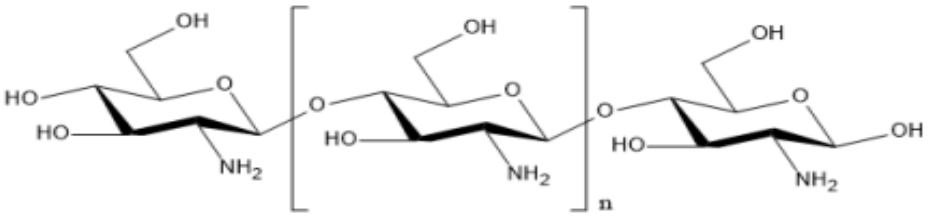
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τμήμα Ηλεκτρονικών Μηχανικών

(Τμήμα Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος Τ.Ε.)

«Η χιτοζάνη και τα παράγωγα της ως μέσα καθαρισμού ρυπασμένων νερών»



ΑΝΟΥΣΑΚΗ ΜΑΡΙΑ-ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ

Α.Μ.: 2282

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια

Δρ. Κώττη Σπυριδούλα – Μελίνα

Αναπληρώτρια καθηγήτρια

ΧΑΝΙΑ 2022

ΤΙΤΛΟΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ

«Η χιτοζάνη και τα παράγωγά της ως μέσα καθαρισμού ρυπασμένων νερών»

ΑΝΟΥΣΑΚΗ ΜΑΡΙΑ-ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ (Α.Μ. 2282)

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δρ Κώττη Σπυριδούλα – Μελίνα (Επιβλέπουσα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια)
Δρ Καλδέρης Δημήτριος (μέλος, αναπληρωτής Καθηγητής)
Δρ Παπαφιληππάκη Ανδρονίκη (μέλος, Συνεργάτης)

Ευχαριστίες

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτριά μου κ. Κώττη Μελίνα, Αναπληρώτρια καθηγήτρια στην "Τεχνολογία Ελέγχου και Προστασίας Περιβάλλοντος" στην οποία θα την υποβάλλω αρμοδίως, όπως άλλωστε απορρέει από την υποχρέωσή μου, ως τελειόφοιτη του Τμήματος Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος Τ.Ε. του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου (πρώην ΤΕΙ Κρήτης), για την ευκαιρία να πραγματοποιήσω τη διπλωματική μου εργασία πάνω σε ένα αντικείμενο που μου προσέλκυσε το ενδιαφέρον, καθώς επίσης και για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές που μου πρόσφερε.

Θα ήθελα να τονίσω την συμβολή του υποψηφίου διδάκτορα του Τμήματος Ηλεκτρονικών Μηχανικών, κυρίου Κυριαζή Αναστάσιου που με καθοδήγησε για την βελτίωση της βιβλιογραφικής ανασκόπησης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την υλική και ηθική τους συμπαράσταση και υποστήριξη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χιτοζάνη είναι ένας πολυσακχαρίτης ευρέως διαδεδομένος όπου προέρχεται από την αποκετυλίωση της χιτίνης. Την τελευταία περίπου δεκαετία έχει προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω του μεγάλου αριθμού εφαρμογών της σε τομείς όπως η βιοτεχνολογία, η βιοϊατρική και το περιβάλλον. Μάλστα μέσα από μελέτες που έγιναν στον τομέα των φαρμάκων και των τροφίμων βρέθηκε ότι συμβάλλει στην απορρόφηση διαφόρων μετάλλων και ιχνοστοιχείων από τον ανθρώπινο οργανισμό. Η χιτοζάνη είναι αδιάλυτη σε τιμές pH που είναι μεγαλύτερες από 4,5 εξαιτίας της αποπρωτονίωσης αμινών. Έχει τη δυνατότητα διαλυτοποίησης σε μικρές τιμές pH αλλά επειδή γίνεται υδροπήκτης αναπτύσσοντας μικροπορώδη και νανοπορώδη σωματίδια, για το σκοπό αυτό, έχουν χρησιμοποιηθεί τεχνικές όπως η επεξεργασία με υπερκρίσιμα ρευστά και η ενσωμάτωση μιας κολλοειδούς διασποράς σε διάλυμα χιτοζάνης. Η παρούσα αυτή εργασία στοχεύει στη μελέτη της απομάκρυνσης οργανικών ουσιών από υδατικά διαλύματα μέσω της προσρόφησης σε χιτοζάνη καθώς και στη μελέτη της χρήσης νέων υλικών με βάση τη χιτίνη για την επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων.

Το νερό αποτελεί έναν ιδιαίτερα σημαντικό φυσικό πόρο για τον πλανήτη μας καθώς είναι ένα αναπόσπαστο κομμάτι για την επιβίωση οποιουδήποτε οργανισμού στη φύση. Εφόσον ο άνθρωπος αποτελείται περίπου από 70% νερό, είναι απαραίτητο να λαμβάνεται σε επαρκείς ποσότητες που να διατηρείται η φυσιολογική λειτουργία του οργανισμού. Σε περίπτωση λοιπόν που το νερό ρυπανθεί, οι ουσίες που θα εισαχθούν σε αυτό είτε διαλυθούν, είτε καθιζάνουν, θα δημιουργήσουν ρύπανση και θα αλλοιωθεί η ποιότητά του και η γεύση του. Για τον καθαρισμό του νερού από τους ρύπους, θα αναπτυχθούν εφαρμογές με βάση την χιτοζάνη αλλά και τα παράγωγά της

Λέξεις-Κλειδιά: Χιτοζάνη, παράγωγα χιτοζάνης, προσρόφηση, ρυπαντές, καθαρισμός νερού

ABSTRACT Chitosan is a widely distributed polysaccharide in nature and derived from the deacetylation of chitin. Over the last decade or so it has attracted a great deal of interest due to its large number of applications in areas of interest such as biotechnology, biomedicine and environment. In fact, studies conducted in the field of medicine and food, have found that it contributes to the absorption of various minerals and trace elements by the human body. Chitosan is insoluble at pH values greater than 4,5 due to the deprotonation of amines. It is capable of solubilizing at low pH values, but it also becomes hydrophobic, microporous, nanoporous particles and for this purpose, techniques such as supercritical fluid treatment and the incorporation of a colloidal dispersion in a chitosan solution have been used. This work aims to study the removal of organic substances from aqueous solutions by adsorption on chitosan and the usage of new chitin-based materials for the treatment of aqueous solutions.
Water is a particularly important natural resource for our planet as it is an integral part for the survival of any organism in nature. Since humans consist of about 70% water, it must be taken in sufficient quantities to maintain normal body function. So if the water is polluted, the substances introduced into it will either dissolve or precipitate, creating pollution and deteriorating its quality. In the following thesis, the ways and applications for the purification of water from chitosan and its derivatives will be analyzed.

Keywords: Adsorption**,** chitosan, chitosan derivatives, pollutants, water treatment

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Εισαγωγή.....10

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Γενικά το νερό…….....11

1.2 Παράμετροι ποιότητας του νερού……..…….…..…….... 11

1.3 Οργανοληπτικές Παράμετροι.....11

1.4 Μικροβιολογικές Παράμετροι.....12

1.5 Παράμετροι που αφορούν τοξικές ουσίες.....14

1.6 Ρύπανση του νερού..... 15

1.7 Επεξεργασία του νερού..... 17

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Προσρόφηση..... 18

2.2 Θεωρία της προσρόφησης 18

2.2.1 Τα στάδια της προσρόφησης.....19

2.3 Ισόθερμη Freundlich..... 20

2.4 Ισόθερμη Langmuir..... 22

2.5 Προσροφητικά υλικά……..……..... 23

2.5.1 Αναγέννηση Προσροφητικών Υλικών……24

2.6 Εφαρμογές προσρόφησης στο περιβάλλον..... 25

2.7 Συσχέτιση νερού με την διαδικασία της προσρόφησης……..……..……..... 25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Εισαγωγή στην χιτοζάνη..... 26

3.2 Παραλαβή χιτοζάνης από χιτίνη 27

3.3 Παρασκευή χιτοζάνης.....29

3.3.1 Κατηγορίες Παρασκευής χιτοζάνης……29

3.4 Χρήσεις χιτοζάνης..... 30

3.5 Αντιδράσεις της χιτοζάνης..... 30

3.6 Αντιμικροβιακές δράσεις της χιτοζάνης..... 31

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Εισαγωγή στις εφαρμογές χιτοζάνης στον καθαρισμό του νερού..... 35

4.1 Εφαρμογές χιτοζάνης στην απορρύπανση υδάτων……..……..……36

4.2 Εφαρμογή με μπεντονίτη..... 36

4.2.1 Εφαρμογή της χιτοζάνης ως κροκιδωτικό μέσο..... 37
4.3 Εφαρμογή κροκιδωτικών με βάση τη χιτοζάνη για αφαίρεση του χρωμίου (Cr) και του νικελίου (Ni) από ολοκληρωμένη χηλίωση και κροκίδωση……..... 38
4.4 Χιτοζάνη και προσρόφηση μεταλλικών ιόντων…….....39
4.4.1 Μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης και βελτιστοποίηση στην διαδικασία συνεχούς απορρόφησης αρσενικού από μολυσμένο νερό…….....40
4.5 Χιτοζάνη και προσρόφηση οργανικών ενώσεων……..……43
4.5.1 Απομάκρυνση χρωστικής με νανοσυνθετικά σωματίδια χιτοζάνης……..….……....44
4.5.2 Απομάκρυνση χρωστικής ταρτραζάνης με μπεντονίτη…….…….….44
4.5.3 Απομάκρυνση χρωστικής του πράσινου μαλαχίτη από υδάτινα οικοσυστήματα……..……45
4.5.4 Μεμβράνες χιτοζάνης……..45
4.5.5 Σύνθεση αρνητικών σωματιδίων ZnFe2O4/χιτοζάνη για απομάκρυνση δικλοφενάκης (DF) με προσρόφηση……..…47
4.5.6 Ανάκτηση χουμικού οξέος μέσω επεξεργασίας πόσιμου νερού με χιτοζάνη…….……49
4.5.7 Απομάκρυνση της ανιονικής βαφής στο νερό με χρήση φθοριούχο πολυβινυλιδένιο ακινητοποιημένο με οξείδιο του σιδήρου επικαλυμμένο με μεμβράνη χιοτζάνης..... 49

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Συμπεράσματα…….....51
Προτάσεις για το μέλλον…….……52
Βιβλιογραφία…..…….53

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Βακτήριο *Legionella*

Εικόνα 2: Βακτήριο *Pseudomonas aeruginosa*

Εικόνα 3: Βακτήριο *Vibrio Cholerae*

Εικόνα 4: Υπόγειοι Υδροφορείς

Εικόνα 5: Μηχανισμοί προσρόφησης

Εικόνα 6: Αλληλεπιδράσεις κροκιδωτικών και βαρέων μετάλλων πριν και μετά την κροκίδωση

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich

Σχήμα 2: Παράσταση της Γραμμικής Ισόθερμης

Σχήμα 3: Γραφική απεικόνιση ισόθερμων καμπυλών Freundlich, Langmuir και Γραμμική

Σχήμα 4: Μοριακή απεικόνιση σχηματισμού χιτίνης

Σχήμα 5: Μοριακή απεικόνιση σχηματισμού χιτοζάνης

Σχήμα 6: Απεικόνιση παραλαβής χιτοζάνης από χιτίνη.

Σχήμα 7: Θετικά κατά Gram βακτήρια

Σχήμα 8: Αρνητικά κατά Gram βακτήρια

Σχήμα 9: Συμπλοκοποίηση μετάλλου – χιτοζάνης

Σχήμα 10: Φάσματα χιτοζάνης πρίν και μετά την επαφή με το αρσενικό (As)

Σχήμα 11: Πριν και μετά την έκθεση στο φασματοφωτόμετρο

Σχήμα 12: Καταγραφή Ισόθερμης προσρόφησης του As(V) στην χιτοζάνη στην εκδοχή των μοντέλων Freundlich και Langmuir με βάση τα δεδομένα [As(V)]0 = 20–700 mg L-1, chitosan = 10 g L−1 , pH = 4.5 and T =25 °C

Σχήμα 13: Δεδομένα κινητικής που χρησιμοποιούνται στην ψευδοκινητική πρώτης και δεύτερης τάξης δεδομένα [As(V)]0 = 0,5 mg L-1, chitosan = 0.5 g L−1 , pH = 4.5 and T=5 °C

Σχήμα 14: Απεικόνιση δομής της χρωστικής ουσίας Bezactive Orange

Σχήμα 15: Απεικόνιση επίδρασης του PH στην προσρόφηση της χρωστικής ουσίας

Σχήμα 16: Φάσματα μαγνητικών σωματιδίων με ZnFe2O4 (a,b,c) και ZnFe2O4/χιτοζάνης (d,e,f).

Πίνακας 1: Νέρο παραγωγής για επεξεργασία απο τις χώρες , χουμικό οξύ, και μέσος όρος διαθεσιμότητας χουμικού οξέος.

Σχήμα 17 Απεικόνιση πειραματικού σταδίου για την απομάκρυνση ανιονικής βαφής

Συντομογραφίες & Ακρωνύμια

1) As: αρσενικό
2) B: βόριο
3) Cr: χρώμιο
4) Cu: Χαλκός
5) CS – Bent: μπετονίτης τροποποιημένος με χιτοζάνη
6) CS CTAB Bent: τροποποιημένος μπετονίτης με δεκαεξυλτριμεθυλαμμώνιο
7) CTAB Bent: βρωμιούχο δεκαεξυλτριμεθυλαμμώνιο
8) CPTCS: πολυακρυλαμίδιο- 2 ακρυλαμίδιο – 2 μεθυλοπροπάνιο- σουλφινικό οξύ
9) DDT: χλωριούχα ένωση για εντομοκτόνα
10) DCF: φαρμακευτική χημική ένωση, δικλοφενάκη
11) DNA: δεσοξυριβονουκλεϊκό οξύ
12) Fe: σίδηρος
13) FeCl3: χλωριούχος σίδηρος
14) FTIR και XRD : φασματοφωτόμετρα Fourier για ανάλυση
15) H2S: υδρόθειο
16) HCl: υδροχλώριο
17) Mg: μαγνήσιο
18) (MgCl2) : χλωριούχο μαγνήσιο
19) mRNA: γενετική ακολουθία η οποία κωδικοποιεί την πρωτεϊνη
20) NaCl: χλωριούχο Νάτριο
21) NOM: οργανική ένωση
22) Ni: νικέλιο
23) NH2: αμινομάδα
24) NH3: αμμωνία
25) NTU: μονάδα μέτρησης
26) Zn: ψευδάργυρος
27) ZnFeO4: φερρίτης ψευδάργυρος
28) ZnFeO4/Χιτοζάνη : φερρίτης ψευδάργυρος με χιτοζάνη

Εισαγωγή

Το νερό δεν είναι χρήσιμο μόνο ως πόσιμο, αλλά και για άλλες δραστηριότητες, όπως στο πλύσιμο των ρούχων, των πιάτων, στις γεωργικές καλλιέργειας, και είναι επίσης υπεύθυνο για την υγεία όλων των ζώντων οργανισμών. Αυτός ο φυσικός πόρος, πρέπει να είναι απαλλαγμένος από παθογόνους μικροοργανισμούς και ρύπους, όπως διάφορες χημικές ουσίες.

Στη φύση βρίσκουμε το νερό είτε στα επιφανειακά είτε στα υπόγεια ύδατα, όπως είναι τα ποτάμια, οι λίμνες, οι εκβολές των ποταμών και οι διάφοροι ταμιευτήρες. Πολλές φορές όμως το νερό καταλήγει να είναι ρυπασμένο και δυστυχώς δεν είναι επιτυχής η απορρύπανσή του, μιας και δεν υπάρχουν πολλές διεργασίες για την επίτευξη της απορρύπανσης. Την σημερινή εποχή, ύστερα από ραγδαίες εξελίξεις πάνω σε αυτό τον τομέα και ειδικά λόγω εξέλιξης της τεχνολογίας, έχει επιτευχθεί σε μεγάλο βαθμό η απορρύπανσή του. Τα αστικά λύματα, τα βιοχημικά απόβλητα, τα φυτοφάρμακα καθώς και άλλα είδη χημικών ουσιών όπως μέταλλα και εντομοκτόνα/ζιζανιοκτόνα δημιουργούν μεγαλύτερη επιβάρυνση στα υπόγεια ύδατα. Αυτό το θέμα οφείλει να πάρει μεγάλες διαστάσεις σχετικά με την επεξεργασία του νερού όπου και θα αναλυθεί παρακάτω αναλυτικά.

Ο καθαρισμός του πόσιμου νερού γίνεται για να είναι ασφαλές και χωρίς κάποια μόλυνση, όταν το πόσιμο νερό εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό ώστε να μην υπάρχει κάποιο πρόβλημα και το ίδιο το νερό να μην υπόκειται διαδικασία διάβρωσης και αλλαγής της σύστασης του. Οι παράμετροι ποιότητας του νερού που εξετάζονται είναι συνήθως μικροβιολογικές, χημικές και φυσικές. Στην συνέχεια πραγματοποιείται και δεύτερος έλεγχος του πόσιμου νερού για την ποιότητά του ώστε να είναι κατάλληλο στους καταναλωτές. Για την ποιότητα του πόσιμου νερού οφείλεται να τηρούνται τα σύγχρονα πρότυπα τα οποία διαμορφώνονται από διεθνείς οργανισμούς για την προστασία της δημόσιας υγείας. Στο νερό λόγω θολότητας γίνονται διάφορες διηθήσεις με μεμβράνες ή και με φίλτρα. Το όζον ή η υπεριώδη ακτινοβολία , η απολύμανση με χλώριο αλλά και το διοξείδιο του χλωρίου είναι κατάλληλα για την αδρανοποίηση διαφόρων μικροοργανισμών. Επίσης για την αφαίρεση του οργανικού υλικού γίνονται οι διεργασίες όπως: [χημική οξείδωση, αντίστροφη ώσμωση, αερισμός, προσρόφηση, κροκίδωση].

Για τα ανόργανα συστατικά εκτός από την αφαίρεση σκληρότητας αλλά και θολότητας χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνολογίες με μεμβράνες, με εναλλαγή ιόντων αλλά και ενεργοποιημένα αλούμινα. Για να ελεγχθεί η διάβρωση του νερού πραγματοποιείται ρύθμιση του κατάλληλου pH αλλά και προσθήκη διαφόρων ουσιών για τη μείωση της ταχύτητας διάβρωσης. Μετά από αυτά γίνεται και η ανάλογη αξιολόγηση δεδομένων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο

1.1 Γενικά το νερό

Το νερό είναι αναμφισβήτητα ο σπουδαιότερος φυσικός πόρος του πλανήτη. Μας βοηθάει τόσο στην καθημερινή ζωή και στις καθημερινές δραστηριότητες, όσο και στη ζωή γενικότερα. Αυτό που δεν είναι γνωστό για το νερό και πολλοί άνθρωποι μπερδεύουν, είναι ότι το νερό δεν είναι ανανεώσιμος πόρος όπως είναι το ξύλο, αλλά αποτελεί έναν ανακυκλώσιμο πόρο. Αυτό σημαίνει ότι στο λεγόμενο κλειστό κύκλωμα πλανήτη-ατμόσφαιρας, η ποσότητα του νερού παραμένει η ίδια. Δυστυχώς όμως τα τελευταία χρόνια έχουμε έρθει αντιμέτωποι με μια ρύπανση αρκετής ποσότητας νερού. Το νερό ρυπαίνεται είτε από φυσικούς παράγοντες είτε από ανθρωπογενείς. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να ρυπανθεί από την όξινη βροχή, τα διάφορα εντομοκτόνα (κυρίως τα DDT) που χρησιμοποιούμε εμείς οι άνθρωποι, από βαφές πλοίων, καυσαέρια κ.α.

1.2 Παράμετροι ποιότητας του νερού

Η ποιότητα νερού ουσιαστικά ορίζεται από το σύνολο των χαρακτηριστικών που το καθιστούν κατάλληλο για τη χρήση την οποία το θέλουμε. Ο έλεγχος της ποιότητας του νερού γίνεται με τον καθορισμό και τον έλεγχο κυρίως ορισμένων παραμέτρων ποιότητας και στη συνέχεια αξιολογείται συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με τα πρότυπα ποιότητας (οριακές- ενδεικτικές τιμές) οι οποίες βασίζονται σε επιστημονικά αποδεδειγμένες τιμές και καθορίζονται νομοθετικά. Οι παράμετροι ποιότητας του νερού χωρίζονται σε οργανοληπτικές, φυσικοχημικές, μικροβιολογικές και σε παραμέτρους που αφορούν τοξικές ουσίες.

1.3 Οργανοληπτικές Παράμετροι

Γεύση - Οσμή: Το νερό είναι απαραίτητο να έχει καλή γεύση και οσμή. Όταν η γεύση είναι δυσάρεστη, αυτό μπορεί να οφείλεται σε διάφορες ουσίες που έχουν εισέλθει σε αυτό όπως οι φαινόλες, το χλώριο, μικροοργανισμοί και μεταλλικά ιόντα [μαγγάνιο (Mg), σίδηρος (Fe), χαλκός (Cu)], ενώ η οσμή σε πτητικές οργανικές ενώσεις. Η συγκέντρωση αυτών των ενώσεων θα πρέπει να είναι μικρότερη από 500 μg/l. Μία άλλη ένωση που φέρει μεγαλύτερα προβλήματα είναι το

χλωριούχο μαγνήσιο ($MgCl_2$), ενώ τα θειϊκά άλατα, το μαγνήσιο και το ασβέστιο θεωρούνται πιο ήπια, καθώς δεν αλλοιώνουν τόσο την γεύση του νερού. Παρατηρείται μεγάλος αριθμός υπόγειων νερών να έχει δυσάρεστη οσμή και γεύση. Τα νερά των δικτύων προκαλούν χλωρίωση λόγω του χλωρίου και των οργανικών συστατικών. Το προαναφερόμενο γίνεται κυρίως στα υπόγεια νερά. Στα υπόγεια νερά υπάρχουν επίσης ενώσεις θείου εξαιτίας της αναγωγής των θειϊκών μέσω αναερόβιων βιολογικών διεργασιών. Η παραγωγή υδρόθειου (H_2S) προέρχεται από το βακτήριο *Desulfovibrio desulfuricans*. Τέλος, έχουν εντοπιστεί και άλλες θειούχες ενώσεις όπως μεθυλοπολυσουλφίδια ή και μεθυλομερκαπτάνη.

Θολερότητα : Οφείλεται κυρίως στις αιωρούμενες ουσίες. Οι αιωρούμενες αυτές ουσίες μπορεί να είναι οργανικές και ανόργανες ενώσεις φυτικών και ζωικών οργανισμών (υδροξείδιο του σιδήρου, διοξείδιο του πυριτίου). Η θολερότητα αποτελεί δείκτη ρύπανσης του νερού με τιμές μεγαλύτερες του 10 NTU να θεωρούνται ακατάλληλες για τον άνθρωπο.

Χρώμα: Η χρώση στο νερό οφείλεται σε τεχνητές χρωστικές ουσίες, αλλά και σε κολλοειδείς ή διαλυμένες. Αποτελεί ένδειξη ότι είναι ρυπασμένο. Το κόκκινο χρώμα δείχνει να έχει ενώσεις σιδήρου, το μελανό/μωβ να έχει ταννίνες και οργανικά οξέα, ενώ το γαλάζιο. ενώσεις χαλκού.

1.4 Μικροβιολογικές Παράμετροι

Escherichia coli: Είναι ένα κολοβακτήριο σε ραβδοειδή μορφή (*Enterobacteriaceae*) που ζει στο έντερο των ενδόθερμων ζώων. Παράγεται βιταμίνη Κ από τα στελέχη (μέρος φυσικής χλωρίδας στο έντερο) που είναι αβλαβή και ωφελούν τους ξενιστές για να μην αναπτυχθούν άλλοι παθογόνοι μικροοργανισμοί . Σχεδόν όλα τα στελέχη είναι αβλαβή, όμως το *O157:H7* είναι αρκετά τοξικό στέλεχος λόγω της τοξίνης (*verotoxin*) που παράγει καταστρέφοντας το έντερο και δημιουργώντας έτσι αιμορραγική κολίτιδα στον ξενιστή. Επίσης, στα γειτονικά όργανα όπως η ουροδόχος κύστη θα προκαλέσει ουρολοίμωξη. Τέλος, σε μεγάλες θερμοκρασίες (70 ^oC) πεθαίνει.

Βακτήρια :

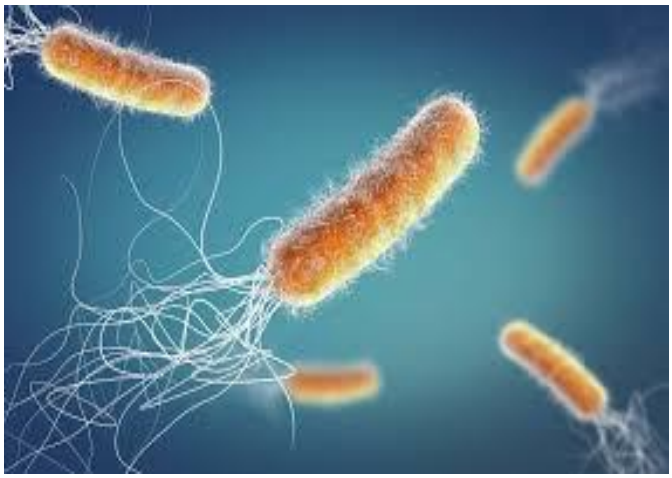
Μερικά από αυτά είναι τα *Legionella* που είναι γνωστά για την νόσο των λεγεωνάριων που προσβάλλει τους πνεύμονες. Αυτά τα βακτήρια συναντώνται στα δίκτυα νερού (ζεστού και ψύξης) δίκτυα κρύου νερού, ζεστού σε θερμοκρασίες κάτω από 60 ^oC. Εισέρχονται στον οργανισμό από την εισπνοή σταγονιδίων από το ντουζ, από τον νιπτήρα.



Εικόνα 1: Βακτήριο *Legionella (Διαγνωστική Αθηνών, Google)*

Pseudomonas aeruginosa: αυτά τα βακτήρια αυξάνονται στα υδάτινα οικοσυστήματα αλλά και σε οργανικές ύλες οι οποίες διαβρέχονται από το νερό. Οι ασθένειες που προξενούν δεν προέρχονται αυτούσια από την κατανάλωση αλλά από την επαφή του με το πόσιμο νερό. Έτσι λόγω της μόλυνσης διαβρώνεται η ποιότητα των τροφών και των ποτών. Επιπρόσθετα μολύνονται, επιφάνειες, σκεύη, μπάνια. Το νερό αυτό στους ανθρώπους προκαλεί δερματολογικά προβλήματα (πληγές, εγκαύματα).

Τέλος, η υποβάθμιση σχετίζεται και με την οσμή, τη θολότητα σε αύξηση της θερμοκρασίας ή τις παροχές του νερού στο δίκτυο.



Εικόνα 2: Βακτήριο *Pseudomonas aeruginosa (Google)*

Vibrio cholerae: μεταφράζεται σαν *O1* αντιγόνο. Το *Vibrio cholerae* σερότυπος *O1* αναπτύσσει την ασθένεια της χολέρας. Είναι επιδημική και μεταφέρεται με το νερό, την τροφή και από άτομο σε άτομο. Επίσης, αναπτύσσεται και σε φυσικά νερά.



Εικόνα 3: Βακτήριο *Vibrio cholerae (Google)*

1.5 Παράμετροι που αφορούν τοξικές ουσίες

Οι πιο συνηθισμένες ανεπιθύμητες ουσίες περιγράφονται ακολούθως:

Α) Η αμμωνία

Η αμμωνία αποτελεί ρύπανση διότι μπορεί να αντιδράσει με το χλώριο το οποίο χρησιμοποιείται για την απολύμανση. Όμως, η αποτελεσματικότητα του χλωρίου μειώνεται επειδή σχηματίζονται χλωραμίνες κατά την χλωρίωση των αποβλήτων. Τέλος, λόγω μεγάλης συγκεντρώσεως του αμμωνίου, αναπτύσσονται διάφορα βακτήρια, και φύκη. Γι' αυτούς τους οργανισμούς το νερό είναι θρεπτικό.

Β) Τα απορρυπαντικά

Υπάρχουν τέσσερις τύποι, τα ανιοντικά, τα μη ιοντικά, τα κατιοντικά και τα αμφοτερικά. Η πρώτη κατηγορία δεν είναι τοξική για τον άνθρωπο. Η ποσότητα 100 με 1000 mg/ημέρα είναι αβλαβής. Πιο τοξικά είναι τα κατιοντικά σε σχέση με τα ανιοντικά. Αν η συγκέντρωσή τους ξεπεράσει τα 0,2- 0,5 mg/l μπορεί να προκαλέσει αφρισμό και περίεργη οσμή. Τα μη ιοντικά είναι τα πιο τοξικά από όλα.

Γ) Τα μέταλλα

Πιο συγκεκριμένα:

Το Βόριο (Β): Οι ενώσεις του προέρχονται από τα απορρυπαντικά αλλά και τα βιοχημικά όπου εισέρχονται στο νερό. Έτσι, δημιουργείται ρύπανση και μπορεί να προκαλέσει συμπτώματα ναυτίας, δυσάρεστη διάθεση ακόμη και κώμα στον ανθρώπινο οργανισμό.

Το Μαγγάνιο (Mn) και ο Σίδηρος (Fe): Το μαγγάνιο σε υψηλές ποσότητες με την μορφή κολλοειδών και ως διοξείδιο του μαγγανίου συσσωρεύεται και προκαλεί προβλήματα στα ρούχα όταν αυτά πλένονται, όπως διάφορες κηλίδες, αλλά και σε πορσελάνες. Ο σίδηρος εκτός από τα παραπάνω δημιουργεί και προβλήματα στους ιστούς του ανθρώπου, ενώ απορροφάται στο συκώτι, στην σπλήνα και στο μυελό των οστών.

Ο χαλκός (Cu): Όταν ξεπεράσει το όριο των συγκεντρώσεων (15-17 mg) μέσα στο πόσιμο νερό δημιουργεί προβλήματα στον άνθρωπο, όπως στα αγγεία, ερεθισμό των βλεννογόνων του γαστρεντερικού και νευρικού συστήματος.

Ο ψευδάργυρος (Zn): Ιχνοστοιχείο απαραίτητο για τον οργανισμό και περισσότερο για τα ένζυμα. Μεγαλύτερη δόση θα προκαλέσει απορρύθμιση στον οργανισμό με ναυτία, εμετούς, πονοκέφαλους, διάρροια και υπνηλία. Επίσης προκαλεί διάβρωση σε σωληνώσεις.

1.6 Ρύπανση του νερού

Γενικότερα, η ρύπανση του νερού μπορεί να προέλθει από διάφορες πηγές, σημειακές και μη σημειακές και να υποβαθμίσει την ποιότητα του επιφανειακού και του πόσιμου νερού.

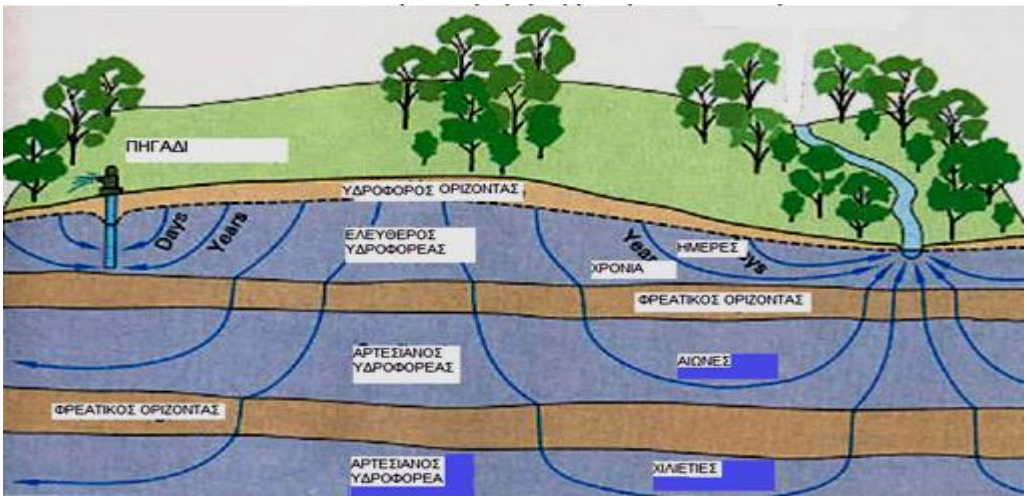
Οι βασικότερες από τις πηγές είναι:

- Τα αστικά λύματα, νερά διαφόρων οικισμών όπου προέρχονται από τις κατοικίες και από διαφόρους χώρους εργασίας από τις δραστηριότητες.
- Τα βιομηχανικά υγρά απόβλητα που η μόνη διαφορά με τα αστικά ότι ίσως να περιέχουν διάφορες επικίνδυνες και τοξικές ενώσεις.
- Τα κτηνοτροφικά υγρά απόβλητα, προέρχονται από μονάδες εκτροφής ζώων
- Τα γεωργικά υγρά απόβλητα λόγω των καλλιεργειών, περιέχουν διάφορα φυτοφάρμακα και λιπάσματα.

Το νερό σε όλη τη διαδρομή του μέχρι να φτάσει στις κατοικίες των ανθρώπων είναι επιρρεπής σε κάθε είδους ρύπανση από τα προαναφερόμενα. Έτσι:

Οι δρόμοι του νερού γίνονται και δρόμοι της ρύπανσης

Αστικά λύματα από πόλεις που δεν έχουν υποστεί καμία επεξεργασία οδηγούνται από τα δίκτυα αποχέτευσης σε υδάτινους αποδέκτες, συνήθως επιφανειακά νερά (ποτάμια, λίμνες). Τα επιφανειακά νερά, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στη ρύπανση εξαιτίας των διάφορων ρύπων όπως είναι επικίνδυνες ουσίες (τοξικές και βαρέα μέταλλα), αστικά και βιομηχανικά λύματα, λύματα αλιείας κ.α



Εικόνα 4: Υπόγειοι Υδροφορείς (Google)

Οι δρόμοι του πόσιμου νερού γίνονται δρόμοι ρύπανσης

- Το πόσιμο νερό έχει επιθυμητές συγκεντρώσεις σε ορισμένες ουσίες επειδή είναι αναγκαίο να υπάρχουν μέσα σε αυτό, για να ανταπεξέλθει στις υψηλές ποιοτικές συνθήκες, οι οποίες είναι σημαντικές για τον υδάτινο φυσικό πόρο. Το νερό περιέχει πολλά ιχνοστοιχεία και χάρη στις ραγδαίες εξελίξεις της τεχνολογίας μπορούν να εντοπιστούν μέσα σε αυτό ακόμη και τις πιο μικρές συγκεντρώσεις, όπως για παράδειγμα δισεκατομμυριοστού.
- Η ρύπανση του πόσιμου νερού δημιουργείται από διάφορα φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα και λιπάσματα που περιέχουν πολύ ισχυρές ουσίες και βρίσκονται στο λιανικό εμπόριο. Όλα αυτά είναι επικίνδυνα διότι είναι τοξικά και εν τέλει θα καταλήξουν στο νερό που θα εισέλθει στον ανθρώπινο οργανισμό. Υπάρχει συγκεκριμένο όριο για την περιεκτικότητα των χημικών ενώσεων, εάν υπερβούν > 0,1 μικρογραμμάριο ανά λίτρο, θα είναι τοξικά , ενώ για τα φυτοφάρμακα η υπέρβαση του ορίου είναι >0,5 μικρογραμμάρια ανά λίτρο.
- Τα λιπάσματα περιέχουν νιτρικές ενώσεις που καταλήγουν στο νερό. Οι ενώσεις αυτές βρίσκονται στο φυσικό περιβάλλον. Τα νιτρικά μετασχηματίζονται σε νιτροζαμίνες και νιτρώδη. Μέσω της κατανάλωσης τους από την τροφική αλυσίδα υπάρχουν μεγάλες πιθανότητες ναι εισέλθουν στον

άνθρωπο και να προκαλέσουν προβλήματα στην υγεία του. Η ευρωπαϊκή νομοθεσία ορίζει ότι δεν πρέπει να ξεπερνιέται το όριο των 50 mg/L των νιτρικών.

1.7 Επεξεργασία του νερού

Το νερό, όταν φτάσει στις μονάδες επεξεργασίας, θεωρείται ακατέργαστο. Για αυτό λοιπόν το λόγο χρειάζεται να πραγματοποιηθούν κάποια στάδια επεξεργασίας τα οποία αναφέρονται παρακάτω:

- **Χλωρίωση:** Σε αυτό το στάδιο θανατώνονται όλοι οι παθογόνοι μικροοργανισμοί και τα μικρόβια που τυχόν υπάρχουν στο νερό. Είναι και γνωστή ως προχλωρίωση.
- **Αρχική διόρθωση pH:** γίνεται με προσθήκη πυκνού θειϊκού οξέος (H2SO4) για να διορθωθεί το pH σε φυσιολογικές τιμές. Ο χρόνος παραμονής στις ειδικές δεξαμενές είναι 2-3 λεπτά.
- **Κροκίδωση:** Είναι η προσθήκη συνήθως θειϊκού αργιλίου που βοηθά τα στερεά σωματίδια να καθιζάνουν στον πυθμένα.
- **Καθίζηση:** Τα στερεά σώματα που έχουν δημιουργήσει συσσωματώματα κατά μεγάλο ποσοστό καθιζάνουν στον πυθμένα της δεξαμενής.
- **Φίλτρανση:** Εκτός από στερεά σωματίδια που υπάρχουν, είναι και τα μικρότερα σε όγκο που αιωρούνται στην υπόλοιπη επιφάνεια μέχρι πριν να κατακρατηθούν σε ειδικά αμμόφιλτρα και το νερό καθαρίζει.
- **Μεταχλωρίωση:** Εάν η προχλωρίωση δεν έχει τα ικανοποιητικά αποτελέσματα, τότε θα πραγματοποιηθεί δεύτερη χλωρίωση με την προσθήκη χλωρίου.
- **Τελική διόρθωση pH:** Μετά την χλωρίωση γίνεται διόρθωση του pH με κορεσμένο υδράσβεστο ($Ca(OH)_2$).
- **Αποθήκευση νερού:** Το νερό αποθηκεύεται σε μεγάλες δεξαμενές. Εν τέλει οδηγείται από το δίκτυο ύδρευσης προς την κατανάλωσή του.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο

2.1 Προσρόφηση

Η προσρόφηση περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο αυτό γιατί αποτελεί και τον βασικότερο μηχανισμό καθαρισμού του νερού με την χιτοζάνη. Προσρόφηση ονομάζεται ο διαχωρισμός των μιγμάτων χάρη στην ιδιότητα ορισμένων πορωδών στερεών σωμάτων να προσροφούν φυσικά ή χημικά στην επιφάνεια τους συστατικά του μίγματος. Μεταφέρεται η μάζα ενός συστατικού από μία ρευστή (αέρια ή υγρή) φάση σε μία στερεά φάση όπου συγκρατείται το συστατικό αυτό μεταξύ των μορίων υγρού ή αερίου και των μορίων της στερεάς φάσης. Η στερεά φάση ονομάζεται προσροφητής και η προσροφούμενη φάση ονομάζεται προσρόφημα.

2.2 Θεωρία της προσρόφησης

Η θεωρία της προσρόφησης αιτιολογείται με μια χημική αντίδραση της παρακάτω μορφής

$$\mathbf{A + B \leftrightarrow AB}$$

Όπου:

A: Προσρόφημα

B: Προσροφητής

AB: Ένωση προσρόφησης

Οι δυνάμεις της προσρόφησης διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- **Τις προκαλούμενες από το διαλυτικό μέσο** δηλαδή, τα υδρόφοβα συστατικά και η διαλυτότητα. Όταν δεν έχουν χημική συμβατότητα τα διαλυμένα μόρια με το νερό τότε θα μετακινηθούν προς την στερεή φάση. Άρα, οι υδρόφοβες ουσίες θα προσροφούνται καλύτερα από τις υδρόφιλες.
- **Τις υποκινούμενες από το προσροφητικό μέσο** δηλαδή η έλξη ενός προσροφητικού υλικού για την χημική ουσία που είναι διαλυμένη.

Ισορροπία ρευστού με το στερεό

1. Φυσική ρόφηση: Σε αυτή την περίπτωση αναπτύσσονται στην επιφάνεια του στερεού δυνάμεις συγκράτησης τύπου van der Waals από τα μόρια του ροφημένου είδους. Αυτό ισχύει για όλα τα αέρια, είναι πολυστιβαδική, γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες.
2. Χημική ρόφηση: Τα μόρια αυτά συγκρατούνται από δυνάμεις, πάνω στην επιφάνεια του στερεού και σχετίζονται με δυνάμεις χημικού δεσμού, σε ορισμένες περιπτώσεις, μόνο μια στιβάδα, σε υψηλές θερμοκρασίες περίπου (150-350 ^{o}C), ετερογενής κατάλυση
3. Θερμότητα ρόφησης: Φυσική ($\Delta H_ρ$ <10 kcal/mol) , Χημική (10<$\Delta H_ρ$<100 kcal/mol)
4. Προσρόφηση ανταλλαγής: Επίδραση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ της χημικής ουσίας και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού

2.2.1 Τα στάδια της προσρόφησης

Τα τέσσερα στάδια της προσρόφησης είναι τα παρακάτω:
Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τη μεταφορά του διαλυτού συστατικού από την κύρια μάζα του διαλύματος στο όριο του επιφανειακού φιλμ που περιβάλει τα σωματίδια του προσροφητικού.

Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει τη μεταφορά του διαλυτού συστατικού δια μέσου του επιφανειακού φιλμ στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού. Η παράμετρος που ελέγχει το φαινόμενο είναι η **μοριακή διάχυση**.

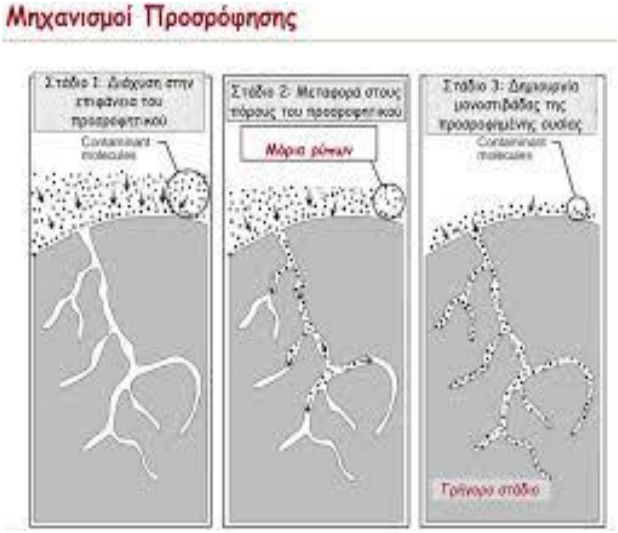
Στα προσροφητικά που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του νερού το μεγαλύτερο ποσοστό της ενεργού επιφάνειας βρίσκεται στους πόρους μέσα στα σωματίδια του προσροφητικού.

Το τρίτο στάδιο περιλαμβάνει τη **διάχυση** των συστατικών από την εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων του προσροφητικού μέσα στους πόρους αυτούς.
Το τελικό στάδιο είναι η **φυσική ή χημική σύνδεση** του προσροφούμενου στην εσωτερική επιφάνεια του προσροφητικού. Η ταχύτητα του βήματος αυτού, ελέγχεται από τη χημική κινητική σε επίπεδο μορίων.

Στην εικόνα 4 παρακάτω βλέπουμε ξεκάθαρα τα τρία στάδια της προσρόφησης:

- 1ο στάδιο: Διάχυση στην επιφάνεια του προσροφητικού
- 2ο στάδιο: Μεταφορά στους πόρους του προσροφητικού

3ο στάδιο: Δημιουργία μονοστιβάδας της προσροφημένης ουσίας.



Εικόνα 5: Μηχανισμοί προσρόφησης

2.3 Ισόθερμη Freundlich

Σύμφωνα με την Μαγιάφα, Μ. Π. (2009), η ισόθερμη είναι η πιο συνηθισμένη σε μεθόδους μηχανικής περιβάλλοντος επειδή μπορεί να ισχύει σε προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια όπως για παράδειγμα είναι ο ενεργός άνθρακας. Η εξίσωση έχει την μορφή $\mathbf{qe=K_F \cdot Ce^{1/n}}$

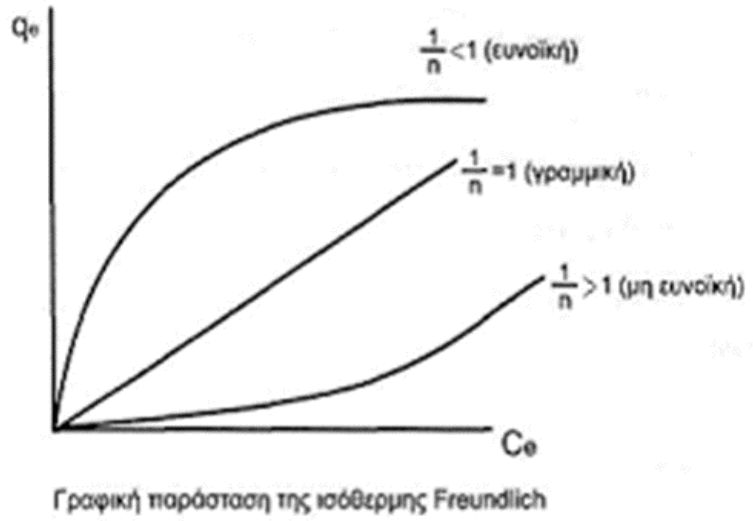
- qe = ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]
- K_F = ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich $[(M/M)(M/L)^{-1/n}]$ έχει να κάνει με την μέγιστη ποσότητα της ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί.
- Ce= η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M / L]
- 1/n η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich και με βαση την τιμή αυτή υπάρχουν οι εξής περιπτώσεις:

Όταν 1/n = 0, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή

Όταν 1/n = 1, η ισόθερμη είναι γραμμική

Όταν 1/n < 1, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή

Όταν 1/n > 1, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



Σχήμα 1: Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich

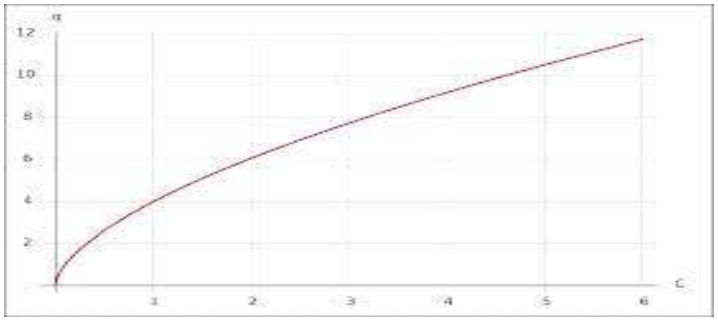
Γραμμική Ισόθερμη Freundlich

Η εξίσωση της γραμμικής ισόθερμης Freundlich είναι η ακόλουθη log**qe=logK$_F$+(1/n) logCe**

- qe = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί άνα μάζα προσροφητικού υλικού σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]
- Kd = Συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [M/L3]
- Ce = Η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες

Η γραμμική ισόθερμη είναι μια υποπερίπτωση της ισόθερμης Freundlich που η παράμετρος έντασης θα είναι 1/n=1 , αφού από την xm= Kf Ce 1/n για 1/n έχουμε το εξής:

$$\frac{x}{m} = \mathbf{Kf}Ce^{\mathbf{1/n}} \rightarrow \frac{x}{m}\,\mathbf{K_d\,Ce}$$



Σχήμα 2: Παράσταση της Γραμμικής Ισόθερμης

2.4 Ισόθερμη Langmuir

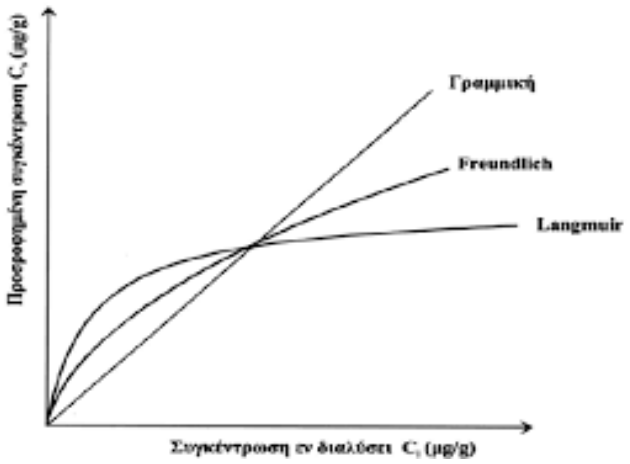
Η ισόθερμη Langmuir η πιο κοινή γνωστή από τις ισόθερμες που έχει δύο παραμέτρους με μορφή:

$q_e = q_{max} \frac{K_L * Ce}{1 + K_L * Ce}$

όπου:

- qe = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα του προσροφητικού υλικού. Δημιουργία μόνο μιας στοιβάδας προσρόφημα σε κατάσταση και συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]
- Ce = η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L3]
- qmax = παράμετρος της ισόθερμου Langmuir [M/M] που δείχνει την μέγιστη προσροφητική ικανότητα του προσροφητή
- K_L = παράμετρος της ισόθερμου Langmuir [L3/M] σχετική με την προσροφητική ικανότητα

Η ισόθερμη Langmuir είναι η πιο κοινή από όλες τις ισόθερμες που χρησιμοποιούν δύο παραμέτρους.



Σχήμα 3: Γραφική απεικόνιση ισόθερμων καμπυλών Freundlich, Langmuir και Γραμμική

2.5 Προσροφητικά υλικά

Τα προσροφητικά υλικά σύμφωνα με τον Γιαννακουδάκης, Δ. Α. (2010) χρησιμοποιούνται συνήθως υπό τη μορφή σφαιριδίων, ράβδων, μορφοποιημένων μορφών ή μονόλιθων με υδροδυναμική ακτίνα μεταξύ 0,25 και 5 mm. Πρέπει να έχουν υψηλή αντοχή στην τριβή, υψηλή θερμική σταθερότητα και μικρές διαμέτρους πόρων, πράγμα που έχει ως αποτέλεσμα την υψηλότερη εκτεθειμένη επιφάνεια και συνεπώς την υψηλή ικανότητα προσρόφησης. Τα προσροφητικά πρέπει επίσης να έχουν μια ξεχωριστή δομή πόρων που να επιτρέπει τη γρήγορη μεταφορά των αερίων ατμών.

Υπάρχουν αρκετά διαφορετικά μεταξύ τους προσροφητικά μέσα όπως ο ενεργός (ή ενεργοποιημένος) άνθρακας, η ενεργοποιημένη αλούμινα (ή βωξίτης) και η γέλη πυριτίου (silica gel) τα οποία είναι όλα άμορφα, τα μοριακά κόσκινα (ζεόλιθος) και τα συνθετικά πολυμερή τα οποία είναι κρυσταλλικά.

Τρεις είναι οι βασικότεροι παράγοντες που επιδρούν στην χωρητικότητα ενός προσροφητή

-**Ειδική επιφάνεια** (surface area): Η ειδική επιφάνεια είναι μια εκ των πιο σημαντικών παραμέτρων που επηρεάζουν την προσροφητική ικανότητα ενός προσροφητή. Γενικά, ένας προσροφητής με μεγάλη ειδική επιφάνεια διαθέτει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με ένα δεύτερο με μικρότερη ειδική επιφάνεια. Παρόλα αυτά η ερμηνεία της προσροφητικής ικανότητας με όρο αποκλειστικά την ειδική επιφάνεια, όπως θα φανεί παρακάτω, δεν είναι επαρκής.

-**Το μέγεθος και η κατανομή των πόρων**: Μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα είναι η κατανομή των πόρων (pore size distribution). Οι πόροι ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος της διαμέτρου των πόρων: Στους μακροπόρους, τους μεσοπόρους και τους μικροπόρους. Η διάμετρος των μακροπόρων είναι περίπου 50 nm και αυτοί δεν συμβάλουν σημαντικά στην ειδική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Η κύρια λειτουργία των μακροπόρων αφορά στη χρήση τους σαν κανάλια μεταφοράς των προσροφημάτων ώστε να εισέλθουν στους μεσοπόρους και στους μικροπόρους. Οι μεσόποροι έχουν μέγεθος μεταξύ 2 και 50 nm και είναι μεγαλύτεροι από το μέγεθος ενός τυπικού μορίου προσροφήματος. Η προσρόφηση που γίνεται σε πολλαπλά στρώματα λαμβάνει χώρα στους μεσοπόρους μέσω μια διαδικασίας τριχοειδούς συμπύκνωσης μορίων προσροφήματος σε αυτούς. Το μέγεθος των μικροπόρων είναι κάτω από τα 2nm και αυτοί έχουν την κύρια συνεισφορά στην ειδική επιφάνεια. Η συμβολή των μικροπόρων στην προσροφητική ικανότητα εξακριβώνεται με την κατασκευή των ισόθερμων προσρόφησης όπου μετράμε ουσιαστικά την ποσότητα των μικροπόρων που γεμίζουν από την ουσία που προσροφάται.

Πολικότητα (polarity). Τα προσροφητικά μέσα χωρίζονται ανάλογα με την πολικότητά τους σε πολικούς και μη πολικούς προσροφητές.

Παραδείγματα προσροφητικών μέσων που χρησιμοποιούνται είναι τα ακόλουθα

1) **Ενεργός Άνθρακας**: Μεγάλο πορώδες και ειδική επιφάνεια παράγονται από πλούσιες σε άνθρακα πηγές (το ξύλο και το κάρβουνο)

Ο ενεργός άνθρακας λόγων πολλών προσροφητικών δυνατοτήτων καθορίζεται από:

- Τα χαρακτηριστικά της ειδικής επιφάνειας
- Την ποσότητα όγκου των μέσων πόρων
- Την ποσότητα όγκου των μικροπόρων
- Την διάμετρο των μικροπόρων
- Σχέση μεταξύ προσροφήματος και προσροφητή

2) **Χιτοζάνη**: αρκετά πορώδες και προσροφητικό υλικό

3) **Ζεόλιθος**: πορώδες με φυσικό αργιλοπυριτικό ορυκτό πέτρωμα

4) **Πηλός**: κόκκοι διαφόρων μεγεθών πορώδη αλλά και τραχιά

5)**Βιομηχανικά αστικά απόβλητα**: όπως η ιλύς με χαηλό πορώδες

6) **Πυρήνας**: υψηλό πορώδες με χαμηλή διαπερατότητα

7) **Φύκια**: πορώδη με καλή διαπερατότητα

8) **Λιγνίτης/Τύρφη**: Οργανοχουμικά λιπάσματα αρκετά πορώδη

2.5.1 Αναγέννηση Προσροφητικών Υλικών

Από την αναγέννηση λοιπόν παρατηρείται να μειώνεται το κόστος της διαδικασίας της προσρόφησης. Το προσροφητικό υλικό είναι το προσρόφημα. Η αναγέννηση του προσροφητικού υλικού γίνεται όταν αυτό έχει κορεστεί. Στην περίπτωση όμως του ενεργού άνθρακα η αναγέννηση των προσροφητικών υλικών αυξάνεται με την χρήση ατμού. Είναι μια ασφαλή μέθοδος για την αποικοδομή οργανικών ρυπαντών αλλά και όσον αφορά την καταστροφή των προσροφημένων οργανικών ενώσεων και επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση του άνθρακα. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα είναι ότι όχι μόνο απομακρύνει τους ρυπάντες από το νερό αλλά τους συγκεντρώνει και τους κατακρατά στον κόκκο του άνθρακα. Άλλη μία μέθοδος είναι η θερμική εκρόφηση αυτή η διαδικασία απαιτεί κλίβανο και με μειονέκτημα ότι υπάρχουν απώλειες άνθρακα εως 10% , ενώ η χημική

μέθοδος που πραγματοποιείται με διαλυτικό με μεγάλη θερμοκρασία 100°C και υψηλό pH έχει το πλεονέκτημα ότι υπάρχουν πολύ μικρές απώλειες άνθρακα.

2.6 Εφαρμογές της προσρόφησης στο περιβάλλον

Για την απομάκρυνση των διαφόρων ρύπων υπεύθυνη είναι η διαδικασία της προσρόφησης. Οι ρύποι προέρχονται από διαδικασίες υγρών αποβλήτων στα εργοστάσια ή από τα φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα από την διαφυγή τους. Τα βαρέα μέταλλα είναι αυτά που ανήκουν στους βασικούς ρύπους.

Η χωρητικότητα των υλικών που είναι ικανά να προσροφήσουν είναι αρκετά ισχυρή. Και η ικανότητά τους αυτή είναι από τις βασικές ιδιότητες που έχουν τα προσροφητικά υλικά. Ακόμα, τα μέταλλα που προσροφούνται κατά τη διαδικασία της προσρόφησης και ουσιαστικά δεσμεύονται είναι ο δολομίτης, ο μαγνησίτης και ο ασβεστίτης.

2.7 Συσχέτιση νερού με την διαδικασία της προσρόφησης

Το έδαφος συγκρατεί στους πόρους του νερό με τους δεσμούς υδρογόνου. Οι δεσμοί αυτοί μπορούν να εμφανίσουν τις δυνάμεις συνοχής κατά τη διαδικασία της προσρόφησης του νερού και έτσι δεν μπορούν να αλλοιώσουν τις επιφάνειες των εδαφών. Αυτό έχει ως συνέπεια την προσρόφηση του νερού από τις επιφάνειες των στερεών συστατικών του εδάφους λόγω των δυνάμεων συνοχής. Στην συνέχεια σχηματίζονται μεμβράνες από το νερό που περιβάλλουν τους εδαφικούς κόκκους. Στο τέλος, υπάρχει εμφάνιση του φαινομένου του τριχοειδούς νερού (ανύψωσης) , όταν συνυπάρχει σε αρκετά στενούς εδαφικούς πόρους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο

3.1 Εισαγωγή στην χιτοζάνη

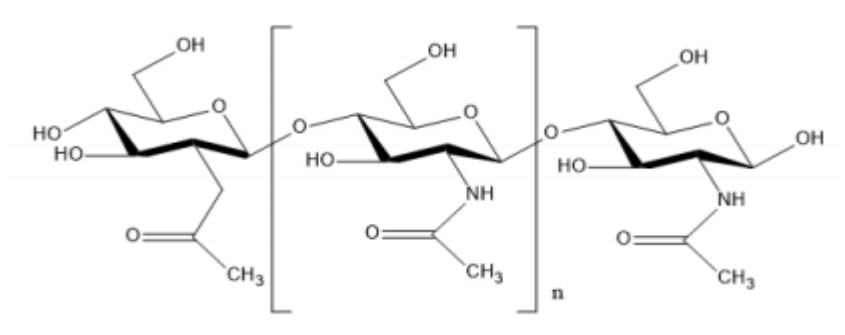
Η χιτοζάνη προέρχεται από την χιτίνη που είναι ένας πολυσακχαρίτης και βρίσκεται στον εξωτερικό σκελετό των αρθρόποδων καρκινοειδών. Γίνεται επεξεργασία για να αφαιρεθεί το κέλυφος από τα καρκινοειδή όπως καβούρια, γαρίδες, αστακοί, και καραβίδες. Το 1811, ο Braconnot καθηγητής φυσικής και ιστορίας στην Γαλλία ανακάλυψε την χιτίνη και την ανθρώπινη χρήση της χιτοζάνης που προκύπτει από την χιτίνη. Οι μοριακοί τύποι της χιτίνης και της χιτοζάνης δίνονται στα σχήματα 4 και 5 αντίστοιχα.

Μετά από 20 περίπου χρόνια, ανακαλύφθηκε μια παρόμοια ουσία στα έντομα και στα φυτά. Ο συγγραφέας την ονόμασε χιτίνη, από την ελληνική λέξη ‘χιτώνας’. Ύστερα, ήρθε η χιτοζάνη που ο Rouget την παρατήρησε για πρώτη φορά όταν έκανε πειράματα. Σκέφτηκε ότι η ένωση θα μπορούσε μέσω χημικών αλλά και θερμοκρασιακών διεργασιών να γίνει διαλυτή. Η Ledderhose το 1887 διαπίστωσε ότι η χιτίνη έχει δημιουργηθεί από γλυκοζαμίνη και οξικό οξύ και το 1894 ο Hoppe-Seyler ονόμασε αυτό το σύμπλεγμα «χιτοζάνη».

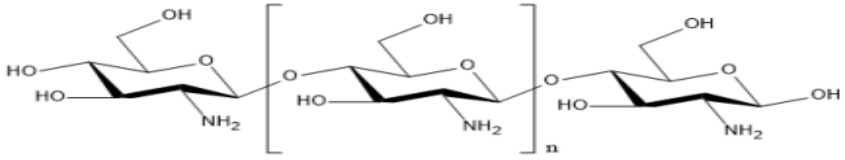
Κατά τον 20ο αιώνα έγιναν πολλές έρευνες όσον αφορά το θέμα της χιτοζάνης. Ο Rammeslberg ήταν αυτός που την εφηύρε το 1930. Διαπιστώθηκε από ερευνητές ότι η χιτίνη είναι πολυσακχαρίτης γλυκαμίνης.

Το 1950 έγινε η πρώτη ανάλυση ακτίνων Χ και προχώρησε στην έρευνα της χιτοζάνης στους μύκητες και μέσω της ραγδαίας εξέλιξης της τεχνολογίας έγινε εντοπισμός χιτίνης αλλά και κυτταρίνης στα κυτταρικά τοιχώματα Ύστερα από 140 χρόνια γράφτηκε το πρώτο βιβλίο για τη χιτοζάνη (1951) μετά από τις μελέτες του Braconnot.

Όμως το 1960, 9 χρόνια μετά από τη δημοσίευση του βιβλίου, παρατηρήθηκε ότι η χιτοζάνη έχει την δυνατότητα να συνδέεται με τα ερυθρά αιμοσφαίρια και τελικά κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αποτελεί αιμοστατικό παράγοντα. Πλέον χρησιμοποιείται για καθαρισμό του νερού σε εγκαταστάσεις. Έχει την ιδιότητα να απορροφά διάφορες τοξίνες, το λίπος και τα λάδια. Τέλος, η χιτοζάνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως συμπλήρωμα διατροφής για απώλεια βάρους. Τα τελευταία 20 χρόνια είναι διαθέσιμη στην αγορά της Ευρώπης αλλά και της Ιαπωνίας.



Σχήμα 4: Μοριακή απεικόνιση σχηματισμού χιτίνης (Ιωάννα Κουμεντάκου, 2019).

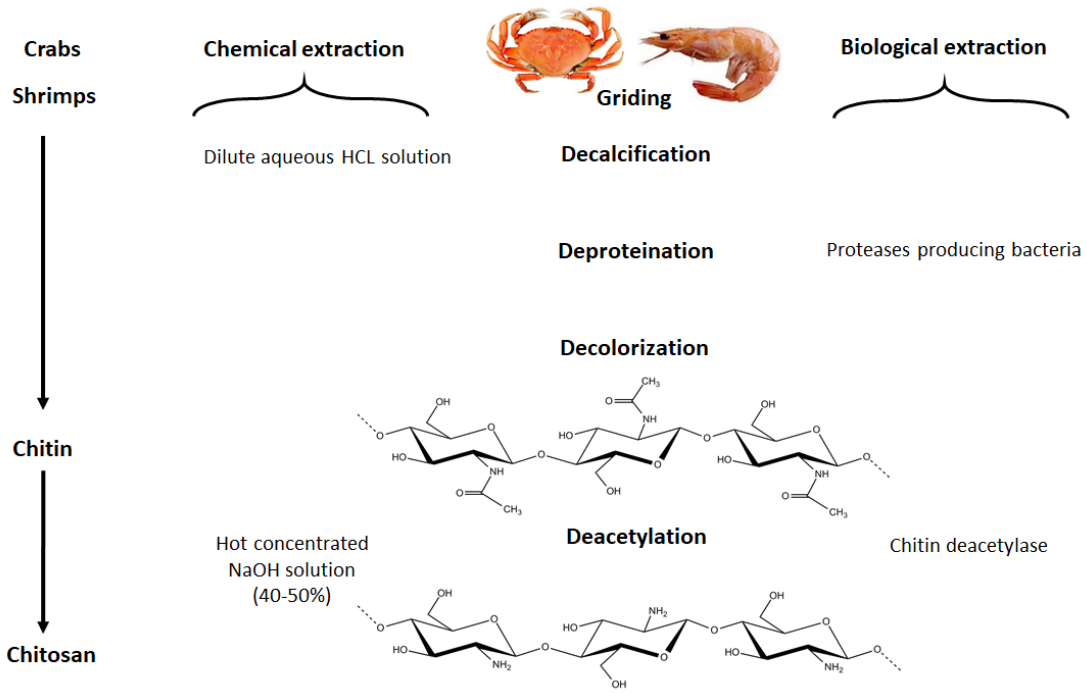


Σχήμα 5: Μοριακή απεικόνιση σχηματισμού χιτοζάνης , (Ιωάννα Κουμεντάκου, 2019).

Συνώνυμο: Πολυ(D-γλυκοζαμίνη) Αριθ. CAS της χιτοζάνης: 9012-76-4 Χημικός τύπος της χιτοζάνης: (C6H11NO4)n

3.2 Παραλαβή χιτοζάνης από χιτίνη

Ο βαθμός αποακετυλίωσης μεγαλώνει στην τροποποίηση της χιτίνης σε χιτοζάνη, αποτέλεσμα αυτού να αλλάζουν τα φορτία στο μόριο της. Το ποσοστό του βαθμού ακετυλίωσης της χιτίνης είναι 90%, όμως μετά την πλήρη ή την μερική αποακετυλίωση κυμαίνεται από 50% έως 95% και μετατρέπεται σε χιτοζάνη (Kim and Rajapakse 2005). Η αποκετυλίωση χιτίνης στην διαδικασία παραλαβής της χιτοζάνης είναι αλκαλική και η βάση απομακρύνει τις πρωτεΐνες που βρίσκονται προσκολλημένες στα κελύφη αλλά και την ακετυλομάδα από το μόριο της χιτίνης (Kumar 2005).



Σχήμα 6: Απεικόνιση παραλαβής χιτοζάνης από χιτίνη.

Στο **σχήμα 6** παρουσιάζεται η χημική και η βιολογική διαδικασία για την παραλαβή της χιτοζάνης που θα αναλυθεί και παρακάτω. Τα δείγματα που την περιέχουν συνήθως είναι τα κελύφη γαρίδων, καβουριών.

Στην πλειονότητα των περιπτώσεων η χιτίνη προέρχεται από τα απόβλητα κατά την κονσερβοποίηση καβουριών και γαρίδων. Ο καθαρισμός γίνεται με υδατικό διάλυμα καυστικού νατρίου 3-5%. Έπειτα, γίνεται κατεργασία με υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 3-5% και έτσι απομακρύνεται το ασβέστιο με τη χρήση καυστικού νατρίου 40% στους 120°C για 1 εώς 3 ώρες, επιτυγχάνεται η αποακετυλίωση. Το ακατέργαστο προϊόν διαλυτοποιείται σε οξικό οξύ 2% και το υγρό εξουδετερώνεται με υγρό διάλυμα καυστικού νατρίου. Με την διαδικασία παραλαμβάνεται καθαρή χιτοζάνη με τη μορφή λευκού ιζήματος. Το μοριακό βάρος τόσο της χιτίνης όσο και της χιτοζάνης εξαρτάται από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την απομόνωσή τους καθώς και από τη μέθοδο τους. Έτσι, το μοριακό βάρος της χιτίνης διέρχεται από 120,000 Da έως 1,500,000 Da, ενώ αντίστοιχα, ένα μέσο μοριακό βάρος για τη χιτοζάνη κυμαίνεται περίπου στα 146,000 Da. Παράγοντες όπως η αυξημένη θερμοκρασία, το διαλυμένο οξυγόνο αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της αποακετυλίωσης, και προκαλούν υποβάθμιση της ποιότητας της χιτοζάνης. Συνεπώς, η παραλαβή χιτοζάνης με υψηλό βαθμό αποακετυλίωσης είναι περίπλοκη διότι γίνεται υποβάθμιση της πολυμερικής αλυσίδας (Benhabiles et al., 2012)

3.3 Ιδιότητες της χιτοζάνης

Η χιτοζάνη χαρακτηρίζεται ως ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης με γλυκοζυτικούς δεσμούς. Ο πολυσακχαρίτης αυτός προέρχεται από την χιτίνη με υδρόλυση της ακετυλομάδας. Στην ουσία η χιτοζάνη είναι μια γραμμική πολυαμίνη όπου πραγματοποιούνται αντιδράσεις στις θέσεις αμινομάδων (Kas 1997). Μπορεί να διαλυθεί στα όξινα διαλύματα δηλαδή σε pH<6,5 γιατί η αμινομάδα είναι θετικά φορτισμένη. Θεωρείται ένας ευδιάλυτος πολυηλεκτρολύτης με κατιόντα. Σε pH>6,5 χάνει το θετικό φορτίο επειδή αποπρωτονιώνεται και γίνεται αδιάλυτη (Pillai, Paul and Sharma 2009). Δημιουργούνται πήκτες με πολυσθενή ανιόντα, γλουτεραλδεϋδη και είναι θετικά φορτισμένη καθώς αλληλεπιδρά με ανιοντικές επιφάνειες (Kas 1997). Επιπρόσθετα, η χιτοζάνη είναι ένα πολυμερές βιοδιασπώμενο, φιλικό προς το περιβάλλον και με αντιβακτηριδιακή δράση. Χαρακτηριστικό της είναι και η βιοσυμβατότητα λόγω των θετικά φορτισμένων αμινομάδων καθώς είναι βλεννοπροσκολλητικό και μπορεί να προσκολληθεί στις κυτταρικές επιφάνειες. Βάση βιολογίας, το υλικό της χιτοζάνης μπορεί να επουλώσει συνδετικούς ιστούς. Κατατάσσεται στα πρωτοταγή πολυμερή βάσει αμινομάδας και ενδείκνυται για τροποποιήσεις χημικής δομής ή ιονικής αλληλεπίδρασης με ειδικές ιδιότητες για κατάλληλες εφαρμογές. Η πρωτονίωση και η αποπρωτονίωση της αμινομάδας εξαρτάται από το pH στο οποίο βρίσκεται, έτσι υπάρχει δυνατότητα ανταπόκρισης σε αλλαγές του pH σε περιβαλλοντικές συνθήκες με προσρόφηση, ή με συρρίκνωση. Βάση αυτού αυτού θεωρείται ένα ευαίσθητο πολυμερές σε αλλαγές του περιβάλλοντος (Sarmad et al., 2013).

3.3.1 Κατηγορίες παρασκευής χιτοζάνης

Η χιτοζάνη κατατάσσεται σε τρείς κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής: α) σε χιτοζάνη που προέρχεται από χιτίνη με αποκετυλίωση κάτω από ετερογενείς συνθήκες β) σε χιτοζάνη που προέρχεται από χιτίνη με αποκετυλίωση κάτω από ομογενείς συνθήκες και γ) σε χιτοζάνη που προέρχονται από χιτίνη με N-ακετυλίωση σε ομογενείς συνθήκες.

3.4 Χρήσεις χιτοζάνης

Η χιτοζάνη μπορεί να χρησιμοποιείται στους κλάδους α) της ιατρικής β) της γεωργίας γ) της βιοτεχνολογίας δ) της βιομηχανίας ε) στην επεξεργασία νερού στ) στην αισθητική ζ) στην διατροφολογία και τέλος η) στις μεμβράνες.

Α) Στον κλάδο της ιατρική,ς η χιτοζάνη παίζει μεγάλο ρόλο για την επιτάχυνση της πήξης του αίματος. Είναι αναγκαία στα τεχνητά αιμοφόρα αγγεία, επίσης και ως αιμοστατικό στην χοληστερίνη, στην οφθαλμιατρική και συγκεκριμένα στους φακούς επαφής αλλά βοηθάει και στην οστεοπόρωση.

Β) Στον κλάδο της γεωργίας, η χιτοζάνη χρησιμοποιείται για αύξηση των φυτών και είναι ικανή για την αντιμετώπιση μυκητιάσεων.

Γ) Στον κλάδο της βιοτεχνολογίας, η χιτοζάνη είναι αναγκαία για τον διαχωρισμό των πρωτεϊνών.

Δ) Στον κλάδο της βιομηχανίας τροφίμων, η χιτοζάνη απομακρύνει τα οξέα και συμμετέχει ως συντηρητής στα τρόφιμα ώστε να μη χαλάσουν αλλά και επιπρόσθετα σε διάφορες ζωοτροφές.

Ε) Στην τεχνολογία επεξεργασίας του νερού, όπου θα μελετηθεί στο επόμενο κεφάλαιο. Γενικά, απομακρύνει τα βαρέα μέταλλα, τον φώσφορο και τα λίπη από το νερό. Η θολερότητα απομακρύνεται στο 50% στην διήθηση με άμμο, ενώ στην διήθηση με χιτοζάνη απομακρύνεται το 99% .

ΣΤ) Στον κλάδο της αισθητικής αποτελεί συστατικό του μακιγιάζ, στις κρέμες ενυδάτωσης σώματος, χεριών και προσώπου, στα βερνίκια νυχιών, στους αφρούς μαλλιών αλλά και στις οδοντόκρεμες.

Ζ) Στον κλάδο της διατροφολογίας, η χιτοζάνη συμμετέχει στον σκοπό απώλειας βάρους. Έχει την ικανότητα να μειώνονται θερμίδες και να απομακρύνει τα λίπη από τον οργανισμό.

Η) Στις μεμβράνες, η χιτοζάνη συμμετέχει στην διαδικασία της αντίστροφης όσμωσης, στην διαχώριση διαλύτη αλλά και στον έλεγχο της διαπερατότητας.

3.5 Αντιδράσεις της χιτοζάνης

Το μόριο της χιτοζάνης αποτελείται από αμινομάδες αλλά και υδροξυλικές ομάδες, οι οποίες είναι κατάλληλες για την τροποποίηση της διαλυτότητας των πολυμερών, όμως χρειάζεται βελτίωση γιατί θεωρείται το βασικότερό τους μειονέκτημα.

Κάποιες από τις αντιδράσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν είναι η εστεροποίηση, ο συμπολυμερισμός και η αιθεροποίηση.

Οι αμινομάδες μπορούν να δώσουν αντιδράσεις με αλδεϋδες, κετόνες (παραγωγή βάσης Schiff), ακετυλίωσης, αντιδράσεις αλκυλίωσης αλλά και χημικές αντιδράσεις με διάφορα μέταλλα για την παραγωγή προϊόντων με ιδιότητες αντιβακτηριακές, μη αλλεργιογόνες, αντιϊκές και αντιμυκητιακές. Σε αντίθεση με τις αμινομάδες, οι υδροξυλικές ομάδες συμβάλλουν με το να δίνουν αντιδράσεις ο-ακετυλίωσης, αλλά και δεσμούς υδρογόνου με πολικά άτομα (Pillai, Paul and Sharma 2009).

3.6 Αντιμικροβιακές δράσεις χιτοζάνης

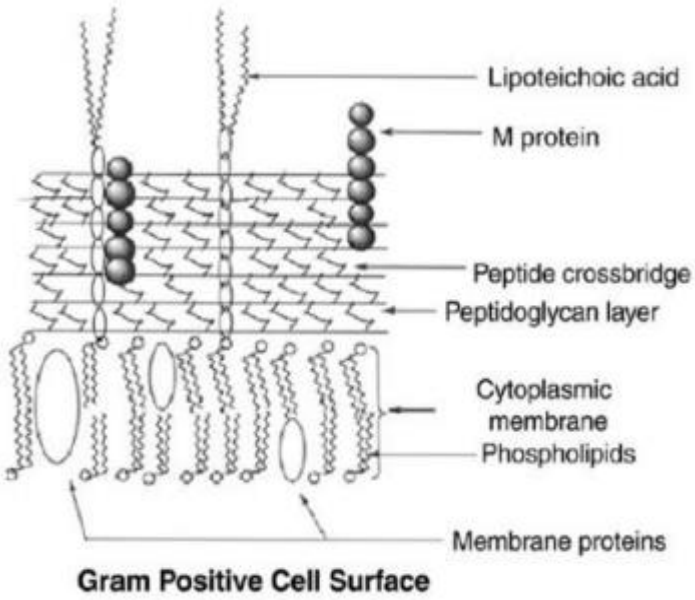
Η χιτοζάνη έχει διαπιστωθεί ότι είναι ένα αντιμικροβιακό έναντι οργανισμών-στόχων όπως μούχλες, βακτήρια, ζύμες σε διεργασίες πειραμάτων in vitro και in vivo σε μορφές διαλύματος, φιάλης, συνθετικού υλικού. Σύμφωνα με μελέτες, η χιτοζάνη έχει βακτηριοκτόνο δράση από το 1980 καθώς σκοτώνει τα βακτήρια ή κάποιο μέρος τους. Επίσης, έχει και βακτηριοστατική δράση καθώς εμποδίζει την ανάπτυξή τους. Σύμφωνα με δεδομένα βιβλιογραφιών είναι περισσότερο βακτηριοστατική παρά βακτηριοκτόνος η χιτοζάνη, αν και ο μηχανισμός της δεν είναι πλήρως κατανοητός.

Από τα τρία μοντέλα αυτό που είναι πιο αποδεκτό είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ των θετικά φορτισμένων μορίων της χιτοζάνης και των αρνητικά φορτισμένων κυτταρικών μεμβρανών. Αυτή η αλληλεπίδραση γίνεται μέσω ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των πρωτονιωμένων NH_3^+ ομάδων και των αρνητικών υπολειμμάτων Ca^{2+} για θέσεις ηλεκτροαρνητικές στην επιφάνεια της μεμβράνης**.** Αυτή η περίπτωση δημιουργεί α) δυσλειτουργίες, προκαλώντας ανισορροπίες στην όσμωση με αποτέλεσμα να γίνεται αναστολή μικροοργανισμών και επίσης β) γίνεται διαρροή ενδοκυτταρικών ηλεκτρολυτών όπως καλίου και άλλων συστατικών με μικρό μοριακό βάρος (νουκλεϊκά οξέα, πρωτεΐνες) λόγω της υδρόλυσης που γίνεται στο κυτταρικό τοίχωμα. Το μοντέλο αυτό έδινε την δυνατότητα για παρατήρηση και μελέτη της μετάδοσης στις αλλαγές των κυττάρων (*Staphulococcus simulans*) στην ηλεκτροθετική χιτοζάνη. Στο μικροσκόπιο παρατηρήθηκαν μόρια χιτοζάνης σε επιφάνειες των βακτηριακών κυττάρων που είχε ως αποτέλεσμα να γίνει αποκόλληση της κυτταρικής μεμβράνης από το κυτταρικό τοίχωμα. Αφού λοιπόν αυτός ο μηχανισμός είναι βασισμένος στην ηλεκτροθετική ενέργεια μεταξύ τους μας δείχνει πως όσο μεγαλύτερος είναι ο πληθυσμός των αμινών τόσο αυξάνεται η αντιμικροβιακή δράση (Masson 2008, Yalpan 2002). Η χιτοζάνη σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις δημιουργεί επίστρωση πάνω από τα βακτήρια αλλά δεν έχει συνδεθεί με την επιφάνεια ανεξαρτήτως τον τύπο των βακτηρίων (Surdashan 1992). Η ρύθμιση του pH είναι καθοριστική για την διατήρηση αλυσίδων αλλά και για την διαλυτότητα. Η εξωτερική μεμβράνη των αρνητικών κατά Gram βακτηρίων αποτελείται από λιποπολυσακχαρίτες με φωσφορικές ομάδες. Η επιφάνεια έχει πυκνότητα αρνητικών φορτίων μεγαλύτερη από αυτή των

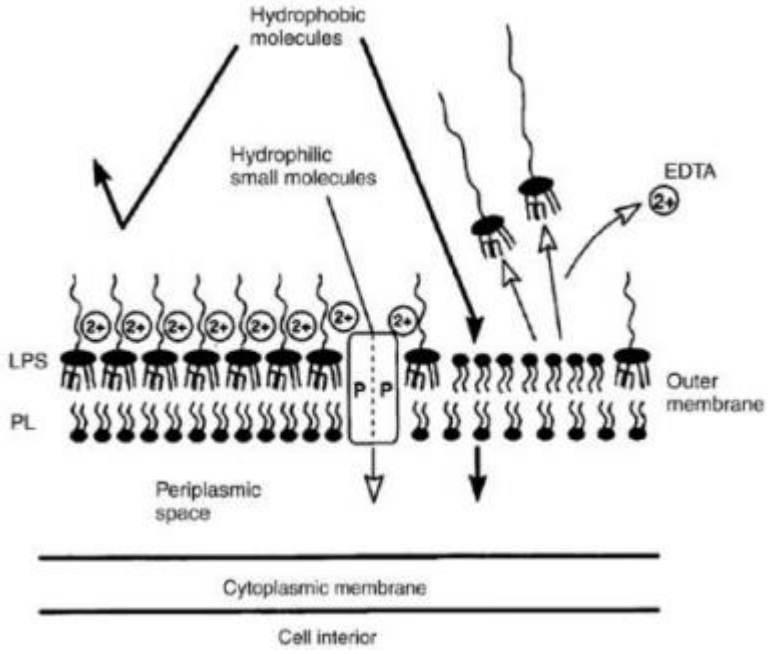
θετικών κατά Gram βακτηρίων. Οι μεμβράνες είναι πεπτιδογλυκάνη με πολυσακχαρίτες και οξέα (Prescett 2002). Σύμφωνα με έρευνες η χιτοζάνη είναι πιο ισχυρή στα θετικά Gram βακτήρια όπως *Bacillus megatenium, Staphylococcus* και *Lactobacillus* σε αντίθεση με τα αρνητικά κατά Gram *E. coli, Pseudomonas fluorescens Salmonella* typhymurium (Coma 2003, Dutta 2009, No 2002). Άλλοι ερευνητές θεωρούν ότι τα αρνητικά βακτήρια κατά Gram στην χιτζάνη είναι αρκετά ευαίσθητα (Chung 2004). Όλες αυτές οι μελέτες και οι έρευνες έχουν προέλθει από πειράματα in vitro. Σημαντικό και καθοριστικό παράγοντα παίζει η πυκνότητα φορτίου στην κυτταρική επιφάνεια για την προσροφημένη χιτοζάνη μιάς και θα έχει τεράστιες αλλαγές στην διαπερατότητα της μεμβράνης. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι ο τρόπος δράσης εξαρτάται από τον ξενιστή.

Ένας ακόμη μηχανισμός δράσης είναι η πρόσδεση της χιτοζάνης με μικροβιακό DNA που γίνεται η δέσμευση του mRNA και των παραγόμενων πρωτεϊνών μέσω της χιτοζάνης στους πυρήνες των μικροοργανισμών (Hadwiger 1981, Sudarshan 1992, Sebti 2005).

Το μόριο της χιτοζάνης εισέρχεται από το βακτηριακό τοίχωμα που αποτελείται από πολλές στρώσεις πολυουρεθανών με συνδεδεμένη μουρεϊνη και φτάνει στην κυτταροπλασματική μεμβράνη. Το μικροσκόπιο έδειξε ότι υπάρχει παρουσία κάποιων μορίων χιτοζάνης στο βακτήριο *E. coli* . Η μουρείνη είναι η πεπτιδογλυκάνη, ένα υλικό δομήσεως, η οποία αποτελείται από ένα μόριο ακετυλο-γλυκοζαμίνης που είναι ικανό να φτάσει στην πλασματική μεμβράνη των κυττάρων.



Σχήμα 7: Θετικά κατά Gram βακτήρια (Μπουρά – Θεοδωρίδου , 2017).



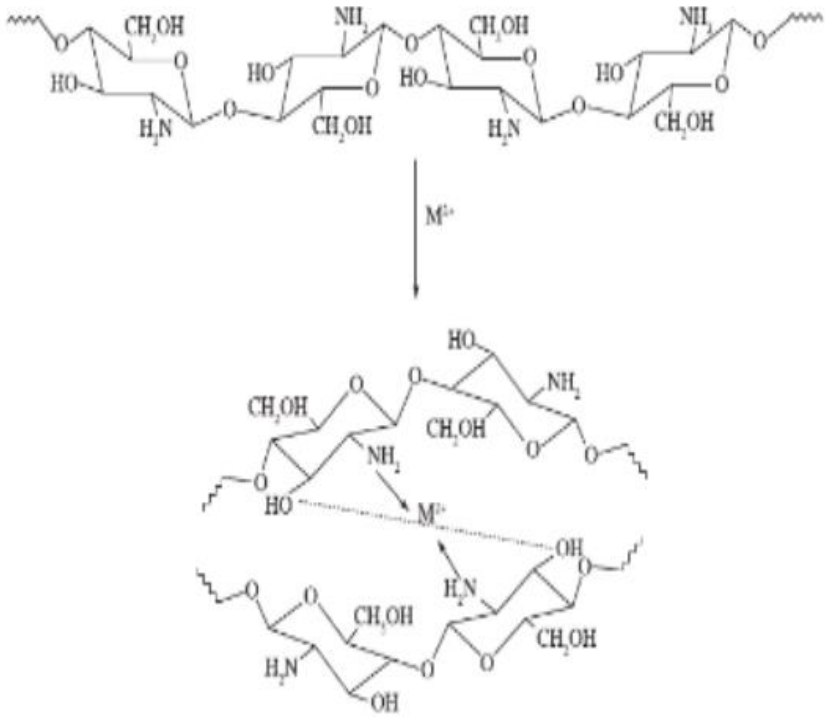
Σχήμα 8: Αρνητικά κατά Gram βακτήρια (Μπουρά – Θεωδορίδου ,2017)

Στην συνέχεια ένας άλλος μηχανισμός είναι η χιτοζάνη με μικροβιακό DNA που αντιγράφεται σε mRNA και συνθέτει πρωτεΐνες αναστολής μέσω της εισχώρησής της στους πυρήνες των μικροοργανισμών (Hadwiger et al, 1981, Sudarshan et al 1992, Sebti et al, 2005). Το μόριο της χιτοζάνης είναι συνδεδεμένο με μουρεΐνη. εισέρχεται από το βακτηριακό κυτταρικό τοίχωμα και μπορεί να φτάσει στην πλασματική μεμβράνη. Η μελέτη αυτή έγινε από την παρατήρηση με μικροσκόπιο σάρωσης λέιζερ (Liu et al 2001) όπου εντοπίστηκαν κάποια μόρια χιτοζάνης αλλά όχι σε συγκεκριμένες συνθήκες αλλά διαφορετικές. Αυτός ο μηχανισμός λοιπόν έχει μικρές πιθανότητες να συμβεί όπως παρατηρήθηκε από τους (Rafaat et al 2008). Η χιτοζάνη δρά και δημιουργεί επιπλοκή στην λειτουργία της εξωτερικής μεμβράνης. Υπάρχει και ένας τρίτος μηχανισμός όπου γίνεται συμπλοκοποίηση των μετάλλων και δέσμευση των βασικότερων θρεπτικών ουσιών στην ανάπτυξη των μικροβίων (Cuero & Osuji 1991 , Roller & Covill 1999). Η περιγραφή του παραπάνω μηχανισμού που γίνεται σε υψηλό pH με τα κατιόντα να συνδέονται στην χιτοζάνη, και είναι σαφώς πιο αποτελεσματική αφού οι ομάδες αμίνης έχουν πρωτονιωθεί και το ζεύγος των ηλεκτρονίων στο άζωτο αμίνης που διατίθεται για να δώσει ιόντα μετάλλων. Αυτό το μοντέλο μηχανισμού προτάσσεται για τον σχεδιασμό διαδικασίας χιτοζάνης – χαλκού εξαρτάται από το pH και τις διαθέσιμες θέσεις για να επιδράσουν στον σκελετό πολυσακχαρίτη (Guibal 2004).

Σε τιμές pH < 6 η συμπλοκοποίηση αποτελείται από μια μοναδική ομάδα NH_2 και τρία υδροξύλια ή μόρια νερού. Όμως σε τιμές pH > 6,7 υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να περιέχονται δύο ομάδες NH_2 για τον σχηματισμό του σύμπλοκου. Όταν το pH = 7-9 τότε φαίνεται πώς υπάρχει αποπρωτονίωση των

ομάδων υδροξυλίου (-OH) και η κύρια συμπλοκοποίηση καθοδηγείται από δύο NH_2 και δύο ομάδες υδροξυλίου (-OH) ξεχωριστά. Το μοντέλο που προτείνεται από τους (Wang et al 2008) δείχνει ότι το μέταλλο που έχει μία ορισμένη διάταξη αυτή του δείκτη, γιατί είναι σε σύνδεση με μια ή παραπάνω αλυσίδες χιτοζάνης μέσω της NH_2. Επομένως, έτσι δημιουργούνται ομάδες υδροξείδιου. Εμπόδιο προκαλούν τα βακτήρια που περικλείουν τα μόρια της χιτοζάνης στο να εκδηλώσουν κάποια θρεπτικά συστατικά, με αποτέλεσμα τον κυτταρικό θάνατο (Kumar et al., 2005).

Εν τέλη δεν υπάρχει προσδιοριστική αντομικροβιακή δράση, διότι οι περιοχές θέσεων που είναι κατάλληλες για την αλληλεπίδραση είναι περιορισμένες. Λόγω αυτού, πραγματοποιείται κορεσμός της συμπλοκοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης του μετάλλου.



Σχήμα 9: Συμπλοκοποίηση μετάλλου – χιτοζάνης (Τσαγκάρη, 2019)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο

Εφαρμογές της χιτοζάνης στον καθαρισμό του νερού

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται αναλυτικά οι εφαρμογές που αφορούν την χρήση χιτοζάνης ή κάποιου παράγωγού της στον καθαρισμό του νερού.

Αυτές οι εφαρμογές θεωρούνται πιο οικονομικές από άλλες που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό (απορρύπανση) του μολυσμένου και ρυπασμένου νερού. Υπάρχουν ρύποι που είναι ελαφρύτεροι από το νερό, δεν αναμειγνύονται με αυτό και μπορούν να απομακρυνθούν ευκολότερα, αλλά αντιθέτως υπάρχουν και ρύποι όπου είναι βαρύτεροι από το νερό και αυτό έχει ως αποτέλεσμα να καταβυθίζονται χωρίς να γίνεται ένα ομογενές μείγμα. Αυτοί οι ρύποι είναι τα βαριά πετρελαιοειδή, τα διάφορα μέταλλα, χλωριωμένοι διαλύτες, διάφορα εντομοκτόνα. Η χιτοζάνη χρησιμοποιείται ως απορροφητικό μέσο, κροκιδωτικό-πηκτικό μέσο ή ως προσροφητικό μέσο, βοηθώντας στην απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ενώσεων.

Γενικά, η εφαρμογή των βιοπολυμερών όπως είναι η χιτίνη και η χιτοζάνη, αποτελεί μέθοδο προσρόφησης για την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών και βαρέων μετάλλων, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι αμινομάδες της χιτοζάνης μπορούν να μετατραπούν σε κατιόντα, αφού προσροφήσουν ανιοντικές χρωστικές σε όξινο περιβάλλον. Για να μετατραπεί η χιτοζάνη ως ισχυρό προσροφητικό υλικό, χρησιμοποιούνται διάφορα αντιδραστήρια, όπως φορμαλδεΰδη και αιθυλένιο. Η ανακάλυψη των συνθετικών χρωστικών κατέχει στην κοινωνία την πρώτη θέση έναντι των φυσικών χρωστικών, λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής, της καλύτερης αντοχής τους στους περιβαλλοντικούς παράγοντες, καθώς και την ευκολίας εφαρμογής τους. Αυτό έχει οδηγήσει στην αυξημένη κατανάλωσή τους σε βιομηχανικές εφαρμογές. Ωστόσο, οι συνθετικές χρωστικές είναι συχνά τοξικές και καρκινογόνες. Σε απόβλητα που περιέχουν χρωστικές είναι δύσκολο να απομακρυνθούν λόγω των αδρανών ιδιοτήτων τους. Άλλες μέθοδοι για την απομάκρυνση χρωστικών από απόβλητα αποτελούν η κροκίδωση, η αντίστροφη ώσμωση και η χημική οξείδωση κάποιες από αυτές θα αναφερθούν και παρακάτω. Ο Wang το 2010 χρησιμοποίησε πολυουρεθάνη για τη δημιουργία χιτοζάνης ως προσροφητικό μέσο της χρωστικής Acid Violet 48. Η πολυουρεθάνη χρησιμοποιείται συνήθως ως μονωτικό υλικό σε τοίχους και στέγες, σε υποδήματα και σε ιατρικές συσκευές. Από βιβλιογραφίες διαπιστώθηκε ότι έχει πορώδη δομή, η οποία λειτουργεί ως μήτρα για την ακινητοποίηση διάφορων προσροφητικών μέσων, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας. Η παρασκευή

διαλύματος χιτοζάνης/πολυουρεθάνης είναι διαφορετική από άλλες μεθόδους, καθώς η χιτοζάνη δεν διαλυτοποιείται χρησιμοποιώντας οξικό οξύ. Ακόμη, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται συνήθως για να απομακρύνει αρωματικές και χρωστικές ενώσεις από υγρά απόβλητα. Η παρασκευή διαλύματος χιτοζάνης/μπεντονίτη χρησιμοποιείται ως προσροφητικό υλικό της ταρτραζίνης, μιας χρωστικής που είναι επιβλαβής για τους ζωντανούς οργανισμούς. Το pH της ταρτραζίνης παίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της προσρόφησης. Σε pH χαμηλότερα του pH της ταρτραζίνης, η επιφάνεια του προσροφητικού μέσου θα φέρει θετικό φορτίο και τα μόρια της ταρτραζίνης θα προσελκύονται. Όσο θα αυξάνει το pH, η επιφάνεια του προσροφητικού μέσου θα φέρει αρνητικά φορτία, και τελικά θα οδηγήσει σε άπωση μεταξύ του προσροφητικού μέσου και της ταρτραζίνης, με αποτέλεσμα τη μείωση της προσροφητικής ικανότητας (Teong et al., 2011).

4.1 Εφαρμογές της χιτοζάνης στην απορρύπανση υδάτων

Η χιτοζάνη είναι ένα υδροφοβικό υλικό, βιοσυμβατό, βιοδιασπόμενο, μη τοξικό, στο οποίο υπάρχουν δραστικές αμινομάδες (-NH_2 και υδροξυλομάδες (-OH). Καταστάται ένα αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό, ιδανικό για την απομάκρυνση ρύπων από τα διάφορα λύματα. Οι δραστικές ομάδες της αναπτύσσουν σύνθετα υλικά με διαφορετικές ενώσεις, τα οποία έχουν και καλύτερη ικανότητα προσρόφησης ρύπων και αντέχουν στο όξινο περιβάλλον. Τέτοια παραδείγματα είναι ο καολινίτης, η πετρελαική τέφρα, ο μαγνητίτης, ο μοντμοριλλονίτης, ο μπεντονίτης και οι ζεόλιθοι (Πισσάνου, 2018). Πέρα από τις ομάδες βέβαια που αναπτύσσουν σύνθετα υλικά, το κατιοντικό φορτίο της χιτοζάνης εξουδετερώνει και πραγματοποιεί κροκίδωση των ανιοντικών αιωρούμενων κολλοειδών σωματιδίων, μειώνοντας ταυτόχρονα τη χημική απαίτηση οξυγόνου (COD), τα χλωρίδια και την θολερότητα στα λύματα (Desbrieres & Guibal, 2018).

4.2 Εφαρμογή με μπεντονίτη

Ο μπεντονίτης, είναι άργιλος με σμεκτίτη και έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα. Στην έρευνα των (Guo et al., 2012) χρησιμοποιήθηκαν τριών ειδών μπετονίτες: μπεντονίτης τροποποιημένος με χιτοζάνη (CTS-Bent), μπεντονίτης τροποποιημένος με βρωμιούχο δεκαεξυλτριμεθυλαμμώνιο (CTAB-Bent) και μπεντονίτης τροποποιημένος με δεκαεξυλτριμεθυλαμμώνιο και με χιτοζάνη (CTS CTAB-Bent) για να απομακρυνθεί η ασθενώς όξινη ουσία του χρωματισμού από τα λύματα. Στα

δείγματα που δοκιμάστηκαν έγινε ανάλυση με τεχνικές FTIR και XRD. Από τις αναλύσεις φάνηκε ότι ο μπεντονίτης σε φυσική μορφή δεν είχε καλή προσροφητικότητα, ήταν περίπου 4,9%, ενώ ο μπεντονίτης τροποποιημένος με χιτοζάνη και ο μπεντονίτης με βρωμιούχο δεκαεξαδεκυλτριμεθυλαμμώνιο και χιτοζάνη 10% είχε πολύ υψηλότερη. Οι βέλτιστες συνθήκες ήταν 1% χιτοζάνη, 10% CTAB στους 80°C και χρόνο αντίδρασης 2 ώρες. Η μέγιστη απόδοση στην απομάκρυνση ήταν περίπου στο 85% και η ικανότητα προσρόφησης περίπου 102.0 mg/g, τιμή πολύ υψηλότερη από εκείνη του ενεργού άνθρακα εμπορίου (27.2 mg/g). Τα δεδομένα ταιριάζουν στις ισόθερμες Langmuir and Temkin (R^2>0.99). Συμπερασματικά, ο μπεντονίτης μαζί με την χιτοζάνη μπορεί να απομακρύνει την τοξική χρωστική ουσία από τα υδάτινα οικοσυστήματα. (Πισσάνου 2018).

4.2.1 Εφαρμογή της χιτοζάνης ως κροκιδωτικό μέσο

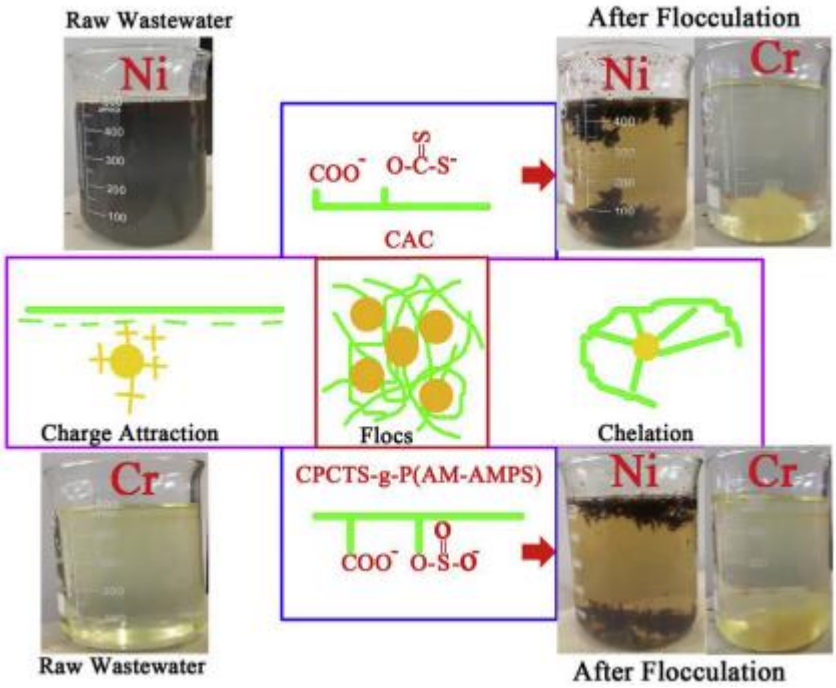
Η κροκίδωση είναι βασική τεχνική στην επεξεργασία των λυμάτων. Τα οργανικά πολυμερή χρησιμοποιούνται λόγω της ικανότητάς τους να συσσωματώνονται σε αντίθεση με άλλα ανόργανα πηκτικά που συνήθως χρησιμοποιούνται (Πισσάνου, 2018). Οι κροκιδωτικές ιδιότητες της χιτοζάνης λόγω του κατιοντικού φορτίου της, χρησιμοποιούνται για την επιτυχημένη απομάκρυνση των αρνητικά φορτισμένων κολλοειδών οργανικών και των ανόργανων ενώσεων στα λύματα. Η χιτοζάνη είναι ένα πολλά υποσχόμενο βιοπολυμερές για την εκτεταμένη εφαρμογή στην επεξεργασία λυμάτων και με την πήξη της είναι αποτελεσματικότερη από ανόργανες πηκτές όπως το θειϊκό αργίλιο για την απομάκρυνση ρύπων από τα υδατικά διαλύματα (Πισσάνου, 2018). Αυτό που ουσιαστικά συμβαίνει είναι ότι οι ομάδες της πρωτονιωμένης αμίνης κατά μήκος της αλυσίδας μέσω της διάλυσης της χιτοζάνης σε οξέα, διευκολύνουν τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων πολυμερούς και αρνητικά φορτισμένων ρύπων, όπως είναι τα μεταλλικά ιόντα, τα χρώματα και οι οργανικές ενώσεις (Nechita, 2017).

4.3. Εφαρμογή κροκιδωτικών με βάση τη χιτοζάνη για αφαίρεση του χρωμίου (Cr) και του νικελίου (Ni) από κροκίδωση.

Τα μέταλλα χρώμιο και νικέλιο μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά την υδρόβια ζωή στα υδάτινα οικοσυστήματα, όπως επίσης και την υγεία του ανθρώπου. Για την απομάκρυνση αυτών των μετάλλων από υγρά απόβλητα μέσω κροκίδωσης έχει χρησιμοποιηθεί η καρβοξυλιωμένη χιτοζάνη (CPCTS). Συγκεκριμένα, από τους Sun, Y. Et al., 2019 η καρβοξυλιωμένη χιτοζάνη έχει χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την σύνθεση κροκιδωτικών μέσω τεχνικών πολυμερισμού με την βοήθεια UV ακτινοβολίας. Τα κροκιδωτικά αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί για κροκίδωση σε δύο στάδια, ενώ σημαντικοί παράγοντες αποτελούν το pH και η ταχύτητα της αντίδρασης. Στο πρώτο στάδιο έγινε 74% απομάκρυνση χρωμίου (Cr) μέσα σε δύο ώρες πήξης, στο δεύτερο στάδιο 73,7% μετά από δύο ώρες πήξης. Για την απομάκρυνση του νικελίου (Ni), στο πρώτο στάδιο μετά από δύο ώρες 77,0% και στο δεύτερο στάδιο μετά από δύο ώρες 76,0%. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η απομάκρυνση των μετάλλων έχει γίνει σε ποσοστό 95% για το χρώμιο (Cr) και 99,4% για το νικέλιο (Ni). Η διαδικασία αυτή παρακολουθήθηκε με Fourier μετασχηματισμό υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR), NMR, ακτίνες Χ και ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM).

Στην εικόνα 6**,** απεικονίζονται τα τρία κροκιδωτικά με CPCTS-g-PAM, CPCTS-g-P (AM-AMPS) και CAC βάση τη χιτοζάνη και φαίνεται ότι τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας είναι ευδιάκριτα. Τα λύματα διαχωρίστηκαν εύκολα από το ίζημα μετά από 3 ώρες ηρεμίας δεν παρατηρήθηκε καμία απελευθέρωση ιόντων Cr και Ni από τα κροκιδωτικά στα υγρά λύματα.

Τα προαναφερόμενα μέταλλα μπορούν να αφαιρεθούν από τα λύματα μέσω κολλοειδών αιωρούμενων σωματιδίων γεγονός που αποτελεί την κροκίδωση με την βοήθεια της χιτοζάνης μια εύκολη μέθοδο με μεγάλη απόδοση αλλά και μικρό κόστος.



Εικόνα 6: Αλληλεπιδράσεις κροκιδωτικών και βαρέων μετάλλων πριν και μετά την κροκίδωση (Y. Sun, et αl., 2019).

4.4 Χιτοζάνη και προσρόφηση μεταλλικών ιόντων

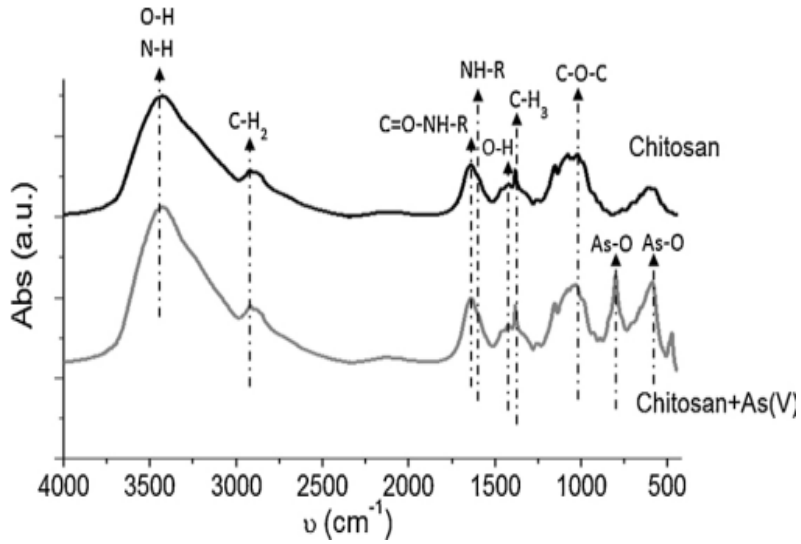
Για την απομάκρυνση των ρύπων από τα λύματα χρησιμοποιείται η μέθοδος της προσρόφησης επειδή είναι πιο αξιόπιστη και πιο οικονομική (Πισσάνου, 2018). Ως προσροφητικό μέσο, χρησιμοποιείται η χιτοζάνη για τα ιόντα βαρέων μετάλλων. Ο δεσμός ανάμεσα στις λειτουργικές ομάδες των μεταλλικών ιόντων και της χιτοζάνης περιλαμβάνει τέσσερα φαινόμενα όπως είναι η συμπλοκοποίηση, η καταβύθιση, η ανταλλαγή ιόντων και η ηλεκτροστατική έλξη. Ο σχηματισμός συμπλόκου ανάμεσα στην χιτοζάνη και στα μεταλλικά ιόντα κατά την προσρόφηση εξελίσσεται με δυο τρόπους: α) με το μοντέλο γέφυρας, όπου οι αμινομάδες συνδέονται με τα μεταλλικά ιόντα από τις ίδιες αλυσίδες ή διαφορετικές, β) με το μοντέλο όπου τα μεταλλικά ιόντα συνδέονται με τις ομάδες των αμινοξέων σαν να κρέμονται (Nechita, 2017, Πισσάνου, 2018).

4.4.1 Μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης και βελτιστοποίηση στην διαδικασία συνεχούς προσρόφησης αρσενικού (As) από ρυπασμένο νερό

Ένα άλλο μέταλλο που μελετήθηκε ήταν το αρσενικό (As). Το αρσενικό βρίσκεται στα πετρώματα, στα εδάφη, και στα φυσικά ύδατα. Προκαλεί στο νερό τεράστιο πρόβλημα όταν ανιχνεύεται σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις δημιουργώντας μεγάλο κίνδυνο, επίσης και στην υγεία του ανθρώπου από τις εδαφικές καλλιέργειες διότι έχουν σχέση με τρόφιμα και μπορούν να περάσουν στον ανθρώπινο οργανισμό. Οι Barbara Perez Mora, et al., (2019a) προσδιόρισαν τιμές του αρσενικού στο υπόγειο νερό από 0,5 έως και 5000 μg/L εξαιτίας παλαιότερων ηφαιστειακών δραστηριοτήτων. Χρησιμοποίησαν χιτοζάνη με την μέθοδο σταθερής κλίνης για τον καθαρισμό του υπόγειου νερού από το αρσενικό (As). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι εξαρτάται η προσρόφηση από το ύψος της κλίνης και την ταχύτητα ροής. Συγκεκριμένα, αυξάνονταν με την επιμήκυνση του ύψους κλίνης και μειώνονταν με την αύξηση της ταχύτητα ροής.

Μια άλλη εργασία των ίδιων ερευνητών Barbara Perez Mora, et al., (2019b) χρησιμοποίησε την χιτοζάνη σε batch πειράματα. Τα μοντέλα που δοκιμάστηκαν είναι Langmuir, Freundich όπου έχουν αναφερθεί αναλυτικά στα προηγούμενα κεφάλαια επίσης και το μοντέλο του Dubinin-Raduskevich. Για την κινητική έγινε ανάλυση με πρώτη και δεύτερη τάξη**.**

Οι φασματοσκοπικές εφαρμογές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των υλικών ήταν η φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και η περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).



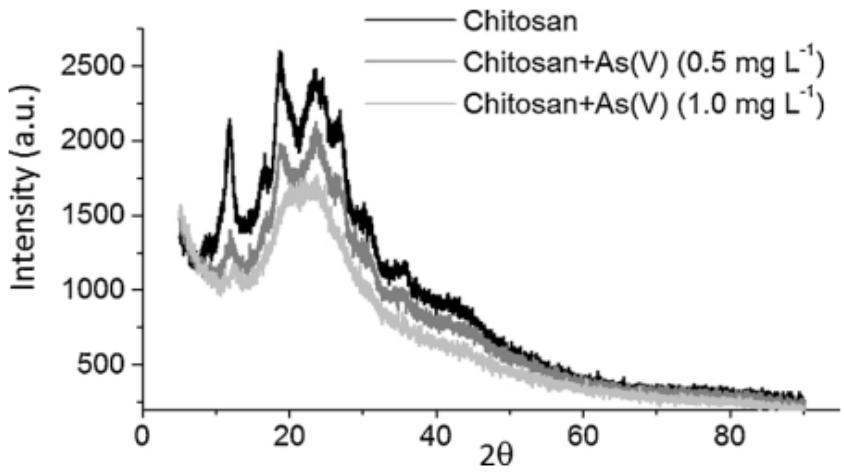
Σχήμα 10: Φάσματα χιτοζάνης πριν και μετά την επαφή με το αρσενικό (As) (B. Perez Mora, et al., 2019).

Στο σχήμα 10, σύμφωνα με B. Perez Mora, et al., 2019 b,η αλληλεπίδραση του προσροφητικού υλικού με τα διαλύματα των αρσενικούχων αλάτων δείχνουν ότι οι κορυφές χιτοζάνης παρουσιάζουν ύφεση της έντασης όπως διακρίνεται και στο σχήμα. Οι δεσμοί στο πολυμερές κατά την αλληλεπίδραση των αρσενικούχων ιόντων και ομάδων της αμίνης διαταράσσονται με αποτέλεσμα να γίνεται αναδιάταξη και οι πολυμερικές αλυσίδες να έχουν λιγότερη κρυσταλλική φάση, Παρατηρείται φάσμα FTIR στο μέγιστο σημείο καμπής της απορρόφησης του δείγματος πριν την επαφή με το αρσενικό (As) στα 3400 – 3500 cm^{-1} ταχύτητα O-H και N-H στον πολυσακχαρίτη και στα μόρια νερού που έχουν προσροφηθεί. Στα 2900 cm^{-1} είναι το CH2 το δακτύλιο της πυροζάνης. Στα 1660-1652 cm^{-1} παρατηρείται σύνδεση C-N με αξονική παραμόρφωση του αμιδίου. Στα 1150-1070 cm^{-1} υπάρχουν οι συνδέσεις με δομές πολυσακχαριτών (C-O, C-N) και στα 1416 cm^{-1} όπου αντιστοιχούν οι ομάδες OH. Στα 1380 cm^{-1} προκύπτει δόνηση από το μεθύλιο CH3 στο τέλος των εναπομείνοντων ομάδων του ακεταμιδίου C2H5ON. Μετά την επαφή με το (As) για απορρόφηση με την χιτοζάνη παρατηρείται αύξηση των ζωνών O-H και N-H και το (As) συμμετέχει στο απορροφητικό υλικό με PH=4,5 όπως πραγματοποιήθηκε από τα πειράματα με θετικό φορτίο για την δυνατότητα αλληλεπιδράσεων σε H2AsO4 από ηλεκτροστατικές αντιδράσεις και είναι ασθενές που αντιστοιχούν στο As-O αρσενικούχων μορίων, βρίσκονται στα 900-750 cm^{-1} και 400-500 cm^{-1}. Αυτές οι ζώνες εμφανίζονται μόνο στο φάσμα FT-IR ύστερα από από επεξεργασία των As(V) με χιτοζάνη.

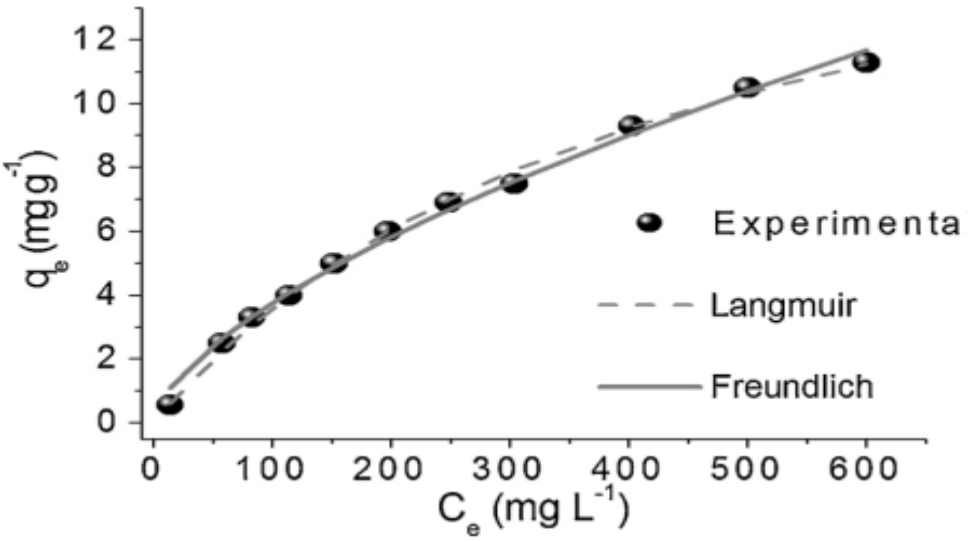
Συμπερασματικά, τα μόρια του (As) που υπήρξαν στο διάλυμα παραμένουν στην επιφάνεια του πολυμερούς πράγμα που σημαίνει ότι η χιτοζάνη είναι πολύ σημαντική σε αυτό το πείραμα και μια οικονομική σε κόστος διαδικασία για την ανίχνευση του αρσενικού (As) στα υγρά διαλύματα.

Επίδραση του pH και προσρόφηση

Την διαδικασία προσρόφησης του αρσενικού μπορεί να την επηρεάσει το pH, το ίδιο και την πολυμερική χιτοζάνη. Το pH στο πείραμα έχει τιμές από 3 μέχρι 6. Αρχικά η συγκέντρωση του αρσενικού στο νερό ήταν από 1,0 $mg.L^{-1}$ με ποσότητα χιτοζάνης 5,0 $g.L^{-1}$. Τα διαλύματα ανακινήθηκαν στον αναδευτήρα σε θερμοκρασία 25 ^{o}C. Η προσρόφηση έχει μεγάλη αποδοτικότητα με αποτέλεσμα να απομακρυνθεί το αρσενικό (As).



Σχήμα 11: Η χιτοζάνη πριν και μετά την έκθεσή της στο φασματοφωτόμετρο (Barbara Perez Moraz et al., 2 019).

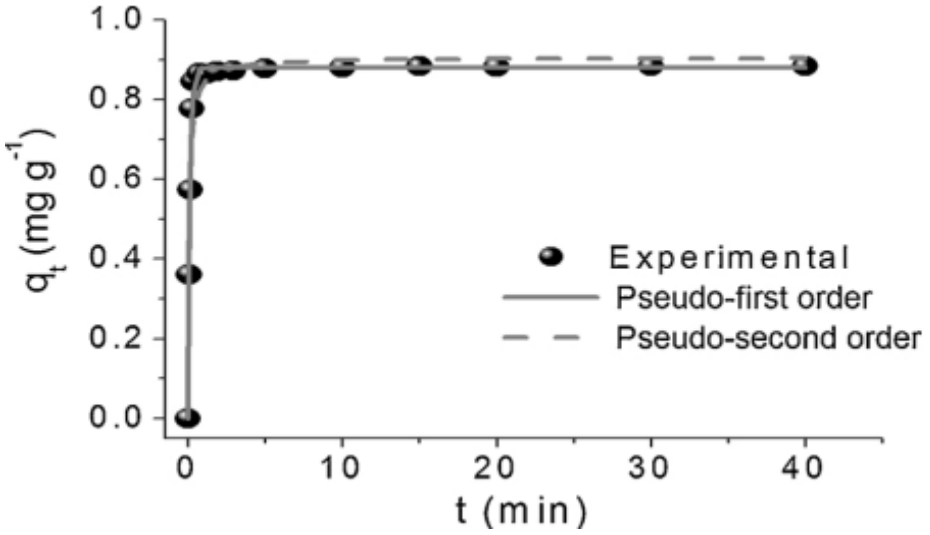


Σχήμα 12 : Καταγραφή Ισόθερμης προσρόφησης του As(V) στην χιτοζάνη στην εκδοχή των μοντέλων Freundlich και Langmuir με βάση τα δεδομένα [As(V)]0 = 20–700 mg L^{-1}, chitosan = 10 g.L^{-1} , pH = 4.5 and T =25 °C (Barbara Perez Moraz et al).

Μελέτη της κινητικής προρόφησης του αρσενικού

Η κινητική της αντίδρασης έχει σχέση πάντα με την προσρόφηση και είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό της ταχύτητας απομάκρυνσης των ρύπων από το υδατικό διάλυμα. Της πρώτης τάξης , μας δείχνει την προσρόφηση της διαλυμένης ουσίας από κάποιο στερεό απορροφητικό υλικό ή από υγρό διάλυμα. Το μοντέλο της πρώτης τάξης, περιγράφεται από την εξίσωση ήταν αυτό, όπου κατά

την προσρόφηση τα δείγματα της απορρόφησης λήφθηκαν σε διαφορετικές χρονικές φάσεις μέσα στο πείραμα.



Σχήμα 13: Δεδομένα κινητικής που χρησιμοποιούνται στην ψευδοκινητική πρώτης και δεύτερης τάξης δεδομένα [As(V)]0 = 0,5 mg L-1, chitosan = 0.5 g L−1 , pH = 4.5 and T=5 °C (Barbara Perez Moraz et al).

4.5 Χιτοζάνη και προσρόφηση οργανικών ενώσεων

Οργανικές ενώσεις όπως είναι οι βαφές, τα παρασιτοκτόνα και τα φάρμακα αποτελούν σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Η προσρόφηση των οργανικών ουσιών εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων, την δομή τους και την πολικότητά τους (Πισσάνου, 2018). Η χιτοζάνη λόγω των υδροξυλικών ομάδων και των αμινομάδων σχηματίζει αλληλεπιδράσεις υδρογόνου με διάφορες λειτουργικές ομάδες. Για παράδειγμα, κατά την προσρόφηση της κεφοπεραζόνης, η χιτοζάνη εξαλείφει το 13% της συνολικής της ποσότητας από τα ύδατα, μόνο τις τρεις πρώτες ώρες (Πισσάνου, 2018). Ακόμα ένα παράδειγμα είναι η προσρόφηση ενός ζιζανιοκτόνου, του glyphosate, όπου οι μεμβράνες χιτοζάνης απορροφούν 10,9 mg/g λόγω της ελκτικής ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των θετικών φορτίων της χιτοζάνης και των ανιονικών φορτίων του ζιζανιοκτόνου (Πισσάνου, 2018, Desbrieres & Guibal, 2018).

4.5.1 Απομάκρυνση χρωστικής ερυθρό του Κονγκό με νανοσυνθετικά σωματίδια χιτοζάνης

Νανοσυνθετικά είναι τα πολυμερή σωματίδια που είναι σε μεγέθη της τάξεως των nm. Οι ερευνητές Wang και Wang το 2007 παρασκεύασαν νανοσωματίδια χιτοζάνης/ μοντμοριλλονίτη (CTS/MMT) ελέγχοντας την μοριακή αναλογία (CTS) and (MMT) με σκοπό να μελετήσουν την προσρόφηση της ανιοντικής χρωστικής ερυθρό του Κονγκό (CR) που περιέχεται στα λύματα. Τα νανοσωματίδια χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία FTIR και XRD. Μελετήθηκαν οι επιδράσεις των διαφόρων μοριακών λόγων CTS and MMT, η αρχική τιμή pH του διαλύματος της χρωστικής και η θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσροφητική ικανότητα των CTS/MMT νανοσωματιδίων ήταν υψηλότερη από τις μέσες τιμές εκείνων της χιτοζάνης και του MMT. Η κινητική ήταν ψευδο-δεύτερης τάξεως και ταίριαζε με την ισόθερμη Langmuir.

. Οι ίδιοι ερευνητές το 2008 παρασκεύασαν νανοσυνθετικά υλικά με βάση την N,O-καρβοξυμεθυλο-χιτοζάνη και τον μοντμοριλλονίτη (MMT), για να μελετήσουν την προσρόφηση της ίδιας χρωστικής. Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία FTIR, SEM και XRD. Συγκεκριμένα, το υλικό με την αναλογία 5:1 (χιτοζάνη/μοντοριλλονίτη) παρουσίασε την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Αυτό οφείλεται στο ότι η εισαγωγή των N,O-CMC στο δίκτυο του μοντμοριλονίτη MMT έχει διαφορετικές επιδράσεις στις φυσικοχημικές ιδιότητες του MMT και για αυτό καταλήγει σε διαφορετικές επιδράσεις της προσροφητικής ικανότητας του N,O-CMC–MMT για την χρωστική CR. Οι διεργασίες με βάση την χιτοζάνη έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα με την εξίσωση της ψευδο-δεύτερης τάξης αλλά και την ισόθερμη Lagmuir στην διαδικασία. Συμπερασματικά, τα νανοσυνθετικά υλικά με βάση τη χιτοζάνη είναι κατάλληλα για την απομάκρυνση χρωστικής αυτής από τα λύματα (Πισσάνου 2018).

4.5.2 Απομάκρυνση χρωστικής <u>ταρτραζάνης</u> με μπεντονίτη

Ο μπεντονίτης όπως ειπώθηκε και σε προηγούμενη ενότητα είναι άργιλος και αποτελείται από σμεκτίτη. Οι (Wan, Ngah, Ariff, και Hanafiah 2010) ερεύνησαν την εφαρμογή των νανοσυνθετικών σωματιδίων της χιτοζάνης στον μπεντονίτη, για να γίνει η απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας ταρτραζίνης με την μέθοδο της προσρόφησης. Τα διάφορα πειράματα που έγιναν έδειξαν ότι το βέλτιστο pH ήταν 2,5, η βέλτιστη ταχύτητα ανακίνησης 400 rpm και ο βέλτιστος χρόνος επαφής του προσροφητικού με την χρωστική ουσία 80 min. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι συμβαδίζουν με τα δεδομένα του μοντέλου κινητικής 2^{ης} τάξης. Η μέγιστη δυνατότητα της προσρόφησης μελετήθηκε

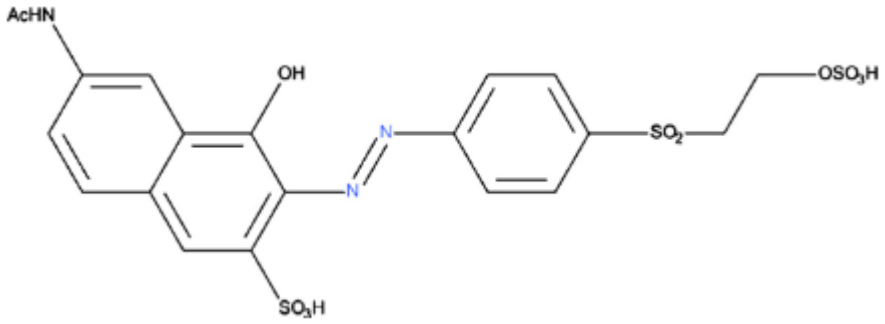
από την ισόθερμη Langmuir και είναι στην τιμή των 294,1 $mg.g^{-1}$ και σε θερμοκρασία 320 K. Οι συνθήκες αυτές είναι οι κατάλληλες ώστε το προσροφητικό να απωθήσει και να διώξει την χρωστική ταρτραζάνη, από τα λύματα και το υδάτινο οικοσύστημα.

4.5.3 Απομάκρυνση της χρωστικής πράσινο του μαλαχίτη από υδάτινα οικοσυστήματα

Οι Wan Ngah et al., 2010, απομάκρυναν την χρωστική ουσία πράσινο του μαλαχίτη, από το υδάτινο οικοσύστημα. Χρησιμοποίησαν διαλύματα που περιέχουν νανοσωματίδια της χιτοζάνης στον μπετονίτη (Chitosan Coated Behtonite CCB). Η μελέτη των νανοσωματιδίων έγινε με τη μέθοδο φασματοσκοπίας FTIR και SEM μαζί με XRD ανιχνευτές. Η προσρόφηση της χρωστικής πράσινο του μαλαχίτη έδειξε ότι εξαρτάται από το pH του αρχικού διαλύματος, την αρχική συγκέντρωση της χρωστικής ουσίας και τον χρόνο επαφής. Τα αποτελέσματα υπακούουν στο μοντέλο κινητικής ψευδοδεύτερης τάξης. Η μεγαλύτερη τιμή προσρόφησης μέσω της καμπύλης Lagmuir είναι 435 mg/g^{-1} . Τα νανοσωματίδια λοιπόν είναι κατάλληλος τρόπος απομάκρυνσης χρωστικών ουσιών. (Πισσάνου 2018)

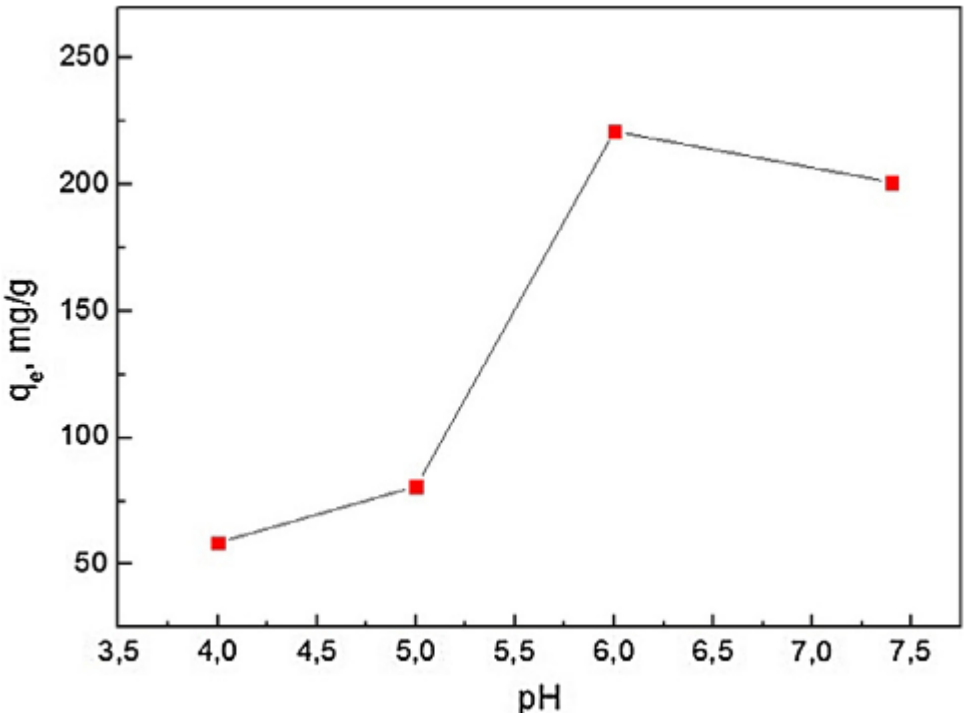
4.5.4 Μεμβράνες χιτοζάνης

Η επόμενη εφαρμογή μελετήθηκε από τους Nesic et al 2012 και ήταν αυτή των μεμβρανών της χιτοζάνης με μοντμοριλλονίτη σε διάφορες αναλογίες με περιεκτικότητα περίπου 50% σε μοντμοριλλονίτη προκειμένου να προσροφηθεί η ουσία Bezactive Orange (σε αναλογίες συγκεντρώσεων 30, 50 και 80 mg/l).



Σχήμα 14 : Απεικόνιση δομής της χρωστικής ουσίας Bezactive Orange (Aleksandra R. Nesic et al.,2013).

Το φάσμα της απορρόφησης έγινε με ανάλυση FTIR , TGI και SEM ανιχνευτές. Η μέγιστη ικανότητα της προσρόφησης της βαφής σημειώθηκε στην τιμή των 80 mg/l.



Σχήμα 15: Απεικόνιση επίδρασης του pH στην προσρόφηση της χρωστικής ουσίας (Aleksandra R. Nesic et al.,2013).

Με βάση αυτά τα δεδομένα μέσω του μοντέλου της κινητικής της δεύτερης τάξης και του μοντέλου της ισόθερμης Freundlich.

Στην προκειμένη περίπτωση λοιπόν της μελέτης, της σύνθεσης των μεμβρανών της χιτοζάνης προέκυψε ότι η συγκέντρωση της χρωστικής Bezactiv Orange, όταν βρίσκεται σε μικρές τιμές είναι η κατάλληλη μέθοδος προσροφητικού, για την απομάκρυνση της ουσίας αυτής.

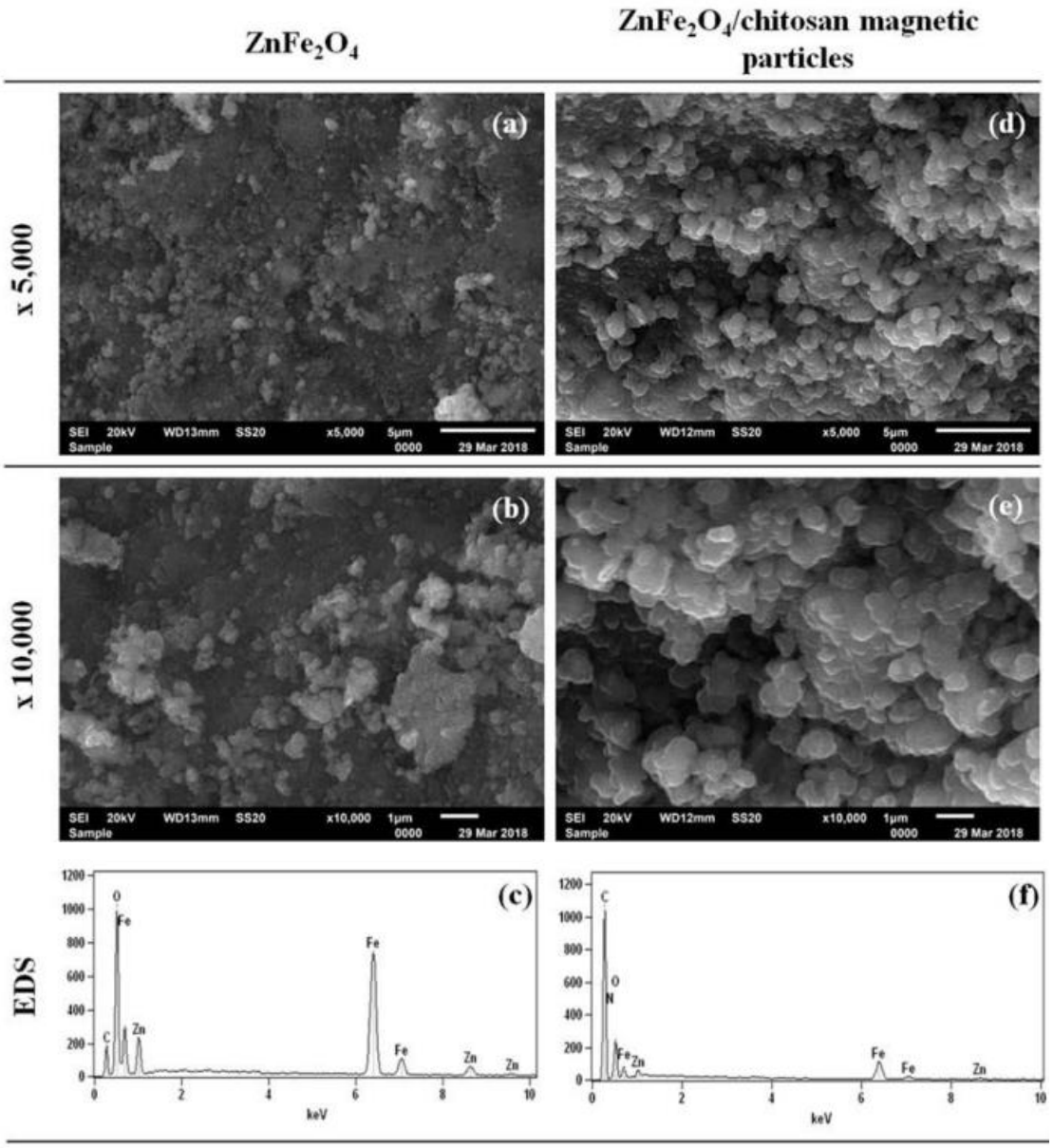
4.5.5 Σύνθεση σωματιδίων ZnFe2O4/χιτοζάνης για απομάκρυνση δικλοφενάκης (DF) με προσρόφηση.

Η δικλοφενάκη είναι ένα αντιφλεγμονώδες φάρμακο που όταν απελευθερωθεί στο νερό, θεωρείται βλαβερό για για το περιβάλλον και για τους οργανισμούς μέσα στο νερό. Η συγκεκριμένη, όπως και άλλες φαρμακευτικές ουσίες μπορεί να προκαλέσει μεγάλη απειλή για τα ψάρια και τα άλλα υδρόβια είδη. Οι φαρμακευτικές ουσίες εντοπίζονται συνήθως στην είσοδο της επεξεργασίας των λυμάτων και ένας τρόπος απομάκρυνσής τους είναι με την προσρόφηση με σύνθεση σωματιδίων φερρίτη ψευδαργύρου με χιτοζάνη_ZnFe2O4/χιτοζάνη. Η χιτοζάνη είναι η κατάλληλη για την απομάκρυνση διότι είναι οικονομική αλλά και θα δώσει λύση από άλλες πιθανώς ακριβές τεχνικές.

Τα πειράματα της Juliana M.N dos Santos et al.,2019, έδειαξαν οτι έγινε απομάκρυνση της δραστικής ουσίας Diclofenac potassium του αντιφλεγμονώδες φαρμάκου (Voltaren), με χιτοζάνη η οποία προέκυψε από αποκετυλίωση της γαρίδας. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε ο φερρίτης εξαένυδρος σίδηρος (FeCl3 - 6H2O) αλλά και το αντιδραστήριο χλωριούχος ψευδάργυρος (Zn(Cl)2), υδροξείδιο του νατρίου NaOH, γλουταραλδεϋδη (C5H8O2) όπου είναι απολυμαντικό και η αιθανόλη (C2H6O).

Η παρασκευή των μαγνητικών προσροφητικών σωματιδίων έγινε με τον φερρίτη ψευδάργυρο και δημιουργήθηκε σε αναλογία 2:1 από τον φερρίτη εξαένυδρο σίδηρο και τον άνυδρο χλωριούχο ψευδάργυρο με απιονισμένο νερό σε θερμοκρασία 358K και NaOH. Στην σύνεχεια αναδεύτηκε ώστε να προκύψει ένα ίζημα με πορτοκαλί κρυστάλλους. Για την σύνθεση ZnFe2O4/χιτοζάνης χρειάστηκαν απιονισμένο νερό, οξικού οξέος με χιτοζάνη διαλυμένη σε 358K και ανάδευση με γλουταραλδεϋδη. Οι βέλτιστες συνθήκες ήταν pH 4, δόση προσροφητικού 0.2 g/L^{-1} και χρόνος ισορροπίας 20 min. Τα αποτελέσματα υπακούουν στο μοντέλο κινητικής ψευδοδεύτερης τάξης και στην ισόθερμη BET. Η υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης ήταν (188 mg/g^{-1}), η επαναχρησιμοποίηση του υλικού 4 φορές.

Ως αποτέλεσμα λοιπόν τα μαγνητικά σωματίδια χιτοζάνης έχουν την δυνατότητα να αφαιρέσουν την φαρμακευτική ουσία στο 75% συμφώνα με την (Juliana M.N do Santos et al.,2019).



Σχήμα 16: *Φάσματα μαγνητικών σωματιδίων με ZnFe2O4 (αριστερά a,b,c) και ZnFe2O4/χιτοζάνης (δεξιά d,e,f) , σύμφωνα με τα πειράματα της (Juliana M.N do Santos et al.,2019.*

Από τις εικόνες SEM (μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων) και τις διαδικασίες με την παραπάνω εφαρμογή του φερρίτη ψευδαργύρου ZnFe2O4/χιτοζάνης (d,e,f) σε σχέση με την εφαρμογή ZnFe2O4 φερρίτη ψευδαργύρου στις εικόνες (a,b,c) φαίνεται να υπάρχει λιγότερη συσσώρευση των σωματιδίων εξαιτίας της χιτοζάνης και μείωση του μεγέθους του όγκου των πορωδών σωματιδίων από 0,317 ZnFe2O4 (a,b,c) σε 0,083 cm3 (d,e,f) με τη χιτοζάνη αλλά και η επιφάνεια 223,4 m2/g ZnFe2O4 σε 57,4 m2/g ZnFe2O4/χιτοζάνης μετά τους υπολογισμούς. Στα φάσματα

όπου απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις και η συχνότητα όπως φαίνεται στο σχήμα (c) υφίσταται μεγάλη μεταβλητότητα των εντάσεων σε σχέση με το σχήμα (f) που αντιθέτως υπάρχει μεγάλη κάμψη. Συνεπώς ολά αυτά τα πλεονεκτήματα, δείχνουν πώς η εφαρμογή με την χιτοζάνη και τα μαγνητικά σωματίδια είναι μία λύση για την απομάκρυνση της φαρμακευτικής ουσίας DCF από το υδάτινο περιβάλλον.

4.5.6 Ανάκτηση χουμικού οξέος μέσω επεξεργασίας πόσιμου νερού με χιτοζάνη

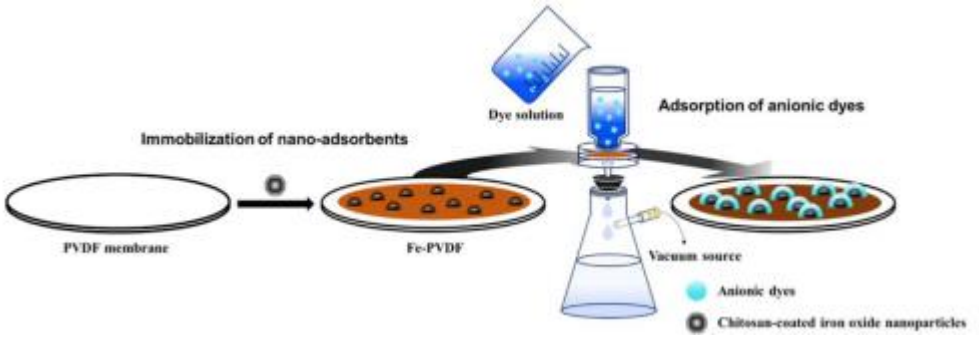
Οι χουμικές ενώσεις αποτελούν την φυσική οργανική ύλη (NOM) στο έδαφος. Είναι σημαντικές για τη γεωργία και για την αποκατάσταση εδάφους. Στις λίμνες και στα επιφανειακά νερά οι χουμικές ενώσεις σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλούν αλλαγή στο χρώμα, από κίτρινο έως σκούρο καφέ, ενώ μπορούν να αλλοιώσουν την γεύση αλλά και την οσμή του νερού. Τα χουμικά οξέα στο πόσιμο νερό θεωρούνται επιβλαβείς ρύποι για το υδάτινο περιβάλλον. Απαιτείται λοιπόν η άμεση απομάκρυνσή τους με μεθόδους.

Στην μελέτη της Sophie Engels et al., 2022 χρησιμοποιήθηκε η χιτοζάνη αντί του κροκιδωτικού alum sulfate για την απομάκρυνση του χουμικού οξέος από το πόσιμο νερό. Με το κροκιδωτικό alum sulfate παράγεται λάσπη που μπορεί να περιέχει μεγάλες συγκεντρώσεις αργιλίου, παθογόνων μικροοργανισμών και τοξικών ενώσεων. Η χιτοζάνη θα απομακρύνει τη λάσπη που θα παραχθεί και αποτελείται κυρίως από χουμικά οξέα σε μεγάλο βαθμό. Υστερα τα χουμικά οξέα που καταβυθίζονται με την χιτοζάνη μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην συνέχεια ως εδαφοβελτιωτικά.

4.5.7 Απομάκρυνση της ανιοντικής βαφής στο νερό με χρήση φθοριούχο πολυβινυλιδένιο ακινητοποιημένο με οξείδιο του σιδήρου επικαλυμμένο με μεμβράνη χιτοζάνης

Οι Shin, J. H., Yang et al., 2022 έκαναν αφαίρεση μιας ανιοντικής βαφής Evans blue (EB) από υδατικό διάλυμα με την χρήση μεμβράνης φθοριούχου πολυβινυλιδενίου ακινητοποιημένου με οξείδιο του σιδήρου Fe-PVDF και επικαλυμμένο με χιτοζάνη. Το PDVF εφαρμόζεται ευρέως στην επεξεργασία νερού. Υπό ουδέτερες συνθήκες η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του υλικού στην Evans blue ήταν 74.6 mg/g , ενώ υπό όξινες συνθήκες 434.78 mg/g. Τα δεδομένα ταιρίαζαν με την ισόθερμη Langmuir.

Στην συνέχεια δοκιμάσθηκαν άλλες πέντε χρωστικές ουσίες όπως Acid Green 25, Acid Yellow 25, το μπλέ του μεθυλίου,



Σχήμα 17 *Απείκονιση της διαδικασίας του πειραματικού σταδίου που αναφέρθηκε παραπανώ για την απομάκρυνση της ανιονικής ουσίας.*

Το pH του διαλύματος βρέθηκε ότι είναι σημαντικός παράγοντας για την ενίσχυση της ικανότητας προσρόφησης. Το επιφανειακό φορτίο του Fe-PVDF εξαρτάται από την τιμή του pH. Η ενσωμάτωση νανοπροσροφητικών αύξησε ελαφρώς το δυναμικό της μεμβράνης και το ισοηλεκτρικό σημείο του Fe-PVDF μετατοπίστηκε σε υψηλότερο pH. Επομένως, πιο αποτελεσματική απομάκρυνση της ανιοντικής βαφής από Fe-PVDF συμβαίνει σε χαμηλό pH από ότι σε ουδέτερο ή αλκαλικό περιβάλλον. Όπως αναμενόταν, η ικανότητα προσρόφησης του Fe-PVDF αυξήθηκε σημαντικά.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η πρωτονίωση της στιβάδας χιτοζάνης (δηλαδη, οι αμινομάδες στο πολυμερές) σε χαμηλό pH (όξινο περιβάλλον) είχε ως αποτέλεσμα την ενισχυμένη προσρόφηση ανιοντικών χρωστικών μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης. Αντίθετα, σε υψηλότερο pH, περισσότερα ιόντα υδροξυλίου (OH) στα υδατικά μέσα θα ανταγωνίζονταν την αρνητικά φορτισμένη βαφή (ανιονική), οδηγώντας σε λιγότερη συνολική απομάκρυνση της

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο καθαρισμός του νερού γίνεται με μια σειρά τεχνικών ανάλογα με το είδος και τον βαθμό ρύπανσης που έχει υποστεί. Τέτοιες τεχνικές είναι η διήθηση, η κροκίδωση, η καθίζηση, η προσσρόφηση, η ιοντοεναλλαγή. Η προσρόφηση είναι μια τεχνική που έχει διακριθεί στην απομάκρυνση των διαφόρων ρύπων. Οι ρύποι που έχουν απομακρυνθεί με την προσρόφηση είναι φυτοφάρμακα, χρωστικές, φάρμακα, μέταλλα. Το πιο σύνηθες χρησιμοποιούμενο προσσροφητικό μέσο στον καθαρισμό του νερού είναι ο ενεργός άνθρακας. Εκτός από αυτό ένα άλλο μέσο που έχει κερδίσει έδαφος τα τελευταία χρόνια είναι η χιτοζάνη, στην οποία βασίστηκε και αυτή η εργασία.

Η χιτοζάνη είναι ένας πολυσακχαρίτης που προέρχεται από την χιτίνη. Η χιτίνη περιέχεται στον εξωτερικό σκελετό των αρθρόποδων καρκινοειδών αλλά και σε μύκητες όπως τα μανιτάρια. Στην συνέχεια γίνεται επεξεργασία για να αφαιρεθεί το κέλυφος από τα καρκινοειδή (καβούρια, γαρίδες, αστακοί και καραβίδες). Η παρασκευή της στην ουσία είναι μια γραμμική πολυαμίνη όπου πραγματοποιούνται αντιδράσεις στις θέσεις αμινομάδων (Kas 1997).

Οι κατηγορίες της χιτοζάνης ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής της είναι α) σε χιτοζάνη από χιτίνη με αποκετυλίωση κάτω από ετερογενείς συνθήκες β) χιτοζάνη από χιτίνη με αποκετυλίωση κάτω από ομογενείς συνθήκες γ) χιτοζάνη που προέρχεται από χιτίνη με N-ακετυλίωση.

Έχει χρήσεις στους κλάδους α) της ιατρικής β) στην γεωργία γ) στην βιοτεχνολογία δ) στην βιομηχανία ε) στην επεξεργασία νερού στ) στην αισθητική ζ) στην διατροφολογία και τέλος η) στις μεμβράνες .

Το μόριο της χιτοζάνης αποτελείται από αμινομάδες αλλά και υδροξυλικές ομάδες, οι οποίες είναι κατάλληλες για τροποποίηση της διαλυτότητας των πολυμερών. Κάποιες από τις αντιδράσεις που δίνουν είναι η εστεροποίηση, ο συμπολυμερισμός και η αιθεροποίηση.

Οι αμινομάδες μπορούν να αντιδράσουν με αλδεϋδες, κετόνες, αντιδράσεις ακετυλίωσης, αλκυλίωσης αλλά και χημικές αντιδράσεις με μέταλλα για την παραγωγή προϊόντων με αντιβακτηριακές ιδιότητες, μη αλλεργιογόνες, αντιϊκές και αντιμυκητιακές.

Η χιτοζάνη επίσης έχει και αντιμικροβιακή δράση. Έχει βρεθεί ότι είναι πιο ισχυρή στα θετικά Gram βακτήρια όπως *Baccillus megatenium, Staphylococcus* και *Lactobacillus* σε σχέση με τα αρνητικά κατά Gram *E. coli,* Pseudomonas fluorescens *Salmonella typhymurium.*

Στον καθαρισμό του νερού έχει χρησιμοποιηθεί είτε ως κροκιδωτικό ή ως προσροφητικό υλικό. Ως κροκιδωτικό μέσο έχει χρησιμοποιηθεί για αφαίρεση του χρώμιου (Cr) και νικελίου (Ni) και για την ανάκτηση χουμικών ενώσεων. Ως προσροφητικό έχει χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση χρωστικών ουσιών, μετάλλων και άλλων οργανικών ρύπων από βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Τα αποτελέσματα ταιριάζουν κυρίως με την εξίσωση Langmuir και με την κινητική δεύτερης τάξης.

Η χιτοζάνη χρησιμοποιείται είτε από μόνη της, είτε τροποποιημένη με υλικά όπως για παράδειγμα ο μαγνητίτης, ο μοντμοριλλονίτης, ο μπεντονίτης και οι ζεόλιθοι. Η εφαρμογή της χιτοζάνης με τροποποιημένο μπεντονίτη για αποχρωματισμό λυμάτων (CS-Bent) έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα.

Επίσης και τα νανοσυνθετικά σωματίδια με χιτοζάνη και μοντμοριλλονίτη είναι αποτελεσματικά στην απομάκρυνση του αρσενικού (As), και των χρωστικών ουσιών. Τέλος μια ακόμη μέθοδος αφαίρεσης είναι αυτή όπου συμμετέχουν μεμβράνες χιτοζάνης.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ

Εν κατακλείδι, από τις παραπάνω μελέτες διαφαίνεται ότι η χιτοζάνη θα αποτελέσει μεγάλο ενδιαφέρον στο μέλλον διότι είναι ένα οικονομικό προϊόν και όπως φαίνεται αναγκαίο σε αρκετούς τομείς, τόσο σε ανθρώπινο όσο και σε περιβαλλοντικό επίπεδο. Συγκεκριμένα η χιτοζάνη, είναι μια εύστοχη λύση για τη χρήση καθαρισμού ρυπασμένων υδάτων και την απομάκρυνση διαφορετικών ουσιών (τοξικών και μη) από αυτά μέσω των εφαρμογών της. Στις παραπάνω αναφορές οι εφαρμογές εκτελέσθηκαν σε υδάτινα οικοσυστήμανα γλυκού νερού και επιφανειακά νερά, μια πρόταση για το μέλλον είναι ο καθαρισμός με συμμετοχή χιτοζάνης σε θαλασσινό νερό. Οι εφαρμογές που παρουσιάστηκαν σε αυτή την εργασία χρειάζονται περαιτέρω βελτιστοποίηση ώστε να αποτελέσουν το έναυσμα για εκτενέστερες έρευνες στο εγγύς μέλλον. Αξίζει να μελετηθεί ο σχηματισμός αμιδίων όπου προέρχεται από το μόριο της γλυκοζαμίνης και της χιτοζάνης με προσθήκη αλδεϋδών και φαινολικών οξέων επίσης και η χιτοζάνη μαζί με τα υδροξύλια που αποτελούν μια δραστική ομάδα και υπάρχουν στην δομή τους. Κλείνοντας, μία άλλη μέθοδος όπου θα μπορούσε να μελετηθεί εκτενέστερα είναι τα συνθετικά υλικά που αντί για μοντμοριλλονίτη να αντικατασταθούν με καολινίτη και βερμικουλίτη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Benhabiles, M. S., Salah, R., Lounici, H., Drouiche, N., Goosen, M. F. A., & Mameri, N. (2012). Antibacterial activity of chitin, chitosan and its oligomers prepared from shrimp shell waste. *Food hydrocolloids*, *29*(1), 48-56.

Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans, Keisuke Kurita, Department of Materials and Life Science, Seikei University, Musashino-shi, Tokyo 180-8633, Japan.

Chung, Y. C., Su, Y. P., Chen, C. C., Jia, G., Wang, H. L., Wu, J. G., & Lin, J. G. (2004). Relationship between antibacterial activity of chitosan and surface characteristics of cell wall. *Acta pharmacologica sinica*, *25*(7), 932-936.

Coma V., Deschamps A., Martial-Gros, A., 2003. Bioactive packaging materials from edible chitosan polymer-antimicrobial activity assessment on dairy-related contaminats. Journal of Food Science 68, 2788-2792.

Cuero, R. G., Osuji G., Washington A., 1991. N-carboxymethylchitosan inhibition of aflatoxin production: role of zinc. Biotechnology Letters 13, 441-444.

Desbrières, J., & Guibal, E. (2018). Chitosan for wastewater treatment. Polymer International, 67(1), 7–14. https://doi.org/10.1002/pi.5464

de Luna, M. S., & Sirignano, M. (2021). Upcycling soot particles into chitosan-based aerogels for water purification from organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials Letters*, *2*, 100019.

Dos Santos, J. M., Pereira, C. R., Foletto, E. L., & Dotto, G. L. (2019). Alternative synthesis for ZnFe2O4/chitosan magnetic particles to remove diclofenac from water by adsorption. *International journal of biological macromolecules*, *131*, 301-308.

Dutta, P. K., Tripathi, S., Mehrotra, G. K., & Dutta, J. (2009). Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food chemistry*, *114*(4), 1173-1182.

Engels, S., & O'Born, R. J. (2022). Realizing the potential of humic acid recovery in Norway through chitosan treatment of drinking water. *Procedia CIRP*, *105*, 177-182

Guibal E., 2004. Interactiond of metal ions with chitosan-based sobents: a review. Separation and purification technology 38, 43-74.

Guo, J., Chen, S., Liu, L., Li, B., Yang, P., Zhang, L., & Feng, Y. (2012). Adsorption of dye from wastewater using chitosan-CTAB modified bentonites. Journal of Colloid and Interface Science, 382(1), 61–66. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.05.044

Hoppe-Seyler, F. (1894). Ueber chitin und cellulose. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, *27*(3), 3329-333hodw.

Hadwiger, L. A., & Loschke, D. C. (1981). Molecular Communication in Host-Parasite Interactions: Hexosamine Polymers(Chitosan) as Regulator Compounds in Race-Specific and Other Interactions. *Phytopathology*, *71*(7), 756-762.

Kas, H. S. (1997). Chitosan: properties, preparations and application to microparticulate systems. *Journal of microencapsulation*, *14*(6), 689-711.

Kim, S. K., & Rajapakse, N. (2005). Enzymatic production and biological activities of chitosan oligosaccharides (COS): A review. *Carbohydrate polymers*, *62*(4), 357-368.chu

Kumar, A. B. V., Varadaraj, M. C., Gowda, L. R. & Tharanathan, R. N., 2005. Characterization of chito-oligosaccharides prepared by chitosanolysis with the aid of papain and Pronase, and their bactericidal action against Bacillus cereus and Esherichia coli. Biomedical Journal 391, 167-175.

Ledderhose, G. (1887). Zerreissung des Nervus radialis infolge von complicirter Luxation des rechten Ellbogengelenks; erfolgreiche secundÄre Nervennaht. *Deutsche Zeitschrift für Chirurgie*, *25*(3), 238-244.

Liu, X. F., Guan YL., Yang DZ, Li Z, Yao KD., 2001 Antibacterial action of Chitosan and Carboxymethylated Chitosan. J Appl Polym Sci 79, 1324-35.

Masson, M. Holappa, J. Hjalmarsdottir, M, Runarsson, O. V., Nevalainen T. & Jarvinen, T., 2008. Antimicrobial activity of piperazine derivatives of chitosan. Carbohydrate polymers 74, 566-571.

Mora, B. P., Bellú, S., Mangiameli, M. F., Frascaroli, M. I., & González, J. C. (2019a). Response surface methodology and optimization of arsenic continuous sorption process from contaminated water using chitosan. *Journal of Water Process Engineering*, *32*, 100913

Mora, B.P., Bellú, S., Mangiameli, M.F., Frascaroli, M.I., González, J.C. (2019b) Response surface methodology and optimization of arsenic continuous sorption process from contaminated water using chitosan, Journal of Water Process Engineering,Volume 32,2019, https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100913.

Nechita, P. (2017). Applications of Chitosan in Wastewater Treatment. In Biological Activities and Application of Marine Polysaccharides (pp. 210–228). InTechOpen. https://doi.org/10.5772/65289

Nešić, A. R., Veličković, S. J., & Antonović, D. G. (2013). Modification of chitosan by zeolite A and adsorption of Bezactive Orange 16 from aqueous solution. *Composites Part B: Engineering*, *53*, 145-151.

Nesic, A. R., Velickovic, S. J., & Antonovic, D. G. (2012). Characterization of chitosan/montmorillonite membranes as adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye. Journal of Hazardous Materials, 209–210, 256–263. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.020

Ngah, W. S. W., Ariff, N. F. M., Hashim, A., & Hanafiah, M. A. K. M. (2010). Malachite green adsorption onto chitosan coated bentonite beads: Isotherms, kinetics and mechanism. Clean - Soil, Air, Water, 38(4), 394–400. https://doi.org/10.1002/clen.200900251

No, H. K., Park, N. Y., Lee, S. H., & Meyers, S. P. (2002). Antibacterial activity of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights. *International journal of food microbiology*, *74*(1-2), 65-72.

Pillai, C. K., Paul, W., & Sharma, C. P. (2009). Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in polymer science*, *34*(7), 641-678

Rafaat D., Von Bargen K., Haas A. & Sahl, H, G., 2008. Insights into the mode of action of chitosan as an antibacterial compound. Appl. Environ. Microbiol. 74, 3764-3773.

Rajamani, M., & Rajendrakumar, K. (2019). Chitosan-boehmite desiccant composite as a promising adsorbent towards heavy metal removal. *Journal of environmental management*, *244*, 257-264.

Roller, S., & Covill, N. (1999). The antifungal properties of chitosan in laboratory media and apple juice. *International journal of food microbiology*, *47*(1-2), 67-77.

Sarmad, S., Yenici, G., Gürkan, K., Keçeli, G., & Gürdağ, G. (2013). Electric field responsive chitosan–poly (N, N-dimethyl acrylamide) semi-IPN gel films and their dielectric, thermal and swelling characterization. *Smart materials and structures*, *22*(5), 055010.ledd

Sebti, I., Martial-Gros, A., Carnet-Pantiez, A., Grelier, S., & Coma, V. (2005). Chitosan polymer as bioactive coating and film against Aspergillus niger contamination. *Journal of Food Science*, *70*(2), M100-M104.

Shin, J. H., Yang, J. E., Park, J. E., Jeong, S. W., Choi, S. J., Choi, Y. J., & Jeon, J. (2022). Rapid and Efficient Removal of Anionic Dye in Water Using a Chitosan-Coated Iron Oxide-Immobilized Polyvinylidene Fluoride Membrane. *ACS omega*, *7*(10), 8759-8766.

Sudashan, N. R., Hoover, D. G. & Knorr D., 1992. Antibacterial action of chitosan. Food Biotechnology 6, 257-272.

Sun, Y., Chen, A., Pan, S. Y., Sun, W., Zhu, C., Shah, K. J., & Zheng, H. (2019). Novel chitosan-based flocculants for chromium and nickle removal in wastewater via integrated chelation and flocculation. *Journal of environmental management*, *248*, 109241.3

Wang, L., & Wang, A. (2007). Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. Journal of Hazardous Materials, 147(3), 979–985.

Wang, L., & Wang, A. (2008). Adsorption behaviors of Congo red on the N,Ocarboxymethyl-chitosan/montmorillonite nanocomposite. Chemical Engineering, 143 (1-3), 43-50.

Wan Ngah, W. S., Ariff, N. F. M., & Hanafiah, M. A. K. M. (2010). Preparation, characterization, and environmental application of crosslinked chitosan-coated bentonite for tartrazine adsorption from aqueous solutions. Water, Air, and Soil Pollution, 206(1–4), 225–236. https://doi.org/10.1007/s11270-009-0098-5

Γιαννακουδάκης, Δ. Α. (2010). *Μελέτη της απομάκρυνσης χρωστικών από υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο της προσρόφησης σε ενεργούς άνθρακες* (No. GRI-2011-6675). Aristotle University of Thessaloniki.

Κουμεντάκου, Ι. Χ. Σ. (2019). *Ανάπτυξη καινοτόμων αιμοστατικών χιτοζάνης με χρήση κατάλληλων ανόργανων και οργανικών προσθέτων και του αντιβακτηριακού φαρμάκου λεβοφλοξασίνη* (No. GRI-2019-24361). Aristotle University of Thessaloniki

Μαγιάφα, Μ. Π. (2009). Εφαρμογή της ισόθερμης Freundlich στην προσρόφηση κατιοντικών χρωμάτων από αργιλοπυριτικά υλικά.

Μπούρα-Θεοδωρίδου, Ό. (2017). Χαρακτηρισμός νανοσύνθετων υλικών χιτοζάνης με ZnO και διαφορετικούς τύπους πλαστικοποιητών.

Πισσάνου, Μ. (2018). Χρήση νανοσύνθετων προσροφητικών Μπετονίτη/Χιτοζάνης για την απορρύπανση του νερού.

Γίτας, Α. (2019). *Πειραματική ανάλυση της απόδοσης στρώματος silicagel στην προσρόφηση υγρασίας και της επίδρασης στη ροή στο εσωτερικό αεραγωγού* (No. GRI-2019-25128). Aristotle University of Thessaloniki.

Σαρλή, Δ. Α. (2015). Θεωρητική μελέτη και ανάλυση φίλτρων νερού.

Στρατηγάκη, Β. Κ. (2007). *Σχεδιασμός και λειτουργία εγκαταστάσεων επεξεργασίας πόσιμου νερού* (No. GRI-2008-968). Aristotle University of Thessaloniki.

Τσαγγάρη, Ε. Ν. (2019). Αντιμικροβιακές ιδιότητες της χιτοζάνης και μηχανισμοί δράσης.

Ηλεκτρονικές ιστοσελίδες:

- The History Of Chitosan (streetdirectory.com)
- http://enerchem.gr/Enerchem.gr/PerUnit/Eydap.php
- Prosrofisi.pdf (upatras.gr)
- geusi_osmi.pdf (filtercosmos.gr)
- http://eureka.teithe.gr/jspui/bitstream/123456789/9899/3/Kladou_Charisis.pdf