό της υπόβαθρο. Για παράδειγμα οι Μάγια είναι γνωστό ότι κάναν χρήση ενός είδους πηλού από μαγνήσιο και αλουμίνιο το οποίο εμφάνιζε κανάλια νάνου μεγέθους που γέμιζαν με νερό. Το Κύπελλο του Λυκούργου αποτελεί άλλο παράδειγμα, που ανήκει στη Ρωμαϊκή περίοδο (30π.χ-640μ.χ), με το χαρακτηριστικό γνώρισμα της αλλαγής στο χρώμα του από πράσινο σε κόκκινο, ανάλογα από το αν φωτίζεται από μέσα ή από έξω. Η ιδιότητά του αυτή οφείλεται σε νανοσωματίδια χρυσού και ασημιού που έχουν παγιδευτεί στο εσωτερικό του. Η ίδια «τεχνολογία» εμφανίστηκε και στην Ευρώπη του Μεσαίωνα στο χρωματισμό των γυαλιών (βιτρό) που κοσμούσαν τις βικτωριανές και μεσαιωνικές εκκλησίες. Αξίζει επίσης να αναφερθεί η περίπτωση του Michael Faraday ο οποίος για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1850 διεξήγαγε βασικές έρευνες σε κolloειδή διαλύματα που περιείχαν νανοσωματίδια χρυσού. Σύμφωνα με τον ίδιο η διαφορά στο μέγεθος των σωματιδίων, οδηγούσε σε διαφορετικούς χρωματισμούς των κolloειδών [3].

Αν και ο Feynman και ο Drexler έπαιξαν κεντρικό ρόλο στη διάδοση της νανοτεχνολογίας, η επιρροή τους δεν οδήγησε άμεσα στο σχεδιασμό υλικών στη νανοκλίμακα. Γρήγορη πρόοδος συνέβη μόνο, με την εμφάνιση εκλεπτυσμένων πειραματικών οργάνων που παρείχαν δυνατότητες χαρακτηρισμού αλλά και χειρισμού των υλικών σε αυτές τις διαστάσεις. Αξίζει να αναφερθεί αρχικά, η χρήση σαρωτικών μικροσκοπιών (SPM) με διακριτική ικανότητα του 1nm, σε συνδυασμό με τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια υψηλής διακριτικής ικανότητας (HRTEM) και τα

μικροσκόπια ατομικών δυνάμεων (AFM), που επέτρεψαν τη μελέτη δομών και επιφανειών σε ατομική κλίμακα. Άλλες σημαντικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν περιλαμβάνουν τη σκέδαση νετρονίων και ακτινών-X σε μικρές γωνίες (SANS) και (SAXS), τεχνικές απορρόφησης ακτινών-X (XANES-EXAFS), τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), καθώς και την τεχνική της νανοεγχάραξης (nanoindentation), που εξετάζει μηχανικές ιδιότητες.

Η εξέλιξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών, τέλος, βοήθησε στο σχεδιασμό μιας ποικιλίας υπολογιστικών αλγορίθμων με στόχο την προσομοίωση υλικών και τη μελέτη της συμπεριφοράς τους ακόμη και σε πραγματικό χρόνο [4]. Όλες οι παραπάνω εξελίξεις οδήγησαν στην αλματώδη ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας, που πραγματοποιήθηκε σε πανεπιστήμια και ερευνητικά ινστιτούτα σε ολόκληρο τον κόσμο, με κύρια κέντρα την Αμερική και την Ευρώπη. Έτσι, πολύ σύντομα εμφανίστηκαν ξεχωριστές περιοχές έρευνας, όπως είναι τα νανοϋλικά, η νανοηλεκτρονική, η νανοβιοτεχνολογία και οι νανοδιεργασίες. Μία συγκριτική μελέτη [5] στις διάφορες περιοχές σε διάστημα μιας δεκαπενταετίας (1990-2005) έδειξε, πως αν και τα νανοϋλικά και η νανοηλεκτρονική υπερτερούν όσον αφορά στον αριθμό των δημοσιεύσεων, ο ρυθμός ανάπτυξης της νανοβιοτεχνολογίας ξεπερνάει το 40% και καθίσταται πλέον το πιο ραγδαία αναπτυσσόμενο κομμάτι της νανοτεχνολογίας.

1.2.1 Μικροσωματίδια

Τα μικροσωματίδια είναι σωματίδια μεγέθους μεταξύ 1 και 1000 μm . Τα διαθέσιμα στο εμπόριο μικροσωματίδια διατίθενται σε μεγάλη ποικιλία υλικών, όπως κεραμικά, γυαλί, πολυμερή και μέταλλα [6]. Τα μικροσωματίδια που απαντώνται στην καθημερινή ζωή περιλαμβάνουν γύρη, άμμο, σκόνη, αλεύρι και ζάχαρη σε σκόνη. Καθώς ο όρος «μικρο» αναφέρεται σε 10^{-6}m , το εύρος για τη μικροκλίμακα θα είναι τότε $10^{-7.5}$ – $10^{-4.5}$ ή περίπου 31.6nm έως 31.6 μm . Ωστόσο, γενικά αποδεκτά θεωρούνται σωματίδια μεγαλύτερα από 100nm. Οι μαθηματικοί κανόνες στρογγυλοποίησης παρέχουν μια εναλλακτική λύση για τον ορισμό. Οτιδήποτε μεγαλύτερο από 0.5 μm και οτιδήποτε μικρότερο από 0.5mm θεωρείται μικροσωματίδιο. Πολύ συχνά σωματίδια με διαστάσεις άνω των 100nm εξακολουθούν να ονομάζονται νανοσωματίδια. Το ανώτερο όριο μπορεί να είναι μεταξύ 300 έως 700nm, έτσι ώστε να δίδεται ορισμός μεγέθους για μικροσωματίδια 0.3 έως 300 μm ή 0.7 έως 700 μm .

Τα μικροσωματίδια έχουν πολύ μεγαλύτερη αναλογία επιφάνειας προς όγκο από ό, τι στη μακροσκοπική κλίμακα και έτσι η συμπεριφορά τους μπορεί να είναι αρκετά διαφορετική. Για παράδειγμα, μεταλλικά μικροσωματίδια μπορεί να είναι εκρηκτικά στον αέρα. Μια ειδική κατηγορία αποτελούν οι μικροσφαίρες. Οι μικροσφαίρες είναι σφαιρικά μικροσωματίδια [7] και χρησιμοποιούνται όπου είναι σημαντική η σταθερή και προβλέψιμη επιφάνεια των σωματιδίων.

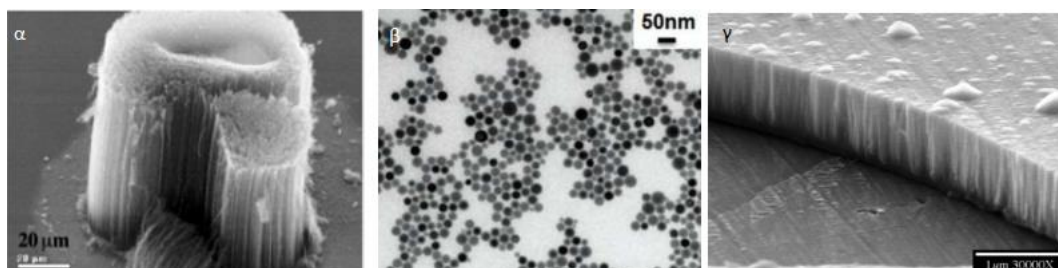
1.2.2 Νανοσωματίδια

Τα νανοσωματίδια από την άλλη, που αποτελούν και την αιχμή του δόρατος της τεχνολογίας είναι μικροσκοπικά σωματίδια των οποίων το μέγεθος μετρείται σε νανόμετρα, περιορίζεται συχνά στα λεγόμενα σωματίδια νανομεγέθους (NSP¹<100nm σε αεροδυναμική διάμετρο – ορισμός κατά IUPAC) [8] Τα νανοσωματίδια αυτά συνυπάρχουν με ένα περιβάλλον στρώμα. Η διεπιφανειακή στρώση αποτελεί αναπόσπαστο μέρος της ύλης νανοκλίμακας, επηρεάζοντας ουσιαστικά όλες τις ιδιότητές της. Η διεπιφανειακή στιβάδα αποτελείται συνήθως από ιόντα, ανόργανα και οργανικά μόρια. Τα οργανικά μόρια επικάλυψης ανόργανων νανοσωματιδίων είναι γνωστά ως σταθεροποιητές, επικαλυπτικά και επιφανειακοί προσδέτες ή παθητικοποιητικά μέσα [9]. Στη νανοτεχνολογία, ένα σωματίδιο ορίζεται ως ένα μικρό αντικείμενο που συμπεριφέρεται ως μια ολόκληρη μονάδα σε σχέση με τη μεταφορά και τις ιδιότητές της. Τα σωματίδια ταξινομούνται περαιτέρω σύμφωνα με τη διάμετρο [10].

Ο όρος «νανοσωματίδια» δεν εφαρμόζεται συνήθως σε μεμονωμένα μόρια, αλλά αναφέρεται συνήθως σε ανόργανα υλικά. Τα νανοσωματίδια ονομάζονται επίσης και πολύ λεπτά (ultrafine) με διαστάσεις 1 – 100 nm επίσης), σε αντίθεση με τα λεπτά (fine) σωματίδια μεγέθους μεταξύ 100 και 2500nm και τα χονδρόκοκκα (coarse) σωματίδια που καλύπτουν μια περιοχή μεταξύ 2.500 και 10.000nm. Ο λόγος για τον συνώνυμο ορισμό των νανοσωματιδίων και των πολύ λεπτών σωματιδίων είναι ότι, κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1970 και της δεκαετίας του '80, όταν πραγματοποιήθηκαν οι πρώτες διεξοδικές θεμελιώδεις μελέτες με «νανοσωματίδια» στις ΗΠΑ (από τους Ganqvist και Buhrman – ERATO Project) [11] ονομάστηκαν

¹ Nano Sized Particles

«πολύ λεπτά σωματίδια» (UFP). Ωστόσο, κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1990 πριν ξεκινήσει η πρωτοβουλία για την εθνική ναυτεχνολογία στις ΗΠΑ, η νέα ονομασία «νανοσωματίδια» είχε καθιερωθεί [12]. Τα νανοσωματίδια μπορούν να παρουσιάσουν ιδιότητες σχετικές με το μέγεθος τους, που διαφέρουν σημαντικά από αυτές είτε των λεπτών σωματιδίων είτε των συμπαγών υλικών [13], [14].



Εικόνα 1.1: Από αριστερά: α) Νανωσωλήνες άνθρακα, β) Νανωσωματίδια σιδήρου, γ) Υμένιο πυριτίου (φωτογραφίες TEM)

Τα νανοστρώματα (nanoclusters) έχουν τουλάχιστον μία διάσταση μεταξύ 1 και 10 νανομέτρων και μια στενή κατανομή μεγέθους. Οι νανοσκόνες (nanopowders) [15] είναι συσσωματώματα εξαιρετικά λεπτών σωματιδίων, νανοσωματιδίων ή νανосуσσωμάτων. Οι μονοκρυστάλλοι μεγέθους νανομέτρου ή τα πολύ λεπτά σωματίδια μίας περιοχής, συχνά αναφέρονται ως νανοκρύσταλλοι. (**Εικόνα 1.1**)

Σύμφωνα με την τεχνική προδιαγραφή ISO 80004, ένα νανοσωματίδιο ορίζεται ως νανοαντικείμενο με τις τρεις εξωτερικές διαστάσεις της νανοκλίμακας, των οποίων οι μακρύτεροι και βραχύτεροι άξονες δεν διαφέρουν σημαντικά, με σημαντική διαφορά που συνήθως είναι συντελεστής τουλάχιστον 3 [16].

Οι όροι κολλοειδές και νανοσωματίδια δεν είναι εναλλάξιμοι. Ένα κολλοειδές είναι ένα μείγμα που έχει στερεά σωματίδια διασκορπισμένα σε ένα υγρό μέσο. Ο όρος ισχύει μόνο αν τα σωματίδια είναι μεγαλύτερα από τις ατομικές διαστάσεις αλλά είναι αρκετά μικρά ώστε να εμφανίζουν κίνηση Brown², με το κρίσιμο εύρος μεγέθους (ή τη διάμετρο σωματιδίων) τυπικά να κυμαίνεται από νανόμετρα (10^{-9}m) έως μικρόμετρα (10^{-6}m) [17]. Τα κολλοειδή μπορούν να περιέχουν σωματίδια πολύ μεγάλα για να είναι νανοσωματίδια και τα νανοσωματίδια μπορούν να υπάρχουν σε μη κολλοειδή μορφή,

² Κίνηση Brown ή πέδηση είναι η τυχαία κίνηση των σωματιδίων που αιωρούνται σε ένα υγρό (ένα υγρό ή ένα αέριο) που προκύπτει από τη σύγκρουσή τους με τα ταχέως μετακινούμενα μόρια στο υγρό.

παραδείγματος χάριν σε σκόνη ή σε στερεή μήτρα. Στον **Πίνακα 1.1** παρουσιάζονται τα υλικά καταταγμένα σε σχέση με τον αριθμό των διαστάσεων που βρίσκονται στη νανοκλίμακα.

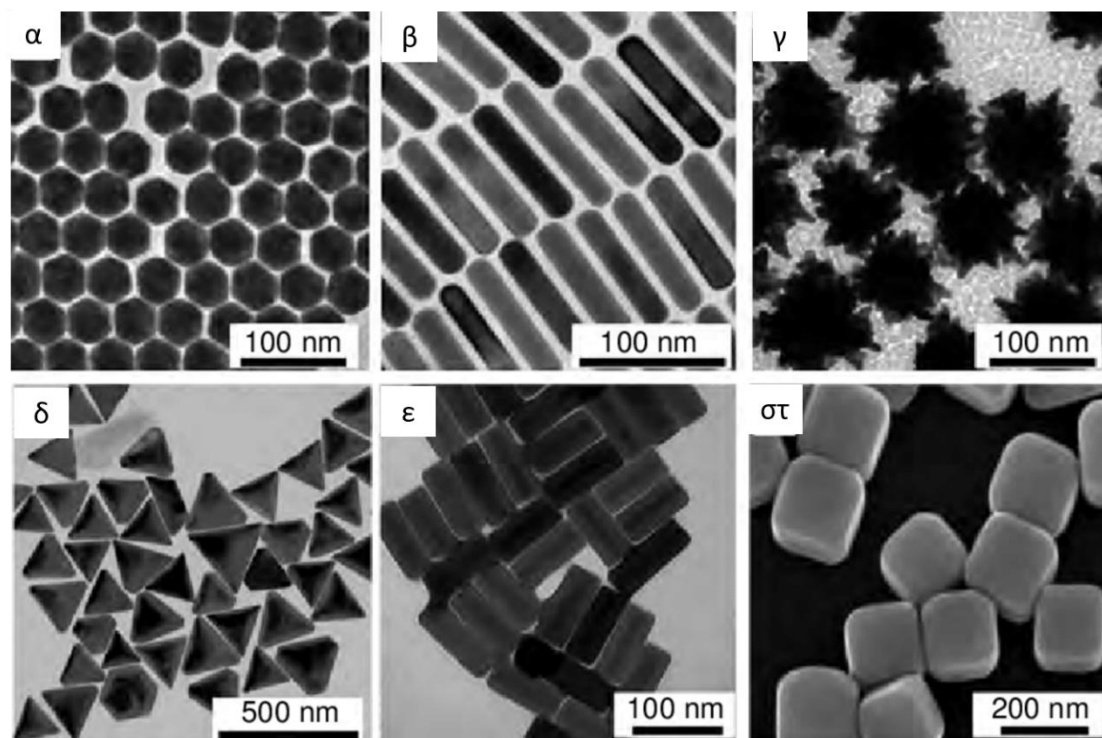
Πίνακας 1.1: Κατάταξη υλικών σε σχέση με τον αριθμό των διαστάσεων που βρίσκονται στη νανοκλίμακα.

Διάσταση	Μέγεθος (nm)	Νανοϋλικό
0-D	1-100	νανοκρύσταλλοι, νανοσωματίδια, κβαντικές τελείες
1-D	1-100	νανοσωλήνες, νανοϊνες, νανοράβδοι
2-D	1-1000 (πάχος)	λεπτά υμένα, μεμβράνες, κβαντικά πηγάδια
3-D	Αρκετά nm και στις 3 διαστάσεις	υπερπλέγματα, πορώδη υλικά, αυτοσυναρμολογούμενοι νανοκρύσταλλοι

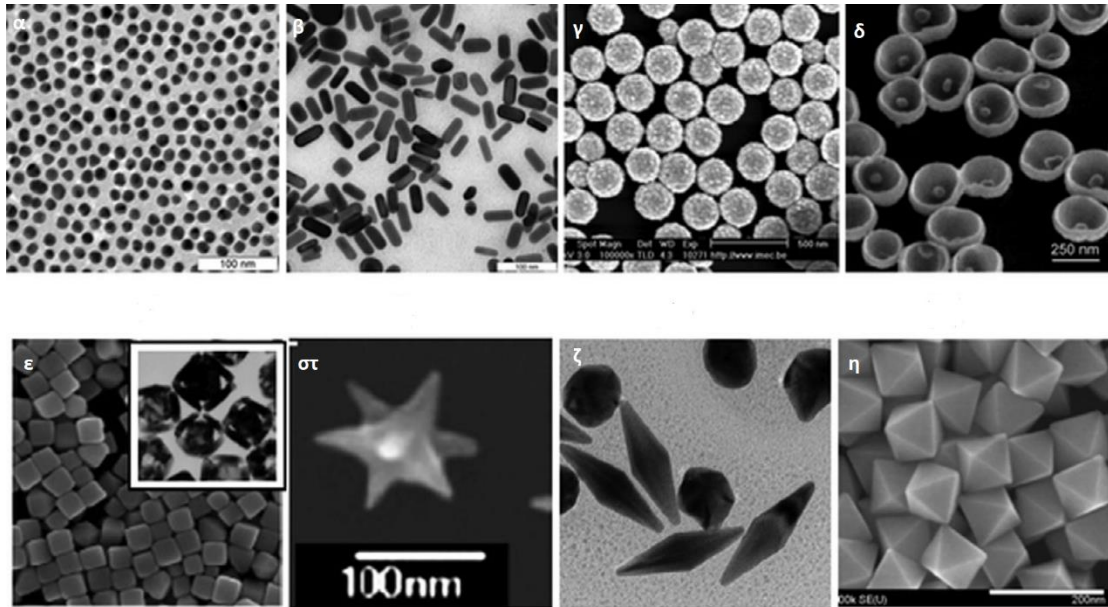
1.3 Σχήμα νανοσωματιδίων

Το σχήμα των νανοσωματιδίων μπορεί να ποικίλει μεταξύ συμμετρικών μορφολογιών όπως η σφαίρα, ο κύβος, τα πολύεδρα και ανισότροπων όπως ράβδοι, διακλαδισμένα συστήματα και διάφορες ακόμη πιο σύνθετες δομές (**Εικόνα 1.2** και **Εικόνα 1.3**, **Εικόνα 1.2**, **Πίνακας 1.1**). Οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την τελική δομή εντοπίζονται αρχικά στην κρυσταλλική φάση στην οποία σχηματοποιούνται οι αρχικοί πυρήνες των νανοσωματιδίων και στα χαρακτηριστικά κάθε μοναδιαίας κυψελίδας [18]. Θεωρητικά ο αρχικός πυρήνας μπορεί να κρυσταλλωθεί σε διάφορες φάσεις αλλά αυτή που εμφανίζεται τελικά ως πιο σταθερή καθορίζεται κυρίως από θερμοδυναμικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία. Επόμενο καθοριστικό στάδιο είναι εκείνο της ανάπτυξης των πυρήνων όπου μπορεί να γίνει επιλογή στο ποιες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις θα αναπτυχθούν και ποιες όχι ρυθμίζοντας έτσι την τελική αρχιτεκτονική. Ένας από τους τρόπους ώστε να γίνει αυτό, είναι η χρήση κατάλληλων οργανικών μορίων που δένονται ισχυρά ή πιο ασθενικά σε

συγκεκριμένα κρυσταλλογραφικά επίπεδα μειώνοντας ή και μηδενίζοντας το ρυθμό της περαιτέρω ανάπτυξή τους. Στα επίπεδα, όμως, που δεν προσδέθηκαν τα μόρια η ανάπτυξη συνεχίζεται, οπότε το νανοσωματίδιο αναπτύσσεται πλέον ανισότροπα.



Εικόνα 1.2: Εικόνες TEM νανοσωματιδίων με διαφορετικά σχήματα, μεγέθη και σύνθεση. (α) νανοσφαίρες χρυσού, (β) νανοσωλήνες χρυσού, (γ) νανοπλάκες αργύρου, (δ) νανοαστέρια χρυσού, (ε) νανοράβδοι αργύρου, και (στ) νανοσωλήνες αργύρου [19]



Εικόνα 1.3: Εικόνες TEM για διαφορετικής μορφής NPs χρυσού, που συντίθενται με διαφορετικές τεχνικές [20 – 22]

1.4 Ιδιότητες νανοσωματιδίων

Τα νανοσωματίδια βρίσκουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον, καθώς είναι στην πραγματικότητα μια γέφυρα μεταξύ των συμπαγών υλικών και των ατομικών ή μοριακών δομών. Ένα συμπαγές υλικό θα πρέπει να έχει σταθερές φυσικές ιδιότητες ανεξάρτητα από το μέγεθός του, αλλά σε επίπεδο νανοκλίμακας συχνά παρατηρούνται αρκετές διαφοροποιήσεις. Έτσι, οι ιδιότητες των υλικών αλλάζουν καθώς το μέγεθός τους προσεγγίζει τη νανοκλίμακα και το ποσοστό της επιφάνειας σε σχέση με το ποσοστό του όγκου ενός υλικού καθίσταται σημαντικό (ειδική επιφάνεια). Για συμπαγή υλικά μεγαλύτερα του ενός μικρομέτρου, το ποσοστό της επιφάνειας είναι ασήμαντο σε σχέση με τον όγκο του συμπαγούς υλικού. Οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων οφείλονται επομένως σε μεγάλο βαθμό στη μεγάλη επιφάνεια του υλικού, η οποία κυριαρχεί σε σχέση με τη συνεισφορά του μικρού όγκου του υλικού.

Πιο συγκεκριμένα, οι εξωτικές ιδιότητες που εμφανίζουν τα νανοσωματίδια βρίσκονται ανάμεσα σε αυτές που εμφανίζουν τα άτομα και σε αυτές που εμφανίζουν τα συμπαγή υλικά. Οι βασικοί λόγοι για την ιδιαίτερη φυσικοχημική συμπεριφορά τους εντοπίζονται στον αριθμό των ατόμων στην επιφάνεια τους καθώς και σε κβαντομηχανικά φαινόμενα, που εισάγουν περιορισμούς στις κινήσεις και τις διεγέρσεις των ηλεκτρονίων [23]. Στην περίπτωση, για παράδειγμα σφαιρικών

νανοσωματιδίων, είναι γνωστό ότι η επιφάνειά τους (S) μεταβάλλεται ανάλογα με το τετράγωνο της ακτίνας (r), ενώ ο όγκος τους (V) ανάλογα με τον κύβο της ακτίνας. Ο ολικός αριθμός (N) των ατόμων από την άλλη που υπάρχουν σε ένα σφαιρικό σωματίδιο μεταβάλλεται ανάλογα με τον όγκο του.

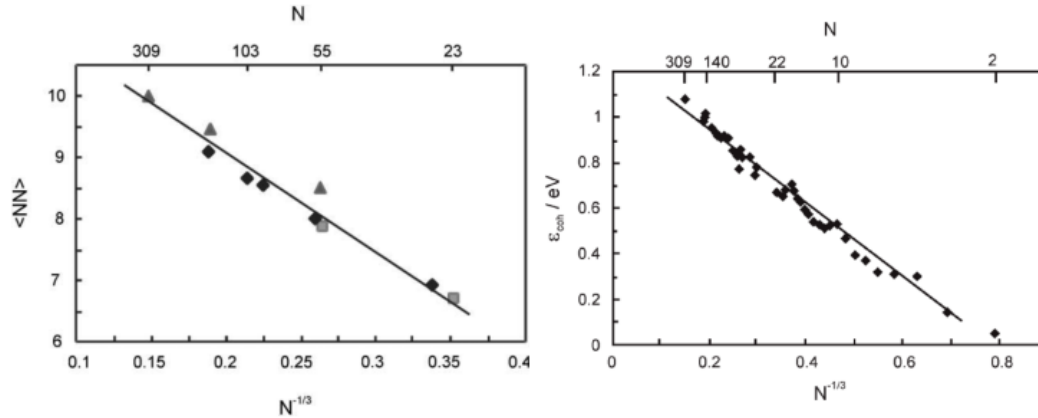
$$S \sim r^2, V \sim r^3, N \sim r^3 \text{ ή } N^{\frac{1}{3}} \sim r \quad (1.1)$$

Το κλάσμα των ατόμων (F) που βρίσκονται στην επιφάνεια μεταβάλλεται ανάλογα με την επιφάνειά του διαιρεμένη με τον όγκο του, ή αλλιώς αντιστρόφως ανάλογο με την ακτίνα που είναι ίση με την τρίτη ρίζα του συνολικού αριθμού των ατόμων, δηλαδή:

$$F \sim \frac{S}{V} \sim \frac{1}{r} \sim \frac{1}{N^{\frac{1}{3}}} \quad (1.2)$$

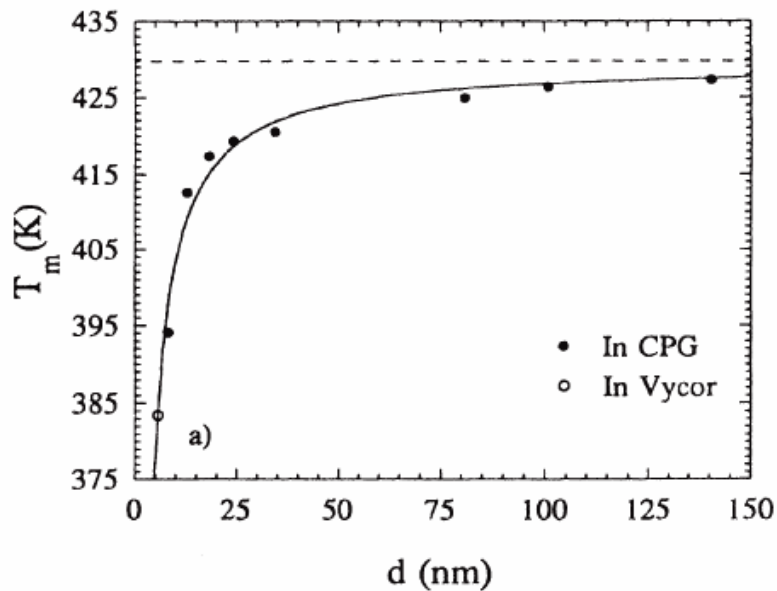
Στην ίδια σχέση υπακούουν και νανοσωματίδια κυβικού σχήματος. Επομένως κάθε ιδιότητα που εξαρτάται από τα επιφανειακά άτομα, αναμένεται να μεταβάλλεται ανάλογα με την ποσότητα $N^{-1/3}$.

Ένα παράδειγμα είναι ο αριθμός συναρμογής των επιφανειακών ατόμων ($\langle NN \rangle$), ο οποίος μειώνεται όσο μικραίνει ο όγκος του νανοσωματιδίου υπακούοντας στην παραπάνω σχέση. Επομένως, αναμένεται γραμμική σχέση μεταξύ τους, που επιβεβαιώνεται στην περίπτωση νανοσωματιδίων μαγνησίου όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2, όπου η προέκταση της καμπύλης τέμνει τον άξονα του αριθμού συναρμογής κοντά στην τιμή 12 που είναι ο αριθμός συναρμογής των συμπαγών υλικών. Ο ίδιος νόμος αναλογίας εμφανίζεται, δηλαδή η ενέργεια δεσμού ανά άτομο, των ίδιων νανοσωματιδίων μαγνησίου, και κατά τον υπολογισμό της ενέργεια συνοχής (ϵ_{coh}). δηλαδή της ενέργειας δεσμού ανά άτομο, των ίδιων νανοσωματιδίων μαγνησίου.



Σχήμα 1.2: Αριστερά: Μεταβολή αριθμού συναρμογής σε σχέση με το μέγεθος, Δεξιά: Μεταβολή ενέργειας συνοχής [23]

Μία άλλη σημαντική συνέπεια της ύπαρξης μεγάλου αριθμού επιφανειακών ατόμων, είναι η μείωση του σημείου τήξεως των στερεών καθώς μειώνεται το μέγεθός τους. Η μειωμένη σταθερότητα των επιφανειακών ατόμων επιτρέπει το ευκολότερο "σπάσιμο" των μεταξύ τους δεσμών, οπότε το υλικό περνάει στην υγρή φάση ακόμα και σε μικρότερη θερμοκρασία από ότι το αντίστοιχο συμπαγές. Η περίπτωση νανοσωματιδίων Ινδίου επιβεβαιώνει τα παραπάνω όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.3**.



Σχήμα 1.3: Μεταβολή σημείου τήξεως με το μέγεθος [23]

1.4.1 Οπτικές ιδιότητες

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων, αφού επηρεάζονται δραστικά από το μέγεθος. Κλασική περίπτωση

αποτελούν τα ευγενή μέταλλα, τα οποία καθώς περνούν στη νανοδιάσταση, το μέγεθός τους γίνεται συγκρίσιμο με τη μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων, δηλαδή την απόσταση που διανύει ένα ηλεκτρόνιο μεταξύ των διαδοχικών σκεδάσεων που υφίσταται από το κρυσταλλικό πλέγμα. Κάτι τέτοιο έχει ως συνέπεια να εμφανίζουν τα νανოსωματίδια έντονη απορρόφηση στο ορατό και στο κοντινό υπεριώδες μέρος του H/M φάσματος, που σχετίζεται με τα επιφανειακά πλασμόνια.

Τα νανოსωματίδια λοιπόν έχουν συχνά απροσδόκητες οπτικές ιδιότητες, καθώς είναι αρκετά μικρά ώστε να περιορίζουν τα ηλεκτρόνια τους και να παράγουν κβαντικά φαινόμενα. [24].

Ένα παράδειγμα αποτελούν τα διαλύματα σωματιδίων χρυσού μεγέθους 30-100nm που εμφανίζονται από κυανά μέχρι ερυθρά, αφού το διαφορετικό ενεργειακό κενό, που εμφανίζεται ανάλογα με τη διάμετρο, απαιτεί διαφορετικές ενέργειες για να συμβούν οι οπτικές μεταπτώσεις ανάμεσα στα ενεργειακά επίπεδα. Ειδικότερα, τα νανοςωματίδια του κίτρινου χρυσού και του γκρίζου πυριτίου έχουν χρώμα κόκκινο. Τα νανοςωματίδια χρυσού τήκονται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες (~ 300°C για μέγεθος 2.5nm) από τις πλάκες χρυσού (1064°C) [25]. Η απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι πολύ μεγαλύτερη σε υλικά που αποτελούνται από νανοςωματίδια από ό, τι σε λεπτά φιλμ συνεχών φύλλων υλικού. Και στις δύο ηλιακές φωτοβολταϊκές και ηλιακές θερμικές εφαρμογές, ελέγχοντας το μέγεθος, το σχήμα και το υλικό των σωματιδίων, είναι δυνατόν να ελεγχθεί η ηλιακή απορρόφηση. [26 – 29].

Τα νανοςωματίδια πυρήνα (μέταλλο) – φλοιού (διηλεκτρικό) έχουν επιδείξει μηδενική οπισθοσκέδαση με ενισχυμένη εμπροσθοσκέδαση σε υπόστρωμα Si όταν το επιφανειακό πλασμόνιο βρίσκεται μπροστά από ένα ηλιακό κύτταρο [30]. Τα νανοςωματίδια πυρήνα – φλοιού μπορούν να υποστηρίξουν ταυτόχρονα ηλεκτρικούς και μαγνητικούς συντονισμούς, επιδεικνύοντας εντελώς νέες ιδιότητες σε σύγκριση με γυμνά μεταλλικά νανοςωματίδια αν οι συντονισμοί έχουν κατασκευαστεί σωστά.

1.4.2 Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες στα νανοςωματίδια εμφανίζονται πολύ διαφορετικές σε αυτήν την κλίμακα, ειδικά στην περίπτωση συμπαγών υλικών, που αποτελούνται από νανοκρυστάλλους. Είναι γνωστό ότι τότε υπάρχει μεγάλος αριθμός ατόμων στις συνοριακές επιφάνειες μεταξύ των κρυστάλλων. Οι διεπιφάνειες αυτές καθορίζουν σε

μεγάλο βαθμό τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Μελέτες έχουν δείξει ότι εμφανίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες υψηλοί ρυθμοί τάσης και φαινόμενα υπερπλαστικότητας. Σε κεραμικά υλικά, επίσης, που αποτελούνται από νανοσωματίδια, εμφανίζονται ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης, ενώ κεραμικές μήτρες με διασπαρμένα νανοσωματίδια έχουν πολύ καλύτερες μηχανικές ιδιότητες.

1.4.3 Ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες επίσης επηρεάζονται δραματικά από το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Τα ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα των κρυσταλλικών στερεών σχηματίζουν ζώνες και δεν είναι διακριτά μεταξύ τους. Στα νανοσωματίδια αντίθετα είναι διακριτές αλλά με μικρότερο ενεργειακό κενό από ότι τα άτομα. Αυτό οφείλεται στους επιπλέον κβαντικούς περιορισμούς, που εισάγονται στα ηλεκτρόνια λόγω μείωσης του διαθέσιμου χώρου μέσα στον οποίο μπορούν να κινηθούν. Όσο το μέγεθος μικραίνει το ενεργειακό κενό μεγαλώνει ώστε να απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για τη διέγερση των ηλεκτρονίων. Ακόμη και η μεταφορά ενός μόνο ηλεκτρονίου στο σύστημα οδηγεί σε σημαντικά φαινόμενα φόρτισης.

Άλλες μεταβολές ιδιοτήτων που εξαρτώνται από το μέγεθος περιλαμβάνουν τον κβαντικό περιορισμό σε σωματίδια ημιαγωγών, τον συντονισμό επιφανειακού πλασμονίου [24] σε μερικά μεταλλικά σωματίδια και τον υπερπαραμαγνητισμό σε μαγνητικά υλικά. Παρόλα αυτά, οι αλλαγές στις φυσικές ιδιότητες δεν είναι πάντοτε επιθυμητές. Τα σιδηρομαγνητικά υλικά μικρότερα από 10nm μπορούν να αλλάξουν την κατεύθυνση μαγνητισμού τους χρησιμοποιώντας θερμική ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου, καθιστώντας τα ακατάλληλα για αποθήκευση μνήμης [31].

1.4.4 Θερμικές ιδιότητες

Είναι γνωστό ότι τα μεταλλικά νανοσωματίδια (NPs) έχουν θερμικές αγωγιμότητες υψηλότερες από εκείνες των ρευστών σε στερεή μορφή. Για παράδειγμα, η θερμική αγωγιμότητα του χαλκού σε θερμοκρασία δωματίου είναι περίπου 700 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του νερού και περίπου 3000 φορές μεγαλύτερη από αυτή του ελαίου κινητήρα. Ακόμα και οξειδία όπως η αλουμίνα (Al_2O_3) έχουν θερμική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από αυτή του νερού. Συνεπώς, τα ρευστά που περιέχουν αιωρούμενα στερεά σωματίδια αναμένεται να εμφανίζουν σημαντικά αυξημένες

θερμικές αγωγιμότητες σε σχέση με εκείνες των συμβατικών υγρών μεταφοράς θερμότητας. Τα νανορευστά παράγονται με διασπορά των νανομετρικών ζυγών στερεών σωματιδίων σε υγρό όπως νερό, αιθυλενογλυκόλη ή έλαια. Τα νανορευστά αναμένεται να παρουσιάζουν ανώτερες σχετικές ιδιότητες.

1.4.5 Άλλες ιδιότητες

Η ύπαρξη εναιωρημάτων νανοσωματιδίων είναι δυνατή δεδομένου ότι η αλληλεπίδραση της επιφάνειας των σωματιδίων με τον διαλύτη είναι αρκετά ισχυρή ώστε να ξεπεράσει τις διαφορές πυκνότητας, οι οποίες κατά τα άλλα συνήθως οδηγούν σε ένα υλικό που είτε καταβυθίζεται είτε επιπλέει σε ένα υγρό.

Ο λόγος μεγάλης επιφάνειας ως προς τον όγκο των νανοσωματιδίων παρέχει μια τεράστια κινητήρια δύναμη για τη διάχυση, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Η πυροσυσσώματωση μπορεί να λάβει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε βραχύτερες χρονικές κλίμακες από ότι για μεγαλύτερα σωματίδια. Θεωρητικά, αυτό δεν επηρεάζει την πυκνότητα του τελικού προϊόντος, αν και οι δυσκολίες ροής και η τάση των νανοσωματιδίων να συσσωματώνονται περιπλέκουν την κατάσταση. Επιπλέον, έχει βρεθεί πως τα νανοσωματίδια προσδίδουν κάποιες επιπλέον ιδιότητες στα διάφορα προϊόντα καθημερινής χρήσης. Για παράδειγμα τα σωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου έχουν βρεθεί ότι έχουν υψηλότερες ιδιότητες αποκλεισμού υπεριώδους ακτινοβολίας σε σύγκριση με το συμπαγές υλικό. Αυτός είναι ένας από τους λόγους για τους οποίους το οξείδιο ψευδαργύρου (ή λευκό ψευδαργύρου) χρησιμοποιείται συχνά στην παρασκευή αντιηλιακών γαλακτωμάτων, καθώς είναι απολύτως φωτοσταθερός [32], με μοναδικό μειονέκτημα την τοξικότητά του [33 – 36].

Τα νανοσωματίδια αργιλίου όταν ενσωματώνονται σε πολυμερείς μήτρες αυξάνουν την ενίσχυση, οδηγώντας σε ισχυρότερα πλαστικά, επαληθεύσιμα από υψηλότερη θερμοκρασία μετάπτωσης υάλου και άλλες δοκιμές μηχανικών ιδιοτήτων.

Έχουν επίσης συντεθεί νανοσωματίδια μετάλλου, διηλεκτρικού και ημιαγωγού, καθώς και υβριδικές δομές (π.χ. νανοσωματίδια πυρήνα – φλοιού) [37]. Τα νανοσωματίδια που κατασκευάζονται από ημιαγώγιμο υλικό αποκαλούνται κβαντικές κουκίδες αν είναι αρκετά μικρά (τυπικά κάτω των 10nm), τόσο ώστε να ώστε να συμβαίνει ποσοτικοποίηση των επιπέδων ηλεκτρονικής ενέργειας. Σωματίδια τέτοιας νανοκλίμακα χρησιμοποιούνται σε βιοϊατρικές εφαρμογές ως φορείς φαρμάκων ή

παράγοντες απεικόνισης με την έρευνα να επικεντρώνεται στο να κατανοηθούν οι δυναμικές ιδιότητες (π.χ. δυνάμεις οπισθέλκουσας) σε εφαρμογές ναοκλίμακας [38], [39]. Αυτό, έδειξε τη συσχέτιση μεταξύ των δυνάμεων ρευστού στα ναοσωματίδια και των αριθμών Reynolds και Knudsen για τα ρευστά.

1.5 Διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες

Η χημική επεξεργασία και σύνθεση χημικών στοιχείων υψηλών επιδόσεων απαιτεί τη χρήση κεραμικών υψηλής καθαρότητας (κεραμικά οξείδια, πολυμερή, υαλοκεραμικά και σύνθετα υλικά, όπως καρβίδια μετάλλων, νιτρίδια, μέταλλα, μη μέταλλα και στρώματα. Στα συμπακνωμένα σώματα που σχηματίζονται από λεπτές σκόνες, τα ακανόνιστα μεγέθη σωματιδίων και τα σχήματα σε μια τυπική σκόνη, συχνά οδηγούν σε μορφές ομοιόμορφης διάταξης που οδηγούν σε μεταβολές της πυκνότητας διάταξης στη συμπαγή σκόνη.

Η ανεξέλεγκτη συσσωμάτωση των σκονών λόγω ελκτικών δυνάμεων Van der Waals μπορεί επίσης να προκαλέσει ανομοιογένεια μικροδομής. Οι διαφορικές καταπονήσεις που αναπτύσσονται ως αποτέλεσμα της μη ομοιόμορφης συρρίκνωσης κατά την ξήρανση σχετίζονται άμεσα με την ταχύτητα με την οποία μπορεί να αφαιρεθεί ο διαλύτης και έτσι εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την κατανομή του πορώδους. Τέτοιες τάσεις έχουν συσχετιστεί με την μετάβαση από πλαστικό σε εύθραυστο σε ενοποιημένα σώματα και μπορούν να οδηγήσουν σε διάδοση ρωγμής στο άκαυτο σώμα εάν δεν ανακουφιστούν [40 – 42].

Επιπλέον, τυχόν διακυμάνσεις της πυκνότητας στοίβαξης στο συμπαγές υλικό, όπως παρασκευάζεται για την έψηση, ενισχύονται συχνά κατά τη διάρκεια της διεργασίας πυροσυσσωμάτωσης, οδηγώντας σε ανομοιογενή πυκνότητα. Μερικοί πόροι και άλλα δομικά ελαττώματα που σχετίζονται με τις μεταβολές της πυκνότητας έχουν αποδειχθεί ότι παίζουν αρνητικό ρόλο στη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης αναπτύσσοντας και περιορίζοντας έτσι τις πυκνότητες τελικού σημείου. Οι διαφορικές τάσεις που προκύπτουν από την ανομοιογενή συμπίκνωση έχουν επίσης αποδειχθεί ότι έχουν ως αποτέλεσμα τη διάδοση εσωτερικών ρωγμών [43 – 45].

Η εξάτμιση αδρανούς αερίου και η εναπόθεση αδρανούς αερίου [46] [11] είναι μέθοδοι ελεύθερες πολλά από αυτά τα ελαττώματα, λόγω της καθαρότητας της διεργασίας και λόγω του επαρκούς χρόνου για να σχηματίσουν μονοκρυσταλλικά

σωματίδια. Ωστόσο ακόμη και οι μη συσσωματωμένες τους αποθέσεις εμφανίζουν λογαριθμοκανονική κατανομή μεγέθους, η οποία είναι χαρακτηριστική για τα νανοσωματίδια. Ο λόγος για τον οποίο οι σύγχρονες τεχνικές εξάτμισης αερίου μπορούν να παράγουν μια σχετικά στενή κατανομή μεγέθους είναι ότι η συσσωμάτωση μπορεί να αποφευχθεί. [11]. Ωστόσο, ακόμη και σε αυτή την περίπτωση, οι τυχαίοι χρόνοι παραμονής στη ζώνη ανάπτυξης, λόγω του συνδυασμού της μετατόπισης και της διάχυσης, καταλήγουν σε κατανομή μεγέθους που εμφανίζεται λογαριθμοκανονική [12].

Θα ήταν επομένως επιθυμητό να γίνει επεξεργασία ενός υλικού κατά τέτοιο τρόπο ώστε να είναι δομικά ομοιόμορφο σε σχέση με την κατανομή των συστατικών και το πορώδες, αντί να χρησιμοποιούνται κατανομές μεγέθους σωματιδίων που θα μεγιστοποιούν την αέναη πυκνότητα. Ο περιορισμός ενός ομοιόμορφα διεσπαρμένου συγκροτήματος ισχυρώς αλληλοεπιδρώντων σωματιδίων σε εναιώρηση απαιτεί πλήρη έλεγχο των διασωματιδιακών δυνάμεων. Μονοδιασπαρμένα νανοσωματίδια και κολλοειδή παρέχουν αυτή τη δυνατότητα [47].

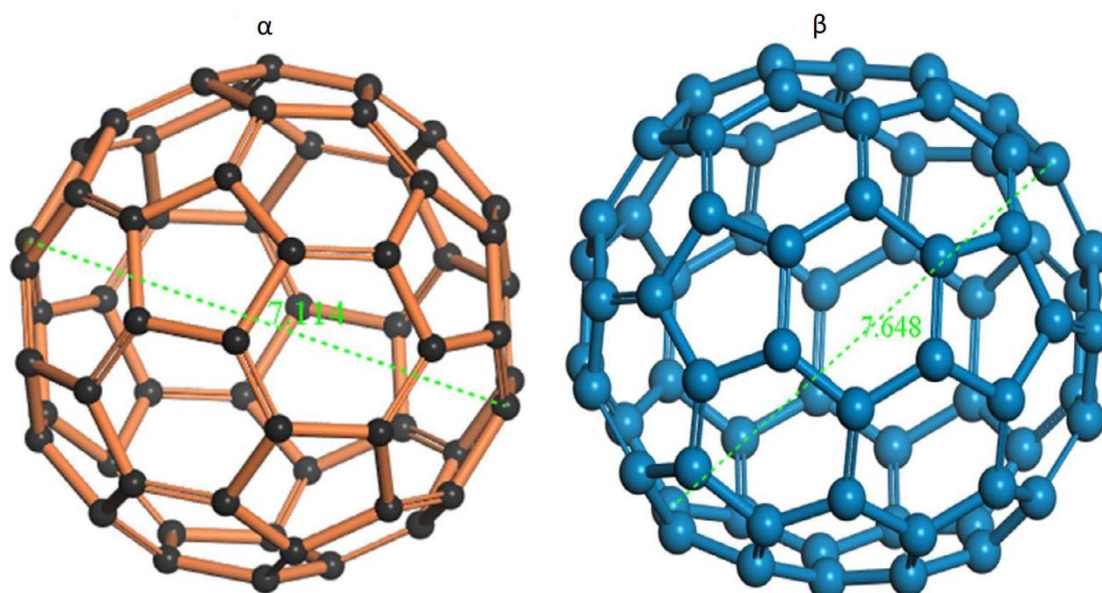
Οι μονοδιάσπαρτες σκόνες ορισμένων κολλοειδών (πχ πυριτίου), μπορούν να σταθεροποιηθούν επαρκώς για να εξασφαλίσουν έναν υψηλό βαθμό τάξης στον κολλοειδή κρύσταλλο ή στο πολυκρυσταλλικό κολλοειδές στερεό που προκύπτει από τη συσσωμάτωση. Ο βαθμός τάξης φαίνεται να περιορίζεται από το χρόνο και το χώρο που επιτρέπεται ώστε να δημιουργηθούν συσχετίσεις μεγαλύτερης εμβέλειας. Τέτοιες ελλειπτικές πολυκρυσταλλικές κολλοειδείς δομές φαίνονται να παρέχουν το πρώτο βήμα στην ανάπτυξη μιας αυστηρότερης κατανόησης των μηχανισμών που εμπλέκονται στην μικροδομική εξέλιξη σε υλικά και συστατικά υψηλής απόδοσης. [48], [49].

1.6 Κατηγοριοποίηση νανοσωματιδίων

Τα νανοσωματίδια διακρίνονται ευρέως σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τη μορφολογία, το μέγεθος και τις χημικές τους ιδιότητες. Με βάση τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά, ορισμένες από τις γνωστές κατηγορίες NPs παρουσιάζονται παρακάτω.

1.6.1 NPs βασισμένα στον άνθρακα

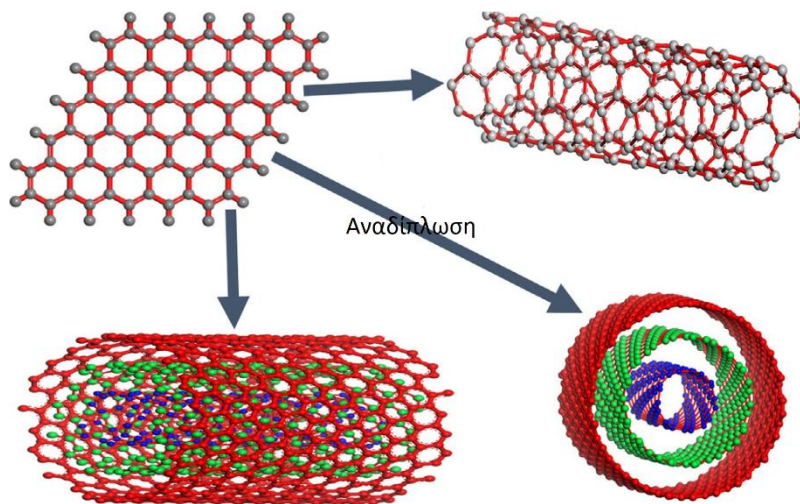
Τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nano Tubes – CNTs) αντιπροσωπεύουν δύο κύριες κατηγορίες NPs με βάση τον άνθρακα. Τα φουλερένια περιέχουν νανοϋλικά που είναι φτιαγμένα από σφαιροειδή κελύφη, όπως αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Έχουν δημιουργήσει αξιοσημείωτο εμπορικό ενδιαφέρον λόγω της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας, της υψηλής αντοχής, της δομής, της συγγένειας ηλεκτρονίων και της ευελιξίας [50]. Αυτά τα υλικά διαθέτουν διατεταγμένες πενταγωνικές και εξαγωνικές μονάδες άνθρακα, ενώ κάθε άνθρακας είναι sp^2 υβριδοποιημένος. Το **Σχήμα 1.4** παρουσιάζει μερικά από τα γνωστά φουλερένια που αποτελούνται από C60 και C70 με διάμετρο 7.114 και 7.648nm, αντίστοιχα.



Σχήμα 1.4: Διαφορετική μορφή σφαιρών φουλερενίων (α) C60 και (β) C70 [50]

Τα CNTs είναι επιμήκη, σωληνοειδούς δομής διαμέτρου 1-2 nm [51]. Αυτά μπορούν να χαρακτηριστούν ως μεταλλικά ή ημιαγώγιμα εξαρτώμενα από τη διάμετρο της δομής τους [52]. Δομικά είναι παρόμοια με φύλλο γραφίτη που τυλίγεται (**Σχήμα 1.5**). Τα κυλινδρικά φύλλα μπορούν να είναι απλά, διπλά ή πολύ-τοιχώματικά και ως εκ τούτου ονομάζονται ως μονού τοιχώματος (Single Walled Nano Tubes – SWNTs), διπλού τοιχώματος (Double Walled Nano Tubes – DWNTs) ή πολλαπλών τοιχωμάτων νανοσωλήνες άνθρακα (Multi Walled Nano Tubes – MWNTs), αντίστοιχα. Συντίθενται μέσω εναπόθεσης προδρόμων ανθρακικών ουσιών μέσω εξάχνωσης γραφίτη με λείζερ ή με ηλεκτρικό τόξο επί σωματιδίων μετάλλου αλλά και με τη μέθοδο χημικής

απόθεσης ατμών (CVD) [53]. Λόγω των μοναδικών φυσικών, χημικών και μηχανικών χαρακτηριστικών τους, τα υλικά αυτά δεν χρησιμοποιούνται μόνο στις παρθενικές τους δομές [54], αλλά και ως μέσο υποστήριξης για διάφορους ανόργανους και οργανικούς καταλύτες [55].



Σχήμα 1.5: Αναδίπλωση στρώματος γραφίτη μέσα σε single-walled και multi-walled CNTs

1.6.2 Μεταλλικά NPs

Τα μεταλλικά NPs κατασκευάζονται από πρόδρομες μεταλλικές ενώσεις. Λόγω των γνωστών χαρακτηριστικών γνωρισμάτων τοπικού επιφανειακού πλασμονίου (LSPR), αυτά τα NPs διαθέτουν μοναδικές οπτοηλεκτρικές ιδιότητες. Τα NPs των αλκαλίων και των ευγενών μετάλλων δηλ. Cu, Ag και Au εμφανίζουν μια ευρεία ζώνη απορρόφησης στην ορατή ζώνη του ηλεκτρομαγνητικού ηλιακού φάσματος. Αυτή η συνιστώσα των μεταλλικών NPs είναι σημαντική για τα σημερινά υλικά αιχμής [56]. Λόγω των προηγμένων οπτικών ιδιοτήτων τους, τα μεταλλικά NPs βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς ερευνητικούς τομείς. Η επίστρωση NPs χρυσού, για παράδειγμα, χρησιμοποιείται ευρέως για δειγματοληψίες μικροσκοπίου ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM), για την ενίσχυση του ηλεκτρονικού ρεύματος, το οποίο βοηθά στην απόκτηση εικόνων SEM υψηλής ποιότητας..

1.6.3 Κεραμικά NPs

Τα κεραμικά NPs είναι ανόργανα μη μεταλλικά στερεά, που συντίθενται μέσω θερμότητας και διαδοχικής ψύξης. Μπορούν να βρεθούν σε άμορφες, πολυκρυσταλλικές, πυκνές, πορώδεις ή κοίλες μορφές [57]. Ως εκ τούτου, τα NPs αυτά προσελκύουν μεγάλη προσοχή από τους ερευνητές λόγω της χρήσης τους σε

εφαρμογές όπως η κατάλυση, η φωτοκατάλυση, η φωτοαποικοδόμηση των βαφών και οι εφαρμογές απεικόνισης [58].

1.6.4 NPs ημιαγωγών

Τα ημιαγωγικά υλικά εμφανίζουν ιδιότητες μεταξύ των μετάλλων και των μη-μεταλλικών στοιχείων και συνεπώς βρίσκουν διάφορες εφαρμογές στη βιβλιογραφία λόγω αυτής της ιδιότητας [59], [60]. Τα ημιαγωγικά NPs διαθέτουν ευρείες ενεργειακές ζώνες και ως εκ τούτου μπορούν να παρουσιάσουν σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητές τους με συντονισμό ενεργειακού διακένου. Ως εκ τούτου, είναι πολύ σημαντικά υλικά στην φωτοκατάλυση, τη φωτο-οπτική και τις ηλεκτρονικές συσκευές [61]. Για παράδειγμα, ποικιλία αγώγιμων NPs βρίσκεται εξαιρετικά αποτελεσματική στις εφαρμογές διαχωρισμού νερού, λόγω των κατάλληλων θέσεων ενεργειακής ζώνης διακένου και ζώνης άκρου [62].

1.6.5 Πολυμερικά NPs

Αυτά τα NPs έχουν ως βάση οργανικά υλικά και στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως πολυμερή νανοσωματίδια (Polymer Nano Particles – PNPs). Πρόκειται κυρίως για νανοσφαίρες ή νανοκαψάκια [63]. Τα πρώτα είναι σωματίδια μήτρας των οποίων η συνολική μάζα είναι γενικά στερεή και τα δεύτερα, προσδετικά μόρια που προσδέονται στο εξωτερικό όριο της σφαιρικής επιφάνειας. Στην τελευταία περίπτωση, η στερεά μάζα ενθυλακώνεται εντός του σωματιδίου εντελώς [64]. Τα PNPs αναπτύσσονται εύκολα και έτσι βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών στη βιβλιογραφία [65], [66].

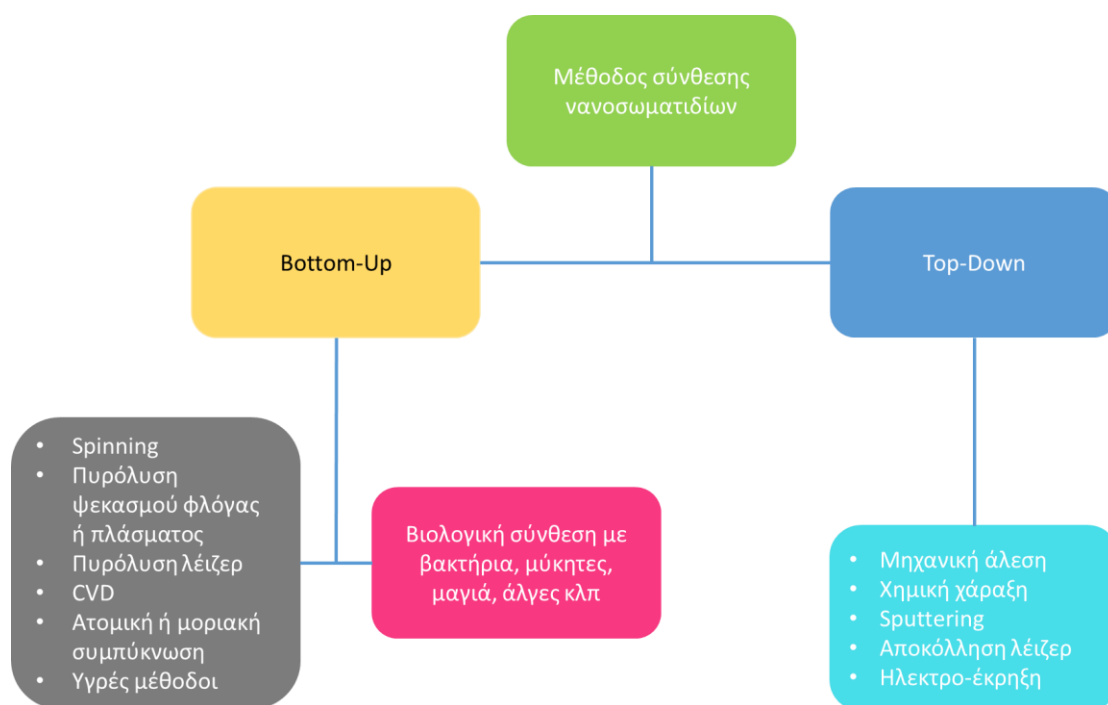
1.6.6 NP με βάση λιπίδια

Αυτά τα NPs περιέχουν τμήματα λιπιδίων και χρησιμοποιούνται αποτελεσματικά σε πολλές βιοϊατρικές εφαρμογές. Γενικά, ένα λιπιδιακό NP είναι χαρακτηριστικά σφαιρικό με διάμετρο που κυμαίνεται από 10 έως 1000nm. Όπως και τα πολυμερή NPs, τα λιπιδικά NPs διαθέτουν έναν στερεό πυρήνα κατασκευασμένο από λιπίδιο και μια μήτρα που περιέχει διαλυτά λιπόφιλα μόρια. Τα επιφανειοδραστικά ή οι γαλακτωματοποιητές λειτουργούν ως σταθεροποιητές του πυρήνα αυτών των NPs [67]. Η λιπιδική νανοτεχνολογία [68] αποτελεί έναν ειδικό τομέα που επικεντρώνεται στο σχεδιασμό και τη σύνθεση λιπιδικών NPs για διάφορες εφαρμογές όπως φορείς

φαρμάκων και απελευθέρωση αυτών [69] και απελευθέρωση RNA σε θεραπεία καρκίνου [70].

1.7 Τρόποι σύνθεσης νανοσωματιδίων

Στη νανοτεχνολογία, κάθε μέθοδος που ακολουθείται για τη σύνθεση οποιουδήποτε νανοϋλικού, συγκαταλέγεται σε δύο κατηγορίες. Στη μία κατηγορία, συμπεριλαμβάνεται κάθε μέθοδος που χρησιμοποιούνται με υλικά μακροσκοπικού μεγέθους και με κατάλληλες διεργασίες στοχεύουν στη μείωση του μεγέθους τους έως τη νανοκλίμακα. Στη δεύτερη, η διαδικασία είναι η αντίστροφη, καθώς η «πρώτη ύλη» είναι ατομικού ή μοριακού μεγέθους και με συγκεκριμένες διεργασίες, συσσωματώνονται σε μεγαλύτερα συστήματα [71].



Σχήμα 1.6: Τυπικές συνθετικές μέθοδοι για NPs για τις προσεγγίσεις (α) από πάνω προς τα κάτω και (β) από κάτω προς τα πάνω [72]

Οι δύο διαφορετικές κατηγορίες παρασκευής νανοσωματιδίων είναι η top down και bottom up (Σχήμα 1.6).

1.7.1 Απαγωγικές μέθοδοι (Top down)

Σε αυτή τη μέθοδο, χρησιμοποιείται καταστροφική προσέγγιση. Ξεκινώντας από τα μεγαλύτερα μόρια, τα οποία αποσυντίθενται σε μικρότερες μονάδες και κατόπιν οι μονάδες αυτές μετατρέπονται σε κατάλληλα NPs. Παραδείγματα αυτής της μεθόδου είναι η λείανση / άλεση, η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), η φυσική εναπόθεση ατμών (PVD) και άλλες τεχνικές αποσύνθεσης [73]. Αυτή η προσέγγιση έχει χρησιμοποιηθεί για συνθετικά NPs φλοιού καρύδας (Coconut Shell). Η μέθοδος άλεσης χρησιμοποιήθηκε επίσης, για το σκοπό αυτό και οι πρώτες CS σκόινες αλέστηκαν για διαφορετικό χρονικό διάστημα, με τη βοήθεια κεραμικών σφαιρών και ενός μύλου άλεσης. Προσδιορίστηκε ότι με το χρόνο μειώνεται το μέγεθος των κρυσταλλικών NPs, όπως υπολογίζεται από την εξίσωση Debye-Scherer. Έγινε επίσης γνωστό, ότι με αύξηση του χρόνου άλεσης (και μείωσης του μεγέθους των σωματιδίων) το χρώμα των σωματιδίων άλλαζε και το καφέ χρώμα ξεθώριαζε. Τα αποτελέσματα SEM ήταν επίσης σε συμφωνία με αυτά των ακτινών X, το οποίο επίσης έδειξε ότι το μέγεθος των σωματιδίων μειώνεται με το χρόνο [74].

Μία άλλη μελέτη περιέγραψε τη σύνθεση NPs σφαιρικού μαγνητίτη από φυσικό μέταλλευμα οξειδίου του σιδήρου (Fe_2O_3) με καταστροφική προσέγγιση top down με μέγεθος σωματιδίων κυμαινόμενο από 20 έως 50nm παρουσία οργανικού ελαϊκού οξέος [75]. Μια απλή μέθοδος top down χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση κολλοειδών σφαιρικών σωματιδίων άνθρακα με ελεγχόμενο μέγεθος. Η τεχνική σύνθεσης βασίστηκε στη συνεχή χημική προσρόφηση πολυξομεταλλικών (POM) στην διεπιφάνεια άνθρακα. Η προσρόφηση μετέτρεψε τα συσσωματώματα άνθρακα σε σχετικά μικρότερα σφαιρικά σωματίδια, με υψηλή χωρητικότητα διασποράς και στενή κατανομή μεγέθους [76]. Επίσης από τις εικόνες του SEM αποκαλύφθηκε ότι το μέγεθος των σωματιδίων άνθρακα γίνεται μικρότερο με το χρόνο κατεργασίας μέσω υπερήχων. Μια σειρά από νανοτελείες διχαλκογενίδων μετάπτωσης (TMD-NDs) συντέθηκαν με συνδυασμό τεχνικών άλεσης και κατεργασίας υπερήχων από τους συμπαγείς κρυστάλλους τους. Διαπιστώθηκε ότι σχεδόν όλα τα TMD-NDs με μεγέθη <10 nm παρουσιάζουν εξαιρετική διασπορά λόγω της στενής κατανομής μεγέθους [77]. Τα τελευταία χρόνια, πολλά φωτοενεργά Co_3O_4 NPs έχουν παρασκευαστεί μέσω θρυμματισμού λείζερ, η οποία είναι μια διαδικασία top down. Οι ισχυρές ακτινοβολίες

λείζερ παράγουν καλώς ομοιόμορφα NPs που έχουν καλές κενές θέσεις οξυγόνου [78]. Το μέσο μέγεθος των Co_3O_4 NPs προσδιορίστηκε ότι κυμαίνεται στα $5.8 \text{ nm} \pm 1.1 \text{ nm}$.

Καλά ομοιόμορφα σφαιρικού σχήματος νανοσφαιρίδια Au με μονοκρυστάλλους έχουν συντεθεί με την top down τεχνική των ακτινών λέιζερ [79]. Οι Liu et al. μετασχημάτισαν επιλεκτικά τη μορφολογία οκταέδρων σε σφαιρικό σχήμα ελέγχοντας το χρόνο επεξεργασίας με λέιζερ και άλλες παραμέτρους αντίδρασης. Οι εικόνες SEM και TEM των προετοιμασμένων νανοσφαιρών Au, έδειξαν μέση διάμετρο $75 \pm 2.6 \text{ nm}$ των νανοσφαιρών Au και $72 \pm 3.1 \text{ nm}$ σε μήκος ακμής οκταέδρων Au ανά σωματίδιο.

1.7.2 Επαγωγικές μέθοδοι (Bottom up)

Οι επαγωγικές μέθοδοι (από κάτω προς τα πάνω) περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση των ατόμων ή μορίων σε νανοδομικές διατάξεις. Σε αυτές τις μεθόδους οι πρώτες ύλες μπορεί να είναι στη μορφή αέριων, υγρών ή στερεών. Απαιτείται, επίσης, κάποιο είδος αποδιοργάνωσης πριν την ενσωμάτωσή τους σε μια ενιαία νανοδομή. Αυτές οι μέθοδοι εμπίπτουν γενικά σε δύο κατηγορίες: χαοτικές και ελεγχόμενες.

1.7.2.1 Χαοτικές διεργασίες

Οι χαοτικές διεργασίες εμπεριέχουν την ανύψωση των συστατικών ατόμων ή μορίων σε μια χαοτική κατάσταση και έπειτα ξαφνικά αλλαγή των συνθηκών, έτσι ώστε να γίνει αυτή η κατάσταση ασταθής. Μέσα από την έξυπνη διαχείριση οποιουδήποτε αριθμού παραμέτρων σχηματίζονται εκτενώς προϊόντα, ως αποτέλεσμα της ασφαλούς κινητικής. Η μετάβαση από την χαοτική κατάσταση μπορεί να είναι δύσκολο ή αδύνατο να ελεγχθεί και έτσι η συνολική στατιστική, συχνά, διέπει την τελική κατανομή μεγέθους και το μέσο μέγεθος. Συνεπώς, ο έλεγχος του σχηματισμού νανοσωματιδίων ελέγχεται μέσα από τη διαχείριση της τελικής κατάστασης των προϊόντων.

Παραδείγματα χαοτικών διεργασιών είναι: η αποκόλληση με λέιζερ (Laser ablation), το εκρηγνύομενο σύρμα (Exploding wire), η πυρόλυση φλόγας (Flame pyrolysis), η καύση και οι τεχνικές σύνθεσης με καταβύθιση.

1.7.2.2 Ελεγχόμενες διεργασίες

Οι ελεγχόμενες διεργασίες περιέχουν την ελεγχόμενη μετάβαση των προδρόμων ατόμων ή μορίων στις θέσεις του σχηματισμού νανοσωματιδίων, έτσι ώστε τα νανοσωματίδια να μπορούν να αναπτυχθούν στα προκαθορισμένα μεγέθη με ελεγχόμενο τρόπο. Γενικά, η κατάσταση των προδρόμων ατόμων η μορίων δεν είναι ποτέ μακριά από την απαιτούμενη για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων. Άρα, ο σχηματισμός νανοσωματιδίων ελέγχεται μέσω του ελέγχου της κατάστασης των αντιδρώντων.

Παραδείγματα ελεγχόμενων διεργασιών είναι: αυτοπεριοριζόμενο διάλυμα ανάπτυξης (Self-limiting growth solution), αυτοπεριοριζόμενη χημική κατακρήμνιση ατμού (Self-limiting chemical vapor precipitation), τεχνικές λέιζερ φεμπτοδευτερολέπτου μορφοποιημένου παλμού (Shaped pulse femtosecond laser techniques) και η επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular beam epitaxy).

Γενικώς η προσέγγιση bottom up εφαρμόζεται αντίστροφα, καθώς τα NPs σχηματίζονται από σχετικά απλούστερες ουσίες, επομένως αυτή η προσέγγιση ονομάζεται επίσης προσέγγιση οικοδόμησης (build up). Παραδείγματα αυτής της περίπτωσης είναι οι τεχνικές συγκαταβύθισης και η θερμική αποικοδόμηση. Περιλαμβάνονται επίσης μέθοδοι sol-gel, πράσινης σύνθεσης, spin coating και βιοχημικής σύνθεσης. [73]. Οι Mogilevsky et al. συνέθεσαν NPs ανατάση TiO_2 με περιοχές γραφενίου μέσω της bottom up τεχνικής [81]. Χρησιμοποίησαν πρόδρομες ενώσεις αλιζαρίνης και ισοπροποξειδίου του τιτανίου για να συνθέσουν το φωτοενεργό σύνθετο για φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση μπλε του μεθυλενίου. Επιλέχθηκε η αλιζαρίνη καθώς εμφανίζει ισχυρή ικανότητα σύνδεσης με το TiO_2 μέσω των αξονικών τους υδροξύλο-τερματικών ομάδων. Η μορφή του ανατάση επιβεβαιώθηκε μέσω XRD. Η απεικόνιση SEM έδειξε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται επίσης το μέγεθος των NPs.

Πιο πρόσφατα, η μέθοδος ανταλλαγής διαλύτη χρησιμοποιήθηκε για την επίτευξη οριακών μεγεθών λιποπρωτεϊνικών χαμηλής πυκνότητας (Low Density Lipoproteins – LDL) NPs για ιατρικούς λόγους χορήγησης φαρμάκων από τους Needham et al. Σε αυτή τη μέθοδο η πυρηνοποίηση είναι η bottom up προσέγγιση που ακολουθείται από την ανάπτυξη που είναι η top down προσέγγιση. Τα NPs LDL

αποκτήθηκαν χωρίς τη χρήση φωσφολιπιδίων και είχαν υψηλή υδροφοβικότητα, η οποία είναι απαραίτητη για εφαρμογές χορήγησης φαρμάκων [82].

Τα μονοδιασπαρμένα σφαιρικά NPs βισμούθιου (Bi) συνδυάστηκαν συγχρόνως με προσεγγίσεις από top down και από bottom up [83]. Αυτά τα NPs εμφάνισαν εξαιρετικές κolloειδείς ιδιότητες. Στην bottom up προσέγγιση, το οξικό βισμούθιο πυρηνοποιήθηκε μέσα στην αιθυλενογλυκόλη, ενώ στην top down προσέγγιση το βισμούθιο μετατράπηκε σε τήγμα και στη συνέχεια η τηγμένη σταγόνα γαλακτωματοποιήθηκε εντός της βρασμένης διαιθυλενογλυκόλης για να παραχθούν τα NPs. Το μέγεθος των NPs που λήφθηκαν και από τις δύο μεθόδους ποικίλει από 100 – 500nm.

Η πράσινη bottom up σύνθεση προσελκύει πολλούς ερευνητές λόγω της σκοπιμότητας της και της λιγότερο τοξικής φύσης των διαδικασιών. Αυτές οι διαδικασίες είναι αποδοτικές από πλευράς κόστους και φιλικές προς το περιβάλλον, όπου η συγκαταβύθιση των NPs επιτυγχάνεται μέσω βιολογικών συστημάτων όπως η χρήση φυτικών εκχυλισμάτων. Τα βακτηρίδια, οι ζυμομύκητες, οι μύκητες, η αλόη, ο ταμάρινδος και ακόμη και τα ανθρώπινα κύτταρα χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των NPs. Αυτά τα NPs έχουν συντεθεί από τη βιομάζα του σίτου και της βρόμης [84] και χρησιμοποιώντας τους μικροοργανισμούς και τα φυτικά εκχυλίσματα ως αναγωγικό παράγοντα [85].

1.8 Εφαρμογές νανοσωματιδίων στη βιοϊατρική και το περιβάλλον

Λαμβάνοντας υπόψη τις μοναδικές τους ιδιότητες, τα NPs μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές. Κάποιες σημαντικές από αυτές παρουσιάζονται στη συνέχεια.

1.8.1 Εφαρμογές στη βιοϊατρική

Τα ανόργανα σωματίδια, είτε απλά είτε πολύπλοκα, παρουσιάζουν μοναδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες και αντιπροσωπεύουν ένα όλο και πιο σημαντικό κομμάτι στην ανάπτυξη νέων νανοδεικτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές φυσικές, βιολογικές, βιοϊατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές [86], [87].

Τα NPs έχουν βρίσκουν αυξανόμενο ενδιαφέρον από όλους τους κλάδους της ιατρικής για την ικανότητά τους να παραδίδουν φάρμακα στη βέλτιστη δοσολογία,

συχνά οδηγώντας σε αυξημένη θεραπευτική αποτελεσματικότητα των φαρμάκων, εξασθενημένες παρενέργειες και βελτιωμένη συμπεριφορά των ασθενών [88]. Τα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου όπως ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) ή ο μαγκεμίτης, η οξειδωμένη μορφή του ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα νανοσωματίδια για βιοϊατρικές εφαρμογές [89].

Η επιλογή των NPs για την επίτευξη αποτελεσματικής αντίθεσης για εφαρμογές βιολογικής και κυτταρικής απεικόνισης καθώς και για θερμικές θεραπευτικές εφαρμογές απεικόνισης, βασίζεται στις οπτικές ιδιότητες των NPs για τον υπολογισμό της αποδοτικότητας απορρόφησης και σκέδασης και του μήκους κύματος οπτικού συντονισμού για τις ευρέως χρησιμοποιούμενες διατάξεις των NPs, δηλ. τα NPs, οι νανοράβδοι σιλκόνης-Au και οι νανοράβδοι Au [90]. Η ανάπτυξη υδρόφιλων NPs ως φορείς φαρμάκων αντιπροσώπευσε τα τελευταία χρόνια μια σημαντική πρόκληση. Μεταξύ των διαφορετικών προσεγγίσεων, τα NPs πολυαιθυλενοξειδίου (PEO) και πολυγαλακτικού οξέος (PLA) έχουν αποδειχτεί ένα πολύ ελπιδοφόρο σύστημα για την ενδοφλέβια χορήγηση φαρμάκων [91].

Τα υπερπαραμαγνητικά NPs οξειδίου του σιδήρου με κατάλληλη επιφανειακή χημική προσαρμογή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για πολυάριθμες *in vivo* εφαρμογές όπως ενίσχυση της αντίθεσης με MRI, επιδιόρθωση ιστών και ανοσοποίηση, παράδοση φαρμάκων και διαχωρισμό κυττάρων. Όλες αυτές οι βιοϊατρικές εφαρμογές απαιτούν τα NPs να έχουν υψηλή τιμή μαγνητισμού, μέγεθος μικρότερο από 100nm και στενή κατανομή μεγέθους σωματιδίων [92]. Η ανίχνευση αναλυτών σε τομείς ιστών μπορεί να επιτευχθεί μέσω αλληλεπιδράσεων αντιγόνου-αντισώματος χρησιμοποιώντας αντισώματα επισημασμένα με φθορίζουσες χρωστικές, ένζυμα, ραδιενεργές ενώσεις ή κolloειδή Au [93].

Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον έχει στραφεί στη δημιουργία βιοδιασπώμενων NPs ως φορείς φαρμάκων [94]. Πολλά διαφορετικά πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί καθώς βρέθηκαν ικανά να μεταφέρουν φάρμακα στους ιστούς – στόχους, αυξάνοντας έτσι τις θεραπευτικές ιδιότητες και μειώνοντας τις παρενέργειες. Η ελεγχόμενη αποδέσμευση των φαρμακολογικά δραστικών ουσιών στο ακριβές σημείο δράσης στον θεραπευτικά βέλτιστο βαθμό και δοσολογικό σχήμα ήταν ένας κύριος στόχος στο σχεδιασμό τέτοιων συσκευών.

Τα λιποσώματα έχουν χρησιμοποιηθεί ως δυνητικός φορέας φαρμάκου αντί για τις συμβατικές μορφές δοσολογίας λόγω των μοναδικών πλεονεκτημάτων τους που περιλαμβάνουν την ικανότητα να προστατεύουν τα φάρμακα από την αποικοδόμηση, να στοχεύουν στο δραστικό σημείο και να μειώνουν τις παρενέργειες. Ωστόσο, οι αναπτυξιακές εργασίες σχετικά με τα λιποσωμικά φάρμακα έχουν περιοριστεί λόγω εγγενών προβλημάτων υγείας, κακής αποθήκευσης και αστάθειας. Από την άλλη πλευρά, τα πολυμερικά NPs υπόσχονται ορισμένα κρίσιμα πλεονεκτήματα έναντι των λιποσωμάτων.

Τα περισσότερα από τα ημιαγώγιμα και μεταλλικά NPs εμφανίζουν τεράστιες δυνατότητες για τη διάγνωση και τη θεραπεία του καρκίνου λόγω του επιφανειακού συντονισμού πλασμονίου (SPR), που έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη διάχυση και απορρόφηση του φωτός. Τα Au NPs μετατρέπουν αποτελεσματικά το ισχυρό απορροφούμενο φως σε τοπική θερμότητα που μπορεί να αξιοποιηθεί για την επιλεκτική λέιζερ φωτοθερμική θεραπεία του καρκίνου [95]. Εκτός από αυτό, η αντινεοπλασματική επίδραση των NPs χρησιμοποιείται επίσης αποτελεσματικά για την αναστολή της ανάπτυξης όγκων. Τα πολυ-υδροξυλιωμένα $[Gd@C_{82}(OH)_{22}]_n$ NPs έδειξαν αντινεοπλασματική δράση με καλή αποτελεσματικότητα και χαμηλότερη τοξικότητα [96]. Τα Ag NPs χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε επιδέσμους τραυμάτων, καθετήρες και διάφορα προϊόντα νοικοκυριών λόγω της αντιμικροβιακής δράσης τους [97].

1.8.2 Εφαρμογές στο περιβάλλον

Η αυξανόμενη όγκος των ανακαλυφθέντων και παραγόμενων NPs για βιομηχανικές και οικιακές εφαρμογές οδηγεί στην απελευθέρωση τέτοιων υλικών στο περιβάλλον. Η εκτίμηση του κινδύνου από την απελευθέρωση αυτών των NPs στο περιβάλλον απαιτεί την κατανόηση της κινητικότητάς τους, της αντιδραστικότητας, της οικοτοξικότητας και της επιμονής [98], [99]. Οι εφαρμογές μηχανολογικού υλικού μπορούν να αυξήσουν τη συγκέντρωση NPs στα υπόγεια ύδατα και το έδαφος που παρουσιάζει τις πιο σημαντικές οδούς έκθεσης για την εκτίμηση περιβαλλοντικών κινδύνων [100], [101].

Λόγω της μεγάλης αναλογίας επιφάνειας προς μάζα, τα φυσικά NPs διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο διαχωρισμό στερεών ρύπων από τα νερά. Οι

ρύποι μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια των NPs, να συγκαταβυθιστούν κατά τη διάρκεια του σχηματισμού φυσικών NPs, ή να παγιδευτούν με συσσωμάτωση των NPs που έφεραν προσμίξεις την επιφάνειά τους. Η αλληλεπίδραση των ρυπαντών με τα NPs εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των NPs, όπως το μέγεθος, η σύνθεση, η μορφολογία, το πορώδες, η συσσωμάτωση / αποσυσσωμάτωση και η συσσωματωμένη δομή. Τα φωτεινοφόρα (luminophores) για παράδειγμα δεν είναι ασφαλή στο περιβάλλον και προστατεύονται από το περιβαλλοντικό οξυγόνο όταν αυτά έχουν εμβολισθεί μέσα στο πλέγμα πυριτίου [102].

Οι περισσότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας εμπίπτουν σε τρεις κατηγορίες:

- ✚ Βιώσιμα προϊόντα φιλικά προς το περιβάλλον (π.χ. πράσινη χημεία ή πρόληψη της ρύπανσης).
- ✚ Αποκατάσταση υλικών που έχουν ρυπανθεί με επικίνδυνες ουσίες και
- ✚ Αισθητήρες για τα περιβαλλοντικά στάδια [103].

Η απομάκρυνση βαρέων και κρίσιμων μετάλλων όπως ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, το θάλιο, το κάδμιο, το εξασθενές χρώμιο και το αρσενικό από το φυσικό νερό έχει προσελκύσει σημαντική προσοχή λόγω των δυσμενών επιπτώσεών τους στην ακεραιότητα του περιβάλλοντος και την ανθρώπινη υγεία. Τα υπερπαραμαγνητικά NPs οξειδίου του σιδήρου αποτελούν ένα αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό για αυτά τα τοξικά ιόντα μετάλλων. Επειδή δεν υπήρχαν διαθέσιμες μέθοδοι ανάλυσης που να επιτρέπουν την ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης ιχνών NPs [104], δεν υπήρχαν διαθέσιμες μετρήσεις NPs στο περιβάλλον. Η φωτοαποικοδόμηση από NPs είναι πολύ συνηθισμένη πρακτική και πολλά νανοϋλικά χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό. Οι Rogozea et al. χρησιμοποίησαν NiO/ZnO NPs και τροποποιημένη σίλικα διαδοχικά για φωτοπολυμερισμό. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια των NPs λόγω του πολύ μικρού τους μεγέθους (<10 nm), διευκόλυνε την αποτελεσματική αντίδραση φωτοαποικοδόμησης [105]. Η ίδια ομάδα ανέφερε τη σύνθεση ποικιλίας NPs και ανέφερε τις οπτικές, φθορίζουσες και αποικοδομητικές εφαρμογές τους [106 – 108].

2 Χρησιμοποίηση των μαγνητικών νανοσωματιδίων σε περιβαλλοντικές εφαρμογές που απαιτείται δέσμευση και μαγνητική απομάκρυνση

Το ενδιαφέρον για τις νανοτεχνολογίες και τα υλικά νανοκλίμακας, ιδιαίτερα τα μαγνητικά νανοσωματίδια (MNPs), έχει αυξηθεί πρόσφατα και οι εφαρμογές τους έχουν προσελκύσει την προσοχή τόσο των ερευνητικών όσο και των βιομηχανικών κοινοτήτων στον τομέα των χημικών, των περιβαλλοντικών και των ιατρικών εφαρμογών. Για παράδειγμα, τα MNP έχουν εμφανίσει πολλά υποσχόμενες επιδόσεις στην απομάκρυνση των ρύπων ή στην άμβλυνση της τοξικότητας [109–119]. Παρομοίως, έχει αποδειχθεί η αποτελεσματική εφαρμογή τους στην επεξεργασία νερού μέσω διαχωρισμού μεμβράνης και στις διεργασίες καθαρισμού [120–126]. Το κεφάλαιο αυτό επικεντρώνεται στις ιδιότητες και την πρόσφατη ανάπτυξη και εφαρμογές των MNPs αποκλειστικά στον τομέα του περιβάλλοντος.

2.1 Δομή και μαγνητικά χαρακτηριστικά μαγνητικών νανοσωματιδίων

Παρόλο που υπάρχουν πολλές καθαρές φάσεις οξειδίου του σιδήρου στη φύση, τα πιο δημοφιλή MNPs είναι ο νανοσίδηρος μηδενικού σθένους (nZVI), ο μαγνητίτης (Fe_3O_4) και ο μαγκεμίτης $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Διαθέτουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες που προέρχονται από τη διαφορά στις καταστάσεις οξείδωσης σιδήρου και την ικανότητά τους να απομακρύνουν τους ρύπους. Μεταξύ αυτών, ο μαγνητίτης, ο οποίος είναι ένα σιδηρομαγνητικό μαύρο οξείδιο του σιδήρου που αποτελείται από δισθενή και τρισθενή σίδηρο (Fe^{2+} και Fe^{3+}), έχει μελετηθεί πιο εκτενώς. Ο μαγνητίτης είναι ο προτιμώμενος τύπος εξαιτίας της παρουσίας της κατάστασης Fe^{2+} με τη δυνατότητα να δρα ως δότης ηλεκτρονίων (αναγωγικό μέσο).

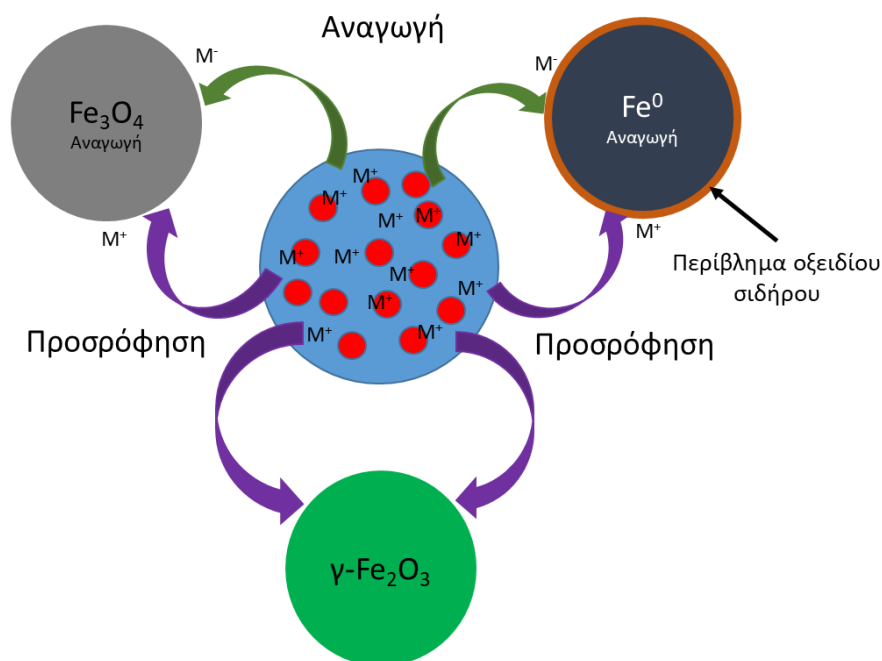
Πολλές εφαρμογές μαγνητικών νανοσωματιδίων βασίζονται στη χρήση μαγνητικών πεδίων προς χειρισμό των ιδιοτήτων τους, και η οποία με τη σειρά της εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα της μαγνητικής ροπής του σωματιδίου και της

κλίσης του πεδίου [127]. Η δύναμη που ασκείται στα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια ενός πυρήνα είναι λιγότερο αποτελεσματική λόγω της μικρής διαμέτρου και της μαγνητικής τους ροπής. Εντούτοις, στην περίπτωση των πολυπυρηνικών σύνθετων υλικών, τα επαγόμενα μαγνητικά πεδία είναι αρκετά υψηλά ώστε να επιτρέπουν τη μαγνητική στόχευση χρησιμοποιώντας μέτριες τιμές έντασης και βάθμωσης του πεδίου [128], [129]. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του μαγνητικού διπόλου – διπόλου και του διπόλου – πεδίου μπορεί να οδηγήσει σε συσσωμάτωση και σχηματισμό σχετικά μεγάλων γραμμικών συσσωματωμάτων μεγέθους μικρομέτρου με δραστική μείωση της επιφανειακής περιοχής [130].

2.2 Μαγνητικά νανοσωματίδια σε περιβαλλοντικές εφαρμογές

2.2.1 Αφαίρεση ρυπαντών

Ο σίδηρος είναι ένας ισχυρός αναγωγικός παράγοντας, ο οποίος επιτρέπει την υποβάθμιση μιας ευρείας γκάμας οργανικών και ανόργανων ρύπων σε ρυπασμένες πηγές υδάτων, ιδιαίτερα χλωριωμένους διαλύτες, σε λιγότερο επιβλαβείς ουσίες. Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι ορισμένοι επίμονοι ρυπαντικοί παράγοντες όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – PAH) και τα παρασιτοκτόνα μπορούν να υποβαθμιστούν αποτελεσματικά με τον εξαιρετικά δραστικό Fe^0 [131], [114], [115]. Επιπροσθέτως, η επιφανειακή ρόφηση (προσρόφηση) και η συγκαταβύθιση των ρυπαντικών ουσιών μπορεί επίσης να συμβεί λόγω του σχηματισμού φλοιών οξειδίου σιδήρου / υδροξειδίου μετά την επαφή με αέρα ή νερό, όπως στην περίπτωση της απομάκρυνσης Cr (VI) [132], [133]. Στο **Σχήμα 2.1** αναπαρίστανται σχηματικά οι πιθανοί μηχανισμοί απομάκρυνσης ρύπων από διαφορετικά μαγνητικά σωματίδια σιδήρου.



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση δυνατότητας προσρόφησης και αναγωγής των ρύπων από τα MNPs.

Η χρήση μαγνητικών νανοσωματιδίων Fe_3O_4 για απομάκρυνση μετάλλων ενδείκνυται οπουδήποτε η υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο των νανοσωματιδίων επιτρέπει την υψηλή ικανότητα προσρόφησης. Οι Wanna et al. (2016) ανέπτυξαν υβριδικά μαγνητικά νανοσωματίδια βασισμένα σε νανοσωματίδια πολυ-(μεθυλομεθακρυλικού) μεθυλεστέρα (PMMA) και υπερπαραμαγνητικού οξειδίου του σιδήρου (SPIONs) με εκλεκτική επιφανειακή τροποποίηση για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με εφαρμογή εξωτερικών μαγνητικών πεδίων [134]. Η αποτελεσματικότητα των υβριδικών νανοσωματιδίων για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων διερευνήθηκε για τα Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} και Co^{2+} σε υδατικά διαλύματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης εξαρτάται από τη παγίδευση των μεταλλικών ιόντων από την αμινική ομάδα.

Σε μια διαδικασία που συνδυάζει τις τεχνικές βιοσυσσωμάτωσης και μαγνητικού διαχωρισμού, η προσρόφηση μεταλλικών ιόντων αναφέρθηκε επιτυχώς με τα πλεονεκτήματα της ευελιξίας, των οικολογικών χαρακτηριστικών και του οικονομικά βιώσιμου χαμηλού λειτουργικού κόστους [135]. Σε διαφορετική μελέτη, οι Shen et al. (2009) διεξήγαγαν έρευνα για τον καθαρισμό εργαστηριακά

επεξεργασμένων λυμάτων που περιέχουν Cd^{2+} , Cr^{26+} , Cu^{2+} και Ni^{2+} με τη χρήση νανοσωματιδίων μαγνητίτη Fe_3O_4 με διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων καθώς και με επιφανειακά τροποποιημένα νανοσωματίδια Fe_3O_4 [136]. Διαπίστωσαν ότι ο μηχανισμός προσρόφησης είναι κυρίως ηλεκτροστατικής έλξης και η ικανότητα προσρόφησης των νανοσωματιδίων Fe_3O_4 εξαρτιόταν σε μεγάλο βαθμό από την επιφάνεια του σωματιδίου και το pH και τη θερμοκρασία στα λύματα. Σε θερμοκρασία δωματίου (20°C) και pH 4, τα νανοσωματίδια Fe_3O_4 με μέσο μέγεθος σωματιδίων 8nm θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για την προσρόφηση των τεσσάρων ειδών τοξικών ιόντων στα λύματα. Η ικανότητα προσρόφησης ήταν σχεδόν έξι φορές υψηλότερη από αυτή των χονδρόκοκκων σωματιδίων.

Οι Roto et al. (2016) προετοίμασαν μαγνητικό προσροφητή νανοσωματιδίων τύπου πυρήνα-κελύφους 10-20nm $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ που τροποποιήθηκαν με ομάδες θειόλης για προσρόφηση χλωροαυρικού ιόντος ($[\text{AuCl}_4]^-$). Τα νανοσωματίδια Fe_3O_4 παρασκευάστηκαν με μέθοδο συγκαταβύθισης υπό μηχανική ανάδευση και επικαλύφθηκαν με SiO_2 μέσω όξινης υδρόλυσης Na_2SiO_3 υπό καθαρισμό αζώτου (N_2) [117]. Η επικάλυψη των σωματιδίων εμπόδισε την συσσωμάτωση και τη διάλυση στο όξινο μέσο. Η προσρόφηση των $[\text{AuCl}_4]^-$ ιόντων στα παρασκευασμένα νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους ακολούθησε ένα ισοθερμικό μοντέλο Langmuir με μέγιστη ικανότητα απορρόφησης 115 mg/g.

Οι Badruddoza, et al. (2011) χρησιμοποίησαν νανοπροροφητικά νανοσωματίδια Fe_3O_4 με καρβοξυμεθυλο-1-κυκλοδεξτρίνη (CM-β-CD) για την απομάκρυνση ιόντων χαλκού από υδατικό διάλυμα με πρόσδεση CM-β-CD στην επιφάνεια του μαγνητίτη χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του καρβοδιϊμιδίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσδεμένη CM-β-CD στα νανοσωματίδια Fe_3O_4 ενίσχυσε την ικανότητα προσρόφησης των σωματιδίων λόγω της ισχυρής ικανότητας των πολυάριθμων υδροξυλικών και καρβοξυλικών ομάδων στη CM-β-CD να προσροφούν μεταλλικά ιόντα [137]. Η προσρόφηση του Cu^{2+} επί των CMCD-MNPs βρέθηκε να είναι εξαρτώμενη από το pH και τη θερμοκρασία και έφθασε σε μέγιστη χωρητικότητα 47.2 mg/g στους 25°C . Επιπλέον, ήταν δυνατή η εκρόφηση των ιόντων χαλκού από τα CMCD-MNPs με 96,2% αποτελεσματικότητα εκρόφησης με ανάδευση σε διάλυμα κιτρικού οξέος, πράγμα που επιτρέπει την καλή ανακυκλωσιμότητα των CMCD-MNPs.

Οι Lu et al. (2016) μελέτησαν τη συμπεριφορά προσρόφησης του σουλφονικού υπερφθοροκτανίου (PFOS) σε νανοσωματίδια συμπεριλαμβανομένου Fe_2O_3 όσον αφορά τις ισοθερμικές προσροφήσεις και τις επιδράσεις του pH, της ιοντικής ισχύος και των κατιόντων βαρέων μετάλλων [138]. Τα νανοξείδια βρέθηκαν να έχουν πολύ υψηλότερες προσροφητικές ικανότητες από τα συμπαγή σωματίδια λόγω της υψηλότερης πυκνότητας υδροξυλίου στην επιφάνεια. Η προσρόφηση PFOS φάνηκε να εξαρτάται ισχυρά από το pH λόγω των διαφορετικών ειδών επιφανειακών υδροξυλομάδων στα νανοξείδια. Εκτός από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, η σουλφονική ομάδα του PFOS πιθανώς σχημάτισε δεσμούς υδρογόνου στην επιφάνεια των νανοξειδίων. Λόγω του φαινομένου γεφύρωσης (binding) κατά τη διαδικασία συν-προσρόφησης, η προσρόφηση των συνυπαρχόντων κατιόντων PFOS και βαρέων μετάλλων από τα νανοξείδια αυξήθηκε σημαντικά.

Οι Gautam et al. (2015) χρησιμοποίησαν υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια Fe_3O_4 (SPIONs) και διαπίστωσαν ότι είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά για την απομάκρυνση του Ni^{2+} από υδατικά διαλύματα [139]. Τα SPIONs εμφανίζουν κάποια ομοιότητα με τα παραμαγνητικά υλικά όσον αφορά την παραμένουσα μαγνήτιση αλλά διαφέρουν από αυτά καθώς εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερο μαγνητικό κορεσμό. Η προσρόφηση βρέθηκε να εξαρτάται από το pH με υψηλή απομάκρυνση σε pH 8.0.

Επίσης, έχει μελετηθεί η αφαίρεση των ρύπων Cr^{6+} και As^{5+} από το νερό με χρησιμοποίηση νανοσωματιδίων μαγκεμίτη (Fe_2O_3). Ο μηχανισμός αφαίρεσης αποδίδεται σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με τα πολωμένα άτομα οξυγόνου στην επιφάνεια του οξειδίου του σιδήρου σε χαμηλές τιμές pH [140], [141].

Απομάκρυνση και ανάκτηση του Cr^{6+} έχει επίσης επιτευχθεί χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια μαγκεμίτη που έχουν ευνοϊκότερη ικανότητα προσρόφησης σε σύγκριση με άλλους προσροφητές όπως ο ενεργός άνθρακας και η άργιλος [112], [142]. Επειδή η ηλεκτροστατική έλξη θεωρείται ασθενέστερη από τη χημική προσρόφηση, περιβαλλοντικές συνθήκες όπως τα ιόντα του υποβάθρου, οι χουμικές ουσίες και το pH μπορούν να επηρεάσουν δραματικά την απόδοση της απομάκρυνσης. Κατά συνέπεια, πρέπει να λαμβάνεται πάντα υπόψη η επίδραση τέτοιων παραμέτρων σε πρακτικές εφαρμογές [143], [144].

Οι Farmany et al. (2016) συνέθεσαν νανοκρυστάλλους πυρήνα – κελύφους $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ με επιφάνεια $208,0\text{m}^2/\text{g}$ χρησιμοποιώντας υποβοηθούμενη από υπερήχους διαδικασία [109]. Οι κρύσταλλοι βρέθηκαν να είναι ένα εξαιρετικά προσροφητικοί τόσο για οργανικούς όσο και ανόργανους ρύπους. Οι συγγραφείς χρησιμοποίησαν τους κρυστάλλους για την απομάκρυνση του εντομοκτόνου Ο,Ο-δισαιθυλο-Ο[2-ισοπροπυλο-6-μεθυλοπυριδιμιδινυλο] φωσφοροθειοϊκό (εμπορική ονομασία Diazinon).

Οι Lakshmanan et al. (2013) μελέτησαν την αποτελεσματικότητα της χρήσης μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου σιδήρου και νανοσωματίδια επιφανειακά τροποποιημένα με πρωτεΐνη για την επεξεργασία νερού [145]. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας μια τεχνική μικρογαλακτώματος ήταν πολύ αποτελεσματικά στη μείωση της θολρότητας του επιφανειακού νερού εντός 1 ώρας σε χαμηλά επίπεδα NTU (νεφελομετρική μονάδα θολρότητας). Η ποσότητα χαλκού και φωσφορικού άλατος μειώθηκε επίσης χρησιμοποιώντας τα μαγνητικά νανοσωματίδια σε προσομοιωμένο νερό.

Οι Pang et al. (2011) ανέπτυξαν έναν μαγνητικό πορώδη προσροφητή με επιφανειακή πρόσδεση πολυαιθυλενιμίνης (PEI) για την προσρόφηση των Cu^{2+} , Zn^{2+} και Cd^{2+} [146.] Έδειξαν ότι η διαδικασία προσρόφησης εξαρτάται από το pH καθώς υψηλότερο pH ήταν ευνοϊκό για την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων. Προσδιορίστηκαν ικανότητες προσρόφησης 157,8, 138,8 και 105,2 mg/g για Cu^{2+} , Zn^{2+} και Cd^{2+} , αντίστοιχα. Η ανταγωνιστική προσρόφηση μεταξύ των τριών μεταλλικών ιόντων έδειξε προσρόφηση με σειρά προτίμησης $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Οι συγγραφείς ανέφεραν επίσης εξαιρετική σταθερότητα οξέων και αλκαλίων και την ικανότητα αναγέννησης του μαγνητικού προσροφητή χρησιμοποιώντας διάλυμα EDTA χωρίς σημαντική απώλεια ικανότητας προσρόφησης.

2.2.2 Επίδραση των επιφανειακών ιδιοτήτων

Το μέγεθος των σωματιδίων και η επίδρασή του στην ειδική επιφάνεια επηρεάζουν τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων στη νανοκλίμακα αυξάνει τις ενεργές περιοχές του και συνεπώς μειώνει τη συνολική μάζα που απαιτείται για την επεξεργασία [147], [148].

Στη συγκριτική μελέτη των Shen et al. (2009), αποδείχθηκε ότι η ικανότητα απομάκρυνσης νανοσωματιδίων Fe₃O₄ μεγέθους 8 nm ήταν περίπου επτά φορές υψηλότερη από εκείνη των σωματιδίων των 50 nm [136]. Σε μια άλλη μελέτη από τους Lin, Weng και Chen (2008b), η αντιδραστικότητα του nZVI (Fe⁰) αυξήθηκε κατά 50-90 φορές όταν μειώθηκε το μέγεθος σωματιδίων από 500 σε 100 nm [149]. Αν και μπορεί να επιτευχθεί αποτελεσματική ικανότητα απομάκρυνσης χρησιμοποιώντας σωματίδια πορώδους δομής με μεγάλη επιφάνεια [150], η σύνθεση τέτοιων μεσοπορωδών σωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους κρίθηκε περίπλοκη.

Παρομοίως με το μέγεθος των σωματιδίων, η κατανομή μεγέθους σωματιδίων μπορεί επηρεάσει σημαντικά τη συνολική απόδοση της απομάκρυνσης εξαιτίας της συσσωμάτωσης των σωματιδίων. Θεωρητικά, σωματίδια με μεγαλύτερη κατανομή μεγέθους τείνουν να παρουσιάζουν υψηλότερο ποσοστό συσσωμάτωσης σε σύγκριση με αυτά παρόμοιου μεγέθους. Αυτό εκφράστηκε από τους Petosa et al. (2010) [151] ως:

$$k_{ij} = \frac{2k_B T (r_i + r_j)^2}{3\eta(r_i r_j)} \quad (2.1)$$

Όπου:

- k_{ij} είναι η σταθερά ρυθμού συσσωμάτωσης μεταξύ ανόμοιου μεγέθους τα σωματίδια i και j ,
- k_B είναι η σταθερά Boltzmann,
- T είναι απόλυτη θερμοκρασία,
- η είναι το απόλυτο ιξώδες του ρευστού
- r_i και r_j είναι οι ακτίνες των σωματιδίων.

Όπως φαίνεται, οι υγρές ιδιότητες όπως η θερμοκρασία και το ιξώδες μπορούν να επηρεάσουν την συσσωμάτωση των σωματιδίων. Αν και υλικά όπως τα επιφανειοδραστικά μπορούν να επιστρωθούν στα νανοσωματίδια και να αποτρέψουν τη συσσωμάτωσή τους, μια τέτοια τακτική μπορεί να μην είναι αποτελεσματική στις περιβάλλον εφαρμογές λόγω διάλυσης [152].

Η επικάλυψη επιφανειών MNPs για την αναχαίτηση της συσσωμάτωσης και την ενίσχυση της αιώρησης μελετήθηκε με χρήση διαφορετικών μεθόδων και υλικών [153-155]. Αν και τέτοιες προσεγγίσεις μπορούν να είναι αποτελεσματικές, η επικάλυψη μπορεί να μην είναι μόνιμη, ιδιαίτερα υπό συνθήκες ακραίου pH και ιοντικής ισχύος.

2.2.3 Αφαίρεση του ρύπου με χρήση μεικτής μήτρας μεμβράνης – MNPs.

Η ανάπτυξη προηγμένων νανοσυνθέτων μεμβρανωδών υλικών για χρήση σε επεξεργασία νερού και υγρών λυμάτων έχει γίνει αντικείμενο ενδιαφέροντος για πολλούς ερευνητές του τομέα αυτού. Ο πιο κρίσιμος περιορισμός πολλών συμβατικών μεμβρανωδών υλικών είναι η δημιουργία επιφανειακών ακαθαρσιών, η οποίες οδηγούν σε μείωση τόσο της ροής όσο και της ποιότητας του παραγόμενου νερού επειδή βουλώνουν τις μεμβράνες. Η σοβαρή ρύπανση της ίδιας της μεμβράνης μπορεί να απαιτήσει σκληρό χημικό καθαρισμό ή αντικατάσταση της, γεγονός που αυξάνει το συνολικό κόστος λειτουργίας. Μια κοινή στρατηγική για τον έλεγχο της επιφανειακής ρύπανσης είναι η τροποποίηση της επιφάνειας της μεμβράνης μεταβάλλοντας την υδροφιλικότητα, την τραχύτητα της επιφάνειας και / ή το επιφανειακό φορτίο [156]. Αυτή η στρατηγική είναι αποτελεσματική επειδή συνήθως η ρύπανση ξεκινάει όταν συμβαίνουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ακαθαρσιών και την επιφάνεια της μεμβράνης.

Ενσωμάτωση νανοσωματιδίων, συμπεριλαμβανομένων των MNPs, σε μεμβρανώδεις μήτρες έχουν μελετηθεί ως μια μέθοδος για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών απόδοσης και την μετρίαση της επιφανειακής ρύπανσης [157-159]. Πρόσφατα διαθέσιμα νανοϋλικά και εργαλεία νανοτεχνολογίας επιτρέπουν τη σύνθεση πολυμερών ανόργανων σύνθετων υλικών για την παραγωγή μεμβρανών υψηλότερης απόδοσης με αύξηση της διαπερατότητας, της επιλεκτικότητας και της αντοχής στην επιφανειακή ρύπανση. Επιπλέον, μερικές νανοςύνθετες μεμβράνες δύνανται να κατασκευαστούν ώστε να είναι και φωτοαποικοδομήσιμες [160]. Για παράδειγμα, Οι Diagne et al. (2012) σχεδίασαν μια μεμβράνη μικροφιλτραρίσματος αποτελούμενη από πολυηλεκτρολύτη και νανοσωματίδια αργύρου η οποία μείωσε την ανάπτυξη των βακτηρίων και την οργανική ρύπανση εξαιτίας της ύπαρξης νανοσωματιδίων αργύρου και των υδρόφιλων πολυηλεκτρολυτών [157].

Οι Yao et al. (2009) μελέτησαν ένα υβριδικό σύστημα φωτοκατάλυσης / μικροφιλτραρίσματος με μεμβράνη επικαλυμμένη με πορώδη νανοσωματιδιακή δομή αποτελούμενη από μεγέθους 1,26 nm σωματίδια οξειδίου του σιδήρου (Iron Oxide Particles – IOPs) για την απομάκρυνση φυσικής οργανικής ύλης (Natural Organic Matter – NOM) από ποικίλα επιφανειακά ύδατα [161]. Χάρη στην επικάλυψη της μεμβράνης με IOPs, τα οποία προσέφεραν επιπρόσθετη προσρόφηση του NOM, το σύστημα πέτυχε μεγαλύτερη απομάκρυνση διαλυτού οργανικού άνθρακα (Dissolved Organic Carbon – DOC)

Οι Harman et al. (2010) μελέτησαν την απομάκρυνση φαινόλης και της NOM από το νερό χρησιμοποιώντας κεραμικές μεμβράνες υπερδιήθησης (Ultra Filtration – UF) επικαλυμμένες με οξείδιο του σιδήρου και ανακάλυψαν ότι το τελευταίο αύξησε την αποτελεσματικότητα απόρριψης της μεμβράνης [162]. Τα οξείδια σιδήρου ήταν σταθεροποιημένα και δεν άλλαξαν τη διαπερατότητα της μεμβράνης. Οι συγγραφείς ανέφεραν ότι ο αποκλεισμός του μεγέθους πόρων διαδραμάτισε μικρό ρόλο στην απόρριψη της φαινόλης και ότι ο κύριος μηχανισμός απόρριψης ήταν η ηλεκτροστατική απώθηση που εξαρτιόταν από το pH του νερού. Συμπέραναν ότι η επίστρωση των κεραμικών μεμβρανών UF με τα στρώματα οξειδίου του σιδήρου μπορεί να βελτιώσει την απόρριψη της NOM κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του πόσιμου νερού.

Οι Bagheripour et al. (2016) χρησιμοποίησαν νανοσωματίδια οξειδίου σιδήρου-νικελίου ως φίλτρο στην κατασκευή πολυαιθεροσουλφόνης (PES) / πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP) μεμβρανών νανοφιλτραρίσματος (Nano Filtration – NF) με βελτιωμένες ιδιότητες [121]. Το PES χρησιμοποιείται εκτεταμένα στην κατασκευή μεμβρανών λόγω των ευνοϊκών ιδιοτήτων του. Ωστόσο, το PES ιδιαίτερα ευαίσθητο στην επιφανειακή ρύπανση λόγω της υδρόφοβης φύσης του. Τα νανοσωματίδια οξειδίου σιδήρου-νικελίου έχουν καλές μαγνητικές και ηλεκτρικές ιδιότητες καθώς και ιδιότητες επιλεκτικής προσρόφησης που έχουν χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία νερού [163], [164]. Οι υδρόφιλες ιδιότητες των σωματιδίων επηρέασαν την κινητική της αναστροφής φάσης, οδηγώντας στην ανάπτυξη μακροκενών στην υποστοιβάδα της μεμβρανώδους μήτρας, που βελτίωσαν την ροή του νερού. Επιπλέον, ο υψηλά προσροφητικός χαρακτήρας των νανοσωματιδίων ενίσχυσε σημαντικά την ικανότητα απόρριψης των μεμβρανών. Η απόδοση των

συντεθειμένων μεμβρανών για την απομάκρυνση του χλωριούχου νατρίου και του θειικού νατρίου από το νερό εμφάνισε μια απότομη αύξηση της ροής και της απόρριψης αλατιού καθώς και καλύτερη αντιρρυπαντική ικανότητα σε σύγκριση με μια μη τροποποιημένη μεμβράνη PES.

Σε άλλη μελέτη που περιλαμβάνει MNPs με μεμβρανώδη υλικά για την απομάκρυνση των ρύπων από πηγές νερού, οι Sabbatini et al. (2010) συνέθεσαν και εναπόθεσαν MNPs σε σωλήνες πορώδους αλουμίνας για την ανάπτυξη ενός σωληνωτού κεραμικού προσροφητή [124]. Η κατασκευασμένη μεμβράνη χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία για την απομάκρυνση αρσενικού από το νερό και για την επεξεργασία ρυπασμένων υπόγειων υδάτων σε αναπτυσσόμενες χώρες. Οι συγγραφείς ανέφεραν ικανότητα προσρόφησης $0,145\text{mg/m}^2$.

Εκτός από τη χρήση «καθαρών» MNPs, έχουν επίσης συντεθεί νανοσωλήνες άνθρακα με προσμίξεις μαγνητιτή καθώς και MNPs τυλιγμένα σε πολυμερές και έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή νανοσυνθέτων μεμβρανών [123]. Για παράδειγμα, νανοσωματίδια Fe_3O_4 επικαλυμμένα με πολυανιλίνη, ανάμικτα με PES χρησιμοποιήθηκαν πρόσφατα για αποτελεσματική απομάκρυνση χαλκού από το νερό. Επιπλέον, η ικανότητα των συνθέτων MWCNT (μαγνητικών πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα – Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes) / οξειδίου σιδήρου να προσροφούν κατιόντα έχει αναφερθεί από τους Wang et al. (2011) [165].

Οι Daraei et al. (2012), διερεύνησαν την απομάκρυνση ιόντων χαλκού χρησιμοποιώντας νανοσύνθετες πολυμερείς μεμβράνες που παρασκευάζονται από PES και MNPs πολυανιλίνης (PANI)/ Fe_3O_4 [123]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι συμπεριλαμβάνοντας τα MNPs σε ένα διάλυμα χύτευσης με κατάλληλη διασπορά είχε ως αποτέλεσμα την αποτελεσματική απομάκρυνση Cu^{2+} . Η παρασκευασμένη μεμβράνη ήταν επίσης ικανή να απομακρύνει το 75% των ιόντων Cu^{2+} από ένα διάλυμα τροφοδοσίας χαμηλής συγκέντρωσης (5mg/l). Τέλος ισχυρίστηκαν πως ο μηχανισμός προσρόφησης κυριαρχεί στην απόρριψη ιόντων από τις μεμβράνες.

Σε άλλη μελέτη, οι Patil et al. (2016) ανέπτυξαν έναν μαγνητικό νανοσύνθετο καταλύτη PANI/ Fe_3O_4 και ανέφεραν την αποτελεσματική χρήση του στην φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της όξινης βιολετί 19 βαφής από τα λύματα [166]. Ενσωμάτωση των MNPs σε μεμβρανώδεις μήτρες δοκιμάστηκαν με επιτυχία για την

αποτελεσματική απομάκρυνση αρσενικού (Sabbatini et al., 2010) [124]. Οι υποστηριζόμενες κεραμικές μεμβράνες οξειδίου του σιδήρου δημιουργήθηκαν από νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου χρησιμοποιώντας οξυδροξείδιο του σιδήρου (λεπιδοκροκίτη, γ -FeOOH), του οποίου το σωματιδιακό μέγεθος μειώθηκε στην νανοκλίμακα με αντίδραση με οξικό οξύ. Έπειτα, τα λαμβανόμενα σωματίδια συνενώθηκαν για να σχηματίσουν ένα οξείδιο σιδήρου (αιματίτη, α -Fe₂O₃) κεραμική μεμβράνη υπερδύλισης. Η αποτελεσματική αφαίρεση αποδόθηκε στη μεγάλη συγγένεια των οξειδίων του σιδήρου προς τα βαρέα μέταλλα.

MNPs έχουν χρησιμοποιηθεί για να βελτιώσουν την αντίσταση στη ρύπανση των μεμβρανών. Οι Daraei et al. (2013) μελέτησαν τη συμπεριφορά ενάντια στη ρύπανση και τα χαρακτηριστικά απόδοσης μεμβρανών μικτής μήτρας πολυαιθεροσουλφόνης (PES) που κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας MNPs που είναι ενσωματωμένα στο διάλυμα χύτευσης της μεμβράνης [122]. Το αντικείμενο της έρευνας ήταν τα αποτελέσματα τριών διαφορετικών νανοσωματιδίων βάση τα οξείδια σιδήρου (καθαρός Fe₃O₄, PANI / Fe₃O₄, και Fe₃O₄ / MWCNTs) επί της διαπερατότητας και της αντιρρυπαντικής ικανότητας των μεμβρανών. Οι συγγραφείς απέδειξαν ότι η ανάμιξη PANI / Fe₃O₄ καθώς επίσης και η χύτευση κάτω από ένα μαγνητικό πεδίο βελτίωσε τις αντιρρυπαντικές ιδιότητες των μεμβρανών PES και μείωσε την φραγή των πόρων από τους φτωχά διεσπαρμένους νανορυπαντές που μείωναν τη ροή της μεμβράνης.

Συνένωση MNPs με υλικά μεμβράνης έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για άλλες εφαρμογές. Για παράδειγμα, χαραγμένες πολυαιθυλενοτερεφθαλικές μεμβράνες ενεργοποιήθηκαν μέσω ριζικού πολυμερισμού επιφανειακής μεταφοράς ατόμων με εμβολιασμένο πολύ – (μεθακρυλικό-2-υδροξυαιθύλιο). Υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια (Fe₃O₄, διαμέτρου πυρήνα 15nm) συζεύχτηκαν ομοιοπολικά με τις τερματικές ομάδες των εμβολιασμένων αλυσίδων. Παρατηρήθηκε σημαντική και αναστρέψιμη αλλαγή της διαπερατότητας, με τη μεγαλύτερη επίδραση για τις μεμβράνες με υψηλή πυκνότητα εμβολιασμού πολυμερούς και μεγάλες πολυμερικές αλυσίδες.

Επίσης έχει διερευνηθεί η αποικοδόμηση χλωριωμένων οργανικών όπως το τριχλωροαιθέριο (TCE) χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια με βάση το σίδηρο καθώς και νανοσωματίδια διμεταλλικού σιδήρου στηριζόμενα σε ένα μεμβρανώδες υλικό. Οι

Wu και Ritchie (2006) χρησιμοποίησαν διμεταλλικά Ni/Fe νανοσωματίδια υποστηριζόμενα σε μεμβράνη κυτταρίνης για την αποικοδόμηση του TCE [167]. Η προσρόφηση του TCE από την οξική κυτταρίνη έφτασε σε ισορροπία σε λιγότερο από 15 λεπτά και τα υποστηριζόμενα διμεταλλικά Ni/Fe νανοσωματίδια αποδείχτηκαν ότι είχαν πολύ μεγαλύτερη αντιδραστικότητα από ότι τα κυταρρινικά – υποστηριζόμενα μονομεταλλικά Ni⁰ ή Fe⁰ νανοσωματίδια. Επίσης προτάθηκε η χρήση διμεταλλικών σωματιδίων nZVI με παλλάδιο ή νικέλιο για την ελάττωση της πτώσης της αντιδραστικότητας του σιδήρου με την πάροδο του χρόνου λόγω του σχηματισμού στρώσεων οξειδίου στην επιφάνεια των σωματιδίων κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων ή την επαφή με τον αέρα [114].

3 Θεωρία μαγνητισμού – Μαγνητισμός και μαγνητικά σωματίδια – Μαγνητίτης

3.1. Θεωρητικό υπόβαθρο και ορισμοί

3.1.1 Μαγνητικό πεδίο

Μαγνητικό πεδίο, ονομάζεται ο χώρος μέσα στο οποίο εμφανίζονται οι μαγνητικές αλληλεπιδράσεις. Η ισχύς του πεδίου περιγράφεται από την ένταση του μαγνητικού πεδίου (H) ενώ η πηγή του, είναι το κινούμενο ηλεκτρικό φορτίο. Ο κανόνας αυτός ισχύει και στην περίπτωση των μόνιμων μαγνητών, στην περίπτωση αυτή αντιλαμβανόμαστε τα ηλεκτρόνια των ατόμων ως μικροσκοπικά ρεύματα που παράγονται από την περιφορά τους γύρω από τους πυρήνες, καθώς και από την περιστροφή γύρω από τον άξονά τους. Αυτοί οι βρόχοι ρεύματος θεωρούνταν υπεύθυνοι για τις μαγνητικές ιδιότητες των σωμάτων. Οι μαγνητικές ιδιότητες, όμως, σε πολλά σώματα οφείλονται κυρίως στην περιστροφή των ηλεκτρονίων γύρω από τον άξονά τους. Αυτοί οι βρόχοι ρεύματος ισοδυναμούν με μαγνητικά δίπολα, δηλαδή στοιχειώδεις μαγνήτες, που παράγουν μαγνητικές ροπές (m). Αν αθροιστούν στο εσωτερικό ενός υλικού, εξηγούν την ύπαρξη ή μη της μαγνήτισης του (M).

3.1.2 Μαγνήτιση

Η μαγνήτιση (M) ισούται με τον αριθμό των μαγνητικών ροπών ανά μονάδα όγκου υλικού. Στην περίπτωση που οι μαγνητικές ροπές του υλικού έχουν αντίθετη διεύθυνση αλληλοεξουδετερώνονται, ενώ η μαγνήτιση θα είναι μηδενική και θα εμφανίζεται το υλικό μακροσκοπικά ως μη μαγνητισμένο. Όταν εφαρμοστεί στα υλικά εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, μπορούν να παρουσιάσουν μαγνήτιση. Ανάλογα με την απόκρισή τους στο μαγνητικό πεδίο που τους εφαρμόστηκε, κατατάσσονται σε διαμαγνητικά, παραμαγνητικά και σιδηρομαγνητικά. Το φυσικό μέγεθος που περιγράφει τη μαγνητική συμπεριφορά τους, ονομάζεται σχετική διαπερατότητα μ_r και θα αναλυθεί στη συνέχεια..

3.1.3 Μαγνητικά Δίπολα

Οι μαγνητικές ιδιότητες των στερεών προέρχονται από την κίνηση των ηλεκτρονίων και από τις μόνιμες μαγνητικές ροπές των ατόμων και των ηλεκτρονίων. Κατ' αναλογία τα ηλεκτρικά δίπολα, η ύπαρξη των μαγνητικών δίπολων μπορεί να φανταστεί κανείς πως αποτελείται από βόρειους και νότιους πόλους νότιοι αντί για θετικά και αρνητικά ηλεκτρικά φορτία.

Τα μαγνητικά δίπολα επηρεάζονται από μαγνητικά πεδία, με παρόμοιο τρόπο με τον οποίο τα ηλεκτρικά δίπολα επηρεάζονται από ηλεκτρικά πεδία, δηλαδή το μαγνητικό πεδίο ασκεί μια ροπή που τείνει να προσανατολίζει τα δίπολα στην κατεύθυνση του πεδίου

3.1.4 Διανύσματα μαγνητικού πεδίου

Η δύναμη του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου, γνωστή ως δύναμη μαγνητικού πεδίου, ορίζεται συνήθως ως H . Αν το μαγνητικό πεδίο παράγεται από σωληνοειδή, αποτελούμενο από N στροφές τοποθετημένες πολύ κοντά μεταξύ τους, τότε:

$$H = \frac{NI}{l} \quad (3.1)$$

όπου l και I είναι το μήκος του σωληνοειδούς και το μέγεθος του ρεύματος δια μέσου ρεύματος αντίστοιχα. Η μαγνητική επαγωγή ή πυκνότητα της μαγνητικής ροής B , αντιπροσωπεύει το μέγεθος της εσωτερικής έντασης μιας ενός στερεού όταν αυτό υποβάλλεται σε πεδίο H . Τόσο το B όσο και το H είναι διανύσματα, τα οποία χαρακτηρίζονται από το μέγεθος, καθώς και από την κατεύθυνση στο χώρο. Η δύναμη του μαγνητικού πεδίου και η πυκνότητα ροής σχετίζονται σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$B_0 = \mu_0 H \text{ (στο κενό)} \quad (3.2)$$

$$B = \mu H \text{ (σε στερεό υλικό)} \quad (3.3)$$

όπου μ_0 και μ ονομάζονται τιμές διαπερατότητας σε κενό και σε στερεό υλικό, αντίστοιχα. Είναι τα μέτρα του βαθμού στον οποίο το υλικό μπορεί να μαγνητιστεί, ή η ευκολία με την οποία ένα πεδίο B μπορεί να προκληθεί παρουσία εξωτερικού πεδίου H , επομένως αποτελούν ιδιότητες του συγκεκριμένου μέσου μέσω του οποίου διέρχεται το πεδίο H και στο οποίο μετράται το B .

B_0 και B είναι οι πυκνότητες ροής στο κενό και στο στερεό υλικό, αντίστοιχα. Για την περιγραφή των μαγνητικών ιδιοτήτων των στερεών, μπορούν να χρησιμοποιηθούν άλλες παράμετροι όπως ο λόγος της διαπερατότητας σε ένα υλικό προς τη διαπερατότητα στο κενό:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (3.4)$$

Όπου το μ_r ονομάζεται **σχετική διαπερατότητα**, η οποία είναι αδιάστατη ποσότητα. Μια άλλη ποσοτικοποίηση πεδίου, η M , ονομάζεται **μαγνήτιση** του στερεού και ορίζεται από τη σχέση:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (3.5)$$

Παρουσία πεδίου H , οι μαγνητικές ροπές μέσα σε ένα υλικό τείνουν να ευθυγραμμιστούν με το πεδίο και να το ενισχύσουν μέσα από το πρόσθετο πεδίο μαγνητικής επαγωγής $\mu_0 M$, επιπροσθέτως της επαγωγής ελεύθερου χώρου $\mu_0 H$.

Το μέγεθος του M είναι ανάλογο με το πεδίο που εφαρμόζεται ως εξής:

$$M = \chi_m H \quad (3.6)$$

Όπου χ_m η μαγνητική επιδεκτικότητα του υλικού H μαγνητική επιδεκτικότητα, ισοδυναμεί με το λόγο της μαγνήτισης που εμφανίζεται στο υλικό προς το εξωτερικό πεδίο και είναι αδιάστατη ποσότητα, δηλαδή [168]:

$$\chi_m = \frac{M}{H} \quad (3.7)$$

Ο συντελεστής της αναλογικότητας, χ , ονομάζεται μαγνητική ευαισθησία και είναι αδιάστατο μέγεθος. Η μαγνητική επιδεκτικότητα m και η σχετική διαπερατότητα σχετίζονται ως εξής:

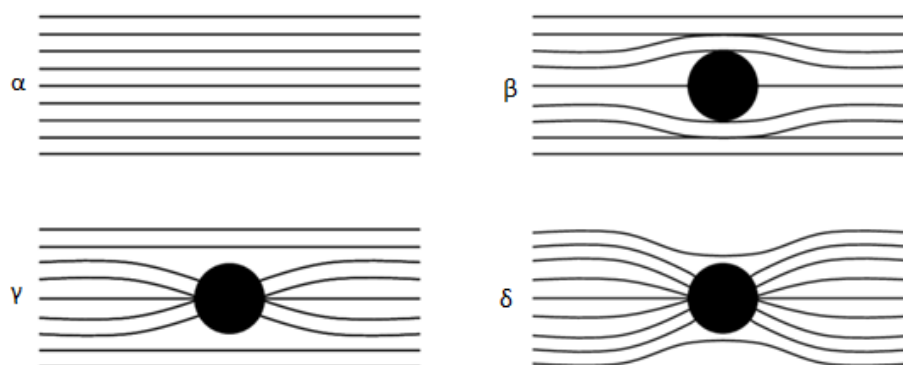
$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (3.8)$$

Τα μαγνητικά υλικά ανάλογα με το πώς αλληλοεπιδρούν με μαγνητικά πεδία μπορούν να ταξινομηθούν ως διαμαγνητικά, παραμαγνητικά, σιδηρομαγνητικά, αντισιδηρομαγνητικά και σιδηρομαγνητικά.

3.1.5 Διαμαγνητισμός

Ο διαμαγνητισμός είναι μια πολύ ασθενής μορφή μαγνητισμού που προκαλείται από αλλαγή της τροχιακής κίνησης των ηλεκτρονίων λόγω ενός εφαρμοσμένου μαγνητικού πεδίου. Αυτός ο μαγνητισμός είναι μη μόνιμος και παραμένει μόνο παρουσία εξωτερικού πεδίου. Το μέγεθος της προκαλούμενης μαγνητικής ροπής είναι πολύ μικρό, και η κατεύθυνση του είναι αντίθετη με εκείνη του εφαρμοσμένου πεδίου. Οι τιμές σχετικής διαπερατότητας των διαμαγνητικών υλικών είναι <1 , και η μαγνητική ευαισθησία τους είναι αρνητική. Η κατ' όγκο ευαισθησία χ_m για τα διαμαγνητικά στερεά υλικά είναι της τάξης του -10^{-5} . Ο διαμαγνητισμός βρίσκεται σε όλα τα υλικά, αλλά επειδή είναι τόσο αδύναμος, μπορεί να παρατηρηθεί μόνο όταν απουσιάζουν εντελώς άλλοι τύποι μαγνητισμού, επομένως, δεν είναι πρακτικής σπουδαιότητας.

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.1**, στον διαμαγνητισμό, η εφαρμογή εξωτερικού πεδίου έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία εσωτερικού μαγνητικού πεδίου που αντιτίθεται στο εξωτερικό. Στον παραμαγνητισμό, η εφαρμογή εξωτερικού πεδίου έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία εσωτερικού μαγνητικού πεδίου με μικρή ένταση στη φορά του εξωτερικού. Ορισμένα υλικά με την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου αποκτούν μεγάλη μαγνήτιση μέρος της οποίας διατηρούν και μετά την απομάκρυνση του πεδίου (Fe, Co, Ni, Gd) αυτά είναι τα σιδηρομαγνητικά υλικά [169].



Σχήμα 3.1: Δυναμικές γραμμές μαγνητικής επαγωγής α) ομογενούς μαγνητικού πεδίου, β) σε διαμαγνητικό, γ) σε παραμαγνητικό και δ) σε σιδηρομαγνητικό [170]

3.1.6 Παραμαγνητισμός

Σε ορισμένα στερεά υλικά, κάθε άτομο διαθέτει μια μόνιμη διπολική ροπή που προκύπτει από τα περιστρεφόμενα και τροχιακά ηλεκτρόνια. Ελλείψει εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, ο προσανατολισμός των μαγνητικών ροπών είναι τυχαίος και το υλικό δεν κατέχει καθαρή μακροσκοπική μαγνήτιση. Ένα εφαρμοσμένο πεδίο τείνει να προσανατολίσει τις ροπές, προκαλώντας αύξηση της σχετικής διαπερατότητα μεγαλύτερη της μονάδας και μια σχετικά μικρή αλλά θετική αύξηση της μαγνητικής ευαισθησίας, συνήθως στο εύρος $10^{-3} - 10^{-6}$.

Τα διαμαγνητικά και τα παραμαγνητικά θεωρούνται μη μαγνητικά επειδή επιδεικνύουν μαγνητισμό μόνο παρουσία εξωτερικού πεδίου και η πυκνότητα ροής τους είναι σχεδόν η ίδια με αυτή που θα ήταν στο κενό.

3.1.7 Σιδηρομαγνητισμός και αντισιδηρομαγνητισμός

Τα σιδηρομαγνητικά (ή φερρομαγνητικά) υλικά διαθέτουν μόνιμη μαγνητική ροπή απουσία ενός εξωτερικού πεδίου και παρουσιάζουν πολύ μεγάλες, μόνιμες μαγνητίσεις. Η αυθόρμητη μαγνήτιση δεν είναι εμφανής σε υλικά που δεν έχουν εκτεθεί σε ένα εξωτερικό πεδίο, λόγω της παρουσίας περιοχών στο υλικό που η καθεμία εμφανίζει τη δική της κατεύθυνση μαγνητισμού.

Όταν εφαρμόζεται ένα πεδίο, οι περιοχές στις οποίες η μαγνήτιση είναι περισσότερο παράλληλη με το πεδίο αναπτύσσονται εις βάρος των περιοχών με τις λιγότερο ευνοϊκές ευθυγραμμίσεις. Εφόσον η αυθόρμητη η μαγνήτιση μπορεί να είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από το εφαρμοζόμενο πεδίο, τα σιδηρομαγνητικά υλικά έχουν πολύ υψηλές διαπερατότητες, έως 10^6 . Όταν αφαιρεθεί το εφαρμοσμένο πεδίο, ένα μέρος της επαγόμενης ευθυγράμμισης περιοχών μπορεί να διατηρηθεί έτσι ώστε το σώμα να λειτουργεί ως μόνιμος μαγνήτης. Ο αυθόρμητος μαγνητισμός οφείλεται στην ευθυγράμμιση των μη αντισταθμισμένων ηλεκτρονιακών σπιν από την ισχυρή κβαντομηχανική δύναμη «ανταλλαγής».

Στα αντισιδηρομαγνητικά (ή αντιφερρομαγνητικά) υλικά, τα μη αντισταθμισμένα ηλεκτρονιακά σπιν που σχετίζονται με τα γειτονικά κατιόντα προσανατολίζονται, κάτω από μια θερμοκρασία γνωστή ως θερμοκρασία Neel, με τέτοιο τρόπο ώστε οι μαγνητίσεις τους να αλληλοεξουδετερώνονται έτσι ώστε η συνολική μαγνήτιση να είναι μηδέν. Το μεταλλικό μαγγάνιο, το χρώμιο, και το οξείδιο

του μαγγανίου (MnO) είναι μερικά από τα υλικά που παρουσιάζουν αυτή τη συμπεριφορά. Οι ευαισθησίες αυτών των υλικών είναι χαμηλές ($\sim 10^{-3}$) εκτός όταν η θερμοκρασία βρίσκεται κοντά στο σημείο Neel όταν η αντισιδηρομαγνητική η σύζευξη σπάει και τα υλικά γίνονται παραμαγνητικά [171].

3.1.8 Σιδηριμαγνητισμός

Μερικά κεραμικά υλικά παρουσιάζουν επίσης μόνιμη μαγνήτιση, που ονομάζεται σιδηριμαγνητισμός (ή φερριμαγνητισμός). Σε αυτά τα υλικά, υπάρχει αντιφερρομαγνητική σύζευξη μεταξύ κατιόντων που καταλαμβάνουν κρυσταλλογραφικά διαφορετικές τοποθεσίες και η μαγνήτιση ενός υποπλέγματος είναι αντιπαράλληλη με αυτή ενός άλλου υποπλέγματος. Επειδή οι δύο μαγνητίσεις είναι άνισης δύναμης, υπάρχει μια καθαρή αυθόρμητη μαγνήτιση. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από 0 K, η μαγνήτιση μειώνεται, φθάνοντας στο μηδέν στο σημείο Neel [171].

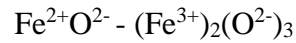
Οι αρχές του φερριμαγνητισμού έχουν εμφανίζονται στους κυβικούς φερρίτες που έχουν τη δομή του σπινελίου με το γενικό χημικό τύπος AB_2O_4 . Η δομή του σπινελίου μπορεί γενικά να περιγραφεί ως κυβική κλειστή διάταξη ανιόντων οξυγόνου, με A^{2+} και B^{3+} κατιόντα που βρίσκονται σε δύο διαφορετικές κρυσταλλογραφικές τοποθεσίες. Αυτές οι θέσεις έχουν τετραεδρικό και οκταεδρικό συντονισμό οξυγόνου (ονομάζονται A^- και B^- θέσεις, αντίστοιχα). Η δομή του σπινελίου περιέχει 8 θέσεις A^- και 16 θέσεις B^- . Όταν οι θέσεις A^- είναι κατειλημμένες από A^{2+} κατιόντα και οι B^- θέσεις καταλαμβάνονται από B^{3+} κατιόντα, ονομάζεται φυσιολογικός σπινέλιος. Αν οι θέσεις A^- είναι πλήρως κατειλημμένες από B^{3+} κατιόντα και οι θέσεις B^- είναι τυχαία κατειλημμένες από A^{2+} και B^{3+} κατιόντα, η δομή αναφέρεται ως αντίστροφος σπινέλιος. Στους περισσότερους σπινελίους, η κατανομή κατιόντων έχει ένα ενδιάμεσο βαθμό αντιστροφής όπου και οι δύο θέσεις περιέχουν ένα κλάσμα των A^{2+} και B^{3+} κατιόντων.

Στην περίπτωση των φερριτών, ο γενικός τύπος μπορεί να απεικονιστεί ως MFe_2O_4 , όπου το M είναι ένα δισθενές κατιόν (M^{2+}) και ο σίδηρος είναι το τρισθενές κατιόν (Fe^{3+}).

Στους αντίστροφους φερρίτες όπου το ένα ήμισυ των Fe^{3+} κατιόντων είναι τοποθετημένα σε θέσεις A και ένα άλλο μισό σε θέσεις B, οι μαγνητικές τους ροπές

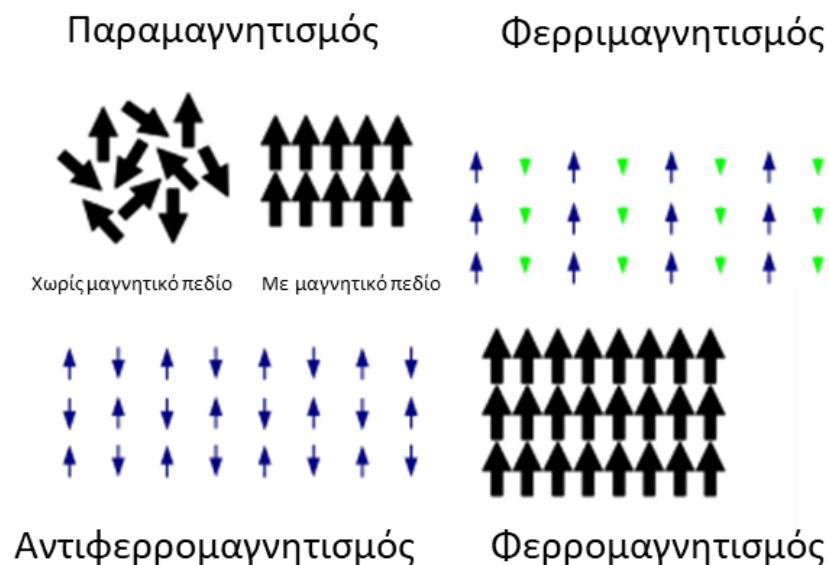
αντισταθμίζονται αμοιβαία και η προκύπτουσα ροπή του φερρίτη οφείλεται στις μαγνητικές ροπές δισθενών κατιόντων M^{2+} στις θέσεις B. Το πρωτότυπο του αντίστροφου φερρίτη είναι ο ορυκτός μαγνητίτης, Fe_3O_4 .

Ο τύπος του Fe_3O_4 μπορεί να γραφτεί ως:



Στον οποίο τα ιόντα Fe υπάρχουν και στις δύο +2 και +3 καταστάσεις σθένους σε αναλογία 1: 2. Για κάθε Fe^{2+} και Fe^{3+} ιόν υπάρχει μια μαγνητική ροπή καθαρού σπιν. Υπάρχουν αντιπαράλληλες αλληλεπιδράσεις σπιν – σύζευξης μεταξύ των ιόντων Fe, παρόμοιου χαρακτήρα με τον αντιφερρομαγνητισμό. Ωστόσο, η καθαρή σιδηρομαγνητική ροπή προκύπτει από την ανολοκλήρωτη ακύρωση των ροπών. Στο **Σχήμα 3.2** παρουσιάζεται η διάταξη των σπιν για παραμαγνητικά, φερρομαγνητικά, αντιφερρομαγνητικά και φερριμαγνητικά υλικά.

Μπορούν επίσης να είναι φερριμαγνητικά, κεραμικά υλικά με διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, π.χ., εξαγωνικοί φερρίτες. Οι εξαγωνικοί φερρίτες έχουν κρυσταλλική δομή παρόμοια με τον κυβικό αντίστροφο σπινέλιο, αλλά με εξαγωνική συμμετρία. Ο χημικός τύπος αυτών των υλικών μπορεί να εκφραστεί ως $AB_{12}O_{19}$, στο οποίο Το A είναι ένα δισθενές κατιόν όπως το Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} και το B είναι τρισθενές κατιόν όπως το Al^{3+} , Cr^{3+} , ή Fe^{3+} . Τα δυο εξαρτημένα δείγματα των εξαγωνικών φερριτών είναι τα $BaFe_{12}O_{19}$ και $PbFe_{12}O_{19}$.



Σχήμα 3.2: Ευθυγράμμιση των μαγνητικών ροπών μεμονωμένων ατόμων σιδήρου [172]

3.1.9 Μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία

Ένα περιστρεφόμενο ηλεκτρόνιο, απαλλαγμένο από οποιοδήποτε σύστημα συγκράτησης, μπορεί να ευθυγραμμιστεί από ένα απείρως μικρό πεδίο, υποδηλώνοντας μια άπειρη διαπερατότητα. Ένας περιορισμός που οδηγεί σε πεπερασμένες διαπερατότητες σε μαγνητικά υλικά προκαλείται από μια σύζευξη μεταξύ των σπιν και του κρυσταλλικού πλέγματος κατά την δράση της τροχιακής κίνησης του ηλεκτρονίου. Αυτή η ζεύξη πλέγματος τροχιάς – σπιν οδηγεί στον προσανατολισμό των σπιν σε σχέση με το κρυσταλλικό πλέγμα σε μια κατεύθυνση ελάχιστης ενέργειας, η λεγόμενη εύκολη κατεύθυνση μαγνητισμού. Η ευθυγράμμιση των σπιν σε οποιαδήποτε άλλη κατεύθυνση οδηγεί σε αύξηση της ενέργειας, την ενέργεια ανισοτροπίας EK [171].

3.1.10 Μαγνητοσυστολή

Λόγω της σύζευξης πλέγματος τροχιάς – σπιν, οι αλλαγές στις κατευθύνσεις των σπιν οδηγούν σε αλλαγές στον προσανατολισμό των τροχιών οι οποίες, επειδή συγκρατούνται από το πλέγμα, έχουν ως αποτέλεσμα να μεταβάλλουν ελαφρώς τις διαστάσεις του πλέγματος. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως μαγνητοσυστολή.

Η σταθερά μαγνητοσυστολής λ_m ορίζεται ως η παραμόρφωση που προκαλείται από ένα πεδίο κορεσμού. Αποκτά θετικό πρόσημο εάν το πεδίο προκαλεί αύξηση των διαστάσεων στην κατεύθυνση πεδίου. Για μονοκρυστάλλους, το λ_m ποικίλλει ανάλογα με την κρυσταλλογραφική κατεύθυνση, και έτσι για ένα κεραμικό σώμα είναι ένας μέσος όρος των τιμών του μονοκρυστάλλου [171].

3.1.11 Η επίδραση της θερμοκρασίας στη μαγνητική συμπεριφορά

Για τα σιδηρομαγνητικά, αντισιδηρομαγνητικά και σιδηρριμαγνητικά υλικά, η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των ατομικών θερμικών κινήσεων που μπορεί να εξουδετερώσουν τις δυνάμεις σύζευξης μεταξύ των γειτονικών ατομικών διπολικών ροπών, προκαλώντας κάποια τυχαιοποίηση των ευθυγραμμίσεων των δίπολων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μαγνήτισης κορεσμού (M_s) των φερρομαγνητικών και φερριμαγνητικών υλικών. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η μαγνήτιση κορεσμού μειώνεται σταδιακά και σε θερμοκρασία Curie (T_c), απότομα πέφτει στο μηδέν. Σε αυτή τη θερμοκρασία, η αμοιβαίες δυνάμεις σύζευξης σπιν καταστρέφονται εντελώς, ως εκ τούτου πάνω από την T_c αυτά τα υλικά

μετατρέπονται σε παραμαγνητικά. Το ίδιο αποτέλεσμα παρατηρείται και στα αντιφερρομαγνητικά υλικά σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία Neel.

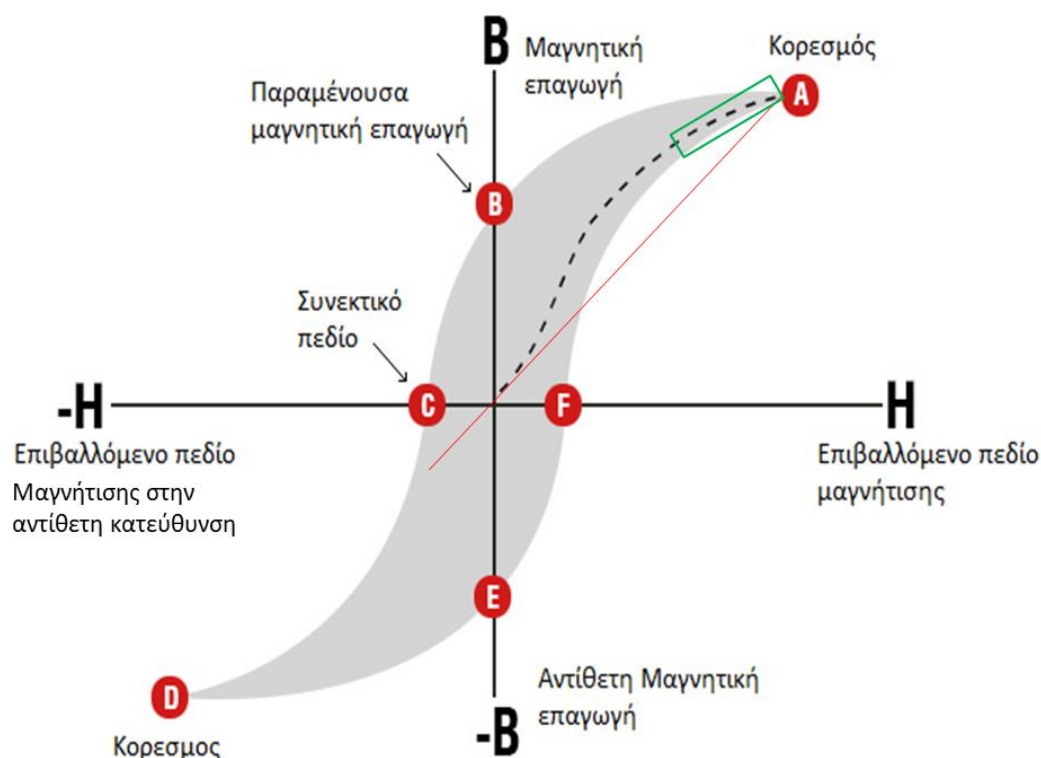
3.1.12 Μαγνητικές περιοχές και υστέρηση

Κάθε φερρομαγνητικό ή φερριμαγνητικό υλικό σε θερμοκρασίες κάτω από την T_c αποτελείται από περιοχές μικρού όγκου όπου υπάρχει αμοιβαία ευθυγράμμιση προς την ίδια κατεύθυνση όλων των ροπών των μαγνητικών δίπολων. Τέτοιες περιοχές ονομάζονται μαγνητικές περιοχές. Παρακείμενες περιοχές διαχωρίζονται από τα όρια των περιοχών ή τοιχώματα Bloch, κατά μήκος των οποίων η κατεύθυνση της μαγνήτισης σταδιακά αλλάζει.

Παρόλο που κάθε τομέας μαγνητίζεται, το υλικό στο σύνολό του εμφανίζει μηδενική μαγνήτιση. Για να εμφανίσει το υλικό καθαρό μαγνητισμό, μια κατεύθυνση πρέπει να υπερισχύει σε όλες τις περιοχές. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με την περιστροφή των μεμονωμένων περιοχών ή την ανάπτυξη περιοχών, αρχικά παράλληλων προς το εφαρμοσμένο πεδίο, σε βάρος των λιγότερο ευνοϊκά προσανατολισμένων γειτόνων τους. Στη καμπύλη M προς H , γνωστή ως καμπύλη μαγνήτισης, αρχικά παρατηρείται πολύ βραδεία αύξηση του B , δεδομένου ότι συμβαίνει μικρή ανάπτυξη περιοχών κατά την αύξηση του H . Ωστόσο, όταν οι ευνοϊκά προσανατολισμένες περιοχές αρχίζουν να αναπτύσσονται, η μαγνητική επαγωγή B αυξάνεται γρήγορα.

Τέλος, η ανάπτυξη της περιοχής σταματά και το στάδιο του κορεσμού αρχίζει κατά το οποίο ξεκινάει η περιστροφή των υπόλοιπων μη-ευνοϊκά προσανατολισμένων περιοχών. Εφόσον η περιστροφή της περιοχής απαιτεί υψηλότερη ενέργεια από την ανάπτυξη της, η κλίση της καμπύλης του B ως προς το H μειώνεται. Όταν αφαιρεθεί το πεδίο, το δείγμα παραμένει μαγνητισμένο. Αν και οι περιοχές τείνουν να περιστρέφονται αντίθετα, οι μεγάλες ευθυγραμμισμένες περιοχές δεν επαναφέρονται εύκολα στην αρχική τυχαία ρύθμιση. Αν εφαρμοστεί αντίστροφο πεδίο ($-H$), η δομή της περιοχής μπορεί να αλλάξει ώστε παράγει μια τελική μηδενική μαγνητική επαγωγή. Το μέγεθος του εφαρμοσμένου πεδίου που απαιτείται είναι ίσο με την εξαναγκαστική δύναμη H . Μόλις μαγνητιστεί, η κατάσταση $H=5$, $B=0$ δεν είναι πλέον εφικτή με απλή αλλαγή του εφαρμοσμένου πεδίου. Όταν το δείγμα μαγνητίζεται επανειλημμένα πρώτα

σε μια κατεύθυνση και στη συνέχεια στην άλλη, το γράφημα της μαγνήτισης έναντι πεδίου μαγνητισμού περιγράφει το βρόχο υστέρησης όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.3**



Σχήμα 3.3: Γενικό σχήμα βρόχου υστέρησης μαγνητικού υλικού [1]

Η διακεκομμένη γραμμή από την αρχή των αξόνων έως το A – ή «παρθενική καμπύλη» – παρουσιάζει τη σχέση που προσδιορίζεται πειραματικά όταν το δείγμα μαγνητίζεται πριν από κάθε μέτρηση της επαγωγής για ένα δεδομένο πεδίο. Η αλλαγή στο B, πολύ κοντά στην προέλευση, αντιπροσωπεύει μαγνητισμό με αναστρέψιμες μετατοπίσεις τοίχων Bloch και η εφαπτομένη σε αυτή την αρχική καμπύλη μαγνήτισης καλείται η αρχική διαπερατότητα μ_i . Η απότομη άνοδος του B αντιπροσωπεύει τη μαγνήτιση με μη ανιστρέψιμες μετακινήσεις μαγνητικών τοιχωμάτων Bloch καθώς τα τοιχώματα μεταπηδούν τα σημεία αποκοπής τους και η περιοχή που οριοθετείται στο πράσινο πλαίσιο αντιπροσωπεύει τη μαγνήτιση με αναστρέψιμες και μη αναστρέψιμες περιστροφές περιοχών από την εύκολη κατεύθυνση προς άλλη ευνοϊκότερα ευθυγράμμιση με το εφαρμοσμένο πεδίο. Η τελευταία διαδικασία απαιτεί υψηλές αντοχές πεδίου επειδή η μαγνητισμός σε μια περιοχή περιστρέφεται ενάντια στο πεδίο της ανισοτροπίας.

Αν, και εφόσον το υλικό έχει κορεστεί μαγνητικά, το πεδίο μειωθεί στο μηδέν, οι φορείς μαγνήτισης περιστρέφονται εκτός γραμμής με το πεδίο προς την πλησιέστερη προτιμώμενη κατεύθυνση η οποία καθορίζεται εν μέρει από μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία. Συνεπώς εμποδίζεται η μαγνήτιση από την απόλυτη χαλάρωση στην παρθενική καμπύλη και ως εκ τούτου, για ένα μηδενικό πεδίο, υπάρχει μια συνεχής επαγωγή B. Προκειμένου να μειωθεί η επαγωγή στο μηδέν, ένα αντίστροφο πεδίο H πρέπει να εφαρμοστεί. Το συνεκτικό πεδίο H (το σημείο c στο **Σχήμα 3.3**) εξαρτάται εν μέρει από την κρυσταλλική ανισοτροπία, όπως είναι αναμενόμενο.

Λόγω της υστέρησης, η ενέργεια απομακρύνεται με τη μορφή θερμότητας σε ένα μαγνητικό υλικό καθώς δημιουργείται ένας πλήρης βρόχος B-H, και η απώλεια ενέργειας υστερήσεως W_h ανά μονάδα όγκου υλικού είναι [171]:

$$W_h = Vol \oint H dB \quad (3.9)$$

Η ποσότητα της υστέρησης εξαρτάται από το πόσο ελεύθερα τα τοιχώματα μαγνητικών περιοχών μπορούν να κινηθούν, τα οποία, με τη σειρά τους, εξαρτώνται από τη φυσική και τη χημική σύσταση των μαγνητικών υλικών, ιδιαίτερα από τον αριθμό των προσμείξεων που υπάρχουν και που μπορούν να παρεμποδίσουν τη μετάδοση του τοιχώματος. Τα σκληρά μαγνητικά υλικά συνήθως εμφανίζουν ευρείς βρόχους υστερήσεως, με μεγάλα συνεκτικά πεδία, ενώ τα μαλακά μαγνητικά υλικά έχουν στενούς βρόχους υστέρησης (**Σχήμα 3.4**).

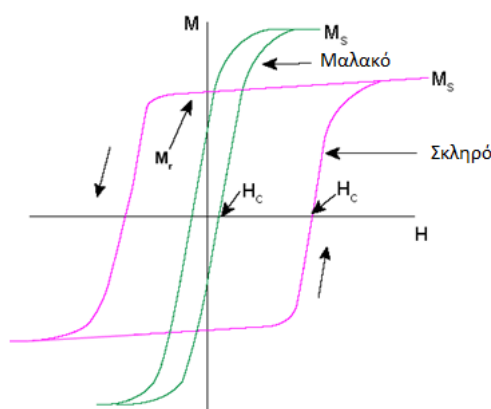
3.1.13 Μαλακά και σκληρά μαγνητικά υλικά

Τα περισσότερα από τα μαγνητικά υλικά των βιομηχανικών συμφερόντων είναι σιδηρομαγνητικά υλικά. Τα σιδηρομαγνητικά υλικά κατηγοριοποιούνται σε δύο κατηγορίες: μαλακά και σκληρά μαγνητικά υλικά. Όπως φαίνεται στην καμπύλη μαγνητισμού, τα σιδηρομαγνητικά υλικά στην απομαγνητισμένη κατάσταση δεν επιδεικνύουν μαγνητικές ιδιότητες, αν και έχουν αυθόρμητη μαγνήτιση. Αυτό συμβαίνει επειδή τα σιδηρομαγνητικά υλικά εσωκλείουν πολλές μαγνητικές περιοχές όπως περιγράφεται παραπάνω.

Μέσα στις μαγνητικές περιοχές η κατεύθυνση της μαγνητικής ροπής είναι ευθυγραμμισμένη. Ωστόσο, η κατεύθυνση των μαγνητικών ροπών ποικίλλει στα τοιχώματα των μαγνητικών περιοχών έτσι ώστε να είναι δυνατή η μείωση της

μαγνητοστατικής ενέργειας στο συνολικό όγκο. Στην απομαγνητισμένη κατάσταση, ο συνολικός μαγνητισμός ακυρώνεται εξαιτίας του τυχαίου προσανατολισμού των μαγνητικών ροπών στις μαγνητικές περιοχές. Όταν εφαρμόζεται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, τα τοιχώματα των περιοχών μεταναστεύουν και εξαφανίζονται όταν ευθυγραμμίζονται όλες οι μαγνητικές ροπές προς την κατεύθυνση του επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου.

Όταν τα τοιχώματα των περιοχών μπορούν εύκολα να μεταναστεύσουν, το σιδηρομαγνητικό το υλικό μπορεί εύκολα να μαγνητιστεί σε χαμηλό μαγνητικό πεδίο. Αυτός ο τύπος σιδηρομαγνητικού υλικού, ο οποίος ονομάζεται μαλακό μαγνητικό υλικό, είναι κατάλληλο για εφαρμογές μαγνητικών πυρήνων ή κεφαλές εγγραφής. Δεδομένου ότι τα μαλακά μαγνητικά υλικά μπορούν να απομαγνητιστούν σε ένα χαμηλό μαγνητικό πεδίο, το συνεκτικό πεδίο H είναι χαμηλό. Εφόσον τα μαλακά μαγνητικά υλικά μαγνητίζονται εύκολα, η διαπερατότητα τους είναι υψηλή.



Σχήμα 3.4: Καμπύλη μαγνητικής υστέρησης για μαλακά και σκληρά μαγνητικά υλικά

Για να είναι μαλακό ένα σιδηρομαγνητικό υλικό, η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία και η σταθερά μαγνητοσυστολής πρέπει να είναι χαμηλή. Επιπλέον, για εύκολη μετανάστευση των μαγνητικών περιοχών, πρέπει να έχουν μικρό αριθμό ατελειών όπως οι κρυσταλλικοί κόκκοι. Όταν τα τοιχώματα περιοχών είναι δύσκολο να μεταναστεύουν, συμβαίνει μαγνητισμός του σιδηρομαγνητικού υλικού μόνο όταν εφαρμόζεται ένα υψηλό μαγνητικό πεδίο. Συνεπώς, αυτός ο τύπος σιδηρομαγνητικού υλικού είναι δύσκολο να μαγνητιστεί, αλλά εφόσον μαγνητιστεί, είναι δύσκολο να απομαγνητιστεί. Αυτά τα υλικά καλούνται σκληρά μαγνητικά υλικά και είναι κατάλληλα για εφαρμογές όπως οι μόνιμοι μαγνήτες και τα μαγνητικά μέσα εγγραφής. Τα σκληρά μαγνητικά υλικά έχουν υψηλή μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία.

Δεδομένου ότι ένα υψηλό μαγνητικό πεδίο απαιτείται για την απομαγνήτιση αυτών των υλικών, το συνεκτικό τους πεδίο H_c είναι συνήθως υψηλό, αλλά επίσης το συνεκτικό πεδίο είναι πολύ ευαίσθητο στη μικροδομή.

3.1.14 Υπερπαραμαγνητισμός

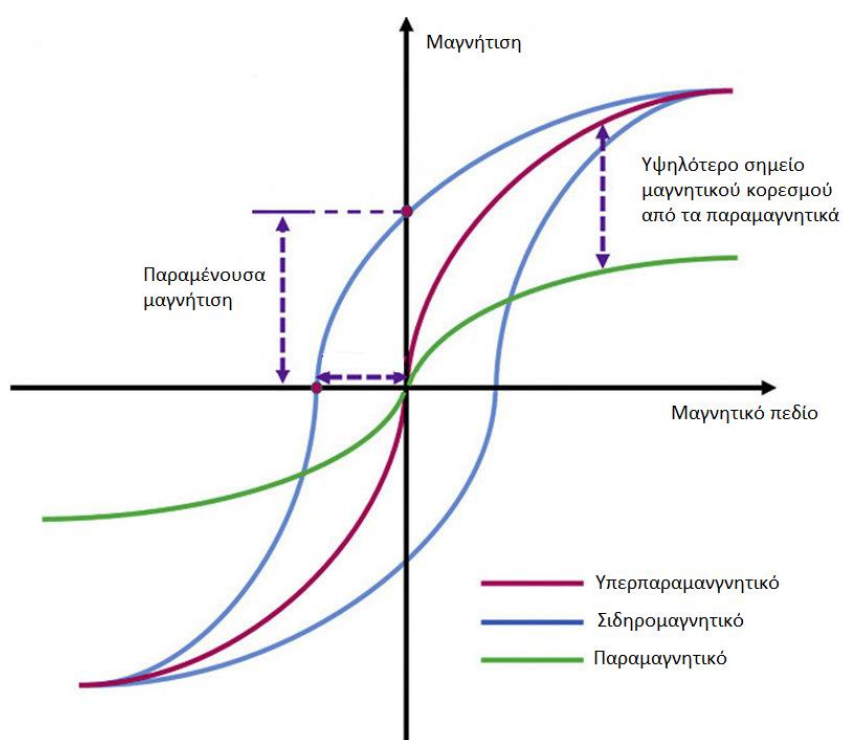
Ο υπερπαραμαγνητισμός είναι μια μορφή μαγνητισμού που εμφανίζεται σε μικρά σιδηρομαγνητικά ή φερριμαγνητικά νανοσωματίδια. Σε επαρκώς μικρά νανοσωματίδια, η μαγνήτιση μπορεί να αλλάξει τυχαία την κατεύθυνση υπό την επίδραση της θερμοκρασίας. Λόγω της μαγνητικής ανισοτροπίας του νανοσωματιδίου, η μαγνητική ροπή συνήθως έχει μόνο δύο σταθερούς προσανατολισμούς αντιπαράλληλους μεταξύ τους, οι οποίοι διαχωρίζονται από ένα ενεργειακό φράγμα. Οι σταθεροί προσανατολισμοί ορίζουν τον λεγόμενο «εύκολο άξονα» του νανοσωματιδίου. Σε πεπερασμένη θερμοκρασία, υπάρχει μια πεπερασμένη πιθανότητα για τη μαγνητική ροπή να αλλάξει και να αναστραφεί η κατεύθυνσή της. Ο μέσος χρόνος μεταξύ δύο περιστροφών ονομάζεται χρόνος χαλάρωσης Néel και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση Néel-Arrhenius [173]:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (3.10)$$

- τ_N είναι ο μέσος χρόνος που απαιτείται για την μαγνήτιση του νανοσωματιδίου να αλλάξει τυχαία ως αποτέλεσμα θερμικών διακυμάνσεων.
- τ_0 είναι ένα χρονικό διάστημα, χαρακτηριστικό του υλικού, που ονομάζεται χρόνος απόπειρας ή περίοδος απόπειρας (η αμοιβαιότητά του ονομάζεται συχνότητα απόπειρας). η τυπική τιμή είναι μεταξύ 10^{-9} και 10^{-10} δευτερολέπτων.
- K είναι η ενεργειακή πυκνότητα της μαγνητικής ανισοτροπίας του νανοσωματιδίου και V ο όγκος του. Ως εκ τούτου, το KV είναι το ενεργειακό φράγμα σχετιζόμενο με το μαγνητισμό που κινείται από τον αρχικό εύκολο του άξονα, μέσω ενός «σκληρού επιπέδου», προς την άλλη κατεύθυνση του εύκολου άξονα.
- k_B είναι η σταθερά Boltzmann.
- T είναι η θερμοκρασία.

Αυτός ο χρόνος μπορεί να είναι οτιδήποτε, από μερικά νανοδευτερόλεπτα έως χρόνια ή πολύ περισσότερο. Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι ο χρόνος χαλάρωσης Néel είναι μια εκθετική συνάρτηση του όγκου των κόκκων, γεγονός που εξηγεί γιατί η πιθανότητα μετατόπισης καθίσταται αμελητέα για συμπαγή υλικά ή μεγάλα νανοσωματίδια.

Ελλείπει εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, όταν ο χρόνος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της μαγνήτισης των νανοσωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερος από το χρόνο χαλάρωσης Neel, η μέση τιμή μαγνήτισης τους φαίνεται να είναι μηδενική και βρίσκονται στη λεγόμενη υπερπαραμαγνητική κατάσταση. Σε αυτή την κατάσταση, ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο είναι ικανό να μαγνητίσει τα νανοσωματίδια, όπως έναν παραμαγνήτη. Ωστόσο, η μαγνητική ευαισθησία τους είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των παραμαγνητών. Στο **Σχήμα 3.5** παρουσιάζονται οι τυπικοί βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για ένα σιδηρομαγνητικό, ένα παραμαγνητικό και ένα υπερπαραμαγνητικό υλικό.



Σχήμα 3.5: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για τις τρεις βασικές κατηγορίες μαγνητικών υλικών (παραμαγνητικά, υπερπαραμαγνητικά, σιδηρομαγνητικά) [172]

Κανονικά, οποιοδήποτε σιδηρομαγνητικό ή φερριμαγνητικό υλικό υφίσταται μετάβαση σε παραμαγνητική κατάσταση πάνω από τη θερμοκρασία Curie³. Ο υπερπαραμαγνητισμός είναι διαφορετικός από αυτήν την πρότυπη μετάβαση, καθώς συμβαίνει κάτω από τη θερμοκρασία Curie του υλικού [174].

Ο υπερπαραμαγνητισμός εμφανίζεται σε νανοσωματίδια που αποτελούνται από μια μόνο μαγνητική περιοχή. Αυτό καθίσταται δυνατό όταν η διάμετρος τους είναι μικρότερη από 3-50 nm, ανάλογα με τα υλικά. Σε αυτή την κατάσταση, θεωρείται ότι η μαγνήτιση των νανοσωματιδίων είναι μία μοναδική τεράστια μαγνητική ροπή, άθροισμα όλων των επιμέρους μαγνητικών ροπών που φέρονται από τα άτομα του νανοσωματιδίου.

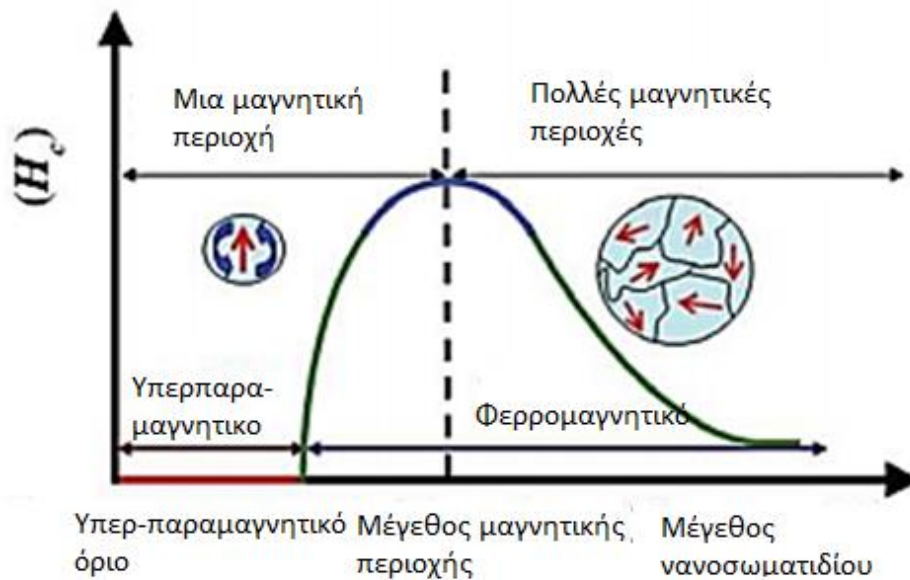
Τα υπερπαραμαγνητικά σωματίδια όπως περιεγράφηκε, χαρακτηρίζονται από μεγάλη μαγνητική ροπή και συμπεριφέρονται ως μεγάλου μεγέθους παραμαγνητικά άτομα με αμελητέες τιμές παραμένουσας μαγνήτισης και συνεκτικού πεδίου και με γρήγορη απόκριση σε εφαρμοζόμενα πεδία [175]. Στα μεγαλύτερα μαγνητικά υλικά υπάρχουν μαγνητικές περιοχές στο εσωτερικό τους, οι οποίες εμφανίζουν ομοιόμορφη μαγνήτιση και διαχωρίζονται μεταξύ τους από τοιχώματα [176]. Η διαδικασία του σχηματισμού των τοιχωμάτων αυτών, οφείλεται στην ισορροπία μεταξύ της μαγνητοστατικής ενέργειας που αυξάνει αναλογικά με τον όγκο του υλικού, και της ενέργειας του κάθε μαγνητικού τοιχώματος που αυξάνει αναλογικά με την διεπιφάνεια μεταξύ των τοιχωμάτων [177].

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.6**, καθώς το μέγεθος μειώνεται, υπάρχει μία κρίσιμη τιμή του όγκου κάτω από τον οποίο απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για να δημιουργηθεί ένα ακόμη τοίχωμα και να περάσει το νανοσωματίδιο σε κατάσταση μιας περιοχής. Η κρίσιμη διάμετρος του νανοσωματιδίου βρίσκεται στην περιοχή των μερικών δεκάδων νανομέτρων και εξαρτάται από το κάθε υλικό. Επίσης επηρεάζεται από τη συμβολή διάφορων όρων ανισοτροπίας. Στην περίπτωση μη αλληλοεπιδρώντων και σφαιρικών νανοσωματιδίων, αν A είναι η σταθερά ανταλλαγής του υλικού, K_{eff} είναι η σταθερά ανισοτροπίας, M η μαγνήτιση κορεσμού

³ Η θερμοκρασία Κιουρί (Curie temperature) (T_c), ή σημείο Κιουρί (Curie point), είναι η θερμοκρασία στην οποία συγκεκριμένα υλικά χάνουν τις μόνιμες μαγνητικές τους ιδιότητες, για να αντικατασταθούν από επαγόμενο μαγνητισμό.

και μ_0 η μαγνητική διαπερατότητα του κενού, η κρίσιμη διάμετρος δίνεται από τη σχέση [178].

$$d_{cr} = 18 \cdot \frac{\sqrt{A \cdot K_{eff}}}{\mu_0 \cdot M^2} \quad (3.11)$$



Σχήμα 3.6: Η σχέση του συνεκτικού πεδίου με το μέγεθος του νανοσωματιδίου [179]

Όπως περιγράφεται παραπάνω, τα τελευταία χρόνια, τα νανομαγνητικά υλικά συμπεριλαμβανομένων των μαγνητικών κεραμικών νάνο-γυαλιών έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή ως υποσχόμενα υποψήφια υλικά για πληθώρα εφαρμογών σε διάφορους τομείς. Τα μαγνητικά κεραμικά νάνο-γυαλιού, ανάλογα με τις ιδιότητές τους, μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κύριες ομάδες, τους μαλακούς και σκληρούς μαγνήτες, με κάθε ομάδα να διαθέτει συγκεκριμένες εφαρμογές. Σε αυτή την ενότητα θα συζητηθούν οι εφαρμογές μαλακών μαγνητικών κεραμικών νάνο-γυαλιών καθώς σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα σωματίδια τα οποία συντίθενται στην παρούσα διατριβή.

Οι πιο συνηθισμένοι μαλακοί μαγνήτες είναι κυβικοί σπινελικοί φερρίτες, με τον γενικό τύπο AB_2O_4 (η δομή των οποίων περιεγράφηκε προηγουμένως). Η τρόποι παρασκευής τέτοιων νανομαγνητών παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

3.3 Ο μαγνητίτης

3.3.1. Γενικές πληροφορίες

Ο μαγνητίτης (**Εικόνα 3.1**) είναι ορυκτό, από τα κυριότερα μεταλλεύματα του σιδήρου. Από χημική άποψη είναι επιτεταρτοξείδιο του σιδήρου (Fe_3O_4). Το ορυκτό αυτό περιέχει περίπου 72,4% σίδηρο (Fe) και 27,6% οξυγόνο (O), και το μοριακό του βάρος είναι 231.5326 g/mol [180].



Εικόνα 3.1: Ορυκτός μαγνητίτης

3.3.2. Χαρακτηριστικά του μαγνητίτη

Ο μαγνητίτης κρυσταλλώνεται σε ολοεδρία κατά το κυβικό σύστημα, έχει χρώμα σιδηρόμαυρο έως μαύρο και μεταλλική λάμψη, ελαφρώς στεατώδη. Βρίσκεται σε κοκκώδη, φλοιώδη και στιφρά συσσωματώματα σε μορφή κόκκων με το όνομα «μαγνητίτης άμμος». Είναι πολύ διαδεδομένος κυρίως σε κοιτάσματα μεταλλευμάτων πνευματολυτικής προέλευσης, σχηματίζοντας πολλές φορές και αυτοτελή κοιτάσματα, καθώς και σε κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα ιδίως χλωριτικών σχιστόλιθων, ή μέσα σε άμμο σε μορφή αυτούσιων εκλύτων κόκκων, που συνοδεύεται συνήθως από σφαλερίτη, αρσενοπυρίτη, σιδηροπυρίτη, χαλκοπυρίτη, ολιβίνη, γρανάτη, απατίτη, ασβεστίτη και μαρμαρυγία. Μοιάζει πολύ με τον χρωμίτη, τον ιλμενίτη και τον νιγρίτη ή χαουζμανίτη, και εξαλλοιώνεται σε λειμωνίτη, αιματίτη ή σιδηρίτη. Στους πίνακες που ακολουθούν (**Πίνακας 3.1**, **Πίνακας 3.2** και **Πίνακας 3.3**) παρουσιάζονται

συνοπτικά τα γενικά χαρακτηριστικά, η κρυσταλλογραφία και οι φυσικές ιδιότητες του οξειδίου [180].




Πίνακας 3.1: Γενικά χαρακτηριστικά του μαγνητίτη [u]

ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	
Χημικός τύπος	$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
Εμπειρικός τύπος	$\text{Fe}^{(3+)}_2\text{Fe}^{(2+)}\text{O}_4$
Κατηγορία	Οξείδια (ομάδα σπινελίου)

Πίνακας 3.2: Κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά του μαγνητίτη [u]

ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ	
Δομή	Αντίστροφος Σπινέλιος
Διαστάσεις κυψελίδας	$a = 8.391$, $Z = 8$; $V = 590.80$ Den(Calc)= 5.21
Κρυσταλλογραφικό σύστημα	Κυβικό
Μορφή κρυστάλλων	Συνήθως οκταεδρικοί, ενίοτε δωδεκαεδρικοί
Διδυμία	Κατά $\{111\}$ (Νόμος σπινελίων)

Πίνακας 3.3: Φυσικές Ιδιότητες του μαγνητίτη [1]

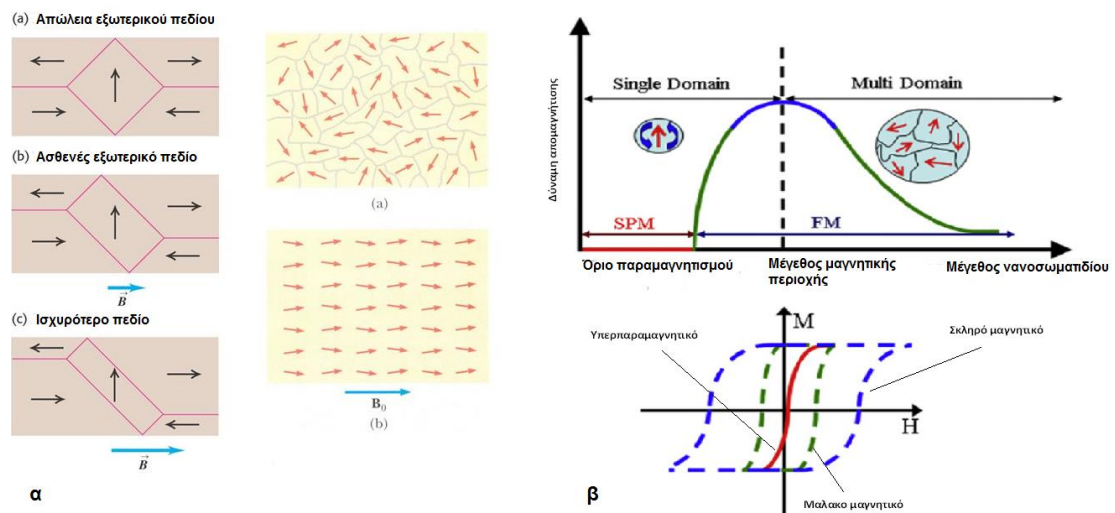
ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
Χρώμα	Γκριζο-μαύρο, σιδηρόμαυρο
Πυκνότητα	5.1 - 5.2, M.O. = 5.15
Διαφάνεια	Αδιαφανές
Ρωγματώσεις	Υπο-κογχοειδείς ρωγματώσεις αναπτύσσονται σε εύθραυστα υλικά που χαρακτηρίζονται από ημι-καμπύλες επιφάνειες
Συνήθεις μορφές	<ul style="list-style-type: none"> Κρυσταλλική - Λεπτή - Εμφανίζεται ως καλοσχηματισμένοι λεπτομερείς κρύσταλλοι Μαζική - Κοκκώδης - Κοινή υφή που παρατηρείται σε γρανίτη και άλλους πυριγενείς βράχους Μαζική - Ομοιόμορφα δυσδιάκριτοι κρύσταλλοι που σχηματίζουν μεγάλες μάζες
Σκληρότητα Mohs	5,5 – 6
Φωταύγεια	Μη φωταυγές
Λάμψη	Μεταλλική
Μαγνητικές ιδιότητες	Φυσικά ισχυρά μαγνητικό
Ραβδώσεις	Μαύρες

Ο μαγνητίτης, γενικά ως οξειδίο, εμφανίζει υψηλή μαγνητική επιδεκτικότητα⁴. Όταν απαντάται σε μορφή μικροσωματιδίων εμφανίζει φυσικές φερρομαγνητικές ιδιότητες ενός μαλακού μαγνητικού υλικού. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι με την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (H), το ορυκτό μαγνητίζεται εντόνως

⁴ Η μαγνητική επιδεκτικότητα (k), εκφράζει το βαθμό ικανότητας ενός υλικού να μαγνητιστεί (ευκολία ή δυσκολία με την οποία μαγνητίζεται το υλικό). Η μαγνητική επιδεκτικότητα ενός πετρώματος, είναι γενικά ισοδύναμη με την επιδεκτικότητα του μαγνητικού υλικού (ή μαγνητικών ορυκτών) που υπάρχει στο πέτρωμα. Μαγνητική επιδεκτικότητα μαγνητίτη: $10.000 \cdot 10^{-5}$ (2)

αναπτύσσοντας εσωτερική μαγνήτιση (B) και με την απομάκρυνση αυτού, διατηρεί μια μικρή παραμένουσα μαγνήτιση. Με θέρμανση πάνω από τη θερμοκρασία Curie, την κρίσιμη θερμοκρασία μετατροπής ενός σιδηρομαγνητικού υλικού σε παραμαγνητικό, το ορυκτό χάνει το μόνιμο μαγνητισμό του και μεταπίπτει σε παραμαγνητικό [11].

Σε μορφή νανοσωματιδίων, ο μαγνητίτης αποκτά υπερπαραμαγνητικές ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει διότι όσο το μέγεθος ενός φερρομαγνητικού υλικού μικραίνει μπαίνοντας σε μικρο – και νανο – διαστάσεις τόσο γίνεται μαγνητικά πιο μαλακό. Όταν το εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο μηδενιστεί (δηλαδή όταν $H \rightarrow 0$), τότε ο νανο – φερρομαγνήτης (νανομαγνητίτης) απομαγνητίζεται πλήρως μετά από συγκεκριμένο χρόνο. Η διαδικασία μαγνήτισης και απομαγνήτισης παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3.7**.



Σχήμα 3.7: α) Προσανατολισμός μαγνητικών ροπών και αυξομειώσεις μαγνητικών περιοχών με την επιβολή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, β) Διάγραμμα απομαγνήτισης – μεγέθους μαγνητικών σωματιδίων και M-H βρόχος για μαλακά φερρομαγνητικά, σκληρά φερρομαγνητικά και υπερπαραμαγνητικά υλικά

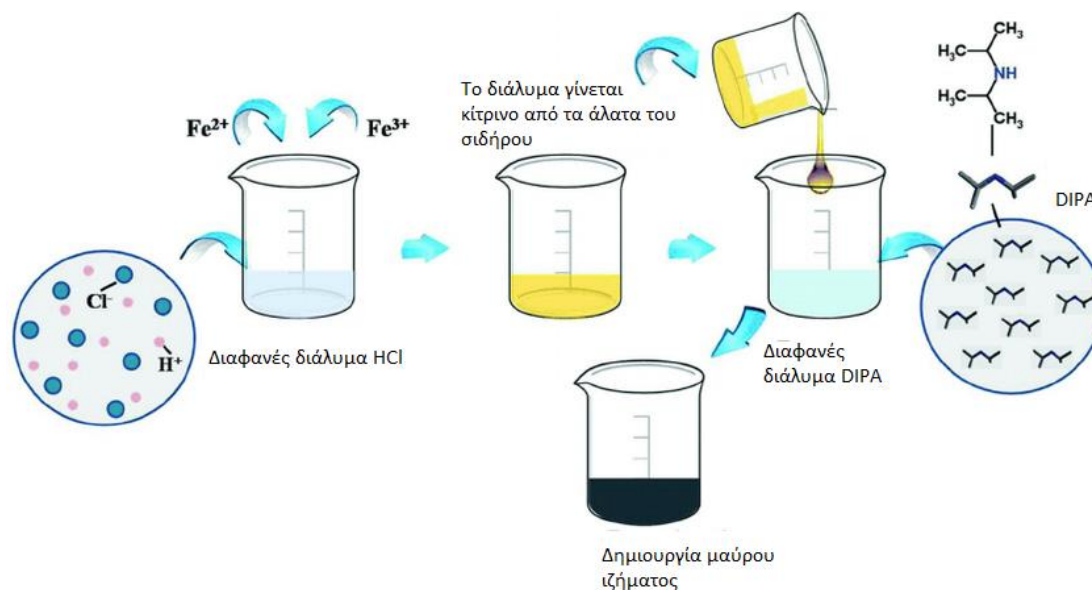
4 Σύγχρονες μέθοδοι παρασκευής μαγνητικών νανοσωματιδίων

Οι μέθοδοι παρασκευής μαγνητικών νανοσωματιδίων χωρίζονται σε φυσικές και χημικές. Σε αντίθεση με τις χημικές, οι φυσικές μέθοδοι καθιστούν δύσκολο τον έλεγχο του σχήματος και του μεγέθους των νανοσωματιδίων. Σε πολλές εφαρμογές όμως είναι απαραίτητος ο έλεγχος του μεγέθους, του σχήματος, της διασποράς μεγέθους των νανοσωματιδίων και η επιθυμητή κρυσταλλική δομή [176].

Έχουν χρησιμοποιηθεί και διερευνηθεί πολλές μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων, κάποιες από αυτές είναι η χημική συγκαταβύθιση, η μέθοδος διαλύματος-πηκτώματος (sol-gel), η θερμόλυση, η μέθοδος της πολυόλης κ.α.. Οι παραπάνω μέθοδοι, πέρα από τα πλεονεκτήματά τους, έχουν και αρκετά μειονεκτήματα. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες σύγχρονες μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων.

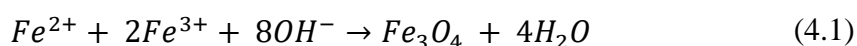
4.1 Μέθοδος συγκαταβύθισης (co-precipitation)

Η μέθοδος της συγκαταβύθισης, ανήκει στις υδρολυτικές μεθόδους σύνθεσης, είναι απλή και έχει υψηλή απόδοση στο τελικό προϊόν. Περιλαμβάνει τη διάλυση των πρόδρομων ενώσεων των μετάλλων σε κάποιο διαλύτη που συνήθως είναι νερό, παρουσία κάποιου αναγωγικού μέσου. Επειδή ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι πολικός, ως πρόδρομες επιλέγονται ιοντικές ενώσεις όπως τα άλατα των μετάλλων [181]. Αφού σχηματισθούν οι πυρήνες των νανοσωματιδίων, παρατηρείται ίζημα στο διάλυμα, το οποίο διαχωρίζεται από την υγρή φάση διαλύματος (**Σχήμα 4.1**).

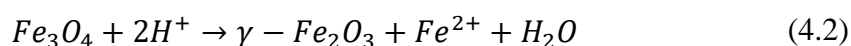


Σχήμα 4.1: Σύνθεση νανοσωματιδίων με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης [182]

Μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι δεν είναι εύκολος ο έλεγχος του σχήματος, του μεγέθους και της κατανομής μεγεθών των νανοσωματιδίων, και ότι στο τελικό προϊόν εμφανίζονται φάσεις διαφόρων οξειδίων των μετάλλων. Το σχήμα, το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των μαγνητικών νανοσωματιδίων μπορούν να ελεγχθούν με αλλαγές σε παραμέτρους όπως το pH του διαλύματος, η συγκέντρωση των αλάτων, η μεταξύ τους αναλογία και η θερμοκρασία. Η ανάπτυξη, όμως, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, πολύ πιθανόν να οδηγήσει σε συσσωμάτωση και καταστροφή της νανοδομής. Η σύνθεση του μαγνητίτη μέσω της μεθόδου συγκαταβύθισης περιγράφεται από την ακόλουθη χημική αντίδραση:



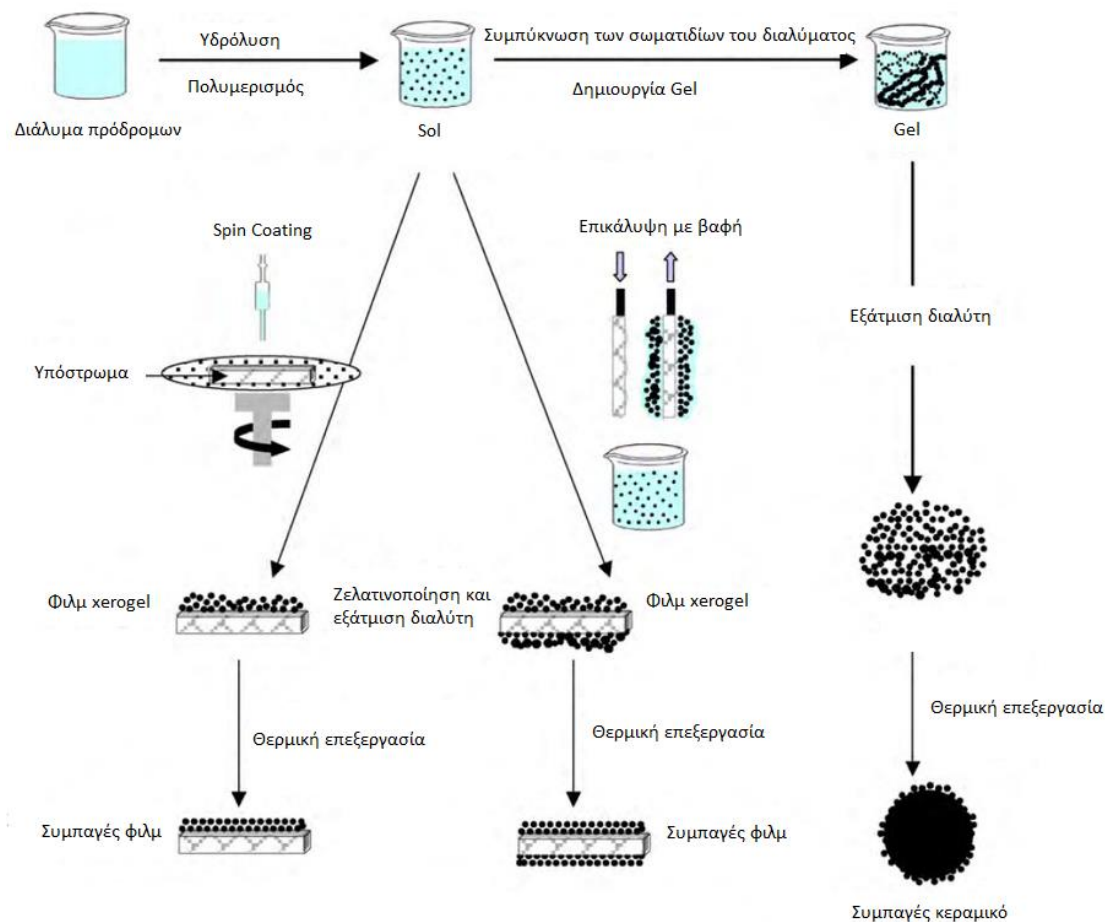
Παρουσία οξυγόνου, επειδή ο μαγνητίτης είναι πολύ ευαίσθητος στην οξείδωση μετατρέπεται ολόκληρος ή τμήμα του σε μαγκεμίτη σύμφωνα με την ακόλουθη χημική αντίδραση [183]:



4.2 Μέθοδος διαλύματος–πηκτώματος (sol–gel)

Η μέθοδος σύνθεσης sol–gel χρησιμοποιείται για την παρασκευή νανοδομών και νανοσυνθέτων. Στην τεχνική αυτή είναι δύο οι παρούσες φάσεις: ένα ομογενές

διάλυμα και μια ελαστική, σε μορφή πηκτώματος στερεά φάση. Κατά τη διαδικασία σύνθεσης ενώ ο όγκος παραμένει σταθερός, το ομογενές διάλυμα μετατρέπεται σε πηκτώμα (gel). Τέλος ακολουθεί η ξήρανση που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό του πηκτώματος. Μια τέτοια διαδικασία αναπαρίσταται στο **Σχήμα 4.2**. Βασικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι μπορεί να επιτευχθεί ομοιογένεια στη σύνθεση. Μειονέκτημα είναι το υψηλό κόστος των απαιτούμενων υλικών που συνήθως χρησιμοποιούνται [184].

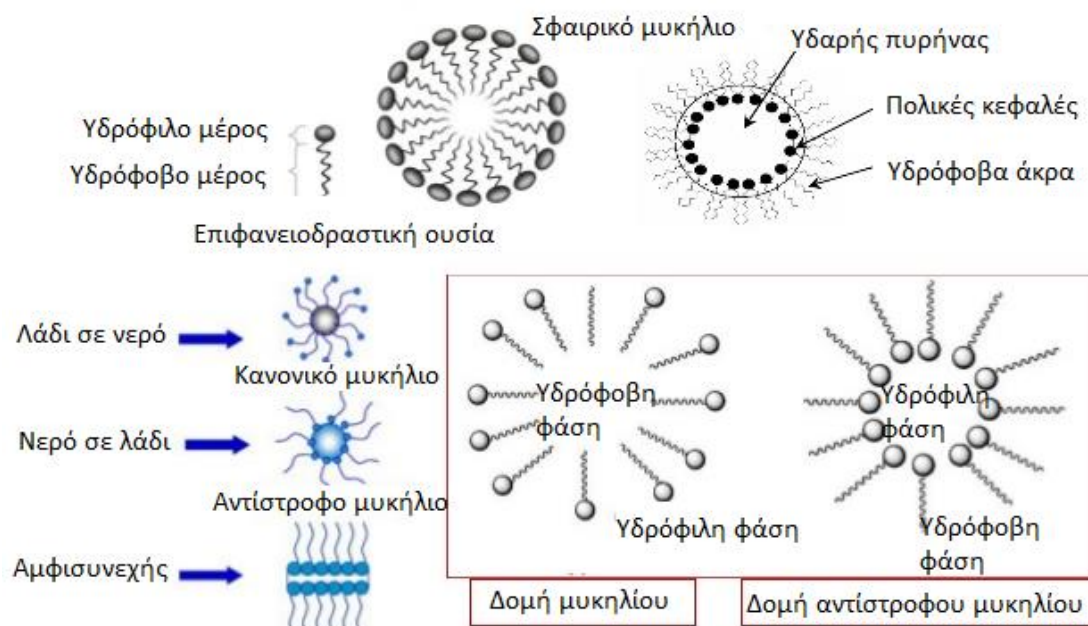


Σχήμα 4.2: Σύνθεση νανοσωματιδίων με τη μέθοδο sol-gel: υμένια από κολλοειδές sol και σκόνη από κολλοειδές sol μετασχηματισμένο σε gel [185]

4.3 Μέθοδος μικρογαλακτώματος (microemulsion)

Το μικρογαλάκτωμα είναι η θερμοδυναμικώς σταθερή ισότροπη διασπορά δύο μη αναμίξιμων φάσεων νερού και ελαίου υπό την παρουσία επιφανειοδραστικού. Τα επιφανειοδραστικά μόρια μπορούν να σχηματίσουν μια μονοστιβάδα στη διεπιφάνεια μεταξύ του ελαίου και του νερού, με τις υδρόφιλες ομάδες κεφαλής στην υδατική φάση

και τις υδρόφοβες ουρές των επιφανειοδραστικών μορίων που διαλύονται στην ελαιώδη φάση [186].

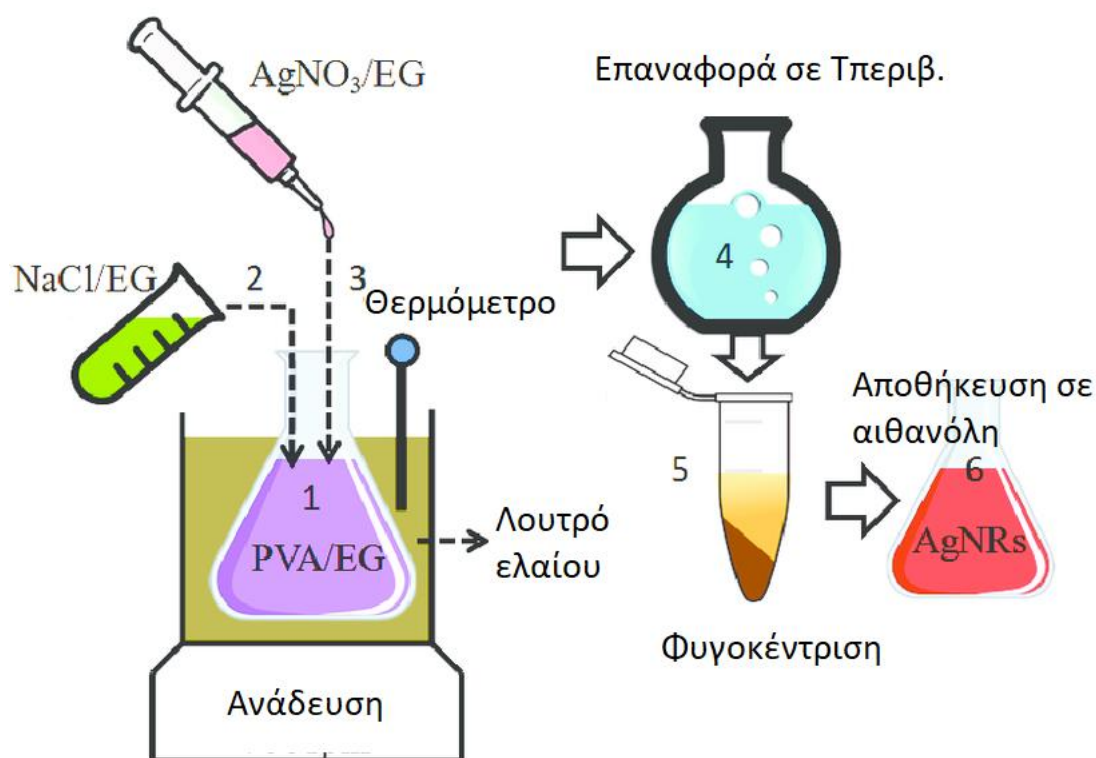


Σχήμα 4.3: Σύνθεση νανοσωματιδίων με τη μέθοδο μικρογαλακτώματος

Μια τέτοια διαδικασία αναπαρίσταται στο **Σχήμα 4.3**. Η μέθοδος αυτή έχει μια σειρά πλεονεκτημάτων σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, δηλαδή τη χρήση απλού εξοπλισμού, τη δυνατότητα συνθέσεως μιας μεγάλης ποικιλίας υλικών με υψηλό βαθμό ελέγχου του μεγέθους και της σύνθεσης των σωματιδίων, την παρασκευή NPs με κρυσταλλική δομή και υψηλή ειδική επιφάνεια και τη χρήση απλών συνθηκών σύνθεσης και κοντά στη θερμοκρασία και την πίεση περιβάλλοντος [187]. Τα σωματίδια που παράγονται με τη μέθοδο των μικρογαλακτωμάτων είναι μικρότερα σε μέγεθος και είναι υψηλότερα στην μαγνήτιση κορεσμού [186],[188].

4.4 Μέθοδος πολυόλης (polyol)

Η μέθοδος αυτή είναι μία πολύ ελπιδοφόρα μέθοδος για τη σύνθεση ομοιόμορφων NPs που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε βιοϊατρικές εφαρμογές όπως απεικόνιση μαγνητικού συντονισμού. Τα λεπτά μεταλλικά σωματίδια μπορούν να παραχθούν με τη κατανάλωση των διαλελυμένων μεταλλικών αλάτων και την άμεση καταβύθιση μετάλλων από ένα διάλυμα που περιλαμβάνει μια πολυόλη [189 – 191].



Σχήμα 4.4: Σύνθεση νανοσωματιδίων με τη μέθοδο της πολυόλης [192]

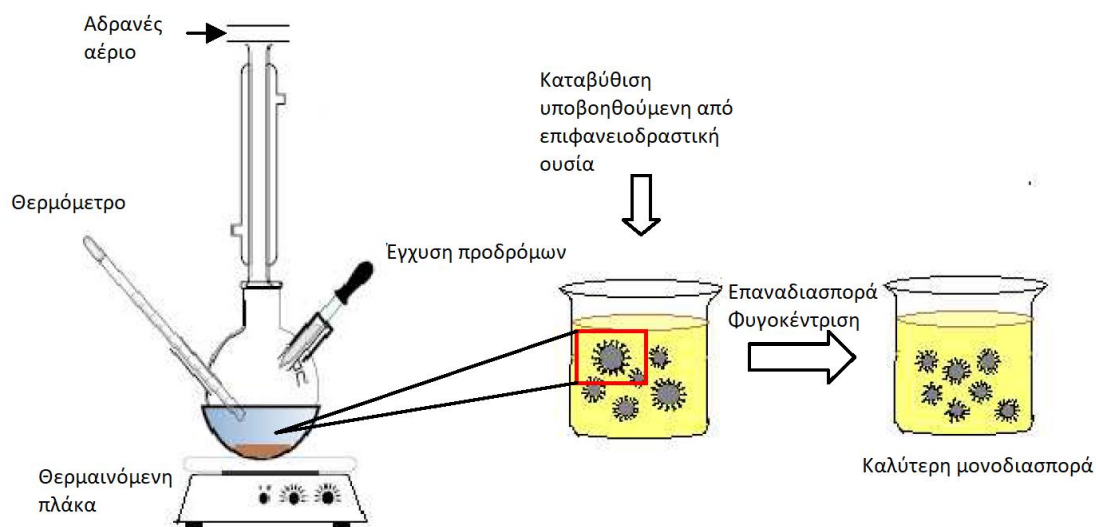
Όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 4.4**, με αυτή τη μέθοδο, πρόδρομες ενώσεις όπως οξείδια, οξικά και νιτρικά, είτε διαλύονται είτε εναιωρούνται σε διόλη, όπως αιθυλενογλυκόλη ή διαιθυλενογλυκόλη. Το μίγμα της αντίδρασης στη συνέχεια θερμαίνεται σε αναρροή μεταξύ 180°C και 199°C. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, τα μεταλλικά πρόδρομα διαλυτοποιούνται στη διόλη και σχηματίζουν ένα ενδιάμεσο και στη συνέχεια ανάγονται για να σχηματίσουν μεταλλικούς πυρήνες, οι οποίοι μετέπειτα σχηματίζουν μεταλλικά σωματίδια. Σωματίδια μεγέθους υπομικρομέτρου μπορούν να ληφθούν με αύξηση της θερμοκρασίας αντίδρασης ή επαγωγή ετερογενούς πυρήνωσης με προσθήκη ή σχηματισμό ξένων πυρήνων επί τόπου. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε επίσης για την παρασκευή νανοκρυσταλλικών σκονών Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Sn, Re, W, Pt, Au, (Fe,Cu), (Co,Cu), (Co,Ni), και (Ni,Cu), χρησιμοποιώντας διαφορετικά πρόδρομα άλατα. [193 – 198].

Τα οξείδια μπορούν να παρασκευαστούν τροποποιώντας τη μέθοδο πολυόλης με την προσθήκη νερού, ώστε να ενεργήσουν περισσότερο σαν μια αντίδραση sol-gel (αναγκαστική υδρόλυση) [199 – 201].

4.5 Θερμική αποικοδόμηση οργανικού προδρόμου (thermal decomposition)

Η αποικοδόμηση των προδρόμων σιδήρου παρουσία θερμών οργανικών επιφανειοδραστικών ουσιών (Σχήμα 4.5) έχει εμφανίσει βελτιωμένα δείγματα με καλό έλεγχο μεγέθους, στενή κατανομή μεγεθών και καλή κρυσταλλικότητα των ατομικών και διασπειρόμενων NPs για την περίπτωση του οξειδίου του μαγνησίου [202].

Νανოსωματίδια με υψηλό επίπεδο μονοδιασποράς και έλεγχο μεγέθους μπορούν να επιτευχθούν με αποικοδόμηση σε υψηλή θερμοκρασία από οργανομεταλλικές πρόδρομες ενώσεις, $[M^{n+}(acac)_n]$, (M= Fe, Mn, Co, Ni, Cr; N = 2 ή 3, acac = acetylacetonate), $M^x(cup)_x$, (cup = N-nitrosophenyl hydroxylamine) ή καρβονύλια (όπως $Fe(CO)_5$) χρησιμοποιώντας οργανικούς διαλύτες και τασιενεργά όπως λιπαρά οξέα, ελαϊκό οξύ και εξαδεκυλαμίνη [203]. Οι Rockenberger et al.[204] κατέδειξαν ότι η έγχυση $FeCup_3$ σε οκταλαμίνη, σε αμίνες μακριάς αλυσίδας στους $250^{\circ}C - 300^{\circ}C$ οδήγησε στη σύνθεση νανοκρυστάλλων μαγκεμίτη. Αυτοί οι νανοκρυστάλλοι είναι κρυσταλλικοί και είναι διασκορπίσιμοι σε οργανικούς διαλύτες και τα μεγέθη τους κυμαίνονται από 4 έως 10nm σε διάμετρο [189].



Σχήμα 4.5: Σύνθεση νανοςωματιδίων με τη μέθοδο της θερμικής αποικοδόμησης [205]

Βιοϊατρικές εφαρμογές όπως η μαγνητική τομογραφία εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των σωματιδίων και έτσι η σύνθεση MNPs με αυτή τη μέθοδο θα μπορούσε ενδεχομένως να χρησιμοποιηθεί για αυτές τις εφαρμογές [189]. Η θερμοκρασία και ο χρόνος της αντίδρασης, καθώς και η περίοδος γήρανσης, μπορεί

επίσης να είναι ζωτικής σημασίας για τον ακριβή έλεγχο του μεγέθους και της μορφολογίας [206].

Εργαστηριακές διαδικασίες καθαρισμού είναι απαραίτητες πριν το τελικό προϊόν μπορέσει να χρησιμοποιηθεί σε βιοϊατρικές εφαρμογές [207]. Το άλλο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η παραγωγή οργανοδιαλυτών NPs, τα οποία περιορίζουν το εύρος εφαρμογών για τη χρήση τους σε βιολογικά πεδία. Επιπροσθέτως, απαιτείται επιφανειακή επεξεργασία μετά από τη σύνθεση [203]. Επιπλέον, τα προκύπτοντα NPs γενικά διαλύονται μόνο σε μη πολικούς διαλύτες [186].

4.6 Υδροθερμική μέθοδος (hydrothermal)

Η υδροθερμική μέθοδος, που ονομάζεται επίσης διαλυτοθερμική (solvothermal) μέθοδος, είναι μια μέθοδος παρασκευής για τη σύνθεση MNPs και υπέρλεπτων σκονών, όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία [208 – 211]. Αυτή η τεχνική είναι ένας από τους πιο επιτυχημένους τρόπους να αναπτυχθούν κρύσταλλοι πολλών διαφορετικών υλικών [203]. Ως εναλλακτική λύση, η υδροθερμική μέθοδος περιέχει διάφορες υγροχημικές τεχνολογίες για την κρυστάλλωση ενός υλικού σε σφραγισμένο δοχείο, από υδατικό διάλυμα στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών από 130°C έως 250°C και σε υψηλή πίεση ατμών, γενικά στην κλίμακα 0.3 έως 4 MPa [186].

Εντούτοις, παρά τις διάφορες μελέτες για την εξεύρεση κατάλληλων συνδυασμών υλικών για την σύνθεση μονοδιασπαρμένων νανοκρυστάλλων σε ένα υδρόφιλο περιβάλλον [212], οι υδροθερμικές προσεγγίσεις εξακολουθούν να μην επιτυγχάνουν ποιοτικούς νανοκρυστάλλους μικρότερους από 10nm με υδρόφιλες επιφανειακές ιδιότητες [213].

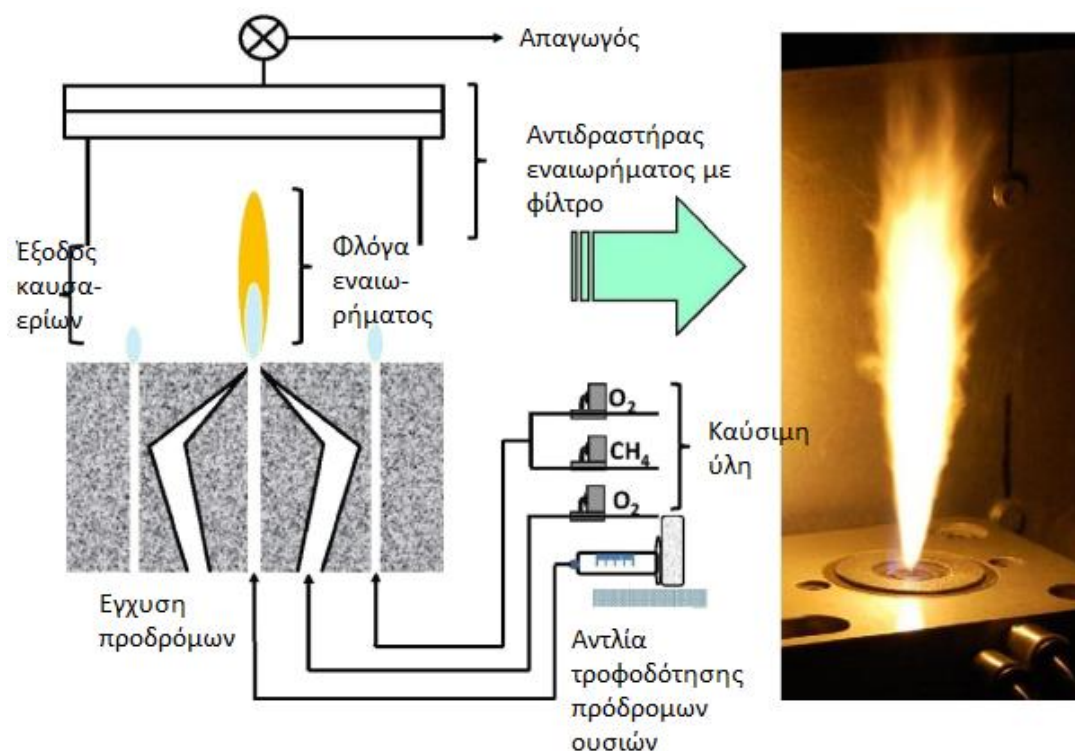
4.7 Απόθεση χημικών ατμών (CVD)

Στην παρασκευή των NPs σε φάση ατμού δημιουργούνται συνθήκες όπου το μίγμα της φάσης ατμών είναι θερμοδυναμικά ασταθές σε σχέση με την παραγωγή του στερεού υλικού που πρόκειται να παρασκευαστεί σε νανοσωματιδιακή μορφή. Αυτή η μέθοδος εμφανίζει εξαιρετική ευελιξία στην παραγωγή ενός ευρέος φάσματος υλικών και μπορεί να επωφεληθεί από την τεράστια βάση δεδομένων των χημικών προδρόμων

που έχουν αναπτυχθεί για τις διαδικασίες CVD. Τα πρόδρομα υλικά μπορούν να είναι στερεά, υγρά ή αέρια υπό συνθήκες περιβάλλοντος, αλλά εισέρχονται στον αντιδραστήρα ως ατμός [214].

4.8 Πυρόλυση ψεκασμού (spray pyrolysis)

Η πυρόλυση ψεκασμού είναι μια μέθοδος στην οποία ένα στερεό παρασκευάζεται με ψεκασμό ενός διαλύματος σε μια σειρά αντιδραστήρων όπου τα ψεκασμένα σταγονίδια υποβάλλονται σε εξάτμιση του διαλύτη, με συμπύκνωση της διαλυμένης ουσίας εντός του σταγονιδίου, ακολουθούμενη από ξήρανση και θερμόλυση του κατακρημνισμένου σωματιδίου σε μια υψηλότερη θερμοκρασία [215]. Πρόσφατα, αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση κολλοειδών συσσωματωμάτων υπερπαραμαγνητικών μαγνητικών NPs με τη μορφή κούφιων ή πυκνών σφαιρών, με την πιθανότητα να υπάρχει μια επιφάνεια εμπλουτισμένη σε σίλικα [216], [217]. Ο υψηλός βαθμός παραγωγής τους υποδεικνύει ένα ελπιδοφόρο μέλλον για τη σύνθεση MNPs χρήσιμων σε *in vivo* και *in vitro* εφαρμογές. Το **Σχήμα 4.6** αναπαριστά σχηματικά μια τυπική διαδικασία πυρόλυσης δια ψεκασμού.



Σχήμα 4.6: Σύνθεση νανοσωματιδίων με τη μέθοδο της πυρόλυσης δια ψεκασμού

4.9 Πυρόλυση με λέιζερ (laser pyrolysis)

Ένα εναλλακτικό μέσο θέρμανσης των προδρόμων ουσιών για να επιτευχθεί η αντίδραση και η ομοιογενής πυρήνωση είναι η απορρόφηση της ενέργειας του λέιζερ. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει την υψηλή τοπική θέρμανση και την ταχεία ψύξη σε σύγκριση με τη θέρμανση των αερίων σε ένα φούρνο.

Η μέθοδος πυρόλυσης λέιζερ περιλαμβάνει τη θέρμανση ενός ρέοντος μείγματος αερίων με συνεχές κύμα λέιζερ CO₂, το οποίο προκαλεί και διατηρεί μια χημική αντίδραση [218]. Βιοσυμβατές μαγνητικές διασπορές έχουν συντεθεί από NP-Fe₂O₃ NPs (5nm) με συνεχή αέρια πυρόλυση ατμών Fe(CO)₅ [219].

Νανοδοματίδια πολλών υλικών έχουν παραχθεί με αυτή τη μέθοδο, όπως η σύνθεση Si NPs όπως συντέθηκαν από τους Ledoux et al.[220], [221]. Χρησιμοποίησαν παλμικό λέιζερ CO₂, ελαττώνοντας έτσι τον χρόνο αντίδρασης και επιτρέποντας τη σύνθεση ακόμη μικρότερων σωματιδίων [214].

4.10 Ηχοχημικές αντιδράσεις (sonochemical reactions)

Η ηχοχημική μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως ανταγωνιστική εναλλακτική λύση για τη σύνθεση νέων υλικών με ασυνήθιστες ιδιότητες [186], [203]. Οι χημικές επιδράσεις του υπερήχου προκύπτουν από την ακουστική σπηλαίωση, δηλαδή τη δημιουργία, την ανάπτυξη και την ενδορηκτική κατάρρευση φυσαλίδων σε υγρό. Οι ορισμένες συνθήκες στα θερμά σημεία που σχηματίζονται από την ενδορηκτική κατάρρευση της φυσαλίδας, δείχνουν προσωρινές θερμοκρασίες 5000K, πιέσεις 1800atm, και ρυθμούς ψύξης πάνω από 1010K/s [186], [222]. Συνήθως, για τη βελτίωση της απόδοσης των σωματιδίων χρησιμοποιούνται πτητικές πρόδρομες ουσίες σε διαλύτες με χαμηλή πίεση ατμών. Η ακουστική ακτινοβολία εισάγεται με ανιχνευτή υπερήχων, όπως χοάνη τιτανίου, που λειτουργεί σε 20kHz [223]. Αυτή η μέθοδος έχει εφαρμοστεί για τη σύνθεση πολλών νανοσυνθέτων και η ευελιξία της έχει επιβεβαιωθεί με επιτυχία στη σύνθεση NPs σιδήρου [224].

4.11 Σύνθεση με μικροκύματα (microwave assisted method)

Την τελευταία δεκαετία μια νέα προσέγγιση σύνθεσης νανοσωματιδίων βασισμένη στη χρήση διηλεκτρικής θέρμανσης μικροκυμάτων απέκτησε μεγάλη προσοχή λόγω της ευελιξίας της σε διαφορετικούς τομείς εφαρμογής, όπως η χημεία

πολυμερών, η βιοϊατρική, η επιστήμη των υλικών και η νανοτεχνολογία [225]. Αυτή η μη κλασσική θέρμανση έδειξε μια εντυπωσιακή μείωση του χρόνου σύνθεσης, από ώρες σε λεπτά, αυξημένη απόδοση προϊόντος και βελτιωμένες ιδιότητες υλικού, σε σύγκριση με τη συμβατική θέρμανση (με μεταφορά θερμότητας), βελτιώνοντας την αναπαραγωγιμότητα της [225 – 227]. Αυτή η προσέγγιση σύνθεσης είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα για τη σύνθεση νανοσωματιδίων για βιοϊατρικές εφαρμογές όπως το μαγνητικό οξείδιο του σιδήρου [228], ιδιαίτερα σε σχέση με τη μεταφορά της τεχνολογίας σε κλινικές συνθήκες και την ανάγκη τυποποίησης για την αποφυγή της ανομοιογενών παρτίδων [229].

Η παραδοσιακή θέρμανση, η οποία μεταφέρει ενέργεια από το δοχείο αντίδρασης στο μίγμα αντιδραστήριου με εξαναγκασμένη μεταφορά, εξαρτάται από το ιξώδες και τη θερμική αγωγιμότητα του υγρού προς θέρμανση. οι βαθμώσεις θερμοκρασίας είναι αναπόφευκτες σε ένα τέτοιο σύστημα. Αντίθετα, η ακτινοβολία μικροκυμάτων ενεργοποιεί τη θέρμανση του συνολικού συστήματος με δύο μηχανισμούς: ιοντική αγωγιμότητα και διπολική πόλωση. Τα φορτισμένα σωματίδια στο μείγμα συμβάλλουν με το πρώτο μηχανισμό ενώ τα δίπολα (όπως ένας πολικός διαλύτης) συνεισφέρουν με το δεύτερο. Η θέρμανση παράγεται με άμεση σύζευξη της ενέργειας από το φούρνο μικροκυμάτων με τα μόρια στο μείγμα. Έτσι, όσο πιο πολικός είναι ένα μίγμα αντίδρασης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητά του να συζευγνύεται με την ενέργεια μικροκυμάτων [230], έτσι είτε το υπόστρωμα είτε τα αντιδραστήρια πρέπει να είναι πολικά ώστε να επιτρέπουν επαρκή θέρμανση με μικροκύματα.

4.12 Οικολογική σύνθεση (green synthesis)

Η πράσινη νανοτεχνολογία έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή και περιλαμβάνει διάφορες διαδικασίες που μειώνουν ή εξαλείφουν τις τοξικές ουσίες για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος. Η βιοσύνθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων από τα φυτά βρίσκεται υπό εξέλιξη. Η σύνθεση των μεταλλικών NPs χρησιμοποιώντας απενεργοποιημένο φυτικό ιστό [231] εκχυλίσματα φυτών [232], εξίδρωμα [233] και άλλα μέρη ζωντανών φυτών [234], είναι μια σύγχρονη επιλογή για την παραγωγή τους. Η πράσινη σύνθεση των NPs κάνει χρήση φιλικών προς το περιβάλλον, μη τοξικών και ασφαλών συστατικών. Η ανάπτυξη αξιόπιστων, μη

τοξικών και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων για τη σύνθεση των NPs είναι εξαιρετικά σημαντική για την ανάπτυξη των βιοϊατρικών τους εφαρμογών [235 – 237].

Οι βιολογικές μέθοδοι παρασκευής νανοσωματιδίων με χρήση μικροοργανισμών[238 – 240], ενζύμων [241], μυκήτων [242], και φυτών ή φυτικών εκχυλισμάτων [243], [244] έχουν εμφανιστεί ως πιθανά υποκατάστατα των χημικών και φυσικών μεθόδων που είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Μερικές φορές, οι παρασκευές νανοσωματιδίων που χρησιμοποιούν φυτά ή τμήματα φυτών μπορεί να αποδειχτούν πλεονεκτικές σε σχέση με άλλες βιολογικές διεργασίες, εξαλείφοντας την περίπλοκη εργασία που συνεπάγεται η διατήρηση των μικροβιακών καλλιεργειών [245].

Ο λόγος για την επιλογή των φυτών για βιοσύνθεση οφείλεται στους αναγωγικούς τους παράγοντες όπως το κιτρικό οξύ, τα ασκορβικά οξέα, τα φλαβονοειδή, οι αναγωγάσες, οι αφυδρογονάσες και οι εξωκυτταρικοί ηλεκτρονιακοί μεταφορείς, που μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στη βιοσύνθεση των MNPs [246].

5 Αντιδρώντα υλικά και τρόποι παγίδευσης ενώσεων

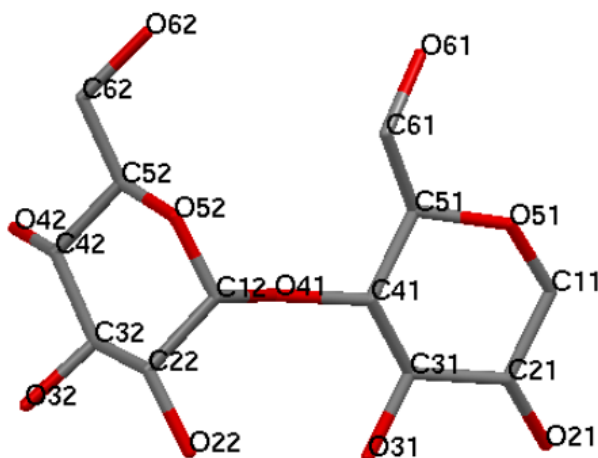
5.1 Εισαγωγή

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται όλες οι αντιδρώσες ενώσεις (χημικές ενώσεις / υλικά) οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να συντεθούν σύνθετα σωματίδια και σωματίδια πυρήνα/φλοιού, τα οποία θα είναι ικανά με διάφορους τρόπου να συλλέγουν και να απομακρύνουν κρίσιμα ιόντα και χημικές οργανικές ενώσεις από υδάτινες μάζες. Στη συνέχεια του κεφαλαίου παρουσιάζονται οι ενώσεις, που συζευγμένες με το μαγνητίτη (που παρουσιάστηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο) χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια της ερευνητικής πορείας. Οι ενώσεις αυτές είναι: β-κυκλοδεξτρίνη, EDTA, κλινοπτιλολίτης-Na, ζεόλιθος X και ζεόλιθος A. Οι κυκλοδεξτρίνες χρησιμοποιούνται κυρίως για να παγιδεύουν οργανικές ουσίες ενώ οι υπόλοιπες ενώσεις χρησιμοποιούνται για να παγιδεύουν ιόντα και μικρά μόρια. Το EDTA έχει τη δυνατότητα να αντιδρά και με οργανικές ενώσεις αλλά και με μεταλλικά ιόντα ενώ οι ζεόλιθοι χρησιμεύουν ως ιοντοανταλλάκτες ή / και ως προσροφητές.

5.2 Κυκλοδεξτρίνες

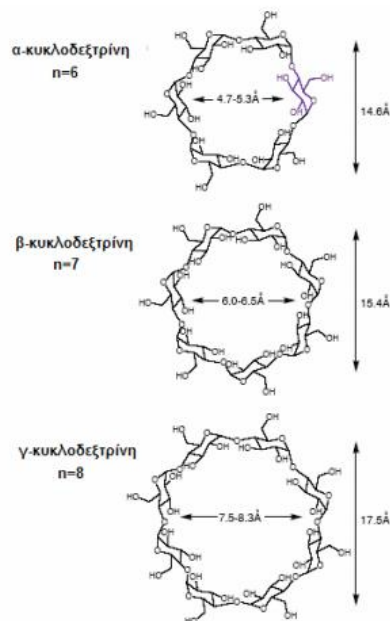
Οι κυκλοδεξτρίνες (CDs) είναι κυκλικοί ολιγοσακχαρίτες, οι οποίοι περιέχουν 6, 7 ή 8 α-(1,4) μόρια γλυκοζών, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 5.1**. Ανάλογα με τον αριθμό των μορίων, ονομάζονται α-,β- ή γ-κυκλοδεξτρίνη αντίστοιχα των οποίων η δομή φαίνεται στα **Σχήμα 5.2** και **Σχήμα 5.3**. Παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς, ως ξενιστές, ενσωματώνουν στην κοιλότητά τους μεγάλο αριθμό ουσιών σε κατάλληλο μέγεθος. Με τον εγκλεισμό της ουσίας- ξενιστή, την «προφυλάσσει» από την εξάτμιση, την οξείδωση, τις μοριακές αντιδράσεις, το ορατό και το μη-ορατό φως. Επίσης μπορεί να συμβάλλει στην διευκόλυνση της διαλυτότητας κάποιων δυσδιάλυτων ουσιών στο νερό [247]. Η πιο δημοφιλής από τις κυκλοδεξτρίνες είναι η β-κυκλοδεξτρίνη (**Σχήμα 5.3**) παρά το γεγονός ότι είναι

λιγότερο ευδιάλυτη στο νερό σε σχέση με τις άλλες δύο, καθώς συντελούν οικονομικοί λόγοι [248], [249].

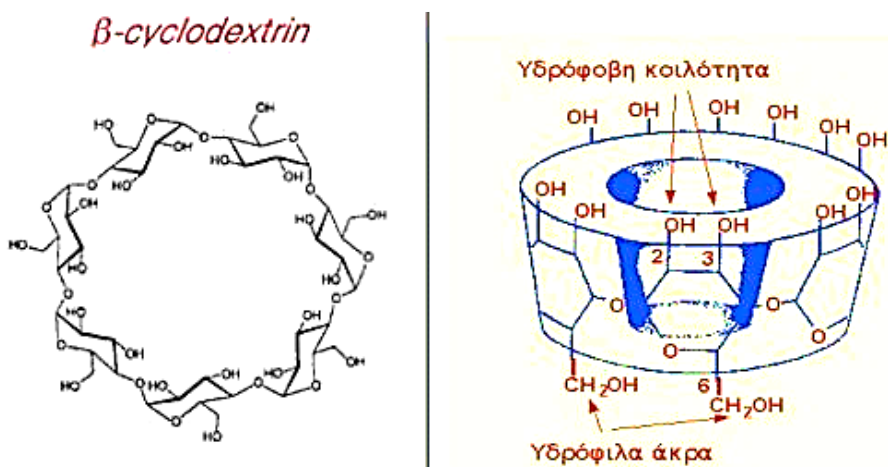


Σχήμα 5.1: α- γλυκοζιτικός δεσμός

Οι κυκλοδεξτρίνες, είναι προϊόντα, παραγόμενα από ένα ανανεώσιμο φυσικό υλικό, το άμυλο, από μια σχετικά απλή ενζυματική μετατροπή. Η έγκλειση με τη δημιουργία σύμπλοκου επιφέρει σημαντικές τροποποιήσεις των ιδιοτήτων των εγκλεισμένων ουσιών. Αυτή η μοριακή «ενθυλάκωση» (molecular encapsulation) χρησιμοποιείται ήδη ευρέως σε πολλά βιομηχανικά προϊόντα, τεχνολογίες και αναλυτικές μεθόδους. Οι κυκλοδεξτρίνες δεν εμφανίζουν καμιά τοξικότητα και μπορούν να καταναλωθούν από τους ανθρώπους ως συστατικά φαρμάκων, τροφίμων ή καλλυντικών [250].

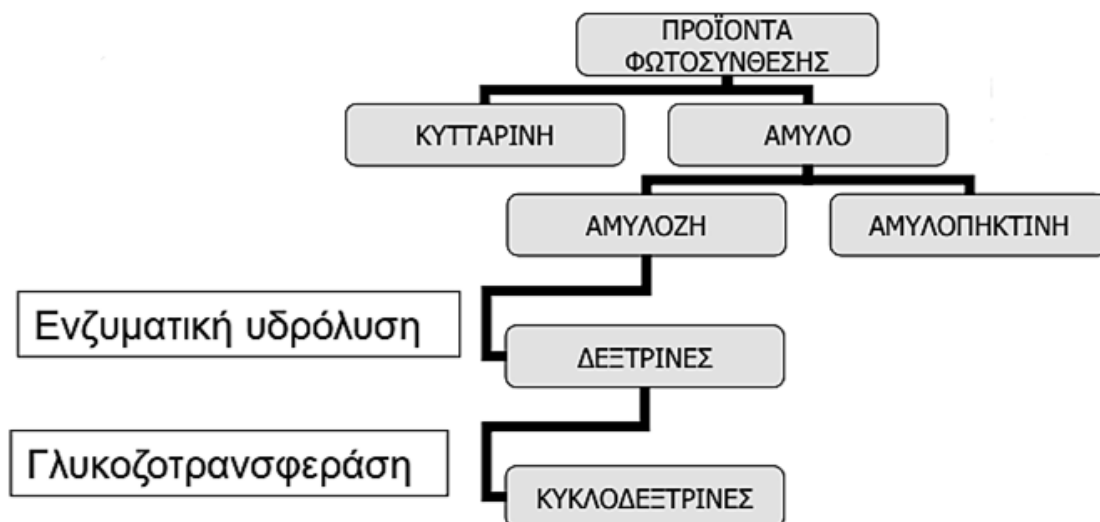


Σχήμα 5.2: Η δομή των α-,β-,γ- κυκλοδεξτρινών



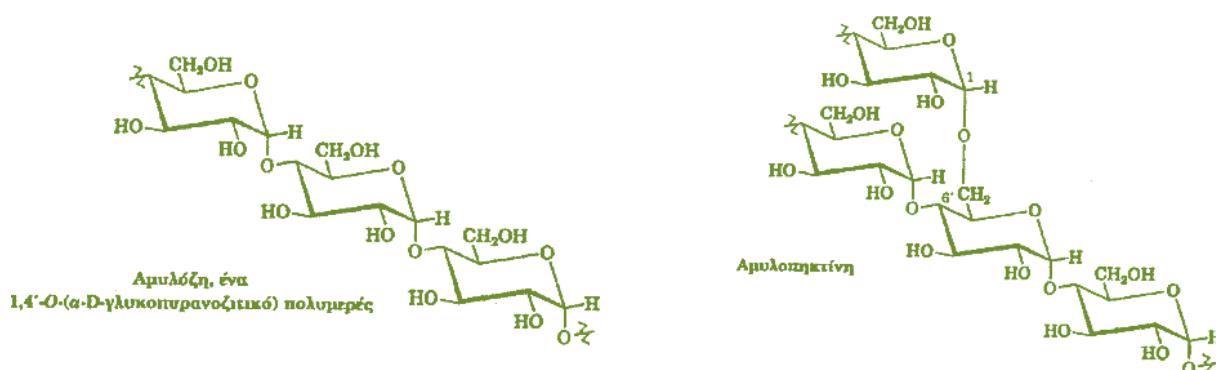
Σχήμα 5.3: Δομή της β-CD

Η παραγωγή των κυκλοδεξτρινών περιγράφεται στο Σχήμα 5.4. Κατά τη φωτοσύνθεση παράγονται δυο κύρια προϊόντα. Αποδόμηση του αμύλου δίνει τις δεξτρίνες, που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες τροφίμων, υφασμάτων και χαρτιού. Οι δεξτρίνες αποδομούνται με κατάλληλο ένζυμο και υφίσταται ενδομοριακά κυκλοποίηση. Ελεύθερες CDs απομονώνονται με συμπλοκοποίηση με τολουένιο. Οι βιομηχανικά παραγόμενες κυκλοδεξτρίνες είναι 99% φυσικές.



Σχήμα 5.4: Η διαδικασία παραγωγής κυκλοδεξτρινών

Οι κυκλοδεξτρίνες μπορούν να συντεθούν από την ενζυματική διάσπαση του αμύλου. Το άμυλο, είναι ένα πολυμερές της γλυκόζης, στο οποίο οι μονοσακχαριτικές μονάδες συνδέονται με 1,4-α-γλυκοζιτικούς δεσμούς, παρόμοιους με εκείνους της μαλτόζης. Το άμυλο διαχωρίζεται σε δύο κλάσματα: την αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη, των οποίων η χημική δομή φαίνεται στο **Σχήμα 5.5**.



Σχήμα 5.5: Χημική δομή αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης

Η γλυκοζο-τρανσφεράση από το *Bacillus No. 38-2* έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα υψηλώς κατάλληλο ένζυμο για τη βιομηχανική παραγωγή της β-κυκλοδεξτρίνης. Το ένζυμο αυτό είναι ενεργό ακόμη και στους 80°C και σε pH 6-10 δηλαδή κάτω από

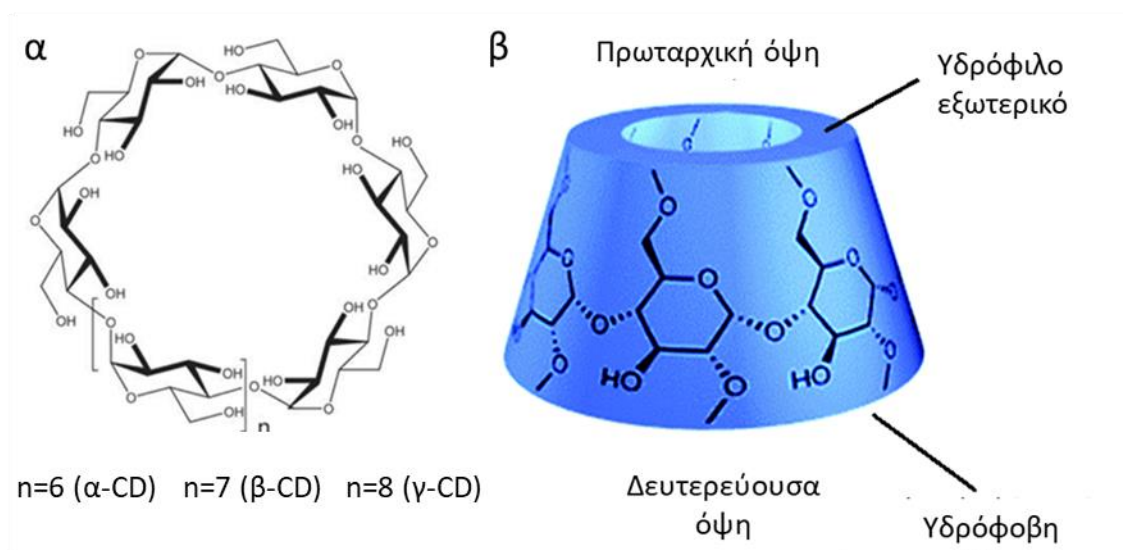
συνθήκες που παρεμποδίζουν τη ζημιά από άλλους μικροοργανισμούς. Το 80% του αμύλου μετατρέπεται κυρίως σε β-CD. Αυτή η μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι δεν υπάρχει ανάγκη να προστεθεί μια οργανική ένωση (που συχνά είναι τοξική) για τη βελτίωση της απόδοσης σε β-κυκλοδεξτρίνη (β-CD) [248].

Για την παραγωγή των κυκλοδεξτρινών, το πρώτο βήμα είναι η ρευστοποίηση (liquefaction) του αμύλου σε ανερχόμενη θερμοκρασία. Για να μειωθεί το ιξώδες (viscosity) του συμπυκνωμένου διαλύματος αμύλου, πρέπει να υδρολυθεί σε ένα βέλτιστο βαθμό. Το προ-υδρολυποιημένο άμυλο δεν πρέπει να περιέχει γλυκόζη ή ολιγοσακχαρίτες διότι μειώνουν σημαντικά την παραγωγή των σχηματιζόμενων κυκλοδεξτρινών. Μετά την ψύξη σε μια βέλτιστη θερμοκρασία, το CGT-ase ένζυμο (γλυκοσυλο-τρανσφεράση) προστίθεται στο διάλυμα αμύλου. Η CGTάση μπορεί να συνθέσει όλους τους τύπους των φυσικών κυκλοδεξτρινών, επομένως το προϊόν της ενζυμικής μετατροπής είναι ένα μείγμα α-, β- και γ-κυκλοδεξτρίνης σε αναλογία που εξαρτάται από το ένζυμο που χρησιμοποιείται – κάθε CGTάση έχει τη δική της χαρακτηριστική αναλογία. Ο διαχωρισμός των τριών βασικών φυσικών κυκλοδεξτρινών στηρίζεται στη διαφορετική υδατοδιαλυτότητα των μορίων τους. Συγκεκριμένα, η β-κυκλοδεξτρίνη έχει πολύ μικρή υδατοδιαλυτότητα (18,5 g/l) και μπορεί να ανακτηθεί εύκολα με κρυστάλλωση, ενώ οι περισσότερο διαλυτές α-CD (145 g/l) και γ-CD (232 g/l) διαχωρίζονται με τη βοήθεια χρωματογραφικών τεχνικών.

Κατά τη διάρκεια της ενζυμικής μετατροπής μπορεί να προστεθεί ένας “παράγοντας συμπλοκοποίησης” ώστε να σχηματιστεί σύμπλοκο με την κυκλοδεξτρίνη, το οποίο στη συνέχεια καταβυθίζεται.

Ο σχηματισμός του σύμπλοκου κατευθύνει την μετατροπή του αμύλου προς τη κατεύθυνση της σύνθεσης της επιθυμητής κυκλοδεξτρίνης, αυξάνοντας έτσι την περιεκτικότητα της κυκλοδεξτρίνης αυτής στο τελικό μείγμα. Τέλος, η κυκλοδεξτρίνη ανακτάται με φυγοκέντριση και διαχωρίζεται από τον «παράγοντα συμπλοκοποίησης». Οι κυριότεροι παράγοντες που χρησιμοποιούνται είναι το τολουένιο, η ακετόνη και η 1-δεκανόλη. Η προσθήκη τολουενίου κατευθύνει τη μετατροπή προς το σχηματισμό β-CD, η προσθήκη 1-δεκανόλης προς α-CD και η κυκλοεξαδεκανόλη προς γ-CD [250].

Το σχήμα τους δεν είναι κυλινδρικό αλλά μοιάζει με κώλο κώνο (Σχήμα 5.6), λόγω της έλλειψης ελεύθερης περιστροφής των δεσμών που συνδέουν τις μονάδες γλυκοπυρανόζης. Κάθε μονάδα γλυκοπυρανόζης έχει 3 υδροξυλομάδες. Δύο από αυτές είναι δευτερεύουσες και εντοπίζονται στους άνθρακες 2 και 3 και μία είναι πρωτεύουσα στον άνθρακα στην θέση C-6. Οι υδροξυλομάδες αυτές καθιστούν υδρόφιλη την εξωτερική επιφάνεια των κυκλοδεξτρινών και είναι υπεύθυνες για την μεγάλη διαλυτότητά τους στο νερό.



Σχήμα 5.6: Το χαρακτηριστικό σχήμα των κυκλοδεξτρινών όπου φαίνεται η υδρόφιλη και η υδρόφοβη κοιλότητα, οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς υδροξυλομάδες

Οι πρωτοταγείς υδροξυλομάδες εντοπίζονται στο πιο στενό άκρο του κώνου, ενώ οι δευτερεύουσες στο ευρύτερο άκρο [250]. Το εσωτερικό των κυκλοδεξτρινών είναι υδρόφοβο, λόγω της παρουσίας των αιθερικών οξυγόνων στο O-4 και των υδρογόνων που είναι προσαρτημένα στους άνθρακες C-3 και C-5, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια κοιλότητα για τον εγκλωβισμό υδρόφοβων μορίων. Ο σχηματισμός ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα υδροξύλια που βρίσκονται στην εξωτερική πλευρά τους μειώνει τις αλληλεπιδράσεις των υδροξυλίων με τα μόρια του νερού με αποτέλεσμα την μειωμένη διαλυτότητα της β-κυκλοδεξτρίνης σε υδατικά μέσα [251].

Μία πολύ βασική ιδιότητα των κυκλοδεξτρινών είναι η ικανότητά τους να εγκλωβίζουν στην υδρόφοβη κοιλότητά τους είτε ολόκληρα μόρια υδρόφοβων, βιοδραστικών ενώσεων, είτε υδρόφοβα τμήματα των ενώσεων αυτών σε υδατικά διαλύματα. Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται ονομάζονται “σύμπλοκα έγκλεισης” καθώς σε αυτά δεν σχηματίζονται πραγματικοί χημικοί δεσμοί μεταξύ των μορίων [252]. Η σταθερότητα των συμπλόκων αυτών οφείλεται στην απομάκρυνση μορίων νερού από την υδρόφοβη κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης, στις δυνάμεις Van der Waals, σε υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, στους δεσμούς υδρογόνου και σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις [253].

Η δράση των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στο μόριο της βιοδραστικής ουσίας και την επιφάνεια της υδρόφοβης κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης επηρεάζεται από το εγκλωβιζόμενο μόριο, την κυκλοδεξτρίνη και το διαλύτη. Σε αρκετές περιπτώσεις, περισσότερες από μία δυνάμεις συμμετέχουν στη συμπλοκοποίηση [254].

Για την παρασκευή των συμπλόκων κυκλοδεξτρινών με βιοδραστικές ενώσεις χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι όπως η λυοφιλοποίηση (freeze drying), η συγκαταβύθιση (coprecipitation), η λειοτρίβηση (paste method), η ξήρανση εκνεφωμένου διαλύματος (spray drying).

Για το σχηματισμό του σύμπλοκου, απαραίτητη είναι η παρουσία νερού, αφενός γιατί προκαλεί την υδρόφοβη αλληλεπίδραση μεταξύ του υποκαταστάτη και της υδρόφοβης εσωτερικής κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης και αφετέρου γιατί αποτελεί μέσο διάλυσης για το εγκλωβιζόμενο μόριο και την κυκλοδεξτρίνη [255]. Επίσης, το νερό είναι απαραίτητο για να διατηρηθεί η ακεραιότητα του σύμπλοκου καθώς μπορεί να δημιουργήσει ένα δεσμό μεταξύ των υδροξυλομάδων και των γειτονικών μορίων κυκλοδεξτρίνης που συντελεί στον εγκλωβισμό της βιοδραστικής ένωσης στο σύμπλοκο. Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου για την παρασκευή των συμπλόκων έγκλεισης πρέπει να στηρίζεται στη βιοδραστική ένωση που θέλουμε να δεσμευθεί στην κοιλότητα της κυκλοδεξτρίνης [253].

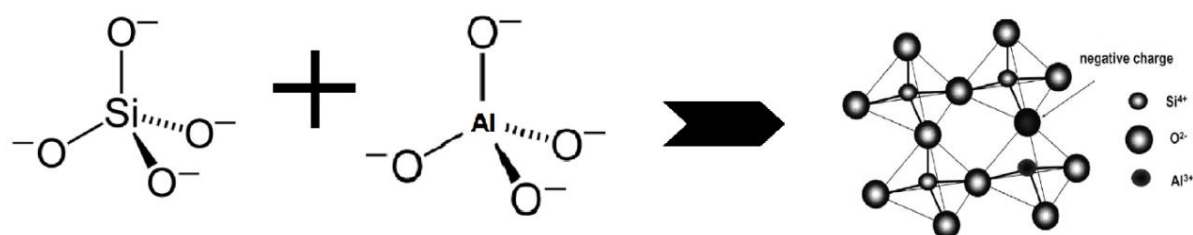
Η σύνθεσή των χημικά τροποποιημένων κυκλοδεξτρινών, βασίζεται στην αντίδραση χημικών μορίων με τις υδροξυλομάδες τους. Οι συνήθεις αντιδράσεις κατά την παραγωγή, είναι εστεροποιήσεις και αιθεροποιήσεις, οδηγώντας σε κυκλοδεξτρίνες με σημαντικά διαφοροποιημένες ιδιότητες. Η παραγωγή

τροποποιημένων κυκλοδεξτρινών στοχεύει στην αύξηση της υδατοδιαλυτότητας των κυκλοδεξτρινών και των συμπλόκων τους, αφού οι φυσικές κυκλοδεξτρίνες έχουν μικρή διαλυτότητα στο νερό. Επίσης, στοχεύει στη μεγαλύτερη σταθερότητα των σύμπλοκων ουσιών π.χ. των φαρμακευτικών ουσιών με τις κυκλοδεξτρίνες, αυτό οφείλεται στην ανάπτυξη ισχυρότερων δυνάμεων, με αποτέλεσμα την ελάττωση της ταχύτητας αποικοδόμησης του φαρμάκου.

5.3 Ζεόλιθοι

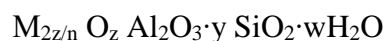
5.3.1 Γενική δομή των ζεόλιθων

Οι ζεόλιθοι είναι φυσικά ή συνθετικά ένυδρα κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά υλικά με νανοπορώδη δομή αποτελούμενη από διασυνδεδεμένα τετράεδρα TO_4 (βασική μονάδα δόμησης). Το άτομο T μπορεί να είναι οποιοδήποτε μέταλλο τετραεδρικής συναρμογής, αλλά συνήθως είναι Al ή Si. Η σύνδεση των τετραέδρων γίνεται μέσω γεφυρών οξυγόνου (κοινά άτομα οξυγόνου) διευθετημένα με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο από πόρους και κοιλότητες μοριακών διαστάσεων, όπως κελιά ή κανάλια [256]. Παρόλο που οι ζεόλιθοι ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών υλικών, διαχωρίζονται από άλλες πυριτικές δομές (όπως χαλαζίας, αστρίοι κ.λ.π.) εξαιτίας του μικροπορώδους (κελιά και κανάλια) που δημιουργείται από αυτή την διασύνδεση των τετραέδρων. Το **Σχήμα 5.7** αποτελεί αναπαράσταση των βασικών δομικών μονάδων (τετράεδρα πυριτίου ή αργιλίου), καθώς και του τρόπου διασύνδεσής τους μέσω κοινών ατόμων οξυγόνου.



Σχήμα 5.7: Σχηματική αναπαράσταση των βασικών δομικών μονάδων

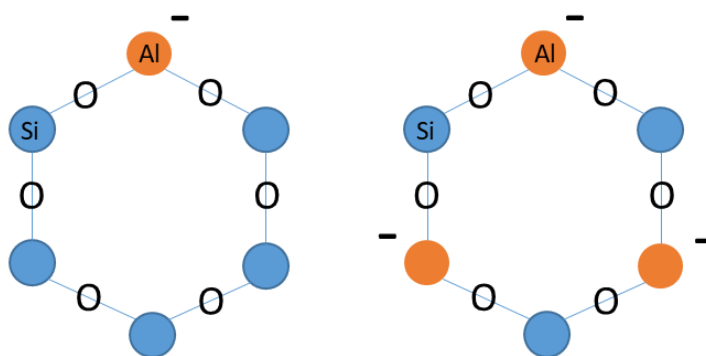
Οι ζεόλιθοι και τα υλικά που μοιάζουν με ζεόλιθο δεν αποτελούν μια εύκολα καθορισμένη οικογένεια κρυσταλλικών στερεών. Γενικά, η χημική σύσταση των ζεόλιθων μπορεί να περιγραφεί γενικά με τον ακόλουθο εμπειρικό μοριακό τύπο:



Όπου το $\gamma \geq 2$, n είναι το σθένος των εξισορροπητικών κατιόντων M, και w τα μόρια του νερού που περιλαμβάνονται μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του ζεόλιθου. Ένα απλό κριτήριο για τη διάκριση των ζεόλιθων και των υλικών που μοιάζουν με ζεόλιθο από τα πυκνότερα τεκτοπυριτικά υλικά, είναι με βάση την πυκνότητα πλαισίου (FD), τον αριθμό των τετραεδρικά συντονισμένων ατόμων πλαισίου (άτομα T) ανά 1000 \AA^3 . Ένα διάκενο είναι σαφώς αναγνωρίσιμο μεταξύ των τύπου ζεόλιθου υλικών και των πυκνών τετραεδρικών δομών πλαισίου. Η μέγιστη τιμή FD για ζεόλιθο κυμαίνεται από

19 έως πάνω από 21 άτομα T ανά 1000 \AA^3 , ανάλογα με τον τύπο του μικρότερου δακτυλίου που υπάρχει, ενώ το ελάχιστο, για πυκνότερες κατασκευές, κυμαίνεται από 20 έως 22 άτομα [257].

Στο κρυσταλλικό πλέγμα των ζεόλιθων, κάθε άτομο αργιλίου δημιουργεί πλεόνασμα αρνητικού φορτίου το οποίο εξισορροπείται από διάφορα ανταλλάξιμα κατιόντα, όπως H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} . Τα ελεύθερα αυτά κατιόντα καθώς και τα μόρια του νερού, συγκρατούνται χαλαρά και μπορούν να μετακινούνται και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα του περιβάλλοντος, χωρίς ουσιαστική αλλοίωση της κρυσταλλικής δομής [256]. Έτσι δημιουργούνται περιοχές όξινες κατά Brønsted (δότες πρωτονίων) οι οποίες είναι διάσπαρτες μέσα στο πλαίσιο (Σχήμα 5.8).



Σχήμα 5.8: Σχηματική αναπαράσταση των αρνητικά φορτισμένων θέσεων που δημιουργούνται στο πλαίσιο των ζεόλιθων όσο μειώνεται ο λόγος Si/Al

5.3.2 Ονοματολογία ζεόλιθων και ιδιότητες

Ο όρος ζεόλιθος χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1756 από τον Σουηδό ορυκτολόγο Axel Fredrik Cronstedt [258] για να ονομάσει το ορυκτό (στιλβίτης) το οποίο κατά τη βίαιη θέρμανση του άρχισε να αναπηδά. Έτσι ονόμασε αυτή την κατηγορία ορυκτών ζεόλιθους από το ελληνικό «ζέον λίθος» (πέτρα που βράζει). Από τότε έχουν ταυτοποιηθεί και καταγραφεί περισσότεροι από 63 φυσικοί ζεόλιθοι και έχουν παρασκευαστεί πάνω από 100 συνθετικοί ζεόλιθοι.

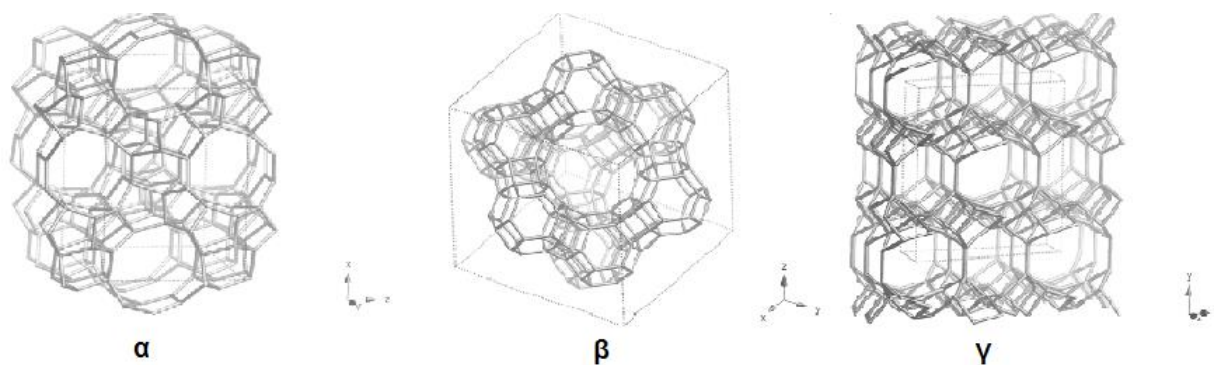
Οι φυσικοί ζεόλιθοι απαντώνται ως γεωλογικά αποθέματα σε όλο τον κόσμο, ιδίως σε πετρώματα που τμηματικά ή στο σύνολό τους έχουν ηφαιστειογενή προέλευση. Προέρχονται από την υδροθερμική αντίδραση διάφορων αργιλοπυριτικών ηφαιστειακών πετρωμάτων, όπως αστρίων και αστριοειδών, με αλκαλικά υπόγεια

ύδατα και καλύπτουν κυρίως μικρές κοιλότητες, σχισμές και αρμούς βασαλτικών λαβών και λιγότερο συχνά γρανιτών [259].

Από τους φυσικούς ζεόλιθους οι 6 πιο διαδεδομένοι είναι ο κλινοπιλολίτης (HEU), ο χαβαζίτης (CHA), ο μορδενίτης (MOR), ο φιλιπσίτης (PHI), το ανάλκιμο (ANA) και ο εριονίτης (ERI)³⁰ εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων στα φυσικά κοιτάσματα και της εμπορικής τους χρήσης στην γεωργία [259] αλλά και σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας και της κτηνοτροφίας [260].

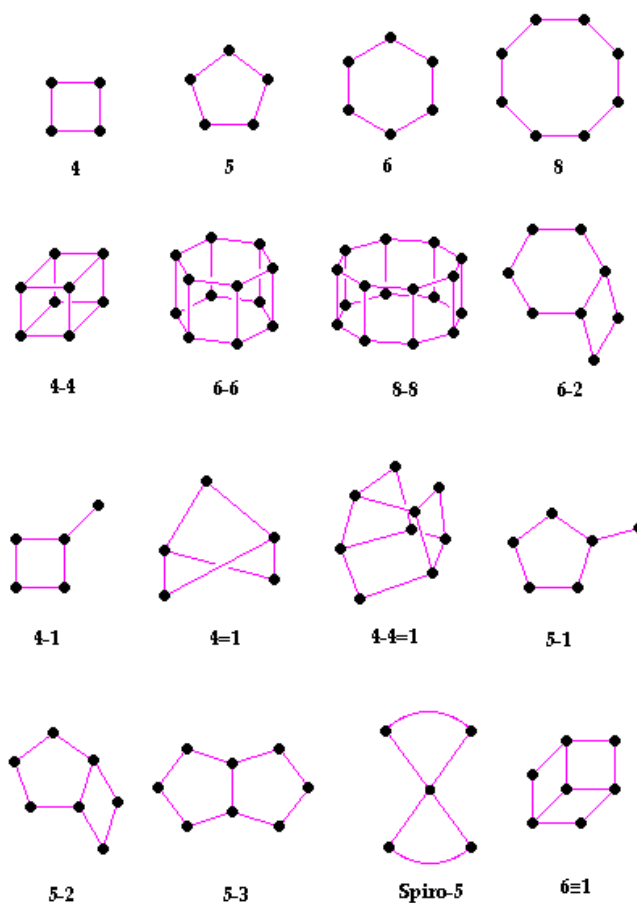
5.3.3 Δομικές μονάδες των ζεόλιθων

Για όλους τους τύπους πλαισίου (framework type) των κρυσταλλικών δομών τόσο των φυσικών όσο και των συνθετικών ζεόλιθων, η Διεθνής Ομοσπονδία Ζεόλιθων (International Zeolite Association, I.Z.A.) [iv] έχει αποδώσει μια κωδική ονομασία τριών γραμμάτων η οποία προέρχεται από τον «τύπο υλικού» (π.χ. MFI από τον ZSM-5, Zeolite Socony Mobil-Five, FAU από τον ορυκτό faujasite, LTA από τον Linde Type A, κλπ). Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζονται τρεις τύποι ζεόλιθων όπου κάθε κορυφή αντιπροσωπεύει ένα T άτομο και κάθε γραμμή μία γέφυρα οξυγόνου. Ο τύπος πλαισίου περιγράφει τον τρόπο διασύνδεσης των τετραέδρων TO_4 στο πλαίσιο με τη μέγιστη δυνατή συμμετρία, χωρίς να λαμβάνει υπόψη του τη χημική σύσταση, την παρατηρούμενη συμμετρία και το πραγματικό μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας. Έτσι, στον τύπο πλαισίου MFI αντιστοιχούν τόσο ο σιλικαλίτης-1 (καθαρά πυριτικός ζεόλιθος) όσο και ο ZSM-5 (αργιλοπυριτικός ζεόλιθος) [iv]. Ένα δεύτερο παράδειγμα αποτελούν οι ζεόλιθοι Κλινοπιλολίτης και Χιουλαντίτης, οι οποίοι έχουν τον ίδιο τύπο πλαισίου HEU αλλά διαφέρουν στο ότι ο Κλινοπιλολίτης περιέχει και κάλιο στη δομική του μονάδα.



Σχήμα 5.9: Οι τύποι πλαισίου α) MFI, β) FAU και γ) HEU

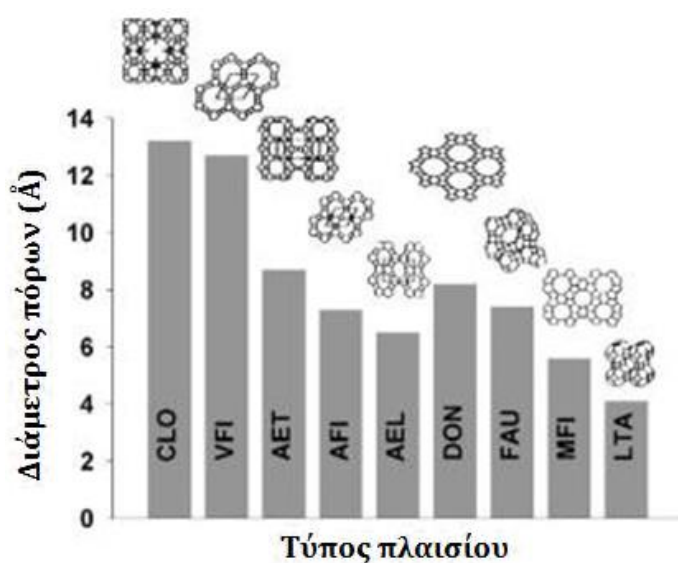
Οι βασικές δομικές μονάδες, δηλαδή τα τετράεδρα TO_4 , συνδέονται μεταξύ τους με γέφυρες οξυγόνου και σχηματίζουν τις δευτερεύουσες δομικές μονάδες (Secondary Building Units, SBU), τους δακτυλίους. Ο αριθμός αυτών των τετραέδρων καθορίζει το μέγεθος του δακτυλίου και εν συνεχεία του πόρου [iv], ενώ οι δακτύλιοι μπορεί να είναι μονοί, διπλοί και διακλαδισμένοι αποτελούμενοι από τέσσερα μέχρι δεκαέξι τετράεδρα. Οι ζεολιθικές δομές μπορεί να θεωρηθεί ότι υπάρχουν σε πεπερασμένες ή άπειρες μονάδες (αλυσίδες, στρώματα κλπ.). Οι πεπερασμένες μονάδες που έχουν βρεθεί εμφανίζονται στο **Σχήμα 5.10**, όπου κάθε κορυφή αναπαριστά ένα T άτομο και κάθε ευθεία μια γέφυρα οξυγόνου.



Σχήμα 5.10: Οι πεπερασμένες μονάδες που έχουν βρεθεί έως σήμερα [iv]

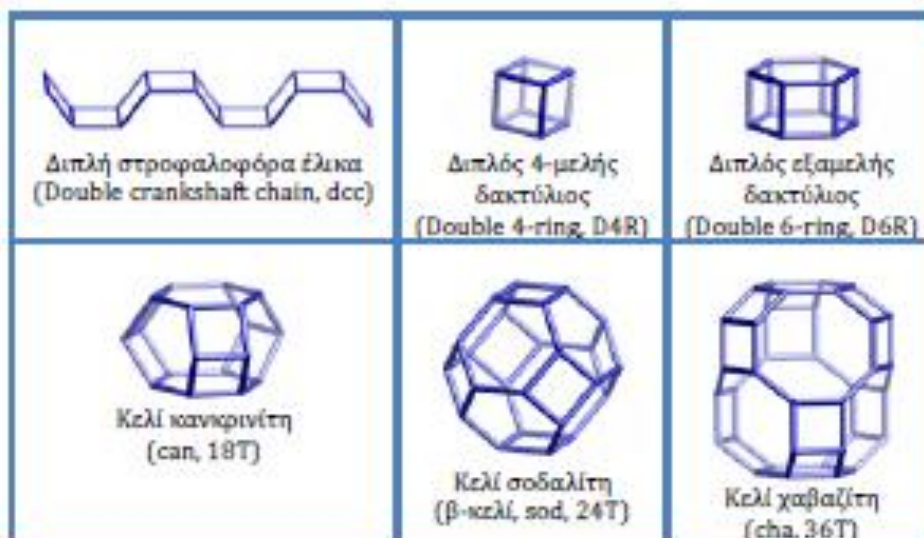
Στο **Σχήμα 5.11** παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα με το μέγεθος των πόρων διαφορετικών χαρακτηριστικών τύπων πλαισίων. Ωστόσο, οι πραγματικές

διαστάσεις των πόρων εξαρτώνται από την θερμοκρασία, το βαθμό αφυδάτωσης καθώς και από τα ανταλλάξιμα κατιόντα και τη χωρική κατανομή αυτών. Για παράδειγμα, η αποτελεσματική διάμετρος πόρων αυξάνεται ελαφρώς κατά τη σειρά: K–A ,Na– A ,Ca–A36. Εξαιτίας του μεγέθους της διαμέτρου των πόρων τους (~3-15 Å), οι ζεόλιθοι μπορούν να φιλοξενήσουν ή να διαχωρίσουν μικρά ιόντα, νερό ή μεγαλύτερα μόρια ή ιόντα οργανικής φύσεως και για αυτό τους αποδόθηκε η ονομασία μοριακά «κόσκινα» ή αλλιώς μοριακοί ηθμοί [261]. Έτσι επισημαίνεται η ικανότητα των ζεόλιθων να διακρίνουν μόρια με βάση την εκλεκτικότητα ως προς το μέγεθος, το σχήμα ή και την πολικότητα των μορίων [262].



Σχήμα 5.11: Το μέγεθος πόρων διαφόρων τύπων πλαισίου

Η περαιτέρω διασύνδεση αυτών των δακτυλίων δημιουργεί διάφορες σύνθετες δομικές μονάδες (Composite Building Units, CBU), όπως είναι τα κελιά, τα κανάλια, οι αλυσίδες και τα ελάσματα. Ορισμένες σύνθετες δομικές μονάδες είναι κοινές σε πολλούς ζεόλιθους και για αυτό τους έχουν αποδοθεί συγκεκριμένα ονόματα (υπερκελί ή α-κελί, κελί σοδαλίτη ή β-κελί, κελί κανκρινίτη κ.α.). Είχε προταθεί μάλιστα, η ταυτοποίηση και η ονομασία των διαφόρων τύπων πλαισίου να γίνεται με βάση το πλήθος και το είδος των υπομονάδων από τις οποίες αποτελούνται. Στο **Σχήμα 5.12** παρουσιάζονται ορισμένες από τις πιο κοινά εμφανιζόμενες σύνθετες δομικές μονάδες.



Σχήμα 5.12: Οι πιο κοινές σύνθετες δομές των πλαισίων των ζεόλιθων [iv]

Με περαιτέρω διακλαδώσεις αυτών των σύνθετων δομικών μονάδων, δημιουργείται το τρισδιάστατο σύστημα καναλιών και κοιλοτήτων των ζεόλιθων που ορίζει και το κρυσταλλικό πλέγμα του τύπου πλαισίου και στο οποίο οφείλεται το μεγάλο πορώδες των ζεόλιθων (περίπου 20 – 50%). Οι σύνθετες δομικές μονάδες μπορούν να συνδεθούν με πολλούς τρόπους και να μας δώσουν διαφορετικούς τύπους πλαισίου.

5.3.4 Φυσικοχημικές ιδιότητες ζεόλιθων

Οι ιδιαιτερότητες της δομής των ζεόλιθων, τόσο των φυσικών όσο και των συνθετικών όπως περιεγράφηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, είναι υπεύθυνες για τις ιδιαίτερα χρήσιμες, σε πολλές εφαρμογές, φυσικοχημικές ιδιότητες τους οι κυριότερες από τις οποίες είναι [263]:

- ✚ Οξύτητα – Εξαιτίας των όξινων περιοχών κατά Brønsted
- ✚ Ιοντοεναλλακτική ικανότητα – Ανταλλάξιμα εξισορροπητικά κατιόντα
- ✚ Εκλεκτική προσρόφηση – Πόροι και κανάλια μοριακών διαστάσεων, μοριακοί ηθμοί
- ✚ Μεγάλη ειδική επιφάνεια – Εξαιτίας της μικροπορώδους δομής
- ✚ Δομική σταθερότητα – Ανθεκτικότητα σε όξινο και βασικό περιβάλλον
- ✚ Θερμική σταθερότητα – Θερμοκρασίες μέχρι 1000°C

Από τις παραπάνω ιδιότητες και συχνά από τον συνδυασμό τους απορρέουν σημαντικά οφέλη για χρήση των ζεόλιθων σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Οι τρεις πιο σημαντικές εμπορικές εφαρμογές των συνθετικών ζεόλιθων είναι: στα απορρυπαντικά για την αποσκλήρυνση του νερού, ως προσροφητικές ουσίες σε διάφορους διαχωρισμούς ή ροφήσεις και ως καταλύτες σε διάφορες χημικές αντιδράσεις. Σε πολλές άλλες εφαρμογές χρησιμοποιούνται φυσικοί ζεόλιθοι από εξόρυξη όπως στην γεωργία, στην κτηνοτροφία, στα οικοδομικά υλικά, στον καθαρισμό νερού σε οικιακά φίλτρα και άλλα.

5.3.4.1 Ιοντοανταλλαγή

Ο Eichorn το 1858 απέδειξε ότι τα κατιόντα των φυσικών ζεόλιθων χαβαζίτη και νατρολίτη μπορούσαν, αντιστρεπτά, να εναλλαχθούν από άλλα. Από τότε είναι γνωστό ότι η χημική σύσταση των ζεόλιθων έχει μεγάλη επίδραση στην ικανότητα ιοντοεναλλαγής κατιόντων, κυρίως όσον αφορά την εκλεκτικότητά τους. Επομένως, η πρώτη από τις ιδιότητες των ζεόλιθων που ερευνήθηκε είναι η ιοντοεναλλαγή, δηλαδή ανταλλαγή των εξισοροπητικών κατιόντων της δομής των ζεόλιθων με κατιόντα που βρίσκονται στο διάλυμα. Η ικανότητα ανταλλαγής καθώς και η εκλεκτικότητα κατιόντος εξαρτώνται από πολλές παραμέτρους, οι κυριότεροι από τις οποίες είναι: το μέγεθος και το σχήμα του νέου κατιόντος, η πυκνότητα του ανιονικού φορτίου στο πλαίσιο, το σθένος του κατιόντος, η θερμοκρασία και το pH του διαλύματος, η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα και τα χαρακτηριστικά της δομής του κάθε ζεόλιθου [264]. Για τον ίδιο τύπο πλαισίου, η πυκνότητα ανιονικού φορτίου εξαρτάται από το λόγο Si/Al, και συνεπώς η διαφορά στην σύσταση επηρεάζει επίσης την εκλεκτικότητα σε κατιόντα [256]. Η ικανότητα ιοντοεναλλαγής μετράται ως ο αριθμός χιλιοστο-ισοδύναμων (milli equivalents) ανά γραμμάριο ζεόλιθου.

Οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων απομακρύνοντας ιόντα NH_4^+ μέσω της ιοντοεναλλαγής από τους υπονόμους και τα γεωργικά απόβλητα και επίσης στην κτηνοτροφία όπου η προσθήκη μόλις 1% κλινοπτιλολίτη σε εγκαταστάσεις εκτροφής ζώων, έδειξε ότι βελτιώνει την μετατροπή της τροφής, μειώνει την εκπεμπόμενη αμμωνία κατά 80%, δρα σαν μυκητοξίνη και βελτιώνει την οστική μάζα [256]. Επιπλέον, η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των φυσικών και συνθετικών ζεόλιθων έχει βρει εφαρμογή στα λιπάσματα [265], όπου

αντικαθιστούν τα φωσφορικά άλατα, μειώνοντας τις αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

5.3.4.2 Προσρόφηση

Αυτή η ιδιότητα των ζεόλιθων έχει άμεση σχέση με την κρυσταλλική τους δομή και την ικανότητά τους να διαχωρίζουν μόρια με βάση το μέγεθος, το σχήμα ή την πολικότητά τους, δηλαδή την ικανότητα μοριακής διήθησης. Οι ζεόλιθοι είναι ικανοί να προσροφήσουν μεγάλες ποσότητες μορίων, εφόσον αυτά είναι μικρού μεγέθους ώστε να εισέλθουν από τους πόρους του κρυστάλλου. Τα ροφημένα είδη μπορούν να απομακρυνθούν με αύξηση της θερμοκρασίας, μείωση της πίεσης, αντικατάστασής τους από άλλα μόρια μέσω αντίστροφης ροής ή όλα τα παραπάνω. Επιπλέον θα πρέπει να τονιστεί ότι η ικανότητα μοριακής διήθησης μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά από το ποσοστό της ενυδάτωσης και από την ιοντοανταλλαγή καθώς το νερό και τα κατιόντα μοιράζονται τις ίδιες κοιλότητες και κανάλια με τα προσροφημένα είδη [266]. Τα ιοντοεναλλαγμένα κατιόντα μπορεί να έχουν καταλάβει θέσεις κοντά στα παράθυρα ή στις διασυνδέσεις μεταξύ των κοιλοτήτων, εμποδίζοντας έτσι την είσοδο μεγάλων μορίων και διευκολύνοντας τη διέλευση των μικρότερων, τροποποιώντας σημαντικά την προβλεπόμενη συμπεριφορά του μοριακού ηθμού. Το μέγεθος της τροποποίησης εξαρτάται από το σχετικό μέγεθος των ιοντοεναλλαγμένων κατιόντων ως προς τις ελεύθερες διαστάσεις των παραθύρων.

Πολικά μόρια προσροφούνται εκλεκτικά παρουσία μη πολικών μορίων και έτσι το νερό, το υδρόθειο, η αμμωνία, το διοξείδιο του θείου και το μονοξείδιο του άνθρακα μπορούν να απομακρυνθούν από διάφορα υγρά ή αέρια μίγματα στα διυλιστήρια πετρελαίου, σε μονάδες παραγωγής φυσικού αερίου και σε χημικές ή πετροχημικές μονάδες χρησιμοποιώντας τον κατάλληλο ζεόλιθο στις κατάλληλες συνθήκες [266]. Τα πλεονεκτήματα από αυτή την διαδικασία είναι ότι αποτρέπεται η δηλητηρίαση των καταλυτών, η διάβρωση των σωλήνων ενώ παράλληλα βελτιώνεται η καθαρότητα του τελικού προϊόντος. Επομένως, ο τύπος του ζεόλιθου επιλέγεται ώστε να έχει άνοιγμα πόρων κατάλληλο για την προς απομάκρυνση ουσία ή ώστε να επιτρέπεται η διέλευση όλων των συστατικών του μίγματος απομακρύνοντας μόνο τα πολικά.

Τα τελευταία χρόνια, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται επιτυχώς στους καταλυτικούς μετατροπείς σαν παγίδες υδρογονανθράκων εμπλουτισμένοι με κάποια

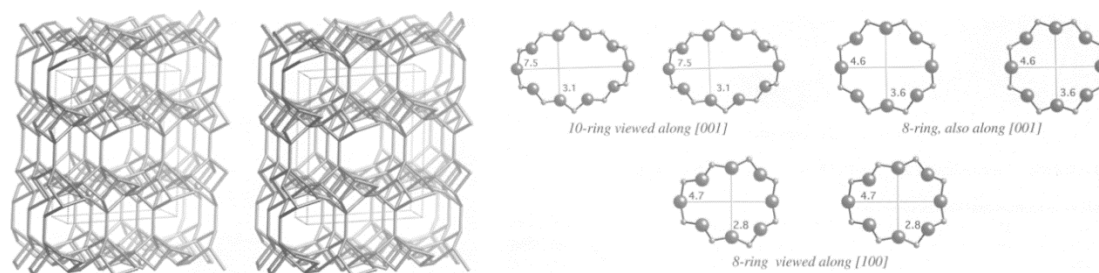
βάση για την υποβάθμιση των NOx και κάποιο ευγενές μέταλλο σαν καταλύτη για την οξείδωση των υδρογονανθράκων και του CO [267].

Σημαντική είναι επίσης η χρησιμοποίηση ζεόλιθων για τον διαχωρισμό του αέρα και την παραγωγή O₂ υψηλής καθαρότητας (90-95%). Πολλοί ζεόλιθοι ροφούν το N₂ ισχυρότερα από το O₂ του αέρα, ενώ σε υψηλές συνθήκες πίεσης αυτός ο διαχωρισμός αυξάνει καθώς ροφάται μόνο N₂ και όχι το οξυγόνο το οποίο συλλέγεται. Στη συνέχεια, με μείωση της πίεσης το N₂ εκροφάται και απορρίπτεται [268].

Άλλες παρόμοιες εφαρμογές αφορούν την απομάκρυνση της υγρασίας, ενώσεων του θείου και άλλων τοξικών από το φυσικό αέριο κατά την άντλησή του από το υπέδαφος αποτρέποντας τη διάβρωση των σωληνώσεων και βελτιώνοντας την καθαρότητα του φυσικού αερίου [269]. Το κορεσμένο σε υγρασία ρεύμα του φυσικού αερίου, διαβιβάζεται σε κλίνες οι οποίες είναι πληρωμένες με δισκία ζεόλιθων που ροφούν εκλεκτικά το νερό και τα υπόλοιπα είδη [270].

5.4 Κλινοπιλολίτης

Ο κλινοπιλολίτης ή αλλιώς κλινοπιλολίθος είναι ένας ζεόλιθος με τύπο πλαισίου HEU (Σχήμα 5.13). Στον ίδιο τύπο πλαισίου ανήκουν επίσης ο Χιουλαντίτης, ο άνυδρος Ca, NH₄-Χιουλαντίτης, ο Χιουλαντίτης-Ba και ο LZ-219. Το σχήμα της μοναδιαίας κυψελίδας είναι μονοκλινές με κρυσταλλικό τύπο: Ca₄(H₂O)₂₄[Al₄Si₂₈O₇₂]-HEU (Cm, a=17.718Å, b=17.897 Å, c=7.428 Å, β=116.42°) και πυκνότητα πλαισίου: 17.1 T/1000Å³ [257]. Συναντάται σε τρεις μορφές: Κλινοπιλολίτης – K, Κλινοπιλολίτης – Na και Κλινοπιλολίτης – Ca.



Σχήμα 5.13: Ο τύπος πλαισίου HEU όπως φαίνεται σε τομή από διάφορα κρυσταλλογραφικά επίπεδα

5.4.1 Κρυσταλλική δομή

Τόσο ο κλινοπιλολίτης όσο και ο Χιουλαντίτης διαθέτουν το ίδιο τετραεδρικό πλαίσιο (HEU) και σχηματίζουν συνεχείς συνθετικές σειρές που μερικές φορές αναφέρονται ως ζεόλιθοι της ομάδας του χιουλαντίτη. Οι κρυσταλλικές δομές του κλινοπιλολίτη και του χιουλαντίτη περιγράφονται κυρίως ως μονοκλινικές, ομάδα διαστήματος $C2 / m$ [271 – 285]. Το πλαίσιο HEU περιέχει τρία σύνολα διασταυρωμένων καναλιών που βρίσκονται όλα στο επίπεδο (010). Δύο από τα κανάλια είναι παράλληλα με τον άξονα c : τα κανάλια A σχηματίζονται από ισχυρά συμπιεσμένους δεκαμελούς δακτυλίους (ανοίγματος $3,0 \times 7,6 \text{ \AA}$) και τα κανάλια B περιορίζονται από οκταμελείς δακτυλίους (ανοίγματος $3,3 \times 4,6 \text{ \AA}$). τα κανάλια C είναι παράλληλα προς τον άξονα a ή $[102]$ και σχηματίζονται επίσης από οκταμελείς δακτυλίους (ανοίγματος $2,6 \times 4,7 \text{ \AA}$).

Ο Alberti (1972) [281] κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η αληθινή πιθανή χαμηλότερη συμμετρία του χιουλαντίτη δεν μπορεί να εξαχθεί αξιόπιστα από δεδομένα μονοκρυσταλλικών ακτινών X λόγω ισχυρών συσχετίσεων των σχετικών θέσεων της ψευδο-συμμετρίας $C2 / m$ κατά τη διάρκεια της διαδικασίας των ελαχίστων τετραγώνων. Έτσι οι $C1$, $C1$, Cm , $C2$, $C2 / m$ είναι πιθανές ομάδες διαστήματος για το κλινοπιλολίτη και τον χιουλαντίτη.

Οι Akizuki et al. (1999) [286] προσδιόρισαν με οπτικές μεθόδους και περίθλαση ακτινών X ότι ένας μακροσκοπικός κρύσταλλος χιουλαντίτη αποτελείται από τομείς ανάπτυξης που εμφανίζουν τρικλινή και μονοκλινή συμμετρία όπου οι τρικλινείς τομείς εξηγούνται από τη (Si, Al) διάταξη στις κρυσταλλικές επιφάνειες.

Οι Yang και Armbruster (1996) [283] και Stolz et al. (2000a, b) [285], [287], δήλωσαν ότι, λόγω προβλημάτων συσχέτισης, η μείωση της συμμετρίας στον χιουλαντίτη μπορεί να διαχωριστεί μόνο από δεδομένα ακτινών X όταν διερευνηθούν σε κατιοντοανταλλασσόμενα δείγματα, όπου η κατανομή κατιόντων εκτός πλαισίου αντικατοπτρίζει επίσης τη χαμηλότερη συμμετρία.

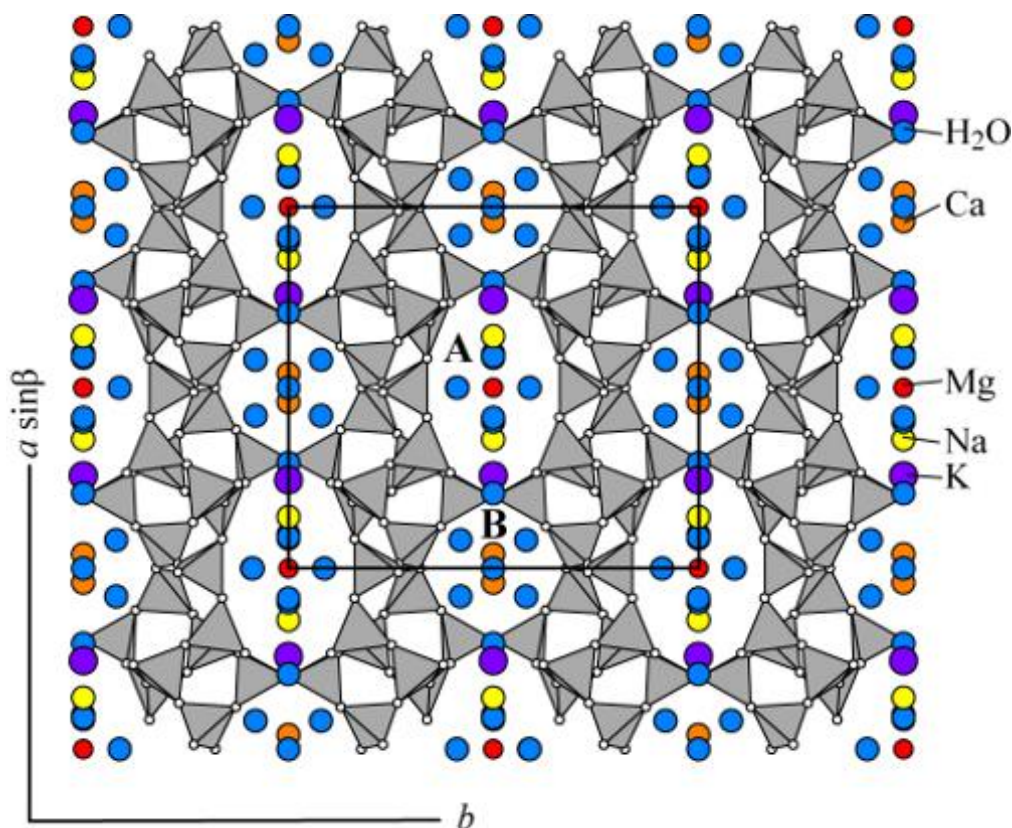
Έχουν αναφερθεί διαφορετικοί βαθμοί (Si, Al) διάταξης για τις πέντε διαφορετικές τετραεδρικές θέσεις (υποθέτοντας την ομάδα διαστήματος $C2 / m$) τόσο για τον χιουλαντίτη όσο και για τον κλινοπιλολίτη. Σε όλους τους αλλοτροπικούς σχηματισμούς, το τετράεδρο με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε Al, T2, ενώνει τα

«φύλλα» των ομάδων $T_{10}O_{20}$, μοιράζοντας τα κορυφαία τους οξυγόνα. Μια μελέτη περίθλασης νετρονίων από τους Hambley και Taylor (1984) [275] ανακάλυψε την πλειοψηφία των ατόμων H και βρήκε τιμές (Si, Al) συμμετρίας παρόμοιες με άλλους αλλοτροπικούς σχηματισμούς $C2 / m$. Η επιπρόσθετη διάταξη (Si, Al), λόγω μικρότερης συμμετρίας (C1 ή Cm), επιλύθηκε από τους Yang και Armbruster (1996) [283], Sani et al. 1999 [284], και Stolz et al. (2000a, b) [285], [287].

Δύο κύριες περιοχές καναλιών κατιόντων έχουν αναφερθεί από όλους τους ερευνητές και τουλάχιστον δύο ακόμη περιοχές χαμηλότερης πληρότητας έχουν αναφερθεί από άλλους (π.χ., Sugiyama and Takéuchi 1986 [288], Armbruster and Gunter 1991 [277], Armbruster 1993 [278]). Οι θέσεις αυτές περιέχουν συνήθως Na (νάτριο), Ca (ασβέστιο), K (κάλιο) και Mg (μαγνήσιο), με τα Na και K να βρίσκονται κοντά στη διασταύρωση των καναλιών A και C και το Ca να βρίσκεται στο κανάλι B. Η θέση Na στο κανάλι A γενικά περιέχει επίσης Ca, ενώ η θέση Ca στο κανάλι B είναι κυρίως χωρίς Na. Το K και το Na εμφανίζονται σε κοντινές τοποθεσίες, αλλά το K είναι περισσότερο στο επίκεντρο του καναλιού C. Και τα δύο διακρίνονται από τις διαφορετικές αποστάσεις τους από το πλαίσιο. Τα ιόντα Na, K και Ca βρίσκονται στο κατοπτρικό επίπεδο (010), είναι παρόντα στη συμμετρία $C2/m$ ή Cm, και συντονίζονται με τα οξυγόνα πλαισίου και τα μόρια H_2O του καναλιού. Σε ένα αλλοτροπικό σχηματισμό, το Na ήταν συντονισμένο με τέσσερα οξυγόνα πλαισίου και πέντε εντόνως αταξικά και εν μέρει καταλαμβανόμενα μόρια H_2O , ενώ και τα Ca και K ήταν συντονισμένα σε τέσσερα οξυγόνα πλαισίου και τέσσερα μόρια H_2O καναλιών (Gunter et al., 1994 [279]). Το Mg συνήθως βρίσκεται στο κέντρο του καναλιού A, που συντονίζεται μόνο σε έξι αταξικά H_2O (Koyama and Takéuchi 1977 [272], Sugiyama and Takéuchi 1986 [288], Armbruster 1993 [278]).

Ο κλινοπιλολίτης (**Σχήμα 5.14**) και ο Χιουλαντίτης περιέχουν διαφορετικές ποσότητες H_2O συναρτήσει της χημείας των εκτός πλαισίου κατιόντων τους (Bish 1988 [51], Yang and Armbruster 1996 [283]) και της κατάστασης ενυδάτωσης. Τα μόρια H_2O που εμφανίζονται στο B κανάλι (συντονισμένα με Ca) είναι συνήθως πλήρως κατεχόμενα, ενώ εκείνα που απαντώνται στο κανάλι A είναι γενικά μόνο εν μέρει κατειλημμένα (Koyama and Takéuchi 1977 [272], Armbruster and Gunter 1991 [277]). Ο δομικός μηχανισμός της αφυδάτωσης και η συνοδευτική παραμόρφωση πλαισίου

μελετήθηκαν από τους Alberti και Vezzalini (1983) [274], Armbruster and Gunter (1991) [277] και Armbruster (1993) [278].



Σχήμα 5.14: Η κρυσταλλική δομή του κλινοπτιλολίτη-Na με κατιονικές θέσεις από την τελειοποίηση των Koyama και Takéuchi (1977) [272]. Συνήθως ο κλινοπτιλολίτης περιέχει 4 έως 7 κατιόντα ανά μονάδα κελιού [290]

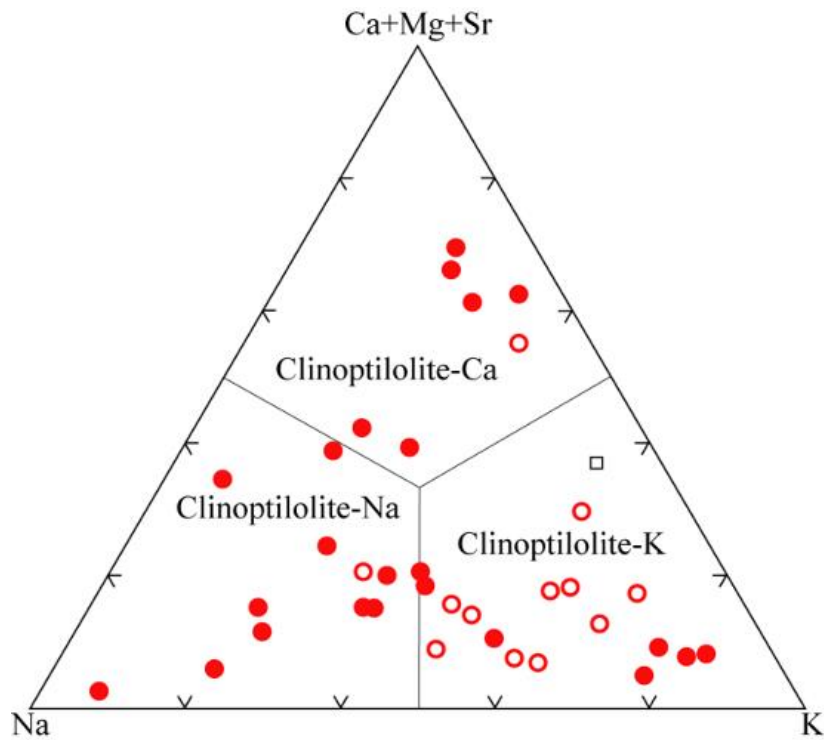
5.4.2 Χημική σύνθεση

Αντιπροσωπευτικές αναλύσεις των τριών ειδών κλινοπτιλολίτη απεικονίζονται στο σχήμα 19. Τα είδη αυτά, εμφανίζονται ως προϊόντα διαγενετικής αλλοίωσης των ηφαιστειακών ιζημάτων σε λίμνες αλατούχα και θαλάσσια συσσώρευση, συμπεριλαμβανομένων πελαγικών και πυριτικών αργίλων σε ιζήματα βαθέων υδάτων και σε κοιλάτες σε ηφαιστειακά πετρώματα που στη σύνθεσή τους κυμαίνονται από βασάλτη σε ριόλιθο. Με τους νέους ορισμούς (Coombs et al., 1997) [291] αυτά τα είδη έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Si, $Si / Al = 5$ (83% Si, 17% Al) και TSi μεγαλύτερο από 0.80. Στον **Πίνακα 5.1** που ακολουθεί, παρουσιάζεται ο χημικός τύπος για τα τρία είδη κλινοπτιλολίτη.

Πίνακας 5.1: Ο χημικός τύπος για τα τρία είδη κλινοπτιλολίτη

ΟΝΟΜΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ
Clinoptilolite – K	$ (K,Na,Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5}) 6(H_2O)_{20} [Al_6 Si_{30} O_{72}]$
Clinoptilolite – Na	$ (Na,K,Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5}) 6(H_2O)_{20} [Al_6 Si_{30} O_{72}]$
Clinoptilolite – Ca	$ (Ca_{0.5},Na,K, Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5}) 6(H_2O)_{20} [Al_6 Si_{30} O_{72}]$

Ο κλινοπτιλολίτης – K είναι ο πιο διαδεδομένος, κυρίως επειδή στον κλινοπτιλολίτη βαθιάς θάλασσας επικρατεί το K. Ωστόσο, υπάρχουν επίσης πολλές εμφανίσεις του κλινοπτιλολίτη – K σε ριολιθικά νερά από χερσαία και θαλάσσια περιβάλλοντα. Τόσο ο κλινοπτιλολίτης – Na όσο και ο κλινοπτιλολίτης – Ca εμφανίζονται σε ένα ευρύ φάσμα περιβαλλόντων, συμπεριλαμβανομένης της διαγονετικής αντικατάστασης των ριολιθικών ηφαιστειακών πετρωμάτων, των ενεργών υδροθερμικών συστημάτων και των ρηγμάτων και κοιλοτήτων σε ηφαιστειακά πετρώματα. Το Mg εμφανίζεται σχεδόν σε όλους τους κλινοπτιλολίτης, αλλά μεγάλες ποσότητες (μεγαλύτερες από 1% κατά βάρος) μπορεί να αντανakλούν σμεκτιτική άργιλο στους ηφαιστειακούς βράχους. Όπως και σε άλλους ζεόλιθους, ο Fe (σίδηρος) είναι πιθανότατα Fe^{3+} και βρίσκεται σε τετραεδρικές θέσεις, αλλά ποσότητες πάνω από 0,5 άτομα / κύτταρο μπορεί να οφείλονται στον συμπεριλαμβανόμενο αιματίτη. Τα Sr (στρόντιο) και Ba (βάριο) είναι πολύ λιγότερο συνηθισμένα σε είδη κλινοπτιλολίτη από ότι στον χιουλαντίτη. Παρόλα αυτά, τα Mg, Sr και Ba θα πρέπει πάντα να αναζητούνται κατά την ανάλυση ενός μέλους της δομικής ομάδας HEU.



Σχήμα 5.15: Στο Διάγραμμα Na - (Ca + Mg + Sr) - K οι στεροί κύκλοι αντιπροσωπεύουν συνθέσεις από χερσαίες εμφανίσεις κλινοπτιλολίθου, ενώ οι ανοιχτοί κύκλοι αντιπροσωπεύουν αυτές από τη βαθιά θάλασσα

Στον **Πίνακα 5.2** που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά ορισμένα χαρακτηριστικά του κλινοπτιλολίτη συγκριτικά με τους υπόλοιπους γνωστούς, φυσικούς ζεόλιθους.

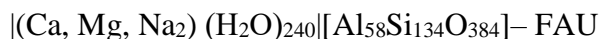
Πίνακας 5.2: Χαρακτηριστικές παράμετροι διαφόρων τύπων ζεόλιθων [257]

Ζεόλιθος	Αντιπροσωπευτικός τύπος μοναδιαίας κυψελίδας	% Όγκος κενών	Διαστάσεις καναλιών (Å)	Θερμική σταθερότητα	Ικανότητα ιοντοανταλλαγής (meq/g)
Αναλσίμις	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	18	2.6	Υψηλή	4.54
Χαμπαζίτης	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	47	3.7 x 4.2	Υψηλή	3.81
Κλινοπιτολίτης	$(\text{Na}_4\text{K}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	39	3.9 x 5.4	Υψηλή	2.54
Εριονίτης	$(\text{Na}, \text{Ca}_5\text{K})_9(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	35	3.6 x 5.2	Υψηλή	3.12
Φωγιασίτης	$\text{Na}_{58}(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	47	7.4	Υψηλή	3.39
Φεργιερίτης	$(\text{Na}_2\text{Mg}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$		4.3 x 5.5 3.4 x 4.8	Υψηλή	2.33
Χιουλαντίτης	$\text{Ca}_3(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	39	4.0 x 5.5 4.4 x 7.2 4.1 x 4.7	Χαμηλή	2.91
Λομοντίτης	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$		4.6 x 6.3	Χαμηλή	4.25
Μορδενίτης	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	28	2.9 x 5.7 6.7 x 7.0	Υψηλή	2.29
Φίλιπσίτης	$(\text{Na}, \text{K})_{10}(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	31	4.2 x 4.4 2.8 x 4.8 3.3	Χαμηλή	3.87
Linde A	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	47	4.2	Υψηλή	5.48
Linde X	$\text{Na}_{88}(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}) \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	50	7.4	Υψηλή	4.73

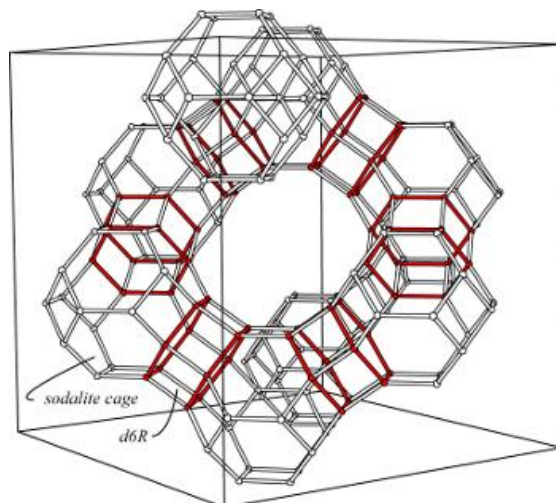
5.5 Ζεόλιθος X – Linde Type X

5.5.1 Η κρυσταλλική δομή του Ζεόλιθου X

Ο ζεόλιθος X μαζί με τον ζεόλιθο Y ανήκουν στην κατηγορία των αλουμινοπυριτικών μοριακών κόσκινων με τύπο πλαισίου FAU (φωγιασίτης) που μπορεί να αναγραφεί με το χημικό τύπο [iv]:



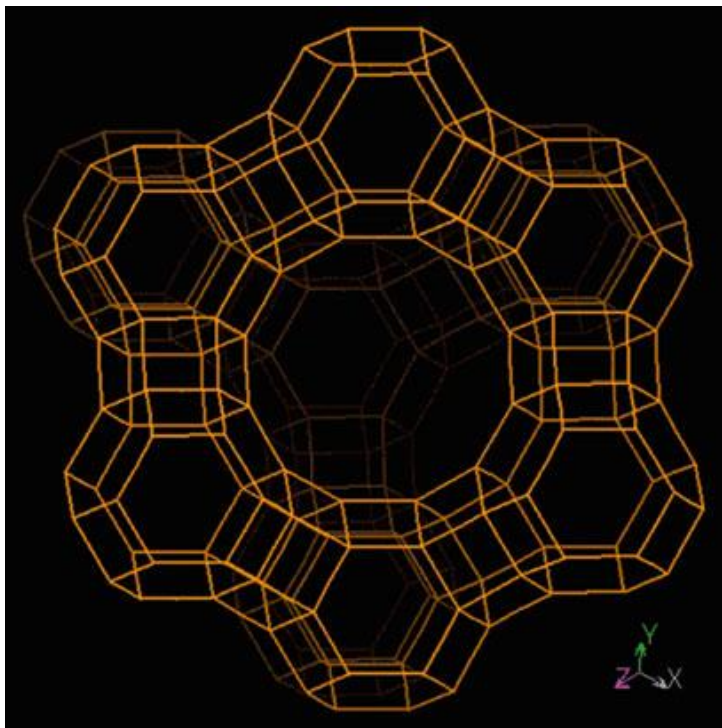
Ο φωγιασίτης είναι σπάνιος ζεόλιθος, όμως οι συνθετικοί ζεόλιθοι X και Y χρησιμοποιούνται ευρέως ως προσροφητές και καταλύτες. Ο ζεόλιθος X διαφέρει από τον ζεόλιθο Y με το λόγο Si / Al σε ατομική αναλογία η οποία κινείται τυπικά στην περιοχή από 1 σε 1.5 για το X και υψηλότερο για τον ζεόλιθο τύπου Y. Ο υψηλός λόγος Si / Al είναι επιθυμητός λόγω της θερμικής σταθερότητας που εκφράζει, μια ιδιότητα που είναι λιγότερο ευνοϊκή για τον ζεόλιθο X. Οι 24 τετράεδρες κυβοεκταεδρικές μονάδες (κλωβοί σοδαλίτη) στον τύπο πλαισίου FAU είναι διατεταγμένες με τον ίδιο τρόπο όπως τα άτομα άνθρακα στο διαμάντι (**Σχήμα 5.16**). Συνδέονται μέσω εξαγωνικών πρισμάτων (διπλοί εξαδακτύλιοι) σχηματίζοντας μια τρισδιάστατη δομή πορώδους καναλιού κατά μήκος του κρυσταλλογραφικού επιπέδου [110], που χαρακτηρίζεται από 12 ανοίγματα παραθύρων δακτυλίων οξυγόνου με οπές 8 Å και υπερκελιά περίπου 12 Å [292].



Σχήμα 5.16: Κλωβοί σοδαλίτη στον τύπο πλαισίου FAU

Το υπερκελί του ζεόλιθου τύπου FAU κατά μήκος του [111] κρυσταλλογραφικού επιπέδου φαίνεται στο Σχήμα 5.16. Ο συνδυασμός μεγάλων

κενών όγκων και μεγάλων πορωδών ανοιγμάτων σε ένα τρισδιάστατο σύστημα καναλιών κάνει το μοριακό κόσκινο FAU ιδανικό για πολλές καταλυτικές εφαρμογές. Αυτός ο ζεόλιθος είναι επίσης ελκυστικός λόγω της υψηλής ανταλλαγής ιόντων και λόγω των προσροφητικών του ιδιοτήτων.



Σχήμα 5.17: Το υπερκελί του ζεόλιθου τύπου FAU κατά μήκος του [111] κρυσταλλογραφικού επιπέδου

Ο συνδυασμός των ιόντων Si^{4+} και Al^{3+} οδηγεί σε έλλειψη θετικού φορτίου που εξισορροπείται από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Λόγω του πολύ χαμηλού λόγου $\text{Si} / \text{Al} = 1.2$ (55% Si, 45% Al), το πλαίσιο ζεόλιθου X παρέχει ένα μεγάλο αριθμό θέσεων ανταλλαγής κατιόντων που εξισορροπούν το πλαίσιο αλουμινίου, οδηγώντας έτσι σε υψηλά περιεχόμενα κατιόντων και σε υψηλή χωρητικότητα ιοντοανταλλαγής.

5.5.2 Χημική σύνθεση

Το φάσμα συνθέσεων πλαισίου του φυσικού φωγιασίτη είναι αρκετά στενό σε σύγκριση με εκείνο του συνθετικού. Το TSi κυμαίνεται από 0.725 έως 0.680 για όλους εκτός από έναν φυσικό φωγιασίτη, το οποίο είναι 0.644. Φωγιασίτης έχει συντεθεί σε όλο το φάσμα σύνθεσης από περίπου 0.57 (Linde X) έως 0.708 (Linde Y) και μέχρι και 0,75 [294].

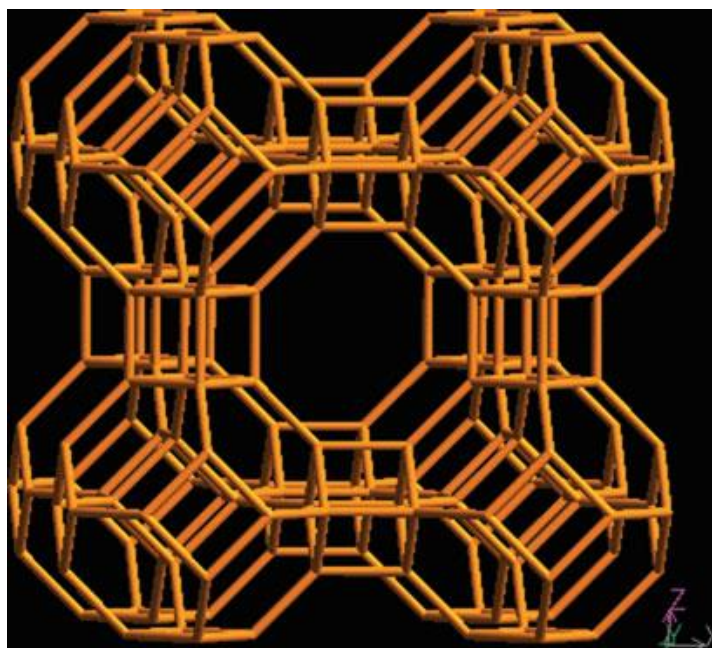
Το περιεχόμενο κατιόντων εκτός πλαισίου της σειράς του φωγιασίτη εκτείνεται από επικρατούντα Ca σε επικρατούντα Na ιόντα. Το Mg εμφανίζεται σε μικρές ποσότητες σε όλα τα δείγματα και Mg φωγιασίτης βρέθηκε μόνο σε ένα παλιό μουσειακό δείγμα από το Sasbach της Γερμανίας. Με λίγες εξαιρέσεις, τα ιόντα K, Sr και Ba γενικά είτε απουσιάζουν ή είναι δευτερεύοντα στα γνωστά δείγματα.

5.6 Ζεόλιθος A – Linde Type A

Ο ζεόλιθος A, επίσης γνωστός ως LTA (Linde Type A), ανήκει στην οικογένεια των μοριακών αργιλοπυριτικών κόσκινων. Χαρακτηρίζεται από τον τύπο $(\text{Na}^+_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27})_8 [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$ που αντιστοιχεί στην πιο συνηθισμένη ενυδατωμένο νατριούχα μορφή του (IZA). Τα ιόντα νατρίου στον ζεόλιθο A μπορούν να ανταλλάγουν με άλλα κατιόντα όπως το λίθιο (Li-LTA), το κάλιο (K-LTA) ή ασβεστίου (Ca-LTA) [295]. Ο λόγος Si/Al είναι ίσος με 1 (50% Si, 50% Al). Λόγω του πολύ χαμηλού λόγου Si / Al = 1, το πλαίσιο ζεόλιθου A παρέχει ένα μεγάλο αριθμό θέσεων ανταλλαγής κατιόντων που εξισορροπούν το πλαίσιο αλουμινίου, οδηγώντας έτσι σε υψηλά περιεχόμενα κατιόντων και σε υψηλή χωρητικότητα ιοντοανταλλαγής

5.6.1 Η κρυσταλλική δομή του Ζεόλιθου A

Οι κύριες δομικές μονάδες του ζεόλιθου A είναι τα κελιά σοδαλίτη που συνδέονται με τετραμελείς δακτυλίους που σχηματίζουν μια τρισδιάστατη (3D) δομή (Σχήμα 5.18). Αυτά τα κελιά αποτελούνται από κεντρικές κοιλότητες διαμέτρου 11.4 Å (υπερκελί) διασυνδεδεμένα με ανοίγματα οκτώ δακτυλίων με 4.1 Å, σχηματίζοντας έτσι ένα αξιοσημείωτα ανοιχτό πλαίσιο ζεόλιθου με υψηλό κλάσμα όγκου κενών 47% [296].



Σχήμα 5.18: Δομή Linde Type A - άποψη κατά μήκος της [100] διεύθυνσης (IZA)

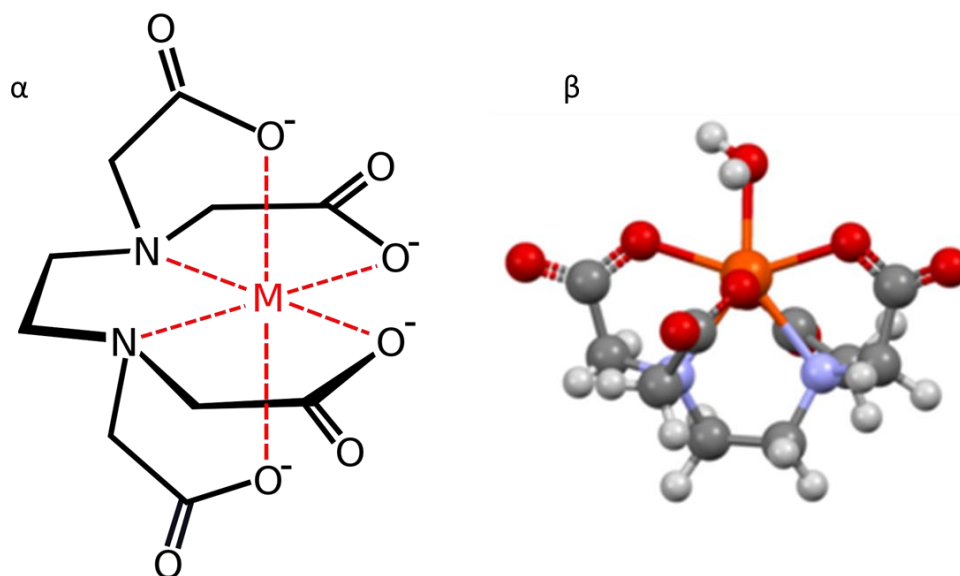
Η δομή είναι κυβική, εκπροσωπείται από $a_0 = 11.919 \text{ \AA}$ και την ομάδα διαστημάτων Pm-3m. Όταν το Na^+ ανταλλάσσεται με το μεγαλύτερο K^+ , το άνοιγμα πόρων μειώνεται σε περίπου 3 Å (K-LTA ή 3A ζεόλιθος). Στην περίπτωση που το Ca^{2+} αντικαθιστά 2Na^+ , το άνοιγμα των πόρων αυξάνεται σε περίπου 5 Å (Ca-LTA ή 5A ζεόλιθος). Λόγω μεγέθους ανοιγμάτων ο ζεόλιθος Na-LTA καλείται επίσης 4A ζεόλιθος. Ο ζεόλιθος A δεν εμφανίζεται στη φύση και μπορεί μόνο να παρασκευαστεί συνθετικά με υδροθερμική κρυστάλλωση αντιδραστικών αργιλοπυριτικών πεκτωμάτων αλκαλιμετάλλου σε χαμηλές θερμοκρασίες (100°C) και πιέσεις (αυτογενής) υπό αλκαλικές συνθήκες (pH τυπικά υψηλότερο από 12) [297].

Από την ημέρα της ανακάλυψής του στα εργαστήρια του Union Carbide Corporation (Linde Division-Union Carbide) τη δεκαετία του 1950 [298], ο ζεόλιθος A έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό και έχει εφαρμοστεί γενικά σε μεγάλη κλίμακα για ποικιλία διαχωρισμών και καθαρισμών [299]. Λόγω της υψηλής χωρητικότητα προσρόφησης νερού, ο ζεόλιθος LTA χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ως ξηραντικό μέσο για τεχνικά αέρια και υγρά. Η δομή υπερκελιών έχει αποδειχτεί επίσης χρήσιμη για τις χωροσυγκεκριμένες καταλυτικές διεργασίες. Λόγω των ενεργών ιοντοανταλλακτικών ιδιοτήτων, ο ζεόλιθος A χρησιμοποιείται, επίσης, ευρέως σε απορρυπαντικά από τα μέσα της δεκαετίας του 1970, ιδιαίτερα ως υποκατάστατο των επιβλαβών για το περιβάλλον φωσφορικών αλάτων για την μαλάκυνση του νερού. Το 1999, η Mitsui Engineering and Shipping Co. Ltd. εισήγαγαν τις πρώτες μεμβράνες LTA στην αγορά για την αφυδάτωση της αιθανόλης, γεγονός ορόσημο στην εμπορευματοποίηση του ζεόλιθου A ως συνεχούς επιλεκτικού φράγματος [300].

5.7 EDTA (Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ)

5.7.1 Αρχές χημείας συντονισμού

Στη χημεία συντονισμού, το EDTA⁴⁻ είναι μέλος της οικογένειας προσδετών των αμινοπολυκαρβοξυλικών οξέων. Το EDTA⁴⁻ συνδέεται συνήθως με ένα μεταλλικό κατιόν μέσω των δύο αμίνων του και των τεσσάρων καρβοξυλίων του. Πολλές από τις ενώσεις συντονισμού που προκύπτουν υιοθετούν οκταεδρική γεωμετρία. Παρόλο που φέρει ελάχιστες συνέπειες για τις εφαρμογές του, αυτά τα οκταεδρικά σύμπλοκα είναι χειρόμορφα. [301] Πολλά σύμπλοκα EDTA⁴⁻ υιοθετούν πιο πολύπλοκες δομές λόγω του σχηματισμού ενός πρόσθετου δεσμού με το νερό. Το σύμπλεγμα σιδήρου (III) του EDTA είναι επτά-συντεταγμένο. Τα πρώιμα στάδια για την ανάπτυξη του EDTA πραγματοποιήθηκαν από τον Gerold Schwarzenbach στη δεκαετία του 1940. [302] Το EDTA σχηματίζει ιδιαίτερα ισχυρά σύμπλοκα με Mn (II), Cu (II), Fe (III), Pb (II) και Co (III).



Σχήμα 5.19: α) Η χημική ένωση μετάλλου-EDTA όπως βρίσκεται στα σύμπλοκα Co (III) και β) Η δομή του [Fe (EDTA) (H₂O)]⁻, που δείχνει ότι ο προσδέτης EDTA⁴⁻ δεν εγκοιλώνει πλήρως το Fe (III), το οποίο είναι επτά-συντεταγμένο. [303]

Αρκετά χαρακτηριστικά των συμπλεγμάτων της EDTA σχετίζονται με τις εφαρμογές του. Πρώτον, λόγω της μεγάλης δυσκαμψίας του, αυτός ο προσδέτης έχει υψηλή τάση προς τα μεταλλικά κατιόντα:



Γραμμένο με αυτόν τον τρόπο, το πηλίκο ισορροπίας δείχνει ότι τα μεταλλικά ιόντα ανταγωνίζονται με πρωτόνια για σύζευξη με το EDTA. Επειδή τα μεταλλικά ιόντα περιβάλλουν εκτεταμένα το EDTA, οι καταλυτικές του ιδιότητες συχνά καταστέλλονται. Τέλος, επειδή τα σύμπλοκα του EDTA⁴⁻ είναι ανιονικά, τείνουν να είναι ιδιαίτερα διαλυτά στο νερό. Για το λόγο αυτό, το EDTA είναι ικανό να διαλύει εναποθέσεις οξειδίων και ανθρακικών μετάλλων [304].

5.7.2 Χημικές ιδιότητες του EDTA

Το EDTA συμπεριφέρεται ως τετραπρωτικό οξύ. Είναι ένα μέτρια ισχυρό οξύ (τουλάχιστον ως προς τα δύο πρώτα στάδια διάστασής του) και συνήθως παριστάνεται ως H₄EDTA και τα διάφορα άλατά του ως π.χ. Na₂H₂EDTA, Na₄EDTA, Na₂CaEDTA. Επίσης συνηθίζεται ο απλούστερος συμβολισμός του ως H₄Y. Οι ισορροπίες διάστασης του EDTA και οι αντίστοιχες σταθερές διάστασης παρουσιάζονται παραπλεύρως.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το EDTA συχνά αναφέρεται και ως εξαπρωτικό οξύ θεωρώντας τις πρωτονιωμένες μορφές του (με πρωτονίωση των αμινομάδων) ως αρχικές μορφές. Έτσι, η πλήρως πρωτονιωμένη μορφή του, H₆Y²⁺, δίσταται προς H⁵Y⁺, αυτή προς H₄Y κ.ο.κ. Οι πρωτονιωμένες μορφές υφίστανται μόνο σε ισχυρώς όξινα διαλύματα (pH<1), όπου το EDTA δεν διαθέτει καμία συμπλεκτική ικανότητα [305].

Οι δύο πρώτες σταθερές διάστασης είναι περίπου της ίδιας τάξης μεγέθους. Αυτό υποδηλώνει ότι τα δύο υδρογονοκατιόντα αποσπώνται από τις δύο άκρες του μορίου και όχι από την ίδια άκρη. Λόγω της σχετικά μεγάλης απόστασης μεταξύ των δύο καρβοξυλίων, το αρνητικό φορτίο που δημιουργείται στο ένα άκρο κατά την πρώτη διάσταση, δεν δυσχεραίνει ιδιαίτερα τη δεύτερη διάσταση λόγω έλξεων Coulomb. Δεν ισχύει όμως το ίδιο για την τρίτη και τέταρτη διάσταση που πραγματοποιούνται πλέον πολύ πιο δύσκολα [306].

Όταν το EDTA διαλύεται στο νερό συμπεριφέρεται όπως τα αμινοξέα σχηματίζοντας διόντα (zwitterions), δηλαδή ουδέτερα σωματίδια με θέσεις αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου. Πρωτόνια αποσπώνται από τις καρβοξυλικές ομάδες και δεσμεύονται από τις αμινομάδες. Οι πρώτες φορτίζονται αρνητικά και οι δεύτερες θετικά. Αυτό συμβαίνει και στα δύο άκρα του μορίου που αποτελεί έτσι ένα «διπλό

διών». Έτσι, στο μόριο του EDTA (H_4Y) υπάρχουν τέσσερις φορτισμένες θέσεις, δύο με θετικό και δύο με αρνητικό φορτίο και επομένως το συνολικό φορτίο του παραμένει μηδενικό.

Κατά τα δύο πρώτα στάδια διάστασης EDTA αποσπώνται διαδοχικώς υδρογονοκατιόντα από τις πλήρεις καρβοξυλικές ομάδες και κατά τα δύο τελευταία στάδια αποσπώνται τα υδρογονοκατιόντα από τις πρωτονιωμένες αμινομάδες. Προφανώς ότι η σωματιδιακή σύσταση ενός υδατικού διαλύματος EDTA εξαρτάται από το pH. Όσο αλκαλικότερο καθίσταται το διάλυμα (π.χ. με προσθήκη ισχυρής βάσης), τόσο διευκολύνεται η διάσταση του οξέος και επικρατούν οι ανιοντικές μορφές, που διαθέτουν και τη μεγαλύτερη συμπλεκτική ικανότητα. Παρακάτω δείχνονται οι πραγματικές μορφές του EDTA και των ιοντικών σωματιδίων του, όπως και η κατανομή των επιμέρους σωματιδιακών μορφών του EDTA ως προς το pH του υδατικού διαλύματος.

Το EDTA σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα σχεδόν με το σύνολο των μεταλλικών κατιόντων. Η σταθερότητα των συμπλόκων αυτών οφείλεται στις πολλές θέσεις σύνδεσης του μορίου του EDTA (μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων ατόμων αζώτου και οξυγόνου), το οποίο είναι ένας τυπικός πολυσχιδής (ή πολυδοντικός) υποκαταστάτης (**Σχήμα 5.19**). Το μόριο του EDTA περιβάλλει σαν «κλωβός» το μεταλλικό ιόν. Τα σύμπλοκα των μετάλλων με πολυσχιδείς υποκαταστάτες, χαρακτηριστικά ονομάζονται χηλικές ενώσεις από την ελληνική λέξη «χηλή» (δαγκάνα). Το EDTA είναι χηλικός εξασχιδής υποκαταστάτης διαθέτοντας 2 θέσεις σύνδεσης από τις αμινομάδες και 4 θέσεις σύνδεσης από τις καρβοξυλομάδες.

5.7.3 Περιβαλλοντική ρύπανση και συμπεριφορά του EDTA στο περιβάλλον

Το EDTA δεν διασπάται σε συνήθεις συνθήκες και δεν απομακρύνεται κατά την τυπική κατεργασία υγρών αποβλήτων. Ωστόσο, με κατάλληλη ρύθμιση του pH των αποβλήτων και της λάσπης και του χρόνου παραμονής τους, το EDTA μετατρέπεται σχεδόν εξ ολοκλήρου σε ανόργανες ουσίες (mineralization). Φαίνεται ότι διασπάται από κάποιους μικροοργανισμούς που βρίσκονται στα απόβλητα, το έδαφος και τη λυματολάσπη.

Το κυριότερο πρόβλημα που προκαλεί η παρουσία EDTA και ανάλογων ενώσεων στα φυσικά νερά και γενικά στο περιβάλλον είναι επαναδιάλυση (λόγω

σύμπλεξης) ιζηματοποιημένων τοξικών μετάλλων και η μεταφορά τους σε άλλες περιοχές. Επιπλέον, χαμηλή συγκέντρωση χηλωτών ενώσεων μπορεί να ενεργοποιήσει αλλά και να μειώσει την ανάπτυξη του πλαγκτόν και των φυκών. Το EDTA σε υψηλές συγκεντρώσεις είναι τοξικό στα βακτήρια λόγω της σύμπλεξης των μετάλλων στις εξωτερικές μεμβράνες, ενώ στα θηλαστικά μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στην αποβολή των μετάλλων και στη διαπερατότητα των μεμβρανών από μεταλλικά ιόντα [307].

Το EDTA χρησιμοποιείται και για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από εδάφη και θαλάσσια νερά, αλλά και η παραμονή του σε υψηλές συγκεντρώσεις στα υδατικά διαμερίσματα είναι τοξικολογικά επικίνδυνο για τους υδρόβιους οργανισμούς. Σε αρκετές βιομηχανικές χώρες (π.χ. Γερμανία) στα ποτάμια, λίμνες και παραθαλάσσιες περιοχές παρακολουθούνται συστηματικά οι συγκεντρώσεις EDTA και άλλων παρόμοιων ενώσεων, επειδή θεωρούνται σημαντικοί ρύποι [308 – 310].

6 Πειραματικά πρωτόκολλα και μεθοδολογίες

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται όλα τα πρωτόκολλα που ακολουθήθηκαν προκειμένου να συντεθούν νανο- και μικρο- σωματίδια διαφορετικών ειδών και μεγεθών που περιλαμβάνουν νανოსωματίδια τύπου μαγνητικού πυρήνα / οργανικού φλοιού και σύνθετα μικροσωματίδια ανόργανης μήτρας μικρομετρικών διαστάσεων και εμβόλιμων σε αυτή μαγνητικών νανοςωματιδίων. Τα σωματίδια που συντέθηκαν και θα παρουσιαστούν είναι τα εξής:

- ✚ Νανοςωματίδια μαγνητικού πυρήνα / οργανικού φλοιού:
 - Νανοςωματίδια Μαγνητίτη / β-Κυκλοδεξτρίνης
 - Νανοςωματίδια Μαγνητίτη / EDTA
 - Νανοςωματίδια Μαγνητίτη / PEG 200 / EDTA
- ✚ Σύνθετα νανοςωματίδια μαγνητίτη σε ανόργανη ζεολιθική μήτρα:
 - Νανοςωματίδια Μαγνητίτη / Κλινοπιτιλολίτη-Na
 - Νανοςωματίδια Μαγνητίτη / Ζεόλιθου Linde Type X
 - Νανοςωματίδια Μαγνητίτη / Ζεόλιθου Linde Type A

Η μέθοδος σύνθεσης της οποίας η αποτελεσματικότητα ερευνάται στην παρούσα διατριβή είναι η μικροκυματική συγκαταβύθιση [311 – 313]. Η υποβοηθούμενη από μικροκύματα συγκαταβύθιση, έχει μεγάλη σημασία στο σχηματισμό των νανοςωματιδίων. Είναι γρήγορη, απλή και μπορεί να βελτιώσει τις αποδόσεις που προκαλούνται στο τελικό προϊόν μέσω της χημικής συγκαταβύθισης. Κατά την πειραματική διαδικασία ελέγχθηκε η επίδραση του χρόνου ακτινοβολίας μικροκυμάτων και της ισχύος στις μαγνητικές ιδιότητες και τη μορφολογία των νανοςωματιδίων. Η ενέργεια μικροκυμάτων χρησιμοποιείται ως εναλλακτική πηγή υψηλής θερμοκρασίας για τη σύνθεση νανοςωματιδίων. Μέχρι τη δεκαετία του 1990, ήταν γνωστές μόνο οι θερμικές επιδράσεις που προκαλούνται από τη θέρμανση με μικροκύματα. Έπειτα, άρχισαν να εμφανίζονται αναφορές σχετικά με άλλες

επιδράσεις, που ονομάζονται φαινόμενα μικροκυμάτων, όπως η αλλαγή στη δομή του υλικού, με ό,τι συνεπάγεται αυτό.

Οι συνθετικές πορείες που ακολουθούνται χρειάζεται να επιτρέπουν τον έλεγχο στη μορφολογία, την υψηλή κρυσταλλικότητα των νανοσωματιδίων και οι αντιδράσεις τους να είναι γρήγορες [314]. Είναι γνωστό ότι η απόδοση των μαγνητικών νανοδιατάξεων εξαρτάται κατά πολύ από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, την κατανομή τους και την ομοιόμορφη μορφολογία τους [315], [316].

6.1 Νανοσωματίδια Μαγνητίτη / β-Κυκλοδεξτρίνης (Fe₃O₄ / β-CD)

6.1.1 Υλικά

6.1.1.1 Χημικά

- ✚ FeCl₂·4H₂O_(s) (M=198,81 g/mol, Merck)
- ✚ FeCl₃·6H₂O_(s) (≈97% RT, Fluka Chemica),
- ✚ Ένυδρη αμμωνία NH₄OH (30-33%, Sigma Aldrich)
- ✚ β-κυκλοδεξτρίνη (β-CD)_(s) (1134.98 g/mol, ≥97%,Sigma Aldrich)
- ✚ N, N-Dimethylformamide (DMF) (≥99%,Sigma Aldrich)
- ✚ Hexamethylene diisocyanate (HMDI) (≥98%, Sigma Aldrich)
- ✚ Απιονισμένο νερό
- ✚ Acetone (≥99,5%, Sigma Aldrich)
- ✚ Ethanol (≥99.8%, Sigma Aldrich)

6.1.1.2 Συσκευές και όργανα

- ✚ Φούρνος μικροκυμάτων (Rohson) P_{max}=800 Watt, f=2450MHz
- ✚ Αναδευτήρας υπερήχων (Hierscher UP200 Ht) ,200 W, 26 kHz
- ✚ Φούρνος πυροσυσσωμάτωσης / ξήρανσης με δυνατότητα κενού και αδρανούς ατμόσφαιρας με μέγιστη θερμοκρασία 1200°C (Thermawatt)
- ✚ Μηχανικός Αναδευτήρας (Falc Instruments AT-MD)
- ✚ Μαγνητική θερμαινόμενη πλάκα (Falc Instruments)
- ✚ Αντλία κενού (KNF lab laborport)
- ✚ Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 3 ψηφίων (ORMA – BC)
- ✚ Ογκομετρικά δοχεία διαφόρων μεγεθών

6.1.2 Μέθοδοι

6.1.2.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων Fe₃O₄ με μικροκυματική συγκαταβύθιση

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων ακολουθήθηκε ως εξής: Αρχικά, 0.86 g FeCl₂·4H₂O και 2.36 g FeCl₃·6H₂O προστίθενται σε 40 mL απιονισμένο νερό (προθερμασμένο στο 80°C), το διάλυμα τίθεται υπό ανάδευση για τη διάλυση των χλωριούχων αλάτων του σιδήρου στο νερό, έπειτα για να γίνει ανέβει η τιμή του pH στο 9 (ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η σύνθεση του μαγνητίτη), 7 ml ένυδρης αμμωνίας (NH₄OH) εισέρχονται στο διάλυμα, το οποίο γίνεται αμέσως μαύρο. Στη συνέχεια, το παραγόμενο προϊόν θερμαίνεται σε φούρνο μικροκυμάτων για 2.5 min σε ισχύ 160Watt.

Έπειτα από την υποβοηθούμενη από μικροκύματα συγκαταβύθιση πραγματοποιείται διαχωρισμός του ιζήματος (νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου) με τη βοήθεια μαγνητικού πεδίου όπου σε όλες τις πειραματικές συνθήκες, ήταν ορατές οι καλές μαγνητικές ιδιότητες του υλικού καθώς ο διαχωρισμός ήταν άμεσος μέσω ενός μαγνήτη νεοδυμίου. Τέλος, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα ουσιών του διαλύματος που δεν αντέδρασαν, πραγματοποιήθηκε καθαρισμός των παραγόμενων μαγνητικών νανοσωματιδίων με απιονισμένο νερό και αιθανόλη διαδοχικά. Το παραγόμενο προϊόν, τοποθετήθηκε στο φούρνο (Thermawatt) στους 70°C υπό συνθήκες κενού για 24 ώρες, προκειμένου να πραγματοποιηθεί ξήρανση χωρίς να οξειδωθεί [317]. Από τη διαδικασία αυτή προέκυψαν 1.05gr ξηρού προϊόντος (10g υγρού). Το παραγόμενο προϊόν ήταν μαύρο και είχε καλές μαγνητικές ιδιότητες.

6.1.2.2 Σύνθεση (Fe₃O₄ / β-CD) NPs με μικροκυματική συγκαταβύθιση⁵ [α]

Η ικανότητα της κυκλοδεξτρίνης να απομονώνει το υδρόφοβο τμήμα της, την καθιστά ενδιαφέρουσα για πολλές εφαρμογές όπως τη στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων, τον καθαρισμό λυμάτων. Για την ομοιογενή επικάλυψη των

⁵ Η μεθοδολογία μικροκυματικής σύνθεσης νανοσωματιδίων Fe₃O₄ / β- CD που ακολουθείται έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο Ηλεκτρονικών Αισθητηρίων κατά τη συγγραφή του άρθρου που επισημαίνεται στην αγκύλη

νανοσωματιδίων μαγνητίτη (MNPs), ακολουθήθηκε συνθετική πορεία όπου χρησιμοποιήθηκαν ξανά τα μικροκύματα προκειμένου να γίνει γρήγορη αντίδραση μεταξύ του μαγνητίτη και της β -CD.

Προκειμένου να εισαχθούν ισοκυανικές ομάδες, στην επιφάνεια των μαγνητικών νανοσωματιδίων, 0.4 g από τα παραγόμενα MNPs προστίθενται σε 30 ml DMF και χρησιμοποιούνται υπέρηχοι, προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων στο διάλυμα (διάλυμα Α).

Ταυτόχρονα παρασκευάζεται ένα δεύτερο διάλυμα (διάλυμα Β) που περιέχει 17.6 ml HMDI και 5 ml DMF, το οποίο αφήνεται σε μηχανική ανάδευση για 15 λεπτά και έπειτα προστίθεται στάγδην στο πρώτο διάλυμα προς δημιουργία διαλύματος Γ. Στη συνέχεια, το διάλυμα Γ εισέρχεται στο φούρνο μικροκυμάτων για διάφορες τιμές ισχύος (W) και χρονικές διάρκειες (sec). Ακολουθώς, τα νέα σωματίδια διαχωρίζονται από το διάλυμα με μαγνητική απομάκρυνση. Για την απομάκρυνση του HMDI που δεν αντέδρασε, πραγματοποιήθηκε επιπλέον προσθήκη DMF. Με σκοπό να γίνει καλή διασπορά των νανοσωματιδίων, το διάλυμα τοποθετείται στους υπερήχους για 3 λεπτά κι έπειτα διαχωρίζεται το στερεό από το υγρό με τη βοήθεια μαγνήτη. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές.

Πίνακας 6.1: Πειραματικές συνθήκες πρώτου μέρους σύνθεσης Fe_3O_4 / β -CD μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης

Δείγμα	Χρόνος (sec)	Ισχύς (Watt)	Τελική θερμοκρασία (°C)	Συνολική ενέργεια (Joule)
CDMA1	90	160	42	14.400
CDMA2	60	320	63	19.200
CDMA3	180	480	91	86.400
CDMA4	120	640	92	76.800
CDMA5	90	800	92	72.000

Στον **Πίνακα 6.1** παρουσιάζονται οι τιμές του χρόνου και της ισχύος των μικροκυμάτων καθώς και η τελική θερμοκρασία την οποία έφτασε το υλικό σε κάθε

περίπτωση. Επίσης υπολογίστηκε η ενέργεια που προσφέρθηκε στο διάλυμα μέσω της ακτινοβολίας μικροκυμάτων μέσω του τύπου:

$$E (J) = P (W) * t (sec)$$

Για την επικάλυψη της β-CD στην επιφάνεια του μαγνητίτη, το προϊόν από που συντέθηκε πρωτύτερα αναμιγνύεται με 15ml DMF (διάλυμα Δ). Σε άλλο ογκομετρικό δοχείο αναμιγνύονται 2g β-CD με 15ml DMF, και αναδεύονται ισχυρά μέχρι να σχηματίσουν διαυγές διάλυμα, δηλαδή να διαλυθεί η β-CD στο DMF (διάλυμα Ε). Έπειτα, το διάλυμα Ε προστίθεται στάγδην στο διάλυμα Δ προς σχηματισμό διαλύματος ΣΤ το οποίο εισέρχεται στο φούρνο μικροκυμάτων για διαφορετικούς χρόνους και διαφορετική ισχύ. Οι διαφορετικές παράμετροι που ελέγχθηκαν σ' αυτό το μέρος της σύνδεσης (Βήμα 2) παρουσιάζονται **Πίνακας 6.2** συνδυαστικά με την προηγούμενη διαδικασία που ακολουθήθηκε (Βήμα 1). Επίσης παρουσιάζονται η θερμοκρασία που αναπτύχθηκε και η ενέργεια που προσφέρθηκε στο δείγμα. Ο συνδυασμός των παραμέτρων (χρόνος και ισχύς) προέκυψε με κριτήριο την επιτυχή σύζευξη της κυκλοδεξτρίνης και του μαγνητίτη χωρίς όμως να καεί η οργανική φάση από την υψηλή ενέργεια που προσδίδεται στο διάλυμα για μεγάλες τιμές ισχύος. Στις υψηλότερες τιμές ισχύος παρατηρήθηκαν βίαιες αντιδράσεις, κοχλασμοί στο διάλυμα και απότομη εξάτμιση της υγρής φάσης – ακόμα και σε σκεπασμένα δοχεία – ακόμα και για τους χαμηλούς χρόνους έκθεσης στη μικροκυματική ενέργεια που παρουσιάζονται, όπως στην περίπτωση του δείγματος 6 από τον **Πίνακας 6.2**. Στη συνέχεια, για τον διαχωρισμό της στερεάς από την υγρή φάση χρησιμοποιήθηκε μαγνήτης νεοδυμίου. Για την απομάκρυνση ουσιών που δεν αντέδρασαν κατά τη σύνθεση προτίθεται DMF και το διάλυμα εκθέτεται σε υπερήχους για 3 λεπτά. Κατόπιν πραγματοποιείται μαγνητικός διαχωρισμός. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Τέλος, τα παραγόμενα σωματίδια εισάγονται στο φούρνο υπό συνθήκες κενού προς ξήρανση στους 70°C για 24 ώρες. Από τη διαδικασία προέκυψαν 1.072g ξηρού προϊόντος. Το τελικό προϊόν είναι μαύρου χρώματος με καλές μαγνητικές ιδιότητες.

Πίνακας 6.2: Πειραματικές συνθήκες δεύτερου μέρους σύνθεσης Fe₃O₄/ β- CD

Δείγμα	Χρόνος στάδιο 1 (sec)	Χρόνος στάδιο 2 (sec)	Ισχύς (Watt)	Τελική θερμοκρασία (°C)	Συνολική ενέργεια (Joule)
CDMA1	90	360	160	88	57.600
CDMA2	60	60	320	65	19.200
CDMA3	180	180	480	91	86.400
CDMA4	120	120	640	90	76.800
CDMA5	90	90	800	92	72.000

6.1.2.3 Σύνθεση Fe₃O₄/ β-CD NPs με προηγμένη συγκαταβύθιση

Εναλλακτικά, για την επικάλυψη του μαγνητίτη με β-CD, η συνθετική πορεία που ακολουθείται είναι αυτή της προηγμένης συγκαταβύθισης όπου το διάλυμα τίθεται υπό ανάδευση για αρκετή ώρα, ώστε να γίνει η εισαγωγή των κατιόντων μαγνητίτη στην κοιλότητα κυκλοδεξτρίνης [318].

Με σκοπό να εισαχθούν ισοκυανικές ομάδες, στην επιφάνεια των μαγνητικών νανοσωματιδίων, 0.4g από τα παραγόμενα MNPs εισάγονται σε 30ml DMF και προκειμένου να γίνει καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων στο διάλυμα, χρησιμοποιούνται οι υπέρηχοι (διάλυμα Α). Σε ένα δεύτερο ογκομετρικό δοχείο, παρασκευάστηκε διάλυμα 17.6ml HMDI και 5ml DMF (διάλυμα Β), το οποίο εισάγεται στάγδην στο διάλυμα Α προς σχηματισμό διαλύματος Γ. Στη συνέχεια, το διάλυμα Γ τίθεται υπό ανάδευση για διαφορετικούς χρόνους (2 ώρες / 3 ώρες) σε 800rpm (**Πίνακας 6.2**). Έπειτα πραγματοποιείται διαχωρισμός της στερεάς φάσης από την υγρή. Για την απομάκρυνση του HMDI που δεν αντέδρασε, πραγματοποιείται επιπλέον προσθήκη DMF. Με σκοπό να γίνει καλή διασπορά των νανοσωματιδίων, το διάλυμα τοποθετείται στους υπερήχους για 3 λεπτά κι έπειτα διαχωρίζεται το στερεό από το υγρό με τη βοήθεια μαγνήτη. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές.

Για να επικαλυφθεί η επιφάνεια του μαγνητίτη με β-CD, τα σωματίδια από την προηγούμενη συνθετική πορεία αναμιγνύονται με 15ml DMF (διάλυμα Δ). Σε άλλο ογκομετρικό δοχείο αναμιγνύονται ισχυρά 2g β-CD με 15ml DMF, μέχρι το διάλυμα μέχρι να γίνει διαυγές και να διαλυθεί η κυκλοδεξτρίνη στο DMF (διάλυμα Ε). Έπειτα, το διάλυμα Ε προστίθεται στάγδην στο διάλυμα Δ το οποίο βρισκόταν υπό ανάδευση. Το τελικό διάλυμα (διάλυμα ΣΤ) τίθεται υπό ανάδευση για διαφορετικούς χρόνους (2 ώρες / 3 ώρες) στους 70°C (**Πίνακας 6.3**). Στη συνέχεια, τα νανοσωματίδια απομακρύνονται μαγνητικά από το διάλυμα. Για την απομάκρυνση ουσιών που δεν αντέδρασαν κατά τη σύνθεση, προστίθεται DMF και το προκύπτον διάλυμα εισέρχεται στους υπερήχους για 3 λεπτά. Κατόπιν επαναλαμβάνεται ο μαγνητικός διαχωρισμός. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές. Τέλος, τα παραγόμενα MNPs εισάγονται στο φούρνο υπό συνθήκες κενού προς ξήρανση στους 70°C για 24 ώρες. Το τελικό προϊόν έχει μαύρο χρώμα και καλές μαγνητικές ιδιότητες.

Πίνακας 6.3: Ονοματολογία δειγμάτων σύμφωνα με το χρόνο ανάδευσης κατά τη σύνθεση νανοσωματιδίων Fe₃O₄/β-CD με προηγμένη συγκαταβύθιση

Δείγμα	Ώρες ανάδευσης
CDICP1	2
CDICP2	3

6.2 Νανοσωματίδια Μαγνητίτη / EDTA

6.2.1 Υλικά

6.2.1.1 Χημικά

- ✚ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (M=198,81 g/mol, Merck)
- ✚ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ ($\approx 97\%$ RT, Fluka Chemica),
- ✚ Ένυδρη αμμωνία NH_4OH (30-33%, Sigma Aldrich)
- ✚ β -κυκλοδεξτρίνη ($\beta\text{-CD}$)_(s) (1134.98 g/mol, $\geq 97\%$, Sigma Aldrich)
- ✚ Απιονισμένο νερό
- ✚ Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ EDTA (ACS reagent, 99.4-100.6%, powder, Sigma Aldrich)
- ✚ Άνυδρο Υδροξείδιο του Νατρίου NaOH (πελέτες, ACS reagent, $\geq 97\%$, Sigma Aldrich)
- ✚ Acetone ($\geq 99,5\%$, Sigma Aldrich)
- ✚ Ethanol ($\geq 99.8\%$, Sigma Aldrich)

6.2.1.2 Συσκευές και όργανα

- ✚ Φούρνος μικροκυμάτων (Rohnson) Pmax=800 Watt, f=2450MHz
- ✚ Φούρνος πυροσυσσωμάτωσης / ξήρανσης με δυνατότητα κενού και αδρανούς ατμόσφαιρας με μέγιστη θερμοκρασία 1200°C (Thermawatt)
- ✚ Μαγνητική θερμαινόμενη πλάκα (Falc Instruments) με μαγνητικούς αναδευτήρες
- ✚ Αντλία κενού (KNF lab laborport)
- ✚ Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 3 ψηφίων (ORMA – BC)
- ✚ Ογκομετρικά δοχεία διαφόρων μεγεθών

6.2.2 Μέθοδοι

6.2.2.1 Σύνθεση νανოსωματιδίων Fe₃O₄ με μικροκυματική συγκαταβύθιση

Ο τρόπος σύνθεσης των νανოსωματιδίων μαγνητίτη περιγράφεται εκτενώς στην ενότητα 6.1.2.1.

6.2.2.2 Σύνθεση νανοςωματιδίων Fe₃O₄ / EDTA με μικροκυματική συγκαταβύθιση

Σε 100ml απιονισμένο νερό προστίθενται 20.67g EDTA και το διάλυμα αναδεύεται μαγνητικά. Στο υπό ανάδευση διάλυμα προστίθενται οι πελέτες NaOH έως ότου το pH του διαλύματος να γίνει pH>8 και συνεχίζεται η ανάδευση. Το EDTA θα διαλυθεί μέσα στο διάλυμα νερού και NaOH. Αν δεν διαλυθεί, προστίθεται επιπλέον NaOH. Το διάλυμα φυλάσσεται.

Σε 20ml διαλύματος EDTA προστίθενται τα νανοςωματίδια που παράχθηκαν στο προηγούμενο βήμα. Το διάλυμα εισέρχεται στο φούρνο μικροκυμάτων για τους χρόνους και τις τιμές ισχύος που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6.4**. Κατόπιν τα σωματίδια συλλέγονται μαγνητικά και εκπλένονται 5 φορές διαδοχικά με απιονισμένο νερό και ακετόνη. Τέλος τοποθετούνται στο φούρνο στους 70°C υπό κενό για 18-20h. Το προϊόν κατόπιν, συλλέγεται και θρυμματίζεται σε γουδί. Από τη διαδικασία προέκυψαν 1.056g ξηρού προϊόντος Τα νανοςωματίδια χαρακτηρίστηκαν δομικά με περιθλασίμετρο ακτινών X ($2\theta = 0^\circ - 70^\circ$) και FTIR και το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη προσδιορίστηκε από την εξίσωση Debye-Scherrer. Απεικονίστηκαν στο μέγεθος κόκκου με Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης ενώ οι μαγνητικές ιδιότητες των σωματιδίων που προέκυψαν απεικονίστηκαν μέσω μαγνητομετρίας δονούμενου δείγματος. Τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών παρουσιάζονται και σχολιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Πίνακας 6.4: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης Fe₃O₄ / EDTA μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης

Δείγμα	Ισχύς (W)	Χρόνος παραμονής (sec)	Τελική θερμοκρασία (°C)	Συνολική ενέργεια (J)
E1	160	300	80	48.000
E2	320	180	94	57.600
E3	480	120	94	57.600
E4	640	90	83	57.600
E5	640	120	62	76.800
E6	800	60	93	48.600
E7	800	120	96	96.000

6.3 Νανοσωματίδια Μαγνητίτη / PEG 200 / EDTA

6.3.1 Υλικά

6.3.1.1 Χημικά

- ✚ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (M=198,81 g/mol, Merck)
- ✚ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ ($\approx 97\%$ RT, Fluka Chemica),
- ✚ Ένυδρη αμμωνία NH_4OH (30-33%, Sigma Aldrich)
- ✚ β -κυκλοδεξτρίνη ($\beta\text{-CD}_{(s)}$) (1134.98 g/mol, $\geq 97\%$, Sigma Aldrich)
- ✚ Απιονισμένο νερό
- ✚ Πολυεθυλενογλυκόλη PEG 200 (Sigma Aldrich)
- ✚ Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό οξύ EDTA (ACS reagent, 99.4-100.6%, powder, Sigma Aldrich)
- ✚ Άνυδρο Υδροξείδιο του Νατρίου NaOH (πελέτες, ACS reagent, $\geq 97\%$, Sigma Aldrich)
- ✚ Acetone ($\geq 99,5\%$, Sigma Aldrich)
- ✚ Ethanol ($\geq 99,8\%$, Sigma Aldrich)

6.3.1.2 Συσκευές και όργανα

- ✚ Φούρνος μικροκυμάτων (Rohson) $P_{\max}=800$ Watt, $f=2450$ MHz
- ✚ Φούρνος πυροσυσσωμάτωσης / ξήρανσης με δυνατότητα κενού και αδρανούς ατμόσφαιρας με μέγιστη θερμοκρασία 1200°C (Thermawatt)
- ✚ Μαγνητική θερμαινόμενη πλάκα (Falc Instruments) με μαγνητικούς αναδευτήρες
- ✚ Αντλία κενού (KNF lab laborport)
- ✚ Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 3 ψηφίων (ORMA – BC)
- ✚ Ογκομετρικά δοχεία διαφόρων μεγεθών

6.3.2 Μέθοδοι

6.3.2.1 Σύνθεση νανოსωματιδίων Fe₃O₄ / PEG με μικροκυματική συγκαταβύθιση

Η σύνθεση των νανოსωματιδίων ακολουθήθηκε ως εξής: Αρχικά, 0.86g FeCl₂·4H₂O και 2.36g FeCl₃·6H₂O προστίθενται σε 40mL απιονισμένο νερό (προθερμασμένο στο 80°C) και το διάλυμα τίθεται υπό ανάδευση για τη διάλυση των χλωριούχων αλάτων του σιδήρου στο νερό. Στο διάλυμα αυτό προστίθεται διάλυμα 30ml PEG 200, σε 7ml ένυδρης αμμωνίας (NH₄OH) και 40ml απιονισμένου νερού και το διάλυμα αναδεύεται ελαφρά. Το διάλυμα γίνεται κατευθείαν μαύρο λόγω αύξησης του pH στο 9. Στη συνέχεια, το παραγόμενο προϊόν θερμαίνεται σε φούρνο μικροκυμάτων για 2.5min σε ισχύ 320 Watt.

Έπειτα από την υποβοηθούμενη από μικροκύματα συγκαταβύθιση πραγματοποιείται διαχωρισμός του ιζήματος (νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου) με τη βοήθεια μαγνητικού πεδίου όπου σε όλες τις πειραματικές συνθήκες, ήταν ορατές οι καλές μαγνητικές ιδιότητες του υλικού καθώς ο διαχωρισμός ήταν άμεσος μέσω ενός μαγνήτη νεοδυμίου. Τέλος, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα ουσιών του διαλύματος που δεν αντέδρασαν, πραγματοποιήθηκε καθαρισμός των παραγόμενων μαγνητικών νανοςωματιδίων με απιονισμένο νερό και αιθανόλη διαδοχικά.

6.3.2.2 Σύνθεση νανοςωματιδίων Fe₃O₄ / PEG / EDTA με μικροκυματική συγκαταβύθιση

Σε 100ml απιονισμένο νερό προστίθενται 20.67g EDTA και το διάλυμα αναδεύεται μαγνητικά. Στο υπό ανάδευση διάλυμα προστίθενται οι πελέτες NaOH έως ότου το pH του διαλύματος να γίνει pH>8 και συνεχίζεται η ανάδευση. Το EDTA θα διαλυθεί μέσα στο διάλυμα νερού και NaOH. Αν δεν διαλυθεί, προστίθεται επιπλέον NaOH. Το διάλυμα φυλάσσεται.

Σε 20ml διαλύματος EDTA προστίθενται τα νανοςωματίδια που παράχθηκαν στο προηγούμενο βήμα. Το διάλυμα εισέρχεται στο φούρνο μικροκυμάτων για τους χρόνους και τις τιμές ισχύος που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6.5**. Κατόπιν τα σωματίδια συλλέγονται μαγνητικά και εκπλένονται 5 φορές διαδοχικά με απιονισμένο νερό και ακετόνη. Τέλος τοποθετούνται στο φούρνο στους 70°C υπό κενό για 18-20h.

Το προϊόν κατόπιν, συλλέγεται και θρυμματίζεται σε γουδί. Από τη διαδικασία αυτή συντέθηκαν 1.062g ξηρού προϊόντος.

Πίνακας 6.5: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης Fe₃O₄ / PEG / EDTA μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης

Δείγμα	Ισχύς (W)	Χρόνος παραμονής (sec)	Τελική θερμοκρασία (°C)	Συνολική ενέργεια (J)
P1	160	120	80	19.200
P2	160	300	94	48.000
P3	320	180	94	57.600
P4	480	120	83	57.600
P5	640	90	62	57.600
P6	640	120	93	76.800
P7	800	90	96	72.000

6.4 Σύνθετα νανοσωματίδια Μαγνητίτη / Κλινοπτιλολίτη-Na (Fe_3O_4 / Cpt-Na)

6.4.1 Υλικά

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται οι συσκευές, τα μετρητικά όργανα και τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν (για τη σύνθεση των σύνθετων νανοσωματιδίων) ή θα χρησιμοποιηθούν στο δεύτερο σκέλος της έρευνας (προσρόφιση ιόντων από τα σύνθετα νανοσωματίδια Fe_3O_4 / Cpt-Na), για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και των μετρήσεων.

6.4.1.1 Χημικά

- ✚ Φυσικός εμπορικός κλινοπτιλολίτης-Na καθαρότητας 90%, σε σκόνη μεγέθους 50 μm (Ζεόλιθος – Ελλάδα)
- ✚ Τριχλωρικός σίδηρος / Ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) καθαρότητας 99% (RS)
- ✚ Διχλωριούχος σίδηρος / Ferrous chloride ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) καθαρότητας 99% (Merck)
- ✚ Ένυδρη αμμωνία / Ammonium hydroxide (NH_4OH) καθαρότητας 30 – 33% (Sigma Aldrich)
- ✚ Γλυκερόλη καθαρότητας / Glycerol 98% (Chembiotin)
- ✚ Οξικό οξύ / Acetic acid (CH_3COOH) καθαρότητας 99 – 100% (Sigma Aldrich)
- ✚ Αιθανόλη / Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) καθαρότητας 99.99% (Fisher Scientific)
- ✚ Απιονισμένο νερό / Deionized water

6.4.1.2 Συσκευές και όργανα

- ✚ Μαγνητικός αναδευτήρας με θερμαινόμενη πλάκα τριών θέσεων (Stuart / SB162-3)
- ✚ Φούρνος με μέγιστη θερμοκρασία 1200°C (Thermawatt)
- ✚ Αντλία κενού (KNF lab laborport)
- ✚ Φούρνος μικροκυμάτων Rohson μέγιστης ισχύος 800 Watt, $f=2450\text{MHz}$
- ✚ Γυάλινα ογκομετρικά δοχεία διαφόρων μεγεθών ογκομετρικό δοχείο 100ml με πώμα
- ✚ Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 3 ψηφίων (ORMA – BC)

6.4.2 Μέθοδοι

Τα σύνθετα νανοσωματίδια Fe_3O_4 / κλινοπτιλολίτη – Na συντέθηκαν σε δύο βήματα με τη μέθοδο της υποβοηθούμενης από μικροκύματα συγκαταβύθισης, όπως περιγράφεται στη συνέχεια:

6.4.2.1 Σύνθεση νανοσωματιδίων Fe_3O_4

Σε δοχείο με 40ml απιονισμένο νερό προστίθενται 7ml ένυδρη αμμωνία (NH_4OH) 18M (διάλυμα Α) Η αμμωνία χρησιμοποιείται ως ρυθμιστής του pH ώστε να το διατηρεί βασικό κοντά στο 9.

Σε δοχείο με 40ml απιονισμένο νερό προστίθενται ένυδρος τρισθενής χλωριούχος σίδηρος ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) και ένυδρος δισθενής χλωριούχος σίδηρος ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) σε αναλογία 2:1 και αναμιγνύονται (διάλυμα Β). τα χλωριούχα άλατα του σιδήρου είναι οι πρόδρομες ενώσεις με βάση τις οποίες θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση προς σχηματισμό Fe_3O_4 .

Το διάλυμα Β προστίθεται στο διάλυμα Α και σχηματίζουν το διάλυμα Γ. Το διάλυμα Γ εισέρχεται στο φούρνο μικροκυμάτων της εικόνας και θερμαίνεται για 2.5 λεπτά στην ελάχιστη ισχύ ($P = 160 \text{ Watt}$)⁶ [319].

Το προκύπτον προϊόν είναι ένα υδαρές διφασικό διάλυμα στο οποίο ενυπάρχουν τα σωματίδια μαγνητίτη στην υδατική φάση. Κατόπιν, τα νανοσωματίδια εκπλένονται πέντε φορές διαδοχικά με νερό και αιθανόλη και διαχωρίζονται μαγνητικά από την υγρή φάση.

6.4.2.2 Σύνθεση σύνθετων νανοσωματιδίων Fe_3O_4 / Cpt-Na⁷ [320]

Σε δοχείο με 10ml απιονισμένο νερό προστίθεται 1.5g σκόνη φυσικού κλινοπτιλολίτη-Na καθαρότητας 90% και κοκκομετρίας 50 μm μαζί με 10ml γλυκερόλη και 10ml οξικό οξύ 99.8% και αναδεύονται έως ότου το διάλυμα να γίνει

⁶ Η μεθοδολογία μικροκυματικής σύνθεσης μαγνητίτη που ακολουθείται έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο Ηλεκτρονικών Αισθητηρίων κατά τη συγγραφή του άρθρου που επισημαίνεται στην αγκύλη.

⁷ Η μεθοδολογία μικροκυματικής σύνθεσης σύνθετων μικροσωματιδίων Fe_3O_4 / Cpt-Na που ακολουθείται έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο Ηλεκτρονικών Αισθητηρίων κατά τη συγγραφή του άρθρου που επισημαίνεται στην αγκύλη.

ημιδιαυγές (διάλυμα Δ). Ο κλινοπτιλολίτης έχει θερμανθεί στους 300°C για 2 ώρες με σκοπό να απομακρυνθούν όσο το δυνατόν περισσότερες ακαθαρσίες. Το οξικό οξύ είναι ρυθμιστικός παράγοντας pH και παράγοντας διαλυτοποίησης, ενώ η γλυκερόλη λειτουργεί ως οργανικό μέσο σύζευξης. Κατόπιν, στο διάλυμα Δ προστίθεται τα νανοσωματίδια του μαγνητίτη προς σχηματισμό του τελικού διαλύματος Ε και εισάγεται ένυδρη αμμωνία στάγδην (3ml) προς ρύθμιση του pH κοντά στο 5.

Το δοχείο με το διάλυμα Ε εισέρχεται στο φούρνο μικροκυμάτων για να ολοκληρωθεί η διαδικασία σύνθεσης των σωματιδίων με υποβοηθούμενη συγκαταβύθιση με μικροκύματα. Οι διάφοροι χρόνοι παραμονής στα μικροκύματα σε συνδυασμό με τις διαφορετικές τιμές ισχύος που δοκιμάστηκαν, με τελικό σκοπό τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης, παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6.6** (σειρά δειγμάτων Ι). Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζεται και η τιμή της μικροκυματικής ενέργειας που επικρατούσε στο φούρνο και η θερμοκρασία επεξεργασίας.

Όταν η σύνθεση ολοκληρωθεί τα νανοσωματίδια απομακρύνονται μαγνητικά και εκπλένονται πέντε (5) φορές με απιονισμένο νερό και αιθανόλη διαδοχικά ώστε να απομακρυνθούν τα εναπομείναντα οργανικά και ο κλινοπτιλολίτης που δεν έχει συμπλοκοποιηθεί. Τέλος, τα νανοσωματίδια υπόκεινται σε ξήρανση στους 70°C, σε ατμόσφαιρα κενού, για 18 – 24 ώρες. Από τη διαδικασία προέκυψαν περίπου 1.515g ξηρού προϊόντος. Τα νανοσωματίδια χαρακτηρίστηκαν δομικά με περιθλασίμετρο ακτινών Χ ($2\theta = 0^\circ - 70^\circ$) και FTIR και το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη προσδιορίστηκε από την εξίσωση Debye-Scherrer. Απεικονίστηκαν στο μέγεθος κόκκου με Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης ενώ οι μαγνητικές ιδιότητες των σωματιδίων που προέκυψαν απεικονίστηκαν μέσω μαγνητομετρίας δονούμενου δείγματος. Τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών παρουσιάζονται και σχολιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Πίνακας 6.6: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης Fe₃O₄ / Crt-Na μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης (δείγματα σειράς I χωρίς ρύθμιση pH και δείγματα σειράς Θ με ρύθμιση pH)

Δείγμα	Ισχύς (W)	Χρόνος παραμονής (sec)	Τελική θερμοκρασία (°C)	Συνολική ενέργεια (J)
Θ1 / I1	160	300	80	48.000
Θ2 / I2	320	180	94	57.600
Θ3 / I3	480	120	94	57.600
Θ4 / I4	640	60	83	38.400
Θ5 / I5	640	30	62	19.200
Θ6 / I6	640	90	93	57.600
Θ7 / I7	800	60	96	48.000
Θ8 / I8	800	30	65	24.000

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως τα χρονικά περιθώρια επεξεργασίας των δειγμάτων στα μικροκύματα ήταν τα μέγιστα επιτρεπτά. Για τις τιμές ισχύος μεγαλύτερες από 160W μετά από σύντομο χρονικό διάστημα λαμβάναν χώρα βίαιες αντιδράσεις στον όγκο των διαλυμάτων που οδηγούσαν σε εξάτμιση της υγρής φάσης (σε δοχεία με κλειστό πάωμα) και απότομη συσσωμάτωση ακόμα και «κάψιμο» του υλικού.

Οι ζεόλιθοι, είναι υλικά τα οποία αναπτύσσονται εργαστηριακά σε αλκαλικά περιβάλλοντα. Στο σημείο αυτό πραγματοποιείται μια μελέτη ρύθμισης του pH σε ελαφρώς υψηλότερες τιμές από εκείνες που προκύπτουν από τη διάλυση του Crt-Na ώστε να γίνει αντιληπτό εάν η αύξηση του pH οδηγεί σε καλύτερες μορφολογίες ή λιγότερο έντονες αντιδράσεις στις μεγαλύτερες τιμές ισχύος (δείγματα σειράς Θ).

Πειραματικά, ακολουθείται το πρωτόκολλο της προηγούμενης διαδικασίας αλλά στο δεύτερο στάδιο προστίθενται 3ml ένυδρης αμμωνίας στο διάλυμα E (αμέσως μετά δηλαδή από τη μίξη των νανοσωματιδίων μαγνητίτη με το διάλυμα του Crt-Na)

και το pH του διαλύματος παίρνει την τιμή 5. Η αρχική τιμή pH μετρήθηκε 3.5. Κατόπιν, εισάγεται στο φούρνο μικροκυμάτων και επεξεργάζεται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο με τα δείγματα της σειράς I (**Πίνακας 6.6**).

6.5 Σύνθετα νανοδομημένα Μαγνητίτη / Ζεόλιθου Linde Type-X (Fe_3O_4 / LTX)

6.5.1 Υλικά

6.5.1.1 Χημικά

- + Ένυδρη αλουμίνα / Alumina trihydrate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 65% Al_2O_3)
- + Διάλυμα πυριτικού νατρίου / Sodium silicate solution (27.35% SiO_2 , 8.30% Na_2O , 1.37 g/mL)
- + Υδροξείδιο του νατρίου / Sodium hydroxide (NaOH) ACS reagent, $\geq 97.0\%$, pellets (Sigma Aldrich)
- + Τριχλωρικός σίδηρος / Ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) καθαρότητας 99% (RS)
- + Διχλωριούχος σίδηρος / Ferrous chloride ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) καθαρότητας 99% (Merck)
- + Ένυδρη αμμωνία / Ammonium hydroxide (NH_4OH) καθαρότητας 30 – 33% (Sigma Aldrich)
- + Γλυκερόλη καθαρότητας / Glycerol 98% (Chembiotin)
- + Οξικό οξύ / Acetic acid (CH_3COOH) καθαρότητας 99 – 100% (Sigma Aldrich)
- + Αιθανόλη / Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) καθαρότητας 99.99% (Fisher Scientific)
- + Απιονισμένο νερό / Deionized water

6.5.1.2 Συσκευές και όργανα

- + Μαγνητικός αναδευτήρας με θερμαινόμενη πλάκα τριών θέσεων (Stuart / SB162-3)
- + Φούρνος με μέγιστη θερμοκρασία 1200°C (Thermawatt)
- + Αντλία κενού (KNF lab laborport)
- + Φούρνος μικροκυμάτων Rohson μέγιστης ισχύος 800 Watt, $f=2450\text{MHz}$
- + Γυάλινα ογκομετρικά δοχεία διαφόρων μεγεθών ογκομετρικό δοχείο 100ml με πώμα
- + Ξηραντήρας Memmert $T_{\text{max}}=220^\circ\text{C}$ με δυνατότητα εισροής εξωτερικού αέρα
- + Δοχεία ζέσεως PP 100 ml με πώμα
- + Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 3 ψηφίων (ORMA – BC)

6.5.2 Μέθοδοι

Τα σύνθετα νανοσωματίδια Fe_3O_4 / Linde-X συντέθηκαν σε δύο βήματα με τη μέθοδο της υποβοηθούμενης από μικροκύματα συγκαταβύθισης, με το ίδιο πρωτόκολλο που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα. Τα σύνθετα μικροσωματίδια που παρασκευάστηκαν συντέθηκαν και επόμενη φορά με διόρθωση pH. Ο ζεόλιθος X συντέθηκε εργαστηριακά με βάση τις οδηγίες σύνθεσης που παρέχονται από την IZA [iv].

6.5.2.1 Σύνθεση κρυσταλλικού ζεόλιθου Linde Type-X (LTX)

Σε γυάλινο δοχείο στους 50°C αναδεύονται 100g νερού και 100g NaOH του νατρίου μέχρι να διαλυθεί το NaOH. (διάλυμα Α). Στο διάλυμα Α προστίθενται 97.5g Al_2O_3 και το διάλυμα αναδεύεται στους 100°C μέχρι να διαλυθεί η αλουμίνα. Κατόπιν, ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (διάλυμα Β). Στο διάλυμα Β προστίθενται 202.5g απιονισμένου νερού και αναμιγνύονται (διάλυμα Γ). Κατόπιν, σε 100g από το διάλυμα Γ προστίθενται 612ml νερού και 59.12g NaOH. Το διάλυμα Δ που προκύπτει αναμιγνύεται μέχρι να διαλυθεί το NaOH.

Σε δοχείο PP αναμιγνύονται 612ml νερού με 59.2g NaOH μέχρι να διαλυθεί το NaOH και σε αυτό το διάλυμα προστίθενται 219.7g διαλύματος πυριτικού νατρίου και αναδεύονται μέχρι να διαλυθούν (διάλυμα Ε). Κατόπιν, το διάλυμα Δ προστίθεται στο διάλυμα Ε και αναδεύονται για 30min.

Για το στάδιο της κρυστάλλωσης, το προϊόν σκεπάζεται με πάμα και αφήνεται στους 90°C για 8h χωρίς ανάδευση. Τέλος, το προϊόν συλλέγεται, διηθείται και εκπλένεται ώστε να φτάσει $\text{pH}<10$ και ξηραίνεται στους 100°C για τουλάχιστον 18 ώρες. Το τελικό στερεό προϊόν ζυγίζει 42g.

6.5.2.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων Fe_3O_4

Η σύνθεση των σωματιδίων του μαγνητίτη ακολουθεί τη γνωστή καθιερωμένη οδό όπως αυτή περιγράφεται στην ενότητα 6.4.2.1. αλλά αυτή τη φορά στη θέση του Crpt-Na χρησιμοποιείται ο LTX για τη σύζευξη με τα νανοσωματίδια μαγνητίτη.

6.5.2.3 Σύνθεση σύνθετων νανοσωματιδίων Fe₃O₄ / LTX⁸ [α]

Η σύνθεση των σύνθετων νανοσωματιδίων Fe₃O₄ / LTX ακολουθεί τη γνωστή καθιερωμένη οδό όπως αυτή περιγράφεται στην ενότητα 6.4.2.2. τόσο για τα μικροσωματίδια με τη ρύθμιση pH (σειρά Β) όσο και για εκείνα χωρίς τη ρύθμιση του pH (σειρά Α). Σε αυτή την περίπτωση η αμμωνία που εισάγεται στα δείγματα στάγδην προς ρύθμιση του pH στο 5.5 για α δείγματα της σειράς Β. Τα δείγματα της σειράς Α μετά την προσθήκη του LTX εμφανίζουν pH=4.

Οι διάφοροι χρόνοι παραμονής στα μικροκύματα σε συνδυασμό με τις διαφορετικές τιμές ισχύος που δοκιμάστηκαν, με τελικό σκοπό τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών σύνθεσης, παρουσιάζονται στον **Πίνακας 6.7**. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζεται η τιμή της μικροκυματικής ενέργειας που επικρατούσε στο φούρνο και η θερμοκρασία επεξεργασίας. Από τη διαδικασία αυτή προέκυψαν περίπου 1.09g ξηρού προϊόντος.

Τα σωματίδια χαρακτηρίστηκαν δομικά με περιθλασίμετρο ακτίνων X ($2\theta = 0^\circ - 70^\circ$) και FTIR και το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη προσδιορίστηκε από την εξίσωση Debye-Scherrer. Απεικονίστηκαν στο μέγεθος κόκκου με Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης ενώ οι μαγνητικές ιδιότητες των σωματιδίων που προέκυψαν προσδιορίστηκαν μέσω μαγνητομετρίας δονούμενου δείγματος. Τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών παρουσιάζονται και σχολιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

⁸ Η μεθοδολογία μικροκυματικής σύνθεσης σύνθετων μικροσωματιδίων Fe₃O₄/ LTX που ακολουθείται έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο Ηλεκτρονικών Αισθητηρίων κατά τη συγγραφή του άρθρου που επισημαίνεται στην αγκύλη.

Πίνακας 6.7: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης Fe₃O₄ / LTX μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης (δείγματα σειράς A χωρίς ρύθμιση pH και δείγματα σειράς B με ρύθμιση pH)

Δείγμα	Ισχύς (W)	Χρόνος παραμονής (sec)	Τελική θερμοκρασία (°C)	Συνολική ενέργεια (J)
A1 / B1	160	300	80	48.000
A2 / B2	320	180	94	57.600
A3 / B3	480	120	94	57.600
A4 / B4	640	90	93	57.600
A5 / B5	640	120	96	76.800
A6 / B6	800	60	96	48.000
A7 / B7	800	120	96	96.000

6.6 Σύνθετα νανοσωματίδια Μαγνητίτη / Ζεόλιθου Linde Type-A (Fe₃O₄ / LTA)

6.6.1 Υλικά

6.6.1.1 Χημικά

- ✚ Τριγλωρικός σίδηρος / Ferric chloride (FeCl₃·6H₂O) καθαρότητας 99% (RS)
- ✚ Διγλωριούχος σίδηρος / Ferrous chloride (FeCl₂·4H₂O) καθαρότητας 99% (Merck)
- ✚ Ένυδρη αμμωνία / Ammonium hydroxide (NH₄OH) καθαρότητας 30 – 33% (Sigma Aldrich)
- ✚ Γλυκερόλη καθαρότητας / Glycerol 98% (Chembiotin)
- ✚ Οξικό οξύ / Acetic acid (CH₃COOH) καθαρότητας 99 – 100% (Sigma Aldrich)
- ✚ Αιθανόλη / Ethanol (CH₃CH₂OH) καθαρότητας 99.99% (Fisher Scientific)
- ✚ Απιονισμένο νερό / Deionized water
- ✚ Υδροξείδιο του νατρίου / Sodium hydroxide (NaOH) ACS reagent, ≥97.0%, pellets (Sigma Aldrich)
- ✚ Sodium metasilicate powder (Na₂SiO₃) (Sigma Aldrich)
- ✚ Άνυδρο Αργιλικό νάτριο / Sodium aluminate anhydrous powder (NaAlO₂) (Sigma Aldrich)

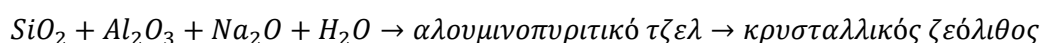
6.6.1.2 Συσκευές και όργανα

- ✚ Μαγνητικός αναδευτήρας με θερμαινόμενη πλάκα τριών θέσεων (Stuart / SB162-3)
- ✚ Φούρνος με μέγιστη θερμοκρασία 1200°C (Thermawatt)
- ✚ Αντλία κενού (KNF lab laborport)
- ✚ Ξηραντήρας Memmert T_{max}=220°C με δυνατότητα εισροής εξωτερικού αέρα
- ✚ Φούρνος μικροκυμάτων Rohson μέγιστης ισχύος 800 Watt, f=2450MHz
- ✚ Γυάλινα ογκομετρικά δοχεία ζέσεως διαφόρων μεγεθών και ογκομετρικό δοχείο 100ml με πώμα
- ✚ Δοχεία ζέσεως PP 100 ml με πώμα
- ✚ Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 3 ψηφίων (ORMA – BC)

6.6.2 Μέθοδοι

6.6.2.1 Σύνθεση κρυσταλλικού ζεόλιθου Linde Type-A (LTA)

Ο LTA συντέθηκε εργαστηριακά σύμφωνα με τα πρωτόκολλα της Διεθνούς Εταιρείας Ζεόλιθων (IZA) [iv] ως ακολούθως και σύμφωνα με το γενικό τύπο αντίδρασης:



Σε 80ml απιονισμένο νερό διαλύονται 0.723g NaOH (διάλυμα Α). Το διάλυμα Α χωρίζεται σε 2 ισόποσα μέρη στα δοχεία PP με πώμα. Στο ένα δοχείο προτίθενται 8.258g NaAlO₂ (Διάλυμα Β) και στο άλλο δοχείο προστίθενται 15.48g Na₂SiO₃ (Διάλυμα Γ). Τα δύο διαλύματα αναδεύονται μέχρι οι σκόνες να διαλυθούν εντελώς. Το διάλυμα Β αναδεύεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ το Γ στους 50-70°C καθώς το Na₂SiO₃ διαλύεται ελαφρώς δυσκολότερα. Κατόπιν, το διάλυμα Γ προστίθεται στο διάλυμα Β πολύ γρήγορα προς σχηματισμό διαλύματος Δ. Αυτόματα δημιουργείται το αλουμινοπυριτικό τζελ που περιγράφει η αντίδραση. Το δοχείο σφραγίζεται ερμητικά και αφήνεται προς ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι την ομογενοποίηση του.

Κατόπιν λαμβάνει χώρα η πυρηνοποίηση και η δημιουργία κρυστάλλων. Το δοχείο με το ομογενοποιημένο διάλυμα Δ αφήνεται υπό ανάδευση για 3-4 ώρες στους 100-110°C. Με το πέρας του χρόνου κρυστάλλωσης το διάλυμα απομακρύνεται από τη θερμαντική πλάκα και αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το στερεό που βρίσκεται πια σε μια ημι-τζελ μορφή ξεχωρίζεται από την υγρή φάση μέσω διαδοχικής φίλτρανσης και έκπλυσης έως ότου το pH του στερεού να μετρηθεί χαμηλότερο από 9. Τέλος το φίλτρο με το στερεό τοποθετούνται σε μια ύαλο ωρολογίου και αφήνονται στον ξηραντήρα για τουλάχιστον 12 ώρες. Το προκύπτον στερεό είναι μια κρυσταλλική σκόνη χρώματος λευκού και κοκκομετρίας < 10μm. Το τελικό προϊόν ζυγίζει 10g.

6.6.2.2 Σύνθεση νανοσωματιδίων Fe₃O₄

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων του μαγνητίτη ακολουθεί τη γνωστή καθιερωμένη οδό όπως αυτή περιγράφεται στην ενότητα 6.4.2.1. Στο τέλος όμως τα νανοσωματίδια παραμένουν στο διάλυμα ένυδρης αμμωνίας και δεν εκπλένονται.

6.6.2.3 Σύνθεση σύνθετων νανοσωματιδίων Fe₃O₄ / LTA (σειρά M)

Σε δοχείο με 10ml απιονισμένο νερό προστίθεται 1.5g σκόνη φυσικού του προπαρασκευασμένου LTA και κοκκομετρίας <10μm μαζί με 10ml γλυκερόλη και 10ml οξικό οξύ 99,8% και αναδεύονται έως ότου το διάλυμα να γίνει ημιδιαυγές. Ο LTA έχει θερμανθεί στους 300°C για 2 ώρες με σκοπό να απομακρυνθούν όσο το δυνατόν περισσότερες ακαθαρσίες. Το οξικό οξύ χρησιμοποιείται και εδώ – διερευνητικά – ως παράγοντας διαλυτότητας του ζεόλιθου, ενώ η γλυκερόλη λειτουργεί ως οργανικό μέσο σύζευξης. Κατόπιν, στο διάλυμα προστίθεται το διάλυμα Fe₃O₄/NH₄OH προς σχηματισμό του τελικού διαλύματος, στο οποίο προστίθεται στάγδην ένυδρη αμμωνία προς ρύθμιση του pH στο 7. Το διάλυμα εισέρχεται στο φούρνο μικροκυμάτων για τις διάφορες τιμές ισχύος και χρόνου που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6.8**. Μετά την παραμονή τους στα μικροκύματα τα δείγματα απομακρύνονται μαγνητικά και εκπλένονται πέντε φορές διαδοχικά με νερό και αιθανόλη. Τέλος αφήνονται για ξήρανση υπό κενό στους 70°C για 18 – 24h.

6.6.2.4 Σύνθεση σύνθετων νανοσωματιδίων Fe₃O₄ / LTA – One Pot (σειρά N)

Σε δοχείο με 40ml απιονισμένο νερό προστίθενται 7ml ένυδρη αμμωνία (NH₄OH) 18M (διάλυμα Α) Η αμμωνία χρησιμοποιείται ως ρυθμιστής του pH ώστε να το διατηρεί βασικό κοντά στο 9. Σε δοχείο με 40ml απιονισμένο νερό προστίθενται ένυδρος τρισθενής χλωριούχος σίδηρος (FeCl₃·6H₂O) και ένυδρος δισθενής χλωριούχος σίδηρος (FeCl₂·4H₂O) σε αναλογία 2:1 και αναμιγνύονται (διάλυμα Β). τα χλωριούχα άλατα του σιδήρου είναι οι πρόδρομες ενώσεις με βάση τις οποίες θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση προς σχηματισμό Fe₃O₄. Το διάλυμα Β προστίθεται στο διάλυμα Α και σχηματίζουν το διάλυμα Γ.

Ταυτόχρονα 1.5g προ θερμασμένης σκόνης LTA βρίσκεται υπό ανάδευση σε διάλυμα 10ml απιονισμένου νερού με 10ml γλυκερόλη (διάλυμα Δ). Το διάλυμα Δ εισέρχεται γρήγορα στο διάλυμα Γ και το διάλυμα Ε που σχηματίζεται εισέρχεται στο φούρνο μικροκυμάτων για τις διάφορες τιμές ισχύος και χρόνου που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6.8**. Μετά την παραμονή τους στα μικροκύματα τα δείγματα απομακρύνονται μαγνητικά και εκπλένονται πέντε φορές διαδοχικά με νερό και αιθανόλη. Τέλος αφήνονται για ξήρανση υπό κενό στους 70°C για 18 – 24h. Το ξηρό προϊόν που σχηματίζεται ζυγίζει 1.43g.

Τα νανοσωματίδια και στις 2 περιπτώσεις, χαρακτηρίστηκαν δομικά με περιθλασίμετρο ακτινών Χ ($2\theta = 0^\circ - 70^\circ$) και FTIR και το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη προσδιορίστηκε από την εξίσωση Debye-Scherrer. Απεικονίστηκαν στο μέγεθος κόκκου με Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης ενώ οι μαγνητικές ιδιότητες των σωματιδίων που προέκυψαν απεικονίστηκαν μέσω μαγνητομετρίας δονούμενου δείγματος. Τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών παρουσιάζονται και σχολιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Πίνακας 6.8: Πειραματικές συνθήκες σύνθεσης Fe_3O_4 / LTA μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης (σειρά M pH=7, σειρά N pH=9))

Δείγμα	Ισχύς (W)	Χρόνος παραμονής (sec)	Τελική θερμοκρασία (°C)	Συνολική ενέργεια (J)
M1/N1	160	120	47	19.200
M2/N2	160	300	80	48.000
M3/N3	320	180	94	57.600
M4/N4	480	120	94	57.600
M5/N5	640	60	83	38.400
M6/N6	640	90	93	57.600
M7/N7	800	30	65	24.000
M8/N8	800	60	96	48.000

7 Αποτελέσματα

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα δεδομένα που ελήφθησαν από όλους τους χαρακτηρισμούς στους οποίους υποβλήθηκαν όλα τα δείγματα προκειμένου να προσδιοριστούν τα δομικά και μαγνητικά τους χαρακτηριστικά καθώς και η καθιζησιμότητά τους σε υδατικά διαλύματα.

Στα δείγματα πραγματοποιήθηκε περιθλασιμετρία ακτινών X με στόχο των δομικό χαρακτηρισμό και προσδιορισμό των επικρατουσών φάσεων στα νανοσωματίδια καθώς και του μεγέθους του κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα ώστε να πραγματοποιηθεί μια πρώτη εκτίμηση του κατά πόσο οι σταθερές της ισχύος των μικροκυμάτων σε συνδυασμό με το χρόνο παραμονής στα μικροκύματα και το pH επηρεάζουν τον επιτυχή σχηματισμό των συνθέτων και την κοκκομετρία. Το μέγεθος του κρυσταλλίτη προκύπτει από τη λύση της εξίσωσης Debye – Scherrer:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (6.1)$$

όπου το K είναι σταθερό σε όρους μορφολογίας νανοσωματιδίων και είναι ίσο με 0.9, λ είναι το μήκος κύματος ακτινοβολίας ίσο με 1.5406 Å (για μονοχρωματική ακτινοβολία Cu), β ή FWHM (Full Width in Half Maximum – πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο) είναι το πλάτος της κορυφής στο μισό της έντασης της. Τα φάσματα απορρόφησης αναλύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν μέσω του λογισμικού HighScore Plus της Malvern.

Η μορφολογία των σωματιδίων απεικονίστηκε μέσω Μικροσκοπίου Ηλεκτρονικής Σάρωσης. Επίσης, μέσω της EDS τεχνικής ήταν δυνατή η εξαγωγή μιας τοπικής εκτίμησης για τη σύσταση συγκεκριμένων κόκκων επάνω στην επιφάνεια ανάγνωσης. Δυστυχώς δεν υπήρχε η δυνατότητα χρησιμοποίησης TEM (Μικροσκόπιο Ηλεκτρονικής Μετάδοσης) για όλα τα δείγματα και οι απεικονίσεις του SEM δεν είναι ενδεικτικές της κατάστασης των σωματιδίων καθώς ο τρόπος πρόσδεσης στην επιφάνεια εργασίας δημιουργεί συσσωματώματα κάτι το οποίο δε συμβαίνει με την

τεχνική TEM όπου τα νανοσωματίδια διασκορπίζονται σε ένα υγρό μέσο και δεν αλληλεπικαλύπτονται ούτε συμπιέζονται.

Κατόπιν, μελετήθηκε το φάσμα της απόκρισης των δειγμάτων στην υπέρυθρη ακτινοβολία με μετασχηματισμό Fourier ώστε να υπάρξει μια χημική εκτίμηση των δειγμάτων, καθώς και να προσδιοριστούν οι οργανικές ενώσεις που δεν μπορούν να προσδιοριστούν άμεσα μέσω του XRD. Σ αυτό το σημείο πρέπει να γίνει κατανοητό ότι το FTIR δεν προσφέρει ουσιαστικό δομικό χαρακτηρισμό, παρά μόνο μια εκτίμηση των χημικών συστατικών ή/και ενώσεων που ενυπάρχουν σε ένα δείγμα. Για αυτό πάντα ο πρώτος και κυριότερος χαρακτηρισμός όσον αφορά ανόργανες ενώσεις είναι το XRD. Σε σχέση με τις οργανικές ενώσεις το FTIR μπορεί να παρέχει αρκετά αξιόπιστες πληροφορίες για το εκάστοτε δείγμα. Επίσης να τονιστεί ότι το ποσοστό φάσεων που υπολογίζεται για κάθε δείγμα δεν αφορά στο κάθε σωματίδιο ξεχωριστά, αλλά αποτελεί το μέσο όρο του δείγματος που εξετάστηκε.

Οι μαγνητικές ιδιότητες προσδιορίστηκαν από την εξαγωγή του βρόχου υστέρησης σε θερμοκρασία δωματίου. Μέσω του βρόχου υστέρησης προσδιορίστηκε το σημείο κορεσμού (M_s) και το συνεκτικό πεδίο των μαγνητικών νανοσωματιδίων. Επίσης η υπερπαραμαγνητική ή όχι συμπεριφορά των νανοσωματιδίων όταν υποβάλλονται σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο αποτελεί ενδεικτικό παράγοντα των διαστάσεών τους.

Τέλος, οι ρεολογικές ιδιότητες των μικρότερων σωματιδίων προσδιορίστηκαν με την προσδιορισμό της υδροδυναμικής ακτίνας και του δυναμικού zeta. Η υδροδυναμική ακτίνα του νανοσωματιδίου δεν αντιπροσωπεύει την πραγματική του διάμετρο αλλά μια μέση διάμετρο ενός απολύτως στρογγυλού νανοσωματιδίου με το πρωτοταγές και το δευτεροταγές στρώμα (ηλεκτρονιακό διπλό στρώμα των κατιόντων που σχηματίζονται γύρω από το σωματίδιο μέχρι τα όρια του επιπέδου ολίσθησης), όταν αυτό βρίσκεται μέσα σε ένα υδατικό διάλυμα. Το δυναμικό zeta αποτελεί ενδεικτικό παράγοντα της διασποράς ή της καθιζησιμότητας των σωματιδίων μέσα σε ένα υγρό μέσο καθώς αυτά πραγματοποιούν κίνηση Brown κατά τη διάρκεια δημιουργίας συνθηκών ηλεκτροφόρησης στην κυψελίδα – δειγματοφορέα. Για τον προσδιορισμό και των δύο παραμέτρων, τα δείγματα υπόκεινται σε φίλτρανση ώστε να απομονωθούν τα μικρότερα σωματίδια, από τα πολύ μεγαλύτερα που θα εμποδίσουν τις μετρήσεις. Συνεπώς, ο προσδιορισμός δυναμικού zeta και υδροδυναμικής ακτίνας

αφορά μόνο στα μικρότερα σωματίδια διαμέτρου ορισμένων νανομέτρων που ενυπάρχουν στα δείγματα. Παρόλα αυτά, οι μετρήσεις αυτές αποτελούν μια ένδειξη και για τις συνθήκες που επικρατούν στα μεγαλύτερα σωματίδια ενός δείγματος καθώς αντίστοιχα σωματίδια μεγαλύτερης κλίμακας αναμένεται να συμπεριφέρονται με αντίστοιχο τρόπο κάτω από συνθήκες μηχανικής ανάδευσης και όχι ηλεκτροφόρησης. Αντίστοιχη ρεολογική συμπεριφορά αναμένεται να επιδείξουν τα σωματίδια υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου, όταν αυτά βρίσκονται μέσα σε υδατικό διάλυμα.

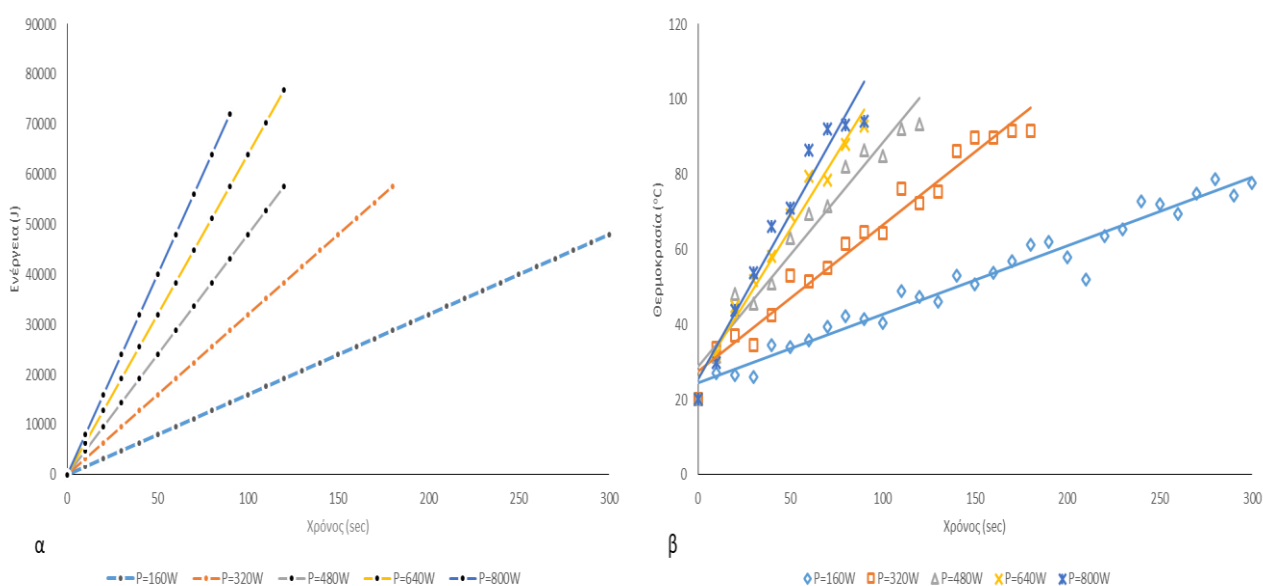
Τέλος, για όλες τις διεργασίες μικροκυματικής συγκαταβύθισης δημιουργήθηκε ένα ενιαίο θερμοκρασιακό και ενεργειακό προφίλ σε σχέση με το χρόνο ώστε να μπορέσει να γίνει κατανοητό κατά πόσο η θερμοκρασιακές / ενεργειακές μεταβολές μέσα στο φούρνο μικροκυμάτων επηρεάζουν την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Στο **Σχήμα 7.1** απεικονίζονται τα διαγράμματα θερμοκρασίας και ενέργειας ως προς το χρόνο. Για κάθε διαφορετική ισχύ που εφαρμόστηκε τα δείγματα παρέμειναν στα μικροκύματα για ένα συγκεκριμένο χρονικό περιθώριο ώστε να μην ξεπεραστούν συγκεκριμένες θερμοκρασίες που ήταν δεδομένο ότι θα έβλαπταν το υλικό. Συγκεκριμένα, όσο δυνατότερη η μικροκυματική ισχύς, τόσο λιγότερη καθίσταντο η παραμονή του δείγματος στο φούρνο, διότι μετά το πέρας ενός συγκεκριμένου χρονικού παραθύρου λάμβαναν χώρα βίαιες / εκρηκτικές αντιδράσεις εντός του δείγματος. Όπως έχει προαναφερθεί, η μικροκυματική ενέργεια που προσφερόταν κατά τη διάρκεια των μετρήσεων υπολογίζεται μέσω της σχέσης:

$$E (J) = P (W) * t (sec)$$

όπου t ο χρόνος έκθεσης στη μικροκυματική ακτινοβολία και P η ισχύς του φούρνου μικροκυμάτων για δεδομένο χρόνο t_x . Ο χρόνος που παρεμβάλλεται μεταξύ των μετρήσεων είναι 10sec και για τα δείγματα που συντέθηκαν με μικροκυματική συγκαταβύθιση σε όλες τις τιμές ισχύος οι μέγιστοι χρόνοι παραμονής τους στα μικροκύματα αναγράφονται στον **Πίνακας 7.1**.

Πίνακας 7.1: Τιμές μεγίστου χρόνου παραμονής στη μικροκυματική ακτινοβολία για όλα τα δείγματα αναλόγως της μικροκυματικής ισχύος στην οποία εκτέθηκαν.

Ισχύς (W)	Μέγιστος χρόνος παραμονής (sec)
160	300
320	180
480	120
640	120
800	90



Σχήμα 7.1: Γραφήματα μεταβολής α) θερμοκρασίας ως προς το χρόνο και β) ενέργειας ως προς το χρόνο για την παραμονή όλων των δειγμάτων στα μικροκύματα που συντέθηκαν με μικροκυματική συγκαταβύθιση

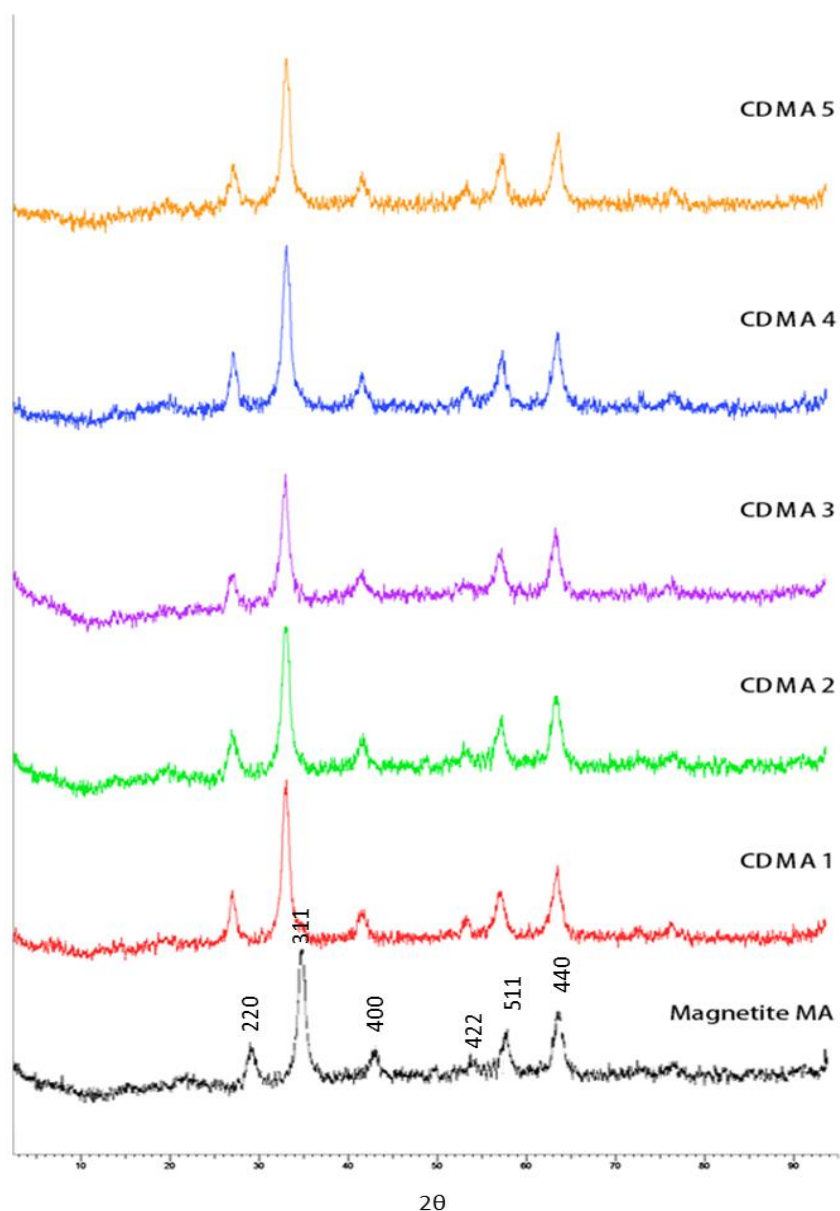
Όπως παρατηρούμε και από τα γραφήματα, η σχέση θερμοκρασίας και χρόνου και ενέργειας και χρόνου είναι γραμμική για δεδομένες τιμές ισχύος. Γίνεται επίσης αντιληπτό ότι για τις μεγαλύτερες τιμές ισχύος η ενεργειακή και η θερμοκρασιακή αύξηση είναι αρκετά απότομες – όπως γίνεται φανερό από τις κλίσεις των αντίστοιχων ευθειών – και εξηγούν τις βίαιες αντιδράσεις που επικρατούν στα διαλύματα αν αυτά

εκτεθούν σε μικροκυματική ακτινοβολία μεγάλης ισχύος για περισσότερο χρόνο από μερικά δευτερόλεπτα.

7.1 Νανοδομημένα Μαγνητίτη/β-Κυκλοδεξτρίνης ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-CD}$)

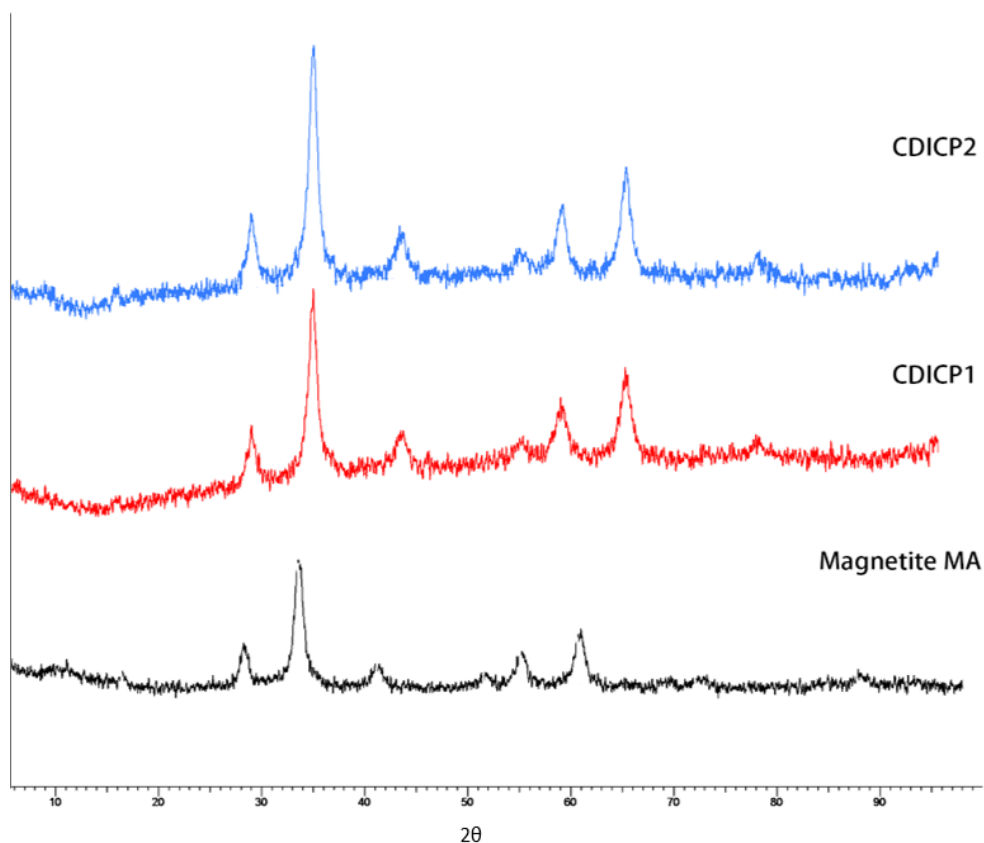
7.1.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Οι κορυφές που σχηματίζονται στην περίπτωση των νανοδομημάτων αναμένεται να είναι ευρείες λόγω του μικρού μεγέθους D που μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Debye-Scherrer.



Σχήμα 7.2: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X για μικροκυματική συγκαταβύθιση Fe_3O_4 και $\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-CD}$ νανοδομημάτων

Τα φάσματα του **Σχήμα 7.2** δείχνουν ότι οι κορυφές των νανοσωματιδίων που παράγονται με τη μέθοδο μικροκυματικής συγκαταβύθισης ως φαίνεται ταυτίζονται με τη δομή του μαγνητίτη (Fe_3O_4) ενώ διαφαίνεται να περιέχουν κάποιο ποσοστό μαγκεμίτη αν και ο διαχωρισμός των φάσεων δεν μπορεί να γίνει ξεκάθαρος. Ωστόσο, μέσω του XRD είναι εξαιρετικά δύσκολο να αναγνωριστεί η οργανική φάση των νανοσωματιδίων και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις FTIR για να ερευνηθεί η επιτυχής προσάρτηση της β -CD στην επιφάνεια των MNPs. Παρόλα αυτά, παρατηρείται ελαφριά μετατόπιση όλων των κορυφών προς τα δεξιά και ελαφριά όξυνση καθώς και ανύψωση των κορυφών. Το φαινόμενο αυτό είναι πιθανώς ενδεικτικό της επικάλυψης με β -CD καθώς σε επιτυχή πρόσδεση τόσο του ενδιάμεσου HMDI καθώς και της β -CD στις τερματικές ομάδες του HMDI η ακτίνα των νανοσωματιδίων έχει αυξηθεί. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από την εξίσωση Debye – Scherrer και του δείκτη β (FWHM) ο οποίος μας δείχνει ότι όσο πιο ψηλή και στενή η κορυφή τόσο μεγαλύτερα τα σωματίδια.



Σχήμα 7.3: Φάσματα XRD για σύνθεση νανοσωματιδίων $\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-CD}$ με προηγμένη συγκαταβύθιση με ανάδευση 2 ωρών (CDICP1) και 3 ώρες (CDICP2) και σύγκριση με το φάσμα του Fe_3O_4

Τα φάσματα XRD (**Σχήμα 7.3**) αντιπροσωπεύουν τις κορυφές των νανοσωματιδίων που παράγονται μέσω της προηγμένης συγκαταβύθισης για χρόνους ανάδευσης 2h (CDICP1) και 3h (CDICP2). Οι κορυφές είναι ίδιες με τη δομή του μαγνητίτη (Fe_3O_4). Για άλλη μια φορά, μέσω του XRD είναι εξαιρετικά δύσκολο να αναγνωριστεί η οργανική φάση των νανοσωματιδίων αν και οι κορυφές του μαγνητίτη στα φάσματα της κυκλοδεξτρίνης εμφανίζονται πιο ανυψωμένες και ιδιαίτερες για το δείγμα CDICP2. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις FTIR για να ερευνηθεί κατά πόσο η επικάλυψη στην επιφάνεια των MNPs με $\beta\text{-CD}$ στέφθηκε με επιτυχία. Ωστόσο, σε περιπτώσεις όπως αυτή, τα φάσματα XRD παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες καθώς μπορεί να προσδιοριστεί το μέγεθος κρυσταλλίτη των νανοσωματιδίων. Το μέγεθος κρυσταλλίτη υπολογίστηκε από την εξίσωση Debye-Scherrer και παρουσιάζεται στους ακόλουθους πίνακες σύμφωνα με τη μέθοδο

παρασκευής (**Πίνακας 7.2** για συνθέσεις με μικροκύματα και **Πίνακας 7.3** για προηγμένη συγκαταβύθιση) και τις παραμέτρους που ελέγχθηκαν:

Πίνακας 7.2: Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης

Δείγμα	D (nm)
CDMA1	13.61
CDMA2	40.25
CDMA3	45.46
CDMA4	40.25
CDMA5	40.25

Πίνακας 7.3: Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν μέσω προηγμένης συγκαταβύθισης

Δείγμα	D (nm)
CDICP1	36,11
CDICP2	21,97

Παρατηρείται ότι το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της μικροκυματικής σύνθεσης, όταν το διάλυμα θερμαίνεται στη χαμηλότερη δυνατή ισχύ (160W) για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, το μέγεθος κρυσταλλίτη για τη σύνθεση σε 160W είναι μακράν το μικρότερο που παρατηρείται σε σχέση με τις δύο διαφορετικές μεθόδους παρασκευής. Η σύνθεση σωματιδίων στη χαμηλότερη ισχύ παρέχει σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, κατάλληλες για την επεξεργασία οργανικών υλικών, ομοιογενή θέρμανση που είναι κρίσιμη για πιο ομοιόμορφα νανοσωματίδια και υψηλότερους χρόνους που συμβάλλουν στην ομαλή πυρήνωση και ανάπτυξη των κρυσταλλιτών και κατά συνέπεια στην ανάπτυξη των νανοσωματιδίων. Για τον ίδιο λόγο παρατηρείται ότι η προηγμένη συγκαταβύθιση για

3 ώρες παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος του κρυσταλλίτη. Σε αυτό το σημείο να πρέπει να αναφερθεί ότι το δείγμα φτάνει τους 88°C στα 4 πρώτα λεπτά και στη συνέχεια για τα επόμενα 2 λεπτά γίνεται ισόθερμη παραμονή του διαλύματος στους 88°C, θερμοκρασία η οποία δεν είναι ικανή να καταστρέψει την οργανική επικάλυψη.

7.1.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

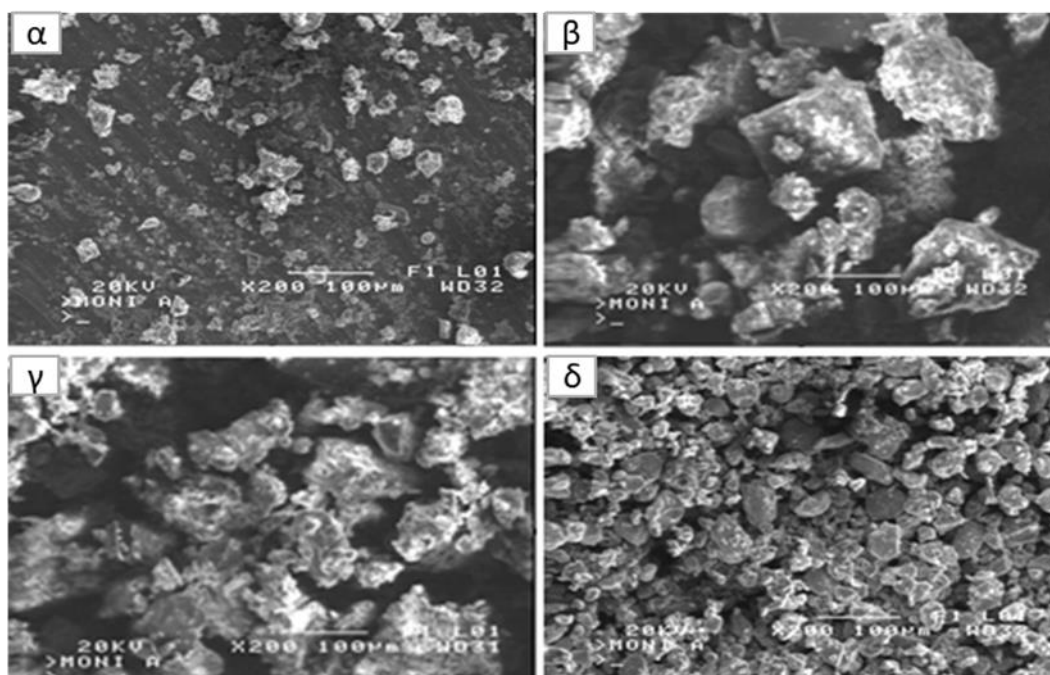
Για τη μικροκυματική μέθοδο, όπου το διάλυμα θερμάνθηκε για 4 λεπτά στο πρώτο μέρος της μεθόδου και για 6 λεπτά στο δεύτερο στα 160W (CDMA1), παρατηρήθηκε σχετική ομοιομορφία στο υλικό, παρόλο που τα νανοσωματίδια φαινομενικά σχημάτισαν συσσωματώματα (**Εικόνα 7.1α**).

Για τη μέθοδο με μικροκύματα, όπου το διάλυμα θερμάνθηκε για 3 λεπτά στο πρώτο μέρος της διαδικασίας και για 3 λεπτά στο δεύτερο σε 480W, παρουσιάζεται η μορφολογία και το μέγεθος των νανοσωματιδίων στην **Εικόνα 7.1β**. Οι εικόνα παρουσιάζει ετερογένεια και σε μεγάλους οικισμούς. υπάρχουν μεγάλοι κόκκοι και μικρότεροι πάνω τους.

Για τη μέθοδο με τη βοήθεια μικροκυμάτων, όπου το διάλυμα θερμάνθηκε για 1,5 λεπτό στο πρώτο μέρος της μεθόδου και για 1,5 λεπτό στο δεύτερο σε 800W, η μορφολογία και το μέγεθος των νανοσωματιδίων παρουσιάζονται στην **Εικόνα 7.1γ**. Από την εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων εμφανίζεται ακόμη πιο έντονη από πριν. Υπάρχει επίσης ετερογένεια στο υλικό.

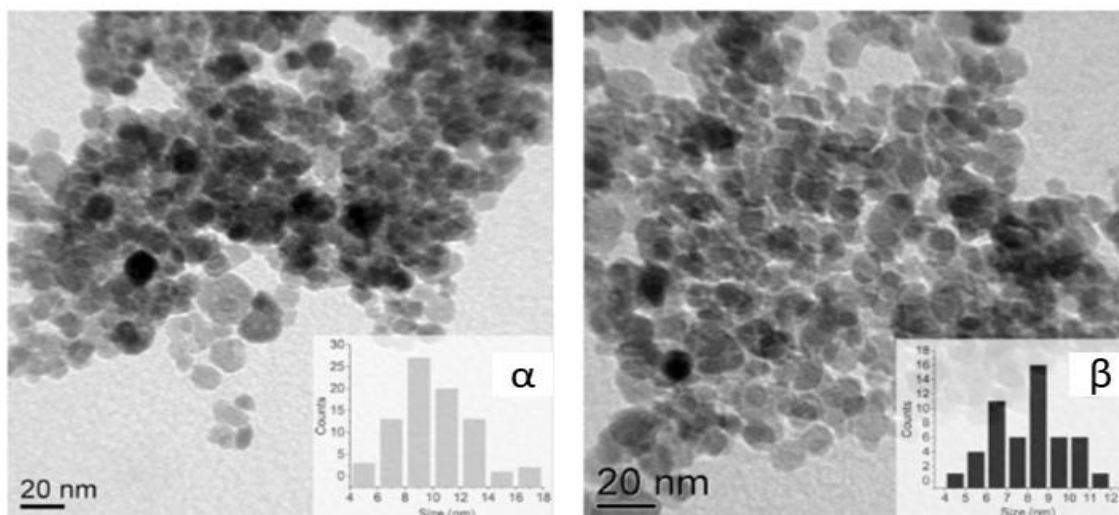
Τέλος, για την προηγμένη συγκαταβύθιση, όπου το διάλυμα αναδεύτηκε για δύο ώρες, η **Εικόνα 7.1δ** παρουσιάζει περισσότερη ομοιογένεια και καλύτερα οπτικά χαρακτηριστικά σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα και τόσο καλά όσο αυτά της **Εικόνα 7.1α**. Τα σωματίδια, ωστόσο, φαίνεται να έχουν δημιουργήσει και σε αυτή την περίπτωση συσσωματώματα.

Στις εικόνες του SEM, παρατηρείται ότι τα νανοσωματίδια έχουν δημιουργήσει συσσωματώματα. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην εξάτμιση του νερού στο διάλυμα, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του όγκου, την αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στο διάλυμα, την μεταξύ τους προσέγγιση και την τελική συσσωμάτωση. Ιδιαίτερα, με μεγάλη ισχύ το αποτέλεσμα είναι πιο έντονο καθώς οι αντιδράσεις που εμφανίζονται στη λύση είναι ταχύτερες και πιο βίαιες.



Εικόνα 7.1: Φωτογραφίες SEM για τα δείγματα: α) CDMA1, β) CDMA3, γ) CDMA5, δ) CDICP1

Σε αυτό το σημείο όμως να αναφερθεί πως οι εικόνες που λαμβάνονται από το SEM δεν είναι αντιπροσωπευτικές των νανοδοματιδίων, καθώς ο ίδιος ο τρόπος με τον οποίο τα σωματίδια προσκολλώνται στο στόχο (επιφάνεια ανάγνωσης) δημιουργεί τα συσσωματώματα. Ο πιο αξιόπιστος τρόπος απεικόνισης σωματιδίων μεγέθους νανομέτρου είναι το TEM (Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Μετάδοσης) στο οποίο τα νανοδοματίδια διασκορπίζονται σε υγρή φάση και απεικονίζονται σε πραγματικό μέγεθος αντί να συμπιέζονται σε μια επιφάνεια ανάγνωσης – μια διαδικασία που μοιραία προκαλεί συσσωματώματα. Όταν δεν είναι δυνατή η απεικόνιση στο TEM, ο πιο αξιόπιστος τρόπος για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σωματιδίων είναι ο προσδιορισμός των κρυσταλλιτών που προκύπτουν από την εξίσωση Debye-Scherrer από την απόκριση επεξεργασίας XRD και ο συνδυασμός με την υδροδυναμική ακτίνα και τη μέτρηση βρόχου μαγνητικής υστέρησης. Παρόλα αυτά στη συνέχεια παρατίθεται φωτογραφία από το TEM που έχει ληφθεί για νανοδοματίδια Fe_3O_4 και Fe_3O_4/PEG τα οποία έχουν συντεθεί στο εργαστήριο αισθητήρων στα πλαίσια προγενέστερης έρευνας [319] καθώς θεωρούνται αρκετά αντιπροσωπευτικά της πραγματικής μορφολογίας των νανοδοματιδίων που συντέθηκαν τόσο για τα σκέτα νανοδοματίδια Fe_3O_4 που χρησιμοποιούνται όσο και για τα σωματίδια Fe_3O_4/PEG .

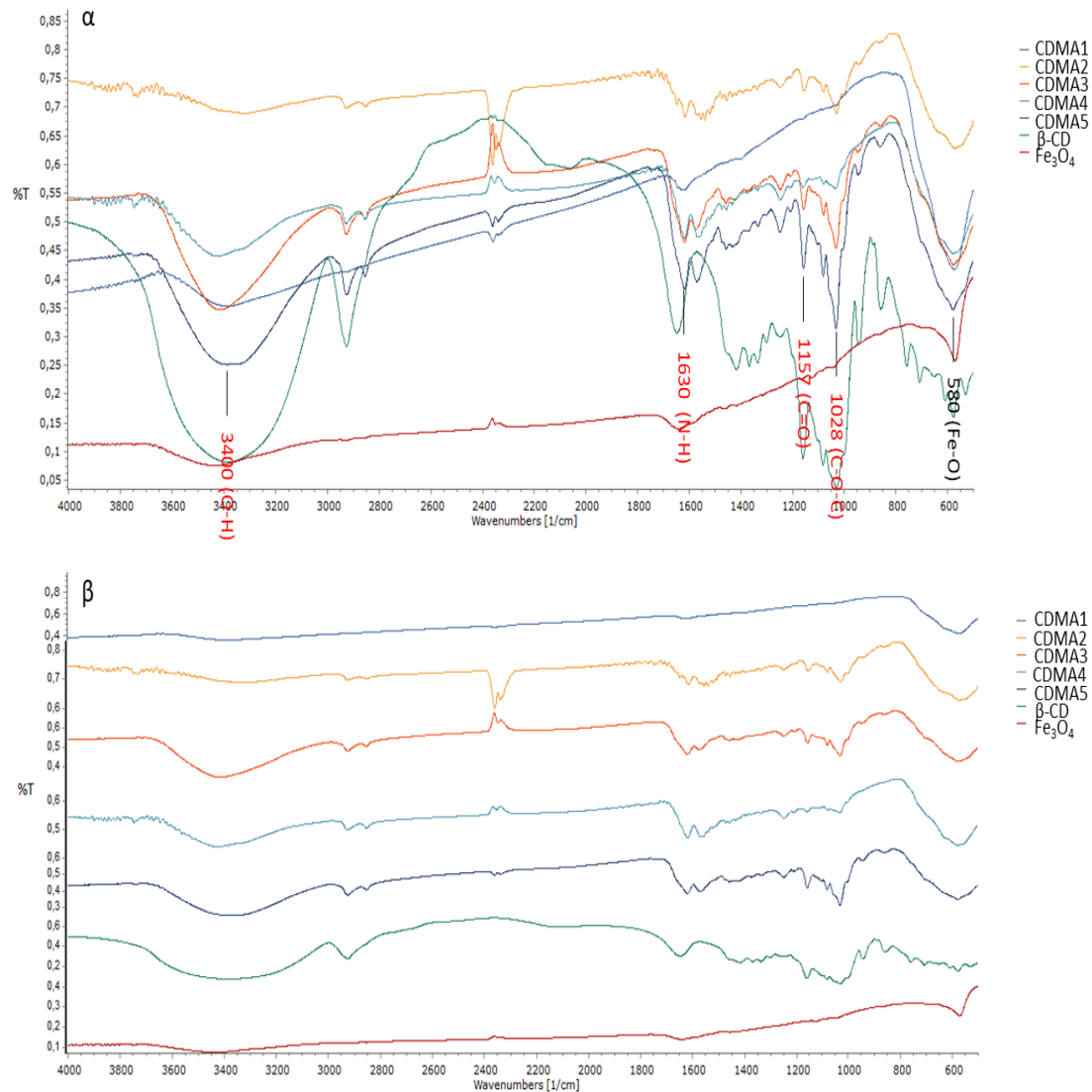


Εικόνα 7.2: Εικόνες TEM για δείγματα α) καθάρων νανοσωματιδίων Fe₃O₄ και β) νανοσωματιδίων Fe₃O₄/PEG [319]

Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 7.2** υπάρχει και σε αυτή την περίπτωση ανισοκατανομή μεγέθους των σωματιδίων (στη νανοκλίμακα αυτή τη φορά). Αυτή η πολυδιασπορά μεγέθους είναι ένα από τα αρνητικά χαρακτηριστικά όλων των μεθόδων συγκαταβύθισης.

7.1.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR)

Η παρουσία της β-CD στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων απεικονίζεται επιτυχώς από τα φάσματα FTIR (**Σχήμα 7.4** και **Σχήμα 7.5**). Τα **Σχήμα 7.4β** και **Σχήμα 7.5β**, στα οποία τα φάσματα είναι στοιχισμένα κατά ένταση απορρόφησης, παρέχονται ώστε να διευκολύνουν την ανάγνωσή τους. Οι χαρακτηριστικές κορυφές για το μόριο της β-CD παρατηρούνται στην κλίμακα 400-4000cm⁻¹. Η κορυφή που παρατηρείται στα 580cm⁻¹ οφείλεται στους στην ταλάντωση του οργανομεταλλικού δεσμού Fe–O του μαγνητίτη. Στα φάσματα του **Σχήμα 7.4** φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές της β-CD στα 1.028cm⁻¹, 1.157cm⁻¹ και 1.630cm⁻¹. Η κορυφή στα 1.028cm⁻¹ αντιστοιχεί στην αντίθετη συμμετρική γλυκοσιδική ταλάντωση (C-O-C), η κορυφή στα 1.197 cm⁻¹ οφείλεται στη συζευγμένη εκτατική δόνηση ν(C-C / C-O) και η κορυφή στα 1.630 cm⁻¹ αντιστοιχεί στην καμπτική ταλάντωση N-H. Παρατηρήθηκε επίσης ένα ευρύ φάσμα γύρω στα 3.366cm⁻¹, που αντιστοιχεί στην υδροξυλομάδα της β-CD. Αυτές οι κορυφές υποδεικνύουν ότι η β-CD έχει συζευχτεί με τα νανοσωματίδια Fe₃O₄ [321].

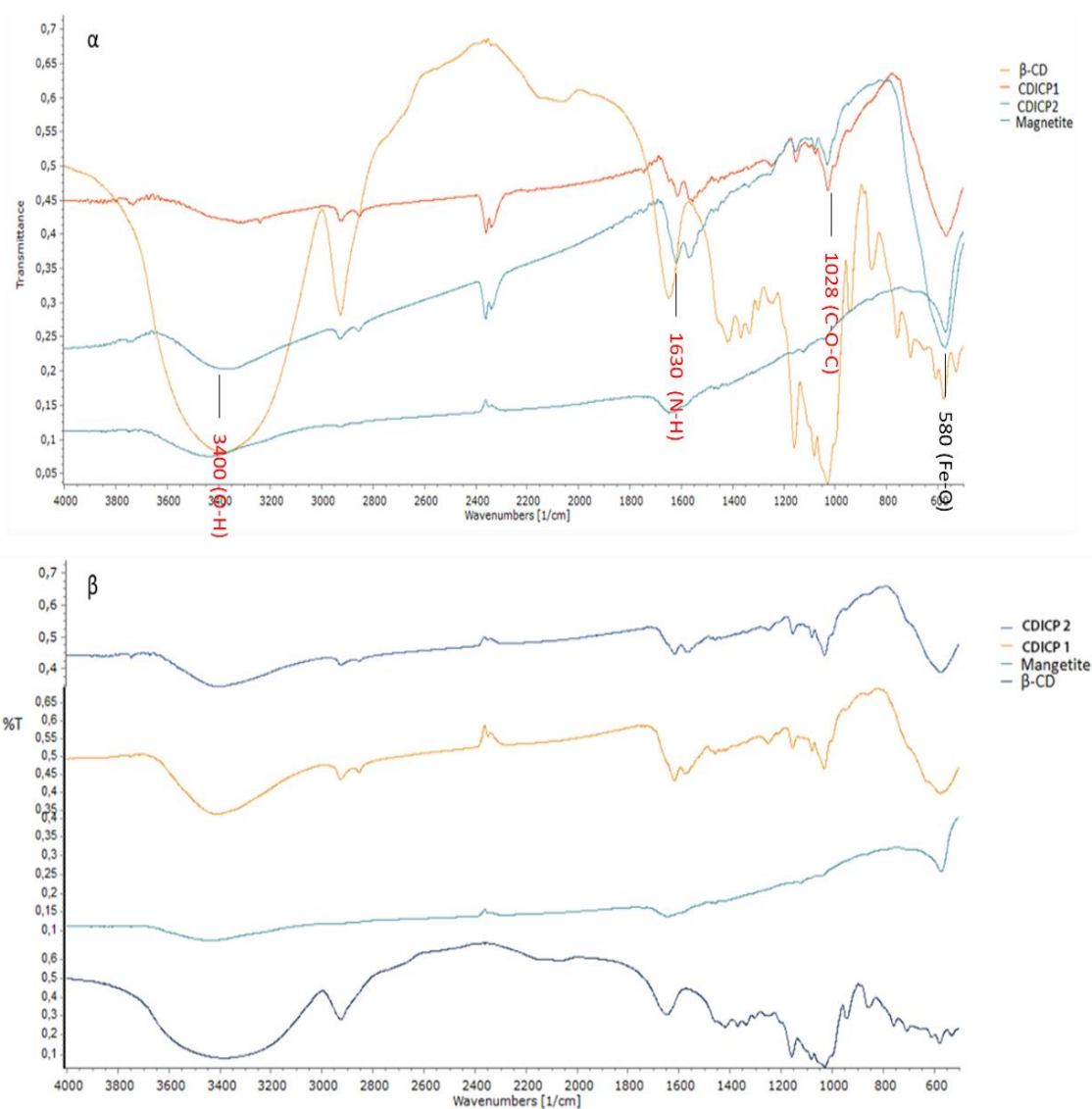


Σχήμα 7.4: Φάσματα απορρόφησης για MNPs που παρασκευάστηκαν με μικροκυματική συγκαταβύθιση: α) όπως προκύπτουν από τις μετρήσεις και β) στοιχισμένα ώστε να καθίσταται ευκολότερη η ανάγνωση

Οι μικρές μετατοπίσεις που συμβαίνουν σε ορισμένες κορυφές οφείλονται στους δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ του οργανικού μορίου και της επιφάνειας των νανοσωματιδίων. Όσο χαμηλότερη είναι η μετατόπιση, τόσο ασθενέστερα η β-CD δεσμεύεται στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου, μέσω των δεσμών υδρογόνου και των διαμοριακών δυνάμεων Van der Waals. Υπό αυτές τις προϋποθέσεις παρατηρείται ότι μερικοί πυρήνες Fe_3O_4 συνδέονται καλύτερα με το κέλυφος β-CD από άλλους.

Επομένως, από τα φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας για τα σωματίδια που παρασκευάζονται με μικροκυματική συγκαταβύθιση ή με προηγμένη συγκαταβύθιση

παρατηρούμε ότι σαν γενική εικόνα τα μαγνητικά νανοσωματίδια επικαλύπτονται με β-CD εκτός από το δείγμα CDMA1 που έχει και το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη. Τα καλύτερα αποτελέσματα επικάλυψης παρατηρούνται για CDMA5, CDMA4 και CDMA1. Πρέπει να σημειωθεί ότι αν και το μέγεθος κρυσταλλίτη για τα CDMA5 και τα CDMA4 είναι το δεύτερο μεγαλύτερο, η επίστρωση β-CD φαίνεται να είναι η πιο επιτυχημένη σε αυτά τα δύο.



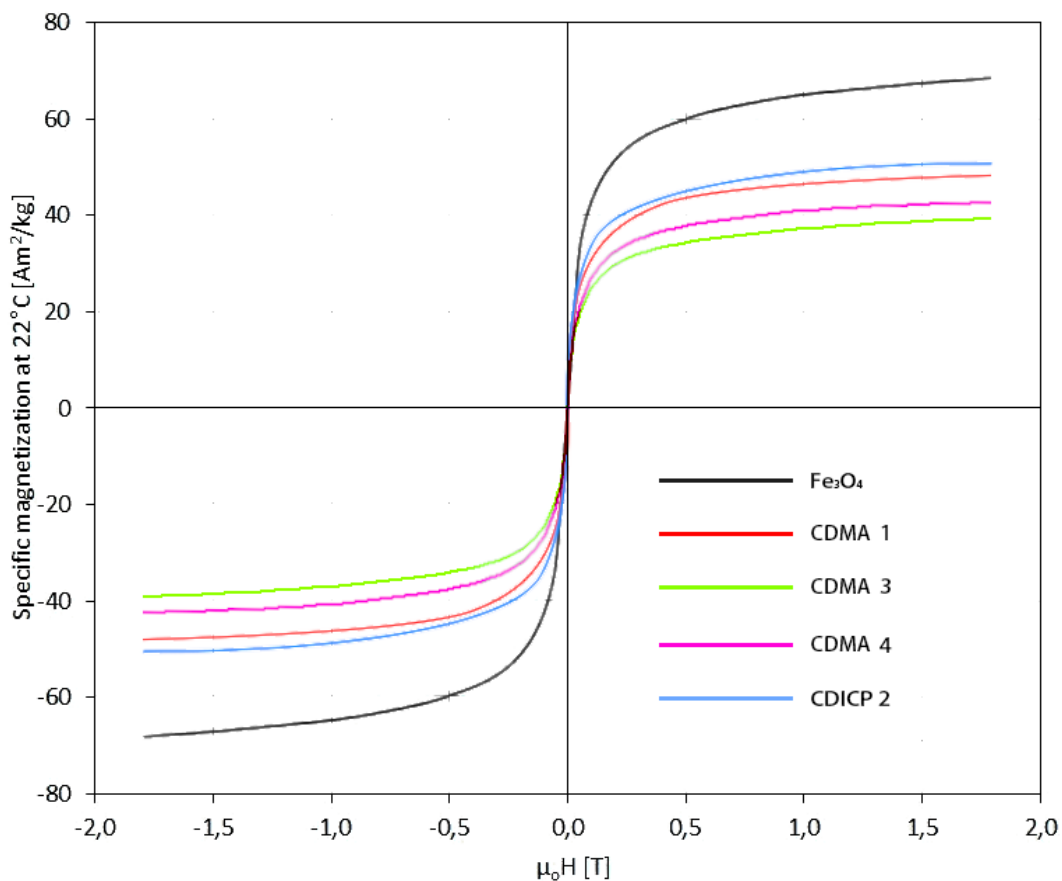
Σχήμα 7.5: Φάσματα απορρόφησης για MNPs που παρασκευάστηκαν με προηγμένη συγκαταβύθιση: α) όπως προκύπτουν από τις μετρήσεις και β) στοιχισμένα ώστε να καθίσταται ευκολότερη η ανάγνωση

Για την περίπτωση της προηγμένης συγκαταβύθισης, αμφότερα τα δείγματα υποδεικνύουν την επιτυχή πρόσδεση της β-CD στην επιφάνεια των MNPs καθώς

εμφανίζουν τις ίδιες κορυφές με τα φάσματα για τα δείγματα της σειράς CDMA εκτός από την κορυφή στα 1157cm^{-1} η οποία ή απουσιάζει ή εμφανίζεται πολύ μικρότερη. Το δείγμα ανάδευσης 3 ωρών (CDICP1) να παρουσιάζει ελαφρώς καλύτερη σύνδεση διότι οι κορυφές έχουν επιδεικνύουν μεγαλύτερη ένταση.

7.1.4 Μαγνητομετρία Δονούμενου Δείγματος (VSM)

Οι βρόχοι υστέρησης που προέκυψαν από τη συμπεριφορά των δειγμάτων όταν υποβλήθηκαν σε εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο 0-2T, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, έδειξαν ότι όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με μικροκυματική συγκαταβύθιση παρουσίασαν σχεδόν παρόμοιες αποκρίσεις με μερικές αποκλίσεις. Ωστόσο, θεωρήθηκε καλύτερο να παρουσιαστεί ο βρόχος μαγνητισμού για τα δείγματα CDMA1, CDMA3 και CDMA4. Έτσι για τη σύνθεση με μικροκυματική συγκαταβύθιση τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι αυτά που παρασκευάστηκαν στα 160W, 480W και 640W ενώ για την προηγμένη συγκαταβύθιση το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το CDICP2 (3h ανάδευση). Ένα συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί είναι ότι όλα δείγματα παρουσιάζουν ανυστερητικά (απώλεια συνεκτικού πεδίου H_c) χαρακτηριστικά και επομένως υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά.



Σχήμα 7.6: Βρόγχος υστέρησης για $\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta\text{-CD}$ NPs που παρασκευάζονται με αμφοτέρους μεθόδους.

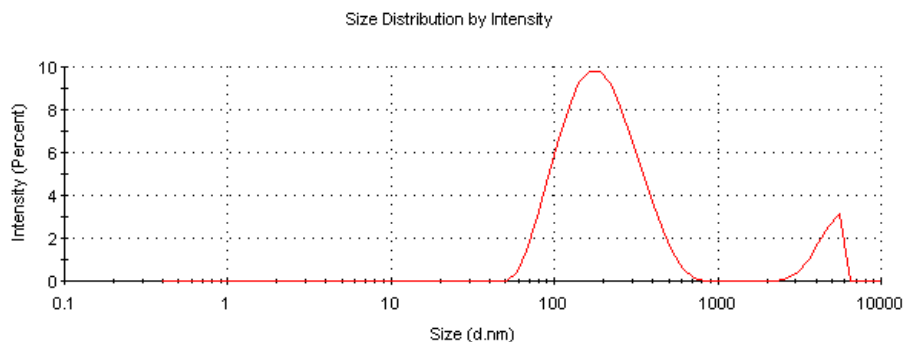
Εξετάζοντας τους βρόγχους υστέρησης που ελήφθησαν από το VSM (**Σχήμα 7.6**) παρατηρούμε ότι η μαγνήτιση κορεσμού (M_s) για το ίδιο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται, είναι $40 - 52 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ και για τις δύο μεθόδους σύνθεσης με την τιμή του δείγματος που συντέθηκε μέσω προηγμένης συγκαταβύθισης ελαφρώς υψηλότερη από αυτή των δειγμάτων που συντέθηκαν μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης. Το δείγμα CMDA3 εμφανίζει τη μικρότερη μαγνήτιση ενώ τα δείγματα CDMA1 την καλύτερη γιατί είναι και το δείγμα που δεν έχει συμπλοκοποιηθεί. Ως εκ τούτου, όπως παρουσιάζεται στα φάσματα XRD και στις δύο περιπτώσεις πιθανώς να μπορεί να επιβεβαιωθεί το ποσοστό μαγκεμίτη το οποίο εμφανίστηκε στην περίθλαση ακτινών X και λογικά προέκυψε λόγω μερικής οξειδωσης του υλικού εξαιτίας της απουσίας αδρανούς ατμόσφαιρας εντός του φούρνου μικροκυμάτων – και κατά τη διάρκεια της διεργασίας ανάδευσης για τη προηγμένη συγκαταβύθιση). Από την άλλη πλευρά, το οργανικό κέλυφος ελαττώνει ελαφρώς τις μαγνητικές ιδιότητες. Έτσι, ο

κορεσμός δεν φθάνει τιμές μεγαλύτερες από 70-80 Am²kg⁻¹ που θα αντιστοιχούσαν σε καθαρό μαγνητίτη [322], [323].

Επιπλέον παρατηρείται ότι η μαγνητική διαπερατότητα των MNPs που παράγονται και με τις δύο μεθόδους είναι σχεδόν εξίσου καλή με εκείνη των NPs μαγνητίτη που παράγεται από μικροκυματική συγκαταβύθιση. Η ομοιότητα όλων των καμπυλών προκύπτει από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, διότι σε μικρότερες διαστάσεις τα MNPs θεωρούνται ότι αποτελούνται από μια μόνο μαγνητική περιοχή, έτσι όταν εφαρμόζεται εξωτερικό μαγνητικό πεδίο τείνουν να προσανατολίζονται ταχύτερα από τα μεγαλύτερα που θεωρούνται ότι συνίστανται από πολλαπλές μαγνητικές περιοχές. Είναι γενικά αποδεκτό ότι μόνο τα νανοσωματίδια μικρότερα από 50nm παρουσιάζουν υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά. Τα συσσωματώματα που έχουν δημιουργηθεί λόγω των ατελειών της διαδικασίας μικροκυματικής συγκαταβύθισης (αλλά και της προηγμένης συγκαταβύθισης σε λιγότερο ίσως βαθμό) δεν επηρεάζουν το βρόχο υστέρησης ως προς τη υπερπαραμαγνητικότητα του αλλά μόνο ως προς τη θέση του σημείου M_s στη λογική ότι οι μαγνητικοί πυρήνες εξακολουθούν να έχουν μέγεθος συγκεκριμένων νανομέτρων ανεξάρτητα από το οργανικό περίβλημα. Τα νανοσωματίδια παρόλα αυτά εμφανίζονται λιγότερο μαγνητικά λόγω μεγέθους περιβλήματος και συσσωμάτωσης. Έχει εξάλλου αναφερθεί και προηγουμένως ότι το μοναδικό ελάττωμα των μεθόδων συγκαταβύθισης είναι η μεγάλη κατανομή μεγεθών των παραγόμενων σωματιδίων. Ο βρόχος όμως, σχηματικά φέρει όλα τα χαρακτηριστικά της υπερπαραμαγνητικής συμπεριφοράς και όχι της παραμαγνητικής.

7.1.5 Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)

Προκειμένου να εκτιμηθεί καλύτερα η περιοχή μεγέθους των παραγόμενων υλικών (η πραγματική περιοχή μεγεθών των συσσωματωμένων MNPs) μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης και η συμπεριφορά τους σε υδατικά διαλύματα μετρήθηκε η υδροδυναμική ακτίνα και το δυναμικό zeta για το δείγμα CDMA1 το οποίο κρίθηκε λειτουργικά το καλύτερο λόγω μεγέθους σωματιδίων και ιδιοτήτων. Το δείγμα μετρήθηκε χρησιμοποιώντας το Malvern DLS Zetasizer.

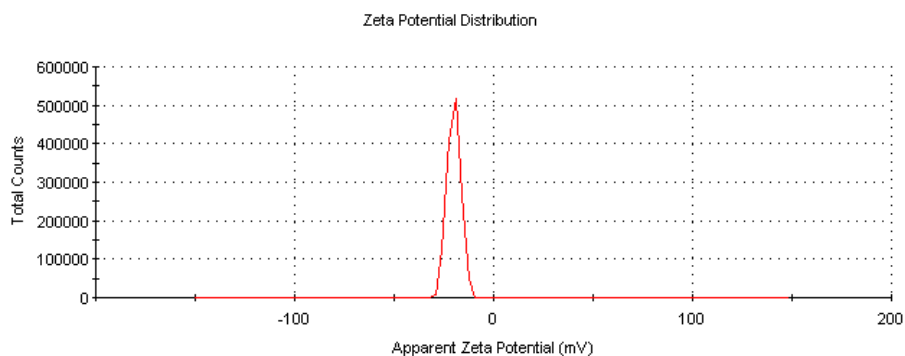


Σχήμα 7.7: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα CDMA1

Η καμπύλη κατανομής Gauss όπως φαίνεται στο **Σχήμα 7.7** επιβεβαιώνει την ύπαρξη συσσωματωμάτων και φυσικά – όχι βέβαια σε τέτοιο βαθμό – την ευρεία κατανομή μεγεθών που αναμενόταν να υπάρχει έτσι και αλλιώς λόγω της φύσης της σύνθεσης. Το μέσο μέγεθος υπολογίστηκε σε 196nm ενώ η τιμή είναι σχετική. Από την κατανομή είναι προφανές ότι όταν οι περιβαλλοντικές συνθήκες της θέρμανσης με μικροκύματα δεν ρυθμίζονται λεπτομερώς (αδρανής ατμόσφαιρα, πίεση, κλειστό σύστημα κλπ.) Η κατανομή των μεγεθών είναι απρόβλεπτη και οδηγεί σε συσσωμάτωση των παραχθέντων νανοσωματιδίων. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο παράγοντας PDI (ο οποίος αντιπροσωπεύει την ομοιογένεια ή την ετερογένεια του μεγέθους των νανοσωματιδίων και πρέπει να είναι <0.7 για να κριθεί το δείγμα κατάλληλο για DLS μέτρηση) υπολογίστηκε σε 0.53 (ετερογενώς καταναμημένα NPs) [324 – 326]]⁹.

⁹ PDI = 0.05 – 0.7 (εντελώς μονοδιάσπαρτο – σχετικά μονοδιάσπαρτο δείγμα), > 0.72 (σχετικά πολυδιάσπαρτο δείγμα), $\gg 0.7$ (απόλυτα ετερογενές διάλυμα)

PDI: Poly Dispersity Index



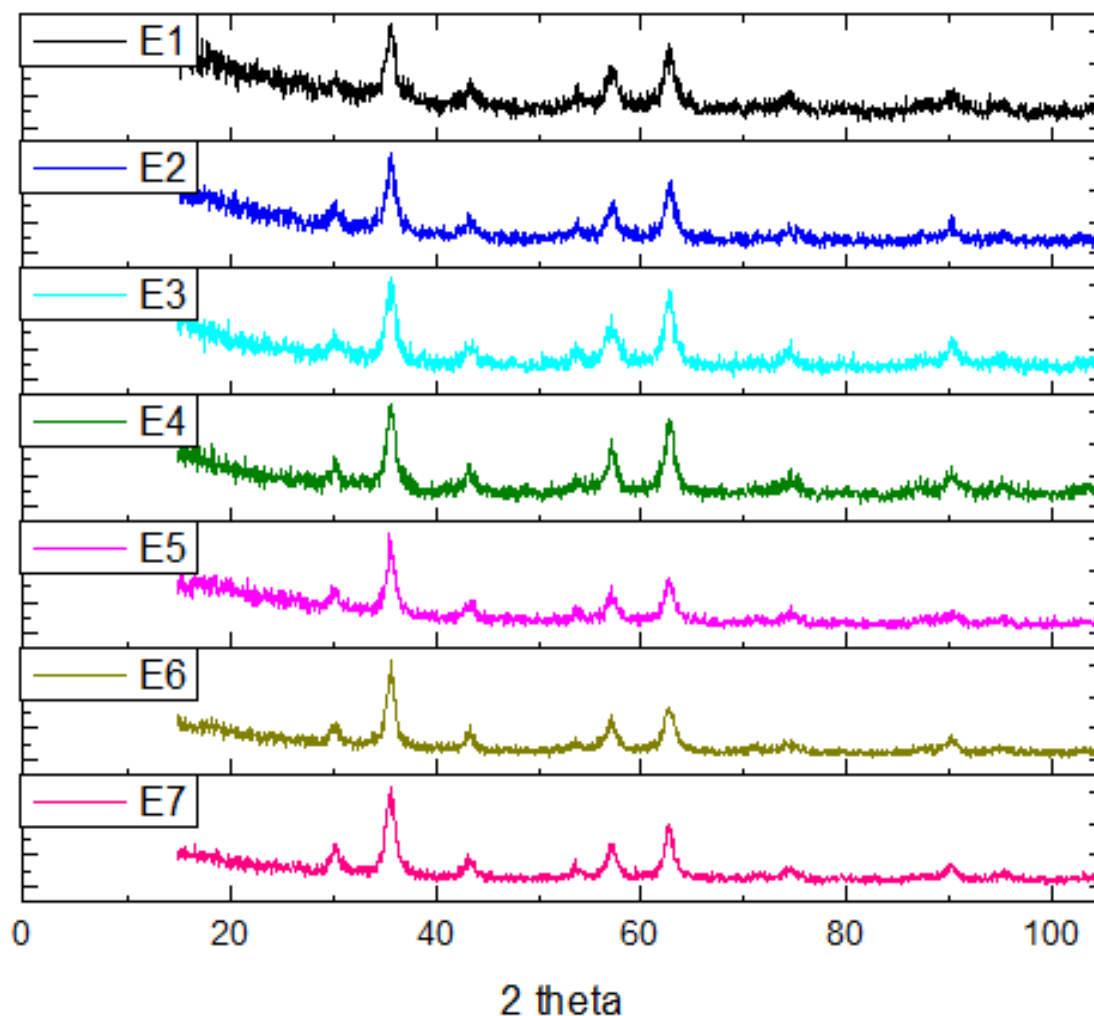
Σχήμα 7.8: Κατανομή δυναμικού Zeta για το δείγμα CDMA1

Το δυναμικό zeta υπολογίστηκε -20. Γενικά τιμές υψηλότερες από $\pm 30\text{mV}$ είναι ενδεικτικές για μη συσσωμάτωση σωματιδίων με ορισμένες εξαιρέσεις. Στην περίπτωση του **Σχήμα 7.8** το δυναμικό zeta των NPs σε απιονισμένο νερό είναι ενδεικτικό της συσσωμάτωσης. Αυτό δεν σημαίνει ότι όλα τα NPs είναι συσσωματωμένα, αλλά ένα σημαντικό ποσοστό από αυτά είναι. Ο μαγνητικός βρόχος που λαμβάνεται από το VSM αντιπροσωπεύει τη μαγνητική επιδεκτικότητα των μεμονωμένων νανοσωματιδίων που είναι $<50\text{ nm}$ και δεν μπορεί να διακρίνει μεταξύ των μεμονωμένων νανοσωματιδίων και των συσσωματωμάτων και για το λόγο αυτό υπολογίστηκε η υδροδυναμική ακτίνα και το δυναμικό Z των νανοσωματιδίων που παρασκευάστηκαν με μικροκυματική συγκαταβύθιση.

7.2 Νανοδομημένα Μαγνητίτη / EDTA (Fe_3O_4 / EDTA)

7.2.1 Περίθλαση ακτινών X (XRD)

Τα διαγράμματα των νανοδομημάτων που παράγονται μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης παρουσιάζονται στο **Σχήμα 7.9**:



Σχήμα 7.9: Φάσματα περίθλασης ακτινών X για τη σειρά δειγμάτων E

Τα φάσματα δείχνουν ότι οι κορυφές των νανοδομημάτων που παράγονται με τη μέθοδο μικροκυματικής συγκαταβύθισης ταυτίζονται με τη δομή του μαγνητίτη (Fe_3O_4). Ωστόσο, μέσω του XRD είναι εξαιρετικά δύσκολο να αναγνωριστεί η οργανική φάση των νανοδομημάτων και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν και σε αυτή την περίπτωση μετρήσεις FTIR για να ερευνηθεί η επιτυχής σύνδεση του EDTA στην επιφάνεια των MNPs. Παρόλα αυτά, παρατηρείται ελαφριά μετατόπιση όλων των κορυφών προς τα δεξιά κατά $2\theta=5^\circ$ και ελαφριά όξυνση καθώς και ανύψωση των

κορυφών. Το φαινόμενο αυτό είναι πιθανώς ενδεικτικό της επικάλυψης με EDTA. Στον **Πίνακα 7.4** παρουσιάζεται το μέγεθος κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα όπως υπολογίστηκε από την εξίσωση Debye-Scherrer.

Πίνακας 7.4: Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη για τα δείγματα της σειράς E

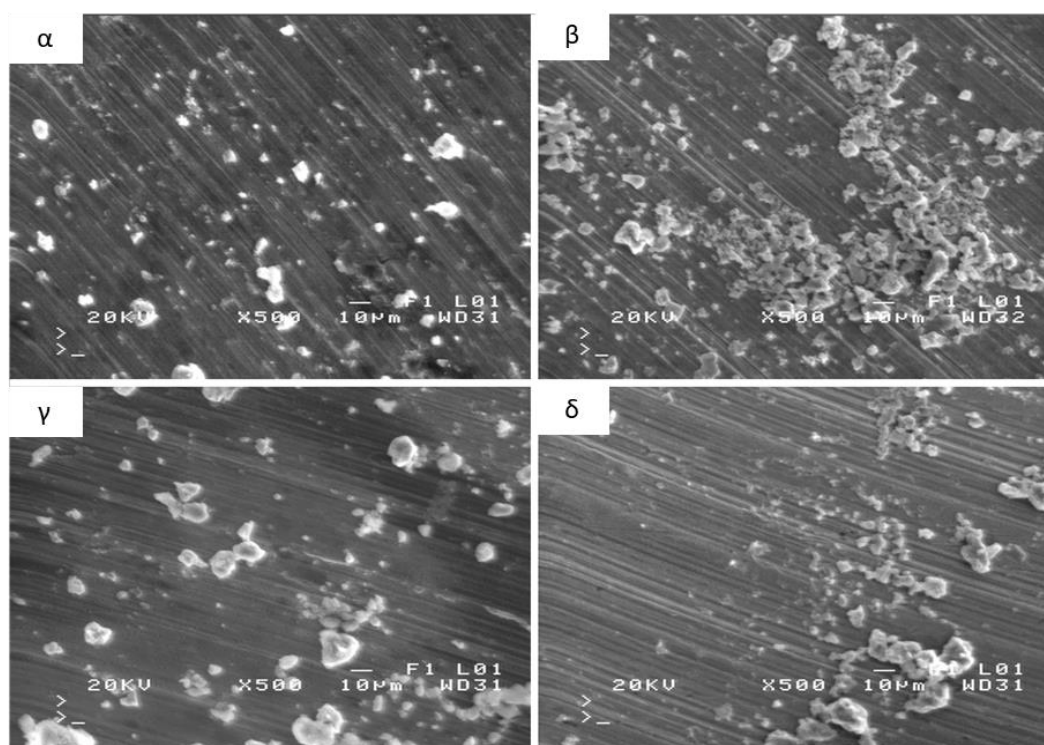
Δείγμα	Μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)	Ολική προσφερόμενη ενέργεια (J)
E1	7.7	48.000
E2	5.2	57.600
E3	12.6	57.600
E4	11.6	57.600
E5	9.4	76.800
E6	11.6	48.600
E7	5.3	96.000

Από τον παραπάνω πίνακα γίνεται φανερό πως τα μεγέθη κρυσταλλίτη εμφανίζονται μεγαλύτερα για τα ενεργειακά προφίλ των δειγμάτων E3, E4, E5 και E6 (480W, 640W και 800W) τα οποία εμφανίζουν απότομη αύξηση θερμοκρασίας (όπως αυτό παρουσιάστηκε στο **Σχήμα 7.1**) και μικρούς χρόνους παραμονής στα μικροκύματα. Τα δείγματα E1 και E7 (των ακραίων ενεργειακών προφίλ αλλά για μεγαλύτερους χρόνους παραμονής) εμφανίζουν το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη. Συμπερασματικά γίνεται φανερό πως τα ακραία ενεργειακά προφίλ με υψηλούς χρόνους παραμονής οδηγούν σε λεπτομερέστερες μικροδομές ενώ τα ενδιάμεσης ισχύος ενεργειακά προφίλ οδηγούν σε μεγαλύτερα μεγέθη κρυσταλλίτη.

7.2.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στην **Εικόνα 7.3** παρουσιάζονται οι εικόνες που ελήφθησαν από το SEM για τα δείγματα E1, E3, E5 και E7. Όλες οι εικόνες παρουσιάζουν σκόνες ευρείας κατανομής μεγεθών (από μερικά νανόμετρα έως μερικά μικρόμετρα) και αντιπροσωπεύουν σωματίδια τα οποία έχουν συσσωματωθεί αλλά και σωματίδια που προέκυψαν ανομοιόμορφα λόγω της ίδιας της διαδικασίας της συγκαταβύθισης αλλά

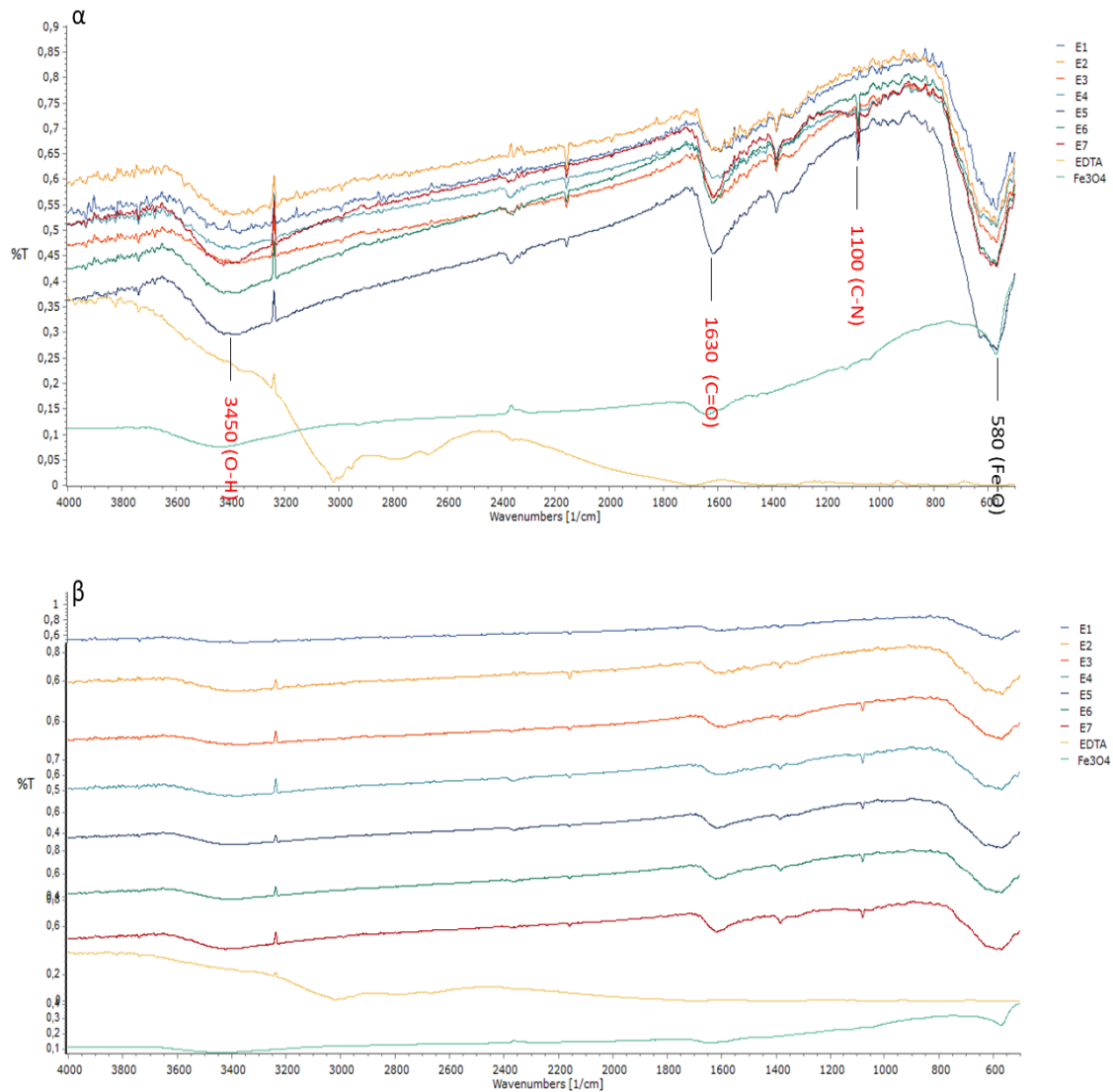
και του τρόπου που τα σωματίδια προσαρτήθηκαν στην επιφάνεια ανάγνωσης. Οι εικόνες δεν είναι αντιπροσωπευτικές των δειγμάτων, καθώς το TEM θα μπορούσε να αποτυπώσει με βέλτιστο τρόπο σωματίδια που υπάγονται στη νανοκλίμακα μέσω διασκορπισμού των σε υγρό μέσο.



Εικόνα 7.3: Εικόνες για τα δείγματα: α) E1, β) E3, γ) E5 και δ) E7 όπως ελήφθησαν από το SEM

7.2.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR)

Η παρουσία του EDTA στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων απεικονίζεται επιτυχώς από τα φάσματα FTIR του **Σχήμα 7.10**. Η φασματική ανάλυση FTIR αποκαλύπτει την επιφανειακή χημεία των MNPs και των EDTA-MNPs. Παρατηρείται, τα φάσματα των EDTA-MNPs MNPs έδειξαν ισχυρή κορυφή στα 580 cm^{-1} που αντιστοιχεί στις δονήσεις Fe-O.



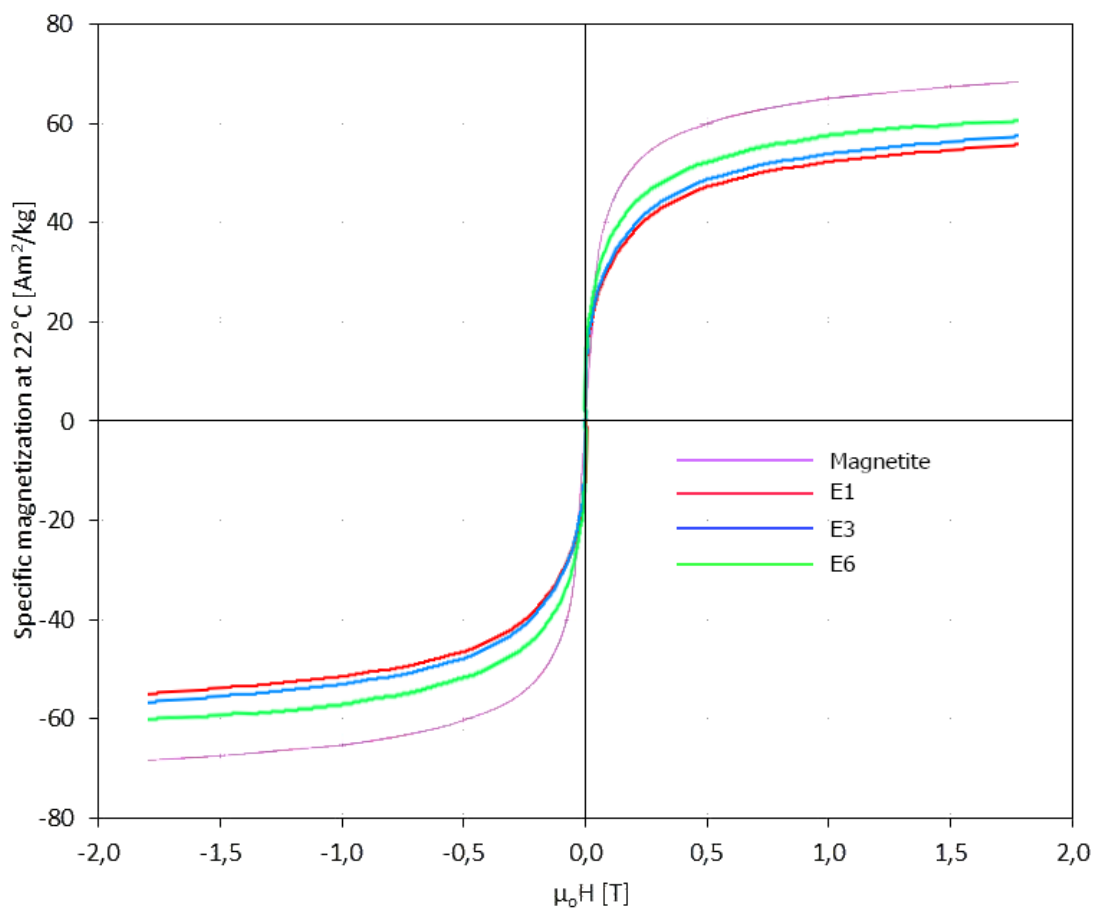
Σχήμα 7.10: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς E, καθαρό μαγνητίτη και EDTA (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάριθμοι που αφορούν αποκλειστικά στο EDTA) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.

Εκτός από την κορυφή που αντιστοιχεί στον οργανομεταλλικό δεσμό Fe-O, τέσσερις νέες κορυφές των EDTA/Fe₃O₄ MNPs εμφανίζονται επίσης στα 1.630 cm⁻¹ (εκτατική ταλάντωση C=O), 1.100 cm⁻¹ (C-N εκτατική ταλάντωση), και 3450 cm⁻¹ (O-H δεσμοί), μετά από την τροποποίηση των νανοσωματιδίων Fe₃O₄ με EDTA. Η κορυφή κοντά στα 1400cm⁻¹ αποδίδεται στο KBr (υλικό πλήρωσης της πελέτας). [327]. Παρατηρούμε ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές του EDTA δεν εμφανίζονται για το δείγμα E1 (160W, 5min), ενώ η κορυφή στα 1100 cm⁻¹ δεν εμφανίζεται ούτε για το

δείγμα E2 (320W, 3min) τα οποία είναι και τα δείγματα με το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη. Έτσι, μπορεί επίσης να προκύψει το συμπέρασμα ότι το EDTA έχει συζευχτεί στην επιφάνεια των MNPs για τα δείγματα E3 – E7, ενώ τα δείγματα E1 και E2, δείχνουν να μην έχουν. Τα δείγματα E5, E6 και E7 φέρουν ελαφρώς βαθύτερες κορυφές σε σχέση με τα υπόλοιπα της σειράς και συμπερασματικά προκύπτει ότι είναι τα δείγματα με την καλύτερη επικάλυψη EDTA.

7.2.4 Μαγνητομετρία Δονούμενου Δείγματος (VSM)

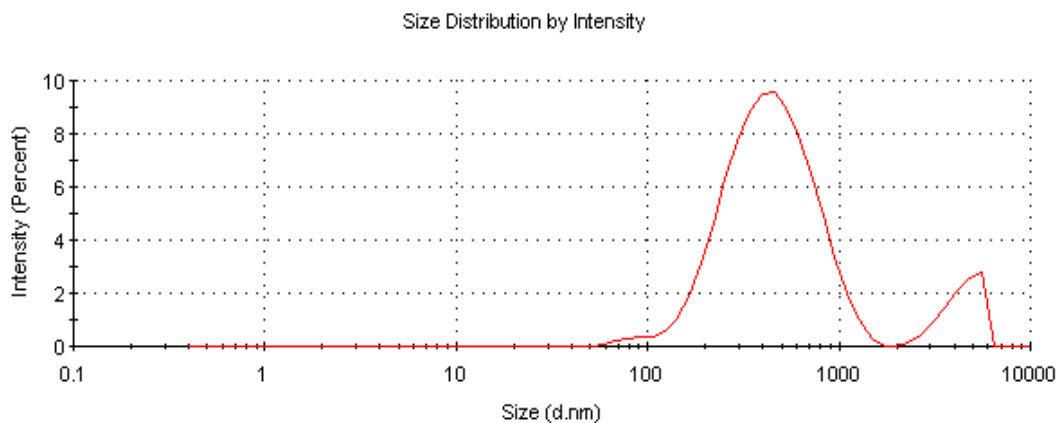
Οι βρόχοι υστέρησης που προέκυψαν από τη συμπεριφορά των δειγμάτων όταν υποβλήθηκαν σε εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο $0 \pm 2T$, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρουσιάζονται στο **Σχήμα 7.11**. Οι βρόχοι σχηματικά φέρουν όλα τα χαρακτηριστικά της υπερπαραμαγνητικής συμπεριφοράς (ανυστερητικοί βρόχοι με χαρακτηριστική υψηλή μαγνητική επιδεκτικότητα). Επίσης, παρατηρούμε ότι όλα τα σωματίδια εμφανίζουν αρκετά υψηλές τιμές μαγνήτισης, που μεταξύ τους διαφέρουν ελάχιστα, με το δείγμα E6 να εμφανίζει τη μεγαλύτερη από όλες με μαγνήτιση κόρου $M_s = 56 \text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ και να ακολουθούν τα δείγματα E3 ($54 \text{Am}^2\text{kg}^{-1}$) και E1 ($53 \text{Am}^2\text{kg}^{-1}$). Η μαγνήτιση των νανοσωματιδίων είναι αρκετά υψηλή και η χαμηλότερη τιμή της από αυτή του μαγνητίτη λογικά οφείλεται στη μειωμένη συγκέντρωση του μαγνητίτη στο δείγμα λόγω της οργανικής επικάλυψης. Στην περίπτωση του E1 πιθανώς να έχει συμβεί μερική οξείδωση του δείγματος κατά τη διάρκεια της φύλαξης και να εμφανίζεται μικρότερη η τιμή, η οποία παρόλα αυτά είναι αμελητέας διαφοράς.



Σχήμα 7.11: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα E1, E3 και E6

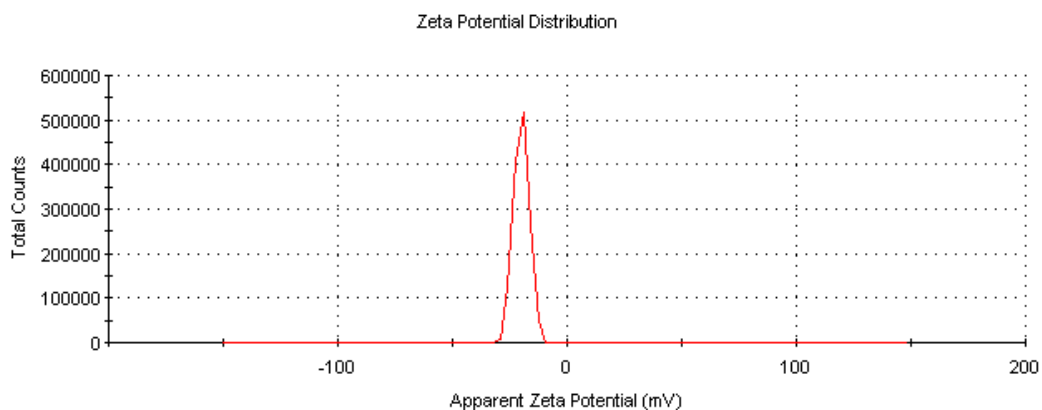
7.2.5 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Στο **Σχήμα 7.12** παρουσιάζεται η μέση υδροδυναμική ακτίνα για το δείγμα E3 το οποίο επιλέχθηκε όντας το δείγμα με το μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλίτη από τα επιτυχώς επικαλυμμένα δείγματα της σειράς E. Η καμπύλη κατανομής Gauss επιβεβαιώνει την ύπαρξη συσσωματωμάτων και την ευρεία κατανομή μεγεθών που αναμενόταν να υπάρχει έτσι και αλλιώς λόγω της φύσης της σύνθεσης. Φυσικά στην ύπαρξη συσσωματωμάτων πολλές φορές παίζουν ρόλο και οι συνθήκες αποθήκευσης και φύλαξης, οπότε το μέγεθος αυτό είναι σχετικό. Το μέσο μέγεθος υπολογίστηκε σε 436nm και ο PDI σε 0.38 (ενδεικτικό ύπαρξης ανισοκατανομής μεγεθών).



Σχήμα 7.12: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα E3

Στο **Σχήμα 7.13** παρουσιάζεται το δυναμικό zeta για το δείγμα E3. Το δυναμικό zeta υπολογίστηκε -20. Στην περίπτωση του δείγματος E3 το δυναμικό zeta των NPs σε απιονισμένο νερό είναι ενδεικτικό της ανισοκατανομής μεγεθών. Αυτό δεν σημαίνει ότι όλα τα NPs είναι μεγάλα σε μέγεθος, αλλά ένα σημαντικό ποσοστό από αυτά είναι.

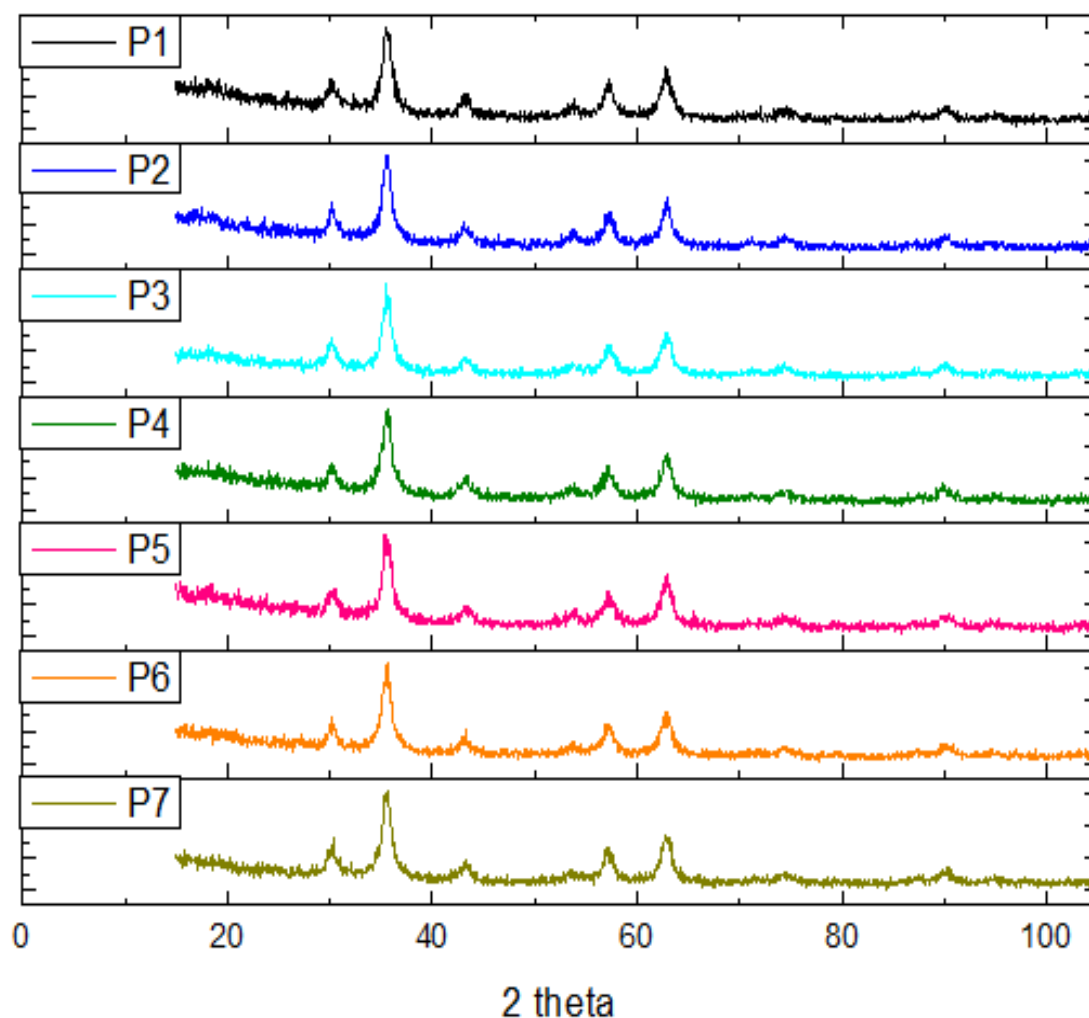


Σχήμα 7.13: Κατανομή δυναμικού zeta για το δείγμα E3

7.3 Νανοδομημένα Μαγνητίτη / PEG / EDTA (Fe_3O_4 / PEG / EDTA)

7.3.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Τα διαγράμματα των νανοδομημάτων που παράγονται μέσω μικροκυματικής συγκαταβύθισης παρουσιάζονται στο **Σχήμα 7.14**:



Σχήμα 7.14: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X για τη σειρά δειγμάτων P

Και σε αυτή την περίπτωση, τα φάσματα εμφανίζουν τις κορυφές των νανοδομημάτων που παράγονται με τη μέθοδο μικροκυματικής συγκαταβύθισης να ταυτίζονται με τη δομή του μαγνητίτη (Fe_3O_4). Σε αυτό συμφωνούν και οι αναλύσεις των φασμάτων απορρόφησης ακτίνων X όπως ταυτοποιήθηκαν από το λειτουργικό HighScore Plus. Ωστόσο, μέσω του XRD είναι εξαιρετικά δύσκολο να αναγνωριστεί η οργανική φάση των νανοδομημάτων και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν και σε αυτή την περίπτωση μετρήσεις FTIR για να ερευνηθεί η επιτυχής σύνδεση του EDTA

στην επιφάνεια των MNPs. Παρόλα αυτά, παρατηρείται ελαφριά μετατόπιση όλων των κορυφών προς τα δεξιά κατά $2\theta=5^\circ$ και ελαφριά όξυνση καθώς και ανύψωση των κορυφών. Το φαινόμενο αυτό είναι πιθανώς ενδεικτικό της επικάλυψης με EDTA. Στον **Πίνακα 7.5** παρουσιάζεται το μέγεθος κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα όπως υπολογίστηκε από την εξίσωση Debye-Scherrer.

Πίνακας 7.5: Μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη για τα δείγματα της σειράς P (τα δείγματα στα γκρι κελιά αντιπροσωπεύουν μαγνητίτη ενώ τα λευκά κελιά αντιπροσωπεύουν μαγκεμίτη)

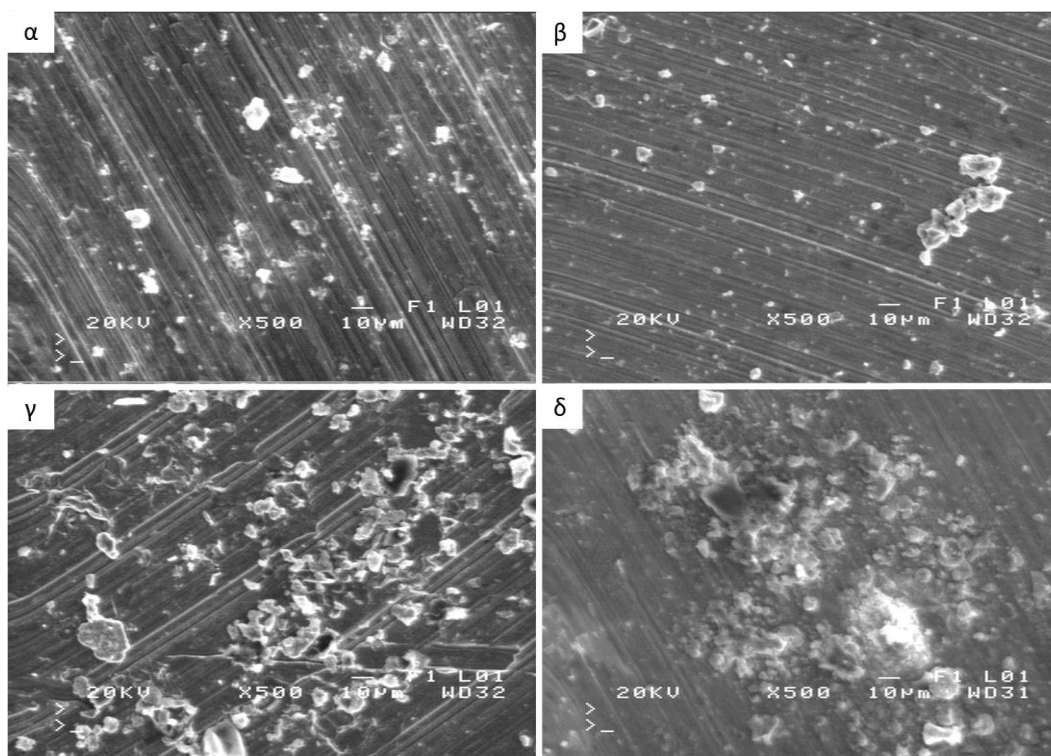
Δείγμα	Μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)	Ολική προσφερόμενη ενέργεια (J)
P1	4.8	19.200
P2	4.9	48.000
P3	6.2	57.600
P4	5.8	57.600
P5	15.6	57.600
P6	18.5	76.800
P7	14.9	72.000

Στον παραπάνω πίνακα γίνεται εμφανές πως ορισμένα δείγματα οξειδώθηκαν σε μαγκεμίτη (λευκά κελιά) κάτι το οποίο σημαίνει πως επειδή η ισχύς στο πρώτο στάδιο (επικάλυψη με PEG) ήταν αυξημένη (320W), στο δεύτερο στάδιο το PEG δεν ήταν σε θέση να προστατέψει το μαγνητικό πυρήνα και έτσι για τα δείγματα P2 (160W, 5min), P3 (320W, 3min) και P6 (640W, 2min) και ο μαγνητίτης οξειδώθηκε σε μαγκεμίτη. Μάλιστα το δείγμα P3 ανήκει στα ενδιάμεσα ενεργειακά προφίλ αλλά ο χρόνος παραμονής του στα μικροκύματα στο δεύτερο στάδιο ήταν ο δεύτερος μεγαλύτερος ανάμεσα στα δείγματα της σειράς. Τα δείγματα P2 και P6 ανήκουν στα ακραία ενεργειακά προφίλ με επίσης μεγάλους χρόνους παραμονής.

7.3.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στην **Εικόνα 7.4** παρουσιάζονται οι εικόνες που ελήφθησαν από το SEM για τα δείγματα P1, P3, P5 και P7. Όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων E της εικόνας **Εικόνα 7.3**, παρουσιάζονται σκόνη ευρείας κατανομής μεγεθών (από μερικά νανόμετρα έως μερικά μικρόμετρα) και αντιπροσωπεύουν σωματίδια τα οποία έχουν

συσσωματωθεί αλλά και σωματίδια που προέκυψαν ανομοιόμορφα λόγω της ίδιας της διαδικασίας της συγκαταβύθισης αλλά και του τρόπου που τα σωματίδια προσαρτήθηκαν στην επιφάνεια ανάγνωσης.

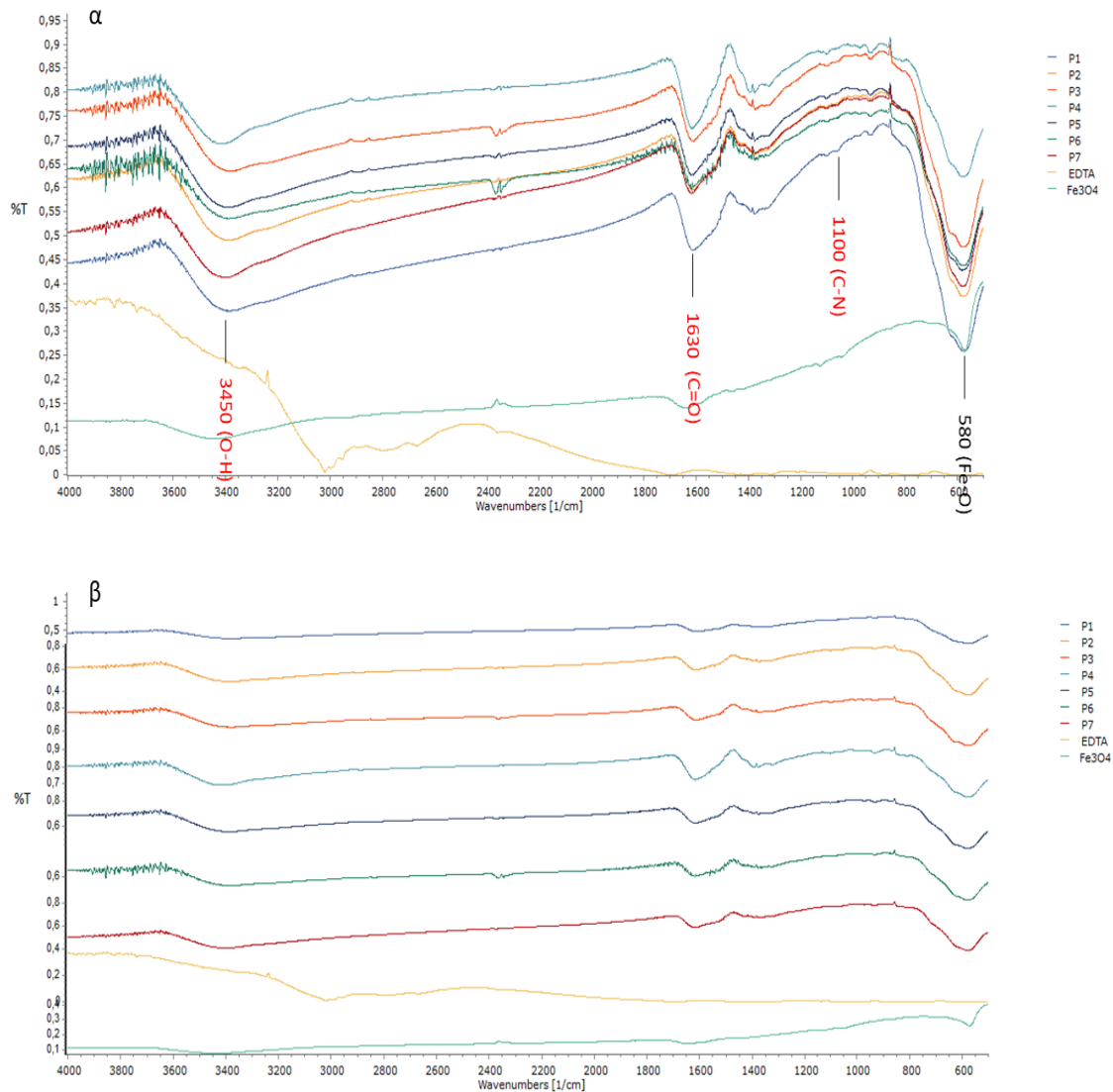


Εικόνα 7.4: Εικόνες για τα δείγματα: α) P1, β) P3, γ) P5 και δ) P7 όπως ελήφθησαν από το SEM

Οι εικόνες ούτε σε αυτή την περίπτωση είναι αντιπροσωπευτικές των δειγμάτων, καθώς δεν μπορούν να γίνουν ορατά τα μικρότερα σωματίδια που είναι της τάξης των νανομέτρων.

7.3.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR)

Η παρουσία του EDTA στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων απεικονίζεται επιτυχώς από τα φάσματα FTIR του **Σχήμα 7.15**. Η φασματική ανάλυση FTIR αποκαλύπτει την επιφανειακή χημεία των MNPs και των EDTA-MNPs. Τα φάσματα των EDTA/PEG/MNPs εμφάνισαν ισχυρή κορυφή στα 580cm^{-1} που αντιστοιχεί στις δονήσεις Fe-O.



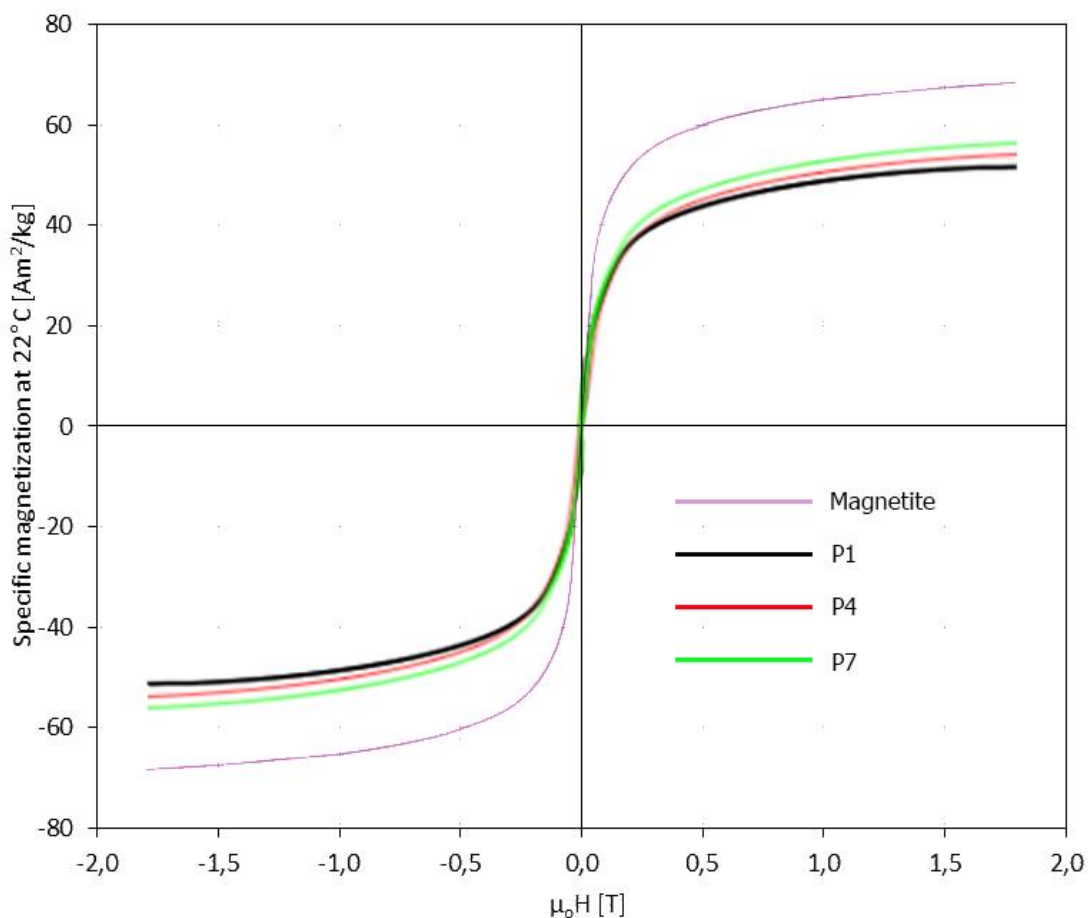
Σχήμα 7.15: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς P, καθαρό μαγνητίτη και EDTA (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάριθμοι που αφορούν αποκλειστικά στο EDTA) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.

Εκτός από την κορυφή που αντιστοιχεί στον οργανομεταλλικό δεσμό Fe-O, τρεις νέες κορυφές των EDTA/PEG/Fe₃O₄ MNPs εμφανίζονται επίσης, μετά την τροποποίηση με EDTA, στα 1.630 cm⁻¹ (εκατακτική ταλάντωση C=O), 1.100 cm⁻¹ (C-N εκατακτική ταλάντωση), και 3450 cm⁻¹ (O-H δεσμοί). Οι κορυφές εμφανίζονται ασθενέστερες εξαιτίας του στρώματος PEG στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων κάτω από το στρώμα EDTA το οποίο μειώνει αρκετά την ένταση των κορυφών. Για το λόγο αυτό στα δείγματα της σειράς E οι κορυφές εμφανίζονταν εντονότερες. Έτσι, μπορεί επίσης να προκύψει το συμπέρασμα ότι το EDTA φαίνεται να έχει συζευχτεί μερικώς

με την επιφάνεια των MNPs για όλα τα δείγματα με το δείγμα P4 να φαίνεται να φέρει μεγαλύτερο ποσοστό επικάλυψης (περισσότερο βαθιές κορυφές). Η κορυφή κοντά στα 1400cm^{-1} αποδίδεται στο KBr (υλικό πλήρωσης της πελέτας).

7.3.4 Μαγνητομετρία Δονούμενου Δείγματος (VSM)

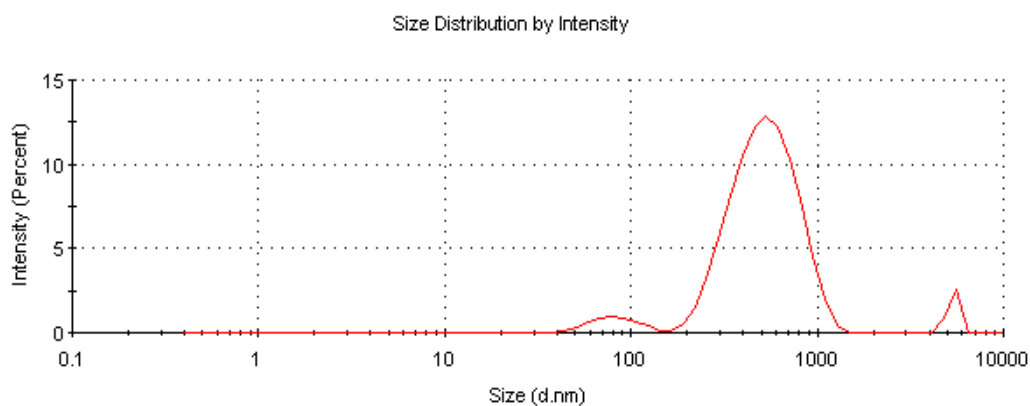
Στο **Σχήμα 7.16** παρουσιάζονται βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για τα δείγματα P1, P4 και P7. Οι βρόχοι από το σχήμα τους δείχνουν παραμαγνητική συμπεριφορά καθώς εμφανίζουν υψηλή μαγνητική επιδεκτικότητα και μηδενικό συνεκτικό πεδίο (H_c), δηλαδή μηδενική υστέρηση. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν αρκετά υψηλές τιμές μαγνήτισης, με μικρές μεταξύ τους διαφορές. Το P7 εμφανίζει τη μεγαλύτερη μαγνήτιση κόρου $M_s=58\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ και να ακολουθούν τα δείγματα P4 ($55\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$) και P1 ($53\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$). Η μαγνήτιση των νανοσωματιδίων είναι αρκετά υψηλή και η χαμηλότερη τιμή της από αυτή του μαγνητίτη λογικά οφείλεται και σε αυτή την περίπτωση στη μειωμένη συγκέντρωση του μαγνητίτη στο δείγμα λόγω της οργανικής επικάλυψης.



Σχήμα 7.16: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα P1, P4 και P7

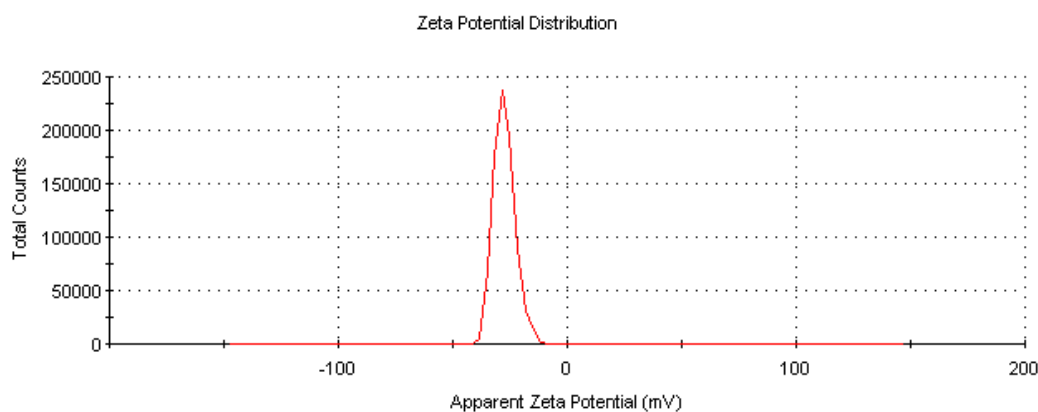
7.3.5 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Στο **Σχήμα 7.17** παρουσιάζεται η μέση υδροδυναμική ακτίνα για το δείγμα P5 το οποίο επιλέχθηκε όντας το δείγμα με το μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλίτη που δεν είχε οξειδωθεί από τα επιτυχώς επικαλυμμένα δείγματα της σειράς P. Η καμπύλη κατανομής Gauss επιδεικνύει ευρεία κατανομή μεγεθών τα οποία οφείλονται αφενός σε συσσωματώματα που δημιουργούνται λόγω της απότομης αύξησης θερμοκρασίας που δημιουργεί πολύ γρήγορα κοχλασμούς και αφετέρου στη ίδια τη μέθοδο της συγκαταβύθισης της οποία αυτό είναι το βασικό ελάττωμα. Το μέσο μέγεθος υδροδυναμικής ακτίνας υπολογίστηκε σε 530nm και ο PDI σε 0.37 (ενδεικτικό ύπαρξης ανισοκατανομής μεγεθών).



Σχήμα 7.17: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα P5

Στο **Σχήμα 7.18** παρουσιάζεται το δυναμικό zeta για το δείγμα P5. Το δυναμικό zeta υπολογίστηκε -20.7 . Στην περίπτωση του δείγματος P5 το δυναμικό zeta των NPs σε απιονισμένο νερό είναι ενδεικτικό της ανισοκατανομής μεγεθών. Αυτό δεν σημαίνει ότι όλα τα NPs είναι μεγάλα σε μέγεθος, αλλά ένα σημαντικό ποσοστό από αυτά είναι. Επίσης σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο η μέση υδροδυναμική ακτίνα των σωματιδίων όσο και το δυναμικό zeta είναι παρόμοιο για τα σωματίδια των σειρών E και P που έχουν επικαλυφθεί με EDTA.

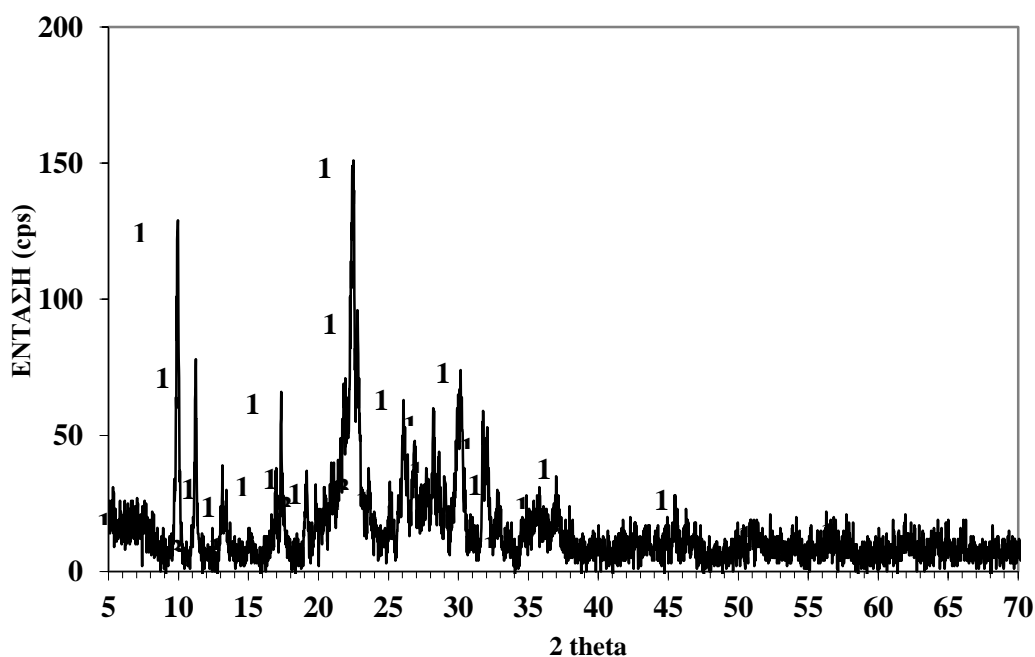


Σχήμα 7.18: Κατανομή δυναμικού zeta για το δείγμα P5

7.4 Σύνθετα νανοσωματίδια Μαγνητίτη/Κλινοπτιλολίτη-Na ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cpt-Na}$)

7.4.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Και για τα 2 είδη δειγμάτων (με διόρθωση pH και χωρίς) που συντέθηκαν με μικροκυματική συγκαταβύθιση πραγματοποιήθηκε περιθλασιμετρία ακτίνων X με στόχο των προσδιορισμό των επικρατουσών φάσεων στα νανοσωματίδια καθώς και του μεγέθους του κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα ώστε να πραγματοποιηθεί μια πρώτη εκτίμηση του κατά πόσο οι σταθερές της ισχύος των μικροκυμάτων σε συνδυασμό με το χρόνο παραμονής στα μικροκύματα και το pH επηρεάζουν τον επιτυχή σχηματισμό των συνθέτων και την κοκκομετρία. Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται και το φάσμα ακτίνων X για τον Κλινοπτιλολίτη-Na (**Σχήμα 7.19**). Οι κορυφές που σημειώνονται με (1) είναι οι κορυφές που αντιστοιχούν στον κλινοπτιλολίτη-Na.

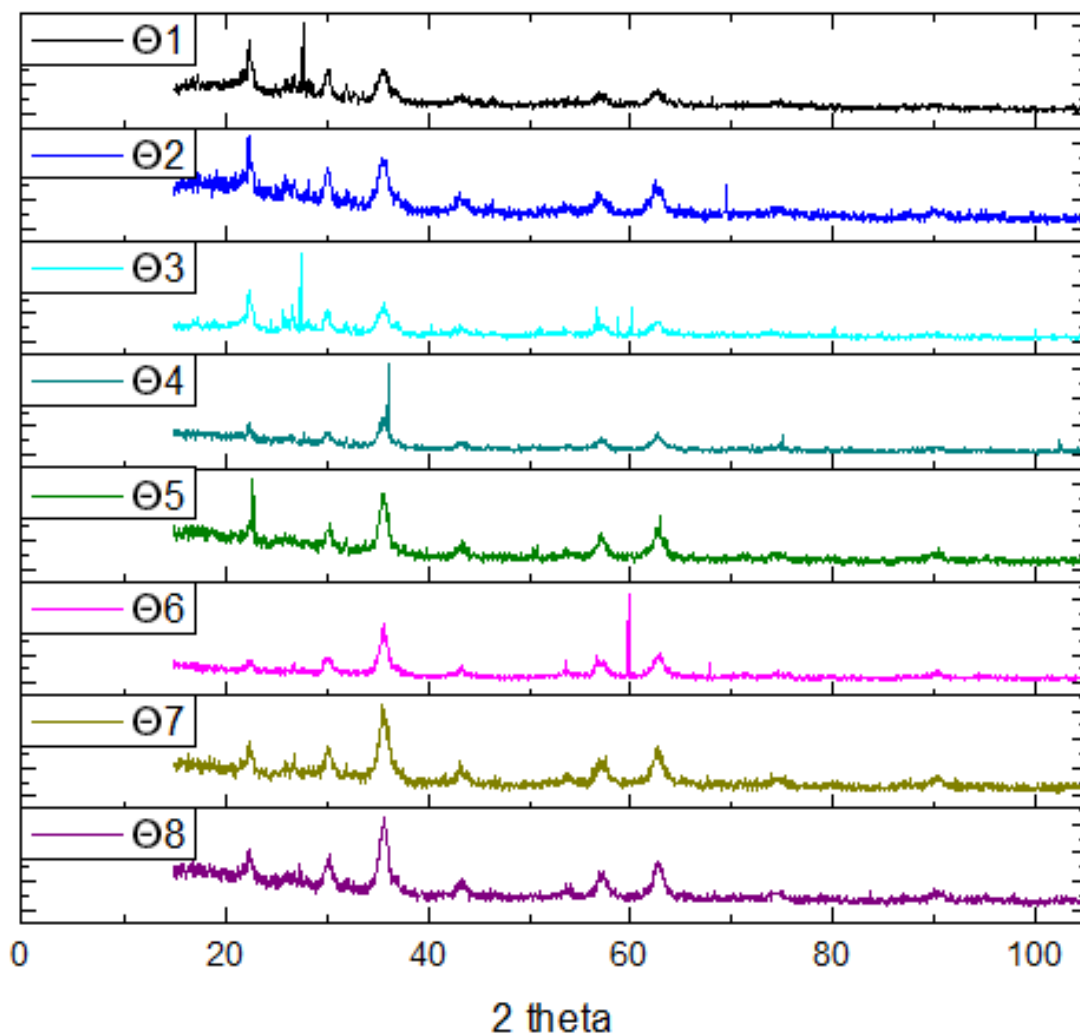


Σχήμα 7.19: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X για τον Κλινοπτιλολίτη-Na

7.4.1.1 Σειρά δειγμάτων Θ

Σε όλα τα φάσματα του **Σχήμα 7.20** γίνεται φανερό ότι η προσρόφηση του μαγνητίτη από τη ζεολιθική μήτρα είναι εφικτή. Παρατηρείται ταύτιση τόσο των χαρακτηριστικών κορυφών του μαγνητίτη / μαγκεμίτη (30.5° , 35.5° , 43.2° , 54.8° , 57.14° , και 62.71°) όσο και των κορυφών του κλινοπτιλολίτη-Na (17.27° , 22.36° , 26.73° , 27.64° , 27.7° , 28.9°) σε κάθε περίπτωση. Παρόλα αυτά, οι μετρήσεις του XRD

λόγω χρονικών εμποδίων ξεκινούσαν από $2\theta=15^\circ$ οπότε είναι αδύνατο να παρατηρήσουμε τις γωνίες όπου $2\theta < 15^\circ$. Σε αυτή την περίπτωση αναμένουμε να εμφανίζονται ελαφρώς μικρότερες ποσοστιαίες αναλογίες μεταξύ Fe_3O_4 και Crt, καθώς η δεύτερη υψηλότερη κορυφή του Crt βρίσκονται στις 10° . Παρόλα αυτά, ποιοτικά είναι σίγουρη η σύζευξη των 2 φάσεων ενώ ποσοτικά υπάρχουν κάποιες μικρές αποκλίσεις. Το ίδιο ισχύει για τις μετρήσεις XRD όλων των σειρών δειγμάτων.



Σχήμα 7.20: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X τα δείγματα της σειράς Θ

Στον Πίνακα 7.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για όλα τα δείγματα της σειράς Θ, όπως προέκυψαν από την ανάλυση με ακτίνες X, σύμφωνα τον τρόπο παρασκευής τους, όπως αυτός παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα. Στην τελευταία στήλη παρουσιάζεται το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη όπως αυτό προέκυψε από την εξίσωση Debye-Scherrer για όλα τα δείγματα.

Πίνακας 7.6: Ποσοστά φάσεων και μέσα μεγέθη διαμέτρου κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα της σειράς Θ που παρασκευάστηκε. Με γκρι χρώμα σημειώνονται τα κελιά όπου το οξείδιο του σιδήρου που προέκυψε από τη διεργασία είναι Fe_3O_4 (μαγνητίτης) ενώ με λευκό τα κελιά που περιέχουν Fe_2O_3 (μαγκεμίτης)

Δείγμα	% Ποσοστό φάσεων		Μέση διάμετρος κρυσταλλίτη (nm)
	Οξείδιο σιδήρου	Crt-Na	
Θ1	65	35	35.6
Θ2	58	42	48.1
Θ3	61	39	45.1
Θ4	64	36	13.3
Θ5	66	34	25.3
Θ6	59	41	42.3
Θ7	69	31	35.8
Θ8	60 27	13	32.6

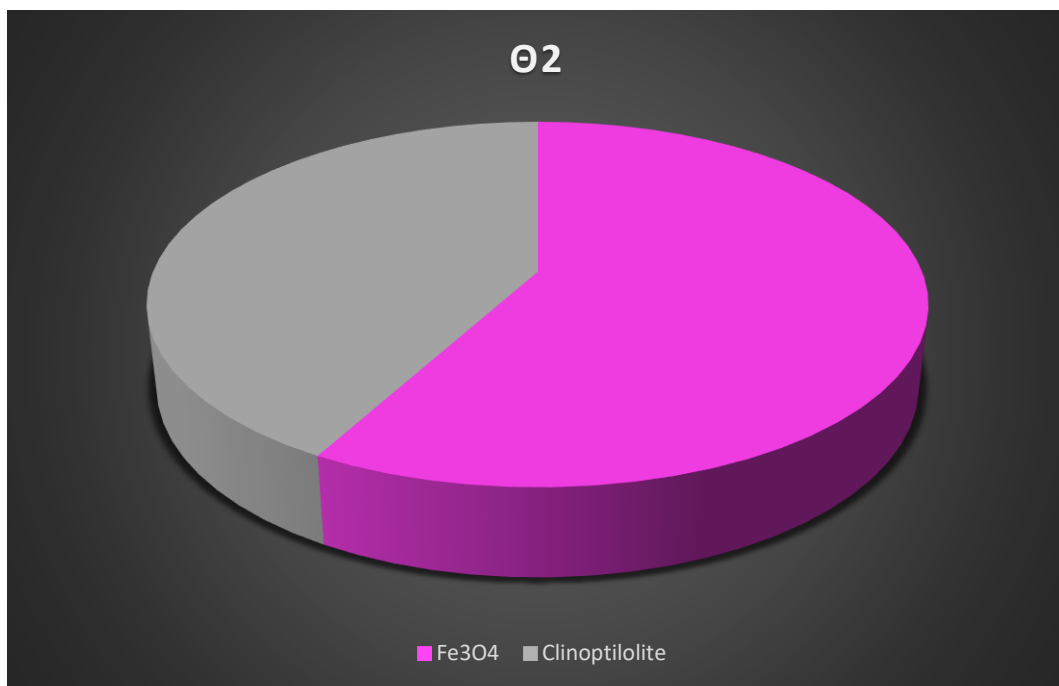
Από τα δεδομένα που συλλέγονται από τον **Πίνακας 7.6** μπορούν να παρατηρηθούν τα εξής:

- ✚ Τα δείγματα που θερμαίνονται σε μικροκυματική ακτινοβολία με ισχύ μεγαλύτερη των 480W οξειδώνουν το μαγνητίτη στο σταθερότερο οξείδιο του σιδήρου το μαγκεμίτη. Αυτό βέβαια δε σημαίνει ότι το τελικό προϊόν δεν εμπεριέχει μαγνητίτη. Συνήθως το αποτέλεσμα είναι μια μικτή φάση μαγνητίτη – μαγκεμίτη της οποίας η ποσόστωση δεν είναι ευδιάκριτη κατά την ανάλυση και εκτίμηση των δεδομένων από τα αντίστοιχα λογισμικά, καθώς οι κορυφές των 2 αυτών οξειδίων του σιδήρου συμπίπτουν.
- ✚ Η συνολική προσδιδόμενη ενέργεια δεν διαδραματίζει κανένα ρόλο στην οξείδωση εφόσον παρατηρείται οξείδωση ακόμα και στο δείγμα Θ5 για το οποίο υπολογίστηκε η ελάχιστη συνολική ενέργεια ίση με 19.200J.
- ✚ Η τελική θερμοκρασία που έχει καταγραφεί για κάθε περίπτωση δεν παίζει ρόλο. Αντιθέτως σημαντικό ρόλο παίζει το θερμοκρασιακό – ενεργειακό προφίλ που δημιουργείται κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Παρατηρείται ότι

τα δείγματα που υπόκεινται στις χαμηλές τιμές ισχύος 160 – 480W (Θ1, Θ2 και Θ3) δεν οξειδώνονται ακόμα και αν θερμαίνονται για περισσότερο χρόνο καθώς οι θερμοκρασιακές / ενεργειακές μεταβολές είναι περισσότερο ομαλές. Επίσης για τη συγκαταβύθιση στις χαμηλές τιμές ισχύος παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό ζεόλιθου στο σύμπλοκο Fe₃O₄/Cpt.

- ✚ Ο ζεόλιθος δεν φαίνεται να παρέχει κάποια προστασία στα νανοσωματίδια ενάντια στην θερμοκρασιακή οξείδωση στις μεγαλύτερες ενεργειακές μεταβολές.
- ✚ Τα 3ml αμμωνίας που προστέθηκαν δεν κατάφεραν να προστατεύσουν τα νανοσωματίδια μαγνητίτη από την οξείδωση για τιμές ισχύος ≥ 640 W.
- ✚ Όλα σχεδόν τα δείγματα εμφανίστηκαν διφασικά με την αναλογία οξείδιο σιδήρου προς κλινοπτιλολίτης να είναι σχεδόν σε κάθε περίπτωση περίπου 2:1. Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι στην πραγματικότητα ο κλινοπτιλολίτης που χρησιμοποιήθηκε δεν είχε 100% καθαρότητα και φυσικά στις μετρήσεις του XRD εμφανίστηκαν και οι υπόλοιπες φάσεις που καταλάμβαναν ένα ποσοστό επί του συνόλου. Παρόλα αυτά, επειδή οι συγκεκριμένες φάσεις ήταν αργιλοπυριτικά οξείδια και εγγενείς στο αρχικό υλικό, προσμετρήθηκαν στο ποσοστό του κλινοπτιλολίτη. Το μόνο δείγμα που εμφάνισε και τρίτη φάση εκτός των προβλεπόμενων, ήταν το Θ8 (800W, 30sec). Η φάση που εμφανίστηκε ήταν ο Αιγυρίνης (οξείδιο νατρίου σιδήρου και πυριτίου με χημικό τύπο Na₄Fe₄.Si₈O₂₄), ο οποίος μάλλον προέκυψε λόγω της απότομης θερμοκρασίας, του μικρού χρόνου παραμονής του δείγματος στα μικροκύματα και της απότομης μετέπειτα κρυστάλλωσης χωρίς να προλάβει το δείγμα να πάρει την τελική του μορφή.
- ✚ Φαίνεται το μέγεθος κρυσταλλίτη να εξαρτάται από το ποσοστό κλινοπτιλολίτη στο νανοσωματίδιο. Παρατηρείται ότι το μέγεθος του κρυσταλλίτη για το δείγμα Θ2 είναι το μεγαλύτερο από όλα τα υπόλοιπα δείγματα. Το γεγονός αυτό θεωρείται δικαιολογημένο καθώς ο κλινοπτιλολίτης είναι μια αργιλοπυριτική ένωση με αρκετά μεγαλύτερο μέγεθος από τα νανοσωματίδια του μαγνητίτη. Μάλιστα ο κλινοπτιλολίτης που χρησιμοποιήθηκε πριν τη μερική διαλυτοποίηση ήταν αρκετά χονδρόκοκκος με κόκκους μέσου μεγέθους 50μm.

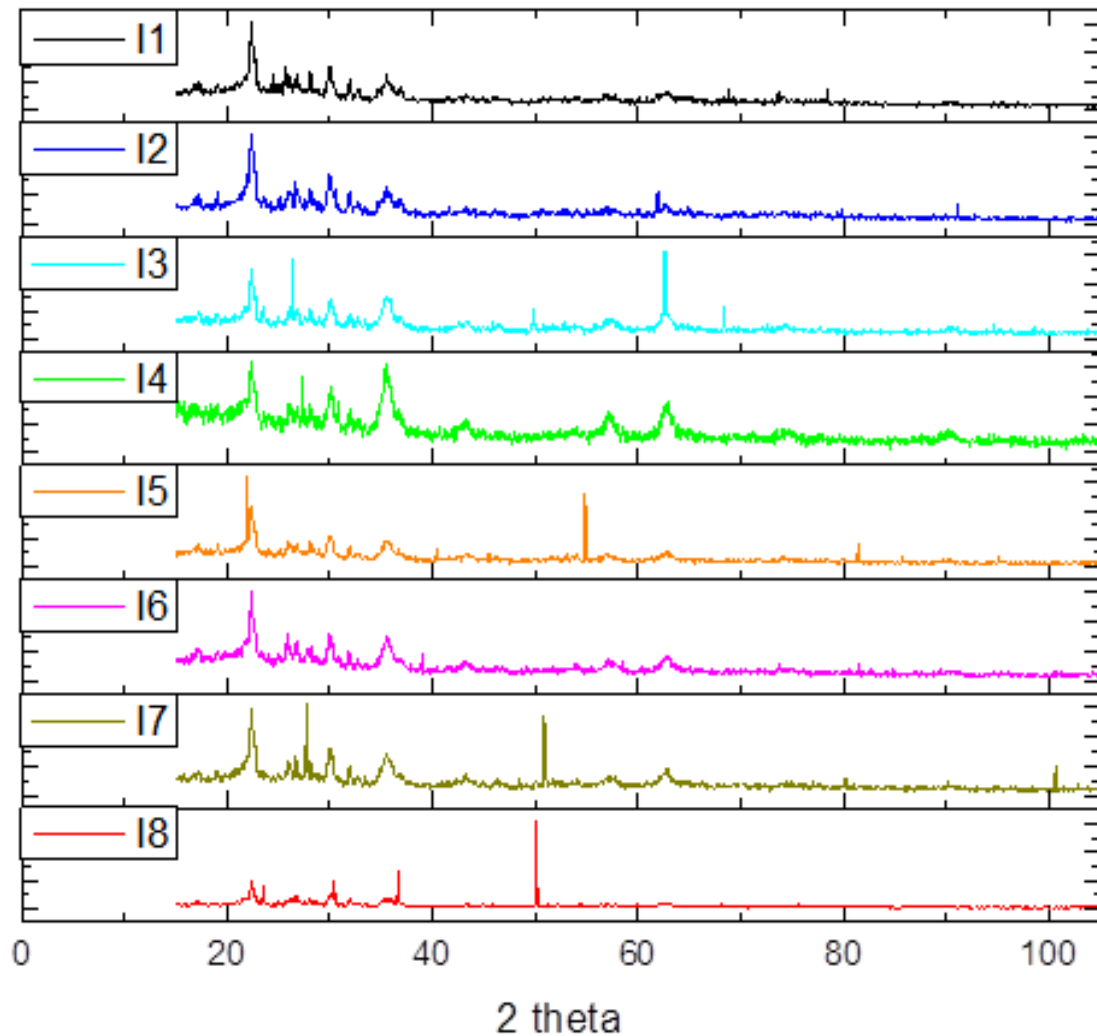
✚ Μπορεί να θεωρηθεί ότι η πιο επιτυχημένη περίπτωση σύνθεσης όσον αφορά στην προσροφητικότητα του δείγματος, φαίνεται να είναι το δείγμα Θ2 (320W, 180sec) καθώς αφενός εμπεριέχει καλύτερη αναλογία σε κλινοπιλολίτη (άρα και υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης) και αφετέρου ο μαγνητίτης έχει παραμείνει αναλλοίωτος (**Σχήμα 7.21**). Η ιδανική περίπτωση θα κριθεί μετά τον προσδιορισμό μαγνητικών ιδιοτήτων γιατί στην πραγματικότητα το καλύτερο δείγμα της σειράς θα αποτελεί ένα συνδυασμό τόσο καλών προσροφητικών ιδιοτήτων όσο και μαγνητικών.



Σχήμα 7.21: Γραφική ποσοστιαία απεικόνιση της αναλογίας Fe₃O₄/ για το δείγμα Θ2.

7.4.1.2 Σειρά δειγμάτων I

Στα φάσματα του **Σχήμα 7.22** γίνεται φανερό ότι η προσρόφηση του μαγνητίτη από τη μήτρα ζεόλιθου είναι και σε αυτή την περίπτωση εφικτή. Παρατηρείται ταύτιση τόσο των χαρακτηριστικών κορυφών του μαγνητίτη / μαγκεμίτη (30.5°, 35.5°, 43.2°, 54.8°, 57.14°, και 62.71°) όσο και των κορυφών του κλινοπιλολίτη-Na (17.27°, 22.36°, 26.73°, 27.64°, 27.7°, 28.9°) σε κάθε περίπτωση.



Σχήμα 7.22: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X τα δείγματα της σειράς I

Στον Πίνακα 7.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για όλα τα δείγματα της σειράς I, όπως προέκυψαν από την ανάλυση με ακτίνες X, σύμφωνα τον τρόπο παρασκευής τους, όπως αυτός παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα. Στην τελευταία στήλη παρουσιάζεται το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη όπως αυτό προέκυψε από την εξίσωση Debye-Scherrer για όλα τα δείγματα.

Πίνακας 7.7: Ποσοστά φάσεων και μέσα μεγέθη διαμέτρου κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα της σειράς I που παρασκευάστηκε. Με γκρι χρώμα σημειώνονται τα κελιά όπου το οξείδιο του σιδήρου που προέκυψε από τη διεργασία είναι Fe_3O_4 (μαγνητίτης) ενώ με λευκό τα κελιά που περιέχουν Fe_2O_3 (μαγκεμίτης)

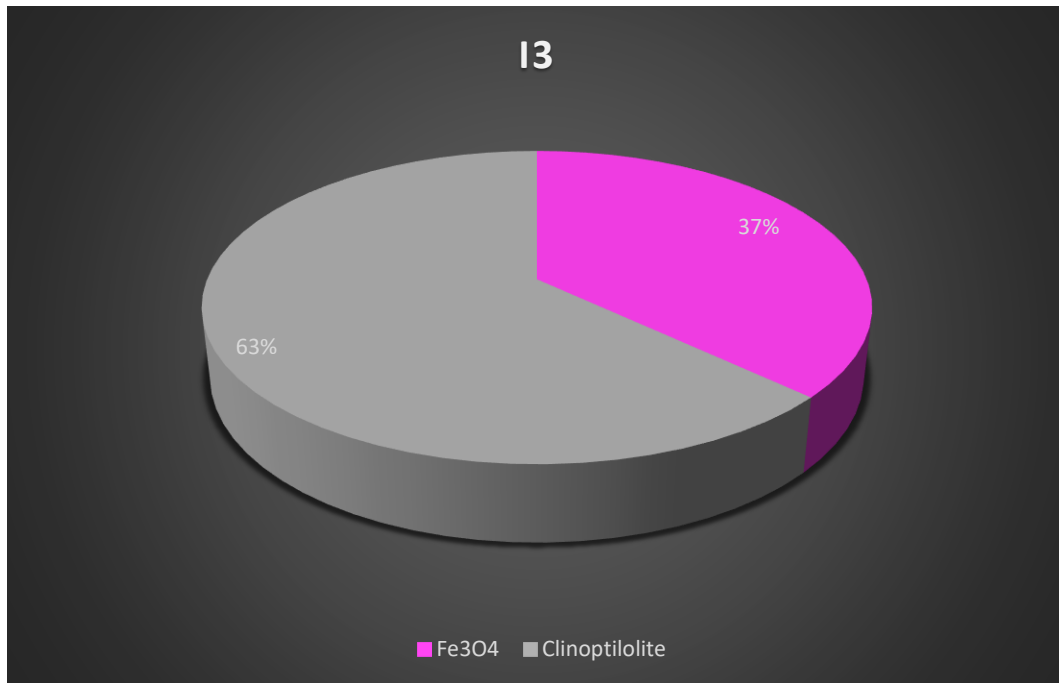
Δείγμα	% Ποσοστό φάσεων		Μέση διάμετρος κρυσταλλίτη (nm)
	Οξείδιο σιδήρου	Crt-Na	
I1	43	57	39.3
I2	48	52	31.1
I3	37	63	27.3
I4	36	64	37.8
I5	56 44	59	15.8
I6	41	59	15.5
I7	50	50	23.7
I8	20	44	23.1

Από τα δεδομένα που συλλέγονται από τον **Πίνακας 7.7** μπορούν να παρατηρηθούν τα εξής:

- ✚ Για δείγματα που παρασκευάστηκαν σε μικροκυματική ισχύ $> 480W$, ο μαγνητίτης μετασχηματίζεται σε μαγκεμίτη. Μάλιστα αυτή η μετάβαση είναι και ομαλή καθώς παρατηρείται ότι το δείγμα I5 (640W, 30sec) αποτελείται σχεδόν κατά το ήμισυ από μαγνητίτη ενώ το υπόλοιπο μισό χαρακτηρίστηκε ως μαγκεμίτης. Στο δείγμα I4 το οποίο παρέμεινε στα μικροκύματα για 1min φαίνεται να μετασχηματίστηκε πλήρως ο μαγνητίτης σε μαγκεμίτη.
- ✚ Και σε αυτή την περίπτωση σημαντικό ρόλο παίζει το θερμοκρασιακό – ενεργειακό προφίλ που δημιουργείται κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Παρατηρείται ότι τα δείγματα που υπόκεινται στις χαμηλές τιμές ισχύος 160 – 480W (I1, I2 και I3) δεν οξειδώνονται για τις χαμηλές τιμές μικροκυματικής ισχύος λόγω ομαλότερων θερμοκρασιακών / ενεργειακών μεταβολών. Και για τη σειρά δειγμάτων I η συγκαταβύθιση στις χαμηλές τιμές ισχύος εμφανίζει μεγαλύτερο ποσοστό ζεόλιθου στο σύμπλοκο Fe_3O_4/Crt .

- ✚ Από τα δεδομένα φαίνεται ότι το pH επηρεάζει την ποιότητα της σύζευξης μαγνητίτη – ζεόλιθου καθώς σε pH=3.5 παρατηρήθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση ζεόλιθου ως προς τη συνολική μάζα του σωματιδίου.
- ✚ Το δείγμα I8 παρουσιάζει μια ενδιαφέρουσα περίπτωση. Φαίνεται ότι η πολύ απότομη θέρμανση (800W) σε συνδυασμό με το μικρό χρόνο έκθεσης στη μικροκυματική δημιουργήσαν δυο γεγονότα: μια μικτή φερροπυριτική φάση στην οποία συνυπάρχουν οξειδία του πυριτίου με κλινοπτιλολίτη και ένα πυριτικό οξείδιο του σιδήρου ($\text{Fe}_{2.95}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$) αντί για κάποιο καθαρό οξείδιο του σιδήρου. Φαίνεται ότι πάνω η διαδικασία αναδιάταξης του κλινοπτιλολίτη ώστε να φιλοξενήσει το οξείδιο του σιδήρου στο πλέγμα του διακόπηκε πολύ απότομα στα 30sec και έτσι τα άτομα του πυριτίου δεν πρόλαβαν να ανακαταταχθούν σωστά στο πλέγμα και για αυτό κάποια (λίγα αν μπορεί να εκτιμηθεί από τους συντελεστές) βρέθηκαν ενσωματωμένα στο οξείδιο του σιδήρου την ώρα που μετασχηματιζόταν σε μαγκεμίτη και αναδιατασσόταν το πλέγμα του, ενώ άλλα συνδέθηκαν με άτομα οξυγόνου και σχημάτισαν πυριτικά οξείδια. Το 44% Crt είναι το καθαρό επί του συνόλου ποσοστό του κλινοπτιλολίτη, ενώ το υπόλοιπο 36% αντιστοιχεί στα λοιπά οξείδια του πυριτίου.
- ✚ Το δείγμα I3 (480W, 120sec) φαίνεται να επιδεικνύει τα καλύτερα χαρακτηριστικά προσρόφησης σε σχέση με τα υπόλοιπα. Με αναλογία $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Crt} = 37/63$ και μέση διάμετρο κρυσταλλίτη $D=27.3\text{nm}$ είναι το δείγμα που εμφανίζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση ζεόλιθου (Σχήμα 7.23), ενώ ταυτόχρονα έχει ενδιαμέσο μέγεθος κρυσταλλίτη. Φυσικά, τα νανοσωματίδια του δείγματος I3 αναμένονται να μην εμφανίζουν τόσο καλές μαγνητικές ιδιότητες σε σχέση με σωματίδια που αποτελούνται από περισσότερη μαγνητική φάση. Παρόλα αυτά η ιδανική περίπτωση θα κριθεί μετά τα μέτρηση μαγνητικών ιδιοτήτων.
- ✚ Όπως προαναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, το όξινο περιβάλλον επηρεάζει τις προσροφητικές ιδιότητες του ζεόλιθου. Φαίνεται από τα δεδομένα για τη σειρά I πως σε χαμηλωμένο pH ο κλινοπτιλολίτης κατάφερε να προσροφήσει λιγότερο μαγνητίτη ανά μονάδα επιφανείας σε σχέση με τα δείγματα της σειράς Θ. Δηλαδή, στα δεδομένα της σειράς Θ, μεγάλο μέρος του

κλινοπτιλολίτη δε συμπλοκοποιήθηκε με το μαγνητίτη και αποβλήθηκε κατά το μαγνητικό διαχωρισμό. Όμως, ο επιμέρους ζεόλιθος που εντέλει συμπλοκοποιήθηκε, κατάφερε να προσροφήσει περισσότερο μαγνητίτη ανά μονάδα επιφανείας.



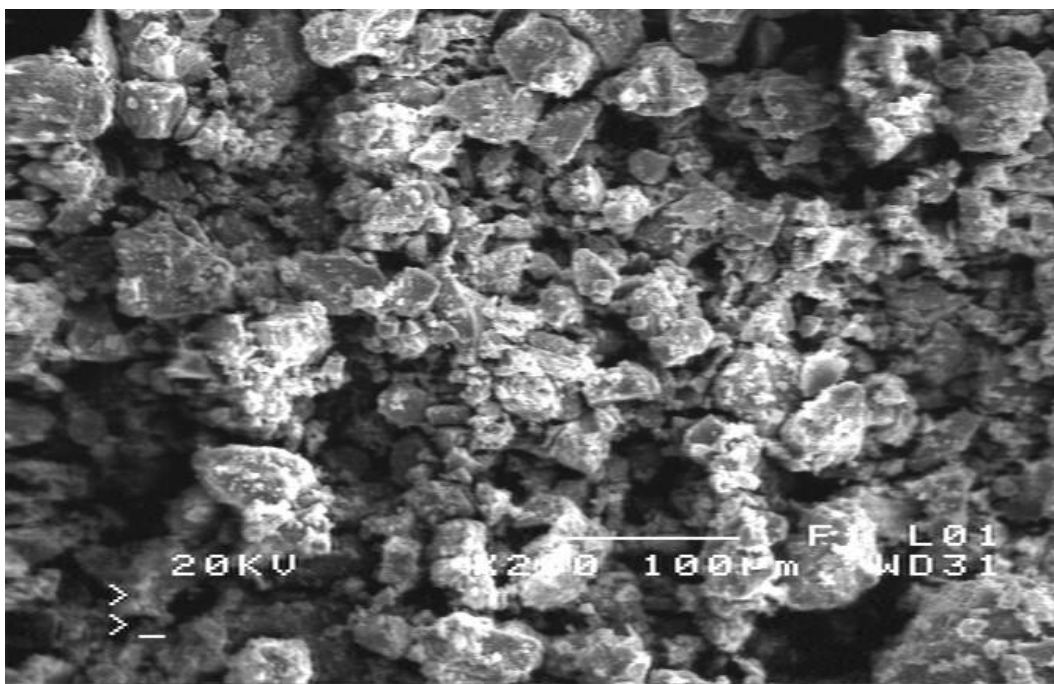
Σχήμα 7.23: Γραφική ποσοστιαία απεικόνιση της αναλογίας Fe₃O₄/Cpt για το δείγμα I3

7.4.2 Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης

Οι εικόνες που ελήφθησαν για τα δείγματα Θ2 και I3 από το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης παρουσιάζονται στις **Εικόνα 7.5** και **Εικόνα 7.6**. Οι εικόνες που λαμβάνονται από το SEM δεν είναι αντιπροσωπευτικές της εμφάνισης των σωματιδίων και αυτό επειδή αφενός λόγω της διαδικασίας πολλά από τα νανοσωματίδια δημιούργησαν μεταξύ τους συσσωματώματα και αφετέρου επειδή, όπως θα δειχτεί και στη συνέχεια, τα σωματίδια που συντέθηκαν εμφάνισαν μεγάλη διασπορά όσον αφορά στην κατανομή μεγεθών. Όπως έχει προαναφερθεί η μεγάλη κατανομή μεγεθών είναι ένα γενικό χαρακτηριστικό των διαδικασιών συγκαταβύθισης ακόμα και κάτω από τις πιο ελεγχόμενες συνθήκες. Οι φωτογραφίες του SEM είναι ενδεικτικές.

7.4.2.1 Δείγμα Θ2

Από την **Εικόνα 7.5** γίνεται φανερό ότι η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων κυμαίνεται από σωματίδια >500nm έως 100 μm περίπου. Τα μεγάλα αυτά μεγέθη οφείλονται εν μέρει στο χονδρόκοκκο κλινοπιλολίτη με μεγάλη κατανομή μεγέθους κόκκων και φυσικά στα έντονα φαινόμενα συσσωμάτωσης που λάμβαναν χώρα μέσα στο δοχείο όταν αυτό υποβαλλόταν σε μικροκυματική ακτινοβολία.

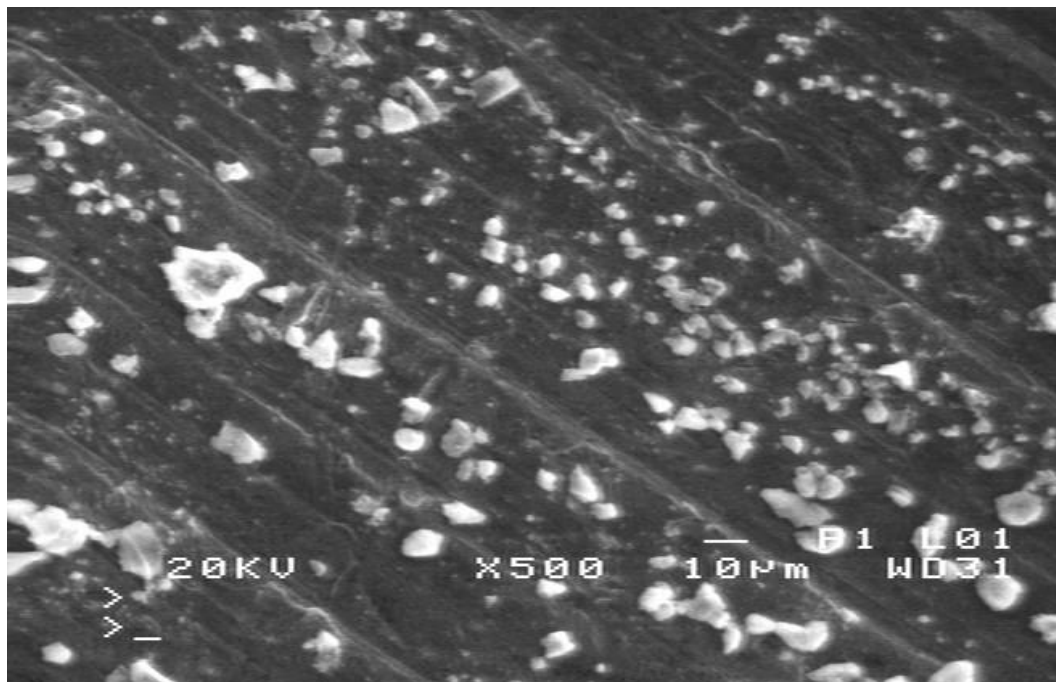


Εικόνα 7.5: Εικόνα για το δείγμα Θ2 όπως ελήφθη από το SEM

7.4.2.2 Δείγμα I3

Η **Εικόνα 7.6** εμφανίζει αρκετές διαφορές σε σχέση με την **Εικόνα 7.5** ως προς το μέγεθος και την καθαρότερη δομή των σωματιδίων. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αλλαγή του τρόπου πρόσδεσης των σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια ανάγνωσης με έναν αρκετά αντισυμβατικό τρόπο ο οποίος όμως επέτρεψε την απεικόνιση των σωματιδίων στην πραγματική τους μορφή. Έτσι λοιπόν παρατηρούμε ότι τα σωματίδια στο σύνολό τους έχουν μέση διάμετρο 10μm η οποία αντιστοιχεί στη μέση διάμετρο του κλινοπιλολίτη. Υπάρχουν και αρκετά μικρότερα σωματίδια της τάξης του 1μm που είναι ορατά από το SEM. Παρόλα αυτά εμφανίζονται μερικά συσσωματώματα

μεγέθους $>10\mu\text{m}$ τα οποία αναπόφευκτα δημιουργούνται για λόγους που έχουν εξηγηθεί προηγουμένως.



Εικόνα 7.6: Εικόνα για το δείγμα I3 όπως ελήφθη από το SEM

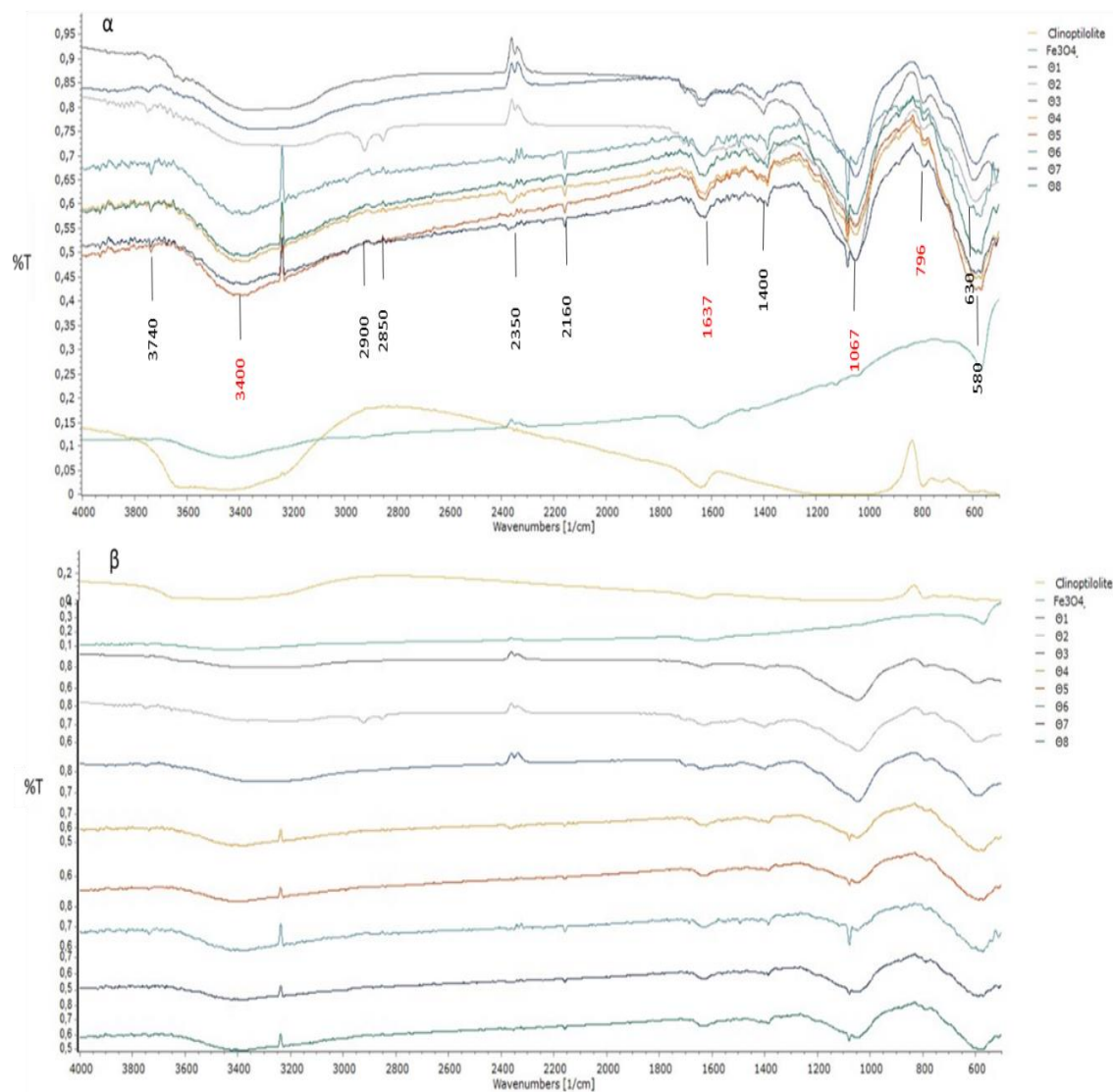
7.4.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR)

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας υπέρυθρου πραγματοποιήθηκαν για το εύρος κυματάρθμων $500 - 4000\text{cm}^{-1}$. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο φασματογράφος PerkinElmer Spectrum 100. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν σε μορφή πελέτας μέσω πρέσας με χρήση σκόνη KBr ως πληρωτικό υλικό σε κάθε περίπτωση. Στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι πολλές φορές υπάρχουν αποκλίσεις από τις καθιερωμένες θέσεις των κορυφών, γεγονός το οποίο οφείλεται στο ότι οι θέσεις αυτών εξαρτώνται από το μέγεθος των κόκκων και το ιστορικό του κάθε δείγματος.

7.4.3.1 Σειρά δειγμάτων Θ

Στο **Σχήμα 7.24** παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας για όλα τα δείγματα της σειράς Θ καθώς και για το μαγνητίτη και τον κλινοπτιλολίτη-Na. Όσον αφορά στη φάση του μαγνητίτη στα φάσματα των σύνθετων νανοσωματιδίων, η ζώνη απορρόφησης στην περιοχή των 580cm^{-1} αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική δόνηση του δεσμού Fe-O-Fe των νανοσωματιδίων του μαγνητίτη

(οργανομεταλλικός δεσμός). Παρατηρούμε ότι η χαρακτηριστική απορρόφηση στα 580cm^{-1} εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα (αφού περιέχουν μαγνητίτη).



Σχήμα 7.24: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς Θ, καθαρό μαγνητίτη και κλινοπτιλολίτη-Na (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάρηθμοι που αφορούν αποκλειστικά στον κλινοπτιλολίτη) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.

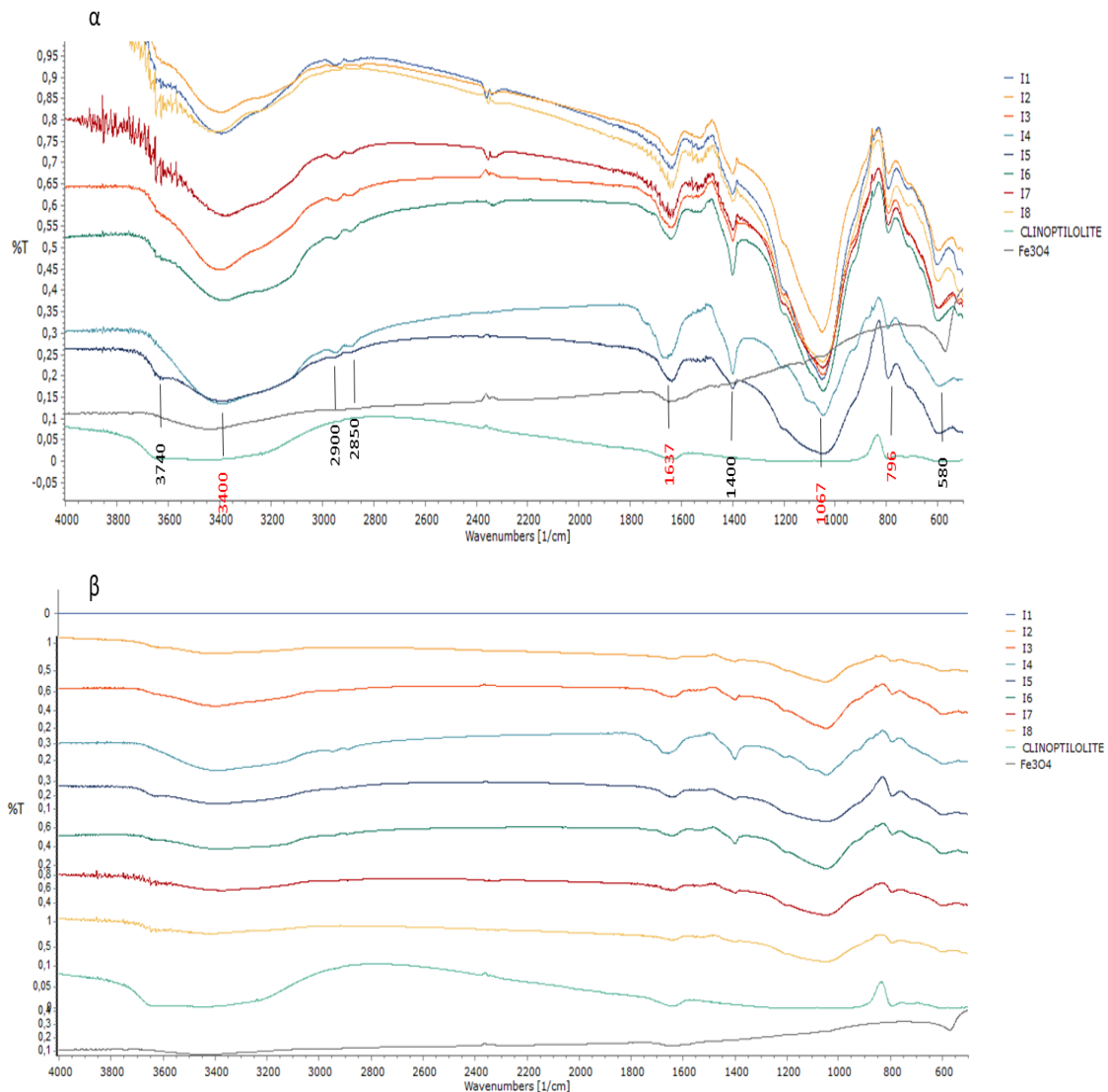
Οι κορυφές που εμφανίζονται στα σημεία 2900cm^{-1} και 2850cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών O-H του μορίου του απορροφημένου νερού καθώς και στις δονήσεις των δεσμών των ομάδων O-H που βρίσκονται προσκολλημένες στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων μαγνητίτη εξαιτίας του τρόπου παρασκευής τους μέσω ένυδρης αμμωνίας. Οι κορυφή στα 1400cm^{-1} αποδίδεται στο υλικό πλήρωσης (πελέτα KBr). Η πολλή μικρή κορυφή που εμφανίζεται στα 630cm^{-1} για τα δείγματα Θ4 – Θ8

είναι η χαρακτηριστική του μαγκεμίτη και έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με τα ευρήματα του XRD.

Όσον αφορά στον κλινοπιλολίτη στο φάσμα των σύνθετων νανοσωματιδίων, η χαρακτηριστική κορυφή στα 3400cm^{-1} (ομάδα OH) και στα 1637cm^{-1} οφείλονται στα μόρια του νερού που συσχετίζονται με το Na και το Ca στα κανάλια και στα κελιά του πλαισίου των ζεολιθικών δομών. Επιπλέον φάσματα εμφανίζονται κοντά στα 1067cm^{-1} , και 796cm^{-1} . Η ζώνη των 1067cm^{-1} αντιστοιχεί στις ασύμμετρες καταστάσεις εκτατικών ταλαντώσεων των εσωτερικών δεσμών T-O στα τετράεδρα TO_4 (T = Si και Al). Οι ταλαντώσεις στα 796cm^{-1} αποδίδονται στις καταστάσεις ταλαντώσεων των ομάδων O-T-O.

7.4.3.2 Σειρά δειγμάτων I

Στο **Σχήμα 7.25** παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας για όλα τα δείγματα της σειράς Θ καθώς και για το μαγνητίτη και τον κλινοπιλολίτη-Na. Όσον αφορά και τις δυο φάσεις (μαγνητίτη – κλινοπιλολίτη), για άλλη μια φορά συναντάμε όλες τις χαρακτηριστικές κορυφές των φασμάτων απορρόφησης, όμως σε αυτή την περίπτωση οι κορυφές που σχετίζονται με τις δονήσεις των δεσμών των μορίων που αφορούν στον κλινοπιλολίτη είναι πολύ περισσότερο έντονες. Αυτό συμβαίνει επειδή, όπως αποκαλύφθηκε από το δομικό χαρακτηρισμό μέσω XRD, τα δείγματα είναι πολύ περισσότερο πλούσια σε ζεόλιθο από εκείνα της σειράς Θ. Τέλος, στα δείγματα I4 – I7 εμφανίζεται για ακόμη μια φορά – πιο αμυδρά βέβαια – η κορυφή του μαγκεμίτη στα 630cm^{-1} . Σε αυτό το σημείο να τονιστεί πόσο πιο έντονες εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του κλινοπιλολίτη σε όλα τα φάσματα απορρόφησης της σειράς I σε σχέση με εκείνα της σειράς Θ καταδεικνύοντας το μεγαλύτερο ποσοστό κλινοπιλολίτη στο σύνθετο σωματίδιο σε σχέση με τα δείγματα Θ.



Σχήμα 7.25: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς I, καθαρό μαγνητίτη και κλινοπτιλολίτη-Na (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάρθρωμοι που αφορούν αποκλειστικά στον κλινοπτιλολίτη) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.

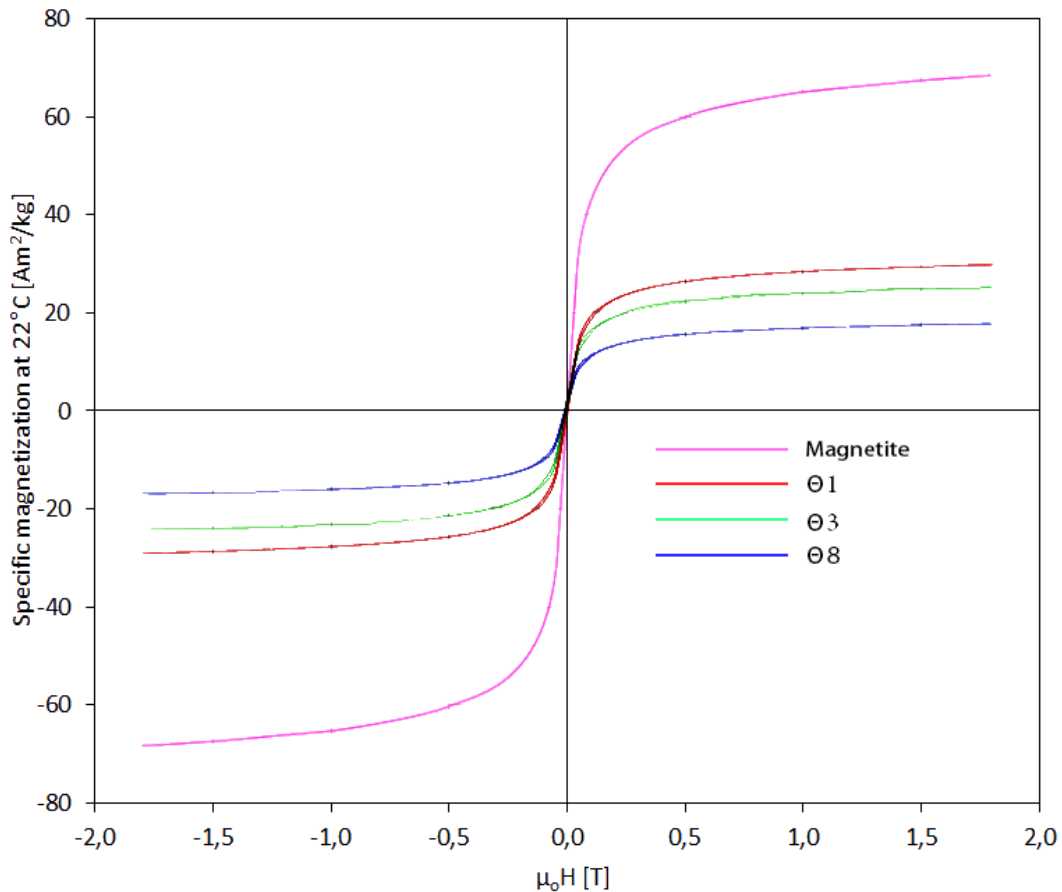
7.4.4 Μαγνητομετρία Δονούμενου Δείγματος (VSM)

Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν και με τις δύο μεθόδους (χωρίς διόρθωση pH και με διόρθωση pH) πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός μαγνητικών ιδιοτήτων με μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου. Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν οι ιδιότητες που σχετίζονται με το βρόχο υστέρησης των μαγνητικών υλικών. Τέτοιες ιδιότητες είναι η μαγνητική διαπερατότητα ενός υλικού, η πιθανή κοκκομετρία ενός υλικού (μέσω ανάλυσης του σχήματος του βρόχου υστέρησης και προσδιορισμού του συνεκτικού πεδίου), η κατηγορία στην οποία ανήκει ένα υλικό (που

σχετίζεται με το συνεκτικό πεδίο, τη μαγνήτιση κόρου M_s και το σχήμα του βρόχου), την ανυστερητική ή όχι συμπεριφορά του στις εναλλαγές του μαγνητικού πεδίου, καθώς και το πόσο σκληρό μαγνητικά ή μαλακό μπορεί να είναι το υλικό αυτό. Στο **Σχήμα 7.26** παρουσιάζονται οι βρόχοι υστέρησης για τα δείγματα Θ1, Θ3 και Θ8, που αντιπροσωπεύουν τις τιμές ισχύος 160W, 480W και 800W κατά τις οποίες συντέθηκαν τα συγκεκριμένα δείγματα. Στο **Σχήμα 7.27**, αντιστοίχως παρουσιάζονται οι βρόχοι υστέρησης για τα δείγματα Ι1, Ι3 και Ι7 για τις ίδιες τιμές ισχύος.

7.4.4.1 Σειρά δειγμάτων Θ

Αναλύοντας το βρόχο μαγνητικής υστέρησης του **Σχήμα 7.26** μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι και τα 3 δείγματα δείχνουν σαφώς χαμηλότερη μαγνητική επιδεκτικότητα από εκείνη του μαγνητίτη που έχει συντεθεί. Με βάση τα στοιχεία που έχουν συλλεχθεί από τις αναλύσεις της περίθλασης ακτινών X και υπέρυθρου φάσματος, μπορεί κανείς να αντιληφθεί ότι η χαμηλότερη μαγνητική επιδεκτικότητα σε είναι απόρροια δύο παραγόντων: του λόγου Fe_3O_4/Crt και του είδους του οξειδίου του σιδήρου (ο $\gamma-Fe_2O_3$ εμφανίζει χαμηλότερη μαγνητική επιδεκτικότητα από το Fe_3O_4).



Σχήμα 7.26: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα $\Theta 1$, $\Theta 3$ και $\Theta 8$

Πιο συγκεκριμένα, και τα τρία δείγματα έχουν ως κοινό παράγοντα τη συμπλοκοποίηση με κλινοπιλολίτη, ο οποίος ταπεινώνει της μαγνητικές ιδιότητες του υλικού. Έτσι, παρατηρείται ότι το δείγμα $\Theta 1$ που αναλογικά περιείχε τη μικρότερη συγκέντρωση κλινοπιλολίτη και το οξείδιο του σιδήρου ήταν μαγνητίτης, εμφανίζει το υψηλότερο σημείο μαγνήτισης κόρου M_s ($25 \text{Am}^2\text{kg}^{-1}$) συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα.

Με αρκετά μικρές διαφορές το δείγμα $\Theta 3$ παρουσιάζει παρόμοια χαρακτηριστικά με το δείγμα $\Theta 1$. Παρόλα αυτά η μαγνήτιση κόρου του είναι ελαφρώς μικρότερη. Το γεγονός αυτό αποτελεί για άλλη μια φορά ενδεικτικό της συγκριτικά αυξημένης συγκέντρωσης ζεόλιθου στο δείγμα $\Theta 3$ σε σχέση με το δείγμα $\Theta 1$ και άρα χαμηλότερο σημείο M_s στα $22 \text{Am}^2\text{kg}^{-1}$.

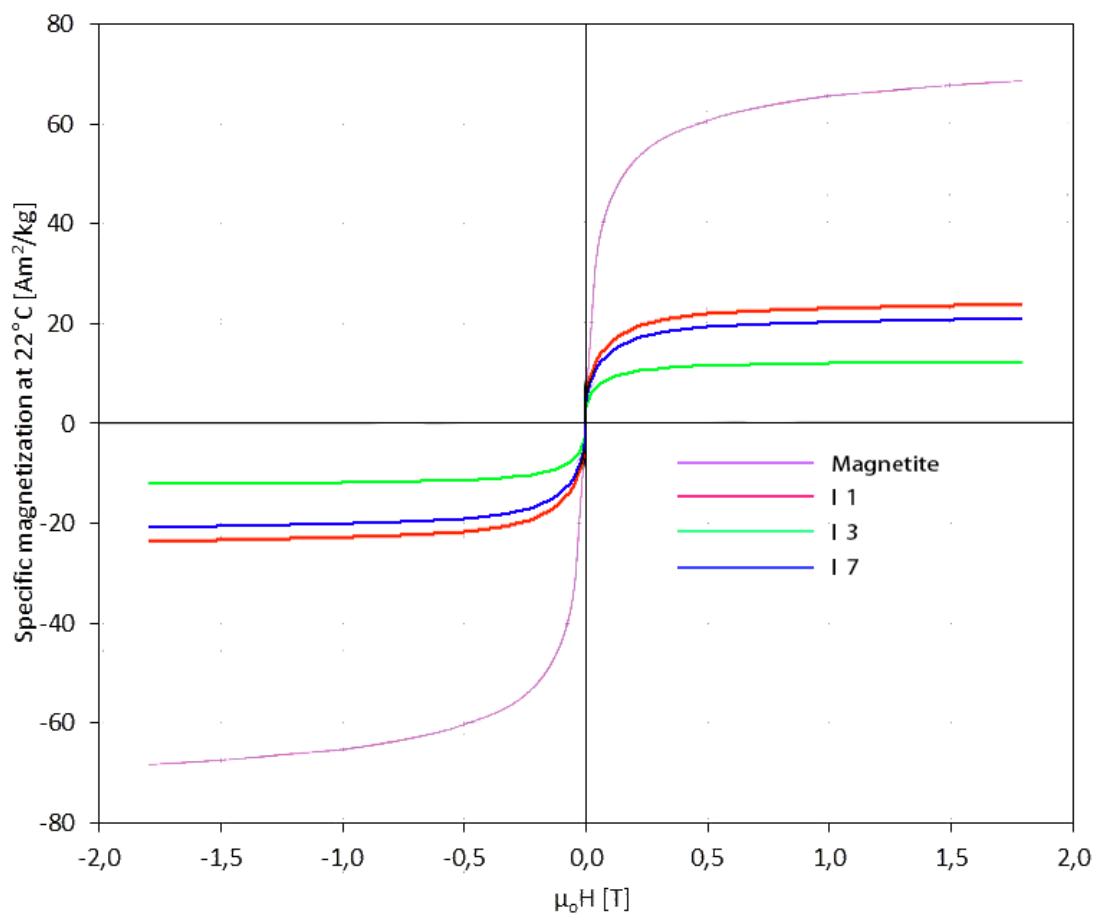
Το δείγμα $\Theta 8$ εμφανίζει τις χειρότερες μαγνητικές ιδιότητες σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Μάλιστα, αν ανατρέξει κανείς στον Πίνακα 7.6 θα παρατηρήσει

ότι το συγκεκριμένο δείγμα εμφανίζει μια μικτή φάση ζεόλιθου/αιγυρίνη με ποσοστιαία συγκέντρωση 39% επί του συνόλου και το οξείδιο του σιδήρου είναι μαγκεμίτης ο οποίος προέκυψε από την οξείδωση του μαγνητίτη. Με βάση αυτές τις πληροφορίες είναι λογική μια συμπεριφορά αρκετά χαμηλής μαγνήτισης με μαγνήτισης κόρου της τάξης των $18\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$.

Και τα τρία δείγματα εμφανίζουν ανυστερητική συμπεριφορά χαρακτηριστικό των υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί πως τα νανοσωματίδια που παρασκευάζονται μέσω συγκαταβύθισης αναμένεται να εμφανίζουν πολυδιασπορά. Επίσης, το τελικό προϊόν λόγω συμπλοκοποίησης με το ζεόλιθο αγγίζει την κλίμακα των μικρομέτρων. Όμως όσον αφορά στα μαγνητικά φαινόμενα το, VSM λαμβάνει υπόψιν τη διάμετρο των νανοσωματιδίων του μαγνητίτη η οποία είναι $\leq 50\text{nm}$, και θεωρεί ότι τα νανοσωματίδια αποτελούνται από μια μόνο μαγνητική περιοχή η οποία συμπεριφέρεται ως ένα μοναδικό γιγαντιαίο σπιν. Παρόλα αυτά, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο για να υπάρξει σαφής διάκριση μεταξύ παραμαγνητικής και υπερπαραμαγνητικής συμπεριφοράς πρέπει να εξεταστεί το σχήμα του βρόχου. Και τα 3 δείγματα, λόγω της συμπλοκοποίησης παρουσιάζουν ανυστερητικούς βρόχους χαμηλής μαγνήτισης, ιδιότητα που χαρακτηρίζει και τα παραμαγνητικά υλικά. Όμως το σχήμα των βρόχων στον y άξονα είναι περισσότερο κατακόρυφο και όχι διαγώνιο, οπότε μπορούμε με ασφάλεια να χαρακτηρίσουμε τα δείγματα υπερπαραμαγνητικά.

7.4.4.2 Σειρά δειγμάτων I

Σε σχέση με τα δείγματα της σειράς Θ, τα δείγματα της σειράς I, σε γενικές γραμμές εμφανίζουν χαμηλότερες μαγνητικές ιδιότητες. Όπως γίνεται φανερό από τον **Πίνακα 7.7** τα δείγματα της σειράς I εμφανίζουν μεγαλύτερη αναλογία κλινοπτιλολίτη ως προς το μαγνητίτη σε σχέση με εκείνα της σειράς Θ γεγονός το οποίο δικαιολογεί τις χαμηλότερες τιμές μαγνήτισης. Και τα τρία δείγματα, λόγω της συμπλοκοποίησης παρουσιάζουν ανυστερητικούς βρόχους χαμηλής μαγνήτισης, με το σχήμα των βρόχων στον y άξονα είναι κατακόρυφο, οπότε τα δείγματα χαρακτηρίζονται ως υπερπαραμαγνητικά.



Σχήμα 7.27: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα I1, I3 και I7

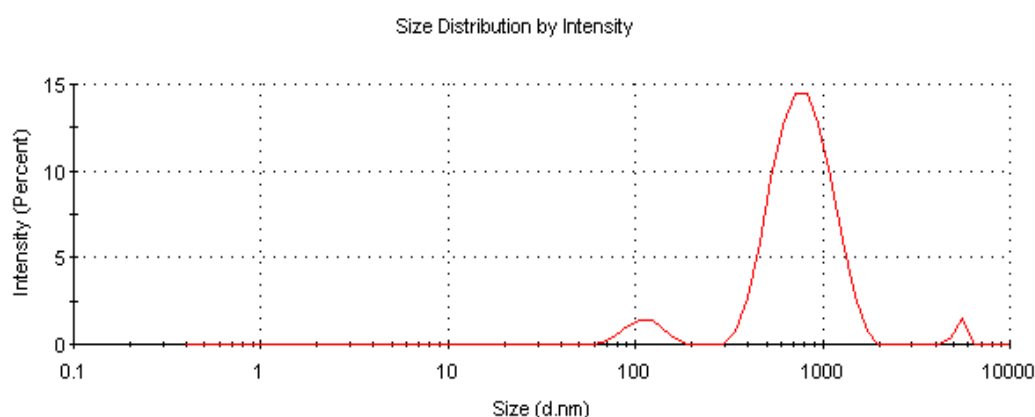
Όσον αφορά στο δείγμα I1 παρατηρείται ότι ο βρόχος υστέρησης του φτάνει υψηλότερες τιμές μαγνήτισης σε σχέση με τα δείγματα I3 και I7 ($M_s=22\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$). Δεδομένου ότι το δείγμα I1 χαρακτηρίζεται από μαγνητίτη καλύτερης ποιότητας λόγω χαμηλής ισχύος σύνθεσης, είναι δικαιολογημένη η υψηλότερη τιμή μαγνήτισης σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα της σειράς. Το δείγμα I3 που είναι και το δείγμα με την υψηλότερη συγκέντρωση σε ζεόλιθο εμφανίζει τη χαμηλότερη μαγνήτιση κόρου ($M_s=15\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$), όπως ήταν προβλεπόμενο. Το δείγμα I7 εμφανίζει ενδιάμεσες τιμές ($M_s=20\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$) και είναι ένα δείγμα που χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη συγκέντρωση ζεόλιθου ενώ ταυτόχρονα ο μαγνητίτης έχει οξειδωθεί σε μαγκεμίτη, δύο γεγονότα τα οποία λειτουργούν σε αντιδιαστολή μεταξύ τους.

7.4.5 Δυναμική Σκέδαση Φωτός

Και σε αυτή την περίπτωση, προκειμένου να προσδιοριστεί η κατανομή μεγέθους των παραγόμενων υλικών και η συμπεριφορά τους σε υδατικά διαλύματα μετρήθηκε η υδροδυναμική ακτίνα και το δυναμικό zeta για τα δείγματα Θ2 και Ι3 που ήταν τα δείγματα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ζεόλιθου και το οξείδιο του σιδήρου ήταν μαγνητίτης. Τα δείγματα μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας το Malvern DLS Zetasizer.

7.4.5.1 Δείγμα Θ2

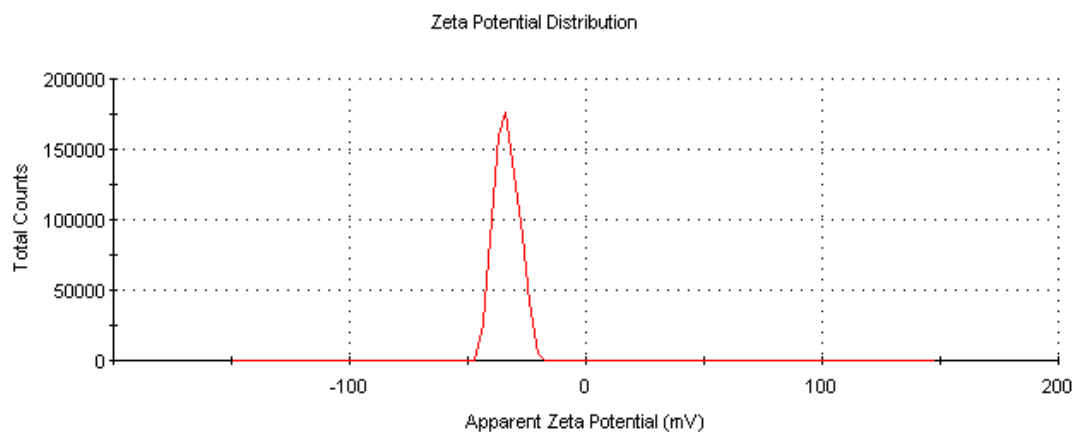
Η καμπύλη κατανομής Gauss όπως φαίνεται στο **Σχήμα 7.28** επιδεικνύει την ύπαρξη συσσωματωμάτων (ή απλά την ύπαρξη μεγάλων σωματιδίων) και την ευρεία κατανομή μεγεθών που υπάρχει. Το μέσο μέγεθος υπολογίστηκε σε 725nm ενώ και σε αυτή την περίπτωση η τιμή είναι σχετική. Στην περίπτωση των σύνθετων σωματιδίων, όταν μάλιστα η μητρική φάση είναι ένα υλικό μεγέθους μερικών μικρομέτρων στην αρχική κατάσταση, τέτοιες τιμές μεγέθους είναι λογικές. Από την κατανομή είναι προφανές ότι όταν οι περιβαλλοντικές συνθήκες της θέρμανσης με μικροκύματα δεν ρυθμίζονται λεπτομερώς (αδρανής ατμόσφαιρα, πίεση, κλειστό σύστημα κλπ.) Η κατανομή των μεγεθών είναι απρόβλεπτη και οδηγεί σε συσσωμάτωση των παραχθέντων νανοσωματιδίων. Ο παράγοντας PDI σε αυτή την περίπτωση υπολογίστηκε ίσος με 0.34 (ελαφρώς πολυδιάσπαρτο δείγμα NPs).



Σχήμα 7.28: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα Θ2

Το δυναμικό zeta για το δείγμα Θ2, όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.29** υπολογίστηκε -33.6. Όπως προαναφέρθηκε, τιμές υψηλότερες από $\pm 30\text{mV}$ είναι

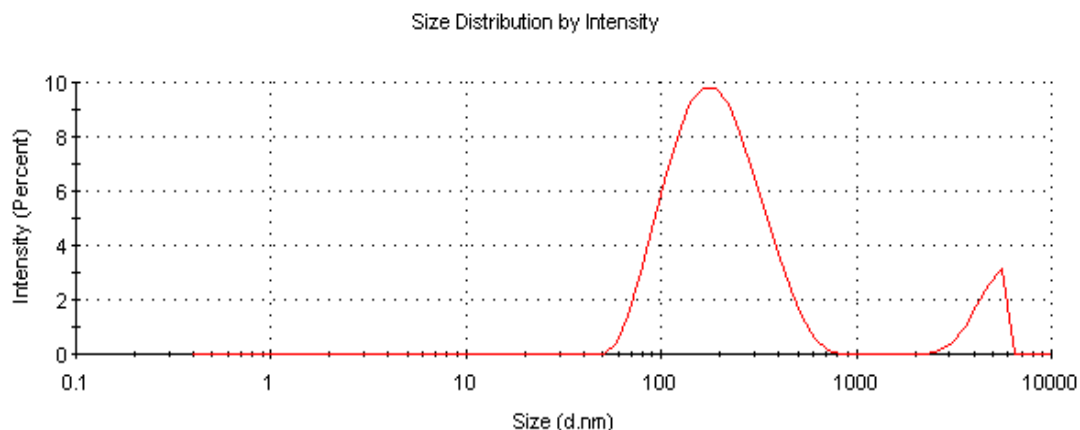
ενδεικτικές για μη συσσωμάτωση σωματιδίων και καλές ρεολογικές ιδιότητες με ορισμένες εξαιρέσεις. Για την συγκεκριμένη περίπτωση, παρόλο που τα σωματίδια είναι μεγάλα, το δυναμικό zeta μπορεί να επιδεικνύει καλές ρεολογικές ιδιότητες εξαιτίας της μικρής πυκνότητας της ζεολιθικής μήτρας λόγω του μεγάλου αριθμού κελιών και καναλιών που ουσιαστικά λειτουργούν σαν κενές θέσεις.



Σχήμα 7.29: Κατανομή δυναμικού Z για το δείγμα Θ2

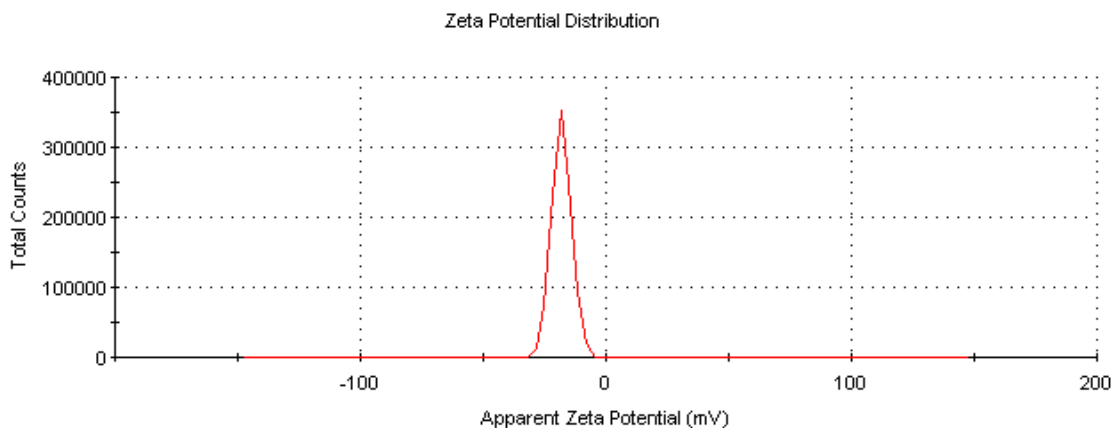
7.4.5.2 Δείγμα I3

Για το δείγμα I3 η καμπύλη κατανομής Gauss για την υδροδυναμική ακτίνα των σωματιδίων παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.30**, επιδεικνύοντας την ύπαρξη μεγάλων σωματιδίων και έντονη πολυδιασπορά. Συγκεκριμένα, σε σχέση με το δείγμα Θ2 παρατηρείται μικρότερο μέσο μέγεθος ακτίνας αλλά μεγαλύτερη κατανομή μεγεθών. Επίσης, εμφανίζεται μια δευτερεύουσα μικρότερη καμπύλη με κορυφή περίπου στα 5μm η οποία αναμένεται να επηρεάσει τη μέτρηση δυναμικού zeta. η καμπύλη αυτή είναι ενδεικτική συσσωματωμάτων στο διάλυμα. Το μέσο μέγεθος υδροδυναμικής ακτίνας σωματιδίων υπολογίστηκε 197 nm ενώ ο συντελεστής PDI υπολογίστηκε 0.42. Τα μεγέθη που συλλέχθηκαν για τις υδροδυναμικές ακτίνες συμφωνούν με τα δεδομένα που συλλέχθηκαν από το XRD για το μέγεθος κρυσταλλίτη που παρατηρήθηκε ότι το δείγμα Θ2 είχε μέγεθος κρυσταλλίτη περίπου διπλάσιο από αυτό του δείγματος I3



Σχήμα 7.30: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα I3

Το δυναμικό zeta για το δείγμα Θ; όπως παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.31** υπολογίστηκε -18.0. Η τιμή αυτή είναι μικρή και ενδεικτική σωματιδίων τα οποία δεν εμφανίζουν τόσο καλά ρεολογικά χαρακτηριστικά όσον αφορά στην αιώρησή του σε υδατικό διάλυμα. Το γεγονός αυτό είναι απόρροια της μέσης υδροδυναμικής ακτίνας, που παρόλο που εμφανίζεται πολύ μικρότερη από την περίπτωση των σωματιδίων της σειράς Θ, η πολύ μεγάλη διασπορά μεγέθους τους καθιστά τη αιώρησή τους δυσκολότερη. Φυσικά όπως ήταν αναμενόμενο η δευτερεύουσα καμπύλη με κορυφή τα 5μm επηρέασε την τιμή του δυναμικού zeta.



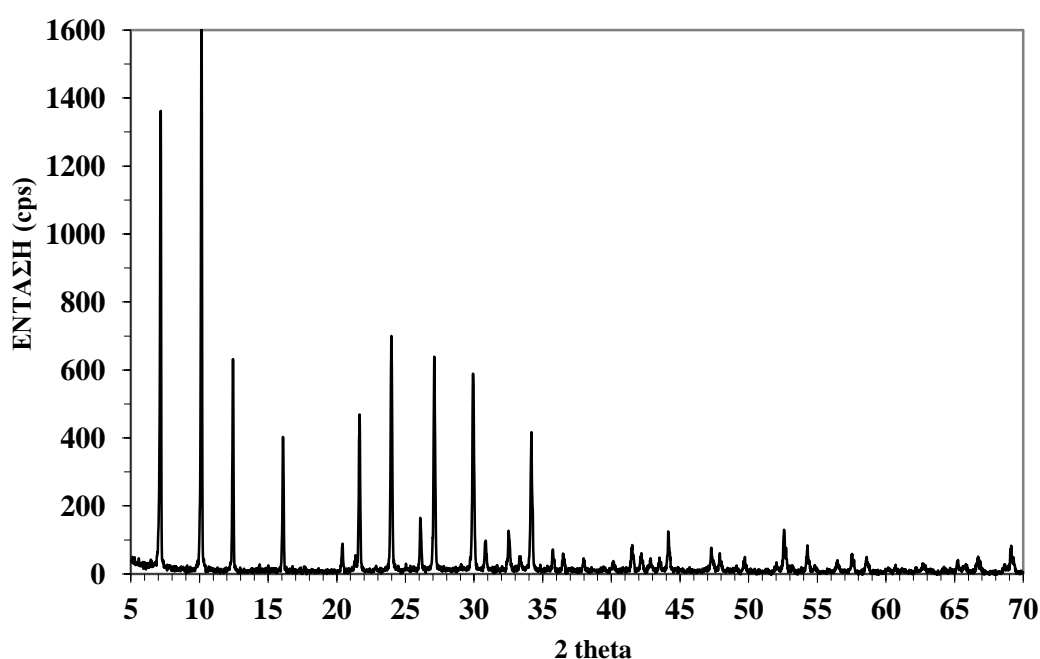
Σχήμα 7.31: Κατανομή δυναμικού Z για το δείγμα I3

7.5 Σύνθετα νανοσωματίδια Μαγνητίτη/Ζεόλιθου Linde Type-X ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LTX}$)

7.5.1 Περίθλαση ακτινών X (XRD)

7.5.1.1 Ζεόλιθος LTX

Για όλα τα δείγματα των σειρών A και B πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτινών X με σκοπό τον προσδιορισμό των φάσεων που επικρατούν στα σωματίδια καθώς και τον υπολογισμό του μεγέθους του κρυσταλλίτη μέσω της σχέσης Debye – Scherrer. Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται και το φάσμα ακτινών X για το νατριούχο ζεόλιθο LTX (Σχήμα 7.32).

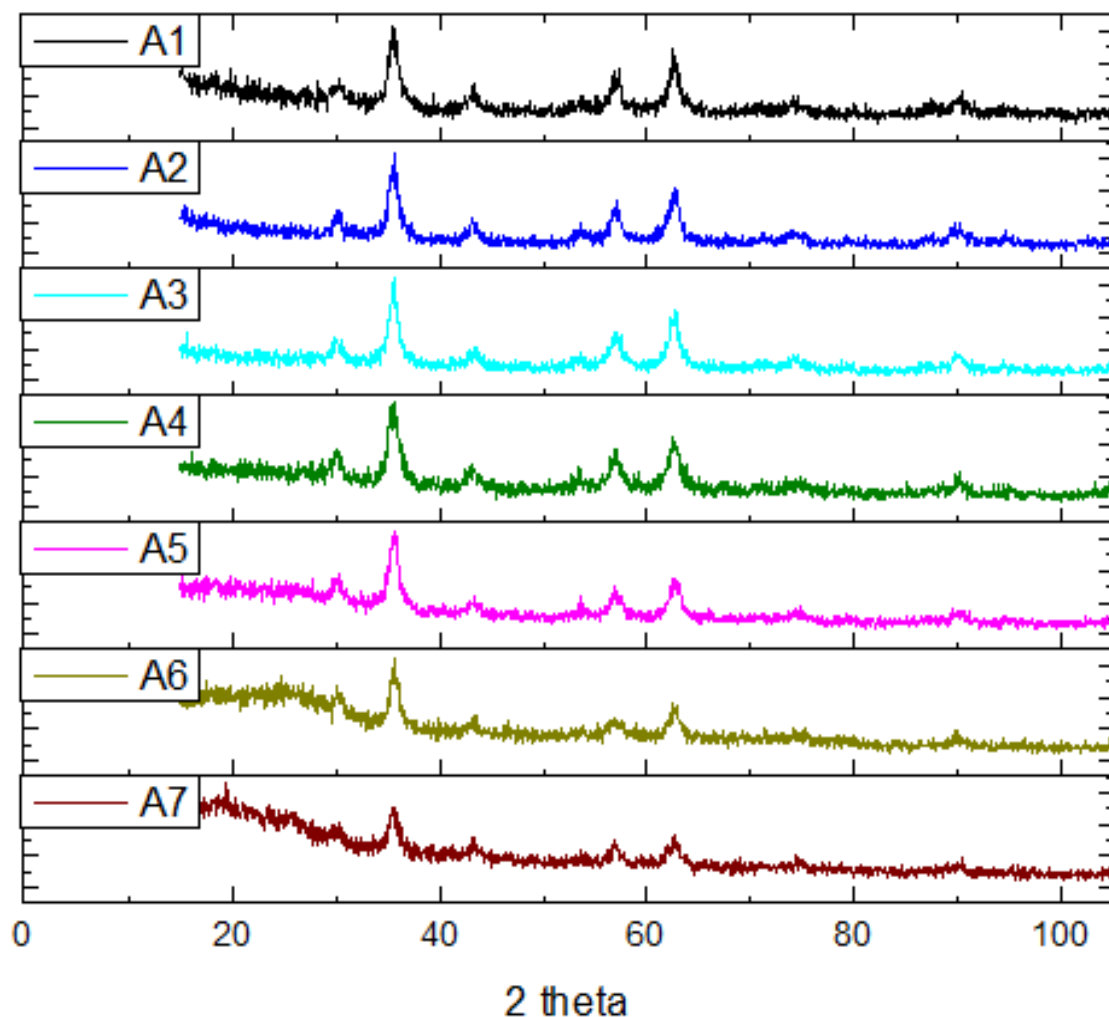


Σχήμα 7.32: Φάσμα περίθλασης ακτινών X για το ζεόλιθο Linde Type X

Στο φάσμα του Σχήμα 7.32 παρατηρούνται πολύ στενές και αιχμηρές κορυφές. Το σχήμα αυτό είναι χαρακτηριστικό σωματιδίων διαμέτρου μm και άνω. Οι νανοκρυσταλλίτες εμφανίζουν πλατιές κορυφές έτσι ώστε ο παρονομαστής της εξίσωσης Debye – Scherrer να μεγαλώνει εφόσον ο όρος FWHM αυξάνεται, με αποτέλεσμα το κλάσμα να μικραίνει. Φυσικά για τον LTX το φάσμα του παραπάνω σχήματος είναι φυσικό εφόσον το μέγεθος των σωματιδίων όπως ορίζεται από την IZA [iv] είναι $<10\mu\text{m}$.

7.5.1.2 Σειρά δειγμάτων A

Τα φάσματα που προέκυψαν από την περίθλαση ακτινών X για τα δείγματα της σειράς A παρουσιάζονται στο **Σχήμα 7.33**. Η σειρά δειγμάτων δεν A έχει υποστεί διόρθωση pH και έτσι το pH ορίζεται στο 4.0.



Σχήμα 7.33: Φάσματα περίθλασης ακτινών X για τη σειρά δειγμάτων A

Από τα δεδομένα του **Σχήμα 7.33** γίνεται κατανοητό ότι για την περίπτωση του LTX σε μη διορθωμένο pH (≈ 4) δεν υπάρχει καμία εμφανής συμπλοκοποίηση του μαγνητίτη με το ζεόλιθο. Παρατηρείται ταύτιση των χαρακτηριστικών κορυφών του μαγνητίτη / μαγκεμίτη (30.5° , 35.5° , 43.2° , 54.8° , 57.14° , και 62.71°) αλλά δεν εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές LTX (16° , 20.5° , 21.5° , 24° , 27° , και 30°).

Να σημειωθεί ότι ο LTX εμφανίστηκε περισσότερο ευδιάλυτος στο οξικό οξύ από ότι ο κλινοπιλολίτης ο οποίος απλά φάνηκε κατά κάποιον τρόπο να

ημιδιαλυτοποιείται. Στον Πίνακα 7.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτινών X, μετά από επεξεργασία και ανάλυση των δεδομένων. Με λευκό σημειώνονται όλα εκείνα τα κελιά που δε περιέχουν καθαρό μαγνητίτη.

Πίνακας 7.8: Ποσοστά φάσεων και μέσα μεγέθη διαμέτρου κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα της σειράς A που παρασκευάστηκε

Δείγμα	% Ποσοστό φάσεων		Μέση διάμετρος κρυσταλλίτη (nm)
	Οξείδιο σιδήρου	LTX	
A1	100 (Fe _{0.769} Si _{0.231}) (Fe _{0.975} Si _{0.025}) ₂ O ₄ ¹⁰	0	9.3
A2	100 (Fe _{0.914} Si _{0.086}) (Fe _{0.998} Si _{0.002}) ₂ O ₄ ¹¹	0	7.3
A3	100	0	4.7
A4	100	0	4.7
A5	100	0	2.9
A6	75 Fe ₃ O ₄ 25 Na ₄ Fe ₄ Si ₈ O ₂₄ ¹²	0	9.1
A7	100 Fe ₂ SiO ₄ ¹³	0	4.0

Με βάση τα δεδομένα που συγκεντρώνονται από τον Πίνακα 7.8, μπορούν να σχολιαστούν τα παρακάτω σημεία:

- ✚ Σε κανένα δείγμα δεν παρατηρήθηκε σύζευξη του μαγνητίτη με το ζεόλιθο. Από αυτό το γεγονός μπορούμε εξ αρχής να συμπεράνουμε ότι κάτω από τις ίδιες συνθήκες σύνθεσης ο LTX συμπεριφέρεται διαφορετικά από τον κλινοπιλολίτη. Επίσης παρατηρούμε ότι το οξείδιο του σιδήρου μόνο στα δείγματα A4 και A5 δεν μετασχηματίστηκε σε κάποια άλλη φάση. Το ελαφρώς

¹⁰ Φερροπυριτικό οξείδιο

¹¹ Φερροπυριτικό οξείδιο, λόγος μετάλλου/οξυγόνου: M/O = 0.75, Σπινέλιος

¹² Αιγυρίνης. Σύστημα κρυστάλλωσης: Μονοκλινές. Σθένος σιδήρου μικό Fe²⁺/Fe³⁺=1:2.4

¹³ Πυριτικός σίδηρος (Φαυαλίτης). Σύστημα κρυστάλλωσης: Ρομβικό. Σθένος σιδήρου: Fe²⁺

όξινο περιβάλλον φαίνεται να είναι τελείως ακατάλληλο για τη συγκεκριμένη διαδικασία

- ✚ Ο LTX ως συνθετικός και όχι φυσικός ζεόλιθος φάνηκε περισσότερο ευδιάλυτος στο οξικό οξύ. Το γεγονός αυτό πιθανότατα επηρέασε την αντίδρασή του με το μαγνητίτη.
- ✚ Παρατηρείται έντονα η δημιουργία φερροπυριτικών ενώσεων (το οποίο φαντάζει λογικό εφόσον το αλουμίνιο αποτελεί δευτερεύουσα φάση του ζεόλιθου) η οποία πιθανώς αποτελεί απόρροια της διαλυτοποίησης του ζεόλιθου στο διάλυμα του οξικού οξέος, καθώς τα ελεύθερα πυριτικά ιόντα εμβολίζουν το πλέγμα του μαγνητίτη δημιουργώντας πυριτικά οξείδια.
- ✚ Για τις μικρές τιμές ισχύος (δείγματα A1 και A2) παρατηρείται η δημιουργία οξειδίων με κυρίαρχη φάση το σιδήρο και δευτερεύουσα φάση το πυρίτιο. Για $P=640W$ $t=1.5min$ (δείγμα A4), παρατηρούμε ότι το οξείδιο του σιδήρου είναι ο μαγνητίτης. Επίσης, μόνο το δείγμα A3 έχει μετασχηματιστεί σε μαγκεμίτη. Κατόπιν, για το δείγμα A6 ($P=800W$, $t=1min$) παρατηρείται η ύπαρξη διττής φάσης, καθώς ένα μέρος του οξειδίου του σιδήρου παραμένει μαγνητίτης ενώ το υπόλοιπο έχει μετατραπεί σε Αιγίρινη. Ο Αιγίρινης είναι ένα οξείδιο του σιδήρου και του πυριτίου που περιέχει νάτριο. Αυτό που γίνεται κατανοητό είναι πως ο ζεόλιθος έχει διαλυθεί λόγω του οξικού οξέος, ελευθερώνοντας ιόντα στο διάλυμα και κατά την έντονη θέρμανση τα πυριτικά οξείδια και το νάτριο από το ζεόλιθο έχουν αναδιαταχθεί στο πλέγμα του οξειδίου του σιδήρου. Παρόλα αυτά η κύρια φάση οξειδίου του σιδήρου παραμένει ο μαγνητίτης με ποσοστό 75% επί του συνόλου. Όσον αφορά στο δείγμα A7 ($P=800W$, $t=2min$) όλος ο μαγνητίτης φαίνεται να έχει μετασχηματιστεί σε πυριτικός σίδηρος (Φαυαλίτης). Μάλιστα, φαίνεται ότι λόγω της απότομης αύξησης της ενέργειας και του χρόνου παραμονής στα μικροκύματα, το τελικό φερριτικό οξείδιο έχει αλλάξει τελείως δομή και από κυβικό μετατράπηκε σε ρομβικό. Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι είναι πιθανό ο μαγνητίτης, λόγω της αυξημένης μικροκυματικής ισχύος σε συνδυασμό με το χρόνο παραμονής και το περιβάλλον οδηγούνταν σε οξείδωση σε αιματίτη (ο οποίος χαρακτηρίζεται από ορθορομβικό σύστημα κρυστάλλωσης) και σε αυτή τη

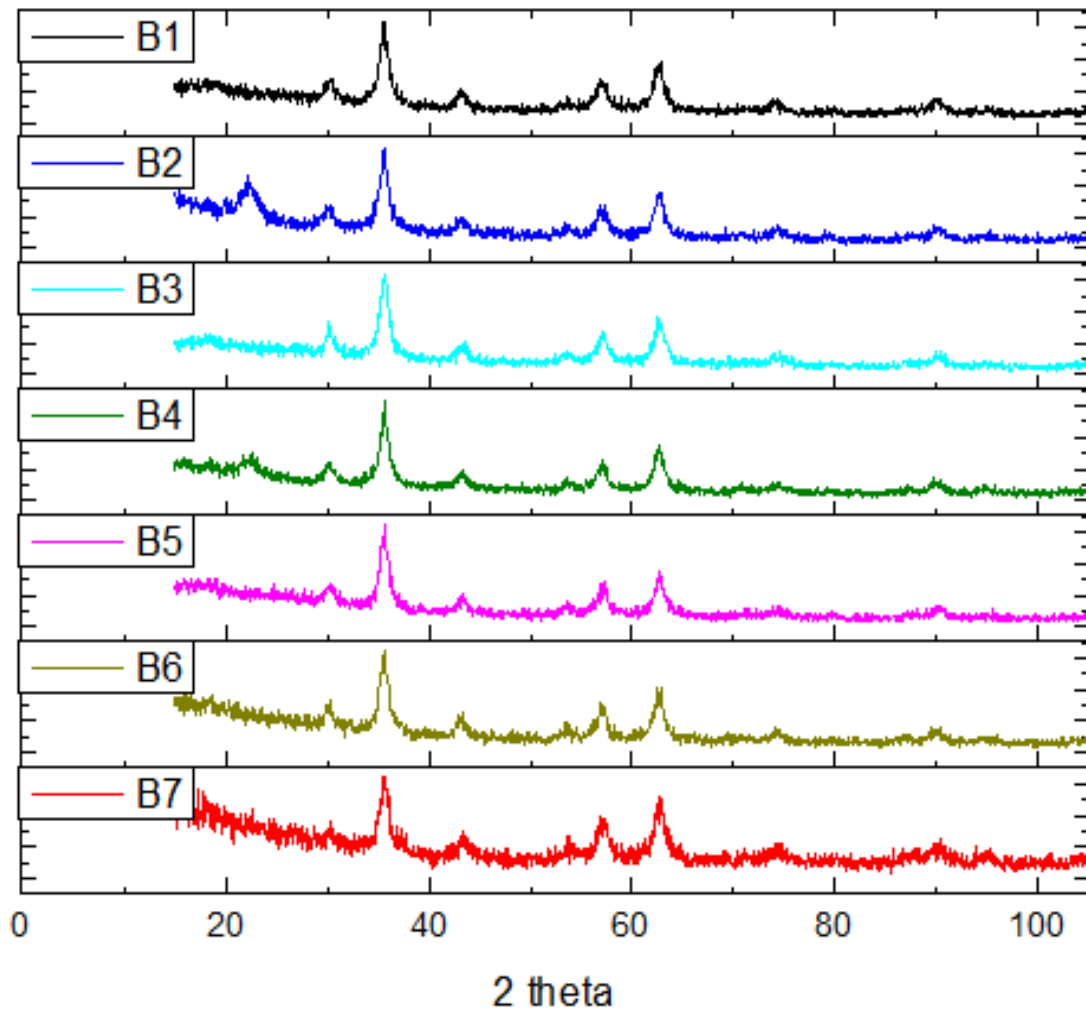
διαδικασία η εισαγωγή των ελεύθερων πυριτικών ιόντων οδήγησε στην κρυστάλλωση στο ρομβικό πλέγμα και τη δημιουργία Φαϋαλίτη.

- 🔍 Τέλος, παρατηρείται ότι το μέγεθος του κρυσταλλίτη για όλα τα δείγματα της σειράς A είναι εξαιρετικά μικρό, γεγονός που από μόνο του αποτελεί ενδεικτικό ανυπαρξίας σύζευξης μεταξύ του LTX και του μαγνητίτη. Οι κρυσταλλίτες που παρατηρήθηκαν για τα δείγματα των σειρών Θ και Ι συγκριτικά, βρέθηκαν μιας τάξης μεγέθους μεγαλύτεροι.

Συνεπώς, όλα τα δείγματα της σειράς A απορρίπτονται ως πιθανοί υποψήφιοι για τη σύνθεση σύνθετων νανοσωματιδίων $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LTX}$. Παρόλα αυτά τα φαινόμενα που παρατηρήθηκαν είναι ιδιαίτερος ενδιαφέροντα για περαιτέρω έρευνα.

7.5.1.3 Σειρά δειγμάτων B

Τα φάσματα που προέκυψαν από την περίθλαση ακτινών X για τα δείγματα της σειράς B παρουσιάζονται στο **Σχήμα 7.34** **Σχήμα 7.33**. Η σειρά δειγμάτων B έχει υποστεί διόρθωση pH και έτσι η τιμή του pH είναι ίση με 5.5. Η τιμή του pH για τα δείγματα των σειρών A και B είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από ότι εκείνης των σειρών Θ και Ι διότι ο LTX είναι περισσότερο βασικός από τον κλινοπιλολίτη, εξαιτίας της απώλειας ιόντων που ενυπάρχουν στο δεύτερο (Ca^{2+} , K^+ και λίγο Mg^{2+}). Ο LTX λόγω του NaOH και των νατριούχων οξειδίων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεσή του εμπεριέχει μόνο ιόντα Na^{2+} .



Σχήμα 7.34: Φάσματα περίθλασης ακτίνων X για τη σειρά δειγμάτων B

Από τα φάσματα όπως παρουσιάζονται στο **Σχήμα 7.34** μπορεί με μια πρώτη ματιά να γίνει φανερό ότι οι μόνες δύο περιπτώσεις σύζευξης μαγνητίτη με ζεδόλιθο LTX εμφανίζονται για τα δείγματα B2 και B4. Παρατηρείται ταύτιση των χαρακτηριστικών κορυφών του μαγνητίτη / μαγκεμίτη (30.5° , 35.5° , 43.2° , 54.8° , 57.14° , και 62.71°) αλλά δεν εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές LTX (16° , 20.5° , 21.5° , 24° , 27° , και 30°). Στην περίπτωση του δείγματος B2 παρατηρείται ταύτιση και στις κορυφές 16° και 21.5° ενώ στην περίπτωση του B4 παρατηρείται ταύτιση μόνο στην κορυφή 21.5° , ενώ το ύψος της κορυφής είναι χαμηλότερο. Οι μετρήσεις του XRD λόγω χρονικών εμποδίων ξεκινούσαν τη μέτρηση από $2\theta=15^\circ$ οπότε είναι αδύνατο να παρατηρήσουμε τις γωνίες όπου $2\theta < 15^\circ$. Σε αυτή την περίπτωση εμφανίζονται ελαφρώς μικρότερες ποσοστιαίες αναλογίες μεταξύ Fe_3O_4 και

LTX, καθώς οι κύριες κορυφές του LTX βρίσκονται στις 5° και 10°. Παρόλα αυτά ποιοτικά είναι σίγουρη η σύζευξη των 2 φάσεων ενώ ποσοτικά υπάρχουν κάποιες μικρές αποκλίσεις.

Στον **Πίνακας 7.9** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για όλα τα δείγματα της σειράς B, όπως προέκυψαν από την ανάλυση με ακτίνες X, σύμφωνα τον τρόπο παρασκευής τους, όπως αυτός παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα. Στην τελευταία στήλη παρουσιάζεται το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη όπως αυτό προέκυψε από την εξίσωση Debye-Scherrer για όλα τα δείγματα.

Πίνακας 7.9: Ποσοστά φάσεων και μέσα μεγέθη διαμέτρου κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα της σειράς B που παρασκευάστηκε

Δείγμα	% Ποσοστό φάσεων		Μέση διάμετρος κρυσταλλίτη (nm)
	Οξείδιο σιδήρου	LTX	
B1	100	0	8.2
B2	65	35	7.5
B3	100	0	6.7
B4	67	33	4.7
B5	100	0	6.2
B6	100	0	9
B7	100	0	5.9

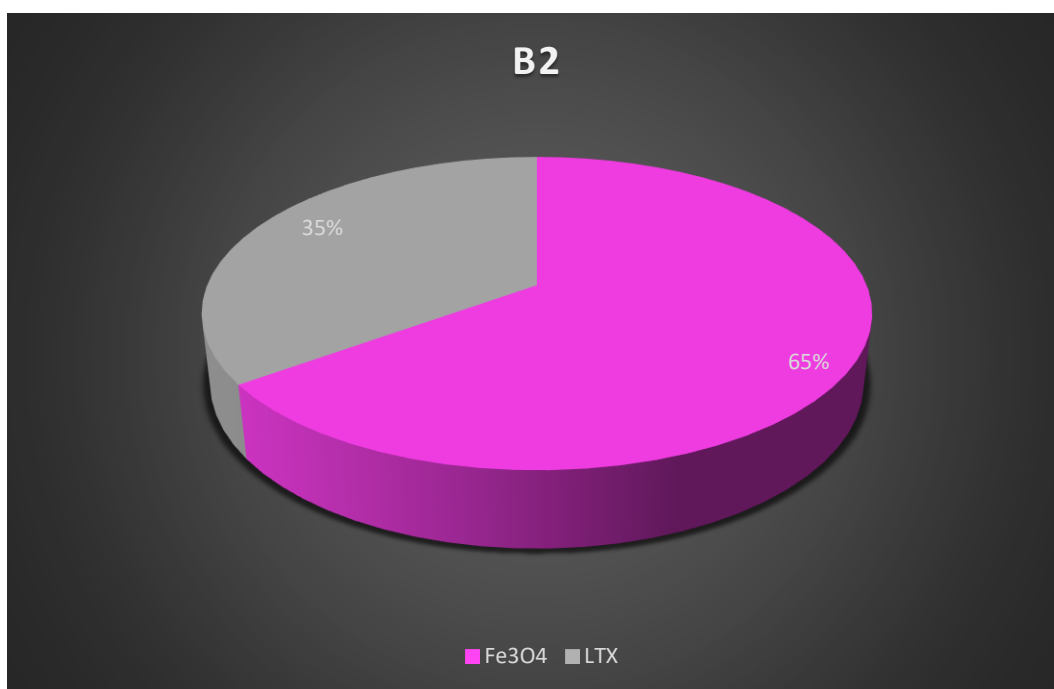
Από τα δεδομένα που συλλέγονται από τον **Πίνακας 7.9** μπορούν να εξαχθούν τα κάτωθι συμπεράσματα σχετικά με τη διαδικασία μικροκυματικής συγκαταβύθισης σε ελαφρώς όξινο περιβάλλον για τη σύνθεση σύνθετων νανοδομών Fe₃O₄/LTX:

- ✚ Εκτός από τα δείγματα B1 και B7 κανένα από τα υπόλοιπα δείγματα δεν οξειδώθηκε σε μαγκεμίτη. Είναι αρκετά πιθανό, η αντίδραση ρύθμισης του pH (εξουδετέρωση) να δημιουργούσε τοπικά συνθήκες οξείδωσης του στα

δείγματα αυτά. Το δείγμα B1 αφέθηκε στην μικροκυματική ακτινοβολία για τον περισσότερο χρόνο (5min) έστω και αν δεχόταν τη χαμηλότερη ισχύ (160W). Το δείγμα B7 αφέθηκε στα μικροκύματα για 2min στην υψηλότερη ισχύ 800W.

- ✚ Τα δείγματα B2 και B4 ήταν τα μόνα δείγματα της σειράς στα οποία πραγματοποιήθηκε σύνδεση μαγνητίτη και ζεόλιθου. Μάλιστα, οι ποσοστιαίες αναλογίες Fe_3O_4/LTX είναι σχεδόν οι ίδιες. Γίνεται αντιληπτό ότι για τη σειρά δειγμάτων B τα δείγματα που συντέθηκαν στις ακραίες θερμοκρασίες για αρκετό χρόνο οξειδώθηκαν και δεν αλληλοεπίδρασε ο ζεόλιθος με τη μαγνητίτη. Αντίθετα, τα δείγματα των ενδιάμεσων θερμοκρασιακών προφίλ εμφάνισαν καλύτερες ιδιότητες. Σε συνδυασμό με τις πληροφορίες από τα ενεργειακά προφίλ μπορεί να προκύψει ότι εντέλει η επιτυχής σύνθεση είναι στην πραγματικότητα ένας συνδυασμός κατάλληλης μεταβολής θερμοκρασίας, χρόνου και pH.
- ✚ Η μέση διάμετρος κρυσταλλίτη σε σχέση με τα δείγματα των σειρών Θ και I είναι αρκετά μικρότερη, αφενός γιατί πολλά δείγματα δεν έχουν συζευχτεί με ζεόλιθο και αφετέρου γιατί η ίδια η αρχική σκόνη του LTX ήταν μικρότερου μεγέθους. Με την διαλυτοποίηση και την επανακρυστάλλωση γύρω από τα νανοσωματίδια μαγνητίτη το μέγεθος της μέσης διαμέτρου του κρυσταλλίτη παρέμεινε μικρότερο σε σχέση με το μέγεθος που εμφάνισαν οι σειρές I και Θ
- ✚ Μια ακόμα σημαντική παρατήρηση είναι πως για τα δείγματα II, A1 και B1 (περισσότερο επιτυχημένες συζεύξεις) η μέση διάμετρος κρυσταλλίτη είναι η μεγαλύτερη καταγεγραμμένη για την κάθε σειρά. Αυτό εξηγείται με παρατήρηση του χρόνου και του θερμοκρασιακού προφίλ της διεργασίας η οποία μιμείται τη διαδικασία ανόπτησης (φυσικά σε συντομότερο χρόνο λόγω της μικροκυματικής ακτινοβολίας). Κατά τη διαδικασία αυτή λοιπόν, οι νανοκρυσταλλίτες έχουν αρκετό χρόνο να περάσουν από τη διαδικασία της πυρηνοποίησης (που έλαβε χώρα κατά τη σύνθεση του μαγνητίτη) σε μια δεύτερη πυρηνοποίηση και κατόπιν στη διαδικασία περεταίρω ανάπτυξης του κρυστάλλου.
- ✚ Το δείγμα B2 είναι το δείγμα με τη μεγαλύτερη αναλογία σε ζεόλιθο, με πολύ μικρή όμως διαφορά από το δείγμα B4. Το δείγμα B4 όμως εμφανίζει μικρότερο

μέγεθος κρυσταλλίτη. Το γεγονός αυτό είναι συνδυασμός δύο παραμέτρων: της απότομης αύξησης της θερμοκρασίας και του μικρού χρόνου παραμονής στα μικροκύματα ο οποίος παρεμπόδισε την επιπλέον ανάπτυξη του κρυσταλλίτη.



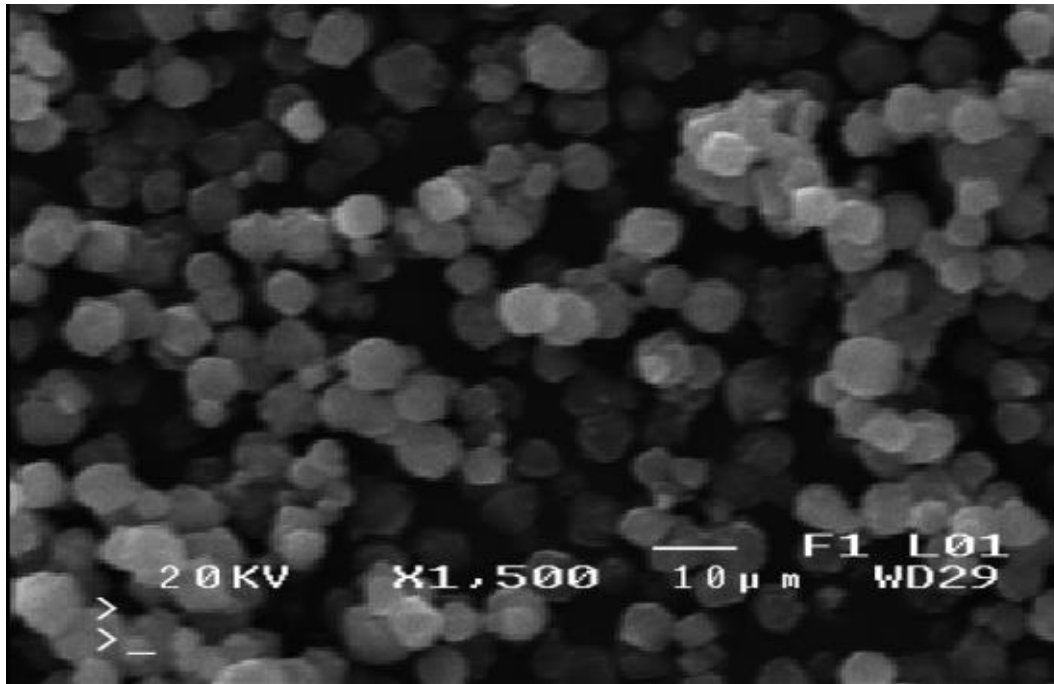
Σχήμα 7.35: Γραφική ποσοστιαία απεικόνιση της αναλογίας Fe₃O₄/LTX για το δείγμα B2

Στο **Σχήμα 7.35** παρουσιάζεται γραφικά η ποσοστιαία απεικόνιση της αναλογίας Fe₃O₄/LTX για το δείγμα B2 που βρέθηκε να είναι το δείγμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ζεόλιθου από τη σειρά B.

7.5.2 Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης

7.5.2.1 Linde Type X

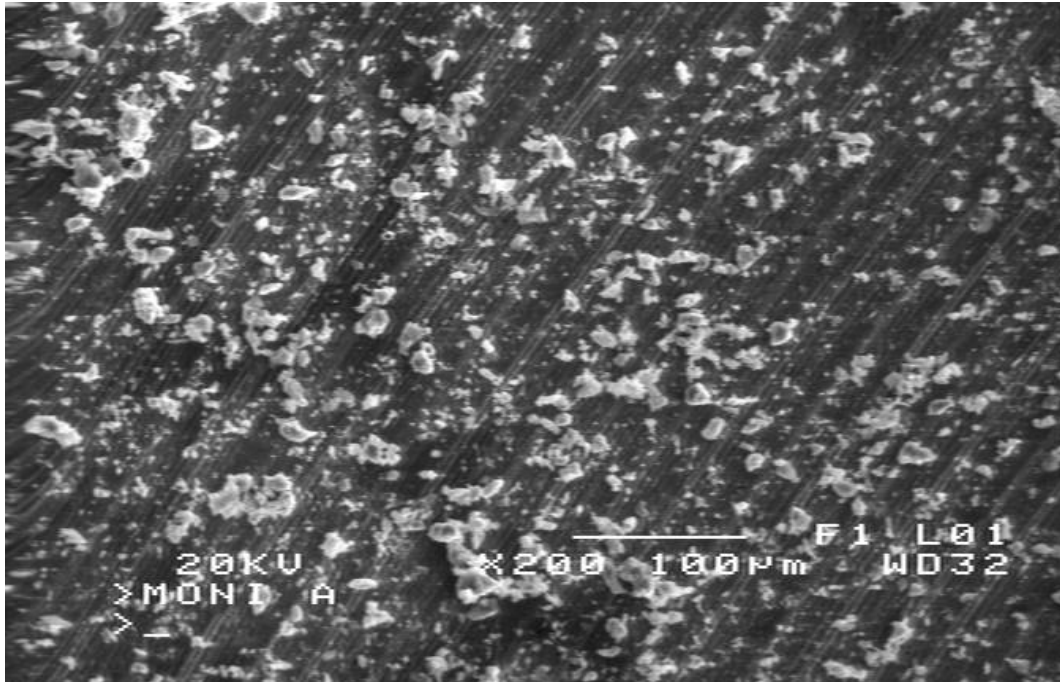
Στην **Εικόνα 7.7** απεικονίζεται ο ζεόλιθος X που συντέθηκε εργαστηριακά. Η μορφολογία του ζεόλιθου μοιάζει να είναι ενιαία και αποτελείται από όμοια σωματίδια, σφαιροειδούς, κυβικής διάταξης και διαμέτρου <10μm.



Εικόνα 7.7: Εικόνα για το ζεόλιθο LTX όπως ελήφθη από το SEM

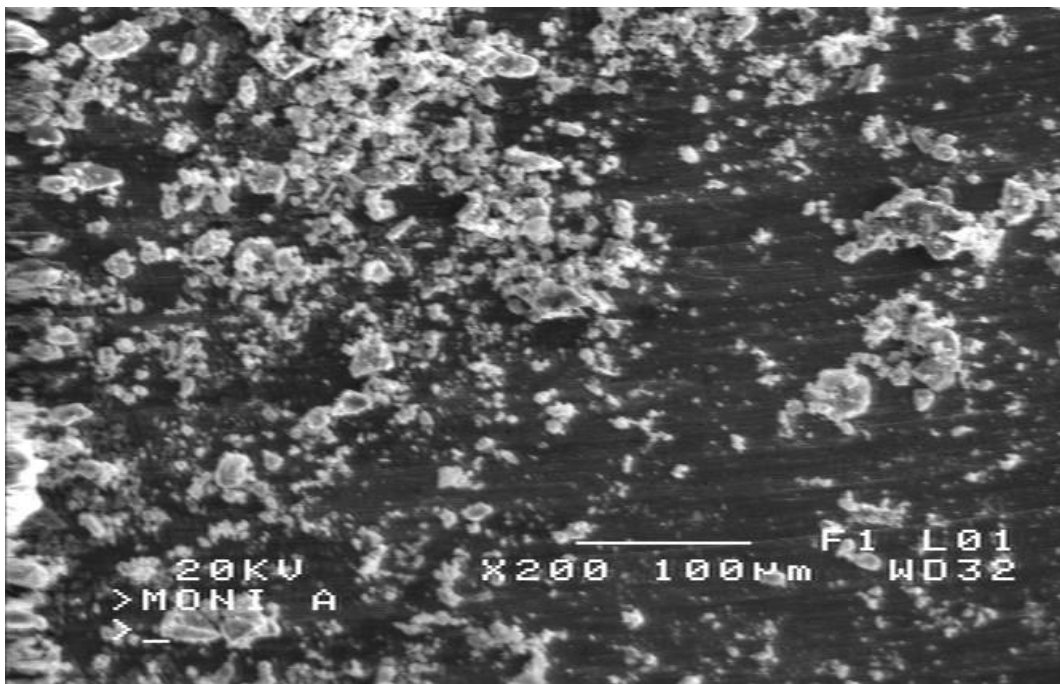
7.5.2.2 Δείγμα A3

Στην **Εικόνα 7.8** παρουσιάζεται τυχαία (εφόσον η σύνθεση ήταν ανεπιτυχής) η δομή του δείγματος A3 για τη σειρά A. Στην εικόνα φαίνονται τα σωματίδια να παρουσιάζουν σχετική μορφολογική ομοιομορφία με σχήμα ακανόνιστο, εφόσον αναφερόμαστε σε ασύζευκτο μαγνητίτη – ενώ τα περισσότερα δεν ξεπερνούν σε μέγεθος τα 10μm. Φυσικά αυτή η τάξη μεγέθους προκύπτει από δύο παράγοντες. Ο πρώτος έχει να κάνει με τη δευτερεύουσα ανάπτυξη των κόκκων που έλαβε χώρα κατά τη δεύτερη θέρμανση του δείγματος στην προσπάθεια να δημιουργηθεί το σύνθετο νανοσωματίδιο. Ο δεύτερος παράγοντας έχει να κάνει με τις συνθήκες φύλαξης των σκονών οι οποίες πολλές φορές κατά τη φύλαξή τους, σε περίπτωση που υπάρχει εναπομένουσα υγρασία στη δειγματοδόχο, μπορούν να συσσωματωθούν μεταξύ τους. Και σε αυτή την περίπτωση λοιπόν, τα συσσωματώματα προκαλούνται μόνο από τη διαδικασία σύνθεσης των σωματιδίων και όχι με τον τρόπο τοποθέτησής τους πάνω στην επιφάνεια ανάγνωσης του SEM.



Εικόνα 7.8: Εικόνα για το δείγμα A3 όπως ελήφθη από το SEM

7.5.2.3 Δείγμα B2



Εικόνα 7.9: Εικόνα για το δείγμα B2 όπως ελήφθη από το SEM

Στην **Εικόνα 7.8** **Εικόνα 7.9** παρουσιάζεται το επιτυχημένα συντεθειμένο δείγμα B2 για τη σειρά B. Μπορεί να γίνει αντιληπτό πως τα σωματίδια παρουσιάζουν και σε αυτή την περίπτωση σχετική μορφολογική ομοιομορφία όσον αφορά στην

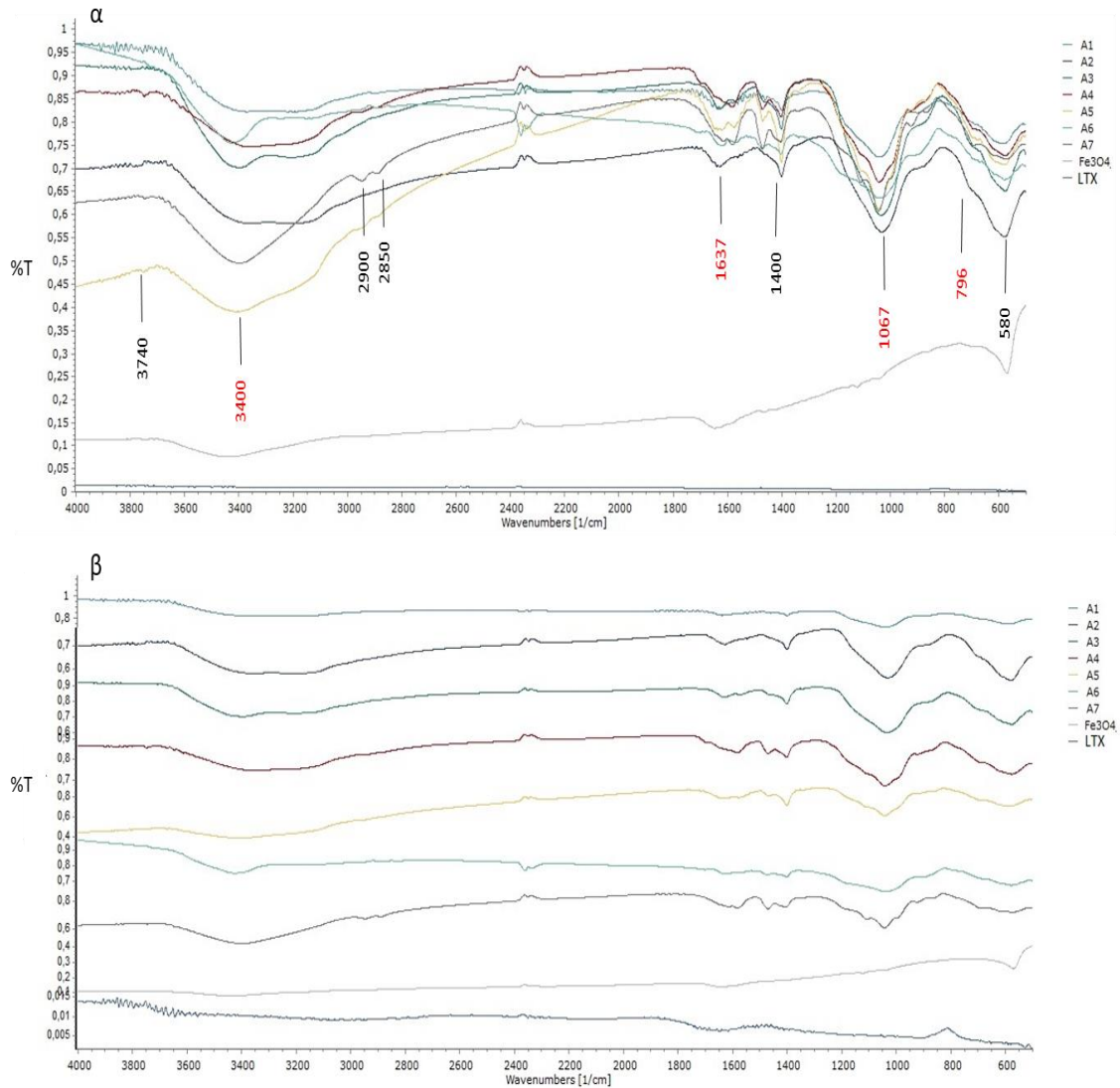
κατανομή μεγέθους, παρόλο που το σχήμα τους ακανόνιστο. Τα περισσότερα και σε αυτή την περίπτωση α δεν ξεπερνούν σε μέγεθος τα 10μm. Παρατηρούμε λίγο περισσότερα συσσωματώματα σε σχέση με το δείγμα A3, τα οποία προκαλούνται μόνο από τη διαδικασία σύνθεσης των σωματιδίων και φυσικά το ότι έχει συζευχτεί ο μαγνητίτης με τα ζεόλιθο, και όχι με τον τρόπο τοποθέτησής τους πάνω στην επιφάνεια ανάγνωσης του SEM.

7.5.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR)

7.5.3.1 Σειρά δειγμάτων A

Στο **Σχήμα 7.36** παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας για όλα τα δείγματα της σειράς A καθώς και για το μαγνητίτη και τον LTX. Όσον αφορά στη φάση του μαγνητίτη στα φάσματα των σύνθετων νανοσωματιδίων, όλες εκείνες οι χαρακτηριστικές κορυφές που υποδεικνύουν την ύπαρξή του είναι ορατές. Έντονα εμφανίζεται και σε αυτή την περίπτωση ο οργανομεταλλικός δεσμός Fe-O-Fe στη ζώνη απορρόφησης των 580cm^{-1}

Στα περισσότερα δείγματα εμφανίζονται οι κορυφές 2900cm^{-1} και 2850cm^{-1} που οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών O-H του μορίου του απορροφημένου νερού καθώς και στις δονήσεις των δεσμών των ομάδων O-H που βρίσκονται προσκολλημένες στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων μαγνητίτη εξαιτίας του τρόπου παρασκευής τους μέσω ένυδρης αμμωνίας. Η κορυφή στα 1400 cm^{-1} αποδίδεται στο υλικό πλήρωσης (πελέτα KBr). Η μικρή κορυφή του μαγκεμίτη στα 630 cm^{-1} δεν εμφανίζεται στα δείγματα καθώς σύμφωνα και με τα ευρήματα του XRD δεν υπήρξε κανένας μετασχηματισμός του μαγνητίτη σε μαγκεμίτη.



Σχήμα 7.36: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς A, καθαρό μαγνητίτη και ζεόλιθο X (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάρηθμοι που αφορούν αποκλειστικά στον LTX) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.

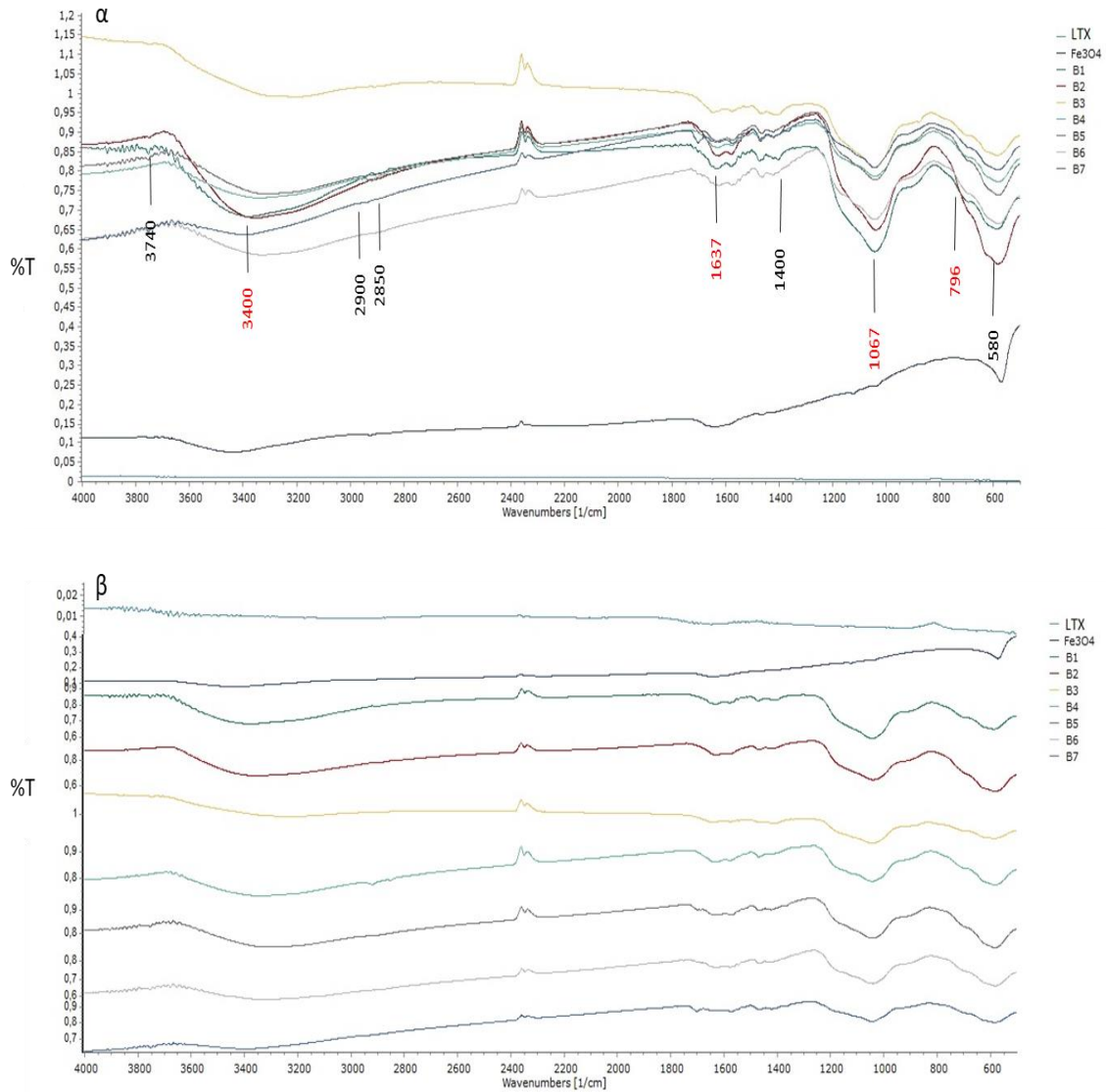
Όσον αφορά στον Linde Type X στο φάσμα των σύνθετων νανοσωματιδίων, παρατηρούνται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές (σημειωμένες με κόκκινο χρώμα επάνω στα φάσματα) που αποδίδονται στην ύπαρξη μορίων νερού στα κανάλια και κελιά του ζεόλιθου (1637cm^{-1}) και στις ταλαντώσεις των εσωτερικών δεσμών T-O στα τετράεδρα TO_4 (1067cm^{-1}). Οι ταλαντώσεις στα 796cm^{-1} που αποδίδονται στις καταστάσεις ταλαντώσεων των ομάδων O-T-O δεν είναι ορατές. Παρατηρούμε ότι παρόλο που τα δεδομένα του XRD απέκλεισαν την πιθανότητα δημιουργίας σύνθετων νανοσωματιδίων $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LTX}$, τα φάσματα FTIR εμφανίζουν τις κορυφές που

φαινομενικά αντιτίθενται σε αυτό. Το γεγονός αυτό συμβαίνει επειδή το FTIR στην πραγματικότητα δονεί συγκεκριμένους δεσμούς και αντιλαμβάνεται συγκεκριμένες χημικές ενώσεις. Οπότε στην περίπτωση των δειγμάτων A1, A2, A6 και A7 αναγνωρίζει την ταλάντωση δεσμών T-O (SiO_4) αλλά δεν μπορεί να διαχωρίσει αν αυτή η ταλάντωση αντιπροσωπεύει ζεόλιθο ή κάποια άλλη ένωση. Το ίδιο συμβαίνει και για τις κορυφές που αντιστοιχούν στο απορροφημένο νερό. Στην περίπτωση των δειγμάτων A3, A4 και A5, η πιο πιθανή περίπτωση είναι πως μέσα στο δείγμα ενυπάρχουν ελεύθερα αργιλικά και πυριτικά ιόντα, τα οποία από το XRD δεν αναγνωρίζονται ως υφιστάμενες ενώσεις (καθώς μέσω περίθλασης ακτινών X πραγματοποιείται δομικός έλεγχος) αλλά από το FTIR αναγνωρίζονται ως χημικά στοιχεία.

7.5.3.2 Σειρά δειγμάτων B

Στο **Σχήμα 7.37** παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας για όλα τα δείγματα της σειράς B συγκριτικά με το μαγνητίτη και τον Linde Type X. Όσον αφορά στη φάση του μαγνητίτη στα φάσματα των σύνθετων νανοσωματιδίων, όλες εκείνες οι χαρακτηριστικές κορυφές που υποδεικνύουν την ύπαρξή του είναι και σε αυτή την περίπτωση ορατές. Έντονα εμφανίζεται και σε αυτή την περίπτωση ο οργανομεταλλικός δεσμός Fe-O-Fe στη ζώνη απορρόφησης των 580cm^{-1}

Στα περισσότερα δείγματα εμφανίζονται οι κορυφές 2900cm^{-1} και 2850cm^{-1} που οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών O-H του μορίου του απορροφημένου νερού καθώς και στις δονήσεις των δεσμών των ομάδων O-H που βρίσκονται προσκολλημένες στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων μαγνητίτη εξαιτίας του τρόπου παρασκευής τους μέσω ένυδρης αμμωνίας. Η μικρή κορυφή του μαγκεμίτη στα 630cm^{-1} δεν εμφανίζεται στα δείγματα παρόλο που σύμφωνα με τα ευρήματα του XRD υπήρξε μετασχηματισμός του μαγνητίτη σε μαγκεμίτη για τα δείγματα B1 και B7.



Σχήμα 7.37: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς Β, καθαρό μαγνητίτη και ζεόλιθο Χ (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάρηθμοι που αφορούν αποκλειστικά στον LTX) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.

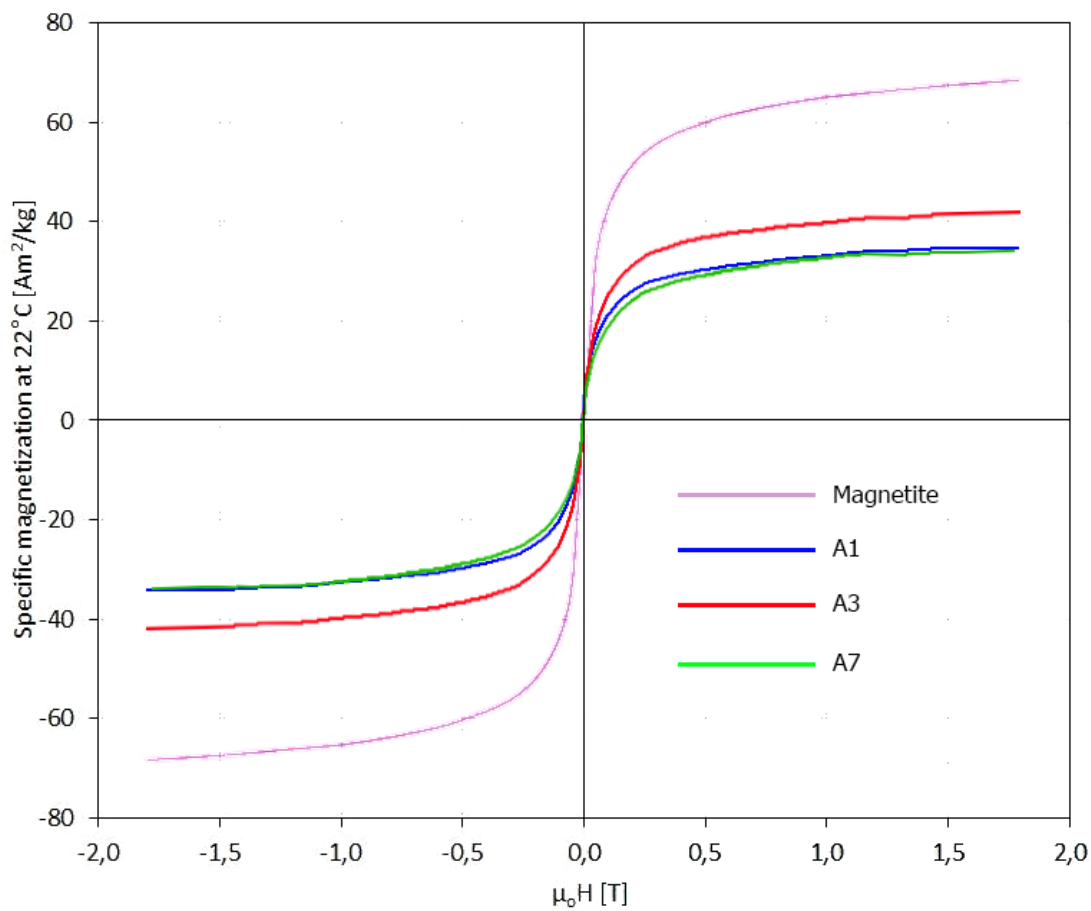
Όσον αφορά στον Linde Type X στο φάσμα των σύνθετων νανοσωματιδίων, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται στην ύπαρξη ζεόλιθου στα δείγματα και σε αυτή την περίπτωση, όμως για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, μπορεί να θεωρηθεί ασφαλές να ειπωθεί πως οι κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχούν πραγματικά μονό στα δείγματα B2 και B4 ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα το πιθανότερο σενάριο είναι πως μέσα στο δείγμα ενυπάρχουν ελεύθερα αργιλικά και πυριτικά ιόντα τα οποία το FTIR τα αναγνωρίζει ως ενώσεις.

7.5.4 Μαγνητομετρία Δονούμενου Δείγματος (VSM)

Στα δείγματα που παρασκευάστηκαν και με τις δύο μεθόδους (χωρίς διόρθωση pH και με διόρθωση pH) πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός μαγνητικών ιδιοτήτων με μαγνητομετρία δονούμενου δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου. Στο **Σχήμα 7.38** παρουσιάζονται οι βρόχοι υστέρησης για τα δείγματα A1, A3 και A7, που αντιπροσωπεύουν τις τιμές ισχύος 160W, 480W και 800W κατά τις οποίες συντέθηκαν τα συγκεκριμένα δείγματα. Στο **Σχήμα 7.39**, αντιστοίχως παρουσιάζονται οι βρόχοι υστέρησης για τα δείγματα B1, B2 και B6 για τις τιμές ισχύος 160W, 320W και 800W.

7.5.4.1 Σειρά δειγμάτων A

Για τα δείγματα της σειράς A παρατηρούμε ότι όλα εμφανίζουν ελαττωμένες μαγνητικές ιδιότητες σε σχέση με το δείγμα μαγνητίτη. Το δείγμα A3 (μαγκεμίτης) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μαγνητική επιδεκτικότητα και εμφανίζει σημείο κορεσμού στα $40\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$. Με πολύ μικρή διαφορά ακολουθούν τα δείγματα A1 και A7 που εμφανίζουν και τα δύο M_s στα $35\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$. Τόσο το δείγμα A1 όσο και το δείγμα A7 έχουν μετασχηματιστεί σε σιδηροπυριτικά οξείδια και εμφανίζουν διαφορετικά κρυσταλλικά πλέγματα από το κυβικό του αρχικού μαγνητίτη.

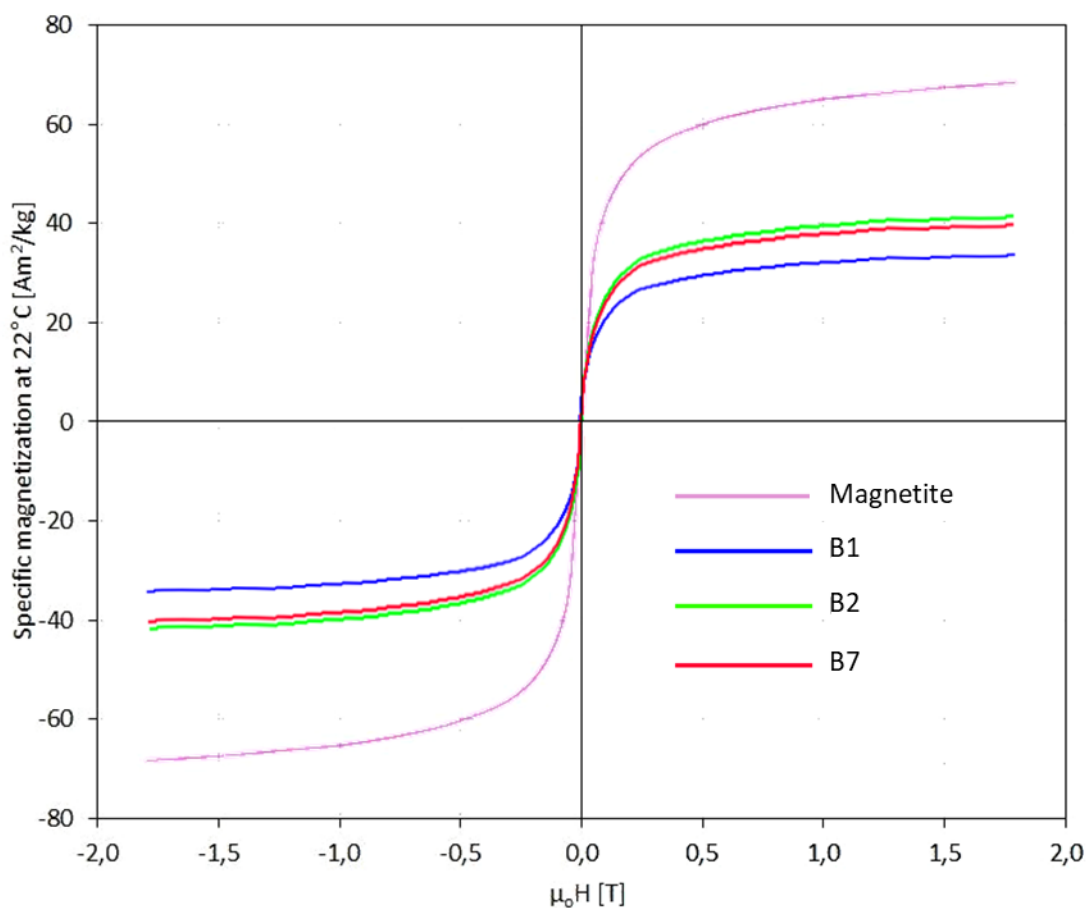


Σχήμα 7.38: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα A1, A3 και A7

7.5.4.2 Σειρά δειγμάτων B

Για τα δείγματα της σειράς B, όπως εμφανίζονται στο **Σχήμα 7.39**, παρατηρούμε ότι και σε αυτή την περίπτωση όλα εμφανίζουν ελαττωμένες μαγνητικές ιδιότητες σε σχέση με το αρχικό δείγμα μαγνητίτη. Το δείγμα B2 παρουσιάζει τη μεγαλύτερη μαγνητική επιδεκτικότητα με σχεδόν αμελητέα διαφορά από το δείγμα B7 και εμφανίζει σημείο κορεσμού στα $40 \text{Am}^2 \text{kg}^{-1}$. Το B2 είναι το μοναδικό δείγμα της σειράς στο οποίο παρατηρήθηκε επιτυχής σύζευξη μαγνητίτη με LTX. Με μικρή διαφορά στην τιμή ακολουθεί το δείγμα τα δείγματα B1 που εμφανίζει σημείο κορεσμού M_s στα $35 \text{Am}^2 \text{kg}^{-1}$. Τόσο το δείγμα B1 όσο και το δείγμα B7 έχουν μετασχηματιστεί σε μαγκεμίτη και εμφανίζουν χαμηλότερες μαγνητικές ιδιότητες από τον αρχικό μαγνητίτη. Οι μαγνητικές ιδιότητες του δείγματος B2 είναι αρκετά καλύτερες από εκείνες των επιτυχώς συμπλοκοποιημένων δειγμάτων των σειρών Θ και

I, γεγονός που οφείλεται αφενός στη χαμηλότερη συγκέντρωση του LTA στα σύμπλοκα σωματίδια.



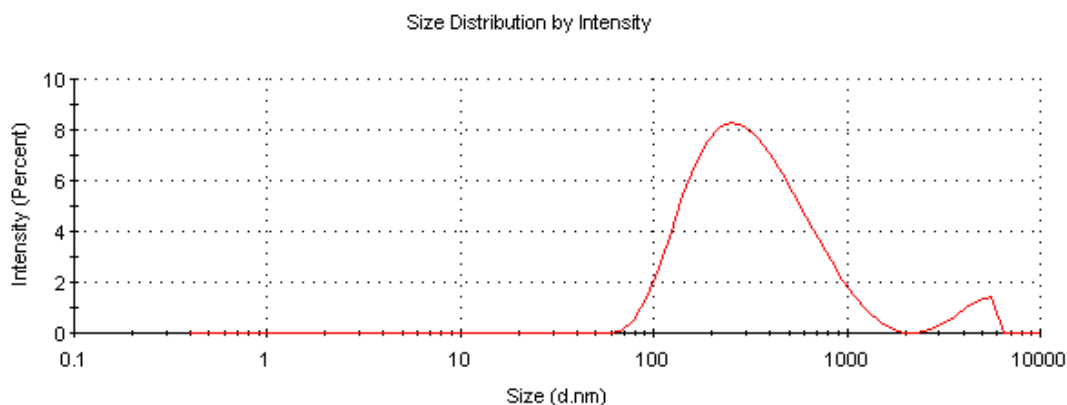
Σχήμα 7.39: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα B1, B2 και B7

7.5.5 Δυναμική Σκέδαση Φωτός

7.5.5.1 Δείγμα A3

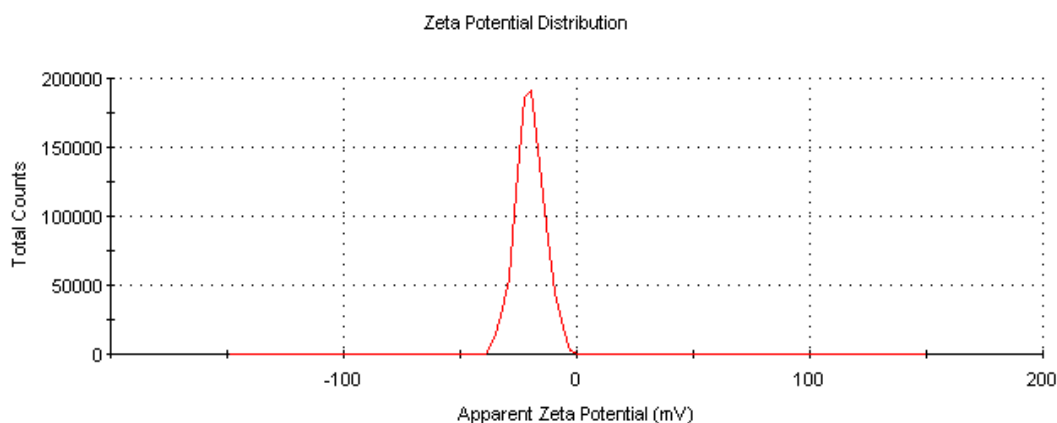
Η καμπύλη κατανομής Gauss όπως φαίνεται στο **Σχήμα 7.40** επιδεικνύει την ύπαρξη μεγάλων σωματιδίων και μάλιστα πολυδιάσπαρτων. Το μέσο μέγεθος της υδροδυναμικής ακτίνας υπολογίστηκε σε 268nm ενώ και σε αυτή την περίπτωση η τιμή είναι σχετική. Είναι πιθανό δηλαδή, το δείγμα να αποτελείται μόνο από πολύ μεγάλα και πολύ μικρά σωματίδια. Αν και οι εικόνες που ελήφθησαν από το SEM υποδεικνύουν σωματίδια διαφόρων μεγεθών. Φαίνεται και εδώ, πως η δεύτερη φάση θέρμανσης οδηγεί σε συσσωμάτωση των παραχθέντων νανοσωματιδίων (γεγονός που

ξεχωρίζει έντονα στη δευτερεύουσα καμπύλη στην κλίμακα των μικρομέτρων) αλλά και σε περαιτέρω ανάπτυξη κόκκων εξαιτίας της επιπλέον προσφερόμενης θερμικής ενέργειας. Ο παράγοντας PDI σε αυτή την περίπτωση υπολογίστηκε ίσος με 0.37 (κυρίως ετερογενώς κατανεμημένα NPs).



Σχήμα 7.40: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα A3

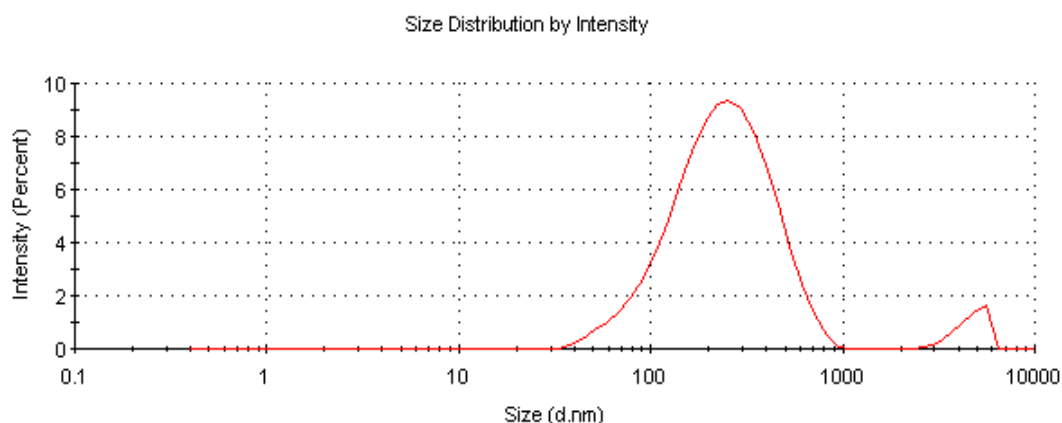
Το δυναμικό zeta για το δείγμα A3; όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.41, υπολογίστηκε -20.1. Όπως προαναφέρθηκε, τιμές υψηλότερες από $\pm 30\text{mV}$ είναι ενδεικτικές για μη συσσωμάτωση σωματιδίων και καλές ρεολογικές ιδιότητες με ορισμένες εξαιρέσεις. Το συγκεκριμένο δείγμα δεν επιδεικνύει τόσο καλές ρεολογικές ιδιότητες γιατί δεν είναι ομοιόμορφο. Ειδικότερα τα μεγάλα συσσωματώματα καθιστούν το δείγμα επιρρεπές στην ιζηματοποίηση.



Σχήμα 7.41: Κατανομή δυναμικού Zeta για το δείγμα A3

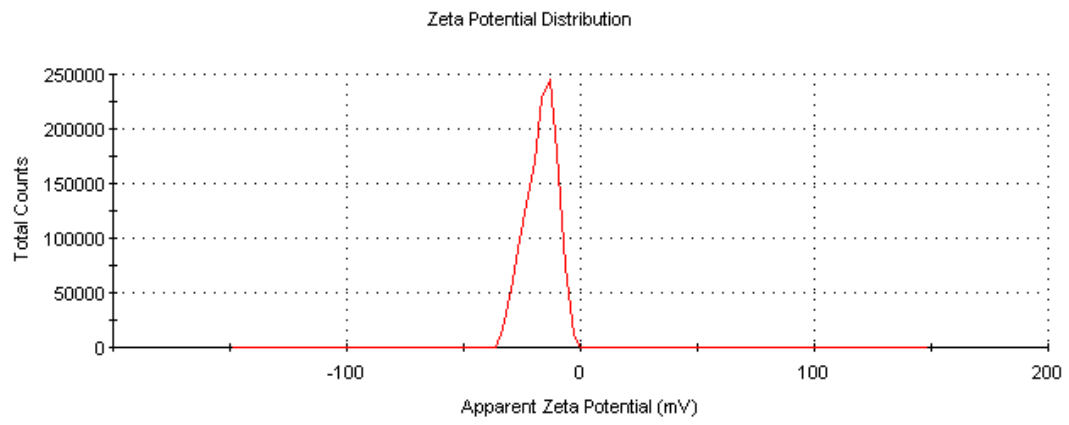
7.5.5.2 Δείγμα B2

Στην περίπτωση του δείγματος B2 (Σχήμα 7.41) δεν εμφανίζονται μεγάλες διαφορές στα ρεολογικά χαρακτηριστικά σε σχέση με το δείγμα A3. Ο συντελεστής PDI βρέθηκε ίσος με 0.35 επιδεικνύοντας και σε αυτή την περίπτωση πολυδιάσπαρτο δείγμα, ενώ η μέση υδροδυναμική ακτίνα υπολογίστηκε 215nm. Παρατηρείται ότι τα νανοσωματίδια είναι ελαφρώς μικρότερα σε μέγεθος από αυτά του δείγματος A3. Πιθανόν η σύζευξή με το ζεόλιθο να εμπόδιζε την περαιτέρω ανάπτυξη των κόκκων σε αυτή την περίπτωση.



Σχήμα 7.42: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα B2

Όσον αφορά στο δυναμικό zeta, υπολογίστηκε -16.9 και δείχνει την ύπαρξη μεγάλων σωματιδίων. Το συμπέρασμα που μπορεί να βγει από την πληροφορία αυτή, σε συνδυασμό με τα δεδομένα για το δείγμα A3 όπου το δυναμικό zeta βρέθηκε ελαφρώς μεγαλύτερο, είναι πως στην πραγματικότητα το δείγμα B2 χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερες διαφορές μεγεθών σε σχέση με το δείγμα A3 (δηλαδή πολλά μεγάλα σωματίδια και πολλά μικρά, ενώ λιγότερα νανοσωματίδια ενδιάμεσων μεγεθών).



Σχήμα 7.43: Κατανομή δυναμικού Zeta για το δείγμα B2

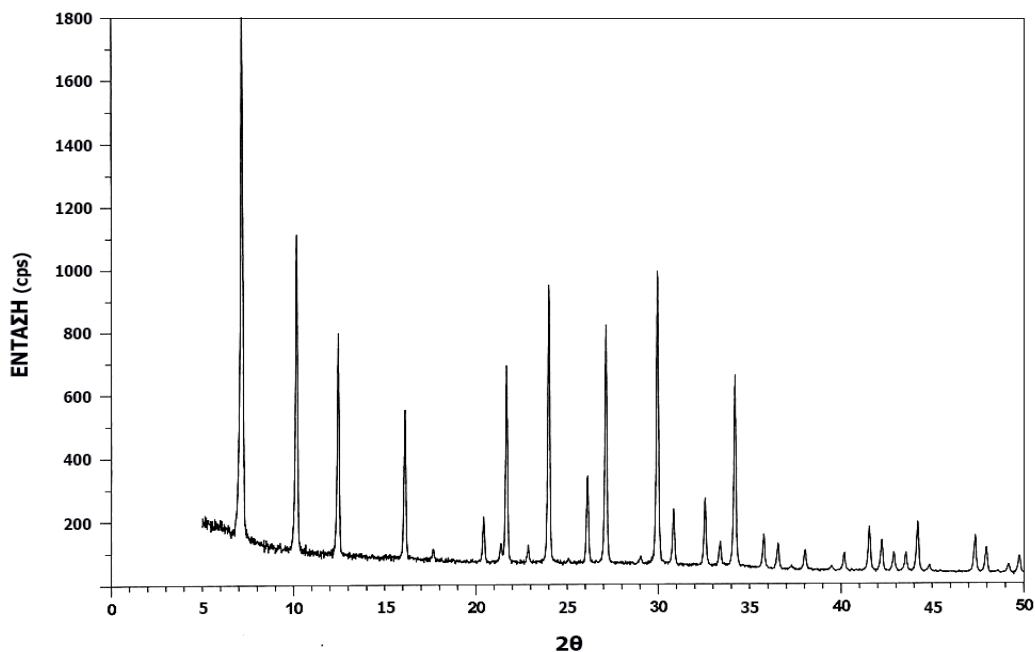
7.6 Σύνθετα νανοσωματίδια Μαγνητίτη/Ζεόλιθου Linde Type-A ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LTA}$)

Μετά την επεξεργασία των δεδομένων για τις σειρές δειγμάτων Θ, Ι, Α και Β βρέθηκε πως το pH διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην επιτυχή σύνθεση των νανοσωματιδίων, αναλόγως βέβαια και του ζεόλιθου που χρησιμοποιείται. Ο κλινοπτιλολίτης συνδέεται επιτυχώς με τα νανοσωματίδια μαγνητίτη σε όξινο pH, ενώ ο LTX όχι. Μια πιθανή εξήγηση αυτού, είναι ότι ο κλινοπτιλολίτης λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας του σε κατιόντα Na^+ , Ca^{2+} και K^+ και συνεπώς της δημιουργίας όξινων κατά Brønsted περιοχών έχει την τάση να αλληλοεπιδρά με άλλες αντιδρούσες ενώσεις όπως οι O^- ιόντα στην επιφάνεια του μαγνητίτη. Σε αντιδιαστολή, ο εργαστηριακά συντεθειμένος σε βασικό περιβάλλον LTX, δεν εμπεριέχει άλλα κατιόντα πέρα των Na^+ τα οποία υπάρχουν στο πλαίσιο λόγω σύνθεσης, οπότε είναι πιθανό να μην δύναται να συμπλοκοποιηθεί με το μαγνητίτη σε όξινο περιβάλλον. Για το λόγο αυτό, δοκιμάστηκαν δύο νέα πρωτόκολλα σύνθεσης όπως αυτά περιγράφονται στο προηγούμενο κεφάλαιο. Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού για τις σειρές Μ (pH = 7) και Ν (pH = 9).

7.6.1 Περίθλαση ακτινών Χ (XRD)

7.6.1.1 Ζεόλιθος LTA

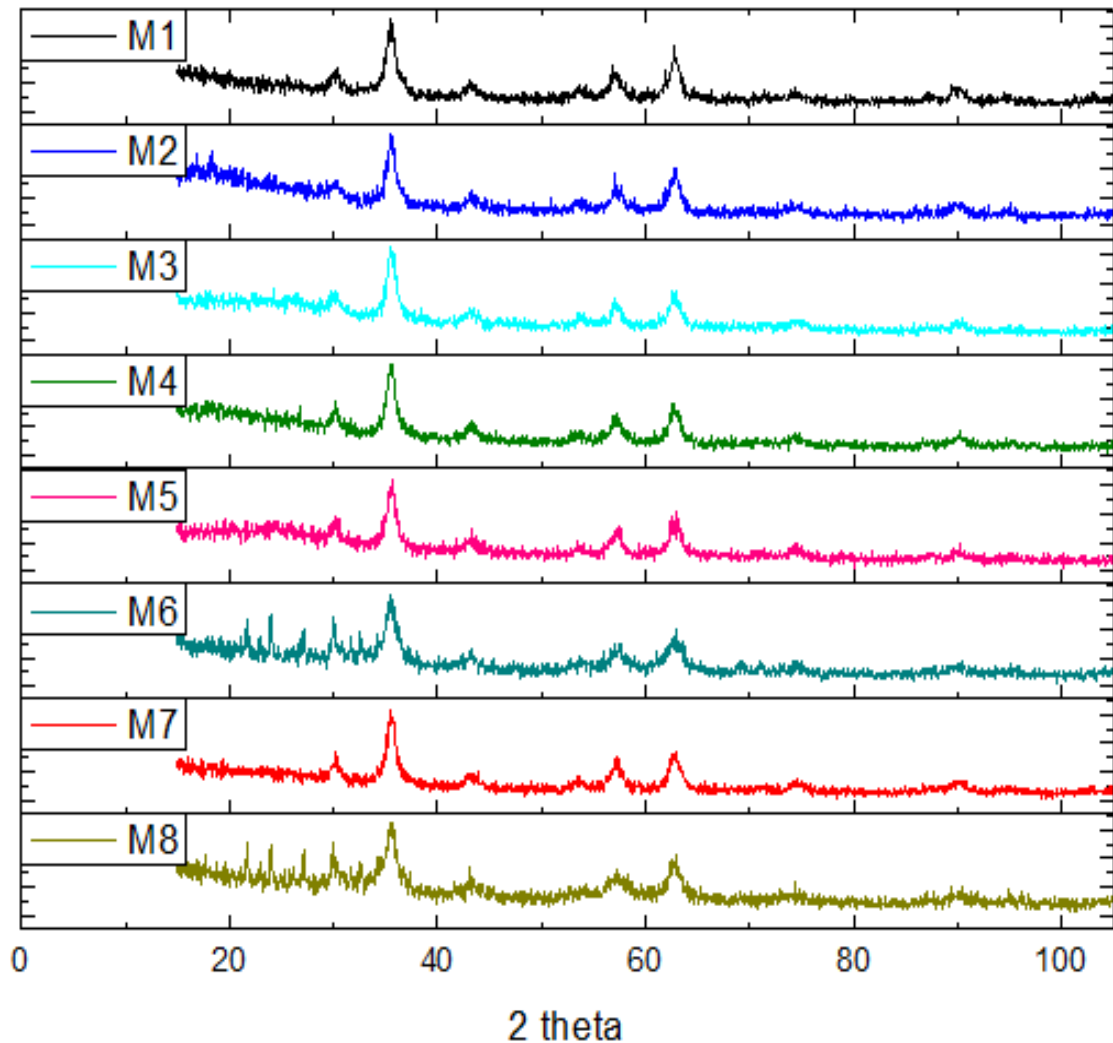
Για όλα τα δείγματα των σειρών Μ και Ν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτινών Χ με σκοπό τον προσδιορισμό των φάσεων που επικρατούν στα σωματίδια καθώς και τον υπολογισμό του μεγέθους του κρυσταλλίτη μέσω της σχέσης Debye – Scherrer. Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται και το φάσμα ακτινών Χ για το νατριούχο ζεόλιθο LTA που συντέθηκε εργαστηριακά. Οι οδηγίες σύνθεσης ακολουθήθηκαν πιστά και η επιτυχής σύνθεση του LTA απεικονίζεται στο **Σχήμα 7.44**.



Σχήμα 7.44: Φάσμα περίθλασης ακτινών X για το ζεόλιθο Linde Type A

7.6.1.2 Σειρά δειγμάτων M

Τα φάσματα που προέκυψαν από την περίθλαση ακτινών X για τα δείγματα της σειράς M παρουσιάζονται στο **Σχήμα 7.45**. Η σειρά δειγμάτων M έχει pH=7, καθώς σε αυτό το σημείο μελετάται κατά πόσο μεγαλύτερες τιμές pH μπορούν να οδηγήσουν σε επιτυχημένη σύζευξη μαγνητίτη και ζεόλιθου υπό συγκεκριμένα θερμοκρασιακά προφίλ. Ο LTA όπως και ο LTX είναι περισσότερο βασικός από τον κλινοπτιλολίτη, εξαιτίας της απώλειας ιόντων που ενυπάρχουν στο δεύτερο (Ca^{2+} , K^{+} και λίγο Mg^{2+}) καθώς φυσικά και του τρόπου παρασκευής του σε απόλυτα βασικό περιβάλλον (pH>10).



Σχήμα 7.45: Φάσματα περίθλασης ακτινών X για τη σειρά δειγμάτων M

Από τα φάσματα όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.45 μπορεί με μια πρώτη ματιά να γίνει φανερό ότι οι μοναδικές περιπτώσεις σύζευξης μαγνητίτη με ζεόλιθο LTA εμφανίζονται για τα δείγματα M7 και M8. Παρατηρείται ταύτιση των χαρακτηριστικών κορυφών του μαγνητίτη / μαγκεμίτη (30.5° , 35.5° , 43.2° , 54.8° , 57.14° , και 62.71°) και εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές LTA (21.5° , 24° , 26.2° , 27° , 30.5° , 32.5° , 35.5°). Είναι ιδιαίτερης σημασίας το γεγονός πως οι . Οι μετρήσεις του XRD λόγω χρονικών εμποδίων ξεκινούσαν τη μέτρηση από $2\theta=15^\circ$ οπότε είναι αδύνατο να παρατηρήσουμε τις γωνίες όπου $2\theta < 15^\circ$. Σε αυτή την περίπτωση εμφανίζονται ελαφρώς μικρότερες ποσοστιαίες αναλογίες μεταξύ Fe_3O_4 και LTA, καθώς οι κύριες κορυφές του LTA βρίσκονται στις 5° και 10° . Παρόλα αυτά

ποιοτικά είναι σίγουρη η σύζευξη των 2 φάσεων ενώ ποσοτικά υπάρχουν κάποιες μικρές αποκλίσεις.

Στον **Πίνακα 7.10** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για όλα τα δείγματα της σειράς M, όπως προέκυψαν από την ανάλυση με ακτίνες X, σύμφωνα τον τρόπο παρασκευής τους, όπως αυτός παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα. Στην τελευταία στήλη παρουσιάζεται το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη όπως αυτό προέκυψε από την εξίσωση Debye-Scherrer για όλα τα δείγματα.

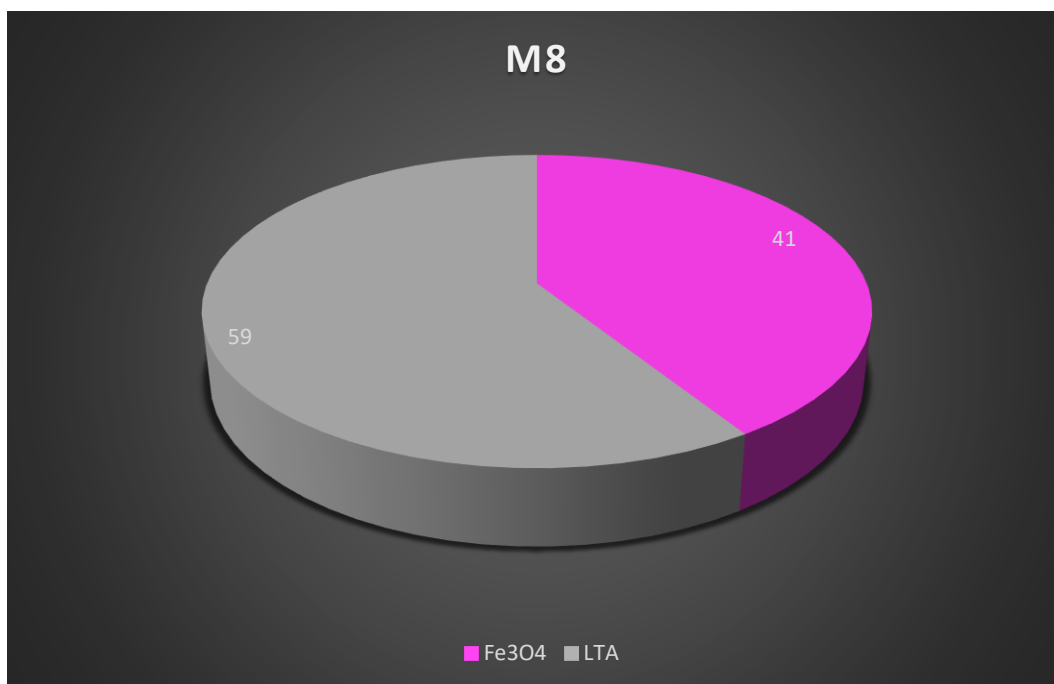
Πίνακας 7.10: Ποσοστά φάσεων και μέσα μεγέθη διαμέτρου κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα της σειράς M που παρασκευάστηκε

Δείγμα	% Ποσοστό φάσεων		Μέση διάμετρος κρυσταλλίτη (nm)
	Οξείδιο σιδήρου	LTA	
M1	100	0	4.6
M2	100	0	10.9
M3	100	0	5.5
M4	100 (Fe _{0.769} Si _{0.231}) (Fe _{0.975} Si _{0.025}) 2O ₄	0	6.0
M5	100 (Fe _{0.769} Si _{0.231}) (Fe _{0.975} Si _{0.025}) 2O ₄	0	5.8
M6	67 (Fe _{0.781} Al _{0.219}) (Al _{1.781} Fe _{0.219}) O ₄₁	33	32.6
M7	100	0	7.8
M8	41	59	41.0

Από τα δεδομένα που συλλέγονται από τον Πίνακα 7.10 μπορούν να ληφθούν πολλές χρήσιμες πληροφορίες σε σχέση με την αντίδραση του LTA σε περισσότερο βασικά περιβάλλοντα:

- ✚ Κανένα δείγμα της σειράς M δεν οξειδώθηκε σε μαγκεμίτη. Αυτό πιθανώς συνέβη επειδή το pH όλων των αντιδράσεων ήταν ουδέτερο, και συμπερασματικά, πέρα από την επίδραση των θερμοκρασιακών προφίλ δεν υπήρχε άλλος παράγοντας οξείδωσης για τα δείγματα.

- ✚ Τα δείγματα τα οποία δημιούργησαν σύνθετες δομές μεταξύ μαγνητίτη και LTA ήταν τα M6 (P=640W, t=1.5min) και M8 (P=800W, t=1 min) τα οποία παρουσίαζαν παρόμοια θερμοκρασιακά προφίλ. Παρατηρείται όμως αρκετά μεγάλη διαφορά στην ποσόστωση του ζεόλιθου ως προς το μαγνητίτη και διαφορά στη μαγνητική φάση. Πιο συγκεκριμένα, για το δείγμα M6, ο μαγνητίτης έχει μετασχηματιστεί σε φερροπυριτικό οξείδιο. Επίσης το δείγμα αυτό εμφανίζει και τη χαμηλότερη ποσόστωση σε ζεόλιθο μεταξύ των δύο. Πιθανόν σε αυτό το ενεργειακό προφίλ και pH, μέρη του ζεόλιθου να άρχισαν να αποσυντίθενται, και στη διάρκεια, πυριτικά κατιόντα μετανάστευσαν από το πλέγμα του LTA και εμβόλισαν το πλέγμα του μαγνητίτη. Μάλιστα, το πιο πιθανό σενάριο είναι ότι ο μαγνητίτης όδευε προς οξείδωση σε μαγκεμίτη και κατά την αναδιάταξη του κυβικού πλέγματος τα ελεύθερα Si εμβόλισαν το πλέγμα και αναδιατάχθηκαν ως άτομα παρεμβολής. Πιθανώς για το λόγο αυτό το δείγμα M6 σε σχέση με το δείγμα M8 εμφανίζει πολύ χαμηλότερο ποσοστό LTA.
- ✚ Το δείγμα με την μεγαλύτερη αναλογία σε ζεόλιθο ήταν το M8 με ποσοστό LTA 59% και μαγνητίτη 41%.
- ✚ Αντίστοιχη μοίρα με το δείγμα M6 είχαν και τα δείγματα M4 (P=480W, t=2min) και M5 (P=640W, t=1min). Ως φαίνεται, τα έντονα ενεργειακά προφίλ ήταν υπαίτια για τις μεταναστεύσεις ελεύθερων πυριτικών ιόντων και την παρεμβολή αυτών στο πλέγμα του μαγνητίτη.
- ✚ Το βασικό pH αποτελεί καλύτερο ρυθμιστικό παράγοντα για τη σύνθεση σύνθετων νανοδομών $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LTA}$ καθώς οι συντεθειμένοι σε βασικό περιβάλλον ζεόλιθοι φαίνεται να ανταποκρίνονται καλύτερα με αύξηση του pH.

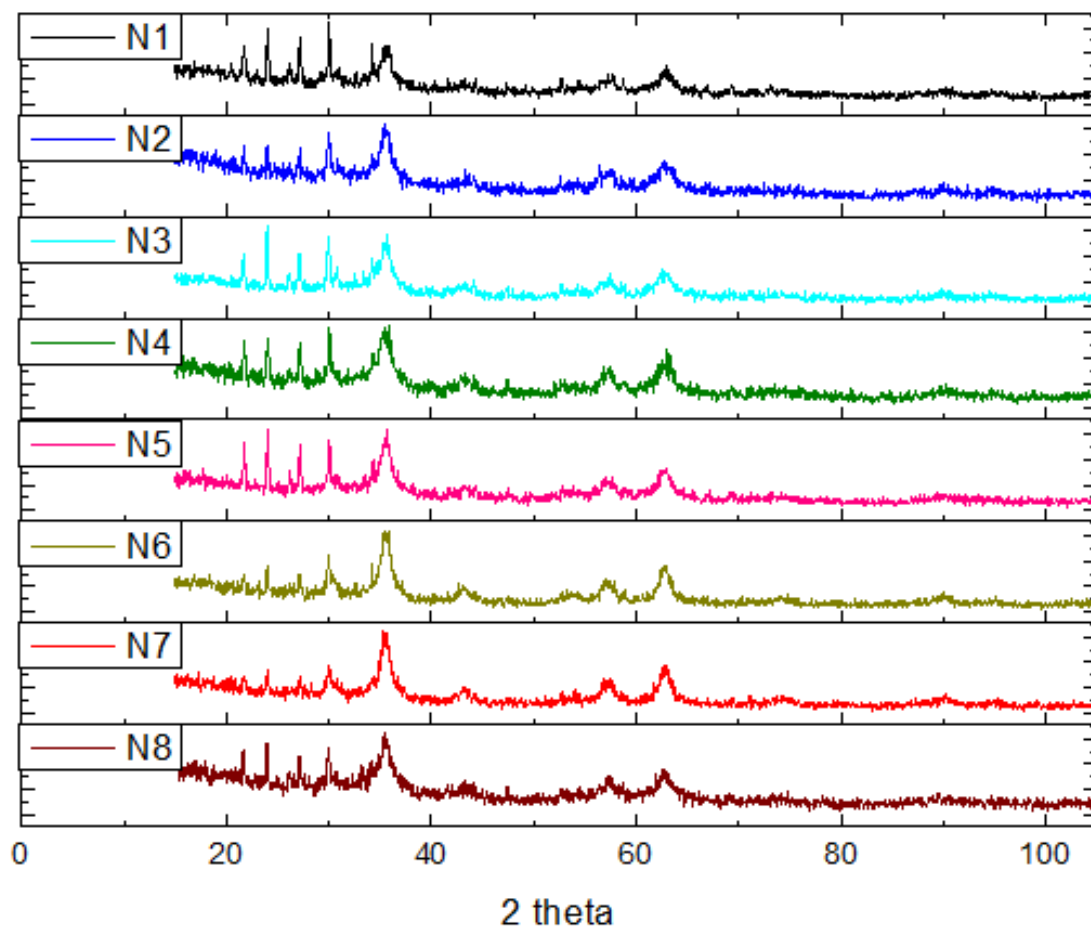


Σχήμα 7.46: Γραφική ποσοστιαία απεικόνιση της αναλογίας Fe₃O₄/LTX για το δείγμα M8

Στο **Σχήμα 7.46** παρουσιάζεται γραφικά η ποσοστιαία απεικόνιση της αναλογίας Fe₃O₄/LTA για το δείγμα M8 που βρέθηκε να είναι το δείγμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ζεόλιθου από τη σειρά M.

7.6.1.3 Σειρά δειγμάτων N

Τα φάσματα που προέκυψαν από την περίθλαση ακτινών X για τα δείγματα της σειράς N παρουσιάζονται στο **Σχήμα 7.47**. Η σειρά δειγμάτων N έχει συντεθεί σε βασικό περιβάλλον με pH=9. Όλα τα φάσματα παρουσιάζουν τόσο τις χαρακτηριστικές γωνίες του μαγνητίτη / μαγκεμίτη (30.5°, 35.5°, 43.2°, 54.8°, 57.14°, και 62.71°) όσο και του Linde Type A (21.5°, 24°, 26°.2,27°, 30.5°, 32.5°, 35.5°). Μάλιστα, στην περίπτωση όπου 2θ=30° και 2θ=35° οι κορυφές συμπίπτουν, με αποτέλεσμα τα φάσματα να εμφανίζουν πιο ψηλές και στενές κορυφές στις συγκεκριμένες μοίρες.



Σχήμα 7.47: Φάσματα περίθλασης ακτινών X για τη σειρά δειγμάτων N

Για τα φάσματα περίθλασης ακτινών X της σειράς N όπως παρουσιάζονται στο παραπάνω σχήμα, είναι φανερό πως το βασικό pH επέτρεψε τη σύζευξη μαγνητίτη και Linde Type A σε όλα τα δείγματα ανεξαιρέτως. Στον Πίνακα 7.11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για όλα τα δείγματα της σειράς N, όπως προέκυψαν από την ανάλυση με ακτίνες X, σύμφωνα τον τρόπο παρασκευής τους, όπως αυτός παρουσιάστηκε στην προηγούμενη ενότητα. Στην τελευταία στήλη παρουσιάζεται το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη όπως αυτό προέκυψε από την εξίσωση Debye-Scherrer για όλα τα δείγματα.

Πίνακας 7.11: Ποσοστά φάσεων και μέσα μεγέθη διαμέτρου κρυσταλλίτη για κάθε δείγμα της σειράς N που παρασκευάστηκε

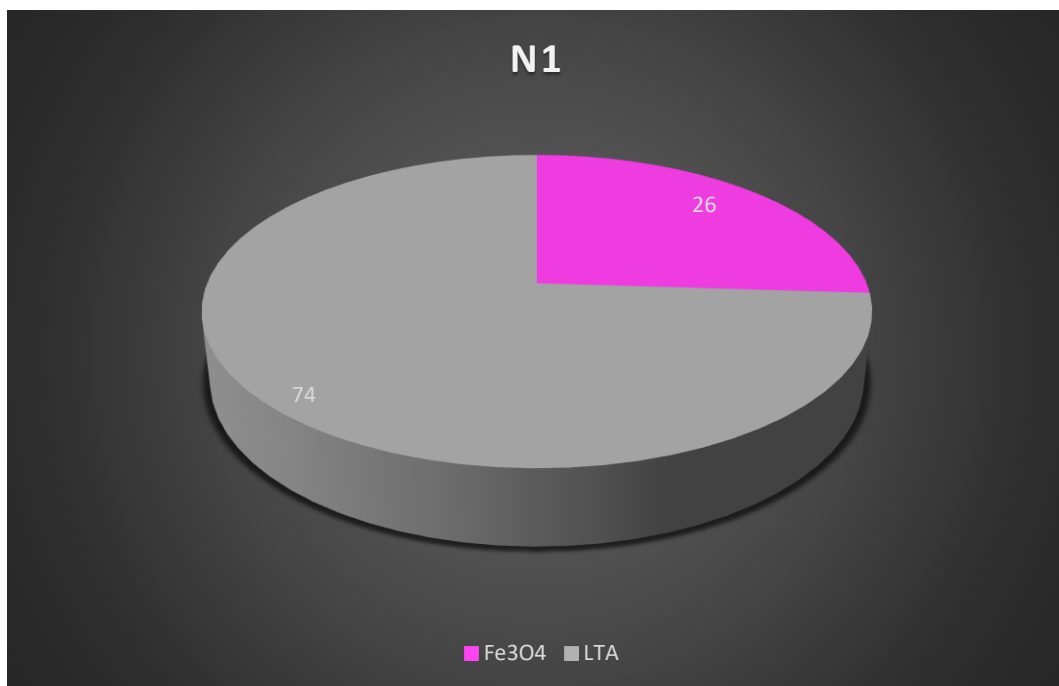
Δείγμα	% Ποσοστό φάσεων		Μέση διάμετρος κρυσταλλίτη (nm)
	Οξείδιο σιδήρου	LTA	
N1	26	74	47.0
N2	58	42	55.8
N3	43	57	65.2
N4	63	37	37.2
N5	50	50	41.0
N6	79	21	23.0
N7	53	47	28.3
N8	35	65	43.2

Από τα δεδομένα όπως αυτά λαμβάνονται στον **Πίνακας 7.11** μπορούν να βγουν αρκετά συμπεράσματα σχετικά με τα δείγματα της σειράς N και του τρόπου σύνθεσής τους:

- ✚ Κανένα δείγμα της σειράς N δεν μετασχηματίστηκε σε μαγκεμίτη, γεγονός αναμενόμενο εφόσον το περιβάλλον σύνθεσης των νανοσωματιδίων ήταν αρκετά βασικό.
- ✚ Παρατηρούμε ότι το μέγεθος κρυσταλλίτη για τις χαμηλές τιμές ισχύος σε συνδυασμό με το ποσοστό του ζεόλιθου στο εκάστοτε δείγμα είναι σχετικά μικρό. Παρόλα αυτά για τα δείγματα N5 – N8 (640W, 800W) τα μεγέθη των κρυσταλλιτών μεγαλώνουν απότομα, γεγονός που πιθανώς οφείλεται στις πολύ απότομες και βίαιες αντιδράσεις που συμβαίνουν μέσα στο δοχείο για τα συγκεκριμένα ενεργειακά προφίλ.
- ✚ Το δείγμα N1 (160W, 2min) είναι το δείγμα με τη μεγαλύτερη ποσοστιαία αναλογία σε ζεόλιθο 74%. Ενώ τα δείγματα N4 (480W, 2 min) και N6 (640W, 1.5min) είναι τα δείγματα με τη χαμηλότερη ποσοστίαση LTA. Τα δείγματα αυτά προέρχονται από ενδιάμεσα ενεργειακά προφίλ.
- ✚ Συγκρίνοντας το δείγμα N8 με το δείγμα M8 παρατηρούμε ότι εμφανίζουν κοινά χαρακτηριστικά: μεγάλο μέγεθος κρυσταλλίτη και καλό ποσοστό

σύζευξης του ζεόλιθου με το μαγνητίτη. Αντίθετα, για τη σειρά B (pH5.5) το μοναδικό δείγμα που συντέθηκε επιτυχώς ήταν το B2 (320W, 3min) και με χαμηλή ποσόστωση LTX αντίστοιχα. Άρα, για ακόμα μια φορά γίνεται αντιληπτό πως το pH είναι σημαντικός παράγοντας επιρροής τόσο για την ικανότητα σύζευξης των δυο φάσεων όσο και για την ποιότητα σύζευξής των.

- ✚ Το δείγμα N6 (σημειώνεται με λευκό χρώμα) μαζί με τη φάση του μαγνητίτη εμφάνισε και μερικώς τη φάση του φερροπυριτικού οξειδίου σε ποσοστό 65% επί του συνολικού οξειδίου.
- ✚ Γενικότερα γίνεται φανερό ότι όσο περισσότερος ζεόλιθος εμφανίζεται αναλογικά σε κάθε δείγμα, τόσο λιγότερα σωματίδια μαγνητίτη έχουν προσροφηθεί σε κάθε ζεολιθική μονάδα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, όπως έχουμε δει και μέχρι στιγμής, σωματίδια με μεγαλύτερη αναλογία σε ζεόλιθο να εμφανίζουν χαμηλότερες μαγνητικές ιδιότητες.



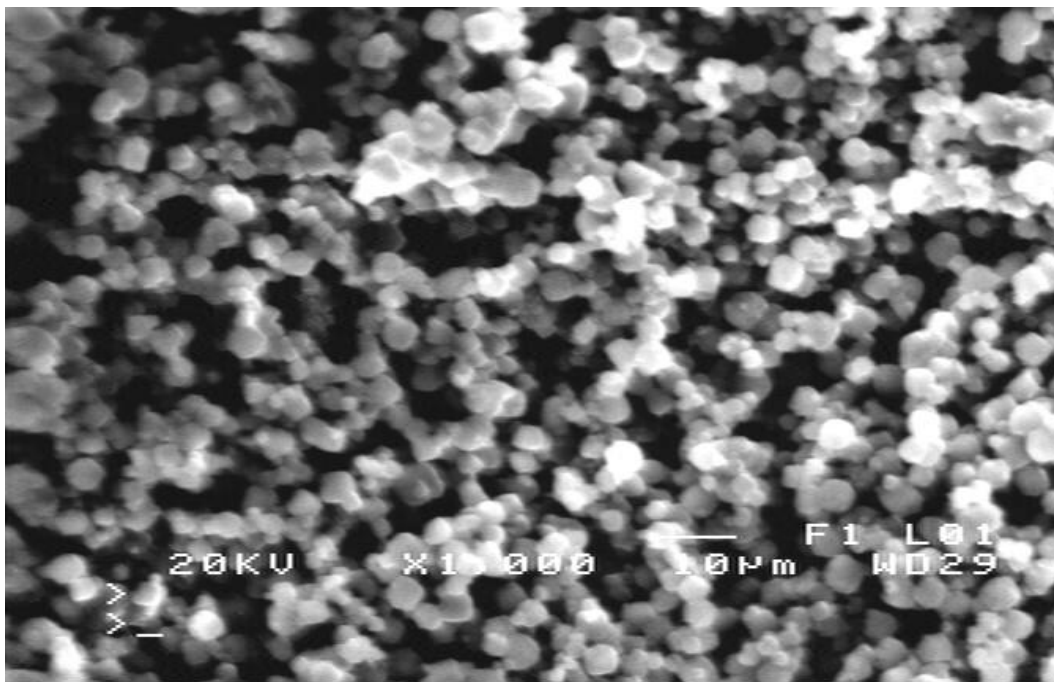
Σχήμα 7.48: Γραφική ποσοστιαία απεικόνιση της αναλογίας Fe₃O₄/LTX για το δείγμα N1

7.6.2 Μικροσκοπία Ηλεκτρονικής Σάρωσης

7.6.2.1 Linde Type A

Στην **Εικόνα 7.10** απεικονίζεται ο ζεόλιθος A που συντέθηκε εργαστηριακά. Η μορφολογία του ζεόλιθου μοιάζει να είναι ενιαία και μοιάζει πολύ στη μορφολογία του

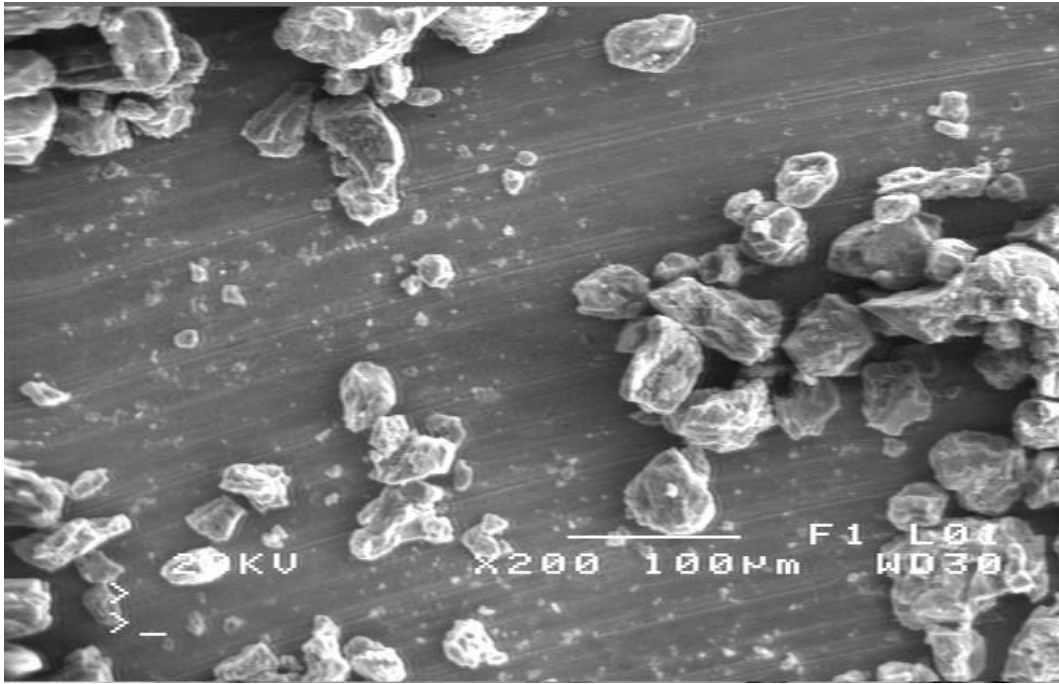
ζεόλιθου X, αφού αποτελείται από όμοια σωματίδια, σφαιροειδούς, κυβικής διάταξης και διαμέτρου <math><10\mu\text{m}</math>.



Εικόνα 7.10: Εικόνα για το ζεόλιθο LTA όπως ελήφθη από το SEM

7.6.2.2 Δείγμα M8

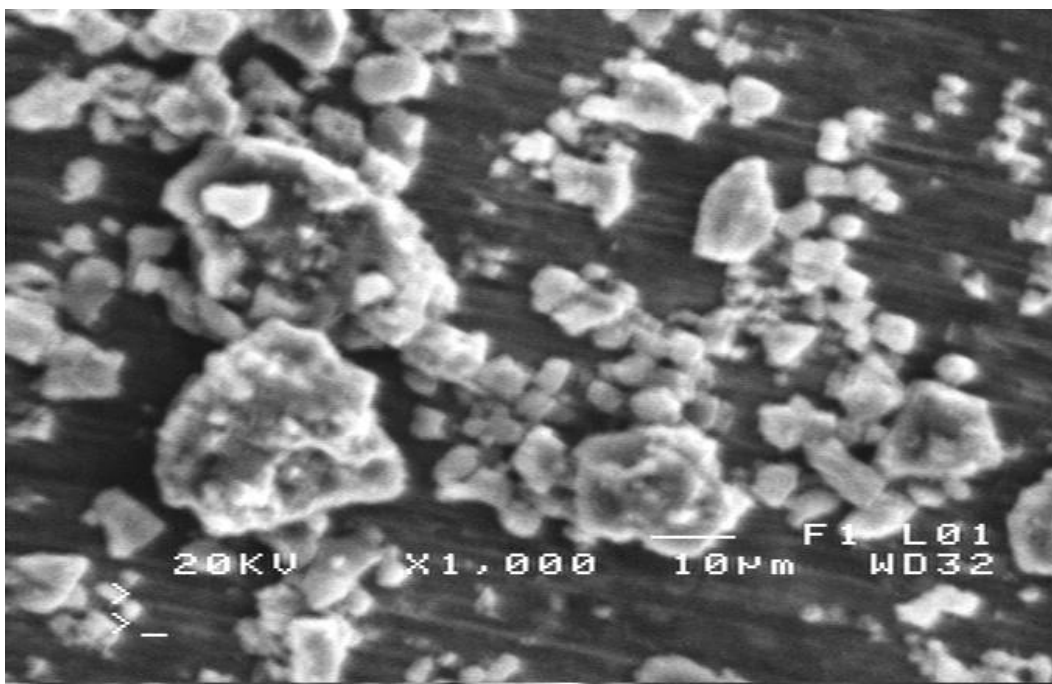
Στην **Εικόνα 7.11** παρουσιάζεται το δείγμα M8 επάνω στην επιφάνεια ανάγνωσης. Γίνεται αντιληπτό ότι τα σωματίδια χαρακτηρίζονται από ευρεία κατανομή μεγεθών, καθώς παρατηρούνται σωματίδια μεγέθους ελαχίστων μm αλλά και αρκετών μm αντίστοιχα. Τα στοιχεία συσσωμάτωσης λόγω της διαδικασίας είναι εμφανή. Λόγω της συσσωμάτωσης τα σωματίδια δεν εμφανίζουν συγκεκριμένη μορφολογία όπως παρατηρήθηκε στην περίπτωση του LTA και του LTX.



Εικόνα 7.11: Εικόνα για το δείγμα M8 όπως ελήφθη από το SEM

7.6.2.3 Δείγμα N1

Στην **Εικόνα 7.12** παρουσιάζεται η μορφολογία των σωματιδίων του δείγματος N1. Και σε αυτή την περίπτωση μπορεί να γίνει αντιληπτό ότι τα σωματίδια χαρακτηρίζονται από πολυδιασπορά μεγέθους, καθώς παρατηρούνται σωματίδια μεγέθους ελαχίστων μικρομέτρων αλλά και αρκετών μικρομέτρων αντίστοιχα. Τα στοιχεία συσσωμάτωσης λόγω της διαδικασίας είναι εμφανή. Λόγω της συσσωμάτωσης τα σωματίδια δεν εμφανίζουν συγκεκριμένη μορφολογία όπως παρατηρήθηκε στην περίπτωση του LTA και του LTX.



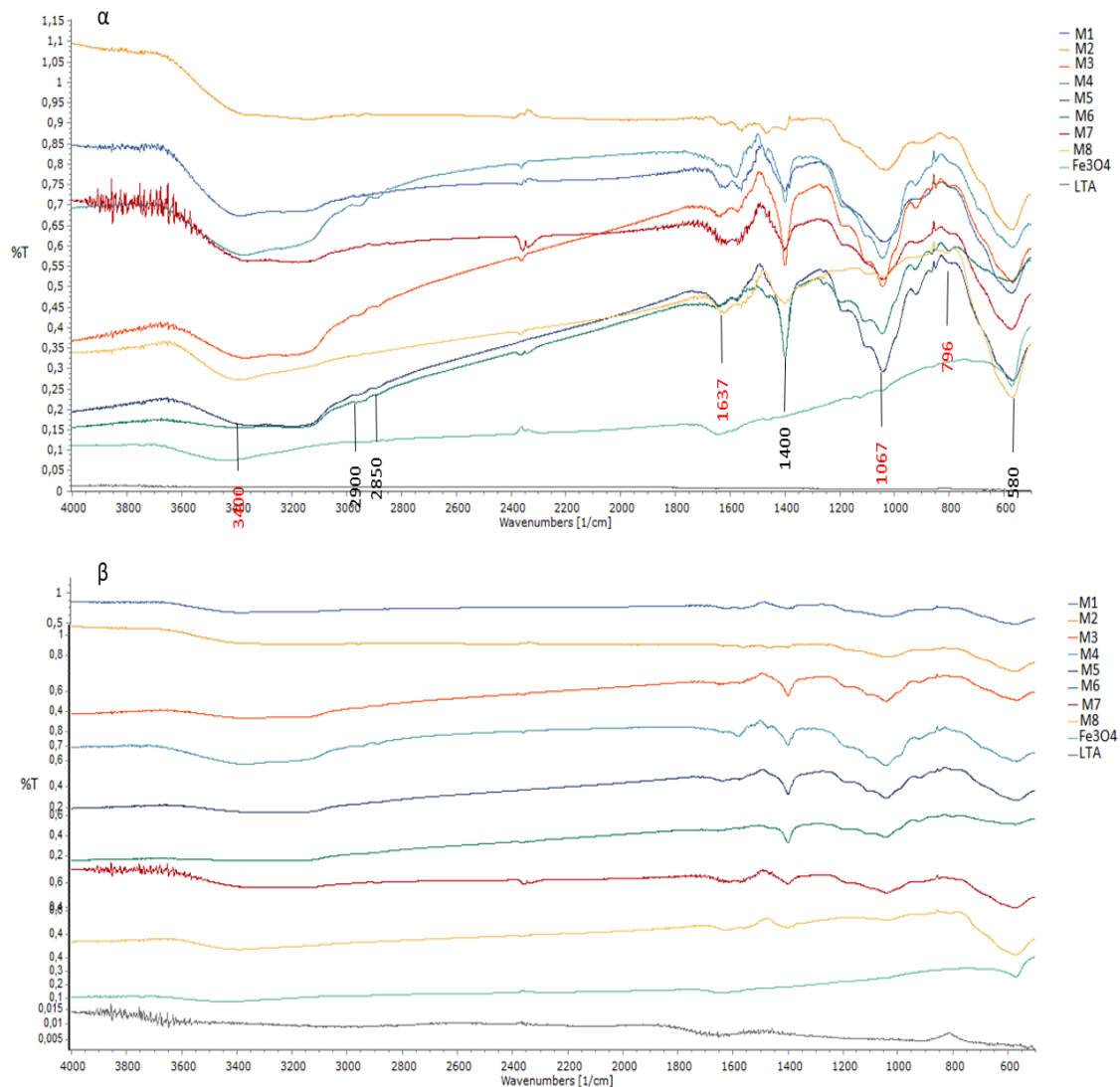
Εικόνα 7.12:Εικόνα για το δείγμα N1 όπως ελήφθη από το SEM

7.6.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (FTIR)

7.6.3.1 Σειρά δειγμάτων M

Στο **Σχήμα 7.49** παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας για όλα τα δείγματα της σειράς M συγκριτικά με το μαγνητίτη και τον Linde Type A. Όσον αφορά στη φάση του μαγνητίτη στα φάσματα των σύνθετων νανοσωματιδίων, όλες εκείνες οι χαρακτηριστικές κορυφές που υποδεικνύουν την ύπαρξή του είναι και σε αυτή την περίπτωση ορατές. Έντονα εμφανίζεται και σε αυτή την περίπτωση ο οργανομεταλλικός δεσμός Fe-O-Fe στη ζώνη απορρόφησης των 580cm^{-1}

Στα περισσότερα δείγματα εμφανίζονται οι κορυφές 2900cm^{-1} και 2850cm^{-1} που οφείλονται στις δονήσεις των δεσμών O-H του μορίου του απορροφημένου νερού καθώς και στις δονήσεις των δεσμών των ομάδων O-H που βρίσκονται προσκολλημένες στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων μαγνητίτη εξαιτίας του τρόπου παρασκευής τους μέσω ένυδρης αμμωνίας.

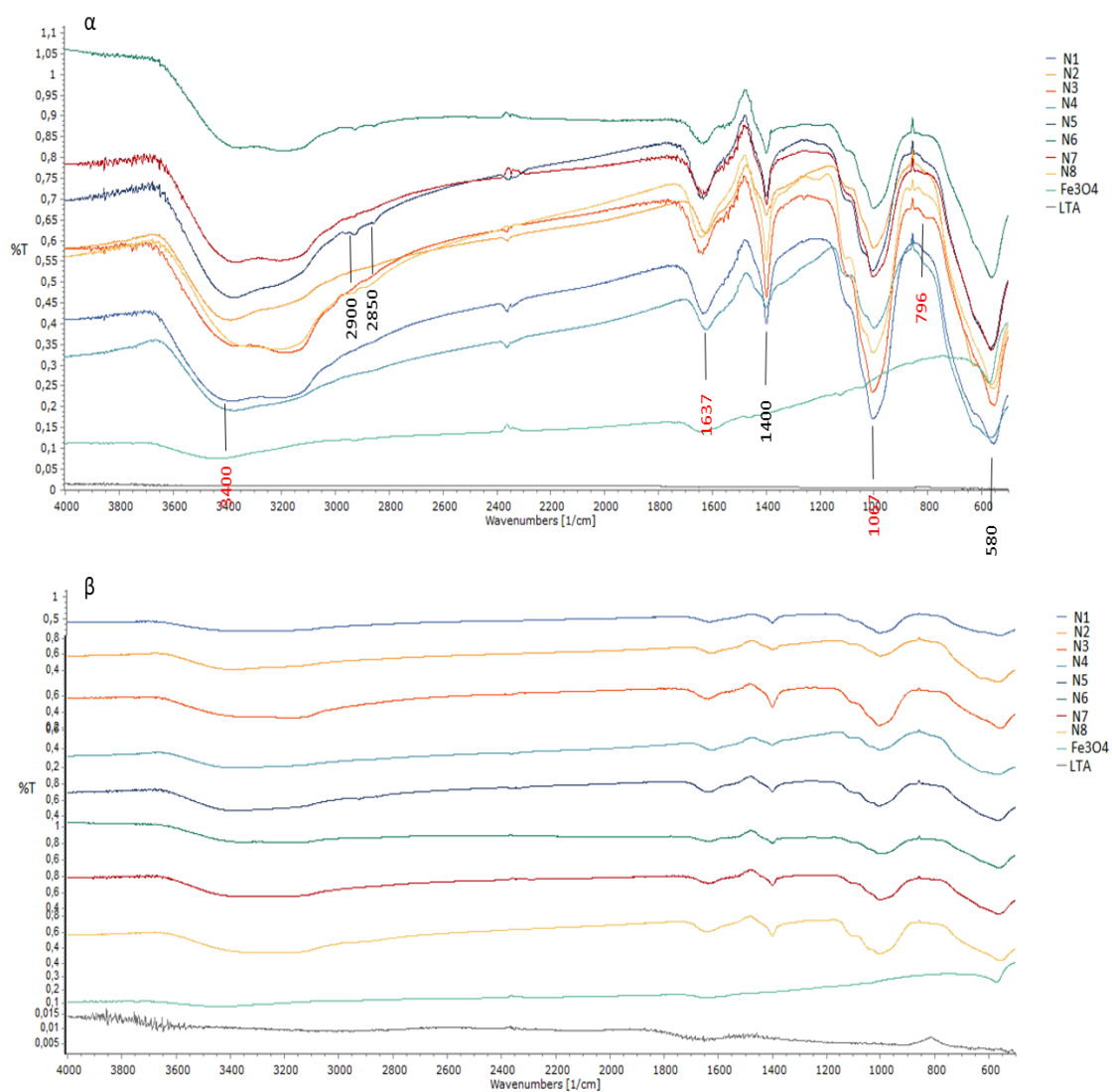


Σχήμα 7.49: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς M, καθαρό μαγνητίτη και ζεόλιθο A (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάριθμοι που αφορούν αποκλειστικά στον LTA) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητά τους.

Όσον αφορά στον Linde Type A στο φάσμα των σύνθετων νανοσωματιδίων, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται στην ύπαρξη ζεόλιθου στα δείγματα και σε αυτή την περίπτωση, όμως για τους λόγους που προαναφέρθηκαν στα δείγματα της σειράς A, μπορεί να θεωρηθεί ασφαλές να ειπωθεί πως οι κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχούν πραγματικά μονό στα δείγματα M6 και M8 ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα το πιθανότερο σενάριο είναι πως μέσα στο δείγμα ενυπάρχουν ελεύθερα αργιλικά και πυριτικά ιόντα τα οποία το FTIR τα αναγνωρίζει ως ενώσεις.

7.6.3.2 Σειρά δειγμάτων N

Στο **Σχήμα 7.50** παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας για όλα τα δείγματα της σειράς N συγκριτικά με το μαγνητίτη και τον Linde Type A. Όσον αφορά στη φάση του μαγνητίτη στα φάσματα των σύνθετων νανοσωματιδίων, όλες εκείνες οι χαρακτηριστικές κορυφές που υποδεικνύουν την ύπαρξή του είναι και σε αυτή την περίπτωση ορατές.



Σχήμα 7.50: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς N, καθαρό μαγνητίτη και ζεόλιθο A (με κόκκινο σημειώνονται οι κυματάρηθμοι που αφορούν αποκλειστικά στον LTA) α) όπως εμφανίζονται στο FTIR και β) στοιχισμένα με βάση τη διαπερατότητα τους.

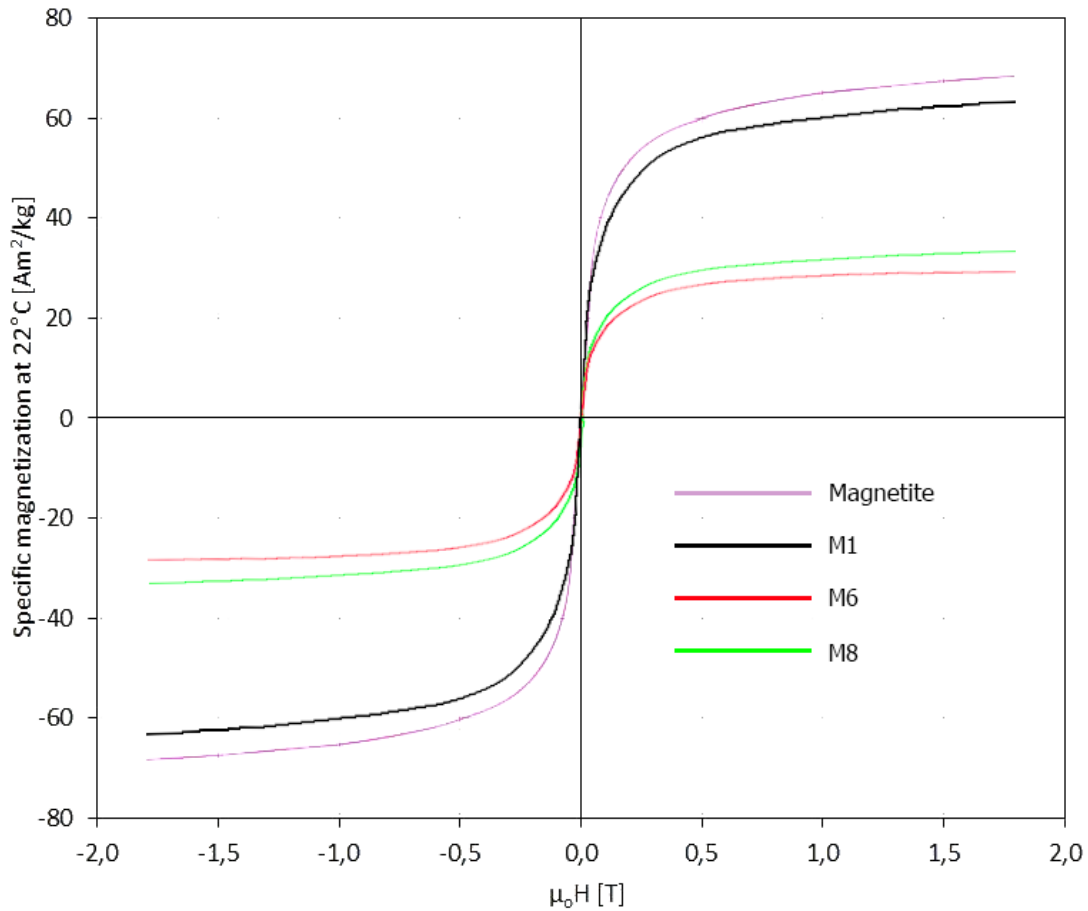
Όσον αφορά στον Linde Type A στο φάσμα των σύνθετων νανοσωματιδίων, παρατηρούνται οι χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται στην ύπαρξη ζεόλιθου

στα δείγματα και σε αυτή την περίπτωση, όμως όπως είναι προφανές όλες οι κορυφές των φασμάτων που σχετίζονται με τον LTA εμφανίζονται πολύ περισσότερο αιχμηρές υποδηλώνοντας την επιτυχή σύζευξη μαγνητίτη – LTA (3400cm^{-1} , 1637cm^{-1} 1067cm^{-1} και 796cm^{-1}). Ειδικότερα οι κορυφές στα 796cm^{-1} και 1067cm^{-1} είναι εκείνες οι οποίες αντιπροσωπεύουν το πλαίσιο του ζεόλιθου και τις γέφυρες με τις εκτατικές ασύμμετρες δονήσεις των δεσμών T-O-T και T-O στα τετράεδρα TO_4) ενώ οι κορυφές 3400cm^{-1} και 1637cm^{-1} αντιπροσωπεύουν τις δονήσεις των δεσμών που σχετίζονται το Na και το Ca στα κανάλια και στα κελιά του πλαισίου των ζεολιθικών δομών.

7.6.4 Μαγνητομετρία Δονούμενου Δείγματος (VSM)

7.6.4.1 Σειρά δειγμάτων M

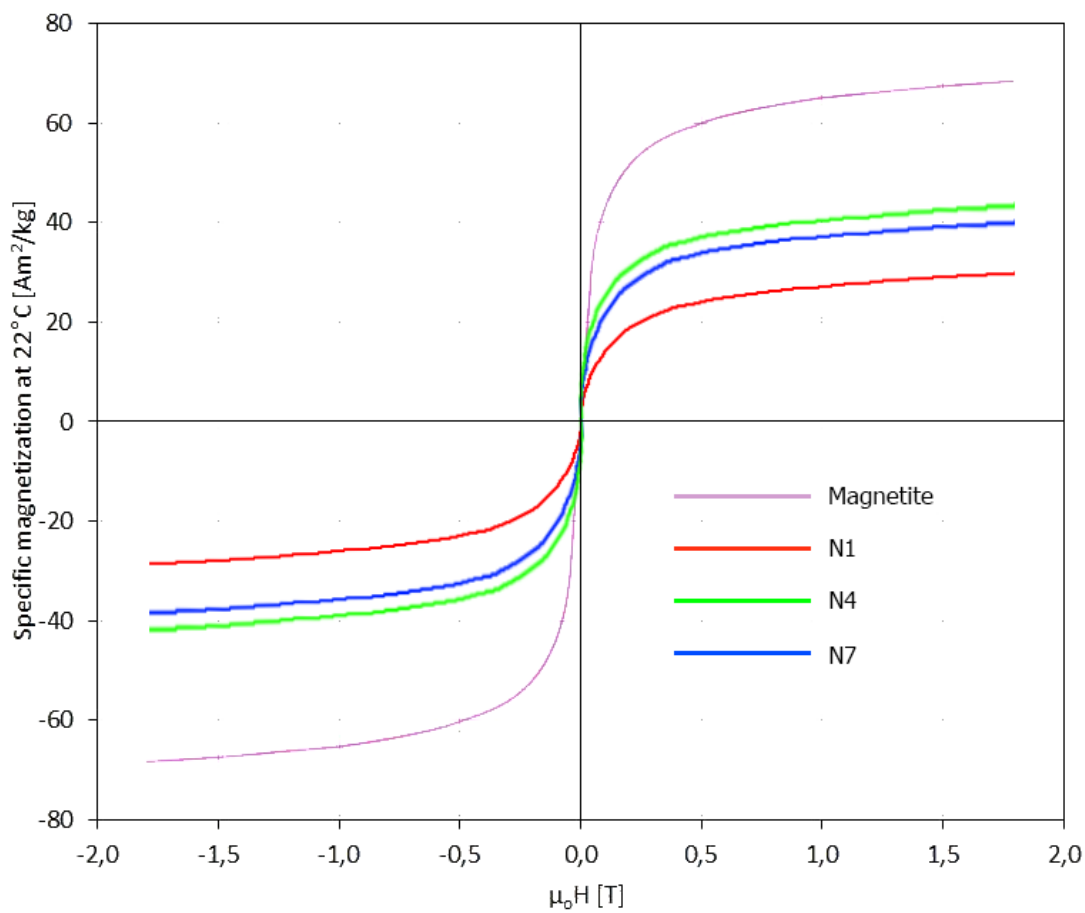
Στο **Σχήμα 7.51** απεικονίζονται οι βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για τα δείγματα M1, M6 και M8. Το δείγμα M1 το οποίο αντιστοιχεί σε δείγμα που δεν έχει συζευχτεί με LTA αλλά δεν έχει μετασχηματιστεί ή οξειδωθεί σε μαγκεμίτη και για το λόγο αυτό εμφανίζει την υψηλότερη μαγνήτιση της τάξης των $65\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$, ελαφρά χαμηλότερη από αυτήν του μαγνητίτη, που όμως μπορεί να οφείλεται σε ελαφριά οξείδωση κατά τη φύλαξη του δείγματος. Τα δείγματα M6 και M8 αντιστοιχούν και τα δυο σε συζευγμένες καταστάσεις. Το δείγμα M6 εμφανίζει το χαμηλότερο ποσοστό ζεόλιθου όμως ο μαγνητίτης έχει μετασχηματιστεί σε φερροπυριτικό οξείδιο και για το λόγο αυτό εμφανίζει και τις χαμηλότερες μαγνητικές ιδιότητες ($29\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$). Από την άλλη, το δείγμα M8 με 59% ζεόλιθο και 41% μαγνητίτη εμφανίζει μειωμένες μαγνητικές ιδιότητες (εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης ζεόλιθου) αλλά ελαφρώς καλύτερες από εκείνες του δείγματος M6 με $M_s=32\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$.



Σχήμα 7.51: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα M1, M6 και M8

7.6.4.2 Σειρά δειγμάτων N

Για τα δείγματα της σειράς M παρατηρούμε ότι όλα εμφανίζουν ελαττωμένες μαγνητικές ιδιότητες σε σχέση με το δείγμα μαγνητίτη. Και τα τρία δείγματα της σειράς φέρουν επιτυχή συμπλοκοποίηση με το ζεόλιθο, γεγονός το οποίο οδηγεί σε χαμηλότερο σημείο M_s . Συγκεκριμένα, γίνεται φανερό, πως όσο υψηλότερη η ποσοστιαία αναλογία του LTA στο σωματίδιο, τόσο χαμηλότερη η μαγνήτιση του. Για το λόγο αυτό το δείγμα N1 (74%LTA) εμφανίζει τη χαμηλότερη μαγνήτιση καθώς φτάνει σε κορεσμό στα $29\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$. Ακολουθεί το δείγμα N7 (47%LTA) με $M_s=40\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ και τέλος το δείγμα N4 (37%LTA) με $M_s=42\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$.



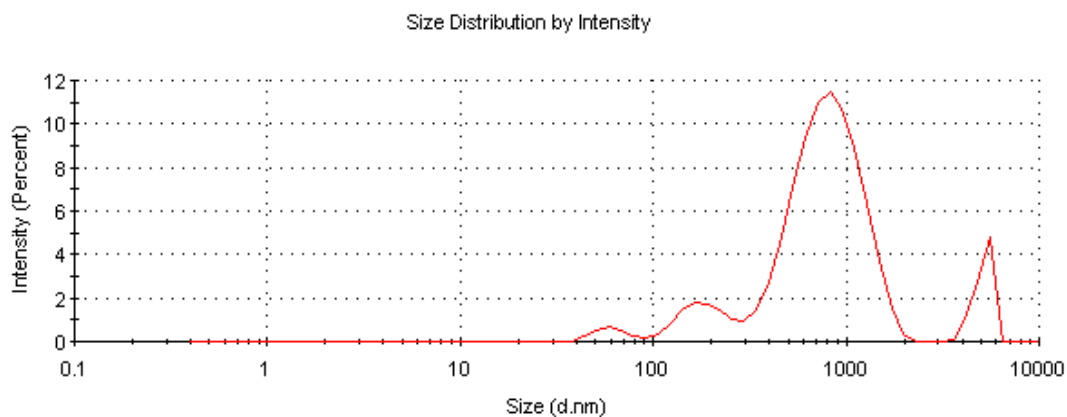
Σχήμα 7.52: Βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για το μαγνητίτη και τα δείγματα N1, N4 και N7

7.6.5 Δυναμική Σκέδαση Φωτός

7.6.5.1 Δείγμα M8

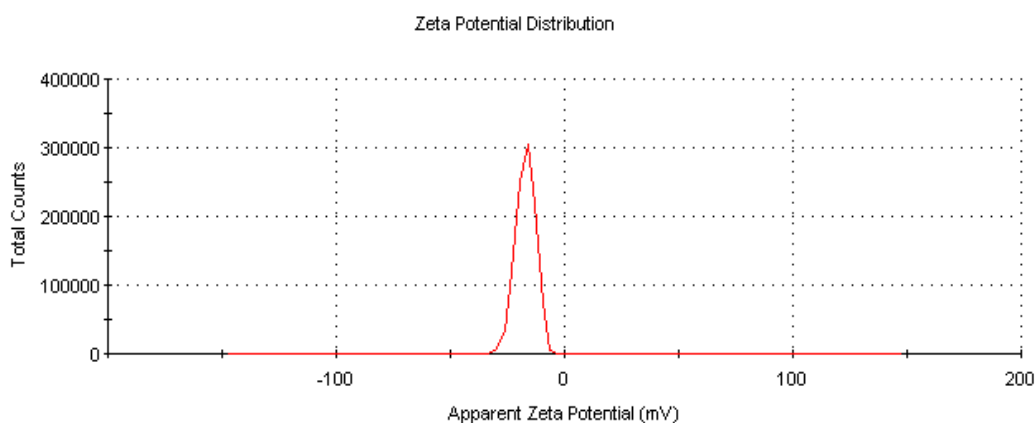
Η καμπύλη κατανομής Gauss όπως φαίνεται στο **Σχήμα 7.53** επιδεικνύει την ύπαρξη μεγάλων σωματιδίων και γενικότερα ευρείας ανισοκατανομής μεγεθών. Το μέσο μέγεθος της υδροδυναμικής ακτίνας υπολογίστηκε σε 743nm και ο PDI βρέθηκε ίσος με 0.47. Όπως γίνεται αντιληπτό από την καμπύλη και σε συνδυασμό με τον PDI (που ουσιαστικά αποτελεί ενδεικτικό πολυδιάσπαρτου δείγματος), το δείγμα αποτελείται από αρκετά σωματίδια της τάξης των 700-800nm ενώ παρατηρούνται και σωματίδια μεγέθους λίγο μικρότερου από 10nm αλλά και μερικά μεγέθους μικρότερου από 100nm. Φαίνεται και εδώ, πως η δεύτερη φάση θέρμανσης οδηγεί σε συσσωμάτωση των παραχθέντων νανοσωματιδίων (γεγονός που ξεχωρίζει έντονα στη δευτερεύουσα καμπύλη στην κλίμακα των μικρομέτρων) αλλά και πως τα σωματίδια

του ζεόλιθου που συντέθηκε ήταν διαφόρων μεγεθών. Παρατηρούμε όμως και σε αυτή την περίπτωση ότι στο δείγμα δεν υπάρχουν σωματίδια μεγαλύτερα από 10 μm , καθώς ζεόλιθος που συντέθηκε εμφάνιζε τάξη μεγέθους σωματιδίου έως 10 μm .



Σχήμα 7.53: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα M8

Όσον αφορά στο δυναμικό zeta (**Σχήμα 7.54**), υπολογίστηκε -17.0 και δείχνει την ύπαρξη μεγάλων σωματιδίων γεγονός που γίνεται αντιληπτό στο **Σχήμα 7.53** για την υδροδυναμική ακτίνα. Ειδικά για το δείγμα M8, το οποίο ανήκει στα περισσότερο απότομα ενεργειακά προφίλ, πολυδιασπορά τέτοιου μεγέθους, είναι αναμενόμενη με βάση όσα έχουν αναλυθεί έως αυτό το σημείο.

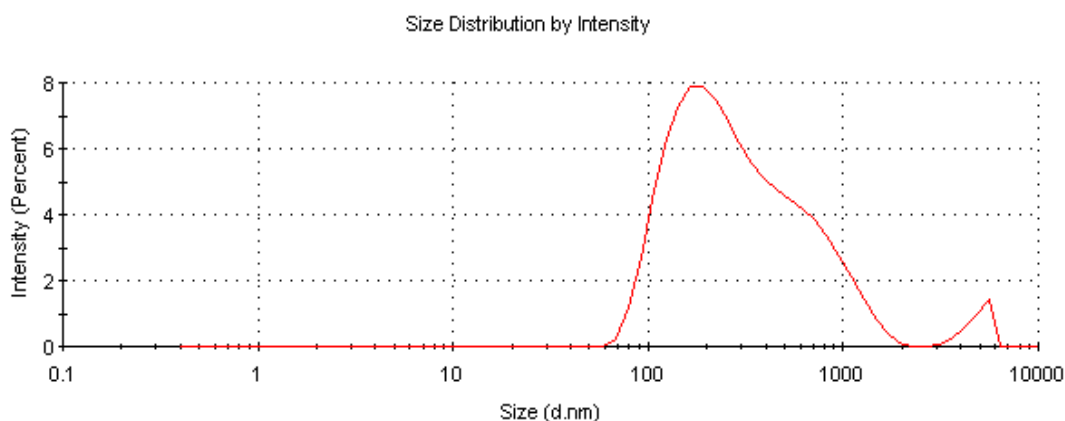


Σχήμα 7.54: Κατανομή δυναμικού Zeta για το δείγμα M8

7.6.5.2 Δείγμα N1

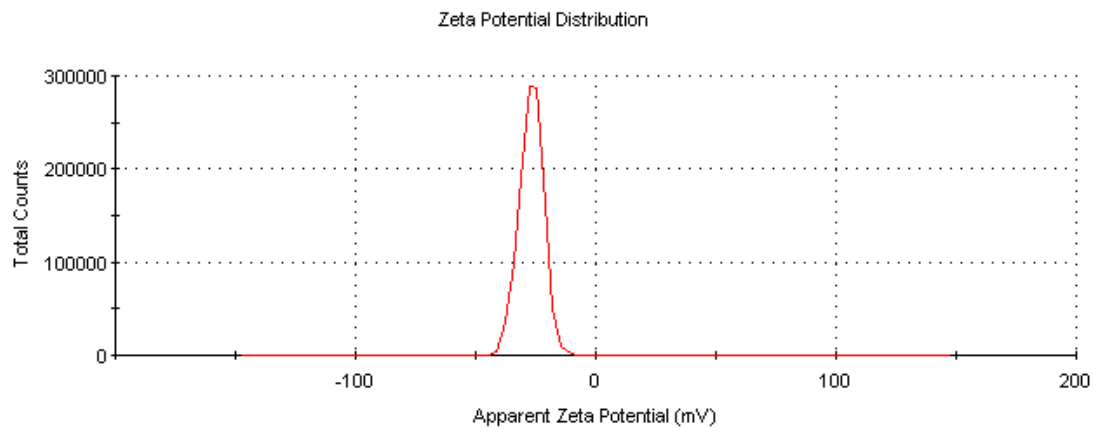
Η κατανομή της υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα N1 παρουσιάζεται στο **Σχήμα 7.55**. Το μέσο μέγεθος της υδροδυναμικής ακτίνας υπολογίστηκε σε 247nm και

ο PDI βρέθηκε ίσος με 0.40. Το δείγμα αποτελείται από αρκετά σωματίδια της τάξης των 200nm ενώ παρατηρούνται σωματίδια μεγέθους 80nm – 2μm αλλά και μερικά σωματίδια μεγέθους > 2μm και < από 8μm. Παρόλα αυτά φαίνεται πως λόγω θέρμανσης του διαλύματος στο χαμηλότερο ενεργειακό προφίλ στην πλειοψηφία τους τα σωματίδια είναι μικρότερα από αυτά που παρατηρήθηκαν για το δείγμα M8 του υψηλού ενεργειακού προφίλ θέρμανσης. Σε αντιδιαστολή έρχεται το ποσοστό συμπλοκοποίησης του ζεόλιθου με το μαγνητίτη, γεγονός το οποίο φαίνεται σε μια πληθώρα σωματιδίων να αποτελεί παράγοντα αύξησης της διαμέτρου τους. Να σημειωθεί ότι το ποσοστό της κάθε φάσης στα σωματίδια δεν αφορά σε όλα τα σωματίδια αλλά αποτελεί ένα μέσο όρο του δείγματος που εξετάστηκε με XRD.



Σχήμα 7.55: Κατανομή υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα N1

Το δυναμικό zeta (**Σχήμα 7.56**) για το δείγμα N1, υπολογίστηκε -27.0 και δείχνει μια καλύτερη κατανομή σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα καθώς οι τιμές zeta $\geq \pm 30.0$ (η μετρούμενη τιμή προσεγγίζει τη θεωρητική τιμή) θεωρούνται ενδεικτικές αποδεκτής διασποράς για την κίνηση των σωματιδίων μέσα σε ένα υδατικό διάλυμα.



Σχήμα 7.56: Κατανομή δυναμικού Zeta για το δείγμα N1

8 Case Study 1: Μελέτη απομάκρυνσης ιόντων Na^+ , Ca^{2+} και K^+ από διάλυμα θαλασσινού νερού με κλινοπτιλολίτη- Na

8.1 Εισαγωγή

Οι ζεόλιθοι, χάρη στις εξαιρετικές προσροφητικές αλλά και ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες τους αποτελούν υλικά που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση ιόντων από υδάτινους όγκους. Τα ιόντα αυτά συνήθως είναι βαρέα μέταλλα ή τοξικές ενώσεις, ακόμα και οργανικές ενώσεις κατάλληλου μοριακού βάρους ώστε να μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια των ζεόλιθων.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα χρήσεως των ζεόλιθων για την απομάκρυνση ιόντων από υδάτινες μάζες αποτελεί η περίπτωση των Pizarro et al. [328] όπου χρησιμοποίησαν σύνθετα νανοσωματίδια μαγνητίτη με ζεόλιθο για την προσρόφιση ιόντων αρσενικού από υδάτινα συστήματα. Η προσρόφιση λάμβανε χώρα τόσο από το ζεόλιθο όσο και από το μαγνητίτη και η συμπλοκοποίηση ήταν απαραίτητη για των εγκλωβισμό των νανοσωματιδίων μαγνητίτη ώστε να αποφευχθεί περαιτέρω ρύπανση του υδάτινου όγκου.

Οι Xu Chen et al. [329], επιχείρησαν να μειώσουν το νιτρικό άλας στο νερό με χρήση νανοσωματιδίων σιδήρου μηδενικού σθένους συμπλοκοποιημένα με ζεόλιθο 13-x (τύπος πλαισίου φωγιασίτη). Το νιτρικό άλας είναι ένας ευρέως διαδεδομένος ρύπος των επιφανειακών και εδαφικών υδάτων και είναι ένας μολυσματικός παράγοντας υψηλής προτεραιότητας λόγω της δυνατότητας πρόκλησης μεταμοσφαιριναιμίας και καρκίνου [330].

Η Karna Nicole Barquist [331], στη διδακτορική της διατριβή μελέτησε τη χρήση συμπλόκων μαγνητίτη (Fe_3O_4) / Y – Ζεόλιθου για την απομάκρυνση αρσενικού και χρωμικών αλάτων από το νερό. Τα αποτελέσματά της κατέδειξαν ότι το χρωμικό άλας προσροφήθηκε σε σύνθετους νανοκρυστάλλους Fe_2O_3 / ζεόλιθου. Με μείωση του μεγέθους των ζεολιθικών κρυστάλλων μπορούσε να αυξηθεί η προσροφητική ικανότητα του νανοσυνθέτου. Όσον αφορά στην προσρόφιση του αρσενικού η

έρευνα κατέδειξε ότι τα μαγνητικά σύνθετα ζεόλιθου με προσροφημένο σίδηρο επιτυγχάνουν εύκολη αφαίρεση όσο και επαρκή προσρόφηση αρσενικού άλατος από το υδατικό διάλυμα για χρήση σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Οι Lili Gan et al. [332], συνέθεσαν σύνθετα ζεόλιθου (Na) / νανοσιδήρου για την προσρόφηση φωσφορικών αλάτων από τις απορροές όμβριων υδάτων. Η έρευνα κατέδειξε ότι οι ικανότητες προσρόφησης του ζεόλιθου βελτιώθηκαν σημαντικά από όταν συμπλοκοποιήθηκε με νανοσωματίδια σιδήρου.

Οι Manuel Arguebo et al. [333] διερεύνησαν τη χρησιμοποίηση νανოსυνθέτων Na-Y ζεόλιθου – μαγνητίτη που παρασκευάστηκαν με μηχανική ενεργοποίηση για την παρατεταμένη απελευθέρωση δοξορουβικίνης από αυτά. Τα νανοσύνθετα που ετοιμάστηκαν ήταν ικανά να αποθηκεύουν και να απελευθερώνουν αντιστρεπτά τη δοξορουβικίνη.

Στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η προσροφητική ικανότητα του κλινοπτιλολίτη, ενός από τους πιο διαδεδομένους εμπορικά ζεόλιθους, τα βασικά κατιόντα που υπάρχουν στο θαλασσίνο και υφάλμυρο νερό. Σκοπός της έρευνας αυτής ήταν η μεταγενέστερη σύνθεση σύνθετων νανοσωματιδίων μαγνητίτη / κλινοπτιλολίτη και η χρησιμοποίησή τους για τεχνικές μαγνητικής απομάκρυνσης ιόντων από το νερό. Αναλόγως με την επικάλυψη των μαγνητικών πυρήνων ή τη συμπλοκοποίηση, δύνανται να απομακρύνονται διαφορετικά ιόντα.

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση του ποσοστού απομάκρυνσης ιόντων (Na^+ , Ca^{2+} , K^+) από το θαλασσίνο νερό μέσω της χρήσης κλινοπτιλολίτη ως προσροφητή και δεδομένου ότι αποτελεί ένα ζεόλιθο ο οποίος είναι εκ φύσεως πλούσιος σε νάτριο σε σχέση με τα υπόλοιπα κατιόντα που ενυπάρχουν στο πλαίσιο του. Για το λόγο αυτό πριν από κάθε χρήση, ο ζεόλιθος υπόκειντο σε έψηση στους 300°C για 3 ώρες. Μια τέτοια τεχνολογία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί πιθανώς για την επιλεκτική αφαλάτωση θαλασσινών και υφάλμυρων υδάτων εάν αποδειχθεί αποδοτική αντικαθιστώντας την κοστοβόρα αντίστροφη ώσμωση που περιλαμβάνει μεγάλες πιέσεις (και συνεπώς είναι ενεργειακά κοστοβόρα) και ακριβές μεμβράνες.

Ερευνητικά, ο κλινοπτιλολίτης χρησιμοποιείται ήδη στην προσρόφηση και απομάκρυνση βαρέων και τοξικών μετάλλων από υδάτινους όγκους και ρέοντα ύδατα [334], [335]. Για την αποδοτικότητα του κλινοπτιλολίτη όσον αφορά στις

προσοφητικές του ικανότητες σε ιόντα δημιουργήθηκε το πειραματικό πρωτόκολλο που παρουσιάζεται στην επόμενη ενότητα.

8.2 Πειραματικό πρωτόκολλο

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο των μετρήσεων αλατότητας που πραγματοποιήθηκαν σε batch δείγματα τα οποία περιείχαν θαλασσινό νερό και σκόνη κλινοπτιλολίτη-Na, υπό ανάδευση 500 rpm, ώστε να μπορέσει να μελετηθεί καλύτερα ο μηχανισμός απομάκρυνσης των ιόντων από το διάλυμα, μέσω προσρόφησής τους από το ζεόλιθο. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων τρεις παράμετροι επιρροής ελήφθησαν υπόψιν: η θερμοκρασία, ο χρόνος και η ποσότητα του ζεόλιθου. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τρεις παράμετροι επιρροής.

Πίνακας 8.1: Παράμετροι επιρροής για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ
Χρόνος	1 – 6 h
Θερμοκρασία	5°C, 25°C, 50°C, 70°C, 90°C
Ποσότητα Κλινοπτιλολίτη-Na	0.1g, 0.5g, 1g, 2g

Το αποτέλεσμα κάθε πειραματικής μέτρησης αγωγιμότητας και αλατότητας προκύπτει ως ένας μέσος όρος από σεντ 5 μετρήσεων για κάθε περίπτωση και οι οποίες εξασφαλίζουν την αξιοπιστία της μέτρησης. Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον **Πίνακας 8.2**. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι μετρήσεις και τα αντίστοιχα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από αυτές. Το αρχικό pH των διαλυμάτων μετρήθηκε 7.5 ενώ κατά την επεξεργασία με ζεόλιθο ανέρχεται σε 5.5 -7 αναλόγως της συγκέντρωσης κλινοπτιλολίτη στο διάλυμα. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται φυσικά λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης του ζεόλιθου σε αυτό.

Πίνακας 8.2: Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τα επεξεργασμένα δείγματα νερού με κλινοπιλολίτη-Na με βάση τους παράγοντες επιρροής

Συγκέντρωση κλινοπιλολίτη-Na (g/l)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)
1	5	1 – 6
	25	1 – 6
	50	1 – 6
	70	1 – 6
	90	1 – 6
5	5	1 – 6
	25	1 – 6
	50	1 – 6
	70	1 – 6
	90	1 – 6
10	5	1 – 6
	25	1 – 6
	50	1 – 6
	70	1 – 6
	90	1 – 6
20	5	1 – 6
	25	1 – 6
	50	1 – 6
	70	1 – 6
	90	1 – 6

8.2.1 *Συσκευές, όργανα και αντιδραστήρια*

8.2.1.1 Συσκευές

- ✚ Μαγνητικός αναδευτήρας με θερμαινόμενη πλάκα τριών θέσεων (Stuart / SB162-3)
- ✚ Φούρνος με μέγιστη θερμοκρασία 1200°C (Thermawatt)
- ✚ Αντλία κενού (KNF lab laborport)
- ✚ Ογκομετρικά δοχεία διαφόρων μεγεθών και χωρητικότητας

8.2.1.2 Όργανα

- ✚ Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 3 ψηφίων (ORMA – BC)
- ✚ Πεχάμετρο / αγωγιμόμετρο WTW multi 9310 IDS

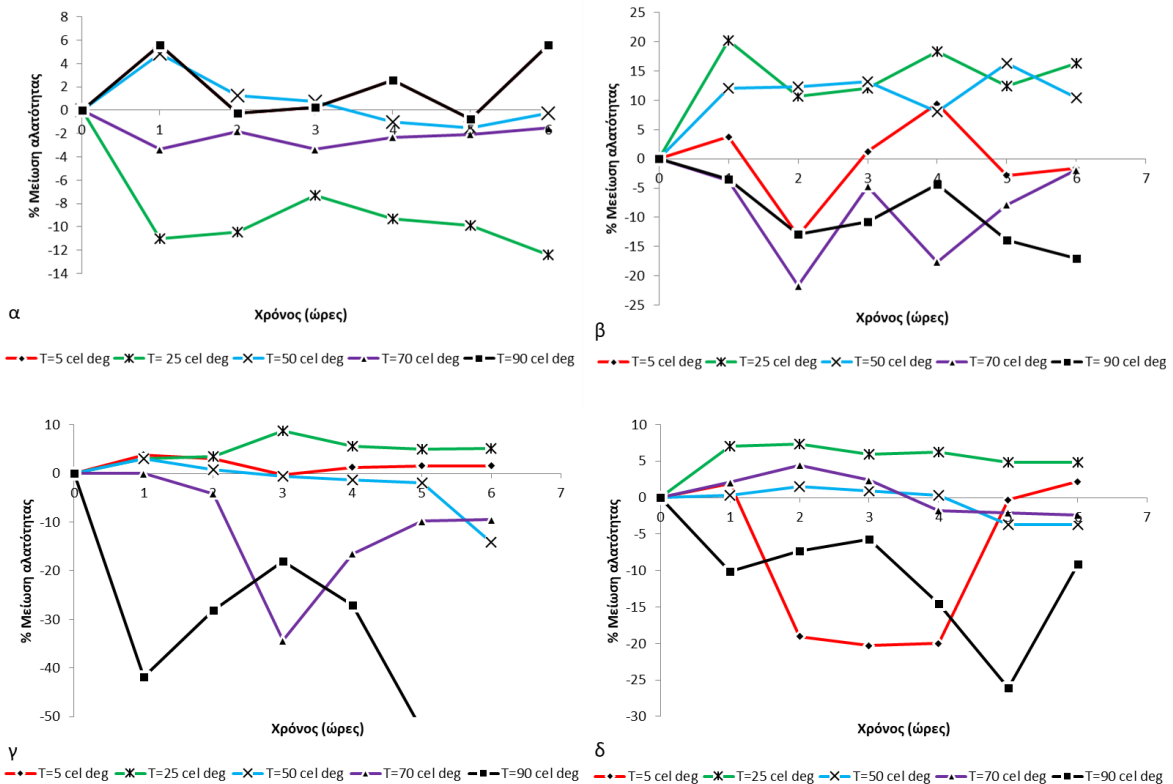
8.2.1.3 Αντιδραστήρια

- ✚ Απιονισμένο νερό
- ✚ Θαλασσινό νερό
- ✚ Φυσικός εμπορικός κλινοπτιλολίτης-Na καθαρότητας 90%, σε σκόνη μεγέθους 50μm (Ζεόλιθος – Ελλάδα)
- ✚ Linde Type X

8.3 Γραφήματα ποσοστιαίας μεταβολής αλατότητας θαλασσινού νερού με επεξεργασία με κλινοπτιλολίτη-Na

Προκειμένου να διερευνηθεί η συμπεριφορά του κλινοπτιλολίτη σε σχέση με τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία όσον αφορά στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα σε ένα διάλυμα αυξημένων ιόντων νατρίου, ασβεστίου και καλίου, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις του ζεόλιθου για την επεξεργασία του θαλασσινού νερού. Τα γραφήματα τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια, απεικονίζουν την επί τοις εκατό μεταβολή της αλατότητας για διάφορες συγκεντρώσεις κλινοπτιλολίτη-Na σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους στο διάλυμα θαλασσινού νερού. Ο κλινοπτιλολίτης γενικώς έχει αρκετά υψηλό λόγο $Si/Al=5$, οπότε αναμένουμε χαμηλές ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες.

Στο **Σχήμα 8.1α**, για τα δείγματα νερού που έχουν υποβληθεί σε επεξεργασία με 1g/l κλινοπτιλολίτη-Na, παρατηρείται σχετικά επαναλαμβανόμενη κατάσταση αλατότητας διατηρώντας μια διακύμανση σχεδόν σταθερής τιμής για όλες τις θερμοκρασίες με μεγαλύτερη μείωση της αλατότητας κατά 6% για την 1^η ώρα επεξεργασίας για το δείγμα στους 5°C και αύξηση αλατότητας κατά 3% και 6% για χρόνο επεξεργασίας 1 ώρας για τα δείγματα στους 70°C και 90°C αντίστοιχα. Το διάλυμα των 25°C υφίσταται τη μεγαλύτερη αύξηση αλατότητας κατά 11%.



Σχήμα 8.1: Γραφήματα ποσοστιαίας διακύμανσης αλατότητας ως προς το χρόνο για θαλασσινό νερό επεξεργασμένο με 1 g/l, 5 g/l, 10 g/l και 20 g/l κλινοπτιλολίτη - Na σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Στο **Σχήμα 8.1β**, για δείγματα νερού με 5g/l κλινοπτιλολίτη-Na, παρατηρούνται ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά. Για θερμοκρασίες 5°C, 25°C και 50°C, η αλατότητα ακολουθείται από πτωτική τάση της αλατότητας κατά 4%, 20% και 12% αντίστοιχα, μέχρι 1 ώρα. Στη συνέχεια, για τις επόμενες ώρες (1-6), η αλατότητα εμφανίζει συνεχείς διακυμάνσεις που υποδεικνύουν την ιοντοανταλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλολίτη.

Πίνακας 8.3: Ποσοστό μείωσης αλατότητας ως προς τον χρόνο με κλινοπτιλολίτη-Na σε θερμοκρασία T=5°C, 25°C, 50°C, 70°C και 90°C για τις συγκεντρώσεις κλινοπτιλολίτη-Na: i) 1 g/l, ii) 5 g/l, iii) 10 g/l και iv) 20 g/l κλινοπτιλολίτη-Na

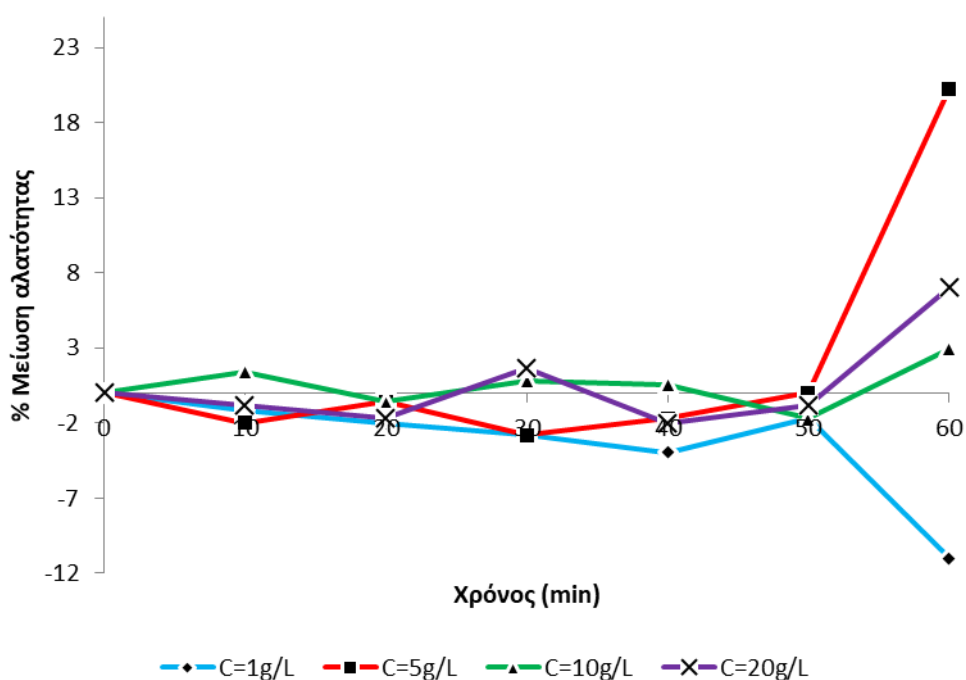
Χρόνος (sec)	[Cpt]=1 g/L					[Cpt]=5 g/L					[Cpt]=10 g/L					[Cpt]=20 g/L				
	T=5°C	T=25°C	T=50°C	T=70°C	T=90°C	T=5°C	T=25°C	T=50°C	T=70°C	T=90°C	T=5°C	T=25°C	T=50°C	T=70°C	T=90°C	T=5°C	T=25°C	T=50°C	T=70°C	T=90°C
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10		-1					-2					1					-1			
20		-2					-1					-1					-2			
30		-3					-3					1					2			
40		-4					-2					1					-2			
50		-2					0					-2					-1			
60	6	-11	5	-3	-6	4	20	12	-4	-3	4	3	3	0	-42	2	7	0	2	-10
120	0	-10	1	-2	-4	-13	11	12	-22	-13	3	4	1	-4	-28	-19	7	2	4	-7
180	0	-7	1	-3	-8	1	12	13	-5	-11	0	9	-1	-34	-18	-20	6	1	2	-6
240	3	-9	-1	-2	-9	9	18	8	-18	-4	1	6	-1	-16	-27	-20	6	0	-2	-15
300	-1	-10	-2	-2	-9	-3	12	16	-8	-14	2	5	-2	-10	-53	0	5	-4	-2	-26
360	6	-12	0	-2	-9	-2	16	10	-2	-17	2	5	-14	-9	-54	2	5	-4	-2	-9

Για τις θερμοκρασίες 70°C και 90°C, η αλατότητα δείχνει συνεχείς διακυμάνσεις, αλλά σε τιμές υψηλότερες από την αρχική και με σταθερή αύξηση μετά την 1^η ώρα. Αν και στο περιβάλλον, το συγκεκριμένο ορυκτό παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα και σχετικά χαμηλή ικανότητα ανταλλαγής ιόντων σε υψηλές θερμοκρασίες, όπως φαίνεται από τα διαγράμματα, εάν υπό τις ίδιες συνθήκες έρχεται σε επαφή με ελεύθερα διαλελυμένα ιόντα, τείνει να γίνει ασταθής, επιτρέποντας την ευκολότερη ανταλλαγή ιόντων. Σημειώνεται ότι όταν τα δείγματα υφίστανται επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες, τα ιόντα του ίδιου του υλικού γίνονται πιο ευκίνητα και το δείγμα δυσκολεύεται να έρθει σε χημική ισορροπία.

Στην περίπτωση θαλάσσιου νερού κατεργασμένου με 10 g/l κλινοπτιλολίτη-Na (**Σχήμα 8.1γ**), παρατηρείται μείωση της αλατότητας κατά 3% στους 25°C και 50°C στη 1 ώρα και στη συνέχεια αύξηση της αλατότητας μέχρι την 6η ώρα για τους 50°C και μείωση για τους 25°C. Στους 5°C παρατηρήθηκε μείωση κατά 4% για την 1^η ώρα και ακολούθησε σταθεροποίηση στο 2%, ενώ στους 70°C παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση μέχρι και 34% της αλατότητας στην 3^η ώρα επεξεργασίας. Στους 90°C η αλατότητα αυξήθηκε απότομα κατά 42% στην 1η ώρα και μέχρι την 6^η ώρα άγγιξε το 54%. Τέτοιες απότομες αυξήσεις αλατότητας σε υψηλότερες θερμοκρασίες και συγκέντρωση κλινοπτιλολίτη-Na πιθανώς συμβαίνουν λόγω της αυξημένης κινητικότητας των ιόντων όταν οι θερμοκρασίες αυξάνονται και οι δεσμοί μεταξύ των μορίων είναι χαλαρότεροι.

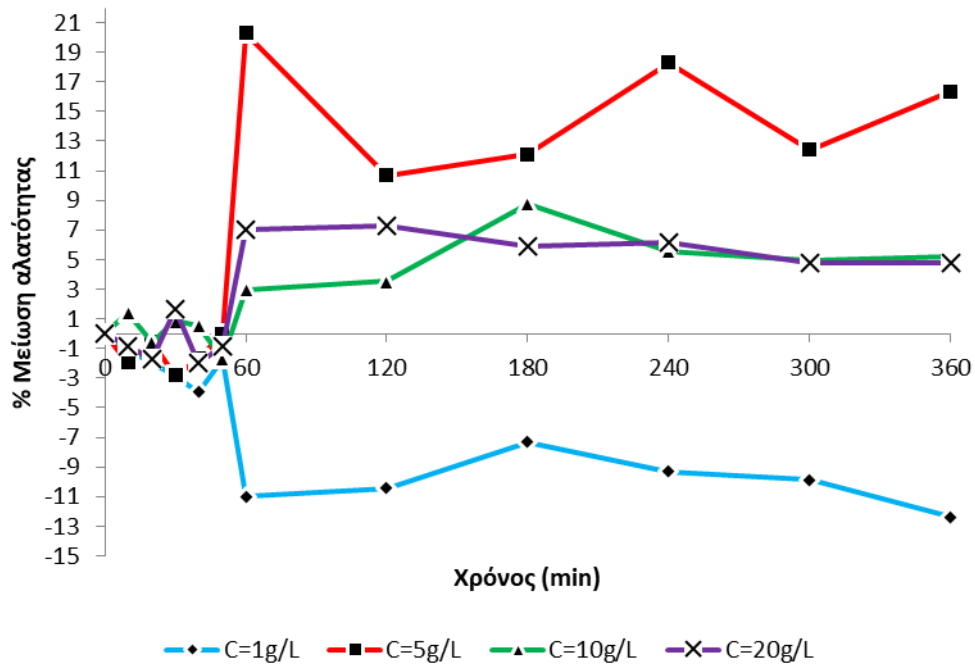
Για τα δείγματα νερού που έχουν υποβληθεί σε επεξεργασία με 20g/l κλινοπτιλολίτη-Na (**Σχήμα 8.1δ**), το διάγραμμα ποσοστιαίας μείωσης αλατότητας απεικονίζει πολύ μικρό ρυθμό μείωσης της αλατότητας για τους 5°C και 25°C για την 1^η ώρα επεξεργασίας και στη συνέχεια μεγάλη αύξηση της τάξης του 20% για τους 5°C ενώ το δείγμα των 25°C παρουσιάζει σταδιακή μείωση της αλατότητας μέχρι και 6% στην 3^η ώρα επεξεργασίας. Τα δείγματα νερού στους 50°C και 70°C παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με μείωση της τιμής αλατότητας κατά 2% και 4% αντίστοιχα στη 2η ώρα και στη συνέχεια αύξηση. Στους 90°C παρατηρείται μεγάλη αύξηση της αλατότητας με υψηλότερη τιμή διακύμανσης το 26% την 5η ώρα. Αυτές οι τιμές καθιστούν πρακτικά ακατάλληλη τη συγκεκριμένη ποσότητα κλινοπτιλολίτη-Na και αποδεικνύουν ότι για υψηλές συγκεντρώσεις κλινοπτιλολίτη-Na παρατηρείται έντονη ανταλλαγή ιόντων και ακόμη μεταφορά ιόντων από τον προσροφητή στο νερό μέχρις

όπου επιτευχθεί ισορροπία. Όλες οι ποσοστιαίες διακυμάνσεις του **Σχήμα 8.1** και **Σχήμα 8.2** παρουσιάζονται στον **Πίνακας 8.3**



Σχήμα 8.2: Γράφημα ποσοστιαίας μείωσης αλατότητας ως προς το χρόνο (ανά 10 min για την πρώτη ώρα επεξεργασίας) σε $T=25^{\circ}\text{C}$ για Κλινοπτιλολίτη- Na για τις συγκεντρώσεις κλινοπτιλολίτη: α) 1 g/l, β) 5 g/l, γ) 10 g/l και δ) 20 g/l

Προκειμένου να διερευνηθούν περαιτέρω οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο διάλυμα των 25°C (και επαγωγικά και στα διαλύματα των άλλων θερμοκρασιών) για την πρώτη ώρα επεξεργασίας των δειγμάτων με κλινοπτιλολίτη- Na αντίστοιχες μετρήσεις αλατότητας πραγματοποιήθηκαν ανά δέκα λεπτά για την πρώτη ώρα επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών παρουσιάζονται γραφικά στα **Σχήμα 8.2** και **Σχήμα 8.3** και αριθμητικά στον **Πίνακας 8.4**.



Σχήμα 8.3: Συγκεντρωτικό γράφημα ποσοστιαίας μείωσης αλατότητας ως προς το χρόνο για την πρώτη ώρα και κάθε μία ώρα επεξεργασίας (έως την έκτη ώρα) σε $T=25^{\circ}\text{C}$ για Κλινοπτιλολίτη-Na για τις συγκεντρώσεις: α) 1 g/l, β) 5 g/l, δ) 10 g/l και ε) 20 g/l

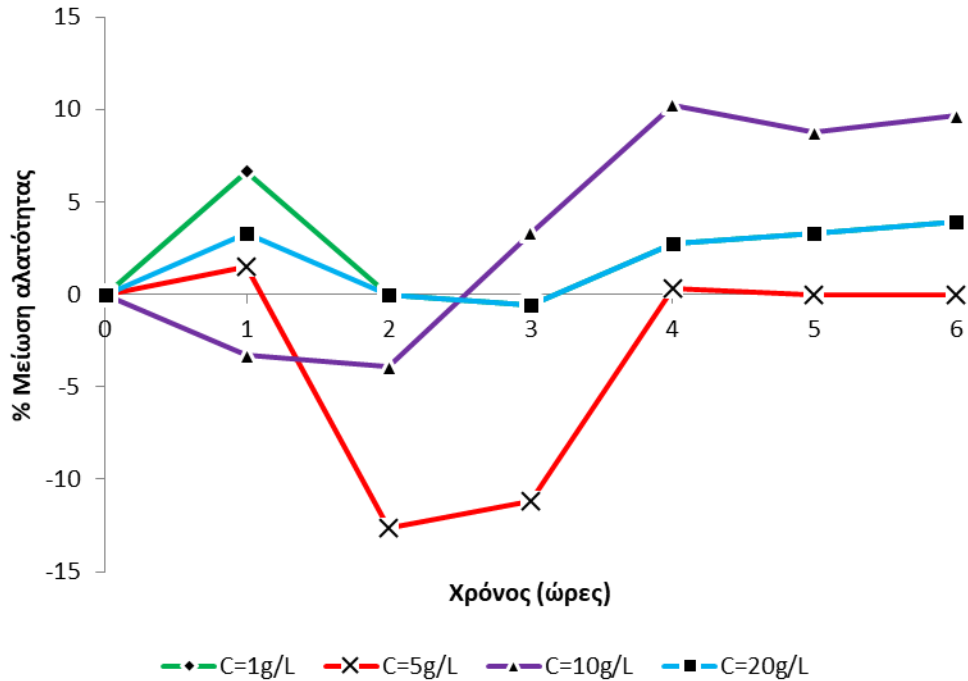
Στο **Σχήμα 8.2** γίνεται ορατή η ποσοστιαία μεταβολή της αλατότητα σε σχέση με το χρόνο επεξεργασίας του δείγματος θαλασσινού νερού με κλινοπτιλολίτη. Η μετρήσεις αλατότητας λάμβαναν χώρα κάθε 10 λεπτά από το χρόνο $t=0$ έως $t=60\text{min}$ και για κάθε μέτρηση υπολογιζόταν η ποσοστιαία μεταβολή (αύξηση ή μείωση). Γίνεται λοιπόν φανερό, πως και μέσα στην πρώτη ώρα οι μεταβολές είναι πολύ περισσότερο ομαλές για τους χρόνους 0-50min με διακυμάνσεις της τάξης του $\pm 4\%$. Μετά τα 50 λεπτά επεξεργασίας και ως τα 60 λεπτά οι μεταβολές αρχίζουν να γίνονται πολύ έντονες και παρατηρούνται οι ποσοστιαίες μεταβολές: αύξηση αλατότητας 11% για το δείγμα 1g/l, μείωση 20% για το δείγμα 2g/l, μείωση 3% για το δείγμα 10g/l και μείωση της αλατότητας 7% για το δείγμα 20g/l. Στο **Σχήμα 8.3** παρουσιάζεται το συγκεντρωτικό γράφημα ποσοστιαίας μείωσης αλατότητας ως προς το χρόνο για την πρώτη ώρα και κάθε μία ώρα επεξεργασίας (έως και την έκτη ώρα) σε $T=25^{\circ}\text{C}$ για όλες τις συγκεντρώσεις Κλινοπτιλολίτη-Na.

Πίνακας 8.4: Ποσοστό μείωσης αλατότητας ως προς τον χρόνο με κλινοπτιλολίτη-Na σε θερμοκρασία T = 25°C για τις συγκεντρώσεις κλινοπτιλολίτη-Na: i) 1 g/l, ii) 5 g/l, iii) 10 g/l και iv) 20 g/l

T=25°C Χρόνος (min)	% Μείωση αλατότητας			
	C=1g/l	C=5 g/l	C=10 g/l	C=20 g/l
0	0	0	0	0
10	-1	-2	1	-1
20	-2	-1	-1	-2
30	-3	-3	1	2
40	-4	-2	1	-2
50	-2	0	-2	-1
60	-11	20	3	7
120	-10	11	4	7
180	-7	12	9	6
240	-9	18	6	6
300	-10	12	5	5
360	-12	16	5	5

Τα δεδομένα που ελήφθησαν για τον κλινοπτιλολίτη επέδειξαν μια κατάσταση πάρα πολύ ασταθή η οποία φαίνεται να μην επέρχεται ποτέ σε ιοντική ισορροπία. Πιθανώς αυτή η κατάσταση δεν αφορά μόνο στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα του ζεόλιθου αλλά και στα κατιόντα που κυριαρχούν ως συμπληρωματικά των αλουμινίων του ζεόλιθου σε σχέση με τα ενυπάρχοντα μέσα στο νερό. Δηλαδή, ο κλινοπτιλολίτης εμπεριέχει κυρίως νάτριο και δευτερευόντως ασβέστιο και κάλιο, οπότε, σε συνδυασμό με τη χαμηλή ιοντοανταλλακτικότητα, στην πραγματικότητα ο συγκεκριμένος ζεόλιθος είναι σε μια μόνιμη κατάσταση ιοντοανταλλαγής μεταξύ ίδιων ιόντων και για αυτό αδυνατεί να ισορροπήσει.

Προκειμένου να διαπιστωθεί η παραπάνω υπόθεση, χρησιμοποιήθηκε ο εργαστηριακά συντεθειμένος LTX σε αντίστοιχες συγκεντρώσεις με τον Crt. για επεξεργασία θαλασσινού νερού συγκέντρωσης αλάτων 33.2g/l στους 25°C με μετρήσεις αλατότητας από 1 – 6 ώρες. Το ποσοστό μεταβολής της αλατότητας για επεξεργασία νερού με LTX παρουσιάζεται γραφικά στο **Σχήμα 8.4** και αριθμητικά στον **Πίνακα 8.5**.



Σχήμα 8.4: Γράφημα ποσοστιαίας μείωσης αλατότητας ως προς το χρόνο για 1 – 6 ώρες επεξεργασίας σε $T=25^{\circ}\text{C}$, για Linde Type X, για τις συγκεντρώσεις: α) 1 g/l, β) 5 g/l, δ) 10 g/l και ε) 20 g/l

Στα διαγράμματα ποσοστιαίας μεταβολής της αλατότητας ως προς το χρόνο που προέκυψαν παρατηρείται ότι για 1 και 20g/l LTX η αλατότητα ακολουθεί κοινή πορεία, παραμένοντας πρακτικά σταθερή χωρίς σημαντικές μεταβολές, με τελική μείωση της τάξης του 3-4%. Για τη συγκέντρωση 5g/l παρατηρείται μια αρχική αύξηση 12% (τη 2^η ώρα) που ακολουθείται από σταδιακή μείωση (3^η – 4^η ώρα) και κατόπιν εξισορρόπηση στις αρχικές τιμές. Για 10g/l παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση αρχική αύξηση από την 1^η και μέχρι την 2^η ώρα η οποία συνοδεύεται από μείωση της έως και 10% (στην 4^η ώρα) και κατόπιν παραμονή σε αντίστοιχες τιμές έως το τέλος. Σε αντίθεση με τον κλινοπιλλολίτη, για το συνθετικό ζεόλιθο, η βέλτιστη συγκέντρωση στους 25°C ήταν 10g/l, όπου από την 4^η έως την 6^η ώρα το διάλυμα εμφανίζει τη μεγαλύτερη ποσοστιαία μείωση της αλατότητας.

Πίνακας 8.5: Ποσοστό μείωσης αλατότητας ως προς τον χρόνο με LTX σε θερμοκρασία T = 25°C για τις συγκεντρώσεις LTX: i) 1 g/l, ii) 5 g/l, iii) 10 g/l και iv) 20 g/l

T=25°C		% Μείωση αλατότητας			
Χρόνος (min)	C=1g/l	C=5 g/l	C=10 g/l	C=20 g/l	
1	7	2	-3	3	
2	0	-12	-4	0	
3	-1	-11	3	-1	
4	3	0	10	3	
5	3	0	9	3	
6	4	0	10	4	

8.4 Αποτελέσματα ιοντικών αναλύσεων

Οι ιοντικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν για τα δείγματα νερού για κάθε συγκέντρωση κλινοπιλολίτη και LTX, στους 25°C για την 1^η και την 6^η ώρα επεξεργασίας, δηλαδή στη θερμοκρασία περιβάλλοντος και στις ώρες ακραίων επεξεργασιών. Η ανάλυση των δειγμάτων νερού πραγματοποιήθηκε με το φωτόμετρο φλόγας XP Flame Photometer της BWB Technologies. Τα αποτελέσματα των ιοντικών αναλύσεων παρουσιάζονται και σχολιάζονται στην ενότητα αυτή. Ακολουθεί συσχετισμός μεταξύ των αναλύσεων δειγμάτων νερού και των δεδομένων ποσοστιαίας μεταβολής αλατότητας. Το pH του θαλασσινού νερού ήταν περίπου 7.5 – 8 ενώ μετά την κατεργασία με κλινοπιλολίτη–Na ελαττώθηκε στο 5.3 – 5.5 (ελαφρώς όξινο). Ενώ με LTX παρέμεινε σταθερό.

Στόχος των αναλύσεων ήταν να υπάρξει μια εκτίμηση όχι μόνο του πως διαμορφώνεται η συνολική αλατότητα (δεδομένου ότι στον κλινοπιλολίτη ενυπάρχουν, λόγω δομής, κατιόντα Na, Ca και K ενώ στον LTX μόνο κατιόντα Na), αλλά περισσότερο η κατανόηση του τι ακριβώς αντιπροσωπεύει η αλατότητα. Δηλαδή ποια εντέλει είναι τα κατιόντα που απομακρύνονται πρωτίστως. Όπως γίνεται εμφανές από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον **Πίνακας 8.6**, το συντριπτικά μεγαλύτερο ποσοστό αλατότητας οφείλεται στο νάτριο, με το ασβέστιο και το κάλιο να ακολουθούν σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις.

Πίνακας 8.6: Πίνακας αποτελεσμάτων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με διαφορετικές συγκεντρώσεις κλινοπιλολίτη – Na και LTX στους 25°C για την πρώτη και την έκτη ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε % μείωση αλατότητας

Είδος	Συγκέντρωση (g/l)	Χρόνος (h)	Na ⁺ (mg/l)	% μεταβολή [Na ⁺]	K ⁺ (mg/l)	% μεταβολή [K ⁺]	Ca ²⁺ (mg/l)	% μεταβολή [Ca ²⁺]	% μεταβολή αλατότητας
Θαλασσινό νερό	35		13.680	0	480	0	1.290	0	0
Cpt	1	1	12.870	-6	450	-6	990	-23	+11
		6	12.900	-6	480	-6	1.050	-23	+12
	5	1	12.750	-7	480	0	1.020	-21	-20
		6	13.080	-4	600	+25	1.020	-21	-16
	10	1	14.880	+9	600	+25	1.200	-7	-3
		6	12.960	-5	510	+6	990	-23	-5
	20	1	14.220	+4	600	+25	1.170	-9	-7
		6	12.930	-5	540	+13	1.110	-14	-5
Θαλασσινό νερό			12.910	0	460	0	1.100	0	0
LTX	1	1	13.020	+1	450	-2	960	-13	-7
		6	10.980	-15	360	-22	990	-10	-4
	5	1	10.680	-17	330	-28	840	-24	-2
		6	11.010	-15	300	-35	840	-24	0
	10	1	11.880	-8	330	-28	840	-24	+3
		6	12.870	0	330	-28	870	-21	-10
	20	1	12.240	-5	240	-48	810	-26	-3
		6	14.160	+10	270	-41	810	-26	-4

8.4.1.1 Σχολιασμός ιοντικών αναλύσεων

Τα αποτελέσματα των ιοντικών αναλύσεων για το κάλιο το νάτριο και το ασβέστιο που ενυπήρχαν στο ανεπεξεργαστο και επεξεργασμένο νερό στη 1^η ώρα και στην 6^η ώρα επεξεργασίας με κλινοπτιλολίτη–Na καταγράφονται στον **Πίνακας 8.6**. Για να μπορέσει να γίνει σαφής σχολιασμός των δεδομένων αυτών, ο παραπάνω πίνακας θα χωριστεί στη συνέχεια σε επιμέρους, μικρότερους πίνακες στους οποίους θα πραγματοποιείται ανάλυση των μεταβολών των ιόντων σε σχέση με την αλατότητα.

Πίνακας 8.7: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 1g/l κλινοπτιλολίτη – Na στους 25°C, για την 1^η και την 6^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή ποσοστιαίας μεταβολής της αλατότητας

Είδος	Συγκέντρωση (g/l)	Χρόνος (h)	% μεταβολή συγκέντρωσης ιόντων			% μεταβολή αλατότητας
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	
Θαλασσινό νερό	35		0	0	0	0
Cpt	1	1	-6	-6	-23	+11
		6	-6	-6	-23	+12

Πίνακας 8.7: Για την 1^η και 6^η ώρα επεξεργασίας του δείγματος θαλασσινού νερού με κλινοπτιλολίτη–Na 1g/l, παρατηρείται μείωση στη συγκέντρωση και των τριών μεταλλικών ιόντων με σαφώς εμφανέστερα μεγαλύτερη την απομάκρυνση των ιόντων ασβεστίου από το διάλυμα, μείωση της τάξης των 23%. Αρκετά μικρότερη μείωση της τάξης του 6% εμφανίζεται για τα ιόντα νατρίου και καλίου. Αντιθέτως όμως η συνολική αλατότητα παρατηρείται να αυξάνεται κατά 11% και 12% και για τους δυο χρόνους. Το γεγονός αυτό, αποδίδεται σε πιθανή απόκλιση του αγωγιμομέτρου¹⁴ ή στην πιθανότητα ιοντοανταλλαγής ιόντων που ενυπάρχουν στο φυσικό κλινοπτιλολίτη–Na ως ακαθαρσίες και ελευθερώθηκαν στο διάλυμα ή σε σφάλμα οργάνου μέτρησης.

¹⁴ Η αλατότητα προκύπτει από τη μέτρηση της αγωγιμότητας του δείγματος

Πίνακας 8.8: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 5 g/l κλινοπιλολίτη – Na στους 25°C, για την 1^η και την 6^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή ποσοστιαίας μεταβολής της αλατότητας

Είδος	Συγκέντρωση (g/l)	Χρόνος (h)	% μεταβολή συγκέντρωσης ιόντων			% μεταβολή αλατότητας
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	
Θαλασσινό νερό	35		0	0	0	0
Cpt	5	1	-7	0	-21	-20
		6	-4	+25	-21	-16

Πίνακας 8.8: Για την 1^η και 6^η ώρα επεξεργασίας του δείγματος θαλασσινού νερού με κλινοπιλολίτη 5g/l, παρατηρείται μείωση στη συγκέντρωση των ιόντων του νατρίου και του ασβεστίου με εμφανώς μεγαλύτερη την μείωση των ιόντων ασβεστίου, μείωση της τάξης των 21%. Επίσης η συγκέντρωση του καλίου αυξήθηκε κατά 25% την 6^η ώρα σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Παρατηρείται ότι η συνολική αλατότητα εμφανίστηκε μικρότερη της αρχικής και στις δύο περιπτώσεις κατά 20% και 16% για την 1^η και 6^η ώρα επεξεργασίας αντίστοιχα, γεγονός που συμφωνεί με τις τιμές των επιμέρους διαλυμένων ιόντων που εντοπίστηκαν.

Πίνακας 8.9: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 10g/l κλινοπιλολίτη – Na στους 25°C, για την 1^η και την 6^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή ποσοστιαίας μεταβολής της αλατότητας

Είδος	Συγκέντρωση (g/l)	Χρόνος (h)	% μεταβολή συγκέντρωσης ιόντων			% μεταβολή αλατότητας
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	
Θαλασσινό νερό	35		0	0	0	0
Cpt	10	1	+9	+25	-7	-3
		6	-5	+6	-23	-5

Πίνακας 8.9: Για την 1^η ώρα επεξεργασίας του δείγματος θαλασσινού νερού με κλινοπιλολίτη 10g/l, παρατηρείται μικρή μείωση στη συγκέντρωση των ιόντων

ασβεστίου και αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων νατρίου και καλίου με εμφανέστερα μεγαλύτερη την αύξηση των ιόντων καλίου, αύξηση της τάξης του 25% μέσα στην 1^η ώρα επεξεργασίας. Για την 6^η ώρα παρατηρείται μικρότερη της αρχικής συγκέντρωση των ιόντων Na κατά 5%, και Ca κατά 23% και μείωση της τιμής της συγκέντρωσης των ιόντων K σε σχέση με την πρώτη ώρα, αλλά μεγαλύτερη της αρχικής κατά 6%. Παρατηρείται ότι η συνολική αλατότητα εμφανίστηκε μικρότερη της αρχικής και στις δύο περιπτώσεις, γεγονός που για την πρώτη περίπτωση (1^η ώρα) αποδίδεται σε πιθανή απόκλιση του αγωγιμομέτρου ή στην πιθανότητα ιοντοανταλλαγής ιόντων που ενυπάρχουν στο φυσικό κλινοπιλολίτη-Na ως ακαθαρσίες και ελευθερώθηκαν στο διάλυμα αλλά στην ιοντική ανάλυση δεν εμφανίζονται. Αυτό που γίνεται εμφανές, είναι ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του κλινοπιλολίτη κατά 5g/l συνεπάγεται απότομη αύξηση των ιόντων νατρίου και καλίου. Αυτή η αύξηση πιθανώς οφείλεται στην ιοντοανταλλαγή που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της 1^{ης} ώρας λόγω αυξημένου πλέον φορτίου στο νερό λόγω της αύξησης στη συγκέντρωση του κλινοπιλολίτη-Na και των ιόντων τα οποία βρίσκονταν εγκλωβισμένα στο πλαίσιο του και απελευθερώθηκαν στο διάλυμα. Είναι πλέον φανερό πως ο ζεόλιθος εμφανίζει σταθερή προτίμηση στο ασβέστιο το οποίο είναι και το κατιόν που εμφανίζει σταθερά ποσοστά απομάκρυνσης της τάξης του 20%. Για κάθε 1Ca²⁺ που προσλαμβάνεται από το διάλυμα ελευθερώνονται 2Na⁺ ή 2K⁺. Το Na έχει το μισό μοριακό βάρος τόσο από το K⁺ όσο και από το Ca²⁺, οπότε η ανταλλαγή Na με Ca φαίνεται λιγότερο επικρατής λόγω μοριακού βάρους και σθένους καθώς με μια ανταλλαγή καλίου με ασβέστιο, ο κλινοπιλολίτης μπορεί να μειώσει το βάρος του πλαισίου που οφείλεται στα κατιόντα κατά το ήμισυ¹⁵.

¹⁵ M.B._{Ca}=40g/mol, M.B._K=39g/mol, M.B._{Na}=23g/mol

Πίνακας 8.10: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 20g/l κλινοπιλολίτη – Na στους 25°C, για την 1^η και την 6^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή ποσοστιαίας μεταβολής της αλατότητας

Είδος	Συγκέντρωση (g/l)	Χρόνος (h)	% μεταβολή συγκέντρωσης ιόντων			% μεταβολή αλατότητας
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	
Θαλασσινό νερό	35		0	0	0	0
Cpt	20	1	+4	+25	-9	-7
		6	-5	+13	-14	-5

Πίνακας 8.10: Για την 1^η ώρα επεξεργασίας του δείγματος θαλασσινού νερού με κλινοπιλολίτη–Na 20g/l, παρατηρείται αύξηση στη συγκέντρωση των ιόντων του νατρίου και του καλίου με εμφανώς μεγαλύτερη την αύξηση των ιόντων νατρίου, αύξηση της τάξης των 25%. Για την 6^η ώρα παρατηρείται μικρότερη της αρχικής συγκέντρωση των ιόντων Na κατά 5% και Ca κατά 14%. Επίσης η συγκέντρωση του K μειώθηκε κατά 60 mg/l σε σχέση με το δείγμα της 1^{ης} ώρας αλλά παρέμεινε μεγαλύτερη αυτής του αρχικού δείγματος κατά 13%. Παρατηρείται ότι η συνολική αλατότητα δεν εμφανίστηκε σε καμία από στις δύο περιπτώσεις μεγαλύτερη της αρχικής, μάλιστα την 6^η ώρα εμφανίστηκε κατά 5% χαμηλότερη, γεγονός που συμφωνεί με τις τιμές των επιμέρους διαλυμένων ιόντων που εντοπίστηκαν μόνο για την 6^η ώρα επεξεργασίας. Οι τιμές του νατρίου και του καλίου στην 1^η ώρα επεξεργασίας είναι αρκετά αυξημένες όμως η αλατότητα μειώνεται κατά 7%, Η αύξηση αυτή των ιόντων Na και K στο αρχικό στάδιο επεξεργασίας πρακτικά δείχνει πως ιόντα Na και K κινούνται από τον προσροφητή στο διάλυμα του νερού.

Πίνακας 8.11: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 1g/l LTX στους 25°C, για την 1^η και την 6^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή αλατότητας

Είδος	Συγκέντρωση (g/l)	Χρόνος (h)	% μεταβολή συγκέντρωσης ιόντων			% μεταβολή αλατότητας
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	
Θαλασσινό νερό	33.2		0	0	0	0
LTX	1	1	+1	-2	-13	-7
		6	-15	-22	-10	-4

Πίνακας 8.11: Για την 1^η ώρα επεξεργασίας του δείγματος θαλασσινού νερού με συνθετικό ζεόλιθο 1g/l, παρατηρείται ελαφριά αύξηση στη συγκέντρωση των ιόντων του νατρίου, μείωση κατά 13% στη συγκέντρωση του ασβεστίου και σχεδόν ελαφριά αύξηση στη συγκέντρωση του καλίου. Για την 6^η ώρα παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων Na κατά 15%, και K κατά 22% ενώ η συγκέντρωση των ιόντων Ca αυξήθηκε ελαφρά αλλά παρέμεινε σε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης (10%). Παρατηρείται ότι η συνολική αλατότητα εμφανίστηκε μικρότερη της αρχικής κατά περίπου 7% για την 1^η και 4% για την 6^η ώρα επεξεργασίας.

Πίνακας 8.12: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 5g/l LTX στους 25°C, για την 1^η και την 6^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή αλατότητας

Είδος	Συγκέντρωση (g/l)	Χρόνος (h)	% μεταβολή συγκέντρωσης ιόντων			% μεταβολή αλατότητα
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	
Θαλασσινό νερό	33.2		0	0	0	0
LTX	5	1	-17	-28	-24	-2
		6	-15	-35	-24	0

Πίνακας 8.12: Τόσο για την 1^η ώρα επεξεργασίας του δείγματος θαλασσινού νερού με συνθετικό ζεόλιθο 5g/l όσο και για την 6^η, παρατηρείται αισθητή μείωση στη

συγκέντρωση όλων των ιόντων. Για την 6^η ώρα εμφανίζεται μικρή αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Na με αμετάβλητη σχεδόν την τιμή των ιόντων Ca και επιπλέον μείωση των ιόντων K. Παρατηρείται ότι η συνολική αλατότητα εμφανίστηκε για την 1^η ώρα επεξεργασίας μικρότερη της αρχικής κατά 2% και 0% κατά την 6^η ώρα, παρόλο που τα επιμέρους ιόντα μειώθηκαν 15-24% και 15-35% αντίστοιχα, γεγονός που δε συμφωνεί με τις τιμές των επιμέρους διαλυμένων ιόντων που εντοπίστηκαν. Λόγω της απόκλιση των τιμών αλατότητας συμπεραίνεται ότι υπήρξε σφάλμα του οργάνου μέτρησης αλατότητας.

Πίνακας 8.13: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 10g/l LTX στους 25°C, για την 1^η και την 6^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή αλατότητας

Είδος	Συγκέντρωση (g/l)	Χρόνος (h)	% μεταβολή συγκέντρωσης ιόντων			% μεταβολή αλατότητα
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	
Θαλασσινό νερό	33.2		0	0	0	0
LTX	10	1	-8	-28	-24	+3
		6	0	-28	-21	-10

Πίνακας 8.13: Για την 1^η ώρα επεξεργασίας του δείγματος θαλασσινού νερού με συνθετικό ζεόλιθο 10g/l, παρατηρείται αισθητή μείωση στη συγκέντρωση των ιόντων του νατρίου, του ασβεστίου και του καλίου με τα ιόντα καλίου και ασβεστίου να επιδεικνύουν το μεγαλύτερο βαθμό απομάκρυνσης. Για την 6^η ώρα, παρατηρείται μικρή αύξηση της συγκέντρωσης όλων των ιόντων. Η συνολική αλατότητα εμφανίστηκε μεγαλύτερη για την 1^η ώρα κατά 3% και μικρότερη της αρχικής κατά 10% για την 6^η ώρα επεξεργασίας. Και σε αυτή την περίπτωση, λόγω της μικρής απόκλιση των τιμών αλατότητας συμπεραίνεται ότι ίσως υπήρξε σφάλμα του αγωγιμομέτρου.

Πίνακας 8.14: Πίνακας μετρήσεων ιοντικών αναλύσεων νερού πριν και μετά την επεξεργασία με 20g/l LTX στους 25°C, για την 1^η και την 6^η ώρα επεξεργασίας και συσχετισμός με την εκάστοτε τιμή αλατότητας

Είδος	Συγκέντρωση (g/l)	Χρόνος (h)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	% μεταβολή αλατότητα
Θαλασσινό νερό	33.2		0	0	0	0
LTX	20	1	-5	-48	-26	-3
		6	+10	-41	-26	-4

Πίνακας 8.14: Για την 1^η ώρα επεξεργασίας του δείγματος θαλασσινού νερού με συνθετικό ζεόλιθο 20g/l, παρατηρείται μείωση στη συγκέντρωση των ιόντων του νατρίου κατά 5%, του ασβεστίου κατά 26% και του καλίου κατά 48%. Για την 6^η ώρα, εμφανίζεται αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Na, κατά 10% μεγαλύτερης της αρχικής τιμής, με αμετάβλητη την τιμή των ιόντων Ca και ελαφριά αύξηση των ιόντων K. Η συνολική αλατότητα εμφανίστηκε και στις δύο περιπτώσεις μικρότερη της αρχικής κατά 3% και 4% αντίστοιχα, τιμές η οποία συμφωνεί με την ιοντική ανάλυση της 1^{ης} αλλά για την 6^η ώρα θα έπρεπε η αλατότητα να αυξηθεί σε σχέση με την 1^η ώρα επεξεργασίας..

Από τους παραπάνω πίνακες γίνεται αντιληπτό πως και οι δύο ζεόλιθοι δείχνουν προτίμηση στην στα κατιόντα ασβεστίου και καλίου έναντι των ιόντων νατρίου. Πιο συγκεκριμένα:

- ✚ Ο κλινοπτιλολίτης ανταλλάσσει Na και K ώστε να προσλάβει Ca καθώς σε κάθε περίπτωση εμφανίστηκε μείωση της συγκέντρωσης του ασβεστίου στο διάλυμα μετά την επεξεργασία με κλινοπτιλολίτη.
- ✚ Για τις συγκεντρώσεις 5g/l έως και 20g/l, ο κλινοπτιλολίτης εμφανίζει προτίμησης ιοντοανταλλαγής μεταξύ Ca και K. Φαίνεται ότι προσφέρει K⁺ στο διάλυμα προκειμένου να προσλάβει Ca²⁺.
- ✚ Μέχρι και τη συγκέντρωση των 5g/l, ο κλινοπτιλολίτης προσλαμβάνει και νάτριο ενώ για τις συγκεντρώσεις 10g/l και 20g/l προσδίδει κατιόντα νατρίου στο διάλυμα αλλά σε αρκετά μικρότερο βαθμό από το κάλιο.

- ✚ Ο LTX ιοντοανταλλάσσει σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από τον κλινοπιτιλολίτη (επειδή $Si/Al=1.2$). Στις συγκεντρώσεις 1g/l και 5g/l μαζί με το κάλιο και το ασβέστιο προσλαμβάνει και ένα μικρό ποσοστό νατρίου το οποίο μάλλον όμως δρα καθαρά εξισορροπητικά για το πλαίσιο.
- ✚ Ο LTX εμφανίζει ξεκάθαρη προτίμηση στο κάλιο έναντι των υπόλοιπων ιόντων και ακολουθεί το ασβέστιο με μικρή διαφορά.

9 Case Study 2: Απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικό διάλυμα με ζεόλιθο Linde Type X

9.1 Εισαγωγή

Στο παρόν ερευνητικό μέρος εξετάζεται η προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου X που συντέθηκε εργαστηριακά. Σκοπός της παρούσας έρευνας ήταν η διερεύνηση του ποσοστού απομάκρυνσης ιόντων εξασθενούς χρωμίου από απιονισμένο νερό στο οποίο έχουν προστεθεί τέτοια ιόντα. Μια τέτοια τεχνολογία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί πιθανώς για την επιλεκτική απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από ρέοντα ύδατα εάν καταστεί πλήρως αποδοτική. Στην τρέχουσα ενότητα παρουσιάζεται η έρευνα που αφορά στον έλεγχο της προσροφητικότητας του LTX μέσω της απομάκρυνσης ιόντων Cr⁶⁺ από διαλύματα απιονισμένου νερού – διχρωμικού καλίου (K₂Cr₂O₇) σε batch αντιδραστήρες.

9.2 Πειραματικό πρωτόκολλο

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων τρεις παράμετροι επιρροής λαμβάνονται υπόψιν: η θερμοκρασία, ο χρόνος και η συγκέντρωση του ζεόλιθου. Αναλυτικά η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθείται και σε αυτό το στάδιο είναι αντίστοιχη εκείνης που ακολουθήθηκε για την μελέτη προσρόφησης / ιοντοανταλλαγής του κλινοπτιλολίτη. Θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα ιοντικών αναλύσεων [Cr⁶⁺], που διεξήχθησαν με τη μέθοδο της χρωματομετρίας, για διαλύματα απιονισμένου νερού / K₂Cr₂O₇ επεξεργασμένα με συνθετικό νατριούχο ζεόλιθο τύπου X – σε συγκεντρώσεις 2:1 g/l, 2:2 g/l, 2:5 g/l, 2:10 g/l και 2:20 g/l K₂Cr₂O₇ : LTX – σε pH=4.8 – 5.5 και θερμοκρασιακό εύρος 25-70°C σύμφωνα με το πειραματικό πρωτόκολλο του **Πίνακας 9.1**. Το αρχικό pH των διαλυμάτων μετρήθηκε 4.5 ενώ κατά την επεξεργασία με ζεόλιθο ανέρχεται σε 4.7 – 5.5 αναλόγως της συγκέντρωσης LTA στο διάλυμα. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται φυσικά λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης του ζεόλιθου σε αυτό.

Πίνακας 9.1: Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιούνται για τα επεξεργασμένα δείγματα νερού με συνθετικό νατριούχο ζεόλιθο X με βάση τους παράγοντες επιρροής

Συγκέντρωση ζεόλιθου (g/l)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (h)
1	5	1 – 6
	25	1 – 6
	50	1 – 6
	70	1 – 6
2	5	1 – 6
	25	1 – 6
	50	1 – 6
	70	1 – 6
5	5	1 – 6
	25	1 – 6
	50	1 – 6
	70	1 – 6
10	5	1 – 6
	25	1 – 6
	50	1 – 6
	70	1 – 6
20	5	1 – 6
	25	1 – 6
	50	1 – 6
	70	1 – 6

9.2.1 Συσκευές, όργανα και αντιδραστήρια

9.2.1.1 Συσκευές

- ✚ Μαγνητικός αναδευτήρας με θερμαινόμενη πλάκα τριών θέσεων (Stuart / SB162-3)
- ✚ Φούρνος με μέγιστη θερμοκρασία 1200°C (Thermawatt)
- ✚ Αντλία κενού (KNF lab laborport)
- ✚ Ογκομετρικά δοχεία διαφόρων μεγεθών και χωρητικότητας

9.2.1.2 Όργανα

- ✚ Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 3 ψηφίων (ORMA – BC)
- ✚ Πεχάμετρο WTW multi 9310 IDS
- ✚ Χρωματόμετρο Smart Color meter

9.2.1.3 Αντιδραστήρια

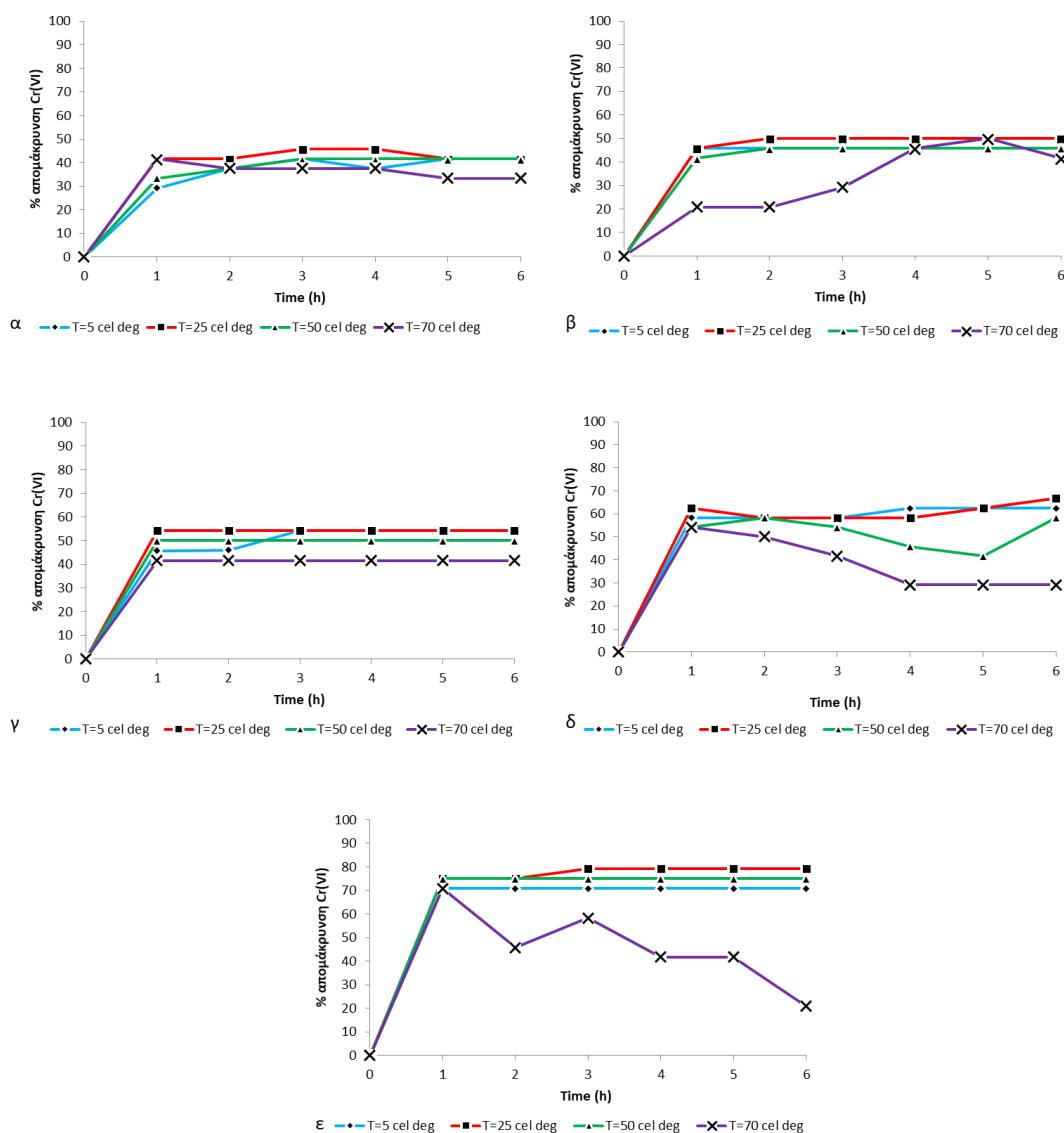
- ✚ Απιονισμένο νερό
- ✚ Διχρωμικό κάλιο $K_2Cr_2O_7$ Sigma Aldrich ACS Reagent καθαρότητας $\geq 99,8\%$
- ✚ Συνθετικός ζεόλιθος Linde Type X-Na

9.3 Αποτελέσματα ιοντικών αναλύσεων

Προκειμένου να γίνει αντιληπτή σε πρώτη φάση η τυχόν προσρόφιση των διαλυμένων ιόντων Cr^{6+} από το συνθετικό ζεόλιθο και να διερευνηθεί η επιρροή της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας του ζεόλιθου σε αυτή τη διαδικασία, πραγματοποιήθηκαν σειρές ιοντικών αναλύσεων. Σκοπός των μετρήσεων αυτών είναι η μεταβολή των δύο αυτών χαρακτηριστικών παραμέτρων να αποτελέσει ενδεικτικό παράγοντα της πιθανότητας απιονισμού και της ιοντοανταλλακτικής ισχύος του ζεόλιθου X.

9.3.1 Γραφήματα ιοντικής μεταβολής $[Cr^{6+}]$ ως προς το χρόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες Linde Type X σε διάλυμα α) 2:1 g/l, β) 2:2 g/l, γ) 2: 5 g/l, δ) 2;10 g/l και ε) 2:20 g/l $K_2Cr_2O_7$: LTX

Στο Σχήμα 9.1 παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα γραφήματα ποσοστιαίας ιοντικής μεταβολής Cr^{6+} σε διαλύματα α) 2:1 g/l, β) 2:2 g/l και γ) 2:5g/l, δ) 2;10g/l και ε) 2:20g/l $K_2Cr_2O_7$:LTX όπως προέκυψαν από σειρά μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στους 5°C, 25°C, 50°C, 70°C για χρονικό διάστημα 1 – 6 ώρες. Ο ζεόλιθος X είναι προ θερμασμένος στους 300°C για 3 ώρες προς απαλλαγή από τυχόν ακαθαρσίες.



Σχήμα 9.1: Γραφήματα απεικόνισης ποσοστιαίων μεταβολών απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου για τις συγκεντρώσεις: α) 2: 1 g/l; β) 2: 2 g/l; γ) 2: 2.5 g/l; δ) 2:10 g/l; και ε) 2:20 g/l $K_2Cr_2O_7$: LTX

Σχήμα 9.1α: Παρατηρείται ότι τα καλύτερα αποτελέσματα μείωσης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου λαμβάνονται στην καμπύλη για τους 25°C. Συγκεκριμένα φαίνεται ότι από την πρώτη κιόλας ώρα επεξεργασίας τα επίπεδα ιόντων εξασθενούς χρωμίου ελαττώνονται κατά 42% όπου και παραμένουν και για τη δεύτερη ώρα επεξεργασίας, κατόπιν και για 2 ώρες ακόμα μειώνονται στο 46% και εντέλει σταθεροποιούνται στο 42% μέχρι και την 6^η ώρα. Για τους 5°C, τους 50°C και τους

70°C τα επίπεδα μείωσης του εξασθενούς χρωμίου είναι αρκετά ικανοποιητικά αλλά όχι στον ίδιο βαθμό με αυτά των 25°C.

Σχήμα 9.1β: Σε αυτό το γράφημα γίνεται αντιληπτό πως τα καλύτερα αποτελέσματα μείωσης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου λαμβάνονται στην καμπύλη για τους 25°C. Συγκεκριμένα φαίνεται ότι από την πρώτη και όλα ώρα επεξεργασίας τα επίπεδα ιόντων εξασθενούς χρωμίου ελαττώνονται κατά 46% και από τη δεύτερη ώρα επεξεργασίας μειώνονται κατά 50% και παραμένουν σταθερά μέχρι και την 6^η ώρα. Για τους 5°C και για τους 50°C τα επίπεδα μείωσης του εξασθενούς χρωμίου είναι αρκετά ικανοποιητικά αλλά όχι στον ίδιο βαθμό με αυτά των 25°C. Τα αποτελέσματα στους 70°C δεν είναι ικανοποιητικά και είναι αναμενόμενα, καθώς σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνεται η κινητικότητα των ιόντων μεταξύ του διαλύματος και του προσροφητικού μέσου και ενισχύεται η ιοντοανταλλακτικότητα μεταξύ των δεσμευμένων ιόντων και των ελεύθερων ιόντων του διαλύματος.

Σχήμα 9.1γ: Σε αυτό το γράφημα γίνεται αντιληπτό πως τα καλύτερα αποτελέσματα μείωσης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου λαμβάνονται στην καμπύλη για τους 25°C. Συγκεκριμένα φαίνεται ότι από την πρώτη και όλα ώρα επεξεργασίας τα επίπεδα ιόντων εξασθενούς χρωμίου ελαττώνονται κατά 54% και παραμένουν σταθερά στα μέχρι και την 6^η ώρα. Για τους 5°C εμφανίζεται επίσης μεγάλη ιοντική απομάκρυνση που όμως επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερα στην τρίτη ώρα επεξεργασίας. Στους 50°C παρατηρείται ραγδαία μείωση των ιόντων από την πρώτη ώρα κατά 50% όπου και παραμένουν σταθερά μέχρι και το τέλος της διαδικασίας. Στους 70°C τα επίπεδα μείωσης του εξασθενούς χρωμίου είναι αρκετά ικανοποιητικά αλλά όχι στον ίδιο βαθμό με αυτά των 25°C καθώς η μείωση ιόντων αγγίζει το 42% και σταθεροποιείται σε αυτό το σημείο μέχρι το πέρας της διεργασίας.

Σχήμα 9.1δ: Παρατηρείται ότι τα καλύτερα αποτελέσματα μείωσης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου λαμβάνονται στην καμπύλη για τους 25°C και τους 5°C. Συγκεκριμένα φαίνεται ότι από την πρώτη κιόλας ώρα επεξεργασίας τα επίπεδα ιόντων εξασθενούς χρωμίου ελαττώνονται κατά 63% (25°C) και 58% (5°C) και κατόπιν την πέμπτη ώρα κατά 63% και στις δυο περιπτώσεις, όπου και παραμένουν σταθερά μέχρι και την 6^η ώρα. Για τους 50°C και για τους 70°C τα επίπεδα μείωσης του εξασθενούς χρωμίου είναι αρκετά ικανοποιητικά αλλά όχι στον ίδιο βαθμό με αυτά των 25°C. Επίσης εμφανίζονται αρκετά ασταθή με άνοδο μετά τη δεύτερη ώρα επεξεργασίας και

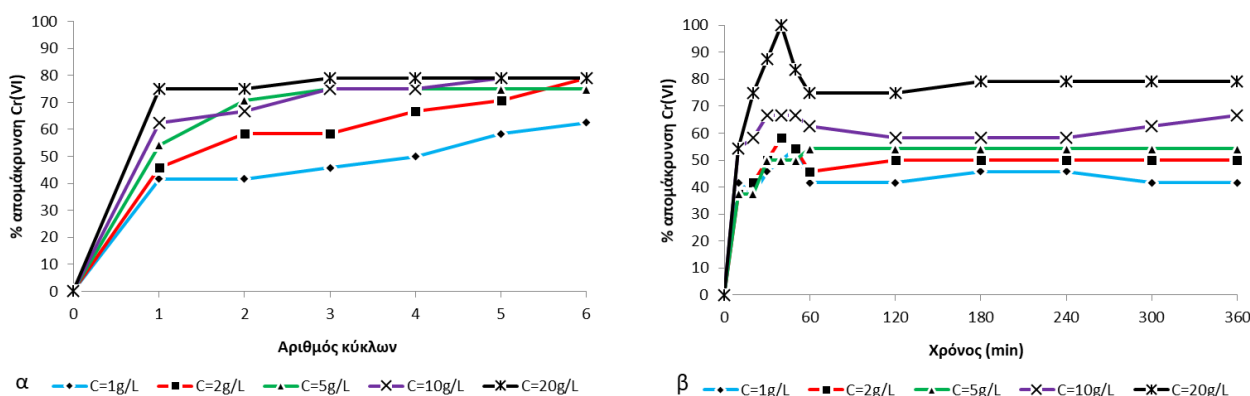
στις δύο θερμοκρασίες. Οι μεταβολές αυτές είναι αναμενόμενες καθώς σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνεται η κινητικότητα των ιόντων μεταξύ του διαλύματος και του προσροφητικού μέσου και ενισχύεται η ιοντοανταλλακτικότητα μεταξύ των δεσμευμένων ιόντων και των ελεύθερων ιόντων του διαλύματος.

Σχήμα 9.1ε: Και σε αυτό το γράφημα παρατηρείται ότι τα καλύτερα αποτελέσματα μείωσης των ιόντων εξασθενούς χρωμίου λαμβάνονται στην καμπύλη για τους 25°C και αντιπροσωπεύουν τα χαμηλότερα επίπεδα ιόντων χρωμίου που έχουν μετρηθεί μέχρι στιγμής. Συγκεκριμένα φαίνεται ότι από την πρώτη κιόλας ώρα επεξεργασίας τα επίπεδα ιόντων εξασθενούς χρωμίου ελαττώνονται κατά 75% και κατόπιν κατά 79% και παραμένουν σταθερά μέχρι και την 6^η ώρα. Για τους 5°C και για τους 50°C τα επίπεδα μείωσης του εξασθενούς χρωμίου είναι πολύ ικανοποιητικά και συγκρίσιμα με εκείνα των 25°C. Τα επίπεδα μείωσης του χρωμίου στους 70°C είναι ασταθή, αλλά και σε αυτή την περίπτωση ενδεικτικά της αυξημένης ιοντοανταλλακτικότητας μεταξύ των δεσμευμένων ιόντων και των ελεύθερων ιόντων του διαλύματος που επικρατεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Οι ποσοστιαίες μεταβολές απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου ως προς 6 ωριαίους κύκλους επεξεργασίας με LTX παρουσιάζονται στο **Σχήμα 9.2α** και στον **Πίνακα 9.3**. Οι ποσοστιαίες μεταβολές απομάκρυνσης ιόντων εξασθενούς χρωμίου ως προς το χρόνο (κάθε 10 λεπτά για την πρώτη ώρα και κάθε 1 ώρα για κάθε επόμενη μέτρηση) σε T=25°C για όλες τις συγκεντρώσεις LTX απεικονίζονται στο γράφημα % απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου του **Σχήμα 9.2β** και του **Πίνακα 9.2**.

Πίνακας 9.2: Ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων εξασθενούς χρωμίου ως προς το χρόνο (συγκεντρωτικό από τα πρώτα 10 λεπτά έως τις 6 ώρες) σε T=25°C για ζεόλιθο X, για τις αναλογίες: α) 2:1 g/l, β) 2:2 g/l και γ) 2: 5 g/l, δ) 2:10 g/l και ε) 2:20 g/l K₂Cr₂O₇ : LTX

Χρόνος (sec)	[LTX]=1 g/L				[LTX]=2 g/L				[LTX]=5 g/L				[LTX]=10 g/L				[LTX]=20 g/L			
	% [Cr ⁶⁺] μείωση																			
	T=5°C	T=25°C	T=50°C	T=70°C	T=5°C	T=25°C	T=50°C	T=70°C	T=5°C	T=25°C	T=50°C	T=70°C	T=5°C	T=25°C	T=50°C	T=70°C	T=5°C	T=25°C	T=50°C	T=70°C
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10		42				38				38				54				54		
20		38				42				38				58				75		
30		46				50				50				67				88		
40		50				58				50				67				100		
50		54				54				50				67				83		
60	29	42	33	42	46	46	42	21	46	54	50	42	58	63	54	54	71	75	75	71
120	38	42	38	38	46	50	46	21	46	54	50	42	58	58	58	50	71	75	75	46
180	42	46	42	38	46	50	46	29	54	54	50	42	58	58	54	42	71	79	75	58
240	38	46	42	38	46	50	46	46	54	54	50	42	63	58	46	29	71	79	75	42
300	42	42	42	33	46	50	46	50	54	54	50	42	63	63	42	29	71	79	75	42
360	42	42	42	33	46	50	46	42	54	54	50	42	63	67	58	29	71	79	75	21



Σχήμα 9.2: α) Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου ως προς τον αριθμό των κύκλων επεξεργασίας με LTX στους 25°C και για τους λόγους: i) 2: 1 g/l, ii) 2:2 g/l; iii) 2:5 g/l, iv) 2:10 g/l; και v) 2:20 g/l $K_2Cr_2O_7$: LTX. β) Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου προς το χρόνο (ανά 10 min για την πρώτη ώρα επεξεργασίας) στους 25°C και για τους λόγους: i) 2: 1 g/l, ii) 2: 2 g/l and iii) 2: 5 g/l, iv) 2: 10 g/l και v) 2:20 g/l $K_2Cr_2O_7$: LTX

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 9.2α**, για τις μεγάλες συγκεντρώσεις ζεόλιθου, το δείγμα φτάνει σε κορεσμό στο 75%, μέσα στον πρώτο κύκλο επεξεργασίας και κάθε καινούρια δοσολογία που προστίθεται δεν επιφέρει καμία αλλαγή στην αποκτηθείσα ισορροπία του διαλύματος. Για τις μικρότερες συγκεντρώσεις ζεόλιθου (1g/l και 2g/l), το υλικό συνεχίζει να προσροφά / ιοντοανταλλάσσει αργά και σταθερά μέχρι και τον έκτο κύκλο επεξεργασίας. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι μια συγκεκριμένη συγκέντρωση ζεόλιθου σε έλλειψη κατιόντων στο διάλυμα δεν ιοντοανταλλάσσει. Θα ήταν χρήσιμο σε επόμενο στάδιο αυτής της έρευνας να διεξαχθεί πειραματική μεθοδολογία στην οποία μετά την πρώτη ώρα επεξεργασίας με μια x ποσότητα ζεόλιθου ο επόμενος κύκλος επεξεργασίας θα πραγματοποιούνταν με x/2 ποσότητα ζεόλιθου, μετά με x/4 κοκ., ώστε να μπορέσει να πραγματοποιηθεί μια επιπλέον εκτίμηση της κινητικής. Τα κλάσματα φυσικά μπορούν να μεταβάλλονται κατά το βέλτιστο.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί πως το σημείο στο οποίο η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου αγγίζει το 100% (**Σχήμα 9.2β**) δεν προέκυψε τυχαία καθώς η μέτρηση είναι επαναλήψιμη. Τοποθετείται στα 40 λεπτά επεξεργασίας με LTX και αποτελεί σημείο εκτός ισορροπίας καθώς στα επόμενα 10 λεπτά το

σύστημα φαίνεται να αποβάλλει εξασθενές χρώμιο στο διάλυμα του διχρωμικού καλίου και να επέρχεται σε χημική ισορροπία στο 75% απομάκρυνσης. Μια πιθανή εξήγηση για αυτό είναι πως επειδή για κάθε 6Na^+ (από τις περιοχές του το Al) που ανταλλάσσει ο LTA με 1Cr^{6+} , εντέλει καταλήγει να εμφανίζει περιοχές οι οποίες δεν έχουν κατιοντική εξισορρόπηση καθώς για κάθε 1Cr^{6+} , 5 περιοχές που προσέφεραν Na^+ μένουν αλλά δεν καλύφθηκαν από Cr^{6+} μένουν αρνητικά φορτισμένες και αυτό αποτελεί μια κατάσταση χημικής ανισορροπίας για το ζεόλιθο, οπότε προσφέρει Cr^{6+} πίσω στο διάλυμα για να πάρει Na^+ από το διάλυμα και να ισορροπήσει σε μια βέλτιστη κατάσταση, για αυτό και μετά το σημείο στα 40 λεπτά η πτώση της καμπύλης είναι απότομη. Επίσης το Cr^{6+} με μοριακό βάρος 52g/mol , είναι σχεδόν διπλάσιο από το Na^+ (23g/mol), οπότε το πλαίσιο του ζεόλιθου εντέλει αντικαθίσταται με κάτι πολύ ελαφρύτερο σε γενική σκοπιά (52g/mol έναντι $23 \cdot 6=138\text{g/mol}$), αλλά με διπλάσιο κατά τόπους βάρος. Οπότε και σε αυτή την περίπτωση είναι πιθανό ότι ο ζεόλιθος προσπαθεί να επαναφέρει την ισορροπία στο πλαίσιο αντικαθιστώντας μερικά χρώμια από αυτά που προσέλαβε με νάτρια που απόθεσε προηγουμένως στο διάλυμα. Τα κάλια που ενυπάρχουν στο διάλυμα με μοριακό βάρος 39g/mol πιθανώς δεν θα προτιμηθούν έναντι των νατρίων.

Πίνακας 9.3: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου ως προς τον αριθμό κύκλων επεξεργασίας με LTX σε θερμοκρασία $T = 25^\circ\text{C}$ και για τους λόγους: i) 2:1 g/l, ii) 2:2 g/l, iii) 5 g/l, iv) 2. 10 g/l και v) 2:20 g/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: LTX

Κύκλοι επεξεργασίας	T=25°C % [Cr^{6+}] απομάκρυνση				
	C=1g/l	C=2g/l	C=5g/l	C=10g/l	C=20 g/l
0	0	0	0	0	0
1	42	46	54	63	75
2	42	58	71	67	75
3	46	58	75	75	79
4	50	67	75	75	79
5	58	71	75	79	79
6	63	79	75	79	79

Το σημείο αυτό θα πρέπει να αναλυθεί και να μοντελοποιηθεί η κινητική του συστήματος για την πρώτη ώρα επεξεργασίας καθώς θα μπορούσαν να βγουν πολύτιμα

συμπεράσματα ώστε να επιτυγχάνεται σε κυκλική και συνεχόμενη βάση 100% απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου.

10 Case Study 3: Απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικό διάλυμα με ζεόλιθο Linde Type A

10.1 Εισαγωγή

Μετά την επεξεργασία του υδατικού διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ με ζεόλιθο Linde Type X (Si/Al=1.2), όπως παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 9, για την ίδια διαδικασία χρησιμοποιήθηκε ζεόλιθος Linde Type A (Si/Al=1) με σκοπό τον προσδιορισμό του ποσοστού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από το υδατικό διάλυμα αλλά και το πόσο σημαντική είναι η διαφορά του 0.2 στη διαφορά των δυο λόγων μεταξύ τους για τους ζεόλιθους σε σχέση με την ιοντοανταλλαγή.

10.2 Πειραματικό πρωτόκολλο

Θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα ιοντικών αναλύσεων $[Cr^{6+}]$, που διεξήχθησαν με τη μέθοδο της χρωματομετρίας, για διαλύματα απιονισμένου νερού / $K_2Cr_2O_7$ επεξεργασμένα με συνθετικό νατριούχο ζεόλιθο τύπου X – σε συγκεντρώσεις 2:1 g/l, 2:2 g/l, 2:5 g/l, 2:10 g/l και 2:20 g/l $K_2Cr_2O_7$: LTX – σε pH=4.7 – 5.5 και θερμοκρασιακό εύρος 25-70°C σύμφωνα με το πειραματικό πρωτόκολλο των **Πίνακας 10.1** και **Πίνακας 10.2**. Το αρχικό pH των διαλυμάτων μετρήθηκε 4.5 ενώ κατά την επεξεργασία με ζεόλιθο ανέρχεται σε 4.7 – 5.5 αναλόγως της συγκέντρωσης LTA στο διάλυμα. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται φυσικά λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης του ζεόλιθου σε αυτό.

10.2.1 Συσκευές, όργανα και αντιδραστήρια

10.2.1.1 Συσκευές

- ✚ Μαγνητικός αναδευτήρας με θερμαινόμενη πλάκα τριών θέσεων (Stuart / SB162-3)
- ✚ Φούρνος με μέγιστη θερμοκρασία 1200°C (Thermawatt)
- ✚ Αντλία κενού (KNF lab laborport)

- ✚ Ογκομετρικά δοχεία διαφόρων μεγεθών και χωρητικότητας

10.2.1.2 Όργανα

- ✚ Αναλυτικός ζυγός ακριβείας 3 ψηφίων (ORMA – BC)
- ✚ Πεχάμετρο WTW multi 9310 IDS
- ✚ Χρωματόμετρο Smart Color meter

10.2.1.3 Αντιδραστήρια

- ✚ Απιονισμένο νερό
- ✚ Διχρωμικό κάλιο $K_2Cr_2O_7$ Sigma Aldrich ACS Reagent καθαρότητας $\geq 99,8\%$
- ✚ Συνθετικός ζεόλιθος Linde Type A-Na

10.3 Αποτελέσματα ιοντικών αναλύσεων

10.3.1 Γραφήματα ποσοστιαίας απομάκρυνσης $[Cr^{6+}]$ ως προς τον αριθμό κύκλων επεξεργασίας με Linde Type A σε θερμοκρασία $25^\circ C$ και σε διάλυμα: α) 2:1 g/l, β) 2:2 g/l και γ) 2: 5 g/l, δ) 2;10 g/l και ε) 2:20 g/l $K_2Cr_2O_7$: LTA

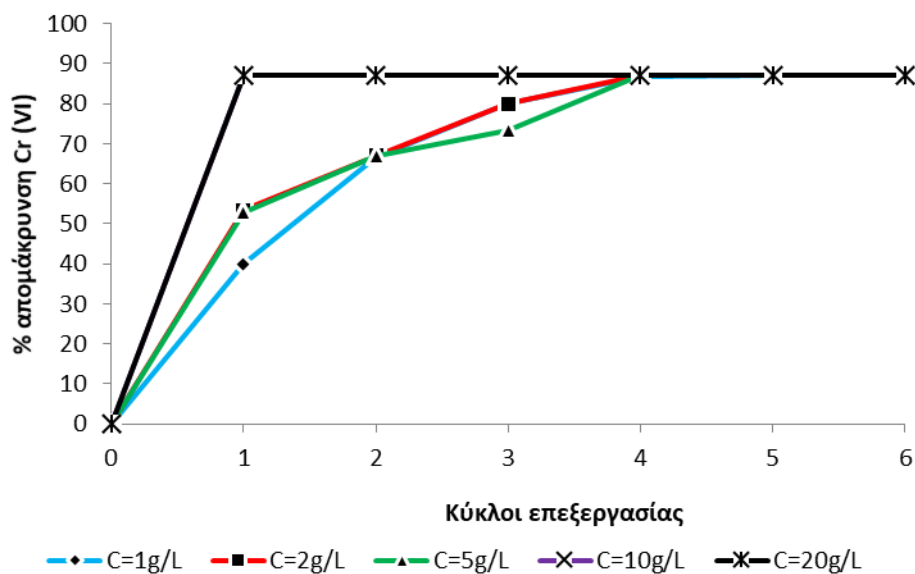
Στο **Σχήμα 10.1** παρουσιάζονται γραφικά τα ποσοστά απομάκρυνσης ενώ στον **Πίνακας 10.1** παρουσιάζονται οι τιμές που αντιστοιχούν στα γραφήματα για δείγμα που υποβλήθηκε σε κύκλους επεξεργασίας της μιας ώρας με LTA για όλες τις συγκεντρώσεις. Σε αυτή την περίπτωση η μελέτη εντοπίστηκε κατευθείαν στους $25^\circ C$ για τις συγκεντρώσεις ζεόλιθου που παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν και πραγματοποιήθηκαν ιοντικές μετρήσεις εξασθενούς χρωμίου ανά 1 ώρα για κάθε επόμενη μέτρηση με μέγιστο χρονικό όριο τις 6 ώρες. Ο ζεόλιθος X είναι προθερμασμένος στους $300^\circ C$ για 3 ώρες προς απαλλαγή από τυχόν ακαθαρσίες.

Πίνακας 10.1: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου ως προς τον αριθμό κύκλων επεξεργασίας με LTX σε θερμοκρασία $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ για τους λόγους: i) 2:1 g/l, ii) 2:2 g/l, iii) 5 g/l, iv) 2. 10 g/l και v) 2:20 g/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: LTA

Κύκλοι επεξεργασίας	T=25°C % $[\text{Cr}^{6+}]$ απομάκρυνση				
	C=1g/l	C=2g/l	C=5g/l	C=10g/l	C=20 g/l
0	0	0	0	0	0
1	40	53	53	87	87
2	67	67	67	87	87
3	80	80	73	87	87
4	87	87	87	87	87
5	87	87	87	87	87
6	87	87	87	87	87

Παρατηρούμε πως με τη χρήση του Linde Type A, συνολικά επιτυγχάνονται υψηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου καθώς από τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας ειδικά για τις συγκεντρώσεις 10g/l και 20g/l LTA επιτυγχάνεται 87% απομάκρυνση που είναι και η μέγιστη τιμή. Επίσης γίνεται φανερό πως σε σχέση με τον LTX, ο LTA επιτυγχάνει έως και 20% μεγαλύτερη απομάκρυνση στον 6^ο κύκλο επεξεργασίας στις μικρότερες συγκεντρώσεις ενώ τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις επιτυγχάνει 10% επιπλέον.

Τέλος, γίνεται ορατό και σε αυτή την περίπτωση ότι στο 87% απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου το διάλυμα επέρχεται σε χημική ισορροπία και δεν αγγίζει το 100%. Παρόλα αυτά το ποσοστό απομάκρυνσης είναι πολύ υψηλό και μάλιστα για τις συγκεντρώσεις 10g/l και 20g/l η μέγιστη απομάκρυνση επιτυγχάνεται από τον πρώτο κύκλο επεξεργασίας.



Σχήμα 10.1: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου ως προς τον αριθμό των κύκλων επεξεργασίας με LTX στους 25°C και για τους λόγους: i) 2: 1 g/l, ii) 2:2 g/l; iii) 2:5 g/l, iv) 2:10 g/l; και v) 2:20 g/l $K_2Cr_2O_7$: LTA.

10.3.2 *Γραφήματα ποσοστιαίας απομάκρυνσης $[Cr^{6+}]$ ως προς το χρόνο (ανά 10 min για την πρώτη ώρα επεξεργασίας) για $T= 25^{\circ}C$ και σε διάλυμα: α) 2:1 g/l, β) 2:2 g/l και γ) 2: 5 g/l, δ) 2:10 g/l και ε) 2:20 g/l $K_2Cr_2O_7$: LTA*

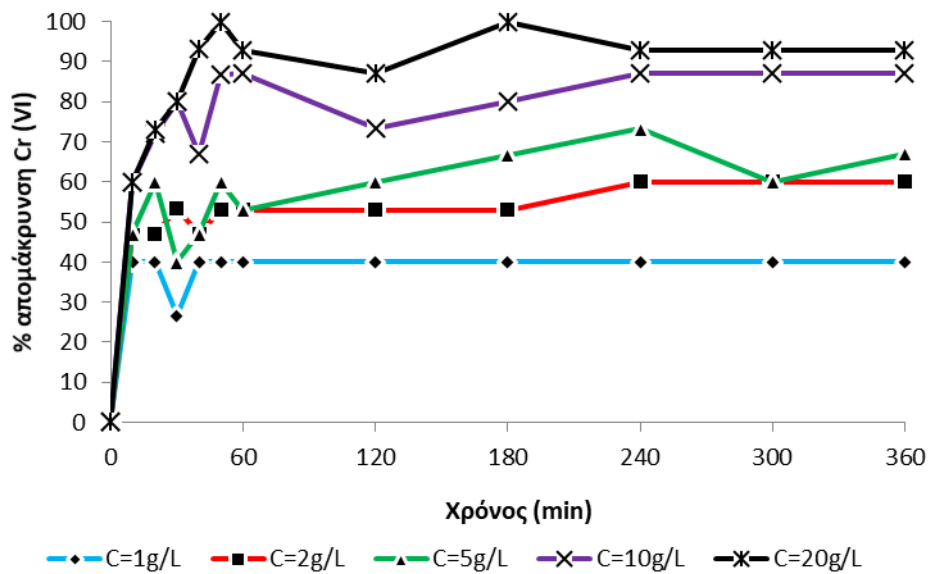
Στον **Πίνακας 10.2** και στο **Σχήμα 10.2** αναπαρίστανται ποσοτικά και γραφικά αντίστοιχα τα ποσοστά απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου για δείγμα που επεξεργάστηκε με 1 g/l, 2 g/l και 5 g/l, 10 g/l και 20 g/l LTA. Το δείγμα μετρήθηκε ως προς τη συγκέντρωση χρωμίου κάθε 10 λεπτά για την πρώτη ώρα και κάθε μία ώρα για τις επόμενες ώρες με μέγιστο τις 6 ώρες επεξεργασίας. Κατόπιν υπολογίστηκε η επί τοις εκατό απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου σε σχέση με το αρχικό δείγμα η οποία και παρουσιάζεται. Βέβαια ένα ακόμα προτέρημα του LTA σε σχέση με τον LTX είναι η κυβική δομή του πλαισίου του με αρκετά μεγάλους κενούς χώρους, κάτι το οποίο οδηγεί σε ακόμα καλύτερες προσροφητικές ιδιότητες.

Πίνακας 10.2: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου ως προς τον αριθμό κύκλων επεξεργασίας με LTA σε θερμοκρασία $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ και για τους λόγους: i) 2:1 g/l, ii) 2:2 g/l, iii) 5 g/l, iv) 2. 10 g/l και v) 2:20 g/l $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: LTA

Χρόνος (min)	T=25°C				
	% $[\text{Cr}^{6+}]$ απομάκρυνση				
	C=1g/l	C=2 g/l	C=5 g/l	C=10 g/l	C=20 g/l
0	0	0	0	0	0
10	40	47	47	60	60
20	40	47	60	72	73
30	27	53	60	80	80
40	40	47	47	67	93
50	40	53	60	87	100
60	40	53	53	87	93
120	40	53	60	73	87
180	40	53	67	80	100
240	40	60	73	87	93
300	40	60	60	87	93
360	40	60	67	87	93

Από τα δεδομένα που συλλέγονται από τον **Πίνακας 10.2** και το **Σχήμα 10.2** γίνεται φανερό ότι για τη συγκέντρωση 1g/l η επί τοις εκατό απομάκρυνση χρωμίου είναι ίδια και για τους δυο τύπους ζεόλιθου συγκριτικά. Όμως, για τις συγκεντρώσεις 2g/l και πάνω η απομάκρυνση χρωμίου αυξάνεται ραγδαία για το δείγμα που επεξεργάστηκε με LTA. Μάλιστα, στα 20g/l στο σημείο εκτός ισορροπίας των 50 λεπτών αλλά και στις τρεις ώρες επεξεργασίας η απομάκρυνση χρωμίου αγγίζει το 100%. Μετά τις 3 ώρες σταθεροποιείται στο 93%, ποσοστό πολύ υψηλότερο από το 75% του LTX.

Τα αυξημένα αυτά ποσοστά αποδεικνύουν ότι έστω και κατά 0.2 μεγαλύτερος λόγος Si/Al αντιστοιχεί σε πολύ μεγαλύτερη ιοντοανταλλαγή που αποτελεί το δεύτερο μηχανισμό παγίδευσης ιόντων του ζεόλιθου, μαζί με την προσρόφηση.



Σχήμα 10.2: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου προς το χρόνο (ανά 10 min για την πρώτη ώρα επεξεργασίας) στους 25 ° C και για τους λόγους: i) 2: 1 g/l, ii) 2: 2 g/l and iii) 2: 5 g/l, iv) 2: 10 g/l και v) 2:20 g/l $K_2Cr_2O_7$: LTA

Και σε αυτή την περίπτωση πρέπει να σημειωθεί πως τα δυο σημεία στα οποία η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου αγγίζει το 100% (**Σχήμα 10.2**) δεν προέκυψαν τυχαία καθώς οι μετρήσεις ήταν επαναλήψιμες. Τοποθετούνται στα 50 λεπτά και στις 3 ώρες επεξεργασίας με LTA και σε αυτή την περίπτωση αποτελούν σημείο εκτός ισορροπίας αλλά όχι με τις απότομες διακυμάνσεις που παρουσίασε ο LTX καθώς οι επόμενες μεταβολές τοποθετούνται στο 93%.



Εικόνα 10.1: Ένυδρο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$: αριστερά: πριν την επεξεργασία με ζεόλιθο, δεξιά: μετά την 3^η ώρα επεξεργασίας με LTX 2g/l

Στην **Εικόνα 10.1** παρουσιάζεται το ένυδρο διάλυμα διχρωμικού καλίου πριν και μετά την επεξεργασία με ζεόλιθο για 50min (100% απομάκρυνση). Η χρωματική αλλαγή είναι ορατή με γυμνό οφθαλμό καθώς το αρχικό διάλυμα εμφανίζεται βαθύ κίτρινο / πορτοκαλί, ενώ το τελικό διάλυμα εμφανίζεται απαλό κίτρινο λόγω της έλλειψης χρωμίου που προσθέτει το κόκκινο χρώμα.

11 Συμπεράσματα

11.1 Νανοσωματίδια Μαγνητίτη/β-Κυκλοδεξτρίνης (Fe₃O₄/β-CD)

Οι κυκλοδεξτρίνες είναι κυκλικοί ολιγοσακχαρίτες σε σχήμα κόλουρου κώνου, οι οποίοι δεσμεύουν στην υδρόφοβή τους κοιλότητα οργανικές ενώσεις δημιουργώντας μη ομοιοπολικούς δεσμούς (host – guest δεσμοί). Επίσης μπορούν να ενωθούν με διάφορα οργανικά αντιδρώντα στις εξωτερικές υδροξυλομάδες τους. Είναι κατάλληλες ενώσεις για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων από υδάτινους όγκους αλλά και για την παγίδευση και συλλογή ουσιών όπως οι πολυφαινόλες.

Στην παρούσα έρευνα συμπλοκοποιήθηκαν επιτυχώς μέσω των μεθόδων της μικροκυματικής αλλά και της προηγμένης συγκαταβύθισης, νανοσωματίδια μαγνητίτη με β-κυκλοδεξτρίνη μέσω ενδιάμεσων δεσμών ισοκυανικών ομάδων που προέκυψαν από τη χημική ένωση HMDI. Ο μικροδομικός χαρακτηρισμός μέσω ακτινών X έδειξε μετατοπισμένες κορυφές σε σχέση με το μαγνητίτη (ένδειξη συμπλοκοποίησης) και από την εξίσωση Debye Scherrer υπολογίστηκε μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη από 13.6nm – 45.46nm για τα νανοσωματίδια που συντέθηκαν με τη μέθοδο της μικροκυματικής συγκαταβύθισης, ενώ τα δείγματα που συντέθηκαν με τη μέθοδο της προηγμένης συγκαταβύθισης εμφάνισαν μέγεθος κρυσταλλίτη 21.97nm και 36.11nm αναλόγως με το χρόνο ανάδυσής τους. Το δείγμα CDMA1 που ανήκει στο ηπιότερο ενεργειακό προφίλ (160W, 5min,) εμφάνισε το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη.

Τα αποτελέσματα του χημικού χαρακτηρισμού FTIR έδειξαν πολύ καλό βαθμό συμπλοκοποίησης για όλα τα δείγματα που συντέθηκαν και με τους δύο τρόπους με τα δείγματα. Τα καλύτερα αποτελέσματα επικάλυψης παρατηρούνται για CDMA5, CDMA4 ενώ το δείγμα CDMA1 φαίνεται να μην έχει επικαλυφθεί. Αν και το μέγεθος κρυσταλλίτη για τα CDMA5 και τα CDMA4 είναι το δεύτερο μεγαλύτερο, η επίστρωση β-CD φαίνεται να είναι η πιο επιτυχημένη σε αυτά τα δύο.

Τα αποτελέσματα μαγνητομετρίας έδειξαν πολύ καλές μαγνητικές ιδιότητες (υψηλό M_s) και υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά με τα δείγματα CDICP1 και CDMA4 να επιδεικνύουν τις καλύτερες μαγνητικές ιδιότητες.

Τα αποτελέσματα του SEM έδειξαν ανισοκατανομή κόκκων και συσσωματώσεις ενώ δυστυχώς δεν υπήρχε η δυνατότητα TEM ώστε να παρατηρηθούν τα μικρότερα νανοσωματίδια.

Ο χαρακτηρισμός υδροδυναμικών ιδιοτήτων DLS για το δείγμα CDMA1 έδειξε πολυδιασπορά και μέση υδροδυναμική ακτίνα 196nm και δυναμικό zeta -20, γεγονός που οφείλεται σε διάφορα συσσωματώματα που προέκυψαν τόσο κατά τη διάρκεια της σύνθεσης όσο και κατά την αποθήκευση των δειγμάτων. Τα μεγάλα συσσωματώματα λογικά προκλήθηκαν στο στάδιο της φύλαξης και αποθήκευσης καθώς η μέτρηση του μαγνητικού βρόχου υστέρησης έδειξε ανυστερητική συμπεριφορά που ανταποκρίνεται σε σωματίδια μεγέθους <50nm (κατά σύμβαση). Η υδροδυναμική ακτίνα που υπολογίστηκε για το δείγμα CDMA1 αντιπροσωπεύει όλα τα δείγματα της σειράς καθώς οι συνθήκες που καθορίζουν τη συσσωμάτωση ή όχι των σωματιδίων (αδρανής ατμόσφαιρα, δυνατότητα ισόθερμης παραμονής σε χαμηλές θερμοκρασίες), και συνεπώς επηρεάζουν την γκαουσιανή κατανομή, είναι αντίστοιχες για κάθε δείγμα της σειράς. Αυτή η αρχή ισχύει για όλες τις σειρές δειγμάτων.

Το βέλτιστο ενεργειακό προφίλ για αυτή τη διαδικασία αποδείχθηκε ότι ήταν το ενεργειακό προφίλ για το δείγμα CDMA4 (640W, 2min) καθώς αντιστοιχούσε στο δείγμα που επέδειξε τις καλύτερες ιδιότητες σε κάθε χαρακτηρισμό.

11.2 Νανοςωματίδια Μαγνητίτη / EDTA (Fe_3O_4 / EDTA)

Το EDTA είναι μια οργανική ένωση που συμπεριφέρεται ως τετραπρωτικό οξύ. Σχηματίζει στο εσωτερικό του μια κοιλότητα η οποία δημιουργεί χηλικούς δεσμούς με διάφορα μέταλλα. Οι χηλικοί δεσμοί είναι πάρα πολύ δυνατοί δεσμοί και έτσι το EDTA χρησιμοποιείται στην απομάκρυνση ρύπων βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα.

Στα πλαίσια της παρούσας έρευνας συντέθηκαν νανοςωματίδια Fe_3O_4 /EDTA σε βασικό περιβάλλον μέσω της μεθόδου της μικροκυματικής συγκαταβύθισης για διάφορα ενεργειακά προφίλ (σειρά δειγμάτων E). Τα αποτελέσματα του XRD έδειξαν και σε αυτή την περίπτωση μετατοπισμένες κορυφές, ενδεικτικό συμπλοκοποίησης και από την εξίσωση Debye-Scherrer υπολογίστηκε μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη από 5.2nm

έως 12.6nm με τα δείγματα E1 (320W, 3min, 57.600J) και E7 (800W, 2min, 96.000J) να εμφανίζουν το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη. Παρόλα αυτά η απόκλιση στα μεγέθη είναι της τάξης των ± 7 nm.

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού FTIR έδειξαν πως το EDTA φαίνεται να συνδεθεί με επιτυχία στην επιφάνεια των MNPs για τα δείγματα E3 – E7, ενώ τα δείγματα E1 (μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη) και E2, δείχνουν να μην έχουν. Το δείγμα E7 φέρει βαθύτερες κορυφές σε σχέση με τα υπόλοιπα της σειράς και συμπερασματικά προκύπτει ότι είναι το δείγμα με την καλύτερη επικάλυψη EDTA.

Οι εικόνες από το SEM και σε αυτή την περίπτωση δεν ήταν αντιπροσωπευτικές δείχνοντας συσσωματώματα λόγω του τρόπου πρόσδεσης του υλικού στην επιφάνεια ανάγνωσης, ενώ δυστυχώς δεν υπήρχε η δυνατότητα TEM ώστε να παρατηρηθούν τα μικρότερα νανοδοματίδια μέσω διασποράς σε υγρή φάση.

Οι μετρήσεις VSM που πραγματοποιήθηκαν για σωματίδια δυο ακραίων και ενός ενδιάμεσου ενεργειακού προφίλ (δείγματα E1, E3, E6), έδειξαν πολύ καλές μαγνητικές ιδιότητες με το δείγμα E6 να παρουσιάζει το υψηλότερο σημείο $M_s=56\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$, με το δείγμα E3 να ακολουθεί με μικρή διαφορά. Τα δείγματα E3 (480W, 2min, 57.600J) και E6 (800W, 1min, 48.600J) έχουν σχεδόν όμοιο μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη με το δείγμα E6 να είναι μικρότερο κατά 1nm.

Ο χαρακτηρισμός υδροδυναμικών ιδιοτήτων DLS για το δείγμα E3 έδειξε πολυδιασπορά και μέση υδροδυναμική ακτίνα 436nm και δυναμικό zeta -20, γεγονός που οφείλεται σε διάφορα συσσωματώματα που προέκυψαν τόσο κατά τη διάρκεια της σύνθεσης όσο και κατά την αποθήκευση των δειγμάτων.

Το δείγμα με τις καλύτερες ιδιότητες φαίνεται να είναι το δείγμα E6 με μικρή διαφορά από τα δείγμα από χημικής απόψεως από τα υπόλοιπα δείγματα. Επίσης το δείγμα E5 φάνηκε να έχει πολύ καλή συμπλοκοποίηση πυρήνα – κελύφους και πολύ μικρό μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη.

11.3 Νανοδοματίδια Μαγνητίτη / EDTA (Fe_3O_4 / PEG / EDTA)

Σε επόμενο στάδιο συντέθηκαν νανοδοματίδια Fe_3O_4 /PEG/EDTA, επίσης σε βασικό περιβάλλον μέσω της μεθόδου της μικροκυματικής συγκαταβύθισης για διάφορα ενεργειακά προφίλ (σειρά δειγμάτων P). Τα αποτελέσματα του XRD έδειξαν

και σε αυτή την περίπτωση μετατοπισμένες κορυφές, ενδεικτικό συμπλοκοποίησης και από την εξίσωση Debye-Scherrer υπολογίστηκε μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη από 4.8nm έως 18.5nm με το δείγμα P1 (160W, 2min, 19.200J) να εμφανίζει το μικρότερο μέγεθος κρυσταλλίτη. Όπως φαίνεται εμφανίζεται μεγάλη απόκλιση στα μέσα μεγέθη κρυσταλλίτη. Επίσης, ορισμένα δείγματα οξειδώθηκαν σε μαγκεμίτη κάτι το οποίο σημαίνει πως επειδή η ισχύς στο πρώτο στάδιο (επικάλυψη με PEG) ήταν αυξημένη (320W), στο δεύτερο στάδιο το PEG δεν ήταν σε θέση να προστατέψει το μαγνητικό πυρήνα και έτσι για τα δείγματα P2 (160W, 5min), P3 (320W, 3min) και P6 (640W, 2min) και ο μαγνητίτης οξειδώθηκε σε μαγκεμίτη.

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού FTIR έδειξαν πως το EDTA φαίνεται να έχει συζευχτεί μερικώς με την επιφάνεια των MNPs για όλα τα δείγματα με το δείγμα P4 (480W, 2min, 57.600J) να φαίνεται να φέρει μεγαλύτερο ποσοστό επικάλυσης (περισσότερο βαθιές κορυφές). Μάλιστα το δείγμα P4 εμφανίζει και μικρό μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη ίσο με 2.8nm.

Οι μετρήσεις βρόχου υστέρησης που πραγματοποιήθηκαν για σωματίδια δυο ακραίων και ενός ενδιάμεσου ενεργειακού προφίλ για κάθε περίπτωση (δείγματα P1, P4, P7), εμφανίζουν αρκετά υψηλές τιμές μαγνήτισης, με μικρές μεταξύ τους διαφορές. Το P7 εμφανίζει τη μεγαλύτερη μαγνήτιση κόρου $M_s=58\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ και να ακολουθούν τα δείγματα P4 ($55\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$) και P1 ($53\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$).

Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός για το δείγμα P5 έδειξαν και αυτή τη φορά πολυδιασπορά και υπολογίστηκε μέση υδροδυναμική ακτίνα 530nm και δυναμικό zeta -20.5. Γενικότερα τιμές δυναμικού zeta χαμηλότερες του ± 30 είναι ένδειξη πολύ μεγάλων σωματιδίων και κακής διασποράς σε υγρό μέσο. Δυστυχώς η συγκεκριμένη μέθοδος σύνθεσης δημιουργεί τέτοιες ανισοκατανομές μεγεθών και ιδιαίτερος εφόσον οι συνθήκες δεν είναι πλήρως ελεγχόμενες (αδρανής ατμόσφαιρα, ισόθερμη παραμονή).

Το δείγμα με τις καλύτερες ιδιότητες φαίνεται να είναι το δείγμα P4 καθώς εμφανίζει πολύ μικρό μέγεθος κρυσταλλίτη, πολύ καλές μαγνητικές ιδιότητες και την καλύτερη συμπλοκοποίηση $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{EDTA}$.

11.4 Σύνθετα νανοσωματίδια Μαγνητίτη/Κλινοπτιλολίτη-Na (Fe₃O₄/Cpt-Na)

Ο κλινοπτιλολίτης είναι ένας φυσικός ζεόλιθος που κρυσταλλώνεται στο πλαίσιο του χιουλαντίτη (HEU), με σχετικά μεγάλο λόγο Si/Al. χρησιμοποιείται συνήθως σε εφαρμογές παγίδευσης και απομάκρυνσης ρύπων και βαρέων μετάλλων από υδατικά συστήματα κυρίως λόγω των πολύ καλών προσροφητικών του ιδιοτήτων (μοριακό κόσκινο) και δευτερευόντως λόγω της ιδιότητας κατιοντοανταλλαγής που έχουν όλοι οι ζεόλιθοι και εξαρτάται από το λόγο Si/Al (όσο μικρότερος ο λόγος τόσο μεγαλύτερη η ικανότητα κατιοντοανταλλαγής).

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας συντέθηκαν σωματίδια Fe₃O₄/Cpt-Na σε δυο διαφορετικές τιμές pH, 3.5 (σειρά δειγμάτων Ι) και 5 (σειρά δειγμάτων Θ). Από τα φάσματα περίθλασης ακτινών Χ παρατηρήθηκαν πολλά οξειδωμένα δείγματα. Και στις δυο σειρές τα δείγματα 4-8 οξειδώθηκαν σε μαγκεμίτη. Είναι φανερό ότι το όξινο pH δεν είναι ευνοϊκό για το μετασταθή μαγνητίτη. Παρόλα αυτά και στις δυο περιπτώσεις όλα τα δείγματα και των δυο σειρών συμπλοκοποιήθηκαν με το μαγνητίτη σχηματίζοντας σύνθετα σωματίδια. Η σειρά Ι παρουσιάζει μεγαλύτερη ποσοστιαία αναλογία του ζεόλιθου στο σωματίδιο. Από αυτό μπορεί να προκύψει συμπερασματικά πως σε όξινο περιβάλλον ο συγκεκριμένος ζεόλιθος συμπλοκοποιείται με διαφορετικό τρόπο. Μεγάλη ποσοστιαία αναλογία κλινοπτιλολίτη ισοδυναμεί με χαμηλότερη προσρόφηση μαγνητίτη στη μονάδα του ζεόλιθου. Η ποσοστιαία αναλογία Cpt/Fe₃O₄ για τη σειρά Θ αγγίζει το 42/58 (δείγμα Θ2) ενώ για τη σειρά Ι το 63/37 (δείγμα Ι3). Το δείγμα Θ2 έχει μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη 48.1nm ενώ το Ι3 έχει 27.3nm.

Η συνολική προσδιδόμενη ενέργεια δεν διαδραματίζει κανένα ρόλο στην οξείδωση εφόσον παρατηρείται οξείδωση ακόμα και σε δείγματα για τα οποία υπολογίστηκε πολύ μικρή συνολική προσφερόμενη ενέργεια. Ούτε η τελική θερμοκρασία που έχει καταγραφεί για κάθε περίπτωση παίζει ρόλο. Αντιθέτως σημαντικό ρόλο παίζει το θερμοκρασιακό – ενεργειακό προφίλ που δημιουργείται κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Παρατηρείται ότι τα δείγματα που υπόκεινται στις χαμηλές τιμές ισχύος 160 – 480W δεν οξειδώνονται ακόμα και αν θερμαίνονται για περισσότερο χρόνο καθώς οι θερμοκρασιακές / ενεργειακές μεταβολές είναι περισσότερο ομαλές.

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού FTIR επιβεβαίωσαν τα αποτελέσματα του XRD αφού εμφάνισαν όλες εκείνες τις κορυφές που υποδηλώνουν την ύπαρξη τόσο μαγνητίτη όσο και κλινοπτιλολίτη, αλλά και του μαγκεμίτη όπου εμφανιζόταν.

Οι εικόνες του SEM υπέδειξαν σωματίδια μεγέθους από μερικά νανόμετρα (πιθανότερα σωματίδια μαγνητίτη ασύζευκτα) και σωματίδια μεγέθους έως 10μm με κάποιες εξαιρέσεις συσσωματωμάτων. Η τάξη μεγέθους αυτή αντιπροσωπεύει το μέγεθος των κόκκων της σκόνης κλινοπτιλολίτη.

Οι βρόχοι μαγνητικής υστέρησης που ελήφθησαν καταδεικνύουν υπερπαραμαγνητικά σωματίδια με χαμηλή μαγνήτιση η οποία μειώνεται όσο η αναλογία σε ζεόλιθο αυξάνεται. Για αυτό και τα σωματίδια της σειράς I εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές μαγνήτισης από τα δείγματα της σειράς Θ. οι τιμές μαγνήτισης και για τις δυο σειρές δειγμάτων κυμαίνονται από $15 - 25 \text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ με τις υψηλότερες τιμές να αντιπροσωπεύουν τα δείγματα της σειράς Θ με τη χαμηλότερη αναλογία σε ζεόλιθο.

Οι τιμές για την υδροδυναμική ακτίνα και το δυναμικό zeta υπολογίστηκαν για τα δείγματα με τη μεγαλύτερη αναλογία σε ζεόλιθο και για τις δυο σειρές δειγμάτων. Για το δείγμα Θ2 η μέση υδροδυναμική ακτίνα βρέθηκε 725nm με ευρεία κατανομή μεγεθών λόγω της ποιότητας της μεθόδου σύνθεσης, ενώ το δυναμικό zeta μετρήθηκε -33.0 (το οποίο υποδηλώνει αποδεκτή διασπορά σε υδατικό μέσο). Τα αντίστοιχα μεγέθη για το δείγμα I3 βρέθηκαν 197nm και -18.0. (κακή διασπορά). Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι η διασπορά για τα δείγματα με ζεόλιθο σε σχέση με την αυθόρμητη κίνηση Brown είναι παράγοντες που δεν επηρεάζουν την έρευνα καθώς τα σύμπλοκα σωματίδια κατά τη χρησιμοποίησή τους θα υπόκεινται σε ελαφριά ανάδευση με σκοπό να μην επέρθει κατακρήμνιση.

11.5 Σύνθετα νανοσωματίδια Μαγνητίτη/Ζεόλιθου Linde Type-X ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LTX}$)

Ο ζεόλιθος Linde Type X είναι ένας συνθετικός ζεόλιθος που κρυσταλλώνεται στο πλαίσιο του φωγιασίτη (FAU). Έχει μικρό λόγο $\text{Si}/\text{Al} = 1.2$ και χρησιμοποιείται σε εφαρμογές που χρειάζεται αυξημένη προσρόφηση και ιοντοανταλλαγή. Για τις ανάγκες της σύνθεσης σύνθετων νανοσωματιδίων ζεολιθικής μήτρας με διασπορά μαγνητίτη συντέθηκε εργαστηριακά τέτοιου είδους ζεόλιθος και χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή των μαγνητικών κόνεων των σειρών A και B σε pH 4 και 5.5 αντίστοιχα. Τα σωματίδια του LTX που συντέθηκαν βρέθηκαν να έχουν ενιαία μορφολογία καθώς

το προϊόν αποτελούνταν από όμοια σωματίδια, σφαιροειδούς, κυβικής διάταξης και διαμέτρου <math><10\mu\text{m}</math>.

Για τα δείγματα των σειρών A, οι αναλύσεις XRD δεν παρουσίασαν καμία συμπλοκοποίηση LTX και μαγνητίτη ενώ αντιθέτως εμφάνισαν πολλές φάσεις εκτός ισορροπίας όσον αφορά στο οξείδιο του σιδήρου. Για την ακρίβεια, για τα δείγματα A1 (160W, 5min, 48.000J), A2 (320W, 3min, 57.600J), A6 (800W, 1min, 48.000J) και A7 (800W, 2min, 96.000J) εμφανίστηκαν διάφορες φάσεις φερροπυριτικών οξειδίων που αντικατέστησαν το μαγνητίτη μερικώς ή ολικώς. Λόγω της ύπαρξης του δισθενούς σιδήρου στα οξείδια αυτά, θεωρείται ότι κατά την θέρμανση, πυριτικά ιόντα εγκατέλειψαν το πλέγμα του ζεόλιθου και εμβόλισαν το πλέγμα του μαγνητίτη καθώς οξειδωνόταν και μετασχηματιζόταν σε μαγκεμίτη. Κατόπιν, με παύση της διεργασίας και της πρόσδοσης ενέργειας τα σωματίδια κρυσταλλώθηκαν στα νέα πλέγματα των φερροπυριτικών οξειδίων που σχηματίστηκαν. Τα δείγματα A4 και A5 ήταν τα μόνα που δεν μετασχηματίστηκαν. Το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη κυμάνθηκε από 4nm έως 9nm.

Όσον αφορά στη σειρά δειγμάτων B παρατηρείται ότι μόνο 2 δείγματα της σειράς συμπλοκοποιήθηκαν, τα δείγματα B2 (320W, 3min, 57.600J) και B4 (640W, 1.5min, 57.600J) με ποσοστιαία αναλογία LTX/Fe₃O₄: 35/65 και 33/67 αντίστοιχα. Το μέγεθος κρυσταλλίτη για τα δείγματα της σειράς και σε αυτή την περίπτωση ήταν αρκετά μικρό και κυμάνθηκε από 4.7nm έως 9nm. Τα δείγματα που μετασχηματίστηκαν σε μαγκεμίτη είναι τα B1 και B7 που ανήκουν στο κατώτερο και ανώτερο ενεργειακό προφίλ αντίστοιχα.

Οι απεικονίσεις SEM για τα συμπλοκοποιημένα σωματίδια έδειξαν κατανομές πολυδιάσπαρτων μεγεθών που κυμαίνονταν από μερικά νανόμετρα μέχρι 10μm που είναι και το μέγιστο μέγεθος του ζεόλιθου που συντέθηκε.

Τα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων για τα δείγματα της σειράς A εμφάνισαν πέρα από τις κορυφές του μαγνητίτη και του μαγκεμίτη όλες τις κορυφές που σχετίζονται με το ζεόλιθο και τα αργιλοπυριτικά οξείδια αυτού του τύπου παρόλο που μέσω XRD αποδείχτηκε ότι δεν υπήρξε καμία συμπλοκοποίηση. Το γεγονός αυτό συμβαίνει επειδή το FTIR στην πραγματικότητα δονεί συγκεκριμένους δεσμούς και αντιλαμβάνεται συγκεκριμένες χημικές ενώσεις. Οπότε στην περίπτωση των

μετασχηματισμένων φερροπυριτικών δειγμάτων αντιλαμβάνεται την ταλάντωση των σχετικών μεμονωμένων δεσμών που συσχετίζονται με τα πυριτικά ιόντα και το οξυγόνο, αλλά δεν μπορεί να διαχωρίσει αν αυτή η ταλάντωση αντιπροσωπεύει ζεόλιθο ή κάποια άλλη ένωση. Στην περίπτωση των δειγμάτων A3, A4 και A5, στα οποία δεν έχει συμβεί κανένας μετασχηματισμός που να συμπεριλαμβάνει πυρίτιο, η πιο πιθανή εξήγηση είναι πως μέσα στο δείγμα ενυπάρχουν ελεύθερα αργιλικά και πυριτικά ιόντα, τα οποία από το XRD δεν αναγνωρίζονται ως υφιστάμενες ενώσεις.

Σε σχέση με τα δείγματα της σειράς B και την απόκρισή τους στο φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας μπορεί να θεωρηθεί ασφαλές να ειπωθεί πως οι κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχούν πραγματικά μονό στα δείγματα B2 και B4 ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα το πιθανότερο σενάριο είναι πως μέσα στο δείγμα ενυπάρχουν ελεύθερα αργιλικά και πυριτικά ιόντα τα οποία το FTIR τα αναγνωρίζει ως ενώσεις.

Σε σχέση με τις μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων της σειράς A για τα δείγματα A1, A3 και A7, που αντιστοιχούν σε φερροπυριτικά οξείδια και μαγκεμίτη, οι μαγνητικές ιδιότητες ήταν περιορισμένες και το υψηλότερο σημείο $M_s=40\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$ εντοπίζεται για το δείγμα A3. Τα δείγματα της σειράς B των οποίων προσδιορίστηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες ήταν τα δείγματα B1, B2 και B7. Το δείγμα B1 όσο και το δείγμα B7 αντιπροσώπευαν τη φάση του μαγκεμίτη και εμφάνισαν χαμηλότερες μαγνητικές ιδιότητες από τον αρχικό μαγνητίτη. Οι μαγνητικές ιδιότητες του δείγματος B2 ήταν αρκετά καλύτερες από εκείνες των επιτυχώς συμπλοκοποιημένων δειγμάτων των σειρών Θ και Ι, γεγονός που οφείλεται αφενός στη χαμηλότερη συγκέντρωση του LTA στα σύμπλοκα σωματίδια. Σε γενικές γραμμές οι μαγνητικές ιδιότητες των συγκεκριμένων δειγμάτων ήταν παρόμοιες με αυτές της σειράς A.

Μέσω των DLS μετρήσεων προσδιορίστηκε για το δείγμα A3 το μέσο μέγεθος υδροδυναμικής ακτίνας και το δυναμικό zeta. Το μέσο μέγεθος της υδροδυναμικής ακτίνας υπολογίστηκε σε 268nm και το δυναμικό zeta βρέθηκε -20.1. για το δείγμα B2 η μέση υδροδυναμική ακτίνα υπολογίστηκε 215nm και το δυναμικό zeta βρέθηκε ίσο με -16.9. Τόσο για τα δείγματα της σειράς A όσο και για τα δείγματα της σειράς B οι γκαουσιανή κατανομή έδειξε πολυδιασπορά μεγεθών.

11.6 Σύνθετα νανοσωματίδια Μαγνητίτη/Ζεόλιθου Linde Type-A ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LTA}$)

Για τις σειρές δειγμάτων (M και N) που προετοιμάστηκαν σε αυτό το στάδιο χρησιμοποιήθηκε ζεόλιθος Linde Type A ο οποίος κρυσταλλώνεται στο πλαίσιο LTA και έχει λόγο $\text{Si}/\text{Al}=1$ και εξαιρετικές ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες. Επίσης η σύνθεση του είναι απλούστερη του Linde Type X. Από το φάσμα περίθλασης ακτινών X και από την απεικόνιση μέσω SEM εκτιμήθηκε ότι ο ζεόλιθος που σχηματίστηκε είναι κρυσταλλικός με ενιαία μορφολογία που αποτελείται από όμοια σωματίδια, σφαιροειδούς, κυβικής διάταξης και διαμέτρου $<10\mu\text{m}$.

Τα φάσματα περίθλασης ακτινών X για τη σειρά δειγμάτων M που συντέθηκε σε $\text{pH}=7$, κατέδειξαν ότι μόνο 2 δείγματα συμπλοκοποιήθηκαν με τον LTA, τα δείγματα M6 (33% LTA) και M8 (59% LTA). Από αυτά τα δυο δείγματα μόνο το M8 μπορεί να θεωρηθεί επιτυχώς συντεθειμένο καθώς ο μαγνητίτης παρέμεινε αμετάβλητος. Το μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη κυμάνθηκε από 4.6nm έως 41nm με τα δείγματα M6 (640W, 1.5min, 57.600J) και M8 (800W, 1min, 48.000J) να έχουν αντίστοιχα 32.6nm και 41nm μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη. Τα δείγματα M4, M5 και M6, των ενδιάμεσων ενεργειακών προφίλ μετασχηματίστηκαν σε φερροπυριτικά οξείδια ενώ τα υπόλοιπα δείγματα παρέμειναν στη δομή του μαγνητίτη.

Αντίθετα, όλα τα δείγματα της σειράς N που συντέθηκαν σε $\text{pH}=9$, συμπλοκοποιήθηκαν επιτυχώς και σχημάτισαν σύνθετα σωματίδια. Τα δείγματα N6 και N7 εμφάνισαν τη μικρότερη μέση διάμετρο κρυσταλλίτη, 23.0nm και 28.3nm αντίστοιχα. Από όλα τα δείγματα της σειράς μόνο το δείγμα N6 οξειδώθηκε σε μαγνητίτη. Την υψηλότερη ποσοστιαία αναλογία σε ζεόλιθο εμφάνισε το δείγμα N1 με 74%, ενώ τη χαμηλότερη εμφάνισε το δείγμα N6 (21%). Για το δείγμα N1 υπολογίστηκε μέσο μέγεθος κρυσταλλίτη 47nm ενώ το μεγαλύτερο μέγεθος που βρέθηκε ήταν 65.2nm για το δείγμα N3

Η εικόνα SEM που ελήφθη για το δείγμα N1 απεικόνισε σωματίδια τάξης μεγέθους από μερικά νανόμετρα έως $10\mu\text{m}$ και κάποια συσσωματώματα μεγέθους περίπου $20\mu\text{m}$. Αντίθετα τα συσσωματώματα για την περίπτωση του δείγματος M8 ήταν περισσότερα και μεγαλύτερα και κάποια άγγιζαν μέχρι και τα 100nm .

Τα φάσματα FTIR για τα δείγματα της σειράς M κατέδειξαν τις χαρακτηριστικές κορυφές που αποδίδονται τόσο στο μαγνητίτη (παρόλο που σε κάποια

δείγματα έχει μετασηματιστεί σε φερροπυριτικά οξείδια) όσο και στην ύπαρξη ζεόλιθου στα δείγματα και σε αυτή την περίπτωση. Παρόλα αυτά, μπορεί να θεωρηθεί ασφαλές να ειπωθεί πως οι κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχούν πραγματικά μονό στα δείγματα M6 και M8 ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα το πιθανότερο σενάριο είναι πως μέσα στο δείγμα ενυπάρχουν ελεύθερα αργιλικά και πυριτικά ιόντα τα οποία το FTIR τα αναγνωρίζει ως ενώσεις. Επίσης, το ίδιο συμβαίνει και για τα φερροπυριτικά οξείδια που εμφανίζονται ως μαγνητίτης στις αντίστοιχες κορυφές. Για τη σειρά Nτα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρων εμφανίζουν πάρα πολύ έντονες κορυφές και για τις 2 φάσεις γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως ο ζεόλιθος έχει συμπλοκοποιηθεί ισχυρά με το μαγνητίτη.

Μέσω του VSM απεικονίζονται οι βρόχοι μαγνητικής υστέρησης για τα δείγματα M1, M6 και M8. Το δείγμα M1 εμφάνισε την υψηλότερη μαγνήτιση της τάξης των $65 \text{Am}^2 \text{kg}^{-1}$ καθώς ήταν ασύζευκτο και μη μετασηματισμένο, ενώ τα δείγματα M6 και M8 που αντιστοιχούν στις συζευγμένες καταστάσεις παρουσίασαν πολύ χαμηλότερες μαγνητικές ιδιότητες. Επίσης το δείγμα M6 αντιστοιχεί στη φάση του φερροπυριτικού οξειδίου που είναι λιγότερο μαγνητική. Αντίστοιχες χαμηλές τιμές μαγνήτισης εμφανίστηκαν και στα δείγματα N1, N4 και N7 με το δείγμα N1 (74%LTA) εμφανίζει τη χαμηλότερη μαγνήτιση καθώς φτάνει σε κορεσμό στα $29 \text{Am}^2 \text{kg}^{-1}$. Και να ακολουθεί το δείγμα N7 (47%LTA και τέλος το δείγμα N4 (37%LTA) υποδεικνύοντας για ακόμα μια φορά πως όσο η ποσοστιαία αναλογία του ζεόλιθου στο σωματίδιο αυξάνεται μειώνονται οι μαγνητικές του ιδιότητες.

Μέσω της εύρεσης της μέσης υδροδυναμικής ακτίνας για το δείγμα M8 που προσδιορίστηκε 743nm και της ανάλυσης της καμπύλης κατανομής, φάνηκε ότι στο δείγμα δεν υπάρχουν σωματίδια μεγαλύτερα από $10 \mu\text{m}$, καθώς ζεόλιθος που συντέθηκε εμφάνιζε τάξη μεγέθους σωματιδίου έως $10 \mu\text{m}$. Το δυναμικό zeta υπολογίστηκε σε -17.0 . αντίθετα, για το δείγμα N1, η υδροδυναμική ακτίνα υπολογίστηκε 247nm και το δυναμικό zeta -27.0 και έδειξε μια καλύτερη κατανομή σε σχέση με το δείγμα M8, καθώς οι τιμές zeta $\geq \pm 30.0$.

Από τις σειρές δειγμάτων Θ, I, M και N, που αποτελούν και τις σειρές με τα περισσότερα επιτυχημένα δείγματα γίνεται αντιληπτό ότι όταν το ποσοστό ζεόλιθου στο σύνθετο σωματίδιο είναι υψηλό, τότε οι μαγνητικές του ιδιότητες μειώνονται. Υψηλό ποσοστό ζεόλιθου σημαίνει στην πραγματικότητα χαμηλή προσρόφηση

μαγνητιτή ανά μονάδα όγκου, αλλά καλύτερες προσροφητικές ικανότητες καθότι υπάρχει μεγαλύτερη ελεύθερη ειδική επιφάνεια για προσρόφηση. Οπότε το ποια σωματίδια είναι καλύτερα κρίνεται από τη χρήση για την οποία προορίζονται. Εάν για απομάκρυνση κρίσιμν μετάλλων από υδάτινους όγκους απαιτείται υψηλή προσρόφηση / ιοντοανταλλαγή, οι λύσεις είναι οι εξής: α) εφαρμογή υψηλότερου μαγνητικού πεδίου και χρήση σωματιδίων με υψηλό ποσοστό ζεόλιθου, β) χρήση περισσότερων σωματιδίων τα οποία χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο ποσοστό ζεόλιθου και χρήση χαμηλότερων μαγνητικών πεδίων ή γ) χρήση σωματιδίων με διαφορετικό είδος ζεόλιθου και με μικρότερο λόγο Si/Al.

Επιπροσθέτως, από τις πειραματικές πορείες που παρουσιάστηκαν, έγινε αντιληπτό ότι αφενώς δεν συμπεριφέρονται όλες οι ενώσεις με τον ίδιο τρόπο στα διάφορα ενεργειακά προφίλ, και αναλόγως με την συμπλοκοποίηση πρέπει να ρυθμίζονται οι ενεργειακές παράμετροι, και αφετέρου ότι στην περίπτωση των ζεόλιθων, το pH επηρεάζει ριζικά τη συμπλοκοποίηση και την ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων. Ο κλινοπτιλολίτης συμπλοκοποιείται με το μαγνητιτή σε ελαφρώς όξινα περιβάλλοντα ενώ ο LTX και ο LTA απαιτούν αυστηρώς βασικά περιβάλλοντα.

11.7 Case Study 1: Μελέτη απομάκρυνσης ιόντων Na^+ , Ca^{2+} και K^+ από διάλυμα θαλασσινού νερού με κλινοπτιλολίτη-Na

Η αφαλάτωση είναι μια μέθοδος επεξεργασίας του νερού η οποία τις τελευταίες δεκαετίες βρίσκεται στο προσκήνιο. Αφαλάτωση μπορεί να πραγματοποιηθεί στο νερό για την απομάκρυνση οποιουδήποτε άλατος που ενυπάρχει υπό τη μορφή διαλελυμένων ιόντων. Τα κυριότερα άλατα που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό και καθορίζουν και την τιμή της αλατότητας του είναι κυρίως το νάτριο, σε συγκέντρωση 3.5% και δευτερευόντως το ασβέστιο και το κάλιο σε αρκετά μικρότερες συγκεντρώσεις. Από τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν και αναλύθηκαν στο πειραματικό μέρος προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- ✚ Η προσροφητικότητα και η ιοντοανταλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλολίτη-Na προσδιορίστηκε μέσα από σει μετρήσεων μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης προσροφητή, θερμοκρασίας διαλύματος θαλασσινού νερού και χρόνου παραμονής του προσροφητή στο διάλυμα. Έτσι, παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα:

- Για τις ενδιάμεσες θερμοκρασίες (25°C και 50°C) εμφανίζεται μεγιστοποίηση της προσροφητικότητας του κλινοπτιλολίτη–Na. Παράλληλα, εμφανίζεται ελάττωση της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας του υλικού με τα ιόντα του διαλύματος
 - Ως βέλτιστη συγκέντρωση κλινοπτιλολίτη–Na, ως προς την προσροφητικότητα και την ιοντοανταλλαγή, προσδιορίστηκαν τα 5g/l, με βάση τις μετρήσεις αγωγιμότητας/αλατότητας και της ιοντικής ανάλυσης. Για τη συγκέντρωση αυτή παρατηρείται η ταχύτερη απόκριση του προσροφητή (στην 1^η ώρα επεξεργασίας) προτού ισορροπήσει το διάλυμα.
 - Από τις ιοντικές αναλύσεις νερού ανιχνεύτηκε ιοντοανταλλαγή όχι μόνο μεταξύ των Na, K και Ca του κλινοπτιλολίτη–Na και του διαλύματος θαλασσινού νερού, αλλά και κατά πάσα πιθανότητα μεταξύ των ακαθαρσιών / προσμίξεων του κλινοπτιλολίτη–Na και του υδατικού διαλύματος. Η υπόθεση αυτή προέκυψε από τη σύγκριση των μετρήσεων της αλατότητας και των ιοντικών αναλύσεων. Οι πρώτες παρουσίαζαν είτε αύξηση είτε παρέμεναν αμετάβλητες, ενώ οι τελευταίες παρουσίαζαν ελάττωση.
- ✚ Όμως η απομάκρυνση του 20% που βρέθηκε να είναι και η μέγιστη τιμή μείωσης της αλατότητας, δεν είναι επαρκής για πιθανή χρήση καθώς δεν μπορεί να συγκριθεί με την απόδοση της αντίστροφης ώσμωσης. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνουν και οι τιμές της απομάκρυνσης ιόντων που ελήφθησαν από το φωτόμετρο φλόγας καθώς δεν παρατηρήθηκαν μεγάλες μεταβολές στα ιόντα Na, K, Ca, καθώς υπάρχει πιθανότητα ο κλινοπτιλολίτης να ιοντοαντάλλαξε και με άλλα ιόντα πέρα των τριών βασικών.
- ✚ Γενικώς είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθεί το νάτριο από ένα διάλυμα με ζεόλιθο ο οποίος είναι νατριούχος μορφής. Βέβαια, στην περίπτωση του θαλασσινού νερού, οποιαδήποτε μορφή ζεόλιθου που εμπεριέχει είτε Na είτε K είτε Ca ως βασικό συμπληρωματικό ιόν θα ήταν ακατάλληλη. Για αφαίρεση νατρίου καλύτερη περίπτωση ίσως θα ήταν να δοκιμαστεί ζεόλιθος βασισμένος στο K και με πολύ μικρό λόγο Si/Al ώστε να παρέχει πολλά κατιόντα προς ιοντοανταλλαγή.

Προκειμένου να διαπιστωθεί ο βαθμός επίδρασης του είδους των κατιόντων του πλαισίου του ζεόλιθου στην ιοντοανταλλαγή σε σχέση πάντα και με τον δείκτη Si/Al, χρησιμοποιήθηκε ο εργαστηριακά συντεθειμένος LTX σε αντίστοιχες συγκεντρώσεις με τον Cpt. για επεξεργασία θαλασσινού νερού συγκέντρωσης αλάτων 33.2g/l στους 25°C με μετρήσεις αλατότητας από 1 – 6 ώρες. Στα διαγράμματα ποσοστιαίας μεταβολής της αλατότητας ως προς το χρόνο που προέκυψαν έγινε φανερό ότι λόγω νατρίου, τόσο στο διάλυμα θαλασσινού νερού όσο και στο πλαίσιο και των δύο ζεόλιθων, η κινητική του συστήματος δεν κατάφερε να έρθει σε ισορροπία. Από τα δεδομένα των ιοντικών αναλύσεων προέκυψαν συγκριτικά συμπεράσματα σχετικά με το βαθμό ιοντοανταλλαγής, και το είδος των κατιόντων που ενυπάρχουν στο πλαίσιο του ζεόλιθου και κατά πόσο επηρεάζουν την επιλεκτική απομάκρυνση. Έτσι προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- ✚ Ο κλινοπτιλολίτης προτιμά να προσφέρει νάτριο και κάλιο ώστε να προσλάβει ασβέστια από το διάλυμα καθώς σε κάθε περίπτωση παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης του ασβεστίου στο διάλυμα μετά την επεξεργασία με κλινοπτιλολίτη.
- ✚ Για τις συγκεντρώσεις 5g/l έως και 20g/l, ο κλινοπτιλολίτης εμφανίζει προτίμηση ιοντοανταλλαγής μεταξύ ασβεστίου και καλίου. παρατηρείται ότι προσφέρει K^+ στο διάλυμα προκειμένου να προσλάβει Ca^{2+} .
- ✚ Μέχρι και τη συγκέντρωση των 5g/l, ο κλινοπτιλολίτης, πέρα από το κάλιο και το ασβέστιο, προσλαμβάνει και νάτριο ενώ για τις συγκεντρώσεις 10g/l και 20g/l προσδίδει κατιόντα νατρίου στο διάλυμα αλλά σε αρκετά μικρότερο βαθμό από το κάλιο.
- ✚ Ο LTX ιοντοανταλλάσσει σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό από τον κλινοπτιλολίτη λόγω μικρότερου λόγου Si/Al. Στις συγκεντρώσεις 1g/l και 5g/l, ένα μικρό ποσοστό νατρίου προσλαμβάνεται μαζί με το κάλιο και το ασβέστιο, το οποίο φαίνεται πως δρα καθαρά εξισορροπητικά για το πλαίσιο.
- ✚ Ο LTX εμφανίζει προτίμηση στο κάλιο έναντι των υπόλοιπων ιόντων και ακολουθεί το ασβέστιο με μικρή διαφορά.

11.8 Case Study 2: Απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικό διάλυμα με ζεόλιθο Linde Type X

Τα τοξικά και τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται επιβλαβή παράγωγα των βιομηχανικών δραστηριοτήτων, καθώς δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα και η συσσώρευσή τους σε ζωντανούς οργανισμούς μπορεί να αποβεί θανατηφόρα. Μεταξύ άλλων βαρέων και τοξικών μετάλλων, το χρώμιο θεωρείται επικίνδυνο, ιδίως στην εξασθενή του μορφή (Cr^{6+}). Πολυάριθμες καθιερωμένες μελέτες δείχνουν ότι η έκθεση στο Cr^{6+} μέσω του πόσιμου νερού οδηγεί σε αυξημένα επίπεδα χρωμίου στους ιστούς, τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε διάφορες μορφές καρκίνου. Σκοπός της έρευνας αυτής ήταν η διερεύνηση του ρυθμού απομάκρυνσης των ιόντων Cr^{6+} από υδατικό διάλυμα με τη χρήση συνθετικού ζεόλιθου-X ως υλικού προσρόφησης.

Όπως έχουν παρουσιάστηκε μέσω των κύκλων επεξεργασίας νερού που περιλάμβανε εξασθενή ιόντα χρωμίου, ο Linde Type X μπορεί να λειτουργήσει ως πολύ καλό μέσο για την αφαίρεση αυτών των ιόντων τοξικών μετάλλων. Η σύνθεση και χρήση μαγνητικών νανοσωματιδίων σε μήτρα LTX θα μπορούσε να αποτελέσει ένα πολύ καλό μέσο για τον καθαρισμό ρυπασμένων υδάτων και στη συνέχεια τα σωματίδια να απομακρυνθούν μαγνητικά.

Ο LTX ελέγχθηκε για την ικανότητα προσρόφησης και ιοντοανταλλαγής του σε υδατικά διαλύματα εξασθενούς χρωμίου και τα αποτελέσματα έδειξαν αξιοσημείωτη μείωση του εξασθενούς χρωμίου κάθε φορά. Ειδικότερα:

- ✚ Για συνεχή επεξεργασία υδατικού διαλύματος με $[\text{LTX}] = 20\text{g/l}$ στους 25°C , τα καλύτερα αποτελέσματα προσρόφησης λαμβάνονται με συνολική μείωση Cr^{6+} κατά 80% και κατά 75% από την πρώτη ώρα επεξεργασίας. Επίσης, για τη συγκεκριμένη συγκέντρωση LTX, το σύστημα έφτασε πολύ γρήγορα σε ισορροπία.
- ✚ Για την κυκλική επεξεργασία (κάθε 1 ώρα) του υδατικού διαλύματος με LTX, τα καλύτερα αποτελέσματα επιτυγχάνονται και πάλι στους 25°C και για συγκέντρωση 20g/l LTX με μείωση ιόντων κατά 75% από τον πρώτο κύκλο και τελική μείωση ιόντων κατά 80% στον τρίτο κύκλο επεξεργασίας.
- ✚ Για τα πρώτα 40 λεπτά της επεξεργασίας και προτού το σύστημα επέλθει σε ισορροπία, παρατηρείται μείωση ιόντων χρωμίου κατά 100%, η οποία

αντιπροσωπεύει τα καλύτερα αποτελέσματα που λαμβάνονται για την επεξεργασία με LTX. Αυτή η εκτός ισορροπίας 100% απομάκρυνση ιόντων χρωμίου παρατηρήθηκε κάθε φορά που επαναλήφθηκε το πείραμα και, επομένως, θεωρείται έγκυρη μέτρηση όπως όλες οι παραπάνω.

- ✚ Η κατιοντοανταλλαγή συνεπικουρεί της προσρόφησης και είναι υπεύθυνη για τα τόσο αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης χρωμίου από το μελετώμενο σύστημα, αφού για κάθε 6Na^+ που παρέχονται από το ζεόλιθο στο διάλυμα προσλαμβάνει ένα Cr^{6+} . Οι πολύ καλές ιοντοανταλλακτικές ικανότητες του LTX οφείλονται στον χαμηλό λόγο $\text{Si}/\text{Al}=1.2$. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι όσο περισσότερα τρισθενή ιόντα αλουμινίου υπάρχουν στο πλαίσιο του ζεόλιθου τόσες περισσότερες αρνητικές θέσεις θα σχηματίζονται λόγω της σύνδεσης με το οξυγόνο που θα καταλαμβάνονται από θετικά ιόντα.

Όπως προαναφέρθηκε, ο Linde Type X είναι αρκετά υποσχόμενος για τον καθαρισμό του ρυπασμένου νερού με ιόντα τοξικών μετάλλων. Σε ένα πολύ στενό χρονικό πλαίσιο, μπορεί να προσροφήσει κατιόντα από υδατικά διαλύματα ανταλλάσσοντάς τα με τα κατιόντα νατρίου που είναι εγκλωβισμένα στις κοιλότητες του πλαισίου του (κοντά στις θέσεις του αλουμινίου), φθάνοντας σε ποσοστά καθαρισμού 75% και άνω.

11.9 Case Study 3: Απομάκρυνση Cr(VI) από υδατικό διάλυμα με ζεόλιθο Linde Type A

Μετά την επεξεργασία του υδατικού διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ με ζεόλιθο Linde Type X, για την ίδια διαδικασία χρησιμοποιήθηκε ζεόλιθος Linde Type A ο οποίος χαρακτηρίζεται από ακόμα μικρότερο λόγο $\text{Si}/\text{Al}=1$ και από διαφορετικό πλαίσιο (LTA) το οποίο λόγω της κυβικής του δομής επιτρέπει πολύ μεγαλύτερο κενό χώρο στο πλαίσιο του. Σκοπός της έρευνας αυτής ήταν ο προσδιορισμός του ποσοστού απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από το υδατικό διάλυμα αλλά και το πόσο σημαντική είναι η διαφορά του 0.2 στο λόγο Si/Al μεταξύ LTX και LTA σε σχέση με την ιοντοανταλλαγή.

Έχοντας εντοπίσει τις κατάλληλες συνθήκες (pH 5.5 και θερμοκρασία 25°C), τα διαλύματα υποβλήθηκαν σε επεξεργασία 0 – 6 ώρες με ιοντικές μετρήσεις ανά 10

λεπτά για την πρώτη ώρα και σε 6 κύκλους επεξεργασίας της μιας ώρας για όλες τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν και για τον LTX.

Τα αποτελέσματα των ιοντικών αναλύσεων έδειξαν εντυπωσιακή αύξηση της απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου για $[LTA]=20\text{g/l}$, που άγγιξε σε κανονικές συνθήκες ακόμα και το 100% κατά την 3η ώρα επεξεργασίας και σε συνθήκες εκτός ισορροπίας στα 50 λεπτά επεξεργασίας. Οι μετρήσεις αυτές ήταν επαναλήψιμες και θεωρούνται έγκυρες. Όσον αφορά στους κύκλους ωριαίας επεξεργασίας για τις συγκεντρώσεις 10g/l και 20g/l η απομάκρυνση άγγιξε το 87% από την πρώτη ώρα και παρέμεινε σε ισορροπία σε εκείνο το σημείο μέχρι το τέλος.

Τα αυξημένα ποσοστά απομάκρυνσης χρωμίου αποδεικνύουν ότι έστω και κατά 0.2 μεγαλύτερος λόγος Si/Al αντιστοιχεί σε πολύ μεγαλύτερη ιοντοανταλλαγή που αποτελεί το δεύτερο μηχανισμό παγίδευσης ιόντων του ζεόλιθου, μαζί με την προσρόφηση. Ερωτηματικό αποτελεί ο μηχανισμός ιοντοανταλλαγής για την πρώτη ώρα επεξεργασίας. Τόσο για τον LTX όσο και για τον LTA παρουσιάζεται μέσα στην πρώτη ώρα επεξεργασίας ένα μοναδικό σημείο όπου η απομάκρυνση του χρωμίου αγγίζει το 100%, το οποίο είναι και σημείο εκτός ισορροπίας καθώς μετά επέρχεται ισορροπία σε ποσοστό απομάκρυνσης κατώτερο του 100%. Το ίδιο σημείο επανεμφανίζεται στην περίπτωση του LTA στην 3^η ώρα επεξεργασίας και κατόπιν το διάλυμα σταθεροποιείται στο 93%. Η μελέτη και μοντελοποίηση της κινητικής των ιόντων προς επίτευξη χημικής ισορροπίας για την πρώτη ώρα επεξεργασίας είναι ένα κομμάτι που θα μπορούσε να αποτελέσει πρόσφορο έδαφος για μεταγενέστερη έρευνα.

12 Μελλοντική έρευνα

Από τα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων της παρούσας ερευνητικής μελέτης προέκυψε η ανάγκη για ορισμένες μελλοντικές βελτιώσεις.

Σε πρώτο χρόνο, θα πρέπει να δοκιμαστούν εναλλακτικές μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων αναλόγως της χρησιμοποίησης αυτών. Για παράδειγμα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της πυρόλυσης φλόγας ψεκασμού που προσφέρει πολύ καλής ποιότητας μονοδιάσπαρτα νανοσωματίδια σε ελεγχόμενο περιβάλλον σύνθεσης. Τα σωματίδια αυτά θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν κυρίως σε βιοϊατρικές εφαρμογές που απαιτείται μικρό μέγεθος και στενή κατανομή μεγεθών.

Επίσης, από τη μελέτη που διεξήχθη προέκυψε η ανάγκη για την κατασκευή ηλεκτρομαγνήτη ικανού να παγιδεύει επιτυχώς ακόμα και τα μικρότερα σωματίδια ώστε να επιτυγχάνεται ικανοποιητικός μαγνητικός διαχωρισμός κατά την επεξεργασία διαλυμάτων που περιέχουν τοξικούς ρύπους.

Σημαντική απαίτηση αποτελεί η κατασκευή διάταξης μαγνητικού διαχωρισμού συνεχούς ροής για την επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων μεγάλου όγκου με στόχο την εφαρμογή του στις περιοχές ενδιαφέροντος (πχ Ασωπός Ποταμός). Μια τέτοια τεχνολογία θα μπορούσε μελλοντικά να αντικαταστήσει ακριβές σύγχρονες τεχνολογίες όπως τα φίλτρα και η αντίστροφη ώσμωση, *in situ* σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υδάτων και λυμάτων.

Σημαντικό παράγοντας στην απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου αποδείχθηκε η κινητική μεταξύ των κατιόντων εξισορρόπησης και των κατιόντων των δειγμάτων μέσα στην πρώτη ώρα επεξεργασίας τους, η οποία θα πρέπει να μοντελοποιηθεί ώστε να υπάρξει μια ολιστική στοχευμένη προσέγγιση του ιοντοανταλλακτικού μηχανισμού μεταξύ ζεόλιθου και διαλύματος. Αυτή η μοντελοποίηση είναι σημαντική καθώς θα δώσει μια διαφορετική οπτική στην έρευνα και θα μπορέσει να προβλέψει μελλοντικά σενάρια βασισμένα σε δοθείσες υποθέσεις.

Τέλος, σημαντικό στοιχείο θα αποτελέσει η επιτυχής μείωση της απομάκρυνσης των ιόντων χρωμίου μέσω κυκλικής επεξεργασίας με συνεχώς μειούμενες συγκεντρώσεις ζεόλιθου, καθώς μέσω των πειραμάτων προέκυψε ότι για συγκεκριμένες και επαναλαμβανόμενες συγκεντρώσεις ζεόλιθου κατά την κυκλική επεξεργασία, η συγκέντρωση των ιόντων χρωμίου μεταξύ διαλύματος και προσροφητή ισορροπούσε σε τιμή χαμηλότερη του 100% και με οποιαδήποτε επιπλέον προσθήκη ζεόλιθου δεν εμφανιζόταν καμιά μεταβολή στο διάλυμα.

- [1] R. Feynman, There is plenty of room at the bottom (reprint from the speech given at the annual meeting of the West Coast section of the American Physical Society) *Eng Sci* (1960); 23:22-36.
- [2] S. Jalali, Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials *Constr. & Build. Materials* 25 (2011) 582-590.
- [3] P. Edwards, Size-Dependent Chemistry: Properties of Nanocrystals, *Chem. Eur. J.* (2002) 8 28-35.
- [4] K. Sobolev, Nanotechnology in concrete - A review, *Constr. & Build. Materials* 24 (2010) 2060-2071.
- [5] K. Miyazaki, An empirical analysis of nanotechnology research domains, *Technovation* 30 (2010) 229-237.
- [6] [Solid Metal Microspheres - Stainless Steel and Titanium Spheres, www.cospheric.com. Retrieved 2019-05-07.
- [7] Microspheres Online, Microspheres Online. Retrieved 2019-05-07
- [8] IUPAC Glossary of Terms Used in Toxicology, 2nd Edition IUPAC Recommendations, 2007, <https://envirotoxinfo.nlm.nih.gov/toxicology-glossary-n.html>.
- [9] Batista, Carlos A. Silvera; Larson, Ronald G.; Kotov, Nicholas A., Nonadditivity of nanoparticle interactions, *Science*. 350 (6257): 1242477. doi:10.1126/science.1242477. ISSN 0036-8075. PMID 26450215.
- [10] Module 3: Characteristics of Particles – Particle Size Categories. epa.gov.
- [11] Hayashi, C.; Uyeda, R & Tasaki, A. (1997). Ultra-fine particles: exploratory science and technology (1997 Translation of the Japan report of the related ERATO Project 1981–86). Noyes Publications.

- [12] Kiss, L. B.; Söderlund, J.; Niklasson, G. A.; Ganqvist, C. G. (1999), New approach to the origin of lognormal size distributions of nanoparticles, *Nanotechnology*. 10 (1): 25–28.
- [13] ASTM E 2456 – 06 Standard Terminology Relating to Nanotechnology
- [14] Valenti G, Rampazzo R, Bonacchi S, Petrizza L, Marcaccio M, Montalti M, Prodi L, Paolucci F (2016), Variable Doping Induces Mechanism Swapping in Electrogenerated Chemiluminescence of Ru(bpy)₃²⁺ Core–Shell Silica Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (49): 15935–15942. doi:10.1021/jacs.6b08239. PMID 27960352.
- [15] Fahlman, B. D. (2007). *Materials Chemistry*. Springer. pp. 282–283. ISBN 978-1-4020-6119-6.
- [16] ISO/TS 80004-2: Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-objects. International Organization for Standardization. 2015. Retrieved 18 January 2018.
- [17] Pais, A. (2005). *Subtle is the Lord: The Science and the Life of Albert Einstein*. Oxford University Press. ISBN 978-0-19-280672-7. Retrieved 6 December 2016.
- [18] S.-M Lee, S.-N. Cho, J. Cheon, Anisotropic Shape Control of Colloidal Inorganic Nanocrystals, *Advanced Materials*, Volume15, Issue5 March, 2003 Pages 441-444, <https://doi.org/10.1002/adma.200390102>.
- [19] Catala, Carme & Pazos-Perez, Nicolas & Guerrini, Luca & Alvarez-Puebla, Ramón. (2018). Surface enhanced Raman scattering methods for diagnosis of infectious diseases.
- [20] Khlebtsov N., Dykman L., Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: a review of in vitro and in vivo studies, *Chem. Soc. Rev.* 40, 1647–1671. <http://dx.doi.org/10.1039/C0CS00018C>.
- [21] Khlebtsov N., Dykman L., 2010. Plasmonic nanoparticles. pp. 37–85. <http://dx.doi.org/10.1201/9781439806296-c2>.
- [22] Khlebtsov N.G., Dykman L.A., Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 111, 1–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.07.012>.

- [23] Emil Roduner, Size matters: why nanomaterials are different, *Chem. Soc. Rev.*, 2006,35, 583-592.
- [24] Hewakuruppu, Y. L.; Dombrovsky, L. A.; Chen, C.; Timchenko, V.; Jiang, X.; Baek, S.; Taylor, R. A. (2013). Plasmonic "pump-probe" method to study semi-transparent nanofluids. *Applied Optics*. 52 (24): 6041–6050. Bibcode:2013ApOpt..52.6041H. doi:10.1364/AO.52.006041. PMID 24085009.
- [25] Buffat, Ph.; Borel, J.-P. (1976), Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review, A*. 13 (6): 2287 – 2298. doi:10.1103/PhysRevA.13.2287.
- [26] Wu, Jiang; Yu, Peng; Susha, Andrei S.; Sablon, Kimberly A.; Chen, Haiyuan; Zhou, Zhihua; Li, Handong; Ji, Haining; Niu, Xiaobin (1 April 2015). Broadband efficiency enhancement in quantum dot solar cells coupled with multispiked plasmonic nanostars. *Nano Energy*. 13: 827–835. doi:10.1016/j.nanoen.2015.02.012.
- [27] Taylor, Robert A; Otanicar, Todd; Rosengarten, Gary (2012). Nanofluid-based optical filter optimization for PV/T systems. *Light: Science & Applications*. 1 (10): e34. doi:10.1038/lssa.2012.34.
- [28] Taylor, Robert A.; Otanicar, Todd P.; Herukerrupu, Yasitha; Bremond, Fabienne; Rosengarten, Gary; Hawkes, Evatt R.; Jiang, Xuchuan; Coulombe, Sylvain (2013). Feasibility of nanofluid-based optical filters. *Applied Optics*. 52 (7): 1413–22. doi:10.1364/AO.52.001413. PMID 23458793.
- [29] Taylor, Robert A; Phelan, Patrick E; Otanicar, Todd P; Adrian, Ronald; Prasher, Ravi (2011). Nanofluid optical property characterization: Towards efficient direct absorption solar collectors. *Nanoscale Research Letters*. 6 (1): 225. doi:10.1186/1556-276X-6-225. PMC 3211283. PMID 21711750.
- [30] Yu, Peng; Yao, Yisen; Wu, Jiang; Niu, Xiaobin; Rogach, Andrey L.; Wang, Zhiming (9 August 2017). Effects of Plasmonic Metal Core -Dielectric Shell Nanoparticles on the Broadband Light Absorption Enhancement in Thin Film Solar Cells. *Scientific Reports*. 7 (1): 7696. doi:10.1038/s41598-017-08077-9.
- [31] Gubin, Sergey P. (2009). *Magnetic nanoparticles*. Wiley-VCH. ISBN 978-3-527-40790-3.

- [32] Mitchnick, MA; Fairhurst, D; Pinnell, SR (1999). Microfine zinc oxide (Z-cote) as a photostable UVA/UVB sunblock agent. *Journal of the American Academy of Dermatology*. 40 (1): 85–90. doi:10.1016/S0190-9622(99)70532-3. PMID 9922017.
- [33] Heim, J; Felder, E; Tahir, MN; Kaltbeitzel, A; Heinrich, UR; Brochhausen, C; Mailänder, V; Tremel, W; Brieger, J (21 May 2015). Genotoxic effects of zinc oxide nanoparticles. *Nanoscale*. 7 (19): 8931–8. doi:10.1039/c5nr01167a. PMID 25916659.
- [34] Wang, B; Zhang, Y; Mao, Z; Yu, D; Gao, C (August 2014). Toxicity of ZnO nanoparticles to macrophages due to cell uptake and intracellular release of zinc ions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 14 (8): 5688–96. doi:10.1166/jnn.2014.8876. PMID 25935990.
- [35] Gosens, I; Kermanizadeh, A; Jacobsen, NR; Lenz, AG; Bokkers, B; de Jong, WH; Krystek, P; Tran, L; Stone, V; Wallin, H; Stoeger, T; Cassee, FR (2015). Comparative hazard identification by a single dose lung exposure of zinc oxide and silver nanomaterials in mice. *PLOS ONE*. 10 (5): e0126934. doi:10.1371/journal.pone.0126934. PMC 4429007. PMID 25966284.
- [36] Hanagata, N; Morita, H (2015). Calcium ions rescue human lung epithelial cells from the toxicity of zinc oxide nanoparticles. *The Journal of Toxicological Sciences*. 40 (5): 625–35. doi:10.2131/jts.40.625. PMID 26354379.
- [37] Taylor, Robert; Coulombe, Sylvain; Otanicar, Todd; Phelan, Patrick; Gunawan, Andrey; Lv, Wei; Rosengarten, Gary; Prasher, Ravi; Tyagi, Himanshu (2013). Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids. *Journal of Applied Physics*. 113 (1): 011301–011301–19. doi:10.1063/1.4754271.
- [38] Evans, B. (January 2018). Nano-particle drag prediction at low Reynolds number using a direct Boltzmann–BGK solution approach. *Journal of Computational Physics*. 352: 123–141. doi:10.1016/j.jcp.2017.09.038. ISSN 0021-9991
- [39] Hafezi, F.; Ransing, R. S.; Lewis, R. W. (14 February 2017). "The calculation of drag on nano-cylinders" (PDF). *International Journal for Numerical Methods in Engineering*. 111 (11): 1025–1046. doi:10.1002/nme.5489. ISSN 0029-5981.
- [40] Onoda, G.Y. Jr.; Hench, L.L., eds. (1979). *Ceramic Processing Before Firing*. New York: Wiley & Sons. ISBN 978-0-471-65410-0.

- [41] Aksay, I.A., Lange, F.F., Davis, B.I. (1983). Uniformity of Al₂O₃-ZrO₂ Composites by Colloidal Filtration. *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (10): C-190. doi:10.1111/j.1151-2916.1983.tb10550.x.
- [42] Franks, G.V. & Lange, F.F. (1996). Plastic-to-Brittle Transition of Saturated, Alumina Powder Compacts. *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (12): 3161-3168. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08091.x.
- [43] Evans, A.G. & Davidge, R.W. (1969). The strength and fracture of fully dense polycrystalline magnesium oxide. *Phil. Mag.* 20 (164): 373-388. doi:10.1080/14786436908228708.
- [44] Evans, A. G.; Davidge, R. W. (1970). The strength and oxidation of reaction-sintered silicon nitride. *J. Mater. Sci.* 5 (4): 314-325. doi:10.1007/BF02397783.
- [45] Lange, F.F. & Metcalf, M. (1983). Processing-Related Fracture Origins: II, Agglomerate Motion and Cracklike Internal Surfaces Caused by Differential Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (6): 398-406. doi:10.1111/j.1151-2916.1983.tb10069.x.
- [46] Ganqvist, C.; Buhrman, R.; Wyns, J.; Sievers, A. (1976). Far-Infrared Absorption in Ultrafine Al Particles. *Physical Review Letters.* 37 (10): 625-62. doi:10.1103/PhysRevLett.37.625.
- [47] Evans, A.G. (1987). Considerations of Inhomogeneity Effects in Sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (10): 497-501. doi:10.1111/j.1151-2916.1982.tb10340.x.
- [48] Whitesides, G.M.; et al. (1991). Molecular Self-Assembly and Nanochemistry: A Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures. *Science.* 254 (5036): 1312-9. doi:10.1126/science.1962191. PMID 196219.
- [49] Dabbs D. M, Aksay I.A.; Aksay (2000). Self-Assembled Ceramics. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 51: 601-22. doi:10.1146/annurev.physchem.51.1.601. PMID 11031294.
- [50] Astefanei, A., Nunez, O., Galceran, M.T., 2015, Characterisation and determination of fullerenes: a critical review, *Anal. Chim. Acta* 882, 1-21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2015.03.025>.
- [51] Ibrahim, K.S., Carbon nanotubes-properties and applications: a review, *Carbon Lett.* 14, 131-144. <http://dx.doi.org/10.5714/CL.2013.14.3.131>.

- [52] Aqel, A., El-Nour, K.M.M.A., Ammar, R.A.A., Al-Warthan, A., Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterization, Arab. J. Chem. 5, 1–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>.
- [53] Elliott, J.A., Shibuta, Y., Amara, H., Bichara, C., Neyts, E.C., Atomistic modelling of CVD synthesis of carbon nanotubes and gaphene, Nanoscale 5, 6662. <http://dx.doi.org/10.1039/c3nr01925j>.
- [54] Ngoy, J.M., Wagner, N., Riboldi, L., Bolland, O., A CO₂ capture technology using multi-walled carbon nanotubes with polyaspartamide surfactant, Energy Procedia 63, 2230–2248. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.242>.
- [55] Mabena, L.F., Sinha Ray, S., Mhlanga, S.D., Coville, N.J., Nitrogen-doped carbon nanotubes as a metal catalyst support, Appl. Nanosci. 1, 67–77. <http://dx.doi.org/10.1007/s13204-011-0013-4>.
- [56] Dreaden, E.C., Alkilany, A.M., Huang, X., Murphy, C.J., El-Sayed, M.A., The golden age: gold nanoparticles for biomedicine, Chem. Soc. Rev. 41, 2740–2779. <http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15237H>.
- [57] Sigmund, W., Yuh, J., Park, H., Maneeratana, V., Pyrgiotakis, G., Daga, A., Taylor, J., Nino, J.C., Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems, J. Am. Ceram. Soc. 89, 395–407. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00807.x>.
- [58] Thomas, S., Harshita, B.S.P., Mishra, P., Talegaonkar, S., Ceramic nanoparticles: fabrication methods and applications in drug delivery, Curr. Pharm. Des. 21, 6165–6188. <http://dx.doi.org/10.2174/1381612821666151027153246>.
- [59] Ali S., Khan I., Khan S.A., Sohail M., Ahmed R., Rehman A., Ur Ansari M.S., Morsy M.A., Electrocatalytic performance of Ni@Pt core-shell nanoparticles supported on carbon nanotubes for methanol oxidation reaction, J. Electroanal. Chem. 795, 17–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.04.040>.
- [60] Khan, I., Ibrahim, A.A.M., Sohail, M., Qurashi, A., Sono-chemical assisted synthesis of RGO/ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting, Ultrason. Sonochem. 37, 669–675. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.02.029>.

- [61] Sun S., Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices, *Science* 80 (287), 1989–1992. <http://dx.doi.org/10.1126/science.287.5460.1989>.
- [62] Hisatomi T., Kubota J., Domen K., Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 43, 7520–7535. <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60378D>.
- [63] Mansha M., Khan I., Ullah N., Qurashi A., Synthesis, characterization and visible-light-driven photoelectrochemical hydrogen evolution reaction of carbazole-containing conjugated polymers, *Int. J. Hydrogen Energy*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.053>.
- [64] Rao J. P., Geckeler K.E., Polymer nanoparticles: preparation techniques and size-control parameters, *Progress in Polymer Science*. 36, 887 – 913, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.01.001>.
- [65] Abd Ellah N.H., Abouelmagd S.A., Surface functionalization of polymeric nanoparticles for tumor drug delivery: approaches and challenges, *Expert Opin. Drug Deliv.* 1–14. <http://dx.doi.org/10.1080/17425247.2016.1213238>.
- [66] Abouelmagd S.A., Meng F., Kim B.-K., Hyun H., Yeo Y., Tannic acid-mediated surface functionalization of polymeric nanoparticles, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 6b00497 <http://dx.doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b004>.
- [67] Rawat M.K., Jain A., Singh S., Mehnert W., Thunemann A.F., Souto E.B., Mehta A., Vyas S.P., Studies on binary lipid matrix based solid lipid nanoparticles of repaglinide: in vitro and in vivo evaluation, *J. Pharm. Sci.* 100, 2366–2378. <http://dx.doi.org/10.1002/jps.22435>.
- [68] Mashaghi S., Jadidi T., Koenderink G., Mashaghi A., Lipid nanotechnology, *Int. J. Mol. Sci.* 14, 4242–4282. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms14024242>.
- [69] Puri A., Loomis K., Smith B., Lee J.-H., Yavlovich A., Heldman E., Blumenthal R., Lipid-based nanoparticles as pharmaceutical drug carriers: from concepts to clinic. *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.* 26, 523–580.
- [70] Gujrati M., Malamas A., Shin T., Jin E., Sun Y., Lu Z.-R., Multifunctional cationic lipid-based nanoparticles facilitate endo-somal escape and reduction-triggered

cytosolic siRNA release, *Mol. Pharm.* 11, 2734–2744.
<http://dx.doi.org/10.1021/mp400787s>.

[71] Rafael Geonmonond, Anderson Gabriel Marques da Silva, Pedro HC Camargo, Controlled synthesis of noble metal nanomaterials: Motivation, principles, and opportunities in nanocatalysis, *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, DOI: 10.1590/0001-3765201820170561.

[72] Ibrahim Khan, Khalid Saeed, Idrees Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arabian Journal of Chemistry* (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.

[73] Iravani S., Green synthesis of metal nanoparticles using plants, *Green Chem.* 13, 2638. <http://dx.doi.org/10.1039/c1gc15386b>.

[74] Bello S.A., Agunsoye J.O., Hassan S.B., Synthesis of coconut shell nanoparticles via a top down approach. Assessment of milling duration on the particle sizes and morphologies of coconut shell nanoparticles, *Mater. Lett.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.063>.

[75] Priyadarshana G., Kottegoda N., Senaratne A., de Alwis A., Karunaratne V., Synthesis of magnetite nanoparticles by top-down approach from a high purity ore. *J. Nanomater.* 2015, 1–8. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/317312>.

[76] Garrigue P., Delville M.-H., Labrugere C., Cloutet E., Kulesza P. J., Morand J.P., Kuhn A., Top-down approach for the preparation of colloidal carbon nanoparticles, *Chem. Mater.* 16, 2984–2986. <http://dx.doi.org/10.1021/cm049685i>.

[77] Zhang X., Lai Z., Liu Z., Tan C., Huang Y., Li B., Zhao M., Xie L., Huang W., Zhang H., A facile and universal top-down method for preparation of monodisperse transition-metal dichalcogenide nanodots, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54, 5425–5428. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201501071>.

[78] Zhou Y., Dong C.-K., Han L., Yang J., Du X.-W., Top-down preparation of active cobalt oxide catalyst, *ACS Catal.* 6, 6699–6703. <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.6b02416>

[79] Liu D., Li C., Zhou F., Zhang T., Zhang H., Li X., Duan G., Cai W., Li Y., Rapid synthesis of monodisperse Au nanospheres through a laser irradiation -induced shape

conversion, self-assembly and their electromagnetic coupling SERS enhancement, *Sci. Rep.* 5, 7686. <http://dx.doi.org/10.1038/srep07686>.

[80] Liu J., Liu Y., Liu N., Han Y., Zhang X., Huang H., Lifshitz Y., Lee S.-T., Zhong J., Kang Z., Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway, *Science* 80 (347), 970–974. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aaa3145>.

[81] Mogilevsky G., Hartman O., Emmons E.D., Balboa A., DeCoste J.B., Schindler B.J., Iordanov I., Karwacki C.J., Bottom-up synthesis of anatase nanoparticles with graphene domains, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6, 10638–10648. <http://dx.doi.org/10.1021/am502322y>.

[82] Needham D., Arslanagic A., Glud K., Hervella P., Karimi L., Høeilund-Carlsen P.-F., Kinoshita K., Mollenhauer J., Parra E., Utoft A., Walke P., Bottom up design of nanoparticles for anti-cancer diapeutics: put the drug in the cancer's food, *J. Drug Target.* 1–21. <http://dx.doi.org/10.1080/1061186X.2016.1238092>.

[83] Wang Y., Xia Y., Bottom-up and top-down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals, *Nano Lett.* 4, 2047–2050. <http://dx.doi.org/10.1021/nl048689j>.

[84] Parveen K., Banse V., Ledwani L., Green synthesis of nanoparticles: their advantages and disadvantages, *Acta Nat.*, 20048 <http://dx.doi.org/10.1063/1.4945168>.

[85] Ahmed S., Annu S., Yudha S.S., Biosynthesis of gold nanoparticles: a green approach, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 161, 141–153. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.04.034>

[86] Loureiro A., Azoia N.G., Gomes A.C., Cavaco-Paulo A., Albumin-based nanodevices as drug carriers, *Curr. Pharm. Des.* 22, 1371–1390], [Martis E., Badve R., Degwekar M., Nanotechnology based devices and applications in medicine: an overview, *Chron. Young Sci.* 3, 68. <http://dx.doi.org/10.4103/2229-5186.94320>.

[87] Nikalje A.P., Nanotechnology and its applications in medicine, *Med Chem* 5. <http://dx.doi.org/10.4172/2161-0444.1000247>.

- [88] Alexis F., Pridgen E., Molnar L.K., Farokhzad O.C., Factors affecting the clearance and biodistribution of polymeric nanoparticles *Mol. Pharm.* 5, 505–515. <http://dx.doi.org/10.1021/mp800051m>.
- [89] Ali A., Zafar H., Zia M., Ul Haq I., Phull A.R., Ali J.S., Hussain A., Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles, *Nanotechnol. Sci. Appl.* 9, 49–67. <http://dx.doi.org/10.2147/NSA.S99986>.
- [90] Jain, P.K., Lee, K.S., El-Sayed, I.H., El-Sayed, M.A., 2006. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. *J. Phys. Chem. B* 110, 7238–7248. <http://dx.doi.org/10.1021/jp057170o>.
- [91] Calvo, P., Remuon-Lopez, C., Vila-Jato, J.L., Alonso, M.J., 1997. Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers. *J. Appl. Polym. Sci.* 63, 125–132. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970103\)63:1<125::AID-APP13>3.0.CO;2-4](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970103)63:1<125::AID-APP13>3.0.CO;2-4).
- [92] Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., Muller, R.N., 2010. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev.* 110. <http://dx.doi.org/10.1021/cr900197g>, pp. 2574–2574.
- [93] Khlebtsov, N.G., Dykman, L.A., 2010b. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 111, 1–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.07.012>.
- [94] Zhang, J., Saltzman, M., 2013. Engineering biodegradable nanoparticles for drug and gene delivery. *Chem. Eng. Prog.* 109, 25–30.
- [95] Prashant, K.J., Ivan, H.S., 2007. Au NPs target cancer. *Nanotoday* 2, 19–29.
- [96] Chen, C., Xing, G., Wang, J., Zhao, Y., Li, B., Tang, J., Jia, G., Wang, T., Sun, J., Xing, L., Yuan, H., Gao, Y., Meng, H., Chen, Z., Zhao, F., Chai, Z., Fang, X., 2005. Multihydroxylated [Gd@C82(OH)22] n nanoparticles: antineoplastic activity of high efficiency and low toxicity. *Nano Lett.* 5, 2050–2057. <http://dx.doi.org/10.1021/nl051624b>.

- [97] AshaRani, P.V., Low Kah Mun, G., Hande, M.P., Valiyaveetil, S., 2009. Cytotoxicity and genotoxicity of silver nanoparticles in human cells. *ACS Nano* 3, 279–290. <http://dx.doi.org/10.1021/nn800596w>.
- [98] Ripp, S., Henry, T.B. (Eds.), 2011. *Biotechnology and Nanotechnology Risk Assessment: Minding and Managing the Potential Threats around Us*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington, DC, DC. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2011-1079>.
- [99] Zhuang, J., Gentry, R.W., 2011. Environmental application and risks of nanotechnology: a balanced view. pp. 41–67. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2011-1079.ch003>.
- [100] Golobic, M., Jemec, A., Drobne, D., Romih, T., Kasemets, K., Kahru, A., 2012. Upon exposure to Cu nanoparticles, accumulation of copper in the isopod *Porcellio scaber* is due to the dissolved Cu ions inside the digestive tract. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12112–12119. <http://dx.doi.org/10.1021/es3022182>.
- [101] Masciangioli, T., Zhang, W.-X., 2003. Peer reviewed: environmental technologies at the nanoscale. *Environ. Sci. Technol.* 37, 102A–108A. <http://dx.doi.org/10.1021/es0323998>.
- [102] Swadeshmukul, S., Peng, Z., Kemin, W., Rovelyn, T., Weihong, T., 2001. Conjugation of biomolecules with luminophore-doped silica nanoparticles for photostable biomarkers. *Anal. Chem.* 73, 4988–4993. <http://dx.doi.org/10.1021/AC010406+>.
- [103] Tratnyek, P.G., Johnson, R.L., 2006. Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today* 1, 44–48. [http://dx.doi.org/10.1016/S1748-0132\(06\)70048-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1748-0132(06)70048-2).
- [104] Mueller, N.C., Nowack, B., 2008. Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4447–4453. <http://dx.doi.org/10.1021/es7029637>.
- [105] Rogozea, E.A., Olteanu, N.L., Petcu, A.R., Lazar, C.A., Meghea, A., Mihaly, M., 2016. Extension of optical properties of ZnO/SiO₂ materials induced by incorporation of Au or NiO nanoparticles. *Opt. Mater.* 56, 45–48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2015.12.020>.

- [106] Olteanu, N.L., Lazařr, C.A., Petcu, A.R., Meghea, A., Rogozea, E.A., Mihaly, M., 2016a. “One-pot” synthesis of fluorescent Au@SiO₂ and SiO₂@Au nanoparticles. *Arab. J. Chem.* 9, 854–864. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.12.014>.
- [107] Olteanu, N.L., Rogozea, E.A., Popescu, S.A., Petcu, A.R., Lazařr, C. A., Meghea, A., Mihaly, M., 2016b. “One-pot” synthesis of Au– ZnO–SiO₂ nanostructures for sunlight photodegradation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 414, 148–159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.007>.
- [108] Rogozea, E.A., Petcu, A.R., Olteanu, N.L., Lazar, C.A., Cadar, D., Mihaly, M., 2017. Tandem adsorption-photodegradation activity induced by light on NiO-ZnO p–n couple modified silica nanomaterials. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 57, 1–11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2016.10.006>.
- [109] Farmany, A., Mortazavi, S. S., & Mahdavi, H. (2016). Ultrasound-assisted synthesis of Fe₃O₄/SiO₂ core/shell with enhanced adsorption capacity for diazinon removal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416, 75–80.
- [110] Gavaskar, A., Tatar, L., & Condit, W. (2005). Cost and performance report nanoscale zero-valent iron technologies for source remediation (No. CR-05-007-ENV). USA: Naval Facilities Engineering Service Center.
- [111] Grieger, K. D., Fjordbøge, A., Hartmann, N. B., Eriksson, E., Bjerg, P. L., & Baun, A. (2010). Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? *Journal of Contaminant Hydrology*, 118(3), 165–183.
- [112] Hu, J., Chen, G., & Lo, I. M. (2005). Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. *Water Research*, 39(18), 4528–4536.
- [113] Hu, J., Lo, I. M., & Chen, G. (2005). Fast removal and recovery of Cr (VI) using surface- modified jacobsite (MnFe₂O₄) nanoparticles. *Langmuir*, 21(24), 11173–11179.
- [114] Li, L., Fan, M., Brown, R. C., Van Leeuwen, J., Wang, J., Wang, W., et al. (2006). Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(5), 405–431.

- [115] Li, X. Q., Elliott, D. W., & Zhang, W. X. (2006). Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 31(4), 111–122.
- [116] Roth, H. C., Schwaminger, S. P., Schindler, M., Wagner, F. E., & Berensmeier, S. (2015). Influencing factors in the CO-precipitation process of superparamagnetic iron oxide nano-particles: A model based study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377, 81–89.
- [117] Roto, R., Yusran, Y., & Kuncaka, A. (2016). Magnetic adsorbent of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption. *Applied Surface Science*, 377, 30–36.
- [118] Tratnyek, P. G., & Johnson, R. L. (2006). Nanotechnologies for environmental cleanup. *Nano Today*, 1(2), 44–48.
- [119] Turcu, R., Socoliuc, V., Craciunescu, I., Petran, A., Paulus, A., Franzreb, M., et al. (2015). Magnetic microgels, a promising candidate for enhanced magnetic adsorbent particles in bioseparation: Synthesis, physicochemical characterization, and separation performance. *Soft Matter*, 11(5), 1008–1018.
- [120] Al-Hobaib, A. S., Al-Sheetan, K. M., & El Mir, L. (2016). Effect of iron oxide nanoparticles on the performance of polyamide membrane for ground water purification. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 107–110.
- [121] Bagheripour, E., Moghadassi, A. R., Hosseini, S. M., & Nemati, M. (2016). Fabrication and characterization of novel mixed matrix polyethersulfone nanofiltration membrane modified by iron-nickel oxide nanoparticles. *Journal of Membrane Science and Research*, 2(1), 14–19.
- [122] Daraei, P., Madaeni, S. S., Ghaemi, N., Khadivi, M. A., Astinchap, B., & Moradian, R. (2013). Fouling resistant mixed matrix polyethersulfone membranes blended with magnetic nanoparticles: Study of magnetic field induced casting. *Separation and Purification Technology*, 109, 111–121.
- [123] Daraei, P., Madaeni, S. S., Ghaemi, N., Salehi, E., Khadivi, M. A., Moradian, R.. (2012). Novel polyethersulfone nanocomposite membrane prepared by PANI/Fe₃O₄

nanoparticles with enhanced performance for Cu(II) removal from water. *Journal of Membrane Science*, 415, 250–259.

[124] Sabbatini, P., Yrazu, F., Rossi, F., Thern, G., Marajofsky, A., & de Cortalezzi, M. F. (2010). Fabrication and characterization of iron oxide ceramic membranes for arsenic removal. *Water Research*, 44(19), 5702–5712.

[125] Ng, Q. H., Lim, J. K., Ahmad, A. L., Ooi, B. S., & Low, S. C. (2015). Magnetic nanoparticles augmented composite membranes in removal of organic foulant through magnetic actuation. *Journal of Membrane Science*, 493, 134–146.

[126] Yao, P., Choo, K. H., & Kim, M. H. (2009). A hybridized photocatalysis–microfiltration system with iron oxide-coated membranes for the removal of natural organic matter in water treatment: Effects of iron oxide layers and colloids. *Water Research*, 43(17), 4238–4248.

[127] Silva, A. K. A., Di Corato, R., Gazeau, F., Pellegrino, T., & Wilhelm, C. (2012). Magnetophoresis at the nanoscale: Tracking the magnetic targeting efficiency of nanovectors. *Nanomedicine*, 7(11), 1713–1727.

[128] Grzeskowiak, B. F., Sánchez-Antequera, Y., Hammerschmid, E., Döblinger, M., Eberbeck, D., Wozniak, A., et al. (2015). Nanomagnetic activation as a way to control the efficacy of nucleic acid delivery. *Pharmaceutical Research*, 32(1), 103–121.

[129] Tombácz, E., Turcu, R., Socoliuc, V., & Vékás, L. (2015). Magnetic iron oxide nanoparticles: Recent trends in design and synthesis of magneto-responsive nanosystems. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 468(3), 442–453.

[130] Socoliuc, V., Vékás, L., & Turcu, R. (2013). Magnetically induced phase condensation in an aqueous dispersion of magnetic nanogels. *Soft Matter*, 9(11), 3098–3105.

[131] Chang, M. C., & Kang, H. Y. (2009). Remediation of pyrene-contaminated soil by synthesized nanoscale zero-valent iron particles. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44(6), 576–582.

- [132] Fang, Z., Qiu, X., Huang, R., Qiu, X., & Li, M. (2011). Removal of chromium in electroplating wastewater by nanoscale zero-valent metal with synergistic effect of reduction and immobilization. *Desalination*, 280(1), 224–231.
- [133] Scott, T. B., Popescu, I. C., Crane, R. A., & Noubactep, C. (2011). Nano-scale metallic iron for the treatment of solutions containing multiple inorganic contaminants. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 280–287.
- [134] Wanna, Y., Chindaduang, A., Tumcharern, G., Phromyothin, D., Porntheerapat, S., Nukeaw, J., et al. (2016). Efficiency of SPIONs functionalized with polyethylene glycol bis (amine) for heavy metal removal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 414, 32–37.
- [135] Li, H., Li, Z., Liu, T., Xiao, X., Peng, Z., & Deng, L. (2008). A novel technology for biosorption and recovery hexavalent chromium in wastewater by bio-functional magnetic beads. *Bioresource Technology*, 99(14), 6271–6279.
- [136] Shen, Y. F., Tang, J., Nie, Z. H., Wang, Y. D., Ren, Y., & Zuo, L. (2009). Tailoring size and structural distortion of Fe₃O₄ nanoparticles for the purification of contaminated water. *Bioresource Technology*, 100(18), 4139–4146.
- [137] Badruddoza, A. Z. M., Tay, A. S. H., Tan, P. Y., Hidajat, K., & Uddin, M. S. (2011). Carboxymethyl- β -cyclodextrin conjugated magnetic nanoparticles as nano-adsorbents for removal of copper ions: Synthesis and adsorption studies. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2), 1177–1186.
- [138] Lu, X., Deng, S., Wang, B., Huang, J., Wang, Y., & Yu, G. (2016). Adsorption behavior and mechanism of perfluorooctane sulfonate on nanosized inorganic oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 474, 199–205.
- [139] Gautam, R. K., Gautam, P. K., Banerjee, S., Soni, S., Singh, S. K., & Chattopadhyaya, M. C. (2015). Removal of Ni (II) by magnetic nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 204, 60–69.
- [140] Chowdhury, S. R., & Yanful, E. K. (2010). Arsenic and chromium removal by mixed magnetite–maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *Journal of Environmental Management*, 91(11), 2238–2247.

- [141] Yean, S., Cong, L., Yavuz, C. T., Mayo, J. T., Yu, W. W., Kan, A. T., et al. (2005). Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *Journal of Materials Research*, 20, 3255–3264.
- [142] Hu, J., Lo, I. M., & Chen, G. (2007a). Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr (VI) removal. *Separation and Purification Technology*, 56(3), 249–256.
- [143] Yantasee, W., Warner, C. L., Sangvanich, T., Addleman, R. S., Carter, T. G., Wiacek, R. J., et al. (2007). Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol function- alized superparamagnetic nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 41(14), 5114–5119.
- [144] Yang, W., Kan, A. T., Chen, W., & Tomson, M. B. (2010). pH-dependent effect of zinc on arsenic adsorption to magnetite nanoparticles. *Water Research*, 44(19), 5693–5701.
- [145] Lakshmanan, R., Okoli, C., Boutonnet, M., Järås, S., & Rajarao, G. K. (2013). Effect of magnetic iron oxide nanoparticles in surface water treatment: Trace minerals and microbes. *Bioresource Technology*, 129, 612–615.
- [146] Pang, Y., Zeng, G., Tang, L., Zhang, Y., Liu, Y., Lei, X., et al. (2011). PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions. *Desalination*, 281, 278–284.
- [147] Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G., Sarathy, V., Baer, D. R., Amonette, J. E., Pecher, K., et al. (2005). Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environmental Science & Technology*, 39(5), 1221–1230.
- [148] Rivero-Huguet, M., & Marshall, W. D. (2009). Reduction of hexavalent chromium mediated by micro- and nano-sized mixed metallic particles. *Journal of Hazardous Materials*, 169(1), 1081–1087.
- [149] Lin, Y. T., Weng, C. H., & Chen, F. Y. (2008). Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron. *Separation and Purification Technology*, 64(1), 26–30.

- [150] Wang, P., & Lo, I. M. (2009). Synthesis of mesoporous magnetic μ -Fe₂O₃ and its application to Cr (VI) removal from contaminated water. *Water Research*, 43(15), 3727–3734.
- [151] Petosa, A. R., Jaisi, D. P., Quevedo, I. R., Elimelech, M., & Tufenkji, N. (2010). Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions. *Environmental Science & Technology*, 44(17), 6532–6549.
- [152] Tang, S. C., & Lo, I. M. (2013). Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Research*, 47(8), 2613–2632.
- [153] Kim, D. K., Mikhaylova, M., Zhang, Y., & Muhammed, M. (2003). Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 15(8), 1617–1627.
- [154] Mikhaylova, M., Kim, D. K., Bobrysheva, N., Osmolowsky, M., Semenov, V., Tsakalakos, T., et al. (2004). Superparamagnetism of magnetite nanoparticles: Dependence on surface modification. *Langmuir*, 20(6), 2472–2477.
- [155] Xiong, Z., Zhao, D., & Pan, G. (2007). Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Water Research*, 41(15), 3497–3505.
- [156] Ahmad, A. L., Abdulkarim, A. A., Ooi, B. S., & Ismail, S. (2013). Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement. *Chemical Engineering Journal*, 223, 246–267.
- [157] Diagne, F., Malaisamy, R., Boddie, V., Holbrook, R. D., Eribo, B., & Jones, K. L. (2012). Polyelectrolyte and silver nanoparticle modification of microfiltration membranes to mitigate organic and bacterial fouling. *Environmental Science & Technology*, 46(7), 4025–4033.
- [158] Kim, J., & Van der Bruggen, B. (2010). The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environmental Pollution*, 158(7), 2335–2349.

- [159] Semblante, G. U., You, S. J., Wu, G. H., Chang, T. C., & Yen, F. C. (2014). Pore size and flux behavior of polyvinylidene fluoride and polymethyl vinyl ether-alt-maleic anhydride with TiO₂. *Chemical Engineering Journal*, 241, 513–520.
- [160] Zhang, R. X., Braeken, L., Luis, P., Wang, X. L., & Van der Bruggen, B. (2013). Novel binding procedure of TiO₂ nanoparticles to thin film composite membranes via self-polymerized polydopamine. *Journal of Membrane Science*, 437, 179–188.
- [161] Yao, P., Choo, K. H., & Kim, M. H. (2009). A hybridized photocatalysis–microfiltration system with iron oxide-coated membranes for the removal of natural organic matter in water treatment: Effects of iron oxide layers and colloids. *Water Research*, 43(17), 4238–4248.
- [162] Harman, B. I., Koseoglu, H., Yigit, N. O., Beyhan, M., & Kitis, M. (2010). The use of iron oxide-coated ceramic membranes in removing natural organic matter and phenol from waters. *Desalination*, 261(1), 27–33.
- [163] Ansari, S., Moghadassi, A. R., & Hosseini, S. M. (2015). Fabrication of novel poly (phenylene ether ether sulfone) based nanocomposite membrane modified by Fe₂NiO₄ nanoparticles and ethanol as organic modifier. *Desalination*, 357, 189–196.
- [164] Hosseini, S. M., Madaeni, S. S., Heidari, A. R., & Amirimehr, A. (2012). Preparation and characterization of ion-selective polyvinyl chloride based heterogeneous cation exchange membrane modified by magnetic iron–nickel oxide nanoparticles. *Desalination*, 284, 191–199.
- [165] Wang, Q., Li, J., Chen, C., Ren, X., Hu, J., & Wang, X. (2011). Removal of cobalt from aqueous solution by magnetic multiwalled carbon nanotube/iron oxide composites. *Chemical Engineering Journal*, 174(1), 126–133.
- [166] Patil, M. R., Khairnar, S. D., & Shrivastava, V. S. (2016). Synthesis, characterisation of polyaniline–Fe₃O₄ magnetic nanocomposite and its application for removal of an acid violet 19 dye. *Applied Nanoscience*, 6(4), 495–502.
- [167] Wu, L., & Ritchie, S. M. C. (2006). Removal of trichloroethylene from water by cellulose acetate supported bimetallic Ni/Fe nanoparticles. *Chemosphere*, 63(2), 285–292.

- [168] Coey, J. M. D, Μαγνητισμός και μαγνητικά υλικά, s.l. : CopyCity publish, 2014, ISBN: 978-960-9551-10-6.
- [169] Ευθύμιος Λιαροκάπης Σημειώσεις: "Μαγνητικά υλικά και ιδιότητες" Διηλεκτρικές,Οπτικές,Μαγνητικές Ιδιότητες Υλικών.
- [170] Thesis: Marijke Antonia Fagan-Endres, Fundamental studies of heap leaching hydrology using magnetic resonance imaging, January 2013.
- [171] J. Moulson J. M. Herbert, Electroceramics: Materials, Properties, Applications, Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd, Online ISBN:9780470867969, DOI:10.1002/0470867965.
- [172] Leena Mohammed, Hassan G. Gomaa, Doaa Ragab, Jesse Zhu, Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review, Particuology 30 (2017) 1–14
- [173] Kurti, N., ed. (1988). Selected Works of Louis Néel. Gordon and Breach. pp. 407–427. ISBN 978-2-88124-300-4.
- [174] Buschow, K. H. J. (2001). Encyclopedia of materials: science and technology. Elsevier. ISBN 0-08-043152-6.
- [175] Huber, D.L., Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles, Small Volume1, Issue 5 May 2005 Pages 482-501, <https://doi.org/10.1002/sml.200500006>.
- [176] An-Hui Lu, E. L. Salabas, and Ferdi Schuth, Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, 2007, Angew. Chem. Int. Ed. Volume46, Issue8 February 12, 2007, Pages 1222-1244, <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- [177] Abolfazl Akbarzadeh, Mohamad Samiei, Soodabeh Davaran. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine, Nanoscale Res Lett. 2012; 7(1): 144, doi: 10.1186/1556-276X-7-144.
- [178] O'Handley, R. C., Modern Magnetic Materials: Principles and applications, John Wiley & Sons, 2000, ISBN: 978-0-471-15566-9.
- [179] Sima Majidi, Fatemeh Zeinali Sehrig, Samad Mussa Farkhani, Mehdi Soleymani Goloujeh, Abolfazl Akbarzadeh, Current methods for synthesis of magnetic

nanoparticles, *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, Volume 44, 2016 - Issue 2, <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.982802>.

[180] S. S. Augustithis, *Atlas of the textural patterns of ore minerals and metallogenic processes*, Walter de Gruyter, ISBN 3-11-013639-2.

[181] S. P. Gubina, Yu. A. Koksharovb, G. B. Khomutovb, G. Yu. Yurkova, *Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties*, *Russian Chemical Reviews*, 2005, 74:6, 489–520.

[182] Tarafdar, J. & Adhikari, Tapan. (2015). *Nanotechnology in Soil Science, Nanotechnology in Soil Science and Plant Nutrition*, ISBN 10: 9381450781.

[183] Rihn, Bertrand Henri, *Biomedical applications of nanoparticles*, September 7, 2017, ISBN 9781498750011.

[184] Klein, Lisa, Aparicio, Mario, Jitianu, Andrei (Eds.), *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, ISBN 978-3-319-32099-1.

[185] L. Znaidi, *Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review*, *Materials Science and Engineering: B* (2010), 174, 18–30; (doi:10.1016/j.mseb.2010.07.001).

[186] Wu W, He Q, Jiang C. 2008, *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies*, *Nanoscale Res Lett*. 3:397–415.

[187] Woo K, Hong J, Choi S, Lee HW, Ahn JP, Kim CS, Lee SW. 2004. *Easy synthesis and magnetic properties of iron oxide nanoparticles*. *Chem Mater*. 16:2814–2818.

[188] Chin AB, Yaacob II. 2007. *Synthesis and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles via w/o microemulsion and Massart's procedure*. *J Mater Process Technol*. 191:235–237.

[189] Tartaj P, del Puerto Morales M, Veintemillas-Verdaguer S, González-Carreño T, Serna CJ. 2003. *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*. *J Phys Appl Phys*. 36:R182.

[190] Sugimoto T. 2000. *Fine Particles: Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*. Marcel Dekker: New York.

[191] Nejati-Koshki K, Mesgari M, Ebrahimi E, Abhari A, Aval SF, Khandaghi AA, Akbarzadeh A. 2014. *Synthesis and In-vitro study of Cisplatin-loaded Fe₃O₄*

Nanoparticles Modified with PLGA-PEG6000 Copolymers in Treatment of Lung Cancer. *J Microencapsul.* 1–9.

[192] Junaidi, Junaidi & Yunus, Muhammad & Triyana, Kuwat & Sabarman, Harsojo & Suharyadi, Edi. (2016). Chloride ion addition for controlling shapes and properties of silver nanorods capped by polyvinyl alcohol synthesized using polyol method. 1725-020031. 10.1063/1.4945485.

[193] Chow GM, Kurihara LK, Kemner KM, Schoen PE, Elam WT, Ervin A, Keller S, et al. 1995. Structural, morphological, and magnetic study of nanocrystalline cobalt-copper powders synthesized by the polyol process. *J Mater Res.* 10:1546–1554.

[194] Ebrahimi E, Abbasi E, Akbarzadeh A, Khandaghi AA, Davaran S. 2014. Novel drug delivery system based on doxorubicin-encapsulated magnetic nanoparticles modified with PLGA-PEG1000 copolymer. *Artif Cells Nanomed Biotechnol*, 1–8.

[195] Viau G, Toneguzzo Ph., Pierrard A, Acher O, Fievet-Vincent F, Fievet F. 2001. Heterogeneous nucleation and growth of metal nanoparticles in polyols. *Scripta Mater.* 44:2263–2267.

[196] Giri AK, Chowdary KM, Majetich S. 2000. AC magnetic properties of compacted FeCo nanocomposites. *Mater Phys Mech (Russia)*. 1:1–10.

[197] Saravanan P, Jose TA, Thomas PJ, Kulkarni GU. 2001. Submicron particles of Co, Ni and Co-Ni alloys. *Bulletin of Materials Science*. 24:515–521.

[198] Toneguzzo P, Viau G, Acher O, Guillet F, Bruneton E, Fievet-Vincent F, Fievet F. 2000. CoNi and FeCoNi fine particles prepared by the polyol process: Physico-chemical characterization and dynamic magnetic properties. *J Mater Sci.* 35:3767–3784.

[199] Jungk HO, Feldmann C. 2000. Nonagglomerated, submicron α -Fe₂O₃ particles: Preparation and application. *J Mater Res.* 15:2244–2248.

[200] Feldmann C, Jungk H. 2001. Polyol-mediated preparation of nanoscale oxide particles. *Angew Chem Int Ed Engl.* 40:359–362.

[201] Feldmann C. 2001. Preparation of nanoscale pigment particles. *Adv Mater.* 13:1301–1303.

- [202] Indira TK, Lakshmi PK. 2010. Magnetic nanoparticles - A review. *Int J Pharm Sci Nanotechnol.* 3:1035–1042.
- [203] Faraji M, Yamini Y, Rezaee M. 2010. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. *J Iran Chem Soc.* 7:1–37.
- [204] Rockenberger JR, Scher EC, Alivisatos AP. 1999. A new nonhydrolytic single-precursor approach to surfactant-capped nanocrystals of transition metal oxides. *J Am Chem Soc.* 121:11595–11596.
- [205] Tiwari, S & Kumar, Abhishek & Kumar, Kaushal. (2016) Upconversion phosphor materials for beginners: synthesis and applications. *Research Frontiers in Sciences.*
- [206] Lu A-H, Salabas EL, Schuth F. 2007. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew Chem Int Ed Engl.* 46:1222–1244.
- [207] Eatemadi A, Daraee H, Zarghami N, Yar HM, Akbarzadeh A, Hanifehpour Y. 2014. Nanofiber: synthesis and biomedical applications. *Artif Cells Nanomed Biotechnol,* 1–11.
- [208] Butter K, Kassapidou K, Vroege GJ, Philipse AP. 2005. Preparation and properties of colloidal iron dispersions. *J Colloid Interface Sci.* 287:485–495.
- [209] Mao B, Z Kang E Wang S Lian L Gao C Tian C Wang. 2006. Synthesis of magnetite octahedrons from iron powders through a mild hydrothermal method. *Mater Res Bull.* 41:2226–2231.
- [210] Zhu H, Yang D, Zhu L. 2007. Hydrothermal growth and characterization of magnetite (Fe₃O₄) thin films. *Surf Coat Technol.* 201:5870–5874.
- [211] Gozuak F, Y Koseoglu A Baykal H Kavas. 2009. Synthesis and characterization of Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route. *J Magn Magn Mater.* 321:2170–2177.
- [212] Xu B, Wang X. 2012. Solvothermal synthesis of monodisperse nanocrystals. *Dalton Trans.* 41:4719–4725.

- [213] Stojanovic Z, Otoničar M, Lee J, Stevanović MM, Hwang MP, Lee KH, et al. 2013. The solvothermal synthesis of magnetic iron oxide nanocrystals and the preparation of hybrid poly (l-lactide) a“polyethyleneimine magnetic particles. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 109:236–243.
- [214] Swihart MT. 2003. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Curr Opin Colloid Interface Sci*. 8:127–133.
- [215] Messing GL, Zhang SC, Jayanthi GV. 1993. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis. *J Am Ceram Soc*. 76:2707–2726.
- [216] Tartaj P, González-Carreño T, Bomati-Miguel O, Serna CJ, Bonville P. 2004. Magnetic behavior of superparamagnetic Fe nanocrystals confined inside submicron-sized spherical silica particles. *Phys Rev B*. 69:094401.
- [217] Tartaj P, Gonzalez-Carreno T, Serna CJ. 2001. Single-step nanoengineering of silica coated maghemite hollow spheres with tunable magnetic properties. *Adv Mater*. 13:1620–1624.
- [218] Veintemillas-Verdaguer S, Bomati-Miguel O, Morales MP. 2002. Effect of the process conditions on the structural and magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles produced by laser pyrolysis. *Scr Mater*. 47:589–593.
- [219] Veintemillas-Verdaguer S, del Puerto Morales M, Bomati-Miguel O, Bautista C, Zhao X. 2004. Colloidal dispersions of maghemite nano- particles produced by laser pyrolysis with application as NMR contrast agents. *J Phys D Appl Phys*. 37:2054.
- [220] Ledoux G, Amans D, Gong J, Huisken F, Cichos F, Martin J. 2002. Nanostructured films composed of silicon nanocrystals. *Mater Sci Eng C*. 19:215–218.
- [221] Ledoux G, Gong J, Huisken F, Guillois O, Reynaud C. 2002. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement. *Appl Phys Lett*. 80:4834–4836.
- [222] Suslick KS. 1990. Sonochemistry. *Science*. 247:1439–1445.
- [223] Willard MA, Kurihara LK, Carpenter EE, Calvin S, Harris VG. 2004. Chemically prepared magnetic nanoparticles. *Int Mater Rev*. 49:125–170.

- [224] Bang JH, Suslick KS. 2007. Sonochemical synthesis of nanosized hollow hematite. *J Am Chem Soc.* 129:2242–2243
- [225] Baghbanzadeh M., Carbone L., Cozzoli P. D., Kappe C. O. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition.* 2011;50(48):11312–11359. doi: 10.1002/anie.201101274.
- [226] Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M., Majetich G. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron Letters.* 1986;27(41):4945–4948. doi: 10.1016/S0040-4039(00)85103-5.
- [227] Gedye R., Smith F., Westaway K., et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Letters.* 1986;27(3):279–282. doi: 10.1016/s0040-4039(00)83996-9.
- [228] Carenza E., Barceló V., Morancho A., Montaner J., Rosell A., Roig A. Rapid synthesis of water-dispersible superparamagnetic iron oxide nanoparticles by a microwave-assisted route for safe labeling of endothelial progenitor cells. *Acta Biomaterialia.* 2014;10(8):3775–3785. doi: 10.1016/j.actbio.2014.04.010.
- [229] Mulvaney P., Parak W. J., Caruso F., Weiss P. S. Standardizing nanomaterials. *ACS Nano.* 2016;10(11):9763–9764. doi: 10.1021/acsnano.6b07629.
- [230] Rana K. K., Rana S. Microwave reactors: a brief review on its fundamental aspects and applications. *Open Access Library Journal.* 2014;1, article e686:1–20. doi: 10.4236/oalib.1100686.
- [231] Padil VVT, Cernik M. 2013. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using gum karaya as a biotemplate and their antibacterial application. *Int J Nanomed.* 8:889.
- [232] Shameli K, Ahmad MB, Zamanian A, Sangpour P, Shabanzadeh P, Abdollahi Y, Zargar M. 2012. Green biosynthesis of silver nanoparticles using *Curcuma longa* tuber powder. *Int J Nanomed.* 7:5603.
- [233] Lukman AI, Gong B, Marjo CE, Roessner U, Harris AT. 2011. Facile synthesis, stabilization, and anti-bacterial performance of discrete Ag nanoparticles using *Medicago sativa* seed exudates. *J Colloid Interface Sci.* 353:433–444.
- [234] Pourhassan-Moghaddam M, Rahmati-Yamchi M, Akbarzadeh A, Daraee H, Nejati-Koshki K, Hanifehpour Y, Joo SW. 2013. Protein detection through different

platforms of immuno-loop-mediated isothermal amplification. *Nanoscale Res Lett* 8:485.

[235] Salam HA, Rajiv P, Kamaraj M, Jagadeeswaran P, Gunalan S, Sivaraj R. 2012. Plants: green route for nanoparticle synthesis. *Int Res J Biol Sci.* 1:85–90.

[236] Shankar SS, Rai A, Ahmad A, Sastry M. 2004. Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core-Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth. *J Colloid Interface Sci.* 275:496–502.

[237] Mahdavi M, Namvar F, Ahmad MB, Mohamad R. 2013. Green biosynthesis and characterization of magnetic iron oxide (Fe_3O_4) nanoparticles using seaweed (*Sargassum muticum*) aqueous extract. *Molecules.* 18:5954–5964.

[238] Klaus T, Joerger R, Olsson E, Ganqvist CG. 1999. Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated. *Proc Natl Acad Sci.* 96:13611–13614.

[239] Abbasi E, Aval SF, Akbarzadeh A, Milani M, Nasrabadi HT, Hanifepour Y, et al. 2014. Dendrimers: synthesis, applications, and properties. *Nanoscale Res Lett* 9:247.

[240] Abbasi E, Milani M, Fekri Aval S, Kouhi M, Akbarzadeh A, Tayefi Nasrabadi H. 2014. Silver nanoparticles: synthesis, properties, bio-applications and limitations. *Crit Rev Microbiol* 1.

[241] Willner I, Baron R, Willner B. 2006. Growing metal nanoparticles by enzymes. *Adv Mater.* 18:1109–1120.

[242] Vigneshwaran N, Ashtaputre NM, Varadarajan PV, Nachane RP, Paralikar KM, Balasubramanya RH. 2007. Biological synthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus flavus*. *Mater Lett.* 61:1413–1418.

[243] Chandran SP, Chaudhary M, Pasricha R, Ahmad A, Sastry M. 2006. Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera plant extract. *Biotechnol Prog.* 22:577–583.

[244] Song JY, Kim BS. 2009. Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. *Bioprocess Biosyst Eng.* 32:79–84.

[245] Forough M, Fahadi K. 2011. Biological and green synthesis of silver nanoparticles. *Turkish J Eng Environ Sci.* 34:281–287.

- [246] Pandey S, Oza G, Mewada A, Sharon M. 2012. Green synthesis of highly stable gold nanoparticles using *Momordica charantia* as nano fabricator. *Arch Appl Sci Res.* 4:1135–1141.
- [247] Gaurav Tiwari, Ruchi Tiwari, and Awani K. Rai. 2010. *Cyclodextrins in delivery systems: Applications.*
- [248] Saenger, Wolfram. 1980, *Cyclodextrin Inclusion Compounds in Research and Industry.*
- [249] GRAHAM R. GREEN, JOHN M. EVANS and ANTONIO K. VONG. Harlow, *Pyrans and their Benzo Derivatives: Applications*, UK: SmithKline Beecham Pharmaceuticals.
- [250] Szejtli, J. “Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry”. *Chemical Reviews.* 1998.
- [251] Abdelnasser S.S. Ibrahim, Mohamed A. El-Tayeb, Yahya B. Elbadawi, Ali A. Al-Salamah. Effects of substrates and reaction conditions on production of cyclodextrins using cyclodextrin glucanotransferase from newly isolated *Bacillus agaradhaerens* KSU-A11. *Electronic Journal of Biotechnology.* 2011.
- [252] .Ma, J. Zhang and P. X.: Cyclodextrin-based supramolecular systems for drug delivery: Recent progress and future perspective, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2013.
- [253] A.R., Hegdes. s.l.: *Industrial Applications of Cyclodextrins.* Chemical Reviews, 1998.
- [254] J, Szejtli. s.l.: The properties and potential uses of cyclodextrins derivatives, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 1992.
- [255] Szejtli, József. s.l.: *Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry.* Chem. Rev., 1998.
- [256] Cejka J. and H. van Bekkum (Editors), *Zeolites and ordered Mesoporous materials: progress and prospects*, Elsevier, 2005.
- [257] Ch. Baerlocher, Lynne B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier Science (2007).
- [258] Cronstedt, A., *Akad. Handl., Stockholm*, 18, 1756, 120.

- [259]] Utada M., Zeolites in Hydrothermally Altered Rocks, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 2001, 305-322.
- [260] Τσιραμπίδης Α.Ε.: Πετρολογία ιζηματογενών πετρωμάτων (2η έκδοση), Θεσσαλονίκη, 2002, Υπηρεσία Δημοσιευμάτων Α.Π.Θ. 142-234.
- [261] McBain, J. W., *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*, Routledge, 1932, London.
- [262] Corbin David R., Designing zeolite catalysts for size and shape selective reactions, *Journal of Molecular Catalysis*, 86, 1994, 343-369.
- [263] Mintova S., Cejka C., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 168, Elsevier, 2007, 301.
- [264] Tasi G., Palinko I., Molnar A., Hannus I., *Journal of Molecular Structure, Theochem*, 2003, 69–77.
- [265] Chakhalyan A., Avetisova G., Saghiyan A., Chil-Akopyan L., Malkonyan L., Gevorkyan R., Sargsyan H., Ghazaian L., Zeolites in complex nitrogen biofertilizers, in: *Zeolites and related materials: Trends, targets and Challenges*, Proceedings of the 4th Inter. FEZA Conf., eds: Gedeon A., Massiani P., Babonneau F., Elsevier, 2008.
- [266] Maesen T., Marcus B., *Introduction to Zeolite Science and Practice*, 2nd completely revised and expanded edition, eds: H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen Elsevier, Amsterdam, Stud. Surf. Sci. Catal., 137, 2001.
- [267] Dunne S. R., Taqvi S. M., AICHE Annual Meeting, Session on Environmental Catalysis, November 1997, Los Angeles, CA.
- [268] Kumar R., *Sep. Sci. Technol.* 31, 1996, 877–893.
- [269] Τσουκαλά Βασιλική, «Μελέτη μετατροπής τέφρας φλοιού ρυζιού σε συνθετικούς ζεόλιθους», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών, 2012.
- [270] Pirsson, L.V. 1890. On mordenite. *Am. J. Sci.* 140, 232-237.
- [271] Alberti, A. 1975. The crystal structure of two clinoptilolites. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 22, 25-37.

- [272] Koyama, K. and Takéuchi, Y. 1977. Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability. *Z. Kristallogr.* 145, 216-239
- [273] Bresciani-Pahor, N., Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L., Russo, E., and Comon-Chiaromonti, R. 1980. Crystal structure of a natural and partially Ag-exchanged heulandite. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1980, 1511-1514.
- [274] Alberti, A. and Vezzalini, G. 1983. The thermal behavior of heulandites: A structural study of the dehydration of the Nadap heulandite. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 31, 259-270..
- [275] Hambley, T.W., and Taylor, J.C. 1984. Neutron diffraction studies on natural heulandite and partially dehydrated heulandite. *J. Solid State Chem.* 54, 1-9.
- [276] Smyth, J.R., Spaid, A.T., and Bish, D.L. 1990. Crystal structures of a natural and a Cs-exchanged clinoptilolite. *Am. Mineral.* 75, 522-528.
- [277] Armbruster, T. and Gunter, M.E. 1991. Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single crystal X-ray study at 100 K. *Am. Mineral.* 76, 1872-1883
- [278] Armbruster, T. 1993. Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K. *Am. Mineral.* 78, 260-264.
- [279] Gunter, M.E., Armbruster, T., Kohler, T., and Knowles, C.R. 1994. Crystal structure and topical properties of Na- and Pb-exchanged heulandite-group zeolites. *Am. Mineral.* 79, 675-682.
- [280] Cappelletti, P., Langella, A., and Cruciani, G. 1999. Crystal-chemistry and synchrotron Rietveld refinement of two different clinoptilolite from volcanoclastics of North-Western Sardinia. *Eur. J. Mineral.* 11, 1051-1060
- [281] Alberti, A. 1972. On the crystal structure of the zeolite heulandite. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 18, 29-146.
- [282] Merkle, A.B. and Slaughter, M. 1968. Determination and refinement of the structure of heulandite. *Am. Mineral.* 53, 1120-1138.

- [283] Yang, P. and Armbruster, T. 1996. Na, K, Rb, and Cs exchange in heulandite single crystals: X-ray structure refinements at 100 K. *J. Solid State Chem.* 123, 140-149.
- [284] Sani, A., Vezzalini, G., Ciambelli, P., and Rapacciuolo, M.T. 1999. Crystal structure of hydrated and partially NH₄-exchanged heulandite. *Microporous Mesoporous Materials* 31, 263-270.
- [285] Stolz, J., Yang, P., and Armbruster, T. 2000a. Cd-exchanged heulandite: Symmetry lowering and site preference. *Microporous Mesoporous Materials* 37, 233-242.
- [286] Akizuki, M., Kudoh, Y., Nakamura, S. 1999. Growth texture and symmetry of heulandite-Ca from Poona, India. *Can. Mineral.* 37, 1307-1312
- [287] Stolz, J., Armbruster, T., and Hennessey B. 2000b. Site preference of exchanged alkylammonium ions in heulandite: Single crystal X-ray structure refinements. *Z. Kristallogr.* 215, 278-287.
- [288] Sugiyama, K. and Takéuchi, Y. 1986. Distribution of cations and water molecules in the heulandite-type framework. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28, 449-456.
- [289] Bish, D.L. (1988) Effects of composition on the dehydration behavior of clinoptilolite and heulandite. In *Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites*. D. Kallo and H.S. Sherry (eds). Akademiai Kiado, Budapest, 565-576.
- [290] Deer, A., Howie, R., Wise, W.S., and Zussman, J. (2004). *Rock Forming Minerals*. vol. 4B. Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites. The Geological Society, London.
- [291] Coombs, D.S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J.D., Liebau, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmanns, E., and Vezzalini, G. 1997. Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Can. Min.*, 35, 1571-1606.

- [292] McCusker LB, Baerlocher C (2001) Zeolite structures. In: van Bekkum H, Flanigen EM, Jacobs PA, Jansen JC (eds) Introduction to zeolite science and practice, vol 137, Studies in surface science and catalysis. Elsevier, London, pp 37–67.
- [293] Balkus KJ, Ly KT (1991) The preparation and characterization of an X-Type zeolite, an experiment in solidstate chemistry. *J Chem Educ* 68:875–877.
- [294] Ribeiro FR et al (1984) Zeolites: science and technology. Martinus Nijhoff, The Hague.
- [295] Townsend RP, Coker EN (2001) Ion exchange in zeolites. *Stud Surf Sci Catal* 137:467–491.
- [296] McCusker LB, Baerlocher C (2001) Zeolite structures. In: van Bekkum H, Flanigen EM, Jacobs PA, Jansen JC (eds) Introduction to zeolite science and practice, studies in surface science and catalysis, vol 137. Elsevier, London, pp 37–67.
- [297] Yu J (2007) Synthesis of zeolites. In: Cejka J, van Bekkum H, Corma A, Schueth F (eds) Introduction to zeolite molecular sieves, studies in surface science and catalysis, vol 168. Elsevier, Amsterdam, pp 39–104.
- [298] Reed TB, Breck DW (1956) Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A. *J Am Chem Soc* 78:5972–5977.
- [299] Flanigen EM (1980) Molecular sieve zeolite technology the first twenty-five years. *Pure Appl Chem* 52:2191–2211.
- [300] Morigami Y, Kondo M, Abe J, Kita H, Okamoto K (2001) The first large-scale pervaporation plant using tubulartype module with zeolite NaA membrane. *Sep Purif Technol* 25:251–260.
- [301] Kirchner, S.; Gyarfas, Eleonora C. (1957). Barium (Ethylenediaminetetraacetato) Cobalt(III) 4-Hydrate. *Inorganic Syntheses*. 5. pp. 186–188. doi:10.1002/9780470132364.ch52. ISBN 9780470132364.
- [302] Sinex, Scott A. "EDTA – A Molecule with a Complex Story". University of Bristol.
- [303] Solans, X.; Font Altaba, M.; García Oricain, J. (1984). Crystal Structures of Ethylenediaminetetraacetato Metal Complexes. V. Structures Containing the

[Fe(C₁₀H₁₂N₂O₈)(H₂O)]⁻ Anion. *Acta Crystallographica Section C*. 40 (4): 635–638. doi:10.1107/S0108270184005151.

[304] Hans Peter Latscha: *Analytische Chemie*. Springer-Verlag, 2013, ISBN 978-3-642-18493-2, p. 303.

[305] Harris DC: *Quantitative Chemical Analysis*, Freeman and Co., 4th ed. (1996), p. 315-326.

[306] Skoog DA, West DM, Holler FJ: *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders, 7th ed., p. 279-283.

[307] Whittaker P, Vanderveen JE, Dinovi MJ, Kuznesof PM, Dunkel VC: Toxicological profile, current use, and regulatory issues on EDTA compounds for assessing use of sodium iron EDTA for food fortification, *Regul Toxicol. Pharmacol.* 18:419-427, 1993 (MedLine).

[308] Sillanpää M: Environmental fate of EDTA and DTPA, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 152:85-111, 1997 (PubMed).

[309] Bucheli-Witschel M, Egli T: Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids, *FEMS Microbiol. Rev.* 25:69-106, 2001 (PubMed).

[310] Schmidt CK, Fleig M, Sacher F, Brauch HJ: Occurrence of aminopolycarboxylates in the aquatic environment of Germany, *Environ. Pollut.* 131:107-124, 2004 (PubMed).

[311] *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, First Edition. Edited by Satoshi Horikoshi and Nick Serpone. © 2013 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2013 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[312]] Ferry Iskandar , Pipit Fitriani , Shanty Merissa , Rino R. Mukti , Khairurrijal , and Mikrajuddin Abdullah, Fe₃O₄/Zeolite Nanocomposites Synthesized by Microwave Assisted Coprecipitation and Its Performance in Reducing Viscosity of Heavy Oil, 5th Nanoscience and Nanotechnology Symposium (NNS2013) AIP Conf. Proc. 1586, 132-135 (2014); doi: 10.1063/1.4866746.

[313] S Kalyani, J. Sangeetha, John Philip, Microwave Assisted Synthesis of Ferrite Nanoparticles: Effect of Reaction Temperature on Particle Size and Magnetic Properties, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 15, 5768-5774, 2015.

- [314] Sridhar Komarneni, Weiwei Hu, Young Dong Noh, Amanda Van Orden, Shouhua Feng, Chengzhen Wei, Huan Pang, Feng Gao, Qingyi Lu, Hiroaki Katsuki, Magnetite syntheses from room temperature to 150°C with and without microwaves, *Ceramics International* Volume 38, Issue 3, April 2012, Pages 2563-2568, DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.11.027.
- [315] Jeffrey A. Gerbec, Donny Magana, Aaron Washington, Geoffrey F. Strouse, Microwave-Enhanced Reaction Rates for Nanoparticle Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 4515-791-15800, <https://doi.org/10.1021/ja052463g>.
- [316] Marc J. Williams, Enrique Sanchez, Esther Rani Aluri, Fraser J. Douglas, Donald A. MacLaren, Oonagh M. Collins, Edmund J. Cussen, James D. Budge, Lara C. Sanders, Martin M., C. M. Smales, Cinatl, Silvia Lorrio, Krueger, Rafael T.M. de Rosales, Serena A. Corr., Microwave-assisted synthesis of highly crystalline, multifunctional iron oxide nanocomposites for imaging applications, *RSC Adv.*, 2016, 6, 83520-83528, DOI: 10.1039/C6RA11819D.
- [317] N.D. Kandpal, N. Sah, R. Loshali, R. Joshi, J. Prasad. s.l., Co-precipitation method of synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles, *Journal of Scientific & Industrial Research* Vol.73 (02) February 2014.
- [318] L.A. Cobos, Cruza C.A. Martínez, Perez, H.A. Monreal, Romero, P.E. García Casillas, Synthesis of magnetite nanoparticles- β -cyclodextrin complex, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 466, Issues 1-2, 20 October 2008, Pages 330-334, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.081>.
- [319] E. Aivazoglou, E. Metaxa, and E. Hristoforou, Microwave-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles in biocompatible organic environment, *AIP Advances* 8, 048201 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.4994057>.
- [320] M.-E. Kouli, G. Banis, P. Tsarabaris, A. Ferraro, E. Hristoforou, A study on magnetic removal of sodium, calcium and potassium ions from seawater using magnetite/clinoptilolite-Na composite nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 465 (2018) 692-699, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.06.064>.
- [321] Krishnan, Poorani & Rajan, Marippan & Kumari Kumaran, Sharmilah & Syed, Sakinah & Priya, Sivan & Amira, Fatin & Lawal, Danjuma & Mok, Pooi & Fakurazi,

Sharida & Arulseivan, Palanisamy & Higuchi, Akon & Arumugam, Ramitha & Alarfaj, Abdullah & Murugan, Alwarkurichi & Hamat, Rukman & Benelli, Giovanni & Murugan, Kadarkarai & Kumar, Suresh. (2017). Efficiency of newly formulated camptothecin with β -cyclodextrin-EDTA-Fe₃O₄ nanoparticle-conjugated nanocarriers as an anti-colon cancer (HT29) drug. *Scientific Reports*. 7. 10.1038/s41598-017-09140-1.

[322] Thorsteinn Loftsson, Pekka Jarho, Már Másson & Tomi Järvinen. s.l. *Cyclodextrins in drug delivery*. Expert Opin Drug Deliv., 2005.

[323] J. Szejtli. s.l. *The properties and potential uses of cyclodextrins derivatives*. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 1992.

[324] Dynamic light scattering common terms defined. Inform white paper. Malvern industries Ltd.

[325] Malvern Corporation, Zetasizer Nano Series User Manual issue 1.1, February 2004.

[326] Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Plenum Press, 1985.

[327] Junyong Chen & Yongmei Hao & Man Chen. *Rapid and efficient removal of Ni²⁺ from aqueous solution by the one-pot synthesized EDTA-modified magnetic nanoparticles*. *Environ Sci Pollut Res* (2014) 21:1671–1679, DOI 10.1007/s11356-013-2041-y.

[328] Carmen Pizarro, María A. Rubio, Mauricio Escudey, María F. Albornoz, Daniela Muñoz, Juliano Denardinb, and José D. Fabrisd, *Nanomagnetite-Zeolite Composites in the Removal of Arsenate from Aqueous Systems*, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 26, No. 9, 1887-1896, 2015

[329] Xu Chen, Tielong Li, *Reduction of nitrate in water by nanoscale zero-valent iron particles and zeolite*, *Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 2009. ICBBE 2009, 3rd International Conference

[330] Wei – Xian Zhang., *Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview*, *Journal of Nanoparticle Research*, 2003(5): 323-332

[331] Karna Nicole Barquist, *Synthesis and environmental adsorption applications of functionalized zeolites and iron oxide/zeolite composites*, PhD Thesis, University of Iowa, fall 2009

[332] Lili Gan, Jiane Zuo, Bangmi Xie, Peng Li, Xia Huang, *Zeolite (Na) modified by nano-Fe particles adsorbing phosphate in rainwater runoff*, *Journal of Environmental Sciences* 2012, 24(11) 1929–1933

[333] Manuel Arruebo, Rodrigo Fernandez – Pacheco, Silvia Irusta, Jordi Arbiol, M Ricardo Ibarra and Jesus Santamaria, *Sustained release of doxorubicin from zeolite–magnetite nanocomposites prepared by mechanical activation*, *Nanotechnology* 17 (2006) 4057–4064.

[334] Iveta Pandová, Anton Panda, Jan Valíček, Marta Harničárová, Milena Kušnerová, and Zuzana Palková. *Use of Sorption of Copper Cations by Clinoptilolite for Wastewater Treatment*. *Int J Environ Res Public Health*. 2018 Jul; 15(7): 1364. doi: 10.3390/ijerph15071364.

[335] Margeta, Karmen & Zabukovec Logar, Natasa & Šiljeg, Mario & Farkas, Anamarija. (2013). *Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use*. 10.5772/50738.

Ιστότοποι

[i] <http://electricalacademia.com/electromagnetism/magnetic-hysteresis-loop-including-b-h-curve/attachment/hysteresis/>

[ii] <http://www.webmineral.com>

[iii] <http://www.geo.auth.gr/106/theory/magnetism.htm>

[iv] <http://www.iza-online.org>

Άρθρα υπό υποβολή

[α] M.-E. Kouli, M. Kourinou, I. Kokkinopoulos, G. Banis, M. Savvidou, A. Ferraro, E. Hristoforou, Investigation of a simple and rapid way for the preparation of Fe₃O₄ /

β -cyclodextrin nanoparticles via microwave assisted co-precipitation and comparison with improved co-precipitation method – UNDER REVIEW

[β] M.-E. Kouli; G. Banis; M. G. Savvidou , P. Tsarabaris, A. Ferraro; E. Hristoforou, A study on magnetic removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using magnetite/zeolite-X composite nanoparticles as adsorbing material – UNDER REVIEW

Ευρετήριο ακρωνυμίων

A

- acac: acetylacetonate
- AFM: Atomic Force Microscopy

B

- β -CD: beta-Cyclodextrin

C

- CBU: Composite Building Units
- CD: Cyclodextrin
- CMCD: Carboxymethyl Cyclodextrin
- CM- β -CD: Carboxymethyl-beta-Cyclodextrin
- CNTs: Carbon Nanotubes
- Cpt: Clinoptilolite
- CVD: Chemical Vapor Deposition

D

- DMF: N, N-Dimethylformamide
- DOC: Dissolved Organic Carbon
- DWNTs: Double Walled Nano Tubes

E

- EDTA: Ethylenediaminetetraacetic acid
- EXAFS: Edge X-ray Absorption Fine Structure

F

- FAU: Faujasite

G

H

- HEU: Heulandite
- HMDI: Hexamethylene diisocyanate
- HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscopy

I

- ICPE: International Conference on Precision Engineering
- IOPs: Iron Oxide Particles
- ISO: International Organization for Standardization
- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
- IZA: International Zeolite Association

J

K

L

- LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance
- LTA: Linde Type A
- LTX: Linde Type X

M

- MNPs: Magnetic Nanoparticles
- MWCNT: Multi Walled Carbon Nano Tubes
- MWNTs: Multi Walled Nano Tubes

N

- NDs: Nanodots
- NMR: Nuclear Magnetic Resonance
- NOM: Natural Organic Matter
- NPs: Nanoparticles
- NTU: Nephelometric Turbidity Unit
- nZVI: nano Zero Valent Iron

O

P

- PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
- PANI: Polyaniline
- PEG: Polyethylene glycol
- PEI: Polyethylenimine
- PEO: Polyethylene oxide
- PES: Polyethersulfone

- PFOS: Perfluorooctanesulfonic-acid
- PLA: Polylactic acid
- PMMA: Poly(methyl methacrylate)
- PNPs: Polymer Nanoparticles
- POM: Polyoxometallic
- PVD: Physical Vapor Deposition
- PVP: Polyvinylpyrrolidone

Q

R

S

- SANS: Small-Angle Neutron Scattering
- SAXS: Small-Angle X-Ray Scattering
- SBU: Secondary Building Units
- SEM: Scanning electron Microscopy
- SPIONs: Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles
- SPM: Scanning Probe Microscope
- SPR: Surface Plasmon Resonance
- SWNTs: Single Walled Nano Tubes

T

- TCE: Trichloroethane
- TMD: Transition Metal dichalcogenides

U

- UF: Ultra Filtration
- UFP: Ultra Fine Particles

V

W

X

- XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure

Y

Z

Περιοδικός πίνακας των στοιχείων

period	group 1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
lanthanoid series 6	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
actinoid series 7	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

*Numbering system adopted by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). © Encyclopædia Britannica, Inc.