

Ο καθαρισμός των λυμάτων για ένα σημαντικό μέρος της παγκόσμιας χημικής βιομηχανίας αποτελεί λύση σ' ένα διαρκώς διογκούμενο πρόβλημα βαρύτατων περιβαλλοντικών επιπτώσεων, με σοβαρές προεκτάσεις, τόσο κοινωνικές όσο και οικονομικές. Οι πολυμερικές μεμβράνες αποτελούν μία συνιστώσα των προτεινόμενων λύσεων για τον καθαρισμό αυτών των λυμάτων και την επαναχρησιμοποίηση του νερού. Ειδικότερα, πολυμερικές μεμβράνες με ενσωματωμένους νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζονται από τη διεθνή επιστημονική κοινότητα ως μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία καθαρισμού βιομηχανικών λυμάτων.^[1-3]

Για να εξασφαλιστεί συνέπεια και συστηματικότητα στη μελέτη, άρα και αξιοπιστία, η εφαρμογή των νέων μεμβρανών πρέπει να βασίζεται στις θεμελιώδεις αρχές που διέπουν τα φαινόμενα διάχυσης στη νανοκλίμακα, κατά προτίμηση με τη βοήθεια υπολογιστικής μοντελοποίησης και μοριακής προσομοίωσης. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επιθυμούμε να συνεισφέρουμε προς την κατεύθυνση αυτή μέσω μελέτης των φαινομένων μεταφοράς στη νανοκλίμακα αξιοποιώντας τα αποτελέσματα λεπτομερών ατομιστικών προσομοιώσεων για τη διαπερατότητα μορίων νερού *ξεχωριστά* στο εσωτερικό N.A.^[8] και στην πολυμερική μήτρα (PMMA), μέσω σχεδιασμού ενός ιδιαίτερα αποτελεσματικού και χρήσιμου αλγορίθμου μεσοσκοπικού χαρακτήρα για την αντίστοιχη μελέτη του διαχυτικού φαινομένου εντός της νανοςύνθετης μεμβράνης *συνολικά*. Σκοπός μας είναι ο καινούργιος υπολογιστικός αλγόριθμος να μπορεί να προβλέψει την επίδραση των χαρακτηριστικών των N.A. (π.χ., διάμετρος, μήκος, συγκέντρωση και βαθμός προσανατολισμού εντός της μήτρας) στη διαχυτότητα των μορίων νερού. Η ανάπτυξη μιας τέτοιας μεθοδολογίας κρίθηκε αναγκαία μιας και οι κλασικές ατομιστικές μέθοδοι προσομοίωσης, όπως η Μοριακή Δυναμική (Μ.Δ.), αδυνατούν να προσομοιώσουν συστήματα που χαρακτηρίζονται από κλίμακες χρόνου της τάξης των milliseconds και κλίμακες μήκους των εκατοντάδων νανομέτρων, ακόμα και με τη χρήση των ισχυρότερων υπολογιστικών μονάδων. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε είναι η στοχαστική μέθοδος προσομοίωσης γνωστή και ως κινητική Monte Carlo. Πρόκειται για μία μέθοδο η οποία επιτρέπει την προσομοίωση δυναμικών φαινομένων (π.χ. της διάχυσης), ταυτόχρονα όμως, και λόγω του ότι αμελεί λεπτομέρειες των δυναμικών αλληλεπίδρασης, είναι εκπληκτικά γρηγορότερη της μοριακής δυναμικής.

Όλες οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε περιοδικά κυβικά πλέγματα, ο χώρος των οποίων περιλαμβάνει τόσο "αργές" περιοχές διάχυσης που αντιστοιχούν στην πολυμερική μήτρα (εδώ PMMA) όσο και "γρήγορες" περιοχές διάχυσης μέσω νανο-καναλιών που αντιστοιχούν στους νανοσωλήνες άνθρακα (εδώ μονοφλοιϊκού τύπου). Τα μόρια του νερού δύναται να διαχέονται στο διακριτό χώρο που ορίζεται από αυτές τις περιοχές καθώς εξερευνούν το νανοςύνθετο. Επιπλέον, οι μεταβάσεις από περιοχές N.A. σε περιοχές PMMA και αντιστρόφως είναι επιτρεπτές μόνο δια μέσου των οπών (στομίων) εισόδου, δηλαδή των αρχικών και τελικών επιφανειών οι οποίες είναι κάθετες στην αξονική διεύθυνση του εκάστοτε N.A. Υπολογίζεται έτσι η χρονική εξέλιξη της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης των μορίων του νερού (περιπατητές) στη μεμβράνη, από την οποία εξάγεται η τιμή του συντελεστή της αποτελεσματικής διαχυτότητας D_{eff} του νερού στο νανοςύνθετο μέσω της εξίσωσης Einstein.

Ο μεγάλος αριθμός υπολογιστικών πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν επιβεβαίωσε μία προφανή αρχική εκτίμηση που προέβλεπε αναλογική σχέση μεταξύ της αποτελεσματικής διαχυτότητας του νερού στο νανοςύνθετο (D_{eff}) και της περιεκτικότητας κατά όγκο C των νανοσωλήνων άνθρακα σε αυτό. Όλα τα πειράματα, μηδενός εξαιρουμένου, βρίσκονται σε συμφωνία με την παραπάνω παρατήρηση. Συγκεκριμένα, η προαναφερθείσα σχέση μεταξύ της D_{eff} και C εμφανίζεται ως γραμμική τόσο στα υπολογιστικά πειράματα με παράλληλους μεταξύ τους N.A. όσο και σε αυτά με N.A. τυχαίου προσανατολισμού. Η κυριότερη ίσως παρατήρηση αφορά στην ισχυρή εξάρτηση της αποτελεσματικής διαχυτότητας του νερού από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων. Συγκεκριμένα, η αύξηση του αδιάστατου λόγου του μήκους του νανοσωλήνα προς τη διάμετρο αυτού (που αντιστοιχεί στο λόγο όψης L/D του N.A.) έχει ως αποτέλεσμα τη δραματικά αυξανόμενη τιμή της αποτελεσματικής

διαχυτότητας. Η εξάρτηση από το βαθμό προσανατολισμού των νανοσωλήνων στο πλέγμα είναι πρακτικά αμελητέα. Επί της ουσίας, σε συνθήκες ισορροπίας, τα μόρια του νερού εξερευνούν το διαθέσιμο χώρο τους κατά την κίνησή τους στο εκάστοτε νανοςύνθετο (για δεδομένη συγκέντρωση και γεωμετρικά χαρακτηριστικά N.A.) ανεξάρτητα από το αν οι ταχύτερες περιοχές είναι διευθετημένες παράλληλα ή τυχαία στη μήτρα.

Τα υπό μελέτη συστήματα χρήζουν περαιτέρω ανάλυσης, και συγκεκριμένα εντατικής ποσοτικοποίησης των αποτελεσμάτων που προαναφέρθηκαν υπό μία σχετικά ποιοτική σκοπιά. Παρ'ότι η παγκόσμια επιστημονική κοινότητα έχει στραφεί πολλακίς στην εξαγωγή συμπερασμάτων για την παραμετρική συμπεριφορά τέτοιων συστημάτων με ποικίλες μεθόδους, δεν έχει καταφέρει να αποτυπώσει με σαφήνεια μία αναλυτική έκφραση για την εκτίμηση της μέσης διαχυτότητας μικρών μορίων σε νανοςύνθετες μεμβράνες, συναρτήσει των παραμέτρων του σχεδιασμού αυτών. Καθίσταται λοιπόν επιτακτική η ανάγκη προέκτασης της παραπάνω φαινομενολογικής ανάλυσης στη διαμόρφωση ενός μαθηματικού μοντέλου πρόβλεψης της αποτελεσματικής διαχυτότητας. Το μαθηματικό μοντέλο αναπτύχθηκε υπό τις παραδοχές της θερμοκρασίας περιβάλλοντος ($T=300\text{K}$) και της θερμοδυναμικής ισορροπίας των υπό μελέτη συστημάτων, και βρίσκεται σε άριστη συμφωνία με τ' αποτελέσματα των προσομοιώσεων. Στο μοντέλο, είναι ξεκάθαρη η εξάρτηση της διαχυτότητας από τη συγκέντρωση σε νανοσωλήνες αλλά και από τον αδιάστατο γεωμετρικό λόγο όψης αυτών.

Έντονο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η μελέτη της μεταφοράς εκτός ισορροπία των μορίων νερού σε πολυμερικά νανοςύνθετα με N.A. (π.χ, μέσω επιβολής βαθμίδας πίεσης στις δύο επιφάνειες της πολυμερικής μεμβράνης). Συνολικά, όμως, οι εργασίες που αφορούν στη μελέτη συστημάτων εκτός ισορροπίας είτε κάνουν χρήση Μ.Δ. εκτός ισορροπίας σε μικρά συστήματα^[4,5] είτε επιλύουν τις εξισώσεις μεταφοράς ορμής σε μεγαλύτερα συστήματα^[6,7] θεωρώντας όμως τις μεμβράνες πλήρως διάτρητες. Αν όμως υποθέσουμε μία μεμβράνη με N.A. οι οποίοι δεν τη διαπερνούν από άκρο σε άκρο, τότε θα πρέπει να μελετηθεί και η μεταφορά των μορίων εντός των πόρων της μεμβράνης. Μία τέτοια μελέτη, όπου τα μόρια του νερού εξερευνούν εκτός ισορροπίας όλα τα κανάλια-πόρους που συμμετέχουν στο νανοςύνθετο (πολυμερές και νανοσωλήνες), δεν έχει διεξαχθεί, και θα αποτελέσει προέκταση της παρούσας μελέτης.

Βιβλιογραφία.

- [1] B. J. Hinds, N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas, and L. G. Bachas, *Science*, 303 (2004) 62.
- [2] J. Lee and N. R. Aluru, *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) 133108.
- [3] B. Corry, *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 1427.
- [4] A. Kalra, S. Garde, G. Hummer, *Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.A.)*, 100 (2003) 10175.
- [5] K. H. Holt, *Adv. Mater.*, 21 (2009) 3542.
- [6] J. H. Walther, K. Ritos, E. R. Cruz-Chu, C. M. Megaridis, and P. Koumoutsakos, *Nano Lett.*, 13 (2013) 1910.
- [7] A. Popadic, J. H. Walther, P. Koumoutsakos and M. Praprotnik, *New J. of Phys.*, 16 (2014) 082001.
- [8] A. Anastassiou, E. Karahaliou, O. Alexiadis, V. Mavrantzas, *J. Chem. Phys.*, 139 (2013) 164711.