

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ  
ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ**

**Απομάκρυνση οργανικών ενώσεων από υδατικά διαλύματα με τη χρήση  
χημικά ενεργοποιημένου ελαιοπυρήνα, αχύρου και μίγματα αυτών σε  
διεργασίες διαλείποντος έργου**



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Όνοματεπώνυμο φοιτητή: ΔΙΑΜΑΝΤΗΣ ΘΕΟΔΩΡΟΣ**

**Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:**

**ΚΟΥΤΕΛΙΔΑΚΗΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ, Επιβλέπων, Λεκτ. ΠΔ407/80 Π.Α.  
ΝΑΣΟΠΟΥΛΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ, Λέκτ. ΠΔ407/80 Π.Α.  
ΙΩΑΝΝΟΥ ΖΑΧΑΡΙΑΣ, Δόκιμος Ερευν. ΕΛΓΟ “ΔΗΜΗΤΡΑ”**

**ΛΗΜΝΟΣ**

**Φεβρουάριος 2018**

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	7
1. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	7
1.1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	7
1.2. ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	8
1.2.1. ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ.....	8
1.2.1.1. ΕΞΙΣΩΣΗ ΨΕΥΔΟ - ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ.....	8
1.2.1.2. ΕΞΙΣΩΣΗ ΨΕΥΔΟ – ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ.....	9
1.2.1.3. ΜΟΝΤΕΛΟ ΕΝΔΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ.....	9
1.2.1.4. ΜΟΝΤΕΛΟ ΕΛΟΝΙΧ.....	10
1.2.2. ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	10
1.2.2.1. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	10
1.2.2.2. ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR.....	11
1.2.2.3. ΙΣΟΘΕΡΜΗ FREUNDLICH.....	12
1.2.2.4. ΙΣΟΘΕΡΜΗ DUBILIN- RADUSHKEVISH- POLANYI (D-R).....	12
1.2.3. ΙΟΝΟΕΝΑΛΛΑΓΗ.....	13
1.2.3.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ.....	13
1.2.3.2. ΘΕΩΡΙΑ ΙΟΝΟΕΝΑΛΛΑΓΗΣ.....	15
1.2.3.3. ΙΟΝΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ).....	15
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1.....	16
2. ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ .....	17
2.1.ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ.....	17
2.2.ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	19
2.2.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ.....	19
2.2.2. ΖΕΟΛΙΘΟΣ.....	21
2.3.ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ.....	22
2.3.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ.....	22
2.3.2. ΚΥΡΙΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ.....	22
2.3.3.ΤΕΧΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ.....	23
2.3.4.ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΖΟΥΝ ΤΟΝ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	23
2.3.5.ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	24
2.3.6. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	25
2.3.6.1. ΒΙΟΡΟΦΗΤΕΣ.....	25
2.3.6.2.ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ ΥΠΟ ΤΗ ΜΟΡΦΗ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΩΝ/ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ, ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ.....	26
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2.....	26
3. ΥΔΑΤΙΝΟΙ ΠΟΡΟΙ-ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	27
3.1.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΑΙΚΕΣ ΟΔΗΓΙΕΣ.....	27
3.2.ΚΥΡΙΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΑΝΤΕΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	28
3.3.ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΟ ΕΠΙΠΕΔΟ.....	31
3.4. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΒΕΛΤΙΩΣΗΣ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΟΙΚΙΑΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ.....	33
3.5.ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ (ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ, ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ, ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ).....	34
3.5.1.ΒΙΟΕΝΕΡΓΑ ΥΛΙΚΑ.....	34
3.5.1.1.ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ-ΑΧΥΡΟ.....	36
3.5.2. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΙΟΝΤΩΝ.....	37
3.5.3.ΕΡΕΥΝΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΠΡΟΣΡΟΦΗΤΩΝ ΑΠΟ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ.....	38
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3.....	42
4. ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΑΝΤΕΣ.....	44

4.1.ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	44
4.1.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ.....	44
4.1.2 ΔΟΜΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ.....	45
4.1.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ.....	46
4.1.4. ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ.....	47
4.1.5. ΚΥΑΝΟ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ.....	48
4.1.5.1.ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ- ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ.....	48
4.1.5.2. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ- ΑΝΤΕΝΔΕΙΞΕΙΣ.....	48
4.2.ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	49
4.2.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ.....	49
4.2.2. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ- ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ.....	49
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 4.....	50
5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	52
6.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	54
6.1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	54
6.1.1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	54
6.1.2. ΌΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΑ.....	55
6.1.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	55
6.1.3.1. ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ.....	55
6.1.3.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ.....	55
6.1.3.3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΡΟΦΗΣΗΣ.....	56
6.1.3.4. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	56
6.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	57
6.2.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΚΥΑΝΟ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ (ΜΒ) ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΡΟΦΗΣΗΣ.....	57
6.2.1.1.Pellet ελαιοπυρήνα ενεργοποιημένος σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 5Μ.....	57
6.2.1.2.Σκόνη ελαιοπυρήνα ενεργοποιημένος σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 8Μ.....	59
6.2.1.3.Pellet αχύρου ενεργοποιημένο σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 5Μ.....	61
6.2.1.4.Pellet αχύρου ενεργοποιημένο σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 8Μ.....	63
6.2.1.5.Μείγμα αχύρου-ελαιοπυρήνα (50-50%) ενεργοποιημένο σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 5Μ...	65
6.2.1.6.Μείγμα αχύρου-ελαιοπυρήνα (70-30%) ενεργοποιημένο σε διάλυμα ΗCl συγκέντρωσης 5Μ...	67
6.2.1.7.Συγκεντρωτικοί πίνακες αποτελεσμάτων των μοντέλων κινητικής.....	69
6.2.2.Στατιστική σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε ενεργοποίηση με διάλυμα ΗCl διαφορετικής συγκέντρωσης (5Μ και 8Μ).....	71
6.2.2.1. Στατιστικός έλεγχος (t-test) στα δείγματα αχύρου.....	73
6.2.2.2.Στατιστικός έλεγχος (t-test) στα δείγματα ελαιοπυρήνα.....	74
6.2.3.ΝΟΜΟΣ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	74
6.3.ΕΡΕΥΝΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΑΠΟ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΕΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ.....	75
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 7.....	75
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	79

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Εκφράζω τις ευχαριστίες μου προς την τριμελή επιτροπή για τις πολύτιμες συμβουλές της καθ'ολη τη διάρκεια εκπονήσεως της πτυχιακής μου εργασίας και ιδιαιτέρως στο Δρ. Ζαχαρία Ιωάννου για τις υποδείξεις και την επίβλεψη της πτυχιακής μου εργασίας το διάστημα που υπηρετούσε ως διδάσκοντας του τμήματος «Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής» του Πανεπιστημίου Αιγαίου.

## Περίληψη

Προσροφητικό υλικό από ελαιοπυρήνα και άχυρο σίτου παρασκευάστηκε από τη χημική ενεργοποίηση των αντίστοιχων πρώτων υλών και μελετήθηκε ως προς την προσροφητική του ικανότητα με διάλυμα χρωστικής κυανού του μεθυλενίου. Τα υλικά ενεργοποιήθηκαν με τη χρήση διαλύματος HCl σε συγκεντρώσεις 5M και 8M. Συγκεκριμένα τα δείγματα που μελετήθηκαν είναι pellet αχύρου ενεργοποιημένα σε διάλυμα HCl 5M και 8M, pellet ελαιοπυρήνα ενεργοποιημένα σε 5M, σκόνη ελαιοπυρήνα ενεργοποιημένη σε HCl 8M και δύο τύποι μειγμάτων ελαιοπυρήνα-αχύρου με αναλογίες 50-50% w./w. και 30-70% w./w. Η κατάταξη βάσει της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων (% προσρόφηση χρωστικής), που ενεργοποιήθηκαν με διάλυμα HCl 5M διαμορφώνεται ως εξής: 1) *άχυρο* (86,25% σε 1440 min,  $K_{se} = 0,0491 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$ ), 2) *μείγμα αχύρου-ελαιοπυρήνα 70-30% w./w.* (91,57% σε 2880 min,  $K_{se} = 0,0275 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$ ), 3) *μείγμα αναλογίας 50-50% w./w.* (84,74% σε 2880min,  $K_{se} = 0,0163 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$ ), 4) *ελαιοπυρήνας* (73,78% σε 8000min,  $K_{se} = 0,0045 \text{ mg/g} \cdot \text{min}$ ). Στα δείγματα που ενεργοποιήθηκαν σε HCl 8M το pellet αχύρου αναδείχθηκε αποδοτικότερο με προσρόφηση 95,63% σε σχέση με τον ελαιοπυρήνα με απόδοση 75,77% σε χρόνο 4320min. Η στατιστική ανάλυση που διεξήχθη στα δείγματα αχύρου και ελαιοπυρήνα που ενεργοποιήθηκαν σε διαφορετική συγκέντρωση οξέος υπέδειξε ότι η συγκέντρωση του διαλύματος του HCl που χρησιμοποιήθηκε δεν είχε κάποιο στατιστικά σημαντικό αντίκτυπο στην απόδοσή τους παρά τις διακυμάνσεις που καταγράφηκαν μεταξύ των δειγμάτων των 5M και 8M. Η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων του μείγματος αχύρου-ελαιοπυρήνα αναλογίας 50-50% με τα θεωρητικά αποτελέσματα του νόμου των μειγμάτων δείχνουν μια γενική ταύτιση μεταξύ των δύο με μικρές θετικές και αρνητικές αποκλίσεις ενώ στο μείγμα αχύρου-ελαιοπυρήνα 70-30% καταγράφηκε μια πιο εμφανείς θετική απόκλιση που ίσως οφείλεται σε κάποια συνεργιστική δράση. Από την εφαρμογή διαφορετικών κινητικών μοντέλων στο σύνολο των δεδομένων της προσρόφησης του MB, το κινητικό μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης αναδείχθηκε ως το καταλληλότερο για την περιγραφή του συνόλου των προσροφητικών διαδικασιών. Συμπερασματικά ο ελαιοπυρήνα παρουσιάζει μικρότερη απόδοση από την αντίστοιχη του αχύρου καθιστώντας τον ένα υλικό με περιορισμένες δυνατότητες χρήσης σε προσροφητικές διαδικασίες τουλάχιστον όσον αφορά τις συγκεκριμένες συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος.

## Abstract

Adsorptive materials, which derived from olive-pomance and wheat straw, have been produced by the chemical activation of the corresponding raw materials and their adsorptive properties were studied with methylene blue solutions (MB). The materials were activated by the use of HCl solutions in concentrations of 5M and 8M. Specifically, the samples that have been studied are the following: pellet of wheat straw activated in HCl solutions of 5M and 8M, pellet of olive pomance activated in HCl solutions of 5M, powder of olive pomance activated in HCl solutions of 8M and two types of mixtures composed of olive pomance and wheat straw in proportions of 50-50% w./w. and 30-70% w./w. The ranking according to the adsorbent capabilities of each sample (% adsorption of dye) that have been activated in 5M HCl solution displays the following elaboration: 1) wheat straw (86,25%  $\sigma_{\epsilon}$  1440 min,  $K_{se} = 0,0491$  mg/g\*min), 2) mixture of olive pomance and wheat straw in a proportion of 30-70% w./w. (91,57%  $\sigma_{\epsilon}$  2880 min,  $K_{se} = 0,0275$  mg/g\*min), 3) mixture in a proportion of 50-50% w./w. (84,74%  $\sigma_{\epsilon}$  2880min,  $K_{se} = 0,0163$  mg/g\*min), 4) olive pomance (73,78%  $\sigma_{\epsilon}$  8000min,  $K_{se} = 0,0045$  mg/g\*min). In regard to the samples activated in 8M HCl solution, the straw pellets were designated to be the most efficient recording an adsorption percentage of 95,63% in comparison to the olive-pomance samples which recorded an efficiency of 75,77% in a time period of 4320min. The statistical analysis that took place between the samples of olive pomance and straw, which have been activated in different concentrations of acid, showed that the concentration of the used HCl solution did not have a statistically significant impact on the samples efficiency despite the recorded fluctuations between the samples of 5M and 8M procedures. The comparison of the experimental results extracted from the mixture samples in proportion of 50-50% w./w. with the theoretical results extracted from the law of mixtures shows a general identification between the two with minor negative and positive deviations. As regards to the proportion of olive pomance / wheat straw equal to 30-70% w./w. a more apparent positive deviation was recorded perhaps due to some kind of cooperative action between the two materials. The implementation of various kinetic models into the extracted adsoption data showed that the pseudo-second order is the best to describe the experimental adsoption data. In conclusion, olive-pomance exhibits a smaller attribution than the respective efficiency of straw a fact that render the first as a material with limited potentials for usage at least as it regards to the conditions under which the experiment took place.

## Θεωρητικό μέρος

### 1. Προσρόφηση

#### 1.1. Βασικές αρχές προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία που λαμβάνει χώρα όταν ένα αέριο ή υγρό διάλυμα συγκεντρώνεται στην επιφάνεια ενός στερεού ή υγρού απορροφητικού υλικού σχηματίζοντας ένα λεπτό μοριακό ή ατομικό στρώμα (φιλμ) το οποίο αποτελεί και την προσροφώμενη ουσία.

Η παραπάνω προσροφητική διαδικασία είναι διαφορετική από την διαδικασία στην οποία μια ουσία διαχέεται σε ένα στερεό ή υγρό σχηματίζοντας ένα διάλυμα. Ο όρος ρόφηση καλύπτει και τις δύο διαδικασίες ενώ ο όρος εκρόφηση περιγράφει και την αντίθετη διαδικασία.

Η προσρόφηση είναι μια κοινή διαδικασία τόσο σε φυσικά, βιολογικά και χημικά συστήματα στη φύση όσο και σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές όπως συστήματα ενεργών ανθράκων για τον εξαγνισμό του νερού.

Η κινητήριος δύναμη της προσρόφησης είναι το φυσικό επακόλουθο της επιφανειακής ενέργειας ενός υλικού (επιφανειακή τάση). Συγκεκριμένα τα άτομα στο εσωτερικό ενός υλικού είναι κορεσμένα όσον αφορά τους δεσμούς που δύνανται να σχηματίσουν. Αντίθετα τα άτομα στην επιφάνεια του υλικού χαρακτηρίζονται γενικότερα από ένα μεγαλύτερο βαθμό ακορεστότητας σε δεσμούς καθώς δεν περιβάλλονται εξολοκλήρου από άλλα άτομα όπως συμβαίνει στο εσωτερικό. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μια ενεργειακά ευνοϊκή κατάσταση για τα άτομα αυτά ώστε να αναπτύξουν δεσμούς με οτιδήποτε υπάρχει διαθέσιμο στον περιβάλλοντα χώρο. Τα είδη των ατόμων που εμπλέκονται στη διαδικασία καθορίζουν και τη φύση των δεσμών ενώ η διαδικασία της προσρόφησης μπορεί να διακριθεί σε φυσική και χημική ρόφηση.

Στη φυσική ρόφηση τα μόρια της προσροφώμενης ουσίας προσκολλώνται στην επιφάνεια του προσροφητικού μόνο μέσω δυνάμεων Van der Waals δηλαδή αδύναμων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Σε αυτή τη περίπτωση τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.

Εν αντιθέση, στη χημική ρόφηση τα μόρια της προσροφώμενης ουσίας προσκολλώνται στη προσροφητική επιφάνεια μέσω σχηματισμού χημικών δεσμών. Η διαδικασία της προσρόφησης συνήθως περιγράφεται μέσω ισοθερμικών μοντέλων τα οποία βοηθούν στην συσχέτιση της ποσότητας μιας προσροφώμενης ουσίας στον προσροφητή μέσω παραμέτρων όπως η πίεση (στην περίπτωση αερίων) και η συγκέντρωση (στην περίπτωση υγρών).

Η χημική προσρόφηση είναι αποτέλεσμα χημικών ομοιοπολικών δεσμών και διακρίνεται σε 5 μορφές:

1. Ανταλλαγή ιόντων: Η πρωτονίωση του προσροφόμενου μορίου από τα υδρογονο-κατιόντα στη θέση ανταλλαγής ή μέσα στο διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα τη δέσμευση αυτού με τη μορφή κατιόντος στην επιφάνεια. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση ποικίλουν και μπορεί να περιλαμβάνουν τόσο τον αριθμό των σημείων προσέγγισης όσο και τα χημικά χαρακτηριστικά των μορίων αλλά και τη φύση των ανόργανων ιόντων που επηρεάζει την ευκολία των αντιδράσεων ανταλλαγής.
2. Πρωτονίωση (ως υποπερίπτωση της ιονοεναλλαγής): Αναφέρεται κυρίως στην προσρόφηση βασικών ενώσεων, οι οποίες αποκτούν θετικό φορτίο και προσροφούνται ισχυρά με ιοντοανταλλαγή.
3. Δεσμοί Υδρογόνου: Οι δεσμοί υδρογόνου λαμβάνουν χώρα με σχηματισμό γέφυρας υδρογόνου μεταξύ δυο ηλεκτροαρνητικών ατόμων. Σε αντίθεση με την πρωτονίωση όπου η μεταφορά φορτίων είναι πλήρης εδώ είναι μερική γεγονός που οδηγεί σε μικρή ισχύ συγκράτησης. Λόγω του γεγονότος αυτού το συγκεκριμένο είδος της προσρόφησης είναι δύσκολο να καταταχθεί σε φυσική ή χημική, θεωρείται όμως ότι συνυπάρχει με τη διεργασία της πρωτονίωσης.
4. Σχηματισμός Συμπλόκων ενώσεων: Η προσρόφηση μπορεί να περιλαμβάνει και το σχηματισμό συμπλόκων ενώσεων. Τα σύμπλοκα σχηματίζονται από την αντίδραση μεταξύ υποκαταστάτων δοτών μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίου και κατιόντων μεταβατικών μετάλλων (δέκτες ηλεκτρονίων). Το μέταλλο και το σχήμα των υποκαταστατών καθορίζουν τον αριθμό των τελευταίων, γύρω από το ιόν. Οι σύμπλοκες ενώσεις διακρίνονται σε δύο είδη, τις ενώσεις σχήματος εσωτερικής σφαίρας με τους υποκαταστάτες απευθείας ενωμένους με το μεταλλικό ιόν και τις ενώσεις σχήματος εξωτερικής σφαίρας, όπου οι υποκαταστάτες δεν είναι απευθείας ενωμένοι.

5. Ηλεκτροστατική προσρόφηση: Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονοεναλλακτών όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία. Η προσρόφηση σε στερεούς προσροφητές έχει μεγάλη περιβαλλοντική σημασία λόγω του ότι μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά ρυπαντές που βρίσκονται τόσο στην αέρια, όσο και στην υγρή φάση. Λόγω της υψηλής απομάκρυνσης των ρυπαντών που επιτυγχάνεται, η διεργασία αυτή χρησιμοποιείται συχνά στο τέλος της επεξεργασίας νερού ή αποβλήτων. Τα προσροφητικά υλικά διακρίνονται σε άνθρακες, ανόργανα υλικά και συνθετικά πολυμερή. Οι άνθρακες έχουν μη πολικές επιφάνειες και προσροφούν μη πολικά μόρια. Παρασκευάζονται από οργανικές και ανόργανες πρώτες ύλες, μεταξύ των οποίων πετρελαϊκό κώκ, ξύλο και φλοιοί κοκκοφοίνικα. Οι ενεργοί άνθρακες, στην παραγωγή των οποίων εφαρμόζονται βιομηχανικές διεργασίες για τον πιο ακριβή έλεγχο του μεγέθους πόρων, χρησιμοποιούνται στην ανάκτηση διαλυτών και τον καθαρισμό αερίων και νερού. Η ενεργή αλούμινα, που διαθέτει πολική επιφάνεια, χρησιμοποιείται ως αφυδατικό στην εργαστηριακή χρωματογραφία. Το silica gel, που περιέχει άμορφο διοξείδιο του πυριτίου, δρά επίσης ως αφυδατικό. Η πιο σημαντική τάξη των ανόργανων προσροφητικών είναι οι ζεόλιθοι, μια κατηγορία μοριακών κοσκίνων. Είναι κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά υλικά με μικροπορώδες δίκτυο. Χρησιμοποιούνται για διαχωρισμό μορίων διαφορετικού μεγέθους, π.χ. κανονικών και διακλαδισμένων παραφινών [1,2].

## 1.2.Κινητικές προσρόφησης

Ανάλογα με τον αριθμό των μορίων που λαμβάνουν ενεργό ρόλο σε μια χημική αντίδραση (ένα, δύο, τρία κτλ), αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί αντίστοιχα ως μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή κοκ. Συχνά, η τάξη μιας αντίδρασης απλώς περιγράφει τη μαθηματική εξίσωση του ρυθμού με τον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση ή τον εκθέτη της εξισώσεως και δεν αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα του υπό μελέτη συστήματος. Ένας μεγάλος αριθμός μόνο- δι- αλλά και τριμοριακών αντιδράσεων ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Δηλαδή η ταχύτητα τους δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση κανενός συστατικού της αντίδρασης. Ωστόσο, όταν αλλάξουν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση τότε η τάξη μιας αντίδρασης μπορεί να αλλάξει και αυτή. Για την εύρεση του μηχανισμού οποιασδήποτε αντίδρασης δεν αρκεί μόνον ο καθορισμός της τάξεώς της. Συχνά απαιτούνται πολύπλευρες πληροφορίες που εξάγονται με διάφορες μεθόδους καθώς και μια επαρκή γνώση της χημικής συμπεριφοράς των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ή προκύπτουν από αυτήν. Τότε μόνο μπορούν να εξακριβωθούν τα ενδιάμεσα στάδια και οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή των κινητικών μοντέλων προσρόφησης [1].

### 1.2.1.Κινητικά μοντέλα

Σε ένα σύστημα είναι δυνατό να δρουν ταυτόχρονα περισσότερες από μία διεργασίες, κάτι που καθιστά τον προσδιορισμό του ολικού κινητικού μοντέλου περίπλοκο. Συνήθως γίνεται η παραδοχή ότι μία από τις διεργασίες κυριαρχεί σε σχέση με τις άλλες και αποτελεί το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα. Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση των σωματιδίων που εμπλέκονται στη διαδικασία της προσρόφησης και είναι ανάλογη προς την συγκέντρωση ενός ή περισσότερων αντιδρώντων. Οι σχέσεις που συνδέουν τον ρυθμό των χημικών αντιδράσεων με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων ονομάζονται γενικά κινητικές εξισώσεις. Με σκοπό να βρεθεί η κατάλληλη μαθηματική έκφραση της εξαρτήσεως της πορείας του φαινομένου από το χρόνο, εξετάζεται η δυνατότητα προσαρμογής των κινητικών εξισώσεων στα πειραματικά δεδομένα του προσροφητικού συστήματος. Διάφορα κινητικά μοντέλα προερχόμενα από πειραματικά δεδομένα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να διερευνηθεί η μηχανική μιας προσροφητικής διαδικασίας (π.χ. προσρόφηση φαινολών σε ανθρακούχα υλικά) [1].

#### 1.2.1.1.Εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης

Η κινητική ψευδο-πρώτης τάξης εκφράζεται από την εξίσωση :

$$dq/dt = K_L(q_e - q)$$

Ενσωματώνοντας την παραπάνω εξίσωση για  $t=0$  έως  $t=t$  και  $q=q_t$  τότε προκύπτει η γραμμική μορφή :



$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - K_L t / 2,303$$

μη γραμμική μορφή

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_L t})$$

Στις παραπάνω εξισώσεις το  $K_L$  [ mg/(min x g)] εκφράζει την σταθερά του ρυθμού απορρόφησης και μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας του  $\log(q_e - q)$  προς τον χρόνο ενώ το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα των  $x'x$  [ $\log(q_e - q)$ ] αντιστοιχεί στο  $q_e$ . Τα  $q_e$  και  $q_t$  αντιστοιχούν στις ποσότητες της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα προσροφητή ( $\mu\text{mol/g}$ ) στην ισορροπία και σε χρόνο  $t$ . Στη περίπτωση που λαμβάνει χώρα κινητική ψευδο-πρώτης τάξης τότε το διάγραμμα του  $\log(q_e - q)$  προς το  $t$  σχηματίζει μια ευθεία γραμμή.

### 1.2.1.2. Εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης

Το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης βασίζεται στην υπόθεση ότι η προσρόφηση ακολουθεί χημειορόφηση δεύτερης τάξης. Η εξίσωση που περιγράφει την ψευδο-δεύτερη τάξη είναι η εξής:

$$dq/dt = K_{SE}(q_e - q_t)^2$$

Ενσωματώνοντας την παραπάνω εξίσωση με τις περιοριστικές συνθήκες  $t=0$  έως  $t=t$  και  $q=0$  έως  $q_t = q_t$  τότε η γραμμική της μορφή διαμορφώνεται ως εξής:

$$t/q_t = 1/K_{SE}q_e^2 + t/q_e$$

Στην παραπάνω εξίσωση το  $K_{SE}$  [ mg/(min x g)] εκφράζει την σταθερά του ρυθμού της ψευδοδεύτερης τάξης ενώ τα  $q_t$  και  $q_e$  εκφράζουν την ποσότητα της προσροφόμενης ουσίας (συνήθως σε mg) ανά γραμμάριο προσροφητή για χρόνο  $t$  και σε κατάσταση ισορροπίας αντίστοιχα. Στην αρχή της προσρόφησης ισχύει  $q_t = 0$ . Η κλίση της ευθείας του λόγου  $t/q_t$  προς τον χρόνο  $t$  χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ποσότητας της προσροφόμενης ουσίας σε κατάσταση ισορροπίας ( $q_e$ ) ενώ από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα του  $t/q_t$  υπολογίζεται το  $K_{SE}$ . Στη περίπτωση που λαμβάνει χώρα κινητική ψευδοδεύτερης τάξης τότε το διάγραμμα του  $t/q_t$  προς το  $t$  σχηματίζει μια ευθεία γραμμή με κλίση  $1/K_{SE}q_e^2 = a$  και αποτέμνουσα  $b = 1/q_e$  για εξίσωση της μορφής  $y = a + bx$ .

### 1.2.1.3. Μοντέλο ενδομοριακής διάχυσης

Αυτό το μοντέλο διάχυσης περιλαμβάνει τη μεταφορά της διαλυμένης ουσίας από την υδάτινη φάση στην επιφάνεια του προσροφητή καθώς και την διάχυση της ουσίας στο εσωτερικό του διαμέσου των πόρων του προσροφητικού υλικού. Η διαδικασία είναι συνήθως αργή ενώ η εξίσωση που την περιγράφει είναι της μορφής:

$$q_t = K_D t^{1/2} + z$$

Στη περίπτωση που λαμβάνει χώρα ενδομοριακή διάχυση τότε το διάγραμμα του  $q_t$  προς το  $t^{1/2}$  σχηματίζει μια ευθεία γραμμή. Η σταθερά  $K_D$  υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας ενώ η  $z$  από το σημείο τομής με τον άξονα  $\psi$  ( $q_t$ ). Αν η ευθεία διέρχεται από την αρχή των αξόνων τότε το καθορίζον τη ταχύτητα βήμα εξαρτάται μόνο από την ενδομοριακή διάχυση. Σε αντίθετη περίπτωση και κάποιος άλλος μηχανισμός πέρα της διάχυσης μπορεί να εμπλέκεται. Το  $z$  που εκφράζεται από το σημείο τομής δίνει μια εκτίμηση για την πυκνότητα του προσροφητικού υλικού. Συγκεκριμένα όσο μεγαλύτερο το  $z$  τόσο μεγαλύτερη η πυκνότητα και κατά συνέπεια τόσο μεγαλύτερο το φαινόμενο του στρωματικού περιορισμού.

### 1.2.1.4. Μοντέλο Elovich

Το παρόν μοντέλο αναπτύχθηκε αρχικά για περιπτώσεις χημειορόφησης αερίων σε στερεές επιφάνειες και συγκεκριμένα αναπτύχθηκε από το έργο του Zeldowitsch που περιλάμβανε τη προσρόφηση διοξειδίου του άνθρακα από μονοξειδίο του μαγγανίου. Ωστόσο έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για την περιγραφή της προσρόφησης επιμολυντών από υδατικά διαλύματα σε ανθρακούχα (ή μη) υλικά. Η εξίσωση είναι η εξής:

$$q_t = 1/p \ln(mp) + \ln t$$

Στην παραπάνω σχέση το  $m$  (mg/g min) αντιπροσωπεύει τον αρχικό ρυθμό απορρόφησης και η παράμετρος  $p$  (mg/g) έχει σχέση με την έκταση της καλυπτόμενης επιφάνειας, και της ενέργειας ενεργοποίησης για την χημειορόφηση. Στην περίπτωση που η εξίσωση ισχύει τότε το διάγραμμα του  $q_t$  προς το  $\ln t$  σχηματίζει μια ευθεία γραμμή. Η κλίση της ευθείας χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του  $1/p$  ενώ από το σημείο τομής προσδιορίζεται η προσροφόμενη ποσότητα ( $m$ ) από το  $\ln(mp)/p$ . Στη περίπτωση που λαμβάνει χώρα το μοντέλο elovich τότε το διάγραμμα του  $q_t$  προς το  $\ln t$  σχηματίζει μια ευθεία γραμμή [1,3,4].

### 1.2.2.Ισόθερμη προσρόφηση

Η διαδικασία της προσρόφησης βασίζεται στη δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της προσροφόμενης ουσίας που βρίσκεται διαλυμένη στο υδατικό διάλυμα και της συγκέντρωσης της προσροφόμενης ουσίας που έχει δεσμευτεί στην επιφάνεια του προσροφητή. Συγκεκριμένα κατά την προσρόφηση η συγκέντρωση της προσροφόμενης ουσίας αυξάνεται γραμμικά σε σχέση με τον χρόνο. Σε αυτό το στάδιο ο αριθμός των μορίων της διαλυμένης ουσίας που δεσμεύονται στην επιφάνεια του προσροφητή υπερτερεί κατά πολύ τον αριθμό των μορίων που αποδεσμεύονται από αυτόν και επιστρέφουν στο διάλυμα. Η αύξηση της συγκέντρωσης των προσροφόμενων μορίων γίνεται όλο και πιο βραδεία έως μια συγκεκριμένη τιμή. Η προσέγγιση αυτής της τιμής σημαίνει ότι περαιτέρω προσρόφηση μορίων είναι δυνατή μόνο με αποδέσμευση ήδη προσροφημένων μορίων. Η ισόθερμη προσρόφηση είναι ουσιαστικά η σχέση μεταξύ της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή ( $q_e$ ) και της ουσίας που παραμένει διαλυμένη στην υγρή φάση σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας. Εν ολίγης η ισόθερμη προσρόφηση εκφράζει την ισορροπία ανάμεσα στην συγκέντρωση της προσροφόμενης και της υδατικής φάσης.

Η εξίσωση που εφαρμόζεται για τον υπολογισμό της ποσότητας της ουσίας που προσροφάται είναι η εξής:

$$q_e = (c_0 - c_e) v / m$$

Στην παραπάνω σχέση το  $q_e$  αντιστοιχεί στη συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στον προσροφητή στη φάση της ισορροπίας εκφραζόμενη σε mg προσροφόμενης ουσίας ανά g προσροφητή. Τα  $c_0$  και  $c_e$  αντιστοιχούν στην αρχική συγκέντρωση στην υγρή φάση και στην συγκέντρωση προσροφήματος στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας αντίστοιχα εκφρασμένες mg/L. Τέλος το  $v$  είναι ο όγκος του διαλύματος και  $m$  η μάζα του προσροφητικού υλικού [2].

#### 1.2.2.1.Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης

Η κατάταξη των ισόθερμων προσρόφησης βασίστηκε κυρίως στα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα ενώ για την περιγραφή των διάφορων τύπων ισόθερμων αναπτύχθηκαν διάφορες εξισώσεις. Οι τρεις συνήθεις ισόθερμες προσρόφησης είναι η γραμμική, η ισόθερμη Langmuir και η ισόθερμη Freundlich. Η απλή γραμμική ισόθερμη χρησιμοποιείται συχνά, αν και σπάνια ισχύει. Η ισόθερμη Langmuir είναι πιο συνηθισμένη από τη γραμμική και έχει καθαρά θεωρητική βάση. Βασίζεται στην υπόθεση ότι υπάρχει περιορισμένος αριθμός θέσεων προσρόφησης στο προσροφητικό μέσο. Η ισόθερμος Freundlich είναι μια εμπειρική εξίσωση που χρησιμοποιείται για την ακριβή περιγραφή πολλών πειραματικών δεδομένων, στηριζόμενη στην πολυστρωματική ρόφηση [2].

#### 1.2.2.2.Ισόθερμη Langmuir

Η εξίσωση Langmuir είναι από τις πιο ευρέως διαδεδομένες εξισώσεις για την επεξήγηση των προσροφητικών διαδικασιών. Παρακάτω αναφέρονται οι προϋποθέσεις που πρέπει να ισχύουν για να είναι

δυνατή η εφαρμογή της εξίσωσης.

-Η μέγιστη προσρόφηση είναι επακόλουθο της μονοστρωματικής κάλυψης του προσροφητή καθώς η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε επίπεδες επιφάνειες οι οποίες διαθέτουν συγκεκριμένο αριθμό ισοδύναμων ενεργειακά θέσεων στις οποίες προσδένεται ένα μόριο τη φορά.

-Η προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη.

-Τα προσροφόμενα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

-Τα μόρια της προσροφόμενης ουσίας δεν μετακινούνται οριζόντια στην επιφάνεια.

Ωστόσο λόγω του γεγονότος ότι στα περισσότερα ετερογενή δείγματα οι προϋποθέσεις αυτές δεν πληρούνται η εξίσωση Langmuir εφαρμόζεται κυρίως για περιγραφικούς και ποιοτικούς σκοπούς.

Εξίσωση Langmuir:

$$q_{eq} = K_L C_{eq} q_m / 1 + K_L C_{eq}$$

Όπου το  $q_{eq}$  είναι η ποσότητα του προσροφήματος ανά μονάδα προσροφητή εκφρασμένη σε mg/g, το  $C_{eq}$  είναι η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mg/L), το  $K_L$  είναι η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και είναι ανάλογη της ισχύος του δεσμού προσρόφησης και η  $q_m$  είναι η σταθερά που εκφράζει τη μέγιστη τιμή προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στην υδατική φάση. Η τιμή της  $q_m$  αναπαριστά την πλήρη επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού από ένα μονομοριακό στρώμα προσροφούμενης ουσίας.

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης χρησιμοποιείται συχνότερα και έχει την εξής μορφή:

$$C_{eq}/q_{eq} = 1/K_L q_m + C_{eq}/q_m$$

Η γραμμική μορφή είναι εύχρηστη για τον προσδιορισμό των σταθερών  $K_L$  και  $q_m$ . Συγκεκριμένα η κλίση της ευθείας ισούται με  $1/q_m$  και το σημείο τομής με τον άξονα  $y/y$  με  $1/K_L q_m$ . Πέρα των προαναφερθέντων σταθερών είναι σημαντικό να προσδιοριστεί και ο αδιάστατος συντελεστής  $R_L$  έτσι ώστε να εξακριβωθεί αν η προσρόφηση ταυτίζεται με το ισοθερμικό πρότυπο.

$$R_L = 1/1 + K_L c_0$$

Όπου  $K_L$  είναι ο συντελεστής της ισόθερμης Langmuir (l/mg) και  $c_0$  η αρχική συγκέντρωση της προσροφόμενης ουσίας (mg/L) η οποία είναι και η μεγαλύτερη αφού με την έναρξη της ρόφησης τα αρχικά επίπεδά της δεν επανέρχονται.

Ανάλογα με τις τιμές που παίρνει ο  $R_L$  προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

$R_L > 1$ : η διαδικασία προσρόφησης δεν ακολουθεί ισόθερμη Langmuir

$R_L = 1$ : η διαδικασία προσρόφησης είναι γραμμική

$R_L < 1$ : η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί ισόθερμη Langmuir

$R_L = 0$ : η διαδικασία προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη

Έρευνες έδειξαν ότι τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγραφούν από την προσομοίωση της προσρόφησης με την ισόθερμη του Langmuir από επιμέρους γραμμικά τμήματα αποδίδοντάς τα σε διαφορετικές θέσεις προσρόφησης. Παράλληλα άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι η ταύτιση σε μεγάλο βαθμό των πειραματικών δεδομένων με την ισόθερμη οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η προσρόφηση. Αντίθετα οι αποκλίσεις των δεδομένων από την ισόθερμη του Langmuir καταδεικνύουν πως παράλληλα με την προσρόφηση και άλλοι μηχανισμοί απομάκρυνσης λαμβάνουν χώρα όπως η κατακρήμνιση. Ωστόσο πρέπει να αναφερθεί ότι η ισόθερμη του Langmuir δε δύναται να δώσει ασφαλή συμπεράσματα για τον μηχανισμό απομάκρυνσης μιας ουσίας καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία μπορεί να περιγράψει εξίσου καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμνιση [2,4].

### 1.2.2.3.Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich αποτελεί μια βελτιωμένη εκδοχή της Langmuir η οποία προτάθηκε από τον Freundlich (1926) και εξηγήθηκε θεωρητικά από τον Adamson (1976). Η ισόθερμος βασίζεται στη θεώρηση ότι μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων προσροφάται από μια επιφάνεια η οποία αποτελείται από ετερογενή ενεργά κέντρα. Έτσι λοιπόν η συνολική προσροφόμενη ποσότητα ισούται με το άθροισμα των ισόθερμων Langmuir των επιμερών κέντρων, καθένα από τα οποία παρουσιάζει τη δική του θερμότητα προσρόφησης. Η εξίσωση Freundlich είναι της μορφής:

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}$$

Όπου  $q_{eq}$  είναι η ποσότητα της προσροφόμενης ουσίας εκφρασμένη σε mg/g,  $K_F$  είναι η σταθερά που αντιπροσωπεύει την προσροφητική ικανότητα του στερεού σε  $(m^3/kg)^{1/n}$ ,  $C_{eq}$  η συγκέντρωση της προσροφόμενης ουσίας σε κατάσταση ισορροπίας σε mg/L και  $n_F$  η σταθερά προσρόφησης.

Η εξίσωση είναι εμπειρική και περιγράφει με ακρίβεια πολλές πειραματικές διαδικασίες προσρόφησης με ακρίβεια.

Οι περιπτώσεις προσρόφησης μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τις τιμές που λαμβάνει ο λόγος  $1/n$ .

Για  $1/n=0$  η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.

Για  $1/n=1$  η ισόθερμος είναι γραμμική και η παράμετρος  $a$  ισούται με την σταθερά  $K$  του νόμου Henry.

Για  $1/n<1$  η ισόθερμος είναι ευνοϊκή.

Για  $1/n>1$  η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή.

Για τον υπολογισμό των συντελεστών  $K$  και  $n$  χρησιμοποιείται η γραμμική μορφή της εξίσωσης μέσω της σχεδίασης ευθείας ελαχίστων τετραγώνων.

$$\log q_{eq} = \log K_F + 1/n_F \log C_{eq}$$

Η παραπάνω σχέση ονομάζεται λογαριθμική εξίσωση Freundlich και η γραφική παράσταση του  $\log q_{eq}$  προς το  $C_{eq}$  δίνει ευθεία γραμμή. Το κύριο μειονέκτημα της εξίσωσης Freundlich είναι ότι δεν προβλέπει ένα μέγιστο προσρόφησης. Ο συντελεστής  $K_F$  υποδεικνύει ότι η ενέργεια προσρόφησης εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας. Οι παράμετροι  $K_F$  και  $1/n_F$  έχουν εφαρμοστεί συχνά σε πολλές έρευνες ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα σε σχέση με τον μηχανισμό προσρόφησης και οι πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμης έχουν ερμηνευθεί ως ενδείξεις διαφορετικών κέντρων δέσμευσης. Ωστόσο τα διαγράμματα ισόθερμων που προκύπτουν δεν δύναται να περιγράψουν με ακρίβεια τους μηχανισμούς προσρόφησης που λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες των εδαφικών συστατικών καθώς προσαρμόζονται ικανοποιητικά σε διάφορους μηχανισμούς προσρόφησης [2,4].

#### 1.2.2.4. Ισόθερμη Dubinin-Radushkevish-Polanyi

Η θεωρία πλήρωσης των μικροπορωδών υλικών βασίζεται στη θεωρία του Polanyi και έχει μεγάλη χρησιμότητα στο πεδίο ηλιακής ψύξης.

Το μοντέλο D-R βασίζεται στην εξίσωση.

$$\ln q_e = \ln q_m - K_d \varepsilon^2$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/c_e)$$

όπου  $q_e$  είναι η ποσότητα της προσροφόμενης ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg/g),  $q_m$  η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του υλικού (mg/g),  $K_d$  είναι η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια ρόφησης,  $\varepsilon$  ή Polanyi potential και  $c_e$  η συγκέντρωση της προσροφόμενης ουσίας στο διάλυμα μετά το πέρας της προσρόφησης, δηλαδή σε κατάσταση ισορροπίας (mg/L).

Η σταθερά  $K_d$  βοηθάει στον υπολογισμό της μέσης ελεύθερης ενέργειας  $E$  (kJ/mol) της προσρόφησης ανά μόριο προσροφόμενης ουσίας όταν αυτό συνδέεται στην επιφάνεια του προσροφητή.

Η σχετική εξίσωση είναι:

$$E=1/2 K_d^{1/2}$$

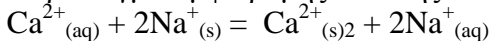
Τα αποτελέσματα του μοντέλου D-R κάνουν δυνατή τη διάκριση της φύσης της προσρόφησης, εάν δηλαδή επρόκειται για φυσική ή χημική. Η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης μπορεί επίσης να δώσει πληροφορίες για την φύση της ρόφησης. Συγκεκριμένα εάν η E διακυμένεται μεταξύ 8-16 kJ/mol η ρόφηση είναι χημική ενώ αν είναι μικρότερη των 8 kJ/mol τότε η ρόφηση θεωρείται φυσική [2].

### 1.2.3.Ιονοεναλλαγή

#### 1.2.3.1.Γενικές πληροφορίες

Στην ιονοεναλλαγή λαμβάνουν χώρα μεταθετικές χημικές αντιδράσεις μεταξύ ενός διαλυμένου στην υγρή φάση ηλεκτρολύτη και ενός αδιάλυτου (προσαρμοσμένο στη στερεά φάση) ηλεκτρολύτη. Καθώς οι μηχανισμοί των αντιδράσεων και οι τεχνικές που εφαρμόζονται ομοιάζουν με τις αντίστοιχες της ρόφησης, η ιοντοεναλλαγή μπορεί να θεωρηθεί σαν μια ειδική περίπτωση ρόφησης τουλάχιστον για τις περισσότερες στη χημική μηχανική. Συνεπώς οι τεχνικές και η ορολογία (για την ισορροπία και την κινητική) που χρησιμοποιούνται και στις δύο διεργασίες (ιοντοεναλλαγή και ρόφηση) ταυτίζονται. Η στερεά φάση της ιοντοεναλλαγής περιλαμβάνει δεσμικές ομάδες που φέρουν ιοντικό φορτίο (αρνητικό ή θετικό) και είναι συνδεδεμένες με ανταλλάξιμα ιόντα αντίθετου φορτίου. Το υλικό από το οποίο αποτελείται η στερεά φάση μπορεί να είναι είτε συνθετική ρητίνη είτε κάποιο φυσικό υλικό όπως ζεόλιθος. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται η ανταλλαγή ιόντων που περιέχονται στη στερεά φάση με κάποια διαφορετικά ιόντα της υγρής φάσης. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι η ιοντοεναλλαγή μπορεί να θεωρηθεί ως μια αμφίδρομη ιοντική αντίδραση γεγονός που τη διαφοροποιεί από την απλή ρόφηση.

Παράδειγμα αμφίδρομης ιοντικής αντίδρασης:



όπου ο δείκτης (s)<sub>2</sub> δηλώνει ότι το δισθενές ασβέστιο καταλαμβάνει δύο θέσεις εναλλαγής.

Στον πυρήνα της η ιοντοεναλλαγή είναι μια διαδικασία ανταλλαγής ιόντων με σκοπό την αποκατάσταση της ιοντικής ισορροπίας και όχι την μεταφορά μιας ουσίας από την υγρή φάση στη στερεή για την αποκατάσταση κάποιας ισορροπίας όπως συμβαίνει στη φυσική ρόφηση. Σε κάποιες περιπτώσεις η αντίδραση είναι το ελέγχον στάδιο και πρέπει να γίνει μια πιο ειδική εξέταση του φαινομένου. Η βασική διαφορά της ιοντοεναλλαγής σε σχέση με τη συνήθη ρόφηση είναι ότι η πρώτη αποτελεί μια στοιχειομετρική διαδικασία. Συγκεκριμένα στην ιοντοεναλλαγή το κάθε ιόν που απομακρύνεται από την υγρή φάση αντικαθίσταται από ένα ισοδύναμο ποσό ιόντος διαφορετικού είδους αλλά του ίδιου φορτίου. Αντίθετα στη συνήθη ρόφηση η προσροφόμενη ουσία δεσμεύεται στο προσροφητικό υλικό χωρίς να αντικαθίσταται από κάποια άλλη. Καθώς η ιοντοεναλλαγή είναι ένα φαινόμενο ανακατανομής ιόντων κυρίαρχο ρόλο σε αυτήν διαδραματίζει η διάχυση και σε μικρότερο βαθμό οι διάφοροι χημικοί παράγοντες σε σχέση με την ρόφηση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η διαλυμένη ουσία μπορεί να συγκρατείται από το στερεό μέσω δυνάμεων που δεν είναι πάντα ηλεκτροστατικής φύσεως. Το παραπάνω φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως φυσικό καθώς η θερμότητα που εκλύεται κατά την ιοντοεναλλαγή είναι συνήθως μικρή (2-10 kJ/mol) [1,5].

#### 1.2.3.2.Θεωρία ιονοεναλλαγής

Ένας ιονοεναλλάκτης είναι στην ουσία ένα δίκτυο η δομή του οποίου διατηρείται μέσω χημικών δεσμών ή της ενέργεια πλέγματος. Κυρίο χαρακτηριστικό αυτού του δικτύου είναι το πλεονάζον αρνητικό ή θετικό φορτίο που φέρει και το οποίο αντισταθμίζεται από ιόντα αντίθετου φορτίου που αποτελούν τα λεγόμενα ιόντα αντιστάθμισης ή εναλλάξιμα ιόντα (καθώς είναι αυτά τα οποία αντικαθίστανται κατά την ιοντοεναλλαγή). Κατά τη ρόφηση ενός ηλεκτρολύτη η συγκέντρωση των ιόντων αντιστάθμισης στον ιοντοεναλλάκτη αυξάνεται. Στο περιβάλλον του ιοντοεναλλάκτη όπως προαναφέρθηκε υπάρχουν ήδη ιόντα που αντισταθμίζουν το φορτίο του ιοντοεναλλακτικού δικτύου. Λόγω του γεγονότος αυτού τα ροφούμενα ιόντα εισέρχονται στον ιοντοεναλλάκτη συνδεδεμένα με ισοδύναμο ποσό συνοδευτικών ιόντων αντίθετου

φορτίου. Ουσιαστικά τα κινούμενα αυτά συνοδευτικά ιόντα έχουν φορτίο ίδιου προσήμου με αυτό του δικτύου.

Η χωρητικότητα του ιοντοεναλλάκτη εκφράζεται ως η συνολική ποσότητα ιόντων σε γραμμοϊσοδύναμα που περιέχονται ανά μονάδα μάζας του ιοντοεναλλάκτη. Η χωρητικότητα θεωρείται σταθερή και δεν επιρεάζεται από τις πειραματικές συνθήκες. Ο παραπάνω ορισμός της χωρητικότητας αντιστοιχεί στη μέγιστη χωρητικότητα. Συμπληρωματικά υπάρχουν και άλλοι ορισμοί για την χωρητικότητα όπως η ροφητική χωρητικότητα που αντιστοιχεί στο ποσό της διαλυμένης ουσίας που προσλαμβάνεται αποκλειστικά λόγω της ρόφησης (και όχι της ιοντοεναλλαγής) ανά μονάδα μάζας ιοντοεναλλάκτη. Εκλεκτικότητα ορίζεται ως η ικανότητα ενός ιοντοεναλλάκτη να ροφά επιλεκτικά συγκεκριμένα είδη ιόντων.

Παρακάτω θα αναλύθει περιληπτικά το μοντέλο του φορτισμένου σπόγγου για τους ιοντοεναλλάκτες. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο ένας ιοντοεναλλάκτης μπορεί να παρομοιασθεί με έναν σπόγγο οι πόροι του οποίου διαρέονται από ιόντα. Με τη τοποθέτηση του σπόγγου σε ένα διάλυμα τα ιόντα που περιέχει μπορεί να αποσπαστούν από τη δομή του και να εξέλθουν των πόρων του. Δημιουργείται λοιπόν η ανάγκη της αντιστάθμισης του πλεονάζοντος ηλεκτρικού φορτίου με στοιχειομετρικώς ισοδύναμο αριθμό ιόντων τα οποία εισέρχονται στο εσωτερικό των πόρων έτσι ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα του σπόγγου. Σύμφωνα με τα παραπάνω ένα ιόν μπορεί να αποσπαστεί από τον σπόγγο μόνο αν την ίδια στιγμή ένα στοιχειομετρικώς ισοδύναμο ιόν δεσμευτεί από αυτόν ώστε να αντισταθμίσει το φορτίο του δικτύου. Η διαδικασία αυτή διαρκεί για ορισμένο χρονικό διάστημα έως ότου αποκατασταθεί η ισορροπία και με το περας αυτής σταματά και η καθαρή μεταφορά μάζας (ιόντων). Πριν την έναρξη της διαδικασίας αυτής τα διάφορα είδη ιόντων βρίσκονται διαχωρισμένα μεταξύ τους βρισκόμενα είτε στο σπόγγο είτε στο διάλυμα. Όμως στο τέλος της διαδικασίας τόσο στον σπόγγο όσο και στο διάλυμα θα έχει δημιουργηθεί μια συγκεκριμένη ποσότητα μείγματος των διάφορων ιόντων. Οι λόγοι των συγκεντρώσεων των ιόντων σε κάθε φάση δεν είναι απαραίτητο να είναι ίδιοι. Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι στους πόρους δεν εισχωρούν μόνο τα ανταλλάξιμα ιόντα αλλά, όπως είναι φυσικό, και τα μόρια του διαλύτη καθώς και άλλα συστατικά του διαλύματος. Η εισχώρηση μάλιστα του διαλύτη στους πόρους του σπόγγου προκαλεί διόγκωση. Η εισχώρηση και κατακράτηση των διαλυμένων ουσιών από τη στερεά φάση καλείται συνήθως ρόφηση και περιλαμβάνει την κατανομή ιόντων μεταξύ της ρευστής φάσης του κυρίως διαλύματος και του διαλύματος που έχει εισχωρήσει στους πόρους.

Το απλό μοντέλο περιγράφει τις πιο κομβικές ιδιότητες του φαινομένου της ιοντοεναλλαγής και εξηγεί γιατί η ιοντοεναλλαγή είναι μια στοιχειομετρική διαδικασία και η χωρητικότητα δεν εξαρτάται από την φύση των ιόντων. Τα γεγονότα αυτά πηγάζουν από την φυσική τάση για επίτευξη ηλεκτρικής ουδετερότητας. Επιπλέον το απλό μοντέλο περιγράφει την ιοντοεναλλαγή σαν μια στατιστική ανακατανομή των ιόντων μεταξύ του ρευστού του κυρίως διαλύματος και των πόρων. Το δύκτιο του σπόγγου παίζει καθοριστικό ρόλο στην διαδικασία καθώς δημιουργεί το ηλεκτροστατικό πεδίο. Το μοντέλο είναι επίσης χρήσιμο για την ακριβή περιγραφή της κινητικής του φαινομένου. Η ιοντοεναλλαγή είναι μια διαδικασία διάχυσης και ο ρυθμός εξαρτάται από τις κινητικότητες των εμπλεκόμενων ιόντων. Μάλιστα τα καταλληλότερα ιόντα για την ιοντοεναλλαγή είναι αυτά με το μεγαλύτερο σθένος, τον μικρότερο όγκο και τη εντονότερη δυνατότητα πόλωσης καθώς και εκείνα με την ισχυρότερη αλληλεπίδραση είτε με την μήτρα είτε με τη δραστική ομάδα του ιοντοεναλλάκτη. Σε γενικές γραμμές η εκλεκτικότητα ενός ιοντοεναλλάκτη βελτιώνεται με την αύξηση του βαθμού διασταύρωσης στη μήτρα η με τη μείωση συγκέντρωσης του διαλύματος και της θερμοκρασίας. Ωστόσο παρουσιάζονται εξαιρέσεις στην αλληλεξάρτηση εκλεκτικότητας και θερμοκρασίας όπως στην περίπτωση των δισθενών ιόντων όπου η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται και αύξηση της εκλεκτικότητας.

Ένας ιοντοεναλλάκτης έχει τη δυνατότητα ρόφησης διαλυμένων ουσιών από το διάλυμα στο οποίο τοποθετείται ενώ ο τρόπος ρόφησης των ασθενών ηλεκτρολυτών δεν διαφέρει από αυτή των μη ηλεκτρολυτών. Όμως κατά τη ρόφηση των ισχυρών ηλεκτρολυτών προκύπτει το εμπόδιο του στατικού ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται κατά τη διαδικασία. Σε αυτήν την περίπτωση διαμορφώνεται μια ισορροπία που προέρχεται από την παρεμπόδιση του φαινομένου της διάχυσης (που περιλαμβάνει μεταφορά μάζας για την εξομάλυνση των διαφορών της συγκέντρωσης) από το ηλεκτρικό φορτίο που αναπτύσσεται λόγω της παράλληλης μεταφοράς του με τη μάζα. Για παράδειγμα έστω ένας κατιοντικός εναλλάκτης μορφής R-A ο οποίος βυθίζεται σε αραιό διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη ίδιου κατιόντος A. Είναι εμφανές

ότι υπάρχουν διαφορές συγκέντρωσης ανάμεσα στις δύο φάσεις εφόσον η συγκέντρωση των κατιόντων μπορεί να είναι μεγαλύτερη στη φάση του ιοντοεναλλάκτη και των ανιόντων μεγαλύτερη στο διάλυμα. Αξίζει να αναφερθεί ότι αρχικά και στις δύο φάσεις υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα η οποία μπορεί να επιτευχθεί με ισοδύναμα γραμμομοριακά ιόντα αντίθετου φορτίου στην κάθε φάση. Εάν τα ιόντα δεν ήταν φορτισμένα η διαφορά συγκέντρωσης θα εξισορροπούσαν μόνο με μεταφορά μάζας (διάχυση). Όμως επειδή η μάζα μεταφέρει και φορτίο αυτή η διαδικασία θα διατάραζε την ηλεκτρική ουδετερότητα. Εξαιτίας αυτού τα ανιόντα που μεταφέρονται στη φάση του ιοντοεναλλάκτη και τα κατιόντα που μεταφέρονται στη φάση του διαλύματος (με σκοπό την εκμηδένιση των διαφορών συγκέντρωσης) οδηγούν στην ανάπτυξη ηλεκτρικού πεδίου. Εν ολίγης τα πρώτα ιόντα που μεταφέρονται λόγω διάχυσης δημιουργούν μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο φάσεων που στην ουσία αποκλείει τον ηλεκτρολύτη έστω και μερικώς από τη φάση του ιοντοεναλλάκτη (Donnan exclusion). Το δυναμικό αυτό του ηλεκτρικού πεδίου ονομάζεται <<Donnan potential>>. Αντίστοιχα το δυναμικό Donnan στην ιοντοεναλλαγή αντισταθμίζει και την τάση των εναλλάξιμων ιόντων να διαχυθούν στο διάλυμα ελκοντάς τα προς το εσωτερικό του ιοντοεναλλάκτη. Η ένταση της δύναμης με την οποία το δυναμικό Donnan επιδρά στα εναλλάξιμα ιόντα είναι ανάλογη με το φορτίο τους. Λόγω το γεγονόςτος αυτού το ιόν με το μεγαλύτερο φορτίο προτιμάται από τον ιοντοεναλλάκτη [1,5].

### 1.2.3.3. Ιονοεναλλακτική ικανότητα (χωρητικότητα)

Η έννοια της χωρητικότητας σε έναν ιοντοεναλλάκτη ορίζεται ως ο αριθμός των ιοντογενών κέντρων σε γραμμομοριακά ισοδύναμα τα οποία περιέχονται σε συγκεκριμένη ποσότητα υλικού. Ο παραπάνω ορισμός της χωρητικότητας είναι μια σταθερά που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των ζεόλιθων. Όμως δεν είναι όλες οι θέσεις της ιοντοεναλλαγής προσβάσιμες από τα ιόντα του διαλύτη. Στην περίπτωση των ζεόλιθων για παράδειγμα μπορεί κάποια ιόντα λόγω μεγάλου μεγέθους να μην μπορούν να εισέλθουν στο αργιλοπυριτικό υλικό. Επιπλέον κατά την χημική ανάλυση του υλικού κάποιες ξένες ενώσεις όπως διάφορα άλατα μπορεί να προσμετρώνται λανθασμένα στα ιοντοεναλλάξιμα ιόντα και να θεωρηθούν θέσεις εναλλαγής. Μάλιστα είναι συχνό το φαινόμενο (ειδικά στους ζεόλιθους) ορισμένες θέσεις να είναι δυσπροσιτες για τα ιόντα.

Από πρακτικής άποψης είναι κομβικότερος ο προσδιορισμός του αριθμού των ιόντων που συμμετέχουν στην ιοντοεναλλαγή παρά της θεωρητικής χωρητικότητας. Η φαινόμενη ή ενεργή ιοντοεναλλακτική ικανότητα η οποία μετράται με ιοντοεναλλακτικές μεθόδους, ορίζεται ως η ποσότητα των εναλλάξιμων ιόντων του υλικού ανά μονάδα μάζας αυτού και εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες.

Όπως αναφέρθηκε η χημική ανάλυση του υλικού, είναι ένας από τους συνηθέστερους τρόπους μέτρησης της ολικής ή θεωρητικής χωρητικότητας για τους ζεόλιθους και ισοδυναμεί με το άθροισμα των γραμμοϊσοδυνάμων των κατιόντων Na, Ca, K και Mg ανά γραμμάριο υλικού.

Αξιοσημείωτοι είναι και οι ακόλουθοι ορισμοί:

Μέγιστο επίπεδο εναλλαγής για ένα ιόν: ορίζεται ως το σημείο πλήρους εναλλαγής (κορεσμού) του υλικού από το μέταλλο υπολογίζεται με διαδοχικές ισορροπίσεις και σε καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης. Από πειραματικά δεδομένα έχει εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής ενός ιοντοεναλλάκτη δεν είναι ίδιο για όλα τα ιόντα. Όπως είναι φυσικό εξαρτάται από τη μορφή του ιόντος και την διαμόρφωση του εναλλάκτη.

Μέγιστο επίπεδο σε ομοϊοντική μορφή: αναφέρεται στα περιεχόμενα γραμμοϊσοδύναμα Na ανά γραμμάριο υλικού, τα οποία προσδιορίζονται μετά από χημική ανάλυση του υλικού, της οποίας προηγείται εκτεταμένη εναλλαγή με ιόντα Na, υπό έντονες συνθήκες, ώστε να επέλθει αντικατάσταση του συνόλου των ιόντων εναλλάκτη.

Οι έννοιες που προαναφέρθηκαν παρουσιάζουν διαφορετικά μεγέθη κάθε ένα από τα οποία δίνει συγκεκριμένες πληροφορίες για τις ιδιότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται αλλά και για την επίδραση των πειραματικών συνθηκών. Συγκεκριμένα, όσον αφορά τη μέγιστη θεωρητική χωρητικότητα (TEC) είναι χρήσιμη για μια πρώτη σύγκριση μεταξύ διαφορετικών υλικών κα σε θεωρητικές προσεγγίσεις, ενώ η ενεργή χωρητικότητα (EEC) είναι χρήσιμη για πειραματική σύγκριση, τόσο μεταξύ υλικών όσο και

μεταξύ προκατεργασιών ή διαφορετικών μετάλλων. Τέλος, το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (MEL) είναι καταλληλότερο για τη σύγκριση των διάφορων ιόντων, την ανάλυση των ισόθερμων ιονοεναλλαγής και τη λειτουργία υπό κλίνη ενώ το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής ομοϊοντικής μορφής (MELo) χρησιμοποιείται ειδικότερα για την ανάλυση των κινητικών μοντέλων, καθώς δίνει το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής, το οποίο μπορεί να επιτευχθεί από το υλικό του εναλλάκτη υπό έντονες συνθήκες (υψηλές συγκεντρώσεις και θερμοκρασία) [1,5].

## Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1

1. M. G. Zamparas, Development of physicochemical methods for restoring eutrophic water bodies, Ph.D., Department of Environmental and Natural Resources Management, School of Engineering, University of Patras, 2016
2. X. Καρασαββίδης, Κινητική και Θερμοδυναμική Μελέτη της προσρόφησης χρωστικών από οξείδια του σιδήρου, αργιλοπυριτικά ορυκτά και ανθρακούχα υλικά, Τμήμα Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος, 2014.
3. Ε. Γιαννοπούλου, Κ. Εταιρίδου, Χρήση προσροφητικών υλικών μικρού κόστους για την απομάκρυνση Cd και Cu, Θεοφράσειο μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών «Περιβαλλοντική και Οικολογική Μηχανική», Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Περιβάλλοντος, Παν. Αιγαίου, 2005.
4. Ο. Μακρίδου, Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της προσροφητικής ικανότητας νέων υβριδικών οργανικών – ανόργανων πορωδών πυριτικών υλικών», Μεταπτυχιακή Διατριβή, Εργαστήριο Γενικής και Ανόργανης Χημικής Τεχνολογίας Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, ΑΠΘ, 2011.
5. Κ. Μπάμπη, Μελέτη της απομάκρυνσης με προσρόφηση από ενεργό άνθρακα των οργανικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης του πόσιμου νερού, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Περιβάλλοντος, Παν. Αιγαίου, 2008.
6. Μ. Καπνιστή, Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη άμορφων και κρυσταλλικών τροποποιημένων προσροφητικών με βάση φωσφορικές ενώσεις του τιτανίου για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων και ραδιονουκλιδίων από υδατικά διαλύματα, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, ΑΠΘ, 2015.
7. Ch. Karasavvidis, Z. Ioannou, A. Dimirkou, Removal of methylene blue from aqueous solutions using modified zeolite and activated carbon under semi-batch and batch operations, Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Conference of Environmental Science and Technology Athens, Greece, 5-7 September 2013
8. B.H.Hameed, A.A.Rahman, Removal of phenol aqueous solutions by adsorption activated carbon prepared biomass material, Journal of Hazardous Materials. 160(2–3), 2008, 576-581



## 2. ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

### 2.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Η ύπαρξη πόρων είναι αυτή που καθορίζει το αν ένα υλικό μπορεί να θεωρηθεί πορώδες σύμφωνα με τον ορισμό κατά IUPAC. Οι πόροι με τη σειρά τους ορίζονται ως κοιλότητες, κανάλια ή διάκενα, τα οποία έχουν μεγαλύτερο βάθος (μήκος) από ότι πλάτος. Οι πόροι ενός στερεού παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλομορφία σχημάτων και μεγεθών με αποτέλεσμα να ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες. Μάλιστα όσον αφορά τις διαφοροποιήσεις που παρουσιάζουν οι πόροι ως προς την προσβασιμότητα ενός εξωτερικού ρευστού μπορούν να διακριθούν σε κλειστούς, ανοιχτούς από το ένα άκρο, που ονομάζονται και τυφλοί (blind pores), ανοιχτούς και από τα δύο άκρα. Ο διαχωρισμός με βάση το σχήμα τους γίνεται σε κυλινδρικούς, με σχήμα μελανοδοχείου (inkbottle), ή με σχήμα καπνοδόχου (funnel shaped). Αξίζει να αναφερθεί ότι σεδόν όλα τα στερεά μπορούν θεωρηθούν έως και σε κάποιο βαθμό πορώδη κυρίως λόγω της ακανόνιστης μορφής που παρουσιάζει η επιφάνειά τους αν και όπως αναφέρθηκε το κριτήριο διάκρισης είναι το βάθος των ανωμαλιών που αυτή εμφανίζει το οποίο πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το πλάτος τους. Γίνεται λοιπόν κατανοητό ότι το μέγεθος (πλάτος ή διάμετρος) των πόρων είναι μια κομβική παράμετρος που χαρακτηρίζει ένα πορώδες υλικό. Μπορούν να διακριθούν τρεις κατηγορίες πόρων σύμφωνα με το μέγεθός τους (κατά IUPAC):

- 1) Πόροι με διάμετρο μεγαλύτερη των 50 nm (0.5  $\mu\text{m}$ ) που ονομάζονται μακροπόροι
- 2) Πόροι με διάμετρο μεταξύ 2 nm και 50 nm που ονομάζονται μεσοπόροι
- 3) Πόροι με διάμετρο μικρότερη των 2 nm που ονομάζονται μικροπόροι

Αντίστοιχα τα πορώδη υλικά κατατάσσονται ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους σε μακροπορώδη, μεσοπορώδη και μικροπορώδη [4].

Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά μικροπορώδη αργιλοπυριτικά υλικά με καλά οργανωμένο σύστημα πόρων και κοιλοτήτων στις διαστάσεις των μικροπόρων (~3-8 Å). Οι διαστάσεις μικροπόρων που διαθέτουν τους προσδίδουν την ιδιότητα του μοριακού κόσκινου (molecular sieve). Έχουν αναδειχθεί ως τα πλέον διαδεδομένα υλικά για χρήσεις ρόφησης, ιοντοεναλλαγής και κατάλυσης κυρίως λόγω της εκλεκτικότητας, της ιονοεναλλακτικής ικανότητας και των όξινων ιδιοτήτων τους. Οι υποστηλωμένοι μεσοπορώδεις άργιλοι ήταν μια από τις πρώτες οικογένειες υλικών που χρησιμοποιήθηκαν είτε για τον διαχωρισμό υλικών μεγαλύτερου μεγέθους, είτε ως καταλύτες για τη μετατροπή ογκωδών μορίων. Η παρασκευή τους επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη φυσικούς αργίλους οι οποίοι επεξεργάζονται με διάφορους τρόπους, όπως είναι η απευθείας παρεμβολή αιωρημάτων μεταλλικών οξειδίων (DIMOS), η τροποποίηση των αργίλων με παρεμβολή οργανικών αμινών, η χρήση διφωσφονικών οξέων. Παρά το γεγονός ότι τα υλικά αυτά διαθέτουν μεσοπόρους, παρουσιάζουν διάφορα μειονεκτήματα όπως μεγάλο εύρος κατανομής του μεγέθους των πόρων, ακανόνιστο πορώδες δίκτυο και σχήμα πόρων που προξενεί κωλύματα στη μεταφορά αντιδρώντων και προϊόντων από και προς το εσωτερικό με αποτέλεσμα το σχηματισμό στρώματος κωκ κατά τις καταλυτικές διεργασίες. Τα μειονεκτήματα αυτά οδήγησαν τους ερευνητές στην αναζήτηση νέων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες.

Οι ανάγκες που έχουν προκύψει από την τεχνολογική πρόοδος σε διάφορα πεδία, όπως η προσρόφηση, ο διαχωρισμός, η κατάλυση, η αποδέσμευση φαρμάκων, οι αισθητήρες, οι νανοδιατάξεις κ.α. κάνουν αναγκαία την ανάπτυξη πορωδών υλικών με ελεγχόμενες δομές και προσαρμοσμένη πορώδη αρχιτεκτονική. Αυτές οι νέες πορώδεις δομές με μέγεθος πόρων μόλις μερικών νανομέτρων θα ήταν κατάλληλες για την επεξεργασία μεγάλων μορίων ικανοποιώντας τις απαιτήσεις των αναπτυσσόμενων εφαρμογών σε τομείς όπως η βιολογία και η διύλιση πετρελαίου. Οι ζεόλιθοι και γενικά τα μικροπορώδη υλικά δεν δύνανται να καλύψουν τις προαναφερόμενες απαιτήσεις καθώς το μέγεθος των πόρων τους είναι μικρότερο των 1.2 nm. Για το λόγο αυτό, παρατηρείται συστηματική έρευνα στην ανάπτυξη νέων μεσοπορωδών υλικών. Οι υποστηλωμένοι μεσοπορώδεις άργιλοι, έχουν μελετηθεί εκτεταμένα από το 1980. Ωστόσο, η γεωμετρική διαμόρφωση των πόρων, η οποία είναι ορθογώνια, δεν τους επιτρέπει να είναι πλήρως ανοιχτοί. Ως αποτέλεσμα οι πόροι δεν είναι εύκολα διαβάσιμοι από τα αντιδρώντα και τα προϊόντα, γεγονός που δυσχεραίνει την καταλυτική διαδικασία. Επίσης όπως αναφέρθηκε, το μέγεθος των πόρων είναι ευρέως κατανοητό και η διευθέτησή τους άτακτη. Οι κυριότεροι μηχανισμοί σχηματισμού των μεσοπορωδών υλικών είναι δύο:

1) **Ο μηχανισμός συνεργετικής αυτοσυνάθροισης (cooperative self-assembly):** Προϊόν αυτού του μηχανισμού είναι μια ανόργανη – οργανική μεσοδομή η οποία σχηματίζεται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ πυριτικών μορίων και επιφανειοδραστικών ενώσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την διαδικασία. Ανάμεσα στην ανόργανη φάση και την επιφανειοδραστική ένωση σχηματίζονται ασθενείς μη ομοιοπολικοί δεσμοί, όπως δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις vanderWaals, ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb κ.α.

2) **Ο μηχανισμός εκμαγείου υγρών κρυστάλλων (Liquid Crystal Templating, LCT):** Αυτός ο μηχανισμός ονομάζεται έτσι λόγω των σχηματιζόμενων υγρών κρυστάλλων των επιφανειοδραστικών μορίων που λειτουργούν ως εκμαγείο γύρω από το οποίο λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπίκνωσης των πρόδρομων πυριτικών ενώσεων. Η λειτουργία του LCT μηχανισμού βασίζεται στην ικανότητα των επιφανειοδραστικών ενώσεων να σχηματίζουν μικκύλια σε διάλυμα ενώ η ιδιότητα αυτή εξαρτάται από την συγκέντρωσή τους στο διάλυμα σύνθεσης. Οι υδροθερμικές συνθήκες είναι απαραίτητες για τον σχηματισμό των μεσοπορωδών πυριτικών υλικών. Η τυπική sol – gel διαδικασία η οποία είναι μια δημοφιλής και αξιόπιστη μεθοδολογία για τη σύνθεση υλικών, ειδικά των μεταλλικών οξειδίων με ομοιόμορφα μικρά μεγέθη σωματιδίων και ποικίλες μορφολογίες, περιλαμβάνεται στην υδροθερμική διαδικασία και πραγματοποιείται μέσω της εξής πειραματικής διαδικασίας. Αρχικά, λαμβάνει χώρα η παρασκευή ενός ομογενούς διαλύματος μέσω διάλυση της επιφανειοδραστικής ένωσης σε έναν διαλύτη, συνήθως νερό. Ακολουθεί η προσθήκη πυριτικών πρόδρομων ενώσεων στο διάλυμα, οι οποίες υφίστανται υδρόλυση και μετασχηματίζονται σε μία φάση sol αποτελούμενη από πυριτικά ολιγομερή. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ολιγομερών και των μικκυλίων των επιφανειοδραστικών ενώσεων οδηγεί στο σχηματισμό του gel. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός των μικροφάσεων και η συνεχής συμπίκνωση των πυριτικών ολιγομερών. Ο σχηματισμός των μεσοπορωδών υλικών είναι μια γρήγορη διαδικασία ειδικά όταν πραγματοποιείται σε διαλύματα κατιονικών τασιενεργών ενώσεων όπου και ολοκληρώνεται σε μόνο 3 – 5 λεπτά. Ο σχηματισμός είναι πιο αργός, συνήθως 30 λεπτά ή και περισσότερο, στην περίπτωση των μη ιονικών τασιενεργών ενώσεων. Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα υδροθερμική επεξεργασία, κατά την οποία επιτυγχάνεται η πλήρης συμπίκνωση και στερεοποίηση καθώς και η βελτίωση της οργάνωσης. Το προϊόν που προκύπτει υφίσταται διήθηση, έκπλυση και ξήρανση. Το οργανικό εκμαγείο απομακρύνεται με καύση ή εκχύλιση με κατάλληλους διαλύτες ώστε να ληφθεί μόνο το μεσοπορώδες υλικό. Τα κύρια πλεονεκτήματά της μεθόδου είναι η απλότητά της και το χαμηλό κόστος που την καθιστούν ένα αποτελεσματικό μέσο παραγωγής υψηλής ποιότητας υλικών. Μερικά από τα παραδείγματα εφαρμογής της διαδικασίας sol-gel αποτελούν η παραγωγή υψηλής ποιότητας υάλων για οπτικές ίνες, λεπτών επικαλυπτικών στρωμάτων και λεπτών σκόνεων οξειδίων. Η διαδικασία sol-gel μπορεί να διακριθεί περιληπτικά στα εξής στάδια:

- Την υδρόλυση και τη συμπίκνωση των προδρόμων ενώσεων και το σχηματισμό κολλοειδούς διασποράς (sol)

- Το σχηματισμό πηκτώματος (gel)

- Την υδροθερμική γήρανση και τη ξήρανση

Πιο συγκεκριμένα, η φάση sol είναι μια κολλοειδής διασπορά στερεών σωματιδίων σε ένα υγρό στο οποίο η διασκορπισμένη φάση είναι μικρή (1-1000nm). Επομένως, η βαρυτική δύναμη είναι αμελητέα και μικρής κλίμακας δυνάμεις, όπως οι δυνάμεις Van der Waals και τα επιφανειακά φορτία δημιουργούν αλληλεπιδράσεις. Η αδράνεια της διεσπαρμένης φάσης είναι τόσο μικρή ώστε να προκαλέσει κίνηση Brown, μια τυχαία κίνηση, οδηγούμενη από κεκτημένη ταχύτητα, η οποία μεταδίδεται από τη σύγκρουση των μορίων. Η φάση sol μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τεχνικές, τη συμπίκνωση και τη διασπορά των σωματιδίων.

Οι βασικές ή όξινες συνθήκες είναι απαραίτητες για τη σύνθεση των οργανωμένων μεσοπορωδών πυριτικών υλικών. Τα ουδέτερα διαλύματα είναι ακατάλληλα για τη σύνθεση οργανωμένων υλικών καθώς τα πυριτικά υλικά παρουσιάζουν υπερβολικά γρήγορους ρυθμούς πολυμερισμού και διασταυρώσεων σε εύρος pH 6 – 8.5.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα μεσοπορωδών υλικών με ομοιόμορφη κατανομή πόρων είναι τα υλικά με την εμπορική ονομασία M41S τα οποία αποτελούν μια νέα κατηγορία που αναπτύχθηκε πρόσφατα (1992) από την ερευνητική ομάδα της εταιρίας Mobil. Τα κύρια χαρακτηριστικά των υλικών αυτών είναι οι μεγάλες ειδικές επιφάνειες (~1000 m<sup>2</sup>/g), η υψηλή θερμική σταθερότητα και η διάμετρος των πόρων που κυμαίνεται

μεταξύ 15-100Å. Τα δημοφιλέστερα μέλη αυτής της κατηγορίας υλικών είναι τα : MCM-41, MCM-48 και MCM-50. Τα μεσοπορώδη υλικά HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) παρά την ονομασία τους δεν διαθέτουν εξαγωνική δομή πόρων, αλλά ένα ακανόνιστο δίκτυο τρισδιάστατων πόρων. Αυτή η ακανόνιστη δομή που τα χαρακτηρίζει ομοιάζει με τη διαμόρφωση του σπόγγου. Η μέθοδος ανάπτυξής τους περιλαμβάνει τη χρήση ουδέτερων αμινών (SO), όπως η δωδεκυλαμίνη (DDA), που διαδραματίζουν το ρόλο επιφανειοδραστικών μοριών καθώς και ουδέτερων πρόδρομων ενώσεων πυριτίου (IO) μέσω μηχανισμού IOSO. Τα HMS συγκριτικά με τα υλικά MCM-41 παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική και υδροθερμική σταθερότητα λόγω των παχύτερων τοιχώματων των πόρων που διαθέτουν. Στα μεσοπορώδη υλικά πυριτίας η ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων μετάλλων μπορεί να αναβαθμιστεί μέσω τροποποίησης της επιφάνειάς τους με σκοπό τη δημιουργία ενός βελτιωμένου υλικού . Η τροποποίηση της επιφάνειας μιας πυριτίας περιλαμβάνει όλες εκείνες τις διαδικασίες που συμβάλλουν στην μεταβολή της χημικής σύστασής γεγονός που μεταλλάσσει ανάλογα τις λειτουργικές της ιδιότητες. Η τροποποίηση της επιφάνειας είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί είτε με φυσική επεξεργασία (θερμική ή υδροθερμική), η οποία έχει ως συνέπεια τη μεταβολή του λόγου συγκεντρώσεων σιλανόλης / σιλοξανίου είτε με χημική επεξεργασία, κατά την οποία μετατρέπονται τα χημικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Η επιφάνεια μιας πυριτίας μπορεί να τροποποιηθεί χημικώς με δύο ξεχωριστές διαδικασίες : τροποποίηση με μια οργανική ένωση ή τροποποίηση με μια ανόργανη ένωση. Οι μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση της επιφάνειας μιας πυριτίας είναι:

Με επικάλυψη (coating) ή απλή ακινητοποίηση του τροποποιητή στην επιφάνεια της πυριτίας μέσω προσρόφησης ή ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ή σχηματισμού δεσμών υδρογόνου ή άλλων αλληλεπιδράσεων

Με εμποτισμό (impregnation) του διαλύματος του τροποποιητή στην πυριτία

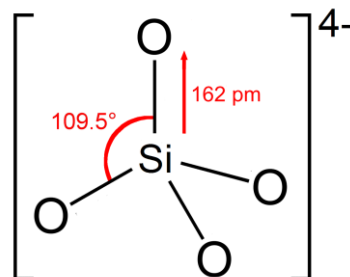
Με εμβολιασμό (covalent grafting ) μιας οργανικής χημικής ένωσης (σιλάνιο) στην επιφάνεια της πυριτίας

Με τη διαδικασία sol-gel ή co-condensation ή direct synthesis ή one – pot synthesis, όπου πραγματοποιείται η ενσωμάτωση του σιλανίου στη δομή της μεσοπορώδους πυριτίας κατά το στάδιο σύνθεσής της [5].

## 2.2.ΑΡΓΙΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

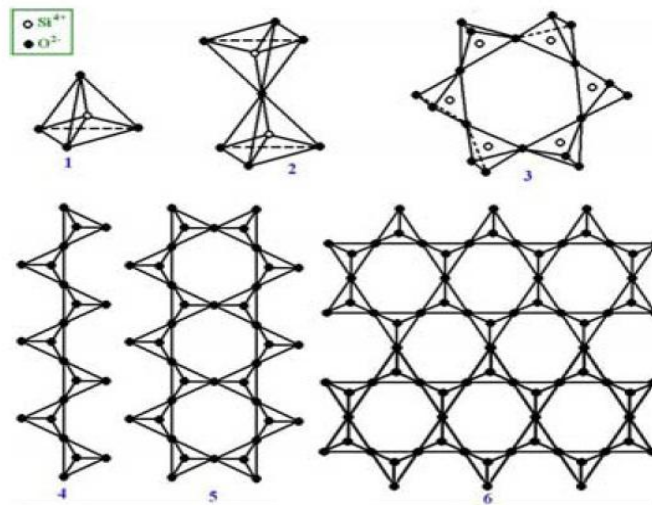
### 2.2.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Ο φλοιός της Γης αποτελείται κατά κύριο λόγο από αργιλοπυριτικά ορυκτά. Η δομική μονάδα των αργιλοπυριτικών ορυκτών αποτελείται από ένα τετραεδρικής δομής μόριο πυριτίου – οξυγόνου (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>.



Φυλλόμορφοι άργιλοι (clays) θεωρούνται τα κρυσταλλικά ορυκτά που περιέχουν ως κύρια συστατικά το αργίλιο και το πυρίτιο. Σε ορισμένους μοριακούς σχηματισμούς, μέταλλα όπως το μαγνήσιο ή ο σίδηρος μπορούν να υποκαταστήσουν ολικά ή εν μέρει το αργίλιο ενώ είναι επίσης πιθανό να περιέχουν αλκάλια ή αλκαλικές γαίες ανάμεσα στα φύλλα τους. Πολλοί τύποι εδαφών περιέχουν αργιλοπυριτικά ορυκτα στα συστατικά τους, τα οποία προέρχονται είτε από αποθέσεις ηφαιστειακής τέφρας, είτε αποτελούν το δευτερογενές προϊόν της αποσάρθρωσης πετρωμάτων αστρίων από την επίδραση διαλυμάτων πλούσιων σε μαγνήσιο και ασβέστιο. Με κριτήριο τα δομικά τους χαρακτηριστικά διακρίνονται στις ομάδες του τάλκη, του πυροφυλλίτη, της μίκας, του ιλλίτη, του χλωρίτη, του βερμικουλίτη, του σμεκτίτη, του κανδίτη, του σερπεντίτη και του παλυγορσκήτη. Κάθε άτομο πυριτίου (Si) περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου (O), που σχηματίζουν ένα πυριτικό τετράεδρο, με ισχυρούς (εσωτερικούς) ομοιοπολικούς δεσμούς και τετραπλό (εξωτερικό) αρνητικό φορτίο. Τα ανιόντα πυριτικά τετράεδρα (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> συνδέονται με διάφορα

κατιόντα, όπως αργιλίου (Al) ή μαγνησίου (Mg) ή σιδήρου (Fe) και γειτονικά πυριτικά τετράεδρα, σχηματίζοντας διατάξεις με μορφές ομάδων(2), δακτυλίων(3), αλυσίδων(4), ταινιών(5) και στρωμάτων ή φύλλων(6).



Αυτοί οι τρόποι σύνδεσης παρέχουν ανεξάντλητες δυνατότητες σχηματισμού διαφόρων ορυκτών. Τα ορυκτά των οποίων τα μόριά τους είναι διατεταγμένα σε φύλλα ονομάζονται φυλλοπυριτικά. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν οι ομάδες: των αργιλικών ορυκτών, των σερπεντινών, των μαρμαρυγιών, του τάλκη και των χλωριτών. Η ομάδα των αργιλικών ορυκτών αποτελούν τη σημαντικότερη ομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών. Ο δομικός σκελετός των φυλλοπυριτικών ορυκτών αποτελείται από εναλλασσόμενα πυριτικά τετραεδρικά και αργιικά οκταεδρικά στρώματα. Τα πυριτικά τετράεδρα των φυλλοπυριτικών ορυκτών μοιράζονται τα τρία οξυγόνα της βάσης τους με γειτονικά τους τετράεδρα και ενώνονται έτσι σε επίπεδους σχηματισμούς, τα τετραεδρικά στρώματα, με βασική δομική μονάδα το  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ . Οι βάσεις των τετραέδρων σχηματίζουν μεταξύ τους εξαμελείς δακτυλίους. Στην κορυφή των τετραέδρων παραμένει το τέταρτο οξυγόνο ελεύθερο που μπορεί να συνδεθεί με άλλα κατιόντα. Στο κέντρο του κάθε δακτυλίου και στο ύψος των οξυγόνων των κορυφών των τετραέδρων βρίσκεται ένα υδροξύλιο (OH). Τα τετραεδρικά στρώματα στοιβάζονται κατά ύψος με τρόπο, ώστε οι βάσεις και οι κορυφές τους να «αντικρίζουν» αντίστοιχα τις βάσεις και τις κορυφές των γειτονικών τους στρωμάτων, ενώ μεταξύ των τετραεδρικών στρωμάτων παρεμβάλλονται στρώματα κατιόντων, όπως αργιλίου, μαγνησίου ή σιδήρου (Al, Fe, Mg). Τα κατιόντα των μετάλλων συντάσσονται οκταεδρικά με τα οξυγόνα των κορυφών και με τα υδροξύλια των τετραεδρικών στρωμάτων του πυριτίου. Σχηματίζουν μεταξύ των τετραεδρικών στρωμάτων οκταεδρικά στρώματα. Στα οκταεδρικά στρώματα κάθε άτομο μετάλλου, συνήθως αργιλίου (Al) ή και μαγνησίου (Mg), περιβάλλεται από οξυγόνα και υδροξύλια. Με το σχηματισμό των οκταεδρικών στρωμάτων δημιουργούνται σύνθετες συστρωματώσεις εναλλασσόμενων πολυεδρικών στρωμάτων πυριτίου και αργιλίου (ή και άλλων μετάλλων), που συνθέτουν τα κρυσταλλικά πέταλα του ένυδρου πυριτικού αργιλίου, δηλαδή της αργίλου.

Τα τετραεδρικά και τα οκταεδρικά στρώματα εναλλάσσονται μεταξύ τους με διάφορους τρόπους και ακολουθίες, σχηματίζοντας διαφορετικούς τύπους κρυσταλλικών πετάλων, που σε συνδυασμό και με τα κατιόντα διαφορετικών κάθε φορά μετάλλων, δίνουν τα διάφορα είδη των αργιλικών ορυκτών. Ο καολίνη είναι διστρωματική άργιλος. Τα πέταλά του σχηματίζονται από ένα τετραεδρικό και ένα οκταεδρικό στρώμα. Ο ιλλίτης και ο μοντιμοριλλονίτης είναι τριστρωματικές άργιλοι. Τα πέταλά τους σχηματίζονται από δύο τετραεδρικά στρώματα και ένα οκταεδρικό στρώμα ανάμεσα τους. Μεταξύ των πετάλων παρεμβάλλεται κενός χώρος που ονομάζεται ενδοστρωματικός χώρος. Καταλαμβάνεται από ανταλλάξιμα ιόντα και ενδοστρωματικό νερό. Οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των πετάλων της αργίλου αυξάνονται και δίνουν στα υγρά αργιλικά μείγματα μεγάλη πλαστικότητα εξαιτίας:

Της μεγάλης επιφάνειας των πετάλων

Του αρνητικού φορτίου της επιφάνειας των τετραεδρικών πυριτικών στρωμάτων

Της μεσολάβησης νερού

Της μεσολάβησης ανταλλάξιμων ιόντων [1].

### 2.2.2. ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Μια κατηγορία αργιλοπυριτικών υλικών είναι και οι ζεόλιθοι η κρυσταλλική δομή των οποίων παρουσιάζει κοιλότητες, οι οποίες καταλαμβάνονται από ιόντα και μόρια νερού. Τα μόρια αυτά εμφανίζουν σημαντική ελευθερία κινήσεων, γεγονός στο οποίο οφείλονται οι ικανότητες της ιοντοεναλλαγής και της αφυδάτωσης στους ζεόλιθους. Οι ζεόλιθοι είναι στην ουσία κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά άλατα στοιχείων των ομάδων ΙΑ και ΙΙΑ του περιοδικού πίνακα, όπως το νάτριο, το κάλιο, το μαγνήσιο και το ασβέστιο. Ο όρος ζεόλιθος (ζέση=βρασμός + λίθος) προκύπτει από την ιδιότητα των συγκεκριμένων ορυκτών να αποβάλλουν το νερό που περιέχουν όταν θερμαίνονται, δίνοντας την εντύπωση ότι βράζουν. Η ποσότητα του προσροφημένου νερού στους διαύλους (ζεολιθικό νερό) κυμαίνεται από 10 – 25 % του αφυδατομένου μέλους. Θέρμανση σε θερμοκρασία άνω των 100 °c προκαλεί τη συνεχή αποβολή του ζεολιθικού νερού ενώ με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας επέρχεται η επαναπροσρόφησή του. Τα φαινόμενα της αφυδάτωσης και της ιοντοεναλλαγής στους ζεόλιθους είναι αντιστρεπτά. Υπάρχουν περισσότερα από 30 είδη ζεολιθών στη φύση ενώ 20 από αυτά απαντώνται σε ιζηματογενή αποθέματα. Τα πιο κοινά είδη ζεολιθών που εμφανίζονται είναι οι: κλινοπτιλόλιθος, μορδενίτης, χαβαζίτης, αναλκιμίτης, φιλλιψίτης, εριονίτης και ευλανδίτης.

Οι ζεόλιθοι στη καθαρή τους μορφή είναι λευκοί ή άχρωμοι, ενώ η παρουσία προσμίξεων (π.χ. οξειδίων σιδήρου ή άλλων μετάλλων) προσδίδει σε πολλούς από αυτούς διάφορες αποχρώσεις. Η πυκνότητα τους κυμαίνεται από 2 – 2,3 gr/cm<sup>3</sup>, ενώ ποικιλίες ζεολιθών πλούσιες σε Βα έχουν πυκνότητα που κυμαίνεται από 2,5 – 2,8 gr/cm<sup>3</sup>. Οι σχετικά μικρές τιμές πυκνότητας που παρουσιάζουν οι ζεόλιθοι οφείλονται στην πλήρωση των διαύλων του ζεολιθικού πλέγματος με νερό. Χαρακτηριστικές ιδιότητες των ζεολιθών αποτελούν οι εξής:

- Ενυδάτωση υψηλού βαθμού
- Μικρή πυκνότητα και μεγάλο όγκο, κενό κατά την ενυδάτωση
- Σταθερότητα κρυσταλλικής δομής
- Μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα
- Ομοιομορφία διαύλων, μοριακού μεγέθους
- Ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών)
- Ικανότητα κατάλυσης

Οι ζεόλιθοι βρίσκουν ευρείες περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως η ρόφηση βαρέων μετάλλων και η απομάκρυνση αμμωνίας από υγρά αστικά απόβλητα. Οι ζεόλιθοι και συγκεκριμένα οι κλινοπτιλόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμα και σε διεργασίες προσρόφησης ραδιενεργών ισοτόπων (Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) από υγρά απόβλητα, αλλά και για την αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από ραδιενεργά στοιχεία. Επίσης περιοχές οι οποίες παρουσιάζουν ζεολιθικά πετρώματα θεωρούνται κατάλληλες ως θέσεις ταφής ραδιενεργών αποβλήτων. Τα ραδιενεργά υλικά επιρεάζουν άμεσα τους ζεόλιθους με τους οποίους έρχονται σε επαφή κατά την επεξεργασία τους κυρίως μέσω της θερμότητας και της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τα πρώτα. Έτσι η θερμοκρασία και η ακτινοβολία αποτελούν δύο παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπόψη σε τέτοιες διαδικασίες. Η θερμική συμπεριφορά του κλινοπτιλόλιθου έχει διερευνηθεί και ερμηνευθεί διεξοδικά από πλήθος ερευνών. Ο κλινοπτιλόλιθος παραμένει σταθερός θερμοιόμενος έως και τους 700° C για 12 h. Η θερμική συμπεριφορά επιρεάζεται από τα ανταλλάξιμα κατιόντα τα οποία υπάρχουν στο πλέγμα του ζεολίθου, καθώς και από ένα συνδυασμό άλλων παραγόντων όπως ο λόγος Si/Al [1,2].

## 2.3.ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

### 2.3.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Ο ορισμός του ενεργού άνθρακα αντιστοιχεί σε οποιοδήποτε ανθρακούχο υλικό που διαθέτει εκτεταμένη εσωτερική ειδική επιφάνεια, ανεπτυγμένη μικροπορώδη δομή και διαθέσιμα ενεργά κέντρα, με ικανότητα προσρόφησης ουσιών από υγρά και αέρια. Η διαμόρφωση του ενεργού άνθρακα αποτελείται από παράλληλα γραφίτικά επίπεδα. Τα επίπεδα αυτά, εκτός από άνθρακα, περιέχουν και μικρές ποσότητες ετεροατόμων (O, H, S, N) που σχηματίζουν λειτουργικές ομάδες στην περιφέρεια των επιπέδων, οι οποίες εμποδίζουν τον προσανατολισμό τους σε παράλληλη διάταξη. Ως αποτέλεσμα τα επίπεδα αποκτούν μια ακανόνιστη διευθέτηση που ονομάζεται τουρμποστατική δομή. Η παραγωγή του ενεργού άνθρακα

περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια. Το πρώτο είναι η πυρόλυση του πρόδρομου οργανικού υλικού (ορυκτός άνθρακας, βιομάζα, ελαστικά) σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι τους 800 – 900°C. Το δεύτερο είναι η κατεργασία του παραγόμενου εξανθρακώματος (char) με κάποιο οξειδωτικό αέριο (ατμός, αέρας, CO<sub>2</sub>) σε υψηλή θερμοκρασία. Ο μηχανισμός αυτός περιγράφει τη φυσική ενεργοποίηση. Όταν πραγματοποιείται ενεργοποίηση του πρόδρομου υλικού, που έχει υποστεί κατεργασία με συγκεκριμένες χημικές ενώσεις, αναφερόμαστε στη χημική ενεργοποίηση. Τέτοιες ενώσεις είναι το ZnCl<sub>2</sub>, το KOH και το H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Αξίζει να σημειωθεί πως η χημική ενεργοποίηση γίνεται με τη χρήση χημικών μέσων και είναι ξεχωριστό στάδιο από την πυρόλυση. Συμπερασματικά η χημική ενεργοποίηση και η ενεργοποίηση ατμού αποτελούν δύο διαφορετικές διαδικασίες παραγωγής ενεργού άνθρακα. Κατά την χημική ενεργοποίηση, διάφορα οξέα αναμιγνύονται με το υλικό προκειμένου να επέλθει διεύρυνση των λεπτών πόρων ενώ κατά την ενεργοποίηση με ατμό, το υλικό αναμιγνύεται με τα αέρια ατμών σε υψηλή θερμοκρασία.

### 2.3.2. ΚΥΡΙΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ

Η κατάταξη του ενεργού άνθρακα είναι δύσκολη λόγω του γεγονότος ότι στην βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετά είδη ενεργού άνθρακα τα οποία διαφέρουν από χώρα σε χώρα και φέρουν διαφορετικές ονομασίες. Είναι λοιπόν επιτακτική η ανάπτυξη μιας ενιαίας πολιτικής γύρω από την κατασκευή αλλά και την τυποποίηση τους που θα επιτρέψει την διάδοση της τεχνογνωσίας και τη μείωση του κόστους παραγωγής. Παρακάτω γίνεται μια διάκριση σύμφωνα με τις φυσικές ιδιότητες των ενεργών ανθράκων.

**Ενεργός άνθρακας σε σκόνη (Powder active carbon):** Παραδοσιακά ο ενεργός άνθρακας παρασκευάστηκε σε μορφή σκόνης. Σε αυτή τη μορφή παρουσιάζει την μέγιστη δυνατή επιφάνεια συναλλαγής αλλά παράλληλα μικρή απόσταση διάχυσης. Παρασκευάζεται από συντετριμμένα σωματίδια άνθρακα από τα οποία γύρω στο 95% αυτών θα περάσουν μέσα από κόσκινο. Για να μπορέσει ένας παραγόμενος ενεργός άνθρακας να συμπεριληφθεί στην παρούσα κατηγορία θα πρέπει να μπορεί να διέλθει μέσα από κόσκινο διαμέτρου 0.297mm. Η μορφή PAC (μέγεθος σωματιδίων 1-150μm) ενδείκνυται για μη συνεχείς διαδικασίες. Επίσης η δοσομέτρηση επιτελείται πολύ εύκολα. Υπάρχει μεγάλο εύρος προϊόντων PAC: μικροπορώδη, μεσοπορώδη, μακροπορώδη, αλκαλικά, όξινα, ουδέτερα, κατάλληλα για απορρόφηση ή εξειδικευμένα στο φιλτράρισμα.

**Κοκκοποιημένος ενεργός άνθρακας (Granulated active carbon):** Η συγκεκριμένη κατηγορία έχει λίγο μεγαλύτερο μέγεθος από τον άνθρακα σε σκόνη και συνεπώς παρουσιάζει μια μικρότερη συγκριτικά επιφάνεια συναλλαγής διαθέτοντας όμως μεγαλύτερη ταχύτητα διάχυσης με αποτέλεσμα να είναι καταλληλότερος για προσρόφηση αερίων και ατμών. Για να μπορέσει ένας παραγόμενος ενεργός άνθρακας να συμπεριληφθεί στην παρούσα κατηγορία θα πρέπει το 85% της ποσότητας του να μπορεί να διέλθει μέσα από κόσκινο διαμέτρου 0.42mm. Η μορφή GAC (μέγεθος σωματιδίων 0,5-4 mm) είναι κατάλληλη για συνεχείς διαδικασίες. Επίσης έχει το σημαντικό πλεονέκτημα της δυνατότητας αναγέννησης που επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση του ενεργού άνθρακα.

**Σφαιρικός ενεργός άνθρακας (Spherical activated carbon):** Η διαδικασία παραγωγής περιλαμβάνει την τήξη πίσσας παρουσία ναφθαλίνης μαζί με μικρά σωματίδια ώστε στο τέλος της διεργασίας να ληφθούν σφαιρικά σωματίδια. Στη συνέχεια το προϊόν έρχεται σε επαφή με νάφθα με σκοπό την απομάκρυνση της ναφθαλίνης και τη δημιουργία του επιθυμητού πορώδους υλικού. Ύστερα λαμβάνει χώρα η θέρμανση του πορώδους υλικού μεταξύ 100-400°C σε οξειδωτική ατμόσφαιρα που περιέχει 30% κατ' όγκο οξυγόνο. Οι οξειδωμένες σφαίρες θερμαίνονται στους 150-700°C παρουσία αμμωνίας ώστε να εισαχθεί σε αυτές άζωτο και τέλος ενεργοποιούνται με CO<sub>2</sub>. Τα τελικά προϊόντα παρουσιάζουν άριστη μηχανική αντοχή και προσροφητική ικανότητα.

**Γονιμοποιημένος ενεργοποιημένος άνθρακας (Impregnated activated carbon):** Αποτελεί ουσιαστικά πορώδη άνθρακα ο οποίος περιέχει διάφορες μη οργανικές ουσίες όπως Al, Fe, Li, Ca κ.α

**Ενεργός άνθρακας με επικάλυψη πολυμερούς (Polymers coated active carbon):** Πορώδης ενεργός άνθρακας ο οποίος επικαλύπτεται με βιοσυμβατό πολυμερές ώστε να προσδώσει στον άνθρακα μια μόνιμη λεία εμφάνιση χωρίς παράλληλα να μειώνει την προσβασιμότητα των πόρων.

**Ενεργός άνθρακας σε σβόλους (Pelletized active carbon):** Πρόκειται για ενεργό άνθρακα ο οποίος έχει μεγαλύτερες διαστάσεις από τον κοκκοποιημένο με ανάλογες ιδιότητες. Το σχήμα του μοιάζει πολύ με την επεξεργασμένη καύσιμη πρώτη ύλη βιομάζας [3].

### 2.3.3.Τεχνικά χαρακτηριστικά

Οι διάφοροι τύποι ενεργού άνθρακα, εκτός από την προέλευσή τους διακρίνονται με βάση τις ιδιότητες και τις προδιαγραφές τους. το μέγεθος και τη δομή των πόρων του ενεργού άνθρακα επηρεάζει την απορροφητικότητα του η οποία μπορεί να προσδιοριστεί με συγκεκριμένες μεθόδους.

**Μέγεθος πόρων (particle size):** Η σωστή κατανομή της διαμέτρου των πόρων είναι απαραίτητη προκειμένου να διευκολύνει τη διαδικασία προσρόφησης παρέχοντας τον χώρο και τα απαραίτητα κανάλια μεταφοράς της προς ρόφηση ουσίας.

**Βαθμός ιωδίου (iodine number):** Αποτελεί τη βασικότερη παράμετρο απόδοσης του ενεργού άνθρακα. Η μέτρηση της ποσότητας του ιωδίου που προσροφάται υπό συγκεκριμένες συνθήκες μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του αριθμού των μικροπόρων και τη συσχέτιση με την εσωτερική επιφάνεια του υλικού.

**Αριθμός κυανό του μεθυλενίου (Methylene Blue):** Ο αριθμός των μεσο και μακροπόρων του άνθρακα μπορεί να προσδιοριστεί από την μέτρηση της ποσότητας κυανού του μεθυλενίου που προσροφάται υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Έτσι ορίζεται η ικανότητα κατακράτησης μεγάλων μορίων (χρωστικές, χουμικά οξέα, απορρυπαντικά). Ένας μέσος όρος γύρω στα 200 mg/g υποδηλώνει καλή ποιότητα άνθρακα.

**Εσωτερική επιφάνεια με μέτρηση BET:** Η εσωτερική επιφάνεια του υλικού η οποία καθορίζεται από την «ενεργοποίηση» του (θερμική κατεργασία) σχετίζεται θετικά με την ικανότητα προσρόφησης του άνθρακα. Η εσωτερική επιφάνεια του ενεργού άνθρακα μετράται με τη μέθοδο που ανακάλυψαν οι Brunauer, Emmett & Teller. Αυτή περιλαμβάνει τον εμποτισμό του άνθρακα σε υγρό άζωτο (-196°C), δημιουργόντα στην επιφάνεια μια στρώση πάχους 1 μορίου αζώτου που καθιστά δυνατή τη μέτρηση της επιφάνειας. Σε καλής ποιότητας άνθρακα, η μέση τιμή είναι τα 1000 m<sup>2</sup>/g.

**Υγρασία (moisture content):** Αντιστοιχεί στη ποσότητα του νερού που υπάρχει στον άνθρακα σε κανονικές συνθήκες. Η φυσιολογική της τιμή κυμαίνεται μεταξύ 1 και 5 %.

**Dechlorination half value:** Αντιστοιχεί στην ικανότητα κατακράτησης χλωρίου και μετρά το ύψος της στρώσης ενεργού άνθρακα (εκφρασμένο σε cm) που απαιτείται προκειμένου να μειωθεί στο μισό (από 5 ppm σε 2.5 ppm) η περιεκτικότητα ενός διαλύματος σε Cl<sub>2</sub>, με ροή 36 m/h κατά τη διάρκεια μισής ώρας [7].

### 2.3.4.ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΖΟΥΝ ΤΟΝ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

Τα βασικά στοιχεία που χαρακτηρίζουν έναν ενεργό άνθρακα είναι:

- Προσρόφηση τετραχλωράνθρακα
- Ενεργή επιφάνεια
- Αριθμός Ιωδίου
- Κοκκομετρία
- Πυκνότητα
- Αριθμός σκληρότητας
- Περιεκτικότητα σε τέφρα
- Περιεκτικότητα σε υγρασία
- Καμπύλες αντίστροφης πλύσης
- Καμπύλες πτώσης πίεσης

#### Προσρόφηση τετραχλωράνθρακα

Αποτελεί μέθοδο προσδιορισμού του βαθμού ενεργοποίησης του άνθρακα κατά την οποία μετράται ο συνολικός όγκος των πόρων του ενεργού άνθρακα. Όσο μεγαλύτερη η τιμή που προκύπτει, τόσο μεγαλύτερος ο συνολικός όγκος των πόρων του άνθρακα, γεγονός που συνεπάγεται μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα.

#### Ενεργή επιφάνεια

Με τη μέθοδο αυτή μετράται η συνολική ενεργή επιφάνεια του άνθρακα και εκφράζεται σε m<sup>2</sup>/gr. Όσο μεγαλύτερη η ενεργή επιφάνεια τόσο μεγαλύτερη η ικανότητα προσρόφησης ρύπων, που μεταφράζεται σε μεγαλύτερο χρόνο ζωής για τον άνθρακα.

#### Αριθμός Ιωδίου

Η τιμή αντιστοιχεί στην ποσότητα του ιωδίου (σε mg) που μπορεί να προσροφηθεί από 1gr ενεργού άνθρακα. Βάση του αριθμού του ιωδίου δύναται να προσδιοριστεί ο αριθμός των μικροπόρων του άνθρακα, των πόρων δηλαδή στους οποίους επιτελείται η προσρόφηση των ρύπων χαμηλού μοριακού βάρους, καθώς και των παρασιτοκτόνων, χλωριωμένων υδρογονανθράκων και THM's.

#### **Κοκκομετρία**

Η κοκκομετρία του άνθρακα επιδρά στην πτώση πίεσης και στα κινητικά μοντέλα προσρόφησης. Συνήθως τα κινητικά μοντέλα προσρόφησης παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα παρουσία μικρότερης κοκκομετρίας. Η μέση διάμετρος του κόκκου επηρεάζει την πτώση πίεσης στην κλίση. Αποτελεσματικό μέγεθος και συντελεστής ομοιομορφίας επηρεάζουν τα υδραυλικά χαρακτηριστικά του άνθρακα.

#### **Πυκνότητα**

Η πυκνότητα του ενεργού άνθρακα προσδιορίζει την συνολική ποσότητα σε κιλά που έχουμε στα φίλτρα συγκεκριμένου όγκου. Ο προσδιορισμός της συνολικής ποσότητας είναι βασικός για τον μετέπειτα υπολογισμό της συνολικής ενεργής επιφάνειας. Η ποσότητα ενεργού άνθρακα είναι ανάλογη της προσροφητικής επιφάνειας, άρα και του χρόνου ζωής του άνθρακα.

#### **Αριθμός σκληρότητας**

Χαρακτηρίζει την αντοχή του άνθρακα. Ιδιαίτερη βαρύτητα πρέπει να δίνεται στην τιμή αυτή κατά την διαδικασία αναγέννησης του κορεσμένου από ρύπους άνθρακα. Στην περίπτωση αυτή η τιμή του αριθμού σκληρότητας πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη, κατά προτίμηση πάνω από 95.

#### **Περιεκτικότητα σε τέφρα**

Εκφράζεται σαν το ποσοστό % του βάρους του άνθρακα που έγινε τέφρα ως προς την αρχική ποσότητα σε συγκεκριμένες συνθήκες.

#### **Περιεκτικότητα σε υγρασία**

Εκφράζεται σαν το ποσοστό % του βάρους του άνθρακα όπως αυτός είναι συσκευασμένος.

#### **Καμπύλες αντίστροφης πλύσης**

Απαραίτητες για το σχεδιάσμα των φίλτρων του ενεργού άνθρακα. Οι καμπύλες δίνονται συνήθως σε δύο θερμοκρασίες 10°C και 20°C, σαν επί τοις % εκτόπιση της κλίσης του άνθρακα προς την ταχύτητα ροής. Η εκτόπιση της κλίσης (Bed Expansion) πρέπει να είναι 30% ώστε να έχουμε σωστό και πλήρη καθαρισμό της κλίσης του ενεργού άνθρακα. Αυτό απαιτεί κατά τον σχεδιάσμα των φίλτρων να προβλεφθεί ένα συνολικό ύψος κλίσης κατά 50% (30% εκτόπιση + 20% συντελεστή ασφαλείας) μεγαλύτερο του ύψους της κλίσης του άνθρακα.

#### **Καμπύλη πτώσης πίεσης**

Εκφράζεται σαν millibar/μέτρο κλίσης άνθρακα προς ταχύτητα ροής. Η καμπύλη της πτώσης πίεσης εξαρτάται από την κοκκομετρία του άνθρακα [3].

### **2.3.5.ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ**

Ο ενεργός άνθρακας, εκτός από την επεξεργασία νερού, χρησιμοποιείται στον καθαρισμό των αποβλήτων (ανακύκλωση), στον καθαρισμό του αέρα (πχ κλιματιστικά, καμινάδες εργοστασίων), στην ιατρική (σε δηλητηριάσεις), κ.α. Τα φίλτρα του ενεργού άνθρακα χρησιμοποιούνται εδώ και αρκετές εκατοντάδες χρόνια και θεωρούνται ένα από τα παλαιότερα μέσα καθαρισμού του νερού. Η ανακάλυψη των ιδιοτήτων του άνθρακα και η εκμετάλευση αυτών επεκτείνονται σε τέτοιο βάθος στην ιστορία του ανθρώπινου πολιτισμού, ώστε να μην είναι εφικτή η χρονολόγηση της έναρξης χρήσης του στη καθημερινότητα του ανθρώπου. Σύμφωνα με τις ιστορικές καταγραφές οι αρχαίοι Ινδοί χρησιμοποιούσαν άνθρακα για την εξυγίανση του πόσιμου νερού, οι Αιγύπτιοι τον χρησιμοποιούσαν για την αποτοξίνωση του οργανισμού από το 1500 π.Χ., ενώ ο Ιπποκράτης τον περιελάμβανε συχνά στις διάφορες θεραπείες του. Το 1831 ένας γάλλος χημικός ονόματι Pierre-Fleurus Touery κατάποσε μπροστά στους συναδέλφους του στη Γαλλική Ακαδημία Ιατρική (French Academy of Medicine) μια δόση στρυχνίνης, 10 φορές μεγαλύτερη από τη μέση θανατηφόρα δόση, χωρίς ωστόσο να πάθει το παραμικρό, προς μεγάλη έκπληξη των παρεβρισκομένων, καθώς παράλληλα με τη λήψη του δηλητηρίου είχε λάβει μια ποσότητα άνθρακα, περίπου 15 gr, ο οποίος και δέσμευσε το δηλητήριο εξ'ολοκλήρου. Τριάντα περίπου χρόνια αργότερα (1862) πραγματοποιήθηκε η πρώτη σύγχρονη χρήση ενός φίλτρου άνθρακα για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού. Το φιλτράρισμα με άνθρακα βρήκε περαιτέρω εφαρμογή στα μέσα της δεκαετίας του 1970 από τους Η.Άλλεν Ράις και Άλβιν Ε. Ράις (H. Allen Rice & Alvin E. Rice ), όταν κατασκεύασαν για πρώτη φορά ένα πορώδες φίλτρο άνθρακα



για χρήση στο πόσιμο νερό. Υπάρχουν δύο κυρίαρχες μορφές φίλτρων άνθρακα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία φιλτραρίσματος: τα συμπαγή φίλτρα ενεργού άνθρακα σε σκόνη (carbon block) και τα κοκκώδη φίλτρα ενεργού άνθρακα (granular activated carbon). Σε γενικές γραμμές, τα φίλτρα άνθρακα μπλοκ είναι πιο αποτελεσματικά στην εξάλειψη μεγαλύτερου αριθμού ρύπων, λόγω της αύξησης της επιφάνειας του άνθρακα. Σε κάποια φίλτρα άνθρακα χρησιμοποιούνται και δευτερεύοντα μέσα, όπως το ασήμι ή KDF-55, για την πρόληψη της ανάπτυξης βακτηρίων στο φίλτρο.

Συνοπτικά ο ενεργός άνθρακας στις μέρες μας κατασκευάζεται με συγκεκριμένα τεχνικά χαρακτηριστικά ώστε να ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις ποικίλων εφαρμογών, όπως:

Καθαρισμός αέρα-Λυμάτων,οσμών

Μάσκες αερίου με ανταπόκριση στα διεθνή πρότυπα-CEN,NIOSH,κλπ.

Αποθείωση Φυσικού αερίου

Απομάκρυνση υδραργύρου

Απορρόφηση βαρέων μετάλλων

Απομάκρυνση ραδιενεργών ιωδιούχων αποβλήτων στη πυρηνική βιομηχανία

Πόλεμο αερίων-NBC φίλτρα και μάσκες αερίων

Καμινάδες εργοστασίων στη βιομηχανία

Φιλτράρισμα του νερού [20]

### **2.3.6. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

#### **2.3.6.1. ΒΙΟΡΟΦΗΤΕΣ (BIOSORBENTS)**

Οι ενεργοί άνθρακες έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες επιστημονικές μελέτες με σκοπό την απομάκρυνση ποικίλων χημικών ουσιών από υδατικά διαλύματα. Οι άνθρακες αυτοί έχουν παρασκευαστεί είτε με χημική ενεργοποίηση, είτε με πυρόλυση ενώ διάφορα φυσικά υλικά αποτελούν τη πρώτη ύλη για την παραγωγή τους, ώστε εν τέλει να λειτουργήσουν ως βιοενεργά προσροφητικά μέσα. Τα υλικά αυτά μπορεί είτε να αποτελούν παραπροϊόντα των βιομηχανιών επεξεργασίας γεωργικών προϊόντων, είτε να ανήκουν στην κατηγορία της βιομάζας. Ωστόσο η ενεργοποίηση στην οποία υπόκεινται, συμβάλλει στην αξιοποίηση των διαφόρων ευτελών υλικών φυτικής προέλευσης για την διεκπεραίωση διεργασιών που στοχεύουν στην προστασία του περιβάλλοντος, δίνοντας μια άλλη δυναμική στην αύφορο ανάπτυξη των εμπλεκόμενων τομέων της βιομηχανίας. Η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των βιοενεργών υλικών που προέρχονται από γεωργικά προϊόντα είναι αναγκαία κατά τη διαδικασία μιας προσρόφησης και επιτυγχάνεται με μια πολύ μικρή προεπεξεργασία. Οι πλύσεις με βραστό και κρύο νερό, το στέγνωμα και το κοσκίνισμα αποτελούν κάποια από τα παραδείγματα των διάφορων μεθόδων επεξεργασίας. Η χρήση των βιοενεργών υλικών, συμβάλλει στη μείωση του κόστους παραγωγής και ενέργειας που απορρέει κυρίως από την θερμική επεξεργασία στην οποία υπόκειται το υλικό κατά την πυρόλυση, προκειμένου να δημιουργηθεί ο ενεργός άνθρακας. Παρακάτω παρατίθενται ορισμένα παραδείγματα επεξεργασίας τέτοιων υλικών. Στην περίπτωση της σόγια που της έχει αφαιρεθεί το λάδι, η προεπεξεργασία της περιλαμβάνει πλύσιμο με απιονισμένο νερό, στέγνωμα, προσθήκη  $H_2O_2$  προκειμένου να αφαιρεθούν οι οργανικές της προσμίξεις και το κοσκίνισμα [8]. Το κέλυφος του ρυζιού πλένεται με απεσταγμένο νερό προκειμένου να απομακρυνθεί η σκόνη και οι όποιες προσμίξεις, στη συνέχεια στεγνώνει υπό το φως του ηλίου και σε φούρνο στους  $60^\circ C$ , απλώνεται στο έδαφος και κοσκινίζεται με σκοπό τη δημιουργία διαφόρων μεγεθών.[9] Παρόμοιες διαδικασίες χρησιμοποιούνται και για τα απόβλητα που προέρχονται από την επεξεργασία του τσαγιού, αλλά πριν από την διαδικασία του στεγνώματος, βράζονται σε απεσταγμένο νερό προκειμένου να αφαιρεθεί η καφεΐνη, οι ταννίνες και οι άλλες χρωστικές[15]. Η ίδια επεξεργασία εφαρμόζεται και για τον φλοιό του σησαμιού[10], για την φλούδα του σκόρδου και για τα απόβλητα της πατάτας[14], οδηγώντας στη δημιουργία βιοενεργών υλικών, τα οποία είναι κατάλληλα για την απομάκρυνση των χρωστικών. Σε ό,τι αφορά την παρασκευή βιοενεργών υλικών που αποσκοπούν στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και των ιόντων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν παραπροϊόντα που προέρχονται από ντομάτα[11], κέλυφος φιστικιού[13], ωμό ρύζι, κόκκο ρυζιού, φλοιό ρυζιού και ρίζες υάκινθου[12]. Αυτά τα υλικά χρειάζονται

πλύσιμο, στέγνωμα και κοσκίνισμα, ενώ παράλληλα υπάρχει κι ένα σταδιο κατά το οποίο υπόκεινται σε αλκαλική επεξεργασία ή επεξεργασία με οξύ, π.χ. NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>.

### **2.3.6.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ ΥΠΟ ΤΗ ΜΟΡΦΗ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΩΝ/ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΩΝ, ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ**

Η γενική διαδικασία που ακολουθείται προκειμένου να παρασκευαστούν οι ενεργοί άνθρακες, βασίζεται στην απανθράκωση και εν συνεχεία στην ενεργοποίηση των πρώτων υλών. Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών οι οποίες ενδείκνυνται για την παρασκευή ενεργών ανθράκων, αλλά γενικώς διακρίνονται σε δυο κύριες κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει χημικές ενώσεις όπως είναι η λιγνίνη, τα διαλύματα πολτών και ποικίλα γεωργικά απόβλητα, ενώ η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει τις συνθετικές ρητίνες και τις συνθετικές ίνες. Η απανθράκωση των υλικών πραγματοποιείται μέσα σε φούρνους όπου εφαρμόζεται ελεγχόμενη ροή αδρανών αερίων, όπως το άζωτο ώστε να επέλθει αύξηση των συνθηκών θερμοκρασίας. Με το πέρας της διαδικασίας απανθράκωσης των πρώτων υλών, λαμβάνει χώρα η διαδικασία της ενεργοποίησης, με σκοπό την αύξηση του όγκου των πόρων της πρώτης ύλης. Το γεγονός αυτό καθιστά την ενεργοποίηση ένα κομβικό στάδιο στην παραγωγή του προσροφητικού μέσου καθώς οι μικροπόροι οι οποίοι διατρέχουν τον ενεργό άνθρακα συντελούν στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας του υλικού και συνεπώς της προσροφητικής του ικανότητας. Η διαδικασία ενεργοποίησης της πρώτης ύλης, διακρίνεται στη φυσική και στη χημική. Παράδειγμα φυσικής ενεργοποίησης αποτελούν τα γεωργικά παραπροϊόντα, όπως τα κουκούτσια από τα βερίκοκα, τα κελύφη των αμυγδάλων, τα κουκούτσια των κερασιών και οι σπόροι των σταφυλιών, τα οποία απανθράκωνονται με τη χρήση πυρόλυσης μέσω ατμού, στους 600–700°C [16]. Στην περίπτωση της χημικής ενεργοποίησης συμπεριλαμβάνονται άλλα παραπροϊόντα όπως τα πριονίδια από πεύκο, οι σπόροι των τριαντάφυλλων και οι σπόροι από τα κράνα τα οποία, στεγνώνονται, συνθλίβονται, κοσκινίζονται και καταβυθίζονται σε διάλυμα ZnCl<sub>2</sub> όπου και αναδεύονται για 2h. Η διαδικασία συνεχίζεται με την αφυδάτωση του μείγματος σε φούρνο και έπειτα με πυρόλυση αυτού σε θερμοκρασία πάνω από 800°C, υπό τη συνεχή ροή αερίου υδρογόνου. Έπειτα, ο ενεργός άνθρακας πλένεται με διάλυμα 3M HCl, με τη χρήση θερμότητας στους 90°C, ύστερα φιλτράρεται, ξεπλένεται με την χρήση απεσταγμένου νερού και στεγνώνεται [17],[19]. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται με τα κουκούτσια της άγριας ελιάς και με τα κελύφη από τα καρύδια. [18]

## **Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2**

1. Καραμάνης, 1997; Σκαρίμπας, 1992
2. [http://www.uest.gr/pythagoras/downloadls/Piritika\\_orkta.pdf](http://www.uest.gr/pythagoras/downloadls/Piritika_orkta.pdf)
3. Ming&Allen, 2001; Deer et al, 1992
4. [www.lwr.kth.se/Publikationer/PDF\\_Files/LWR\\_EX\\_06\\_1.pdf](http://www.lwr.kth.se/Publikationer/PDF_Files/LWR_EX_06_1.pdf)
5. Bansal R. Ch., Donnet J.B., and Stoeckli F., "Active Carbon", Marcel Dekker Inc. 1988
6. Ruthven M. D. "Principles of adsorption and adsorption processes". University of New Brunswick, Fredericton, John Wiley & Sons Publications, 1984.
7. Hill C. Jr., "An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design", University of Wisconsin, John Wiley & Sons, New York, 1977.
8. [www.mhxanologos.com/Keimena/6.doc](http://www.mhxanologos.com/Keimena/6.doc)
9. <http://www.stroumboulis.gr/index.php?pid=21>
10. <http://filtra-nerou.alarco.gr/images/stories/png-documents/o-energ-os-anthrakas.pdf>

### 3. ΥΔΑΤΙΝΟΙ ΠΟΡΟΙ-ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

#### 3.1.ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΕΥΡΩΠΑΙΚΕΣ ΟΔΗΓΙΕΣ

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού διακρίνονται συνήθως σε φυσικά, χημικά (ανόργανα ή οργανικά) και βιολογικά και είναι τα εξής:

**Ανόργανα συστατικά:** Το νερό αποτελεί μια από τις κύριες πηγές τροφοδοσίας του ανθρώπινου οργανισμού σε ανόργανα άλατα, τα οποία είναι απαραίτητα για την καλή λειτουργία του, ενώ η έλλειψή τους δημιουργεί πολλές επιπλοκές. Τα επικρατέστερα ανόργανα συστατικά ενός φυσικού νερού είναι τα χλωριούχα, τα θειικά, τα φωσφορικά, το νάτριο, το κάλιο, το ασβέστιο, το αμμώνιο, τα νιτρικά-νιτρώδη, και τα φθοριούχα. Οι συγκεντρώσεις των συστατικών αυτών σε φυσικό νερό μπορεί να κυμαίνονται από 1-1000 mg/L.

**Χλωριούχα(CHLORIDES, CL<sup>-</sup>):** Αποτελούν τα πιο σημαντικά ανιόντα του οργανισμού. Στη φύση απαντώνται συχνότερα με τη μορφή αλάτων νατρίου, καλίου και ασβεστίου. Επειδή είναι πολύ ευκίνητα και ευδιάλυτα εισδύουν στα υπόγεια νερά. Δεν έχουν επιβλαβή επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό, αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις (μεγαλύτερες από 250 mg/L), μεταβάλλουν τα οργανολυπτικά χαρακτηριστικά του νερού προσδίδοντάς του γλυφή γεύση. Όταν υπάρχουν στο νερό ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, η γεύση αυτή δεν εμφανίζεται ακόμη και σε συγκεντρώσεις 1000 mg/L. Ανώτερο επιθυμητό όριο συγκέντρωσης των χλωριούχων στο πόσιμο νερό είναι τα 200 mg/L.

**Θειικά (SULPHATES, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>):** Υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες στα φυσικά νερά και χρησιμοποιούνται σαν κροκιδωτικά στην επεξεργασία του νερού. Τα θειικά άλατα νατρίου, ασβεστίου και μαγνησίου σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 700 mg/L δίνουν στο πόσιμο νερό δυσάρεστη γεύση. Για το λόγο αυτό, ανώτερο όριο συγκέντρωσης θεικών στο πόσιμο νερό αποτελούν τα 250 mg/L.

**Νάτριο (SODIUM, Na<sup>+</sup>):** Το νάτριο είναι βασικό στοιχείο για τον άνθρωπο. Τα άλατα νατρίου βρίσκονται σε όλες τις τροφές και το πόσιμο νερό. Λόγω της αφθονίας του στη φύση περιέχεται σε όλα τα φυσικά νερά σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 1-500 mg/L. Συγκεντρώσεις νατρίου μεγαλύτερες από 500 mg/L, δίνουν δυσάρεστη γεύση στο νερό. Γι' αυτό ορίστηκε ως επιθυμητό ανώτερο όριο συγκέντρωσης νατρίου στο πόσιμο νερό τα 200 mg/L.

**Αμμώνιο(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>):** Η αμμωνία στο πόσιμο νερό δεν παρουσιάζει άμεσα κανένα κίνδυνο για την υγεία, αλλά δίνει δυσάρεστη γεύση στο νερό. Όταν διαλυθεί στο νερό αντιδρά με αυτό σχηματίζοντας ιόντα NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<--->NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>). Η ρύπανση είναι η κύρια αιτία ύπαρξης αμμωνίας στα επιφανειακά νερά. Τα υπόγεια νερά περιέχουν συνήθως αμμωνία λιγότερο από 0,2 mg/L. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,2 mg/L δημιουργεί προβλήματα οσμής και γεύσης στο νερό. Το αμμώνιο κατατάσσεται στις ανεπιθύμητες ενώσεις του νερού και σαν ανώτερη τιμή για το πόσιμο νερό ορίζονται τα 0,5mg/L.

**Νιτρικά- Νιτρώδη(NO<sub>3</sub> – NO<sub>2</sub>):** Η παρουσία NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> και PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> στο πόσιμο νερό, αποτελεί ένδειξη ρύπανσής του και οι επιπτώσεις των ιόντων αυτών στον ανθρώπινο οργανισμό είναι μόνο αρνητικές. Αναλυτικότερα, αν και τα νιτρικά είναι αδρανή, μετατρέπονται στη στοματική κοιλότητα σε νιτρώδη, με τη βοήθεια του ενζύμου νιτρική υδρογονάση. Τα νιτρώδη είναι δραστικά και μπορούν να ενωθούν με άλλες ουσίες και να δώσουν καρκινογόνα παράγωγα όπως είναι οι νιτροζαμίνες. Γι' αυτό η ανώτερη παραδεκτή συγκέντρωση για τα νιτρώδη είναι το 0,1 mg/L.

**Φθοριούχα (FLUORIDE, F):** Το φθόριο συναντάται στα νερά σαν φθοριούχα άλατα και συχνότερα βρίσκεται στα υπόγεια νερά παρά στα επιφανειακά. Τα επιτρεπτά όρια συγκέντρωσης φθορίου στο πόσιμο νερό εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Το ανώτερο όριο συγκέντρωσης φθορίου στο πόσιμο νερό είναι 1,5 mg/L. Η συσχέτιση της ανώτερης συγκέντρωσης του φθορίου στο πόσιμο νερό με τη θερμοκρασία, εξηγείται από το γεγονός ότι σε θερμά κλίματα καταναλώνονται μεγαλύτερες ποσότητες νερού.

**Αιωρούμενα στερεά:** Ως αιωρούμενα στερεά στο νερό ορίζονται τα στερεά που περιέχονται σε αυτό σε μέγεθος μεγαλύτερο των μορίων και είναι κατά κανόνα (όχι απαραίτητα) μη ορατά δια γυμνού οφθαλμού. Προέρχονται κυρίως από την αποσάθρωση των πετρωμάτων και τις βιολογικές διεργασίες. Η προέλευση των αιωρούμενων στερεών μπορεί να είναι είτε φυσική είτε ανθρωπογενής. Επιπλέον η άμεση ρύπανση του νερού με βιομηχανικά απόβλητα αποτελεί μία ακόμα πηγή. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους (φυσικά, χημικά και βιολογικά) τα αιωρούμενα στερεά μπορεί να έχουν ευρεία επίδραση στην ποιότητα του νερού.

Διαθέτουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, λόγω του μικρού τους μεγέθους, η οποία συχνά λειτουργεί ως μέσο προσρόφησης – συγκράτησης τοξικών συστατικών, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα και οι αλογονομένοι υδρογονάνθρακες. Η πρόσληψη τέτοιων αιωρούμενων στερεών, ενδέχεται να δημιουργήσει οξεία ή χρόνια τοξική επίδραση. Άλλη μια επίδραση της μεγάλης επιφάνειας των αιωρούμενων στερεών είναι η ισχυρή διάχυση του φωτός, η οποία αλλοιώνει τη διαύγεια του νερού [1,32].

### 3.2.ΚΥΡΙΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΑΝΤΕΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Το νερό το οποίο βρίσκεται στην φύση είναι πλούσιο σε οργανικές ενώσεις που αντιδρούν με τρόπους που τελικά επιτρέπουν την επανάληψη του κύκλου του νερού. Όλες οι γνωστές μορφές ζωής εξαρτώνται από το νερό. Ο κύριος λόγος που καθιστά το νερό τόσο ζωτικό είναι ο ρόλος του ως διαλύτης, καθώς ένα πλήθος σημαντικών για τη ζωή ουσιών διαλύονται σε αυτό. Παράδειγμα αποτελούν οι περισσότερες χημικές ουσίες που παρατηρούνται στο εσωτερικό των κυττάρων οι οποίες είναι ευδιάλυτες στο νερό. Το γεγονός αυτό διευκολύνει τη μετακίνησή των διαλυμένων ουσιών από το ένα σημείο του οργανισμού, ή και του κυττάρου ειδικότερα, σε άλλο με αποτέλεσμα την επαφή τους και την εξ αυτής πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων μέσα στο κύτταρο. Ωστόσο υπάρχουν κάποιες οργανικές ενώσεις, οι οποίες όταν βρεθούν στο νερό σε ποσότητες μεγαλύτερες ενός επιτρεπτού ορίου, μπορεί να αναστείλουν την επανάληψη του κύκλου αυτού, καθώς επιμολύνουν τους ζωντανούς οργανισμούς με τους οποίους έρχονται σε επαφή, γεγονός που μπορεί να έχει καταστρεπτικές συνέπειες για το οικοσύστημα και γενικότερα για τη βίοσφαιρα.

Οι σημαντικότερες από αυτές τις ενώσεις είναι οι εξής:

**Ακρυλαμίδιο ( $C_3H_5NO$ ):** Το ακρυλαμίδιο είναι καρκινογόνος και τερατογόνος (γονοτοξική) ουσία. Η παρουσία του ακρυλαμιδίου στο πόσιμο νερό οφείλεται στη χρήση πολυακρυλαμιδίου κατά την επεξεργασία του νερού σαν βελτιωτικό κροκιδώσης. Το ακρυλαμίδιο που λαμβάνεται με το πόσιμο νερό παρουσιάζει μεγάλη απορροφητικότητα από τον οργανισμό (μπορεί να απορροφηθεί και μέσω του δέρματος) ενώ διασκορπίζεται σε όλους τους ιστούς μέσω των υγρών του σώματος. Για το λόγο αυτό, ορίζεται ως ανώτερο επιτρεπτό όριο πρόσληψης στο πόσιμο νερό το 0,1  $\mu\text{g/L}$ .

**Βενζόλιο ( $C_6H_6$ ):** Το βενζόλιο και τα αλκυλοβενζόλια, όπως το τολουόλιο, προκύπτουν κυρίως ως παράγωγα της πετροχημείας. Παρουσιάζουν ευρήτατη χρήση στη πετροχημική βιομηχανία για την παραγωγή απορρυπαντικών, πλαστικών, καθώς επίσης και για τη βελτίωση των καυσίμων. Οι συγκεντρώσεις τους στα επιφανειακά νερά είναι μικρές λόγω της μεγάλης πτητικότητας που παρουσιάζουν. Το ανώτερο επιτρεπτό όριο πρόσληψης ορίζεται το 1  $\mu\text{g/L}$ . Το βενζόλιο είναι γνωστό για την καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο δράση του, ειδικά κατά του αιμοποιητικού συστήματος, καθώς αυξάνει τον κίνδυνο για λευχαιμία, λεμφογενή λευχαιμία και μυελογενή λευχαιμία. Πειράματα με πειραματόζωα έδειξαν ότι το βενζόλιο μπορεί να διαπεράσει τον πλακούντα.

**Βινυλοχλωρίδιο ( $C_2H_3Cl$ ):** Τα χλωροαιθυλένια είναι ενώσεις που χρησιμοποιούνται κυρίως σαν οργανικοί διαλύτες. Εξαιτίας αυτής της εκτενούς χρήσης τους συναντώνται συχνά στα πόσιμα νερά. Στα υπόγεια νερά βρίσκονται σε συγκεντρώσεις της τάξης του 1  $\text{mg/L}$ , ενώ στα επιφανειακά νερά απαντούν σε μικρότερες συγκεντρώσεις, εξαιτίας της μεγάλης πτητικότητάς τους. Η πιο γνωστή ένωση της κατηγορίας αυτής είναι το βινυλοχλωρίδιο (PVC). Το βινυλοχλωρίδιο στο νερό μπορεί να προκύψει είτε από βιομηχανική ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, είτε από τη μεταφορά μη πολυμερισμένου μονομερούς από σωλήνες PVC που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά του νερού. Σημαντική πηγή αποτελεί και η καύση πλαστικών απορριμμάτων που περιέχουν PVC και παραγωγή του. Το ανώτερο επιτρεπτό όριο ορίζεται στο 0,5  $\mu\text{g/L}$ . Το μονομερές του PVC προκαλεί ένα σπάνιο είδος καρκίνου, το αγγειοσάρκωμα του ήπατος.

**Επιχλωρυδρίνη ( $C_2H_3ClO$ ):** Η επιχλωρυδρίνη χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή γλυκερόλης, ρητινών ιονοεναλλαγής, φαρμακευτικών προϊόντων, γαλακτοματοποιητών λαδιού, λιπαντικών και συγκολλητικών. Μπορεί να βρεθεί στο νερό λόγω βιομηχανικής ρύπανσης, χρήσης κροκιδωτικών επεξεργασίας νερού που την περιέχουν, ή λόγω έκπλυσης από εποξιδικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται για εσωτερική βαφή των αγωγών μεταφοράς. Ως ανώτερο επιτρεπτό όριο στο νερό ορίζεται το 0,1  $\mu\text{g/L}$ .

**Παρασιτοκτόνα και συναφή προϊόντα:** Τα παρασιτοκτόνα είναι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο και την καταστροφή διάφορων ανεπιθύμητων φυτικών και ζωικών οργανισμών που εμφανίζονται

στις καλλιέργειες. Τη μεγαλύτερη τοξική δράση παρουσιάζει η κατηγορία των εντομοκτόνων. Σήμερα υπάρχουν περισσότερες από 10000 ενώσεις και μίγματά τους που χρησιμοποιήθηκαν ή χρησιμοποιούνται σαν παρασιτοκτόνα. Από την αλόγιστη χρήση τους δημιουργούνται σοβαρά προβλήματα, επειδή δεν είναι βιοαποδομήσιμα και συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Έτσι, σημαντικές ποσότητες διαλύονται από το νερό, υποβαθμίζοντας την ποιότητά του. Επιπλέον βιοσυσσωρεύονται κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας με τελικό αποδέκτη συνήθως τον άνθρωπο. Όχι μόνο δεν είναι απαραίτητα στον ανθρώπινο οργανισμό, αλλά ακόμη και σε ελάχιστες συγκεντρώσεις προκαλούν σοβαρές διαταραχές στην υγεία. Παρουσιάζουν νευροτοξική, καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο δράση ενώ η λιποφυλικότητά τους κάνει εύκολη την απορρόφησή και την αποθήκευση στον λιπώδη ιστό. Ως ανώτερο επιτρεπτό όριο στο νερό ορίζεται το 0,5 μg/L.

**Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH):** Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι οργανικές ενώσεις που έχουν στο μόριό τους τουλάχιστον δύο αρωματικούς δακτύλιους. Οι ΠΑΥ είναι ενώσεις κυρίως ανθρωπογενούς και δευτερευόντως φυσικής προέλευσης. Οι ΠΑΥ και πολλά παράγωγά τους αποτελούν προϊόντα ατελούς καύσης και θέρμανσης πολλών οργανικών ενώσεων (κυρίως υδρογονανθράκων) σε υψηλές θερμοκρασίες και έτσι βρίσκονται σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις στα υπολείμματα απόσταξης του πετρελαίου, στη λιθανθρακόπισσα και στους κλιβάνους παραγωγής κωκ. Αποτελούν μια από τις πιο επικίνδυνες κατηγορίες ρύπων του περιβάλλοντος, γιατί έχουν μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες. Σχεδόν όλοι οι PAH χαρακτηρίζονται είτε ως ύποπτες καρκινογόνες ουσίες ή ως επικίνδυνες καρκινογόνες ουσίες. Έχουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό λόγω του μεγάλου τους μοριακού βάρους, και προσροφώνται ισχυρά σε αιωρούμενα στερεά. Η ανώτερη παραδεκτή συγκέντρωσή τους είναι 0.2 μg/L για το πόσιμο νερό, 1 μg/L για τα επιφανειακά νερά και 100 μg/L για τα λύματα.

**Τριαλομεθάνια (CHX<sub>3</sub>):** Με τον όρο τριαλομεθάνια εννοούμε μια κατηγορία οργανικών ενώσεων που απαντούν στο πόσιμο νερό και προέρχονται από την αντίδραση του χλωρίου με οργανικά συστατικά φυτικής συνήθως προέλευσης. Τα τριαλομεθάνια στο πόσιμο νερό προκύπτουν ως παραπροϊόντα της απολύμανσης με χλώριο. Το υποχλωριώδες οξύ οξειδώνει το ιόν του βρωμίου σε υποβρωμιώδες οξύ που στη συνέχεια, αντιδρά με οργανικές ενώσεις, όπως το χουμικό οξύ και το φουλβικό οξύ, για να σχηματίσει βρωμιωμένα τριαλομεθάνια. Το χλώριο ακόμη, αντιδρά με ορισμένες οργανικές ενώσεις και σχηματίζει χλωροφόρμιο. Σε έρευνες που διεξήχθησαν σε ΗΠΑ και Καναδά, έχουν εντοπιστεί σημαντικές συγκεντρώσεις τριαλομεθανίων από χρήσεις επιφανειακών και υπόγειων νερών. Η ανώτερη παραδεκτή συγκέντρωσή τους είναι τα 100 μg/L.

**Φαινόλες- Χλωροφαινόλες:** Οι φαινόλες είναι αρωματικές ενώσεις στις οποίες η υδροξυ- ομάδα είναι απευθείας ενωμένη με τον αρωματικό δακτύλιο. Μερικές φαινολικές ενώσεις είναι τοξικές για τον άνθρωπο και ειδικά οι χλωροφαινόλες προσδίδουν άσχημη οσμή και γεύση στο νερό. Οι χλωροφαινόλες είναι τοξικότερες ενώσεις από τις φαινόλες και δε πρέπει να υπερβαίνουν τα 0.1 μg/L στο πόσιμο νερό. Ο καλύτερος τρόπος για τον έλεγχο της ρύπανσης του πόσιμου νερού από τις χλωροφαινόλες, είναι είτε η παρεμπόδιση της ρύπανσης των διαφόρων υδροφορέων από τις φαινόλες και τα χλωριωμένα φαινολικά παρασιτοκτόνα, είτε η απομάκρυνσή τους με οξειδωτικές διαδικασίες ή η προσρόφησή τους σε ενεργό άνθρακα. Στη χώρα μας, το ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης φαινολών στο πόσιμο νερό είναι 1 μg/L [1,32].

Σύμφωνα με το Παράρτημα I της οδηγίας «98/83/EK του Συμβουλίου της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης» της Ευρωπαϊκής Ένωσης, οι ρύποι του νερού χωρίζονται σε μικροβιολογικούς, χημικούς και σε ρύπους που επιδέχονται απλά ενδείξεις σε ό, τι αφορά τα επίπεδά τους, καθώς και οι αντίστοιχες παραμετρικές τιμές, οι οποίες παρατίθενται στους παρακάτω πίνακες [3]:

Πιν.3.2.1: Μικροβιολογικοί παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη από το Παράρτημα Ι της οδηγίας «98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης» της Ευρωπαϊκής Ένωσης

<b>Παράμετρος</b>	<b>Παραμετρική τιμή (αριθμός/ 100 mL)</b>
Escherichia coli (E. Coli)	0
Εντερόκοκκοι	0

*Για το νερό το οποίο πωλείται σε φιάλες και δοχεία, ισχύουν τα παρακάτω*

<b>Παράμετρος</b>	<b>Παραμετρική τιμή</b>
Escherichia coli (E. Coli)	0/250 mL
Εντερόκοκκοι	0/250 mL
Pseudomonas aeruginosa	0/250 mL
Αριθμός αποικιών σε 22 °C	100/ mL
Αριθμός αποικιών σε 37 °C	20/ mL

Πιν.3.2.2: Χημικές παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη από το Παράρτημα Ι της οδηγίας «98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης» της Ευρωπαϊκής Ένωσης

<b>Παράμετρος</b>	<b>Παραμετρική τιμή</b>	<b>Μονάδα</b>
Ακρυλαμίδιο	0,1	µg/L
Αντιμόνιο	5	µg/L
Αρσενικό	10	µg/L
Βενζόλιο	1	µg/L
Βενζο-α- πυρένιο	0,01	µg/L
Βόριο	1	mg/L
Βρωμικά άλατα	10	µg/L
Κάδμιο	5	µg/L
Χρώμιο	50	µg/L
Χαλκός	2	mg/L
Κυανιούχα άλατα	50	µg/L
1,2- δίχλωροαιθάνιο	3	µg/L
Επιγλωρυδρίνη	0,1	µg/L
Φθοριούχα άλατα	1,5	mg/L
Μόλυβδος	10	µg/L
Υδράργυρος	1	µg/L
Νικέλιο	20	µg/L
Νιτρικά άλατα	50	mg/L
Νιτρώδη άλατα	0.50	mg/L
Παρασιτοκτόνα	0,1	µg/L

Συνολο παρασιτοκτόνων	0,5	μg/L
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	0,1	μg/L
Σελήνιο	10	μg/L
Τετραχλωροαιθέριο και Τριχλωροαιθέριο	10	μg/L
Ολικά τριαλογονομεθάνια	100	μg/L
Βινυλοχλωρίδιο	0,5	μg/L

Πιν.3.2.3: Ενδεικτικές παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή	Μονάδα
Αργίλιο	200	μg/L
Αμμώνιο	0,5	mg/L
Χλωριούχα άλατα	250	mg/L
Clostridium perfringens (συμπεριλαμβανομένων και των σπορίων)	0	Αριθμός/ 100 ml
Χρώμα	Αποδεκτή για τους καταναλωτες και άνευ ασυνήθους μεταβολής	-
Αγωγιμότητα	2500	μS cm <sup>-1</sup> στους 20°C
Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου	>= 6.5 και <=9.5	Μονάδες pH
Σίδηρος	200	mg/L
Μαγγάνιο	50	mg/L
Οσμή	Αποδεκτή για τους καταναλωτες και άνευ ασυνήθους μεταβολής	-
Οξειδωσιμότητα	5	mg/L O <sub>2</sub>
Θεικά άλατα	250	mg/L
Νάτριο	200	mg/L
Γεύση	Αποδεκτό από τους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	-
Αριθμός αποικιών σε 22°C	Άνευ συνήθους μεταβολής	-
Κολοβακτηριοειδή	0	Αριθμός/ 100mL
Οργανικός εργατικός άνθρακας (TOC)	Άνευ συνήθους μεταβολής	-
Θολότητα	Αποδεκτή από τους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	-

### 3.3.ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΟ ΕΠΙΠΕΔΟ

Οι μέθοδοι επεξεργασία του νερού, είναι κατά σειρά οι εξής:

**Είσοδος νερού** στη δεξαμενή από το αντλιοστάσιο η οποία τροφοδοτείται μέσω ωθητικού αγωγού και είναι ρυθμιστικό τμήμα της λειτουργίας των εγκαταστάσεων.

**Προοζόνωση – διόρθωση pH – ταχεία ανάμιξη:** Ακολουθεί η προοζόνωση του προς επεξεργασία νερού

μια διαδικασία η οποία επιτελείται στις δεξαμενές προοζόνωσης, όπου έρχεται σε επαφή με το όζον (O<sub>3</sub>) το οποίο με τη σειρά του παράγεται στη μονάδα οζόνωσης. Οι δεξαμενές προοζόνωσης είναι αεροστεγώς καλυμμένες ενώ η περίσσεια αέρα - όζοντος οδηγείται σε καταστροφή. Ο μέσος χρόνος παραμονής στην δεξαμενή είναι 1,5 min. Στη συνέχεια το νερό οδηγείται στις δεξαμενές διόρθωσης pH, στις οποίες λαμβάνει χώρα η αυτόματη ρύθμιση του pH μέσω προσθήκης διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%. Ο μέσος χρόνος παραμονής στις δεξαμενές διόρθωσης είναι 3 min. Στη συνέχεια το νερό εισέρχεται στις δεξαμενές ταχείας ανάμιξης. Στη μονάδα αυτή επιτυγχάνεται η πλήρης ανάμιξη και διασπορά του προστιθέμενου διαλύματος κροκιδωτικού (θειικό αργίλιο, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). Κύριος στόχος αυτού του σταδίου είναι η οξείδωση του φυσικού οργανικού φορτίου, η απολύμανση, η μείωση των αλγών και η επίτευξη βέλτιστων συνθηκών για την επιτέλεση της κροκιδω- καθίζησης.

**Χονδροεσχάρωση:** Πραγματοποιείται στην είσοδο της θύρας υδροληψίας για την συγκράτηση επιπλεόντων.

**Εσχάρωση- Κοσκίνισμα:** Αποσκοπεί στην κατακράτηση αλγών και πλαγκτού στην υδροληψία. **Αερισμός:** Στοχεύει στην απομάκρυνση και οξείδωση των πτητικών οργανικών και αερίων που προκαλούν οσμές και γεύσεις. Ο αερισμός του ταμιευτήρα είναι σημαντικός για τον έλεγχο της στρωμάτωσης.

**Μίξη:** Με αυτήν επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη και ταχεία κατανομή των χημικών αερίων στο νερό

**Προ- οξείδωση:** Περιλαμβάνει την εφαρμογή οξειδωτικών ουσιών, όπως το όζον, χλώριο ή υπερμαγγανικό κάλιο με σκοπό την επιβράδυνση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών και την οξείδωση των ουσιών που προκαλούν οσμές και γεύσεις.

**Κροκιδώση:** Προσθήκη και ταχεία ανάμιξη κροκιδωτικού που επιφέρει αποσταθεροποίηση των κολλοειδών σωματιδίων, τα οποία είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία θολότητας και χρώματος και τον σχηματισμό μικρών κροκιδών.

**Συσσωμάτωση:** Συσσωμάτωση των μικρών κροκιδών που προέρχονται από την αποσταθεροποίηση των κολλοειδών διασπορών σε μεγάλες κροκίδες.

**Καθίζηση:** Διαχωρισμός με βαρύτητα των αιωρούμενων σωματιδίων και των κροκιδών που σχηματίστηκαν στα προηγούμενα στάδια

**Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα:** Απομάκρυνση ουσιών που προκαλούν γεύσεις, οσμές και χρώμα στο νερό. Ο άνθρακας χρησιμοποιείται σε μορφή σκόνης που προστίθεται στην είσοδο των έργων ή σε κλίνες κοκκώδους υλικού

**Ενεργή αλουμίνα:** Χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ορισμένων ενώσεων όπως ο φώσφορος, το φθόριο, το αρσενικό και το σελήνιο μέσω υδρολυτικής προσρόφησης.

**Απολύμανση:** Καταστροφή παθογόνων μικροοργανισμών με τη χρήση οξειδωτικών χημικών όπως οι ενώσεις του χλωρίου, ιώδιο, βρώμιο, υπερμαγγανικό κάλιο και όζον.

**Χλωραμίνωση:** Σε αυτό το στάδιο προστίθεται αμμωνία ώστε να αντιδράσει με το ελεύθερο χλώριο προς παραγωγή χλωραμινών οι οποίες είναι λιγότερο αντιδραστικές, έχουν μεγαλύτερη υπολειμματική δράση και δεν σχηματίζουν τριαλομεθάνια

**Διύλιση:** Απομάκρυνση σωματιδίων μέσω διήθησης με χρήση πορώδους μέσου. Το στρώμα διύλισης μπορεί να είναι απλό (άμμος), διπλό (άμμος και ανθρακίτης) ή πολλαπλό.

**Lime-soda ash:** Ειδική μέθοδος αποσκλήρυνσης με τη χρήση διοξειδίου του ασβεστίου και ανθρακικού νατρίου.

**Επανανθράκωση:** Επαναφορά της χημικής ισορροπίας του νερού, μετά από την προηγούμενη διαδικασία. Περιλαμβάνει την εμφύσηση διοξειδίου του άνθρακα και ταυτόχρονη μείωση του pH.

**Φθορίωση:** Προσθήκη φθοριούχου νατρίου ή υδροφθορο- πυριτικού οξέως για τη ρύθμιση της περιεκτικότητας φθορίου. Η φθορίωση παρέχει προστασία κατά της τερηδόνας.

**Βιολογική αφαίρεση αζώτου:** Αναγωγή των νιτρικών από μικροοργανισμούς, παρουσία αιθανόλης ή γλυκόζης σαν δέκτη ηλεκτρονίων και πηγή άνθρακα για σύνθεση.

**Απομάκρυνση διαλυμένων ενώσεων:** Η απομάκρυνση διαλυμένων ενώσεων από το πόσιμο νερό επιτυγχάνεται με ιοντοεναλλαγή, αντίστροφη ώσμωση και εξάτμιση.

**Ιοντοεναλλαγή:** Εκλεκτική απομάκρυνση κατιόντων και ανιόντων από το νερό, με τη χρήση ρητινών. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των ρητινών εξαντλείται και απαιτείται αναγέννηση, ενώ υπάρχουν εκλεκτικές ρητίνες για την σκληρότητα, τα νιτρικά και την αμμωνία.

**Αντίστροφη ώσμωση και υπερδιύλιση:** Χρήση ημιπερατών μεμβρανών που κατακρατούν άλατα και



συγκεντρώνονται στην άλμη που πρέπει να διατεθεί. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την αφαίρεση νιτρικών και αρσενικού.

**Ηλεκτροδιάλυση:** Χρήση ηλεκτρικού δυναμικού για τη διήθηση του νερού, μέσω ημιπερατής μεμβράνης, η οποία κατακρατεί τα άλατα.

**Απόσταξη:** Εξάτμιση πολλαπλών σταδίων με συμπύκνωση, η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αφαλατωμένου νερού.

**Οζόνωση:** Το νερό μετά την έξοδό του από τη δεξαμενή καθαρού νερού και αφού γίνει προσθήκη υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), εισέρχεται στη δεξαμενή επαφής όζοντος. Η παραγωγή όζοντος γίνεται από τρεις γεννήτριες, δύο για την οζόνωση και μία για την προοζόνωση, οι οποίες λειτουργούν με την αρχή των ηλεκτρικών εκκενώσεων. Οι γεννήτριες τροφοδοτούνται με ξηρό, φιλτραρισμένο αέρα για την παραγωγή του οποίου χρησιμοποιούνται αεροσυμπιεστές, μεταψύκτες, αεροφυλάκια και ξηραντές. Εδώ κύριος στόχος είναι η οξειδωση του οργανικού φορτίου κι η απομάκρυνση της οσμής - γεύσης.

**Κλίνες ενεργού άνθρακα (GAC) – μονάδα αναγέννησης:** Το συγκρότημα κλινών ενεργού άνθρακα περιλαμβάνει οκτώ δίδυμες κλίνες. Ο καθαρισμός των κλινών γίνεται μέσω προγράμματος έκπλυσης αέρα - νερού. Κύριος στόχος είναι η προσρόφηση και βιοαποικοδόμηση οργανικών ουσιών κι η απομάκρυνση της οσμής - γεύσης. Για την αύξηση της ικανότητας του άνθρακα να προσροφά οργανικές ενώσεις, ο GAC αναγεννάται σε ειδική μονάδα με θέρμανση, σε πολύ υψηλή θερμοκρασία. Τα κύρια στάδια της θερμικής αναγέννησης είναι: ξήρανση του υγρού άνθρακα, εκρόφηση των πτητικών προσροφημένων ουσιών, αεριοποίηση και διάσπαση σε ασταθή προϊόντα, πυρόλυση των μη πτητικών ουσιών, οξείδωση και αεριοποίηση των παραπροϊόντων της πυρόλυσης. Επισημαίνεται ότι οι EENΘ είναι οι μόνες εγκαταστάσεις στην Ελλάδα που περιλαμβάνουν τα στάδια της διεργασίας σε κλίνες ενεργού άνθρακα και της αναγέννησής του.

**Διόρθωση pH με προσθήκη υδρασβέστου:** Η παραγωγή του κορεσμένου διαλύματος ασβέστου γίνεται σε δύο στάδια. Αρχικά, παράγεται γαλάκτωμα με διαλυτοποίηση σκόνης υδρασβέστου και στη συνέχεια δημιουργείται κορεσμένο διάλυμα στη δεξαμενή κορεσμού - καθίζησης. Κύριος στόχος, η διόρθωση pH σε καθορισμένες τιμές για την αποφυγή ανεπιθύμητων επικαθίσεων στο δίκτυο διανομής.

**Έξοδος – αποθήκευση:** Στο τελικό στάδιο το επεξεργασμένο νερό εισέρχεται σε θαλάμους της δεξαμενής εξόδου, η οποία τροφοδοτεί το υπόλοιπο δίκτυο της ύδρευσης [2].

### 3.4. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΒΕΛΤΙΩΣΗΣ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΟΙΚΙΑΚΟ ΕΠΙΠΕΔΟ

Για τη βελτίωση της ποιότητας του νερού σε ατομική οικιακή κλίμακα έχει αναπτυχθεί ένας αριθμός συστημάτων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε συνδυασμό. Τα κυριότερα από αυτά είναι:

**Αντίστροφη ώσμωση:** Χρησιμοποιείται μια εκλεκτική μεμβράνη, η οποία επιτρέπει τη διόδο μόνο του νερού, ενώ διαχωρίζει και απομακρύνει αποτελεσματικά σχεδόν το σύνολο των παραμέτρων που αλλοιώνουν την ποιότητά του. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνονται, η παράλληλη απομάκρυνση των χρήσιμων για την ανθρώπινη υγεία στοιχείων που περιέχει το νερό και κατά συνέπεια η αλοιώωση των οργανοληπτικών του χαρακτηριστικών, καθώς και η δαπανηρή και δύσκολη συντήρηση του εξοπλισμού.

**Φίλτρα νερού:** Τα φίλτρα νερού είναι συσκευές που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της ποιότητας του πόσιμου νερού του δικτύου ύδρευσης και θα πρέπει να αποφεύγεται η χρήση τους σε νερά άγνωστης προέλευσης και αμφιβόλου ποιότητας.

**Φίλτρα συγκράτησης αιωρούμενων σωματιδίων:** Αποτελούν μια απλή μέθοδο επεξεργασίας του πόσιμου νερού που περιλαμβάνει τον μηχανικό διαχωρισμό και την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών. Η βελτίωση της ποιότητας και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του πόσιμου νερού είναι μικρή, αλλά η εφαρμογή της μεθόδου συμβάλλει σημαντικά στην καλύτερη λειτουργία του οικιακού εξοπλισμού (π.χ. θερμοσίφωνα, βρύσες, κ.α.).

**Φίλτρα ενεργού άνθρακα:** Πλεονεκτήματα των φίλτρων αυτών είναι ότι δεσμεύουν πλήρως το υπολειμματικό χλώριο, και τα παράγωγα που δημιουργεί. Επίσης δεσμεύουν σε σημαντικό ποσοστό τοξικές οργανικές ενώσεις και ανεπιθύμητα ή επιβλαβή ιχνοστοιχεία, βελτιώνοντας έτσι σημαντικά την ποιότητα του νερού, και τις οργανοληπτικές του ιδιότητες. Χαρακτηριστικό επίσης των φίλτρων αυτών, είναι ότι δεν αλλοιώνουν τη χημική σύσταση του νερού, γεγονός θετικό ή αρνητικό, ανάλογα με τη χημική σύσταση του προς επεξεργασία νερού. Κύριο μειονέκτημα των φίλτρων αυτής της κατηγορίας είναι το γεγονός ότι στη

μεγάλη επιφάνεια του άνθρακα αναπτύσσονται μ/ο όταν αυτά δεν λειτουργούν, τους οποίους ελευθερώνουν προς την κατανάλωση [2].

### **3.5.ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ (ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ, ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ, ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ)**

#### **3.5.1.1.ΒΙΟΕΝΕΡΓΑ ΥΛΙΚΑ**

Πολλά βιομηχανικά απόβλητα τα οποία απορρίπτονται σε υδάτινους αποδέκτες είναι έντονα χρωματισμένα ή περιέχουν χρωστικές που είναι ανθεκτικές σε βιολογική διάσπαση (π.χ. οινοπνευματοποιίες). Παράλληλα για την προστασία των υδρόβιων ειδών είναι απαραίτητο το 10% του φωτός που προσπίπτει στην επιφάνεια του υδάτινου στρώματος να μπορεί να φτάσει στο βυθό της φωτοσυνθετικής ζώνης ώστε η συγκέντρωση του οξυγόνου να διατηρείται σε ικανοποιητικά επίπεδα. Όριο χρώματος είναι οι 50 μονάδες. Γίνεται λοιπόν κατανοητό πως η απομάκρυνση των χρωστικών από τα υγρά απόβλητα αποτελεί μια περιβαλλοντική πρόκληση και απαιτεί την χρήση αποτελεσματικών μεθόδων προσρόφησης των χρωστικών στα βιοενεργά αγροτικά προϊόντα.

Παρακάτω αναφέρεται ένας αριθμός παραδειγμάτων προσρόφησης οργανικών ρυπαντών από βιοενεργά υλικά.

Γεωργικά απόβλητα από σόγια από τα οποία είχε απομακρυνθεί το λάδι, έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την απομάκρυνση συνθετικής αζωχρωστικής, καρμιοΐνης Α, από υδατικά διαλύματα. Η συγκεκριμένη χρωστική χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων για τον χρωματισμό των συστατικών διάφορων προϊόντων, όπως είναι η μαρμελάδα, αλλά και στην παρασκευή διαφόρων συντηρητικών[23]. Φλοιός ρυζιού χρησιμοποιήθηκε για τη προσρόφηση των χρωστικών Everdirect Orange-1GL και Direct Blue-67, μια έρευνα που έδειξε πως το pH ήταν η πιο σημαντική παράμετρος για την απομάκρυνση και των δύο χρωστικών[24]. Άλλες μελέτες ασχολήθηκαν με την προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου σε φλοιό σκόρδου, σε φλοιό σησαμιού[25] και σε τσάι[12]. Ένα υποπροϊόν της βιομηχανίας τροφίμων, το οποίο έχει επίσης χρησιμοποιηθεί πολλές φορές για τον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων από διάφορες χημικές ουσίες, είναι ο ελαιοπυρήνας. Ο ελαιοπυρήνας αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της διαδικασίας παραγωγής ελαιολάδου στα ελαιотριβεία, είναι δηλαδή ένα γεωργικό απόβλητο, το οποίο έχει πολύ υψηλό οργανικό φορτίο και ενδέχεται να προκαλέσει ανεπανόρθωτη ζημιά στο φυσικό περιβάλλον, στην περίπτωση ελεύθερης και ανεξέλεγκτης εναπόθεσής του. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και ως βιοκαύσιμο, καθώς η θερμογόνο δύναμη του επεξεργασμένου ελαιοπυρήνα είναι αρκετά υψηλή και συγκρίνεται με αυτήν του κάρβουνου. Η μέθοδος αυτή αποτελεί μία από τις πλέον αποδοτικές και ενδεικνύμενες εφαρμογές της διαχείρισης αποβλήτων, ενώ παράλληλα προωθείται η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας[4]. Σε ό,τι αφορά τη χρήση του ως προσροφητικό μέσο, ο ελαιοπυρήνας έχει χρησιμοποιηθεί με την ακατέργαστη του μορφή κατευθείαν, με παράλληλη χρήση υδραργύρου ποσιμετρίας, ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση σιδήρου από βιομηχανικά απόβλητα[5], βαρέων μετάλλων[6,7,9,10,11,22], χρωστικής όπως η σαφρανίνη και χρωστικής μελάνη εκτύπωσης[8]. Άλλες πρώτες ύλες όπως στελέχη και φύλλα καρότου έχουν χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες προσρόφησης χρωστικών. Επιπροσθέτως σε διεργασίες για την απομάκρυνση των φαινολών έχουν χρησιμοποιηθεί υλικά όπως η ψίχα του κοκοφοίνικα, η ψίχα του φοίνικα, η αποξηραμένη ενεργοποιημένη λάσπη, ο χαρτοπολτός, κλπ. Η επίδραση των φυσικοχημικών παραμέτρων διερευνήθηκε περεταίρω, οι προσροφητές χαρακτηρίστηκαν δια μέσου της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με την χρήση του μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και σαρώθηκαν με την χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM). Επίσης πραγματοποιήθηκαν η κινητική μελέτη της προσρόφησης και οι ισόθερμες μελέτες. Οι άμεσης χρήσης και οι οξικές χρωστικές όπως το C.I. Direct red 80 (DR80), C.I. Direct red 81 (DR81), C.I. Acid red 14 (AR14), C.I. Acid blue 92 (AB92), απομακρύνθηκαν από υδατικά διαλύματα με την χρήση σιμιγδαλιού από τον σπόρο της σόγιας (Soy Meal Hull, SMH) [30]. Το υλικό χαρακτηρίστηκε δια μέσου της υπέρυθρης φασματοσκοπίας με την χρήση του μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και σαρώθηκε με την χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM). Τα αποτελέσματα των ερευνών έδειξαν ότι το SMH παρουσιάζει κάποιες λειτουργικές ομάδες, όπως υδροξύλια, αμίνες και καρβονυλικές ομάδες, συνεπώς η ικανότητα προσρόφησης του, ήταν κοντά στο 178.57, 120.48, 114.94, και 109.89 mg/g για τα DR80, DR81, AB92, AR14 αντίστοιχα, συνεπώς το εν λόγω υλικό μπορεί να χαρακτηριστεί σαν ένα χαμηλού κόστους, φυσικό

προσροφητικό μέσα.

Μια μεγάλη ποικιλία πρώτων ύλων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή πυρολυμένων ενεργοποιημένων ανθράκων με τα γεωργικά στερεά παραπροϊόντα να αποτελούν την κυριότερη πηγή προέλευσης. Η ικανότητα προσρόφησης των ανθρακούχων υλικών βασίζεται κυρίως σε χαρακτηριστικά όπως η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η επαρκής διαβάθμιση του μεγέθους των πόρων και τα ενεργά σημεία του υλικού (π.χ. οι χημικές ομάδες οι οποίες εμπεριέχουν οξυγόνο ή άλλα άτομα). Παρακάτω αναφέρονται ορισμένα παραδείγματα μελετών πάνω σε πυρολυμένους ενεργοποιημένους άνθρακες. Ο προερχόμενος από το άνθος του κοκοφοίνικα, ενεργός άνθρακας (CFC) και αυτός από τις φυτικές ίνες της γιούτας (JFC), μελετήθηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα σε αντιδρώσα κόκκινη χρωστική, (Reactive red dye, RR). Οι κινητικές μελέτες έδειξαν ότι η ψευδο – δεύτερης τάξης εξίσωση, περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση της χρωστικής, ενώ σε ό,τι αφορά τις ισόθερμες, ταίριαζε περισσότερο η εξίσωση του Langmuir. Τα ευρήματα αυτά υποδεικνύουν ότι η προσροφητική ικανότητα του υλικού, κυμαίνεται μεταξύ 181.9 και 200 mg/g, για έκαστο υλικό. Η ολική προσρόφηση του RR, αποδείχτηκε ότι ελέγχεται από την χημειορόφηση. Ο ενεργός άνθρακας που λήφθηκε από τα κουκούτσια του βερίκοκου και του κερασιού, τα κελύφη του αμυγδάλου και τα κουκούτσια του σταφυλιού, δια μέσου της πυρόλυσης μέσω ατμού, ή από τα πριονίδια του ανανά (PS), τους σπόρους τριαντάφυλλου (RS) και τα κουκούτσια από τα κράνα (CS) δια μέσου της ενεργοποίησης, χαρακτηρίστηκαν από την προσρόφηση του N<sub>2</sub> και του κυανού του μεθυλενίου. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι οι τιμές της ιωδίνης και του κυανού του μεθυλενίου, αυξήθηκαν με την αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής του ενεργού άνθρακα που αντλήθηκε από τα κουκούτσια του βερίκοκου. Οι αρχικές πρώτες ύλες παίζουν καθοριστικό ρόλο στη τελική διαμόρφωση της πορώδους δομής των ενεργών ανθρακων. Συμπεραίνεται λοιπόν, πως στην προκειμένη πειραματική διαδικασία, ο ενεργός άνθρακας ο οποίος προήλθε από τα κουκούτσια του βερίκοκου σχημάτισε μικροπορώδη δομή ενώ μεσοπορώδης και μακροπορώδης δομή σχηματίστηκε στον ενεργό άνθρακα ο οποίος προήλθε από τα κουκούτσια των κερασιών και τα κουκούτσια των σταφυλιών. Παράλληλα ο ενεργός άνθρακας που παράχθηκε από τα κελύφη των αμυγδάλων, παρουσίασε ενδιάμεσες δομές. Σε ό,τι αφορά τον ενεργό άνθρακα που προήλθε από τα πριονίδια του ανανά, τους σπόρους τριανταφυλλιάς και τους σπόρους από τα κράνα, παρουσίασαν μεγάλη ειδική επιφάνεια, ίση με 1825, 1265, 1355 m<sup>2</sup>/g και τα δεδομένα για το κυανό του μεθυλενίου ήταν γύρω στα 300, 297 και 299 mg/g για το PS, RS και CS αντίστοιχα. Παρόμοιες μελέτες διαπραγματεύονται την προσρόφηση του basic red 46 dye σε προσροφητικά μέσα τα οποία προέρχονται από ελαιοπυρήνα και έδειξαν υψηλή απόδοση προσρόφησης.

Γενικώς, έχουν αναπτυχθεί ποικίλες διαδικασίες για την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων από τα υγρά απόβλητα, στις οποίες περιλαμβάνονται η φωτοκαταλυτική αποδόμηση, οι υπέρηχοι σε συνδυασμό με την φωτο-Fenton επεξεργασία, η προχωρημένη διαδικασία οξείδωσης, η αερόβια αποδόμηση, η μεμβρανική ηλεκτροδιάλυση, η οξονοποίηση και η προσρόφηση σε άνθρακες. Ενεργός άνθρακας που παράχθηκε από κοτσάνι μπανάνας δια μέσου χημικής ενεργοποίησης με την χρήση KOH και CO<sub>2</sub>, έχει χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων όπως το 2,4 – διχλωροφαινοξυακετικό οξύ (2,4-D) και bentazon. Η κινητική μελέτη του πειράματος έδειξε πως αυτό ακολουθεί το κινητικό μοντέλο της ψευδο- δεύτερης τάξεως, ενώ η μελέτη της προσρόφησης κατά την ισορροπία, περιγράφεται αποτελεσματικότερα από το μοντέλο Freundlich. Η υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης παρουσιάστηκε στο 2,4- D (196.33 mg/g) συγκριτικά με το bentazon (115.07 mg/g). Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των φαρμάκων αυτών απαντώνται συχνότερα στο υδατικό περιβάλλον.

Το κλοφιμπρικό οξύ (CA) και η καρμπαμαζερίνη (CBZ) είναι φάρμακα τα οποία χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην ιατρική και εντοπίζονται κυρίως στα υγρά απόβλητα μέσω των οποίων καταλήγουν στα υπόγεια ύδατα. Για την απομάκρυνση και των δυο φαρμάκων από υδατικά διαλύματα έχει αναπτυχθεί ένα νέο βιοενεργό υλικό από παραπροϊόντα ρυζιού. Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης και των δυο φαρμάκων κατέδειξε το κινητικό μοντέλο της ψευδο- δεύτερης τάξεως ως το καταλληλότερο για την περιγραφή της διαδικασίας ενώ το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης αποτέλεσε το καθορίζον στάδιο του ρυθμού (rate limiting step). Στην κατάσταση της ισορροπίας τα αποτελέσματα της προσρόφησης προσαρμόστηκαν καλύτερα στην μη γραμμική ισόθερμη του Freundlich. Η ικανότητα μέγιστης προσρόφησης ήταν στα 126.3 και στα 40 mg/g για το CA και το CBZ αντίστοιχα.

Σε ό,τι αφορά τους βιομηχανικούς διαλύτες, χρησιμοποιούνται εκτεταμένα, διάφορες κόλλες, αναστολείς διάβρωσης, ρητίνες και αδιάλυτα στο νερό χρώματα κλωστοϋφαντουργίας. Η πυριδίνη είναι ένα οργανικό

υγρό με υψηλή διαλυτότητα. Διάφορα γεωργικά απόβλητα, όπως οι ίνες κοκοφοίνικα που ενεργοποιήθηκαν με την χρήση  $H_3PO_4$  έχουν αξιοποιηθεί για την απομάκρυνση της πυριδίνης. Η διαδικασία της προσρόφησης έλαβε χώρα με την χρήση επί μέρους παρτίδων και του συστήματος κολώνας (column system), προκειμένου να μελετηθούν τα μοντέλα της κινητικής, τα ισόθερμα μοντέλα, η τυπική απόκλιση και η θερμοδυναμική ανάλυση. Ο προσροφητής παρουσίασε οξικές και βασικές λειτουργικές ομάδες, π.χ. υδροξύλια, καρβοξυλικά οξέα και δεσμευμένα μόρια νερού. Η ειδική επιφάνεια ήταν ίση με  $1254.67 \text{ m}^2/\text{g}$ . Η ικανότητα προσρόφησης του υλικού ήταν ίση με  $107.18$  και  $140.94 \text{ mg/g}$  στην παρτίδα και στην μέθοδο της κολώνας, αντίστοιχα. Η κινητική μελέτη της προσρόφησης περιγράφηκε με το μοντέλο της ψευδο- δεύτερης τάξεως και στην ισορροπία με το μοντέλο Langmuir, και οι θερμοδυναμικές παράμετροι έδειξαν την ενδοθερμική και αυθόρμητη φύση της όλης διαδικασίας. Μια άλλη μελέτη, επικεντρώθηκε κυρίως στην προσρόφηση του τρίχλωρο- αιθυλενίου, που είναι βιομηχανικός ρυπαντής, από μηδενικού σθένους βιοενεργό προσροφητή σιδήρου που προήλθε από ψίχα κοκοφοίνικα. Ο εν λόγω προσροφητής υπέστη φυσική ενεργοποίηση μέσω πυρόλυσης, ενώ υλικά σαν αυτό, μπορεί να είναι αποτελεσματικά ενάντια σε χλωριωμένες ενώσεις εντός των υδατικών διαλυμάτων. Παράλληλα άλλοι τύποι ενεργών ανθράκων που προέρχονται από τον φλοιό της καρύδας, από τον ελαιοπυρήνα [15] και από τον φλοιό του πυρήνα των βερίκοκων χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση οργανικών ενώσεων, όπως οι φαινόλες και τα υποκατάστατα αυτών από υγρά απόβλητα. Τα αποτελέσματα της εν λόγω επιστημονικής έρευνας, αποδεικνύουν ότι ενεργοποιημένοι άνθρακες προερχόμενοι από στερεά γεωργικά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πιθανοί προσροφητές για την απομάκρυνση του φαινολικού φορτίου των υγρών αποβλήτων. Η απομάκρυνση του ελαίου από το νερό μπορεί να πραγματοποιηθεί με την χημική τροποποίηση των γεωργικών παραπροϊόντων, όπως το νωπό κριθάρι. Η προσροφητική ικανότητα του υλικού ήταν ίση με  $576 \text{ mg/g}$  στους  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ενώ ποικίλοι παράγοντες μπορούν να επηρεάζουν την διαδικασία της προσρόφησης, όπως η θερμοκρασία, το pH του διαλύματος, το μέγεθος του μορίου που προσροφάται, αλλά και η φύση του προσροφητή.

### 3.5.1.2.ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑΣ-ΑΧΥΡΟ

Ο ελαιοπυρήνας αποτελεί το στερεό υποπροϊόν του φυγοκεντρικού διαχωρισμού της ελαιοζύμης και είναι το κυριότερο στερεό υποπροϊόν της παραγωγής ελαιολάδου. Τυπικά ο ελαιοπυρήνας περιέχει τα εξής συστατικά που παρουσιάζονται στον Πιν. 3.5.1.2.1.

Πιν. 3.5.1.2.1: Σύσταση του ελαιοπυρήνα κλασικού τριφασικού ελαιοτριβείου [Niaounakis M. & Halvadakis C.P. 2004]

Συστατικά	Περιεκτικότητα %(w/w)
Υγρασία	48,30 – 52,17
Λίπη & Έλαια	2,44 – 5,34
Πρωτεΐνες	3,41 – 3,45
Ολικά Σάκχαρα	0,98 – 1,00
Κυτταρίνη	17,17 – 17,57
Ημι-κυτταρίνη	7,48 – 8,36
Τέφρα	1,60 – 1,81
Λιγνίνη	10,00 – 10,42
Άζωτο κατά Kjeldahl	0,50 – 0,52
Φώσφορος (εκφρασμένος ως $P_2O_5$ )	0,00 – 0,01
Φαινολικές Ενώσεις	0,29 – 0,36
Κάλιο (εκφρασμένο ως $K_2O$ )	0,36 – 0,42
Ασβέστιο (εκφρασμένο ως $CaO$ )	0,40 – 0,48

Η ποσότητα των λιπαρών ουσιών, που υπάρχουν στον ελαιοπυρήνα είναι συνάρτηση της ρύθμισης και της απόδοσης του φυγοκεντρικού διαχωριστή. Έτσι, είναι αρκετά συνηθισμένο σε ελαιουργεία που δεν έχουν βελτιστοποιήσει τη γραμμή παραγωγής τους να παράγουν ελαιοπυρήνα με συγκέντρωση σε λιπαρές ύλες έως και 9% κ.β. Όπως αναφέρθηκε, το ποσοστό αυτό εκχυλίζεται με διαλύτη για την παραγωγή του ακατέργαστου πυρηνελαίου. Ο εκχυλισμένος ελαιοπυρήνας έχει μικρότερη περιεκτικότητα σε πυρηνέλαιο (~1%) και η κυριότερη χρήση του είναι η καύση σε ειδικούς καυστήρες, καθώς η θερμιδική του αξία βρίσκεται στην περιοχή των 2700Kcal/kg [45].

Τα άχυρα σιτηρών χρησιμοποιούνται εκτενώς στην βιομάζα. Είναι το κατάλοιπο από το στέλεχος και τα φύλλα σιτηρών μετά το αλώνισμα και τον αποχωρισμό του καρπού. Ανήκουν στην κατηγορία των υπολειμμάτων των αγροτικών φυτειών. Αποτελεί λιγνινοκυτταρινικό υλικό (όπως και τα ξυλώδη στελέχη βαμβακιού, καπνού, ηλιάνθου και αραβόσιτου, κλαδιά οπωροφόρων δένδρων) με σύνθεση 16-21% Λιγνίνη, 38-46 % κυτταρίνη Α, 5-9 % Ανόργανα συστατικά και 3-7 % πυρίτιο. Οι ποσότητες που διατίθενται είναι άμεσα συνδεδεμένες με την παραγωγή των σιτηρών [46].

### 3.5.2. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΙΟΝΤΩΝ

Σήμερα, έχουν αναπτυχθεί πάρα πολλές μέθοδοι για την αποκατάσταση των μολυσμένων εδαφών και νερών από τα βαρέα μέταλλα (π.χ. θερμικές, βιολογικές, φυσικές, χημικές). Ανάμεσα στις διάφορες μεθόδους, η προσρόφηση αποτελεί τη προτιμότερη επιλογή καθώς η υψηλή εκλεκτικότητα, η μεγάλη αποτελεσματικότητα, και το χαμηλό κόστος την καθιστούν μια εύκολα πραγματοποιήσιμη μέθοδο [33].

Ένας από τους πιο ρυπογόνους ρυπαντές, είναι το εξασθενές χρώμιο (Cr (VI)), το οποίο είναι ιδιαίτερα διαδεδομένο στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Για την απομάκρυνση του Cr (VI) από υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης δοκιμάστηκε ένας τύπος ενεργού άνθρακα που παράχθηκε από υπολείμματα του υδάτινου φυτού τράπη η πλέουσα (*Typha natans* L.). Κύριο πλεονέκτημα της πρώτης ύλης είναι το χαμηλό της κόστος, ενώ ο παραγόμενος ενεργός άνθρακας τροποποιήθηκε με την χρήση Fe (THAC- Fe) [34]. Τα δεδομένα της κινητικής μελέτης, προσαρμόστηκαν ιδιαίτερα καλά στο μοντέλο της ψευδο- δεύτερης τάξεως, ενώ τα δεδομένα της ισορροπίας, ακολουθούν τα μοντέλα του Freundlich και του Temkin. Πράλληλα εξωτερικοί μεταφορείς μάζας και ενδοσωματιδιακής διάχυσης χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο της προσροφητικής διαδικασίας. Αντίστοιχες μελέτες πραγματοποιήθηκαν για την απομάκρυνση του νικελίου από υδατικά διαλύματα, με την χρήση ενεργοποιημένων ανθράκων από το περιβλημα σπόρων φοίνικα [35], ενώ για την μελέτη της προσρόφησης μετάλλων όπως ο ψευδάργυρος, το κάδμιο και ο χαλκός, εξετάστηκαν ενεργοποιημένοι άνθρακες που άρθθηκαν από κελύφη αμυγδάλων, ελαιοπυρήνα και πυρήνες από βερίκοκο [36]. Η πειραματική διαδικασία διεξήχθη με την μορφή παρτίδων, έτσι ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση παραγόντων όπως το pH στο διάλυμα, η αρχική συγκέντρωση νικελίου, η ποσότητα του προσροφητή και ο χρόνος παραμονής του στο διάλυμα. Η εξίσωση του μοντέλου της ψευδο- δεύτερης τάξης περιέγραψε με μεγάλη ακρίβεια τα δεδομένα της κινητικής ανάλυσης, ενώ τα δεδομένα στην κατάσταση της ισορροπίας, ακολούθησαν το μοντέλο του Freundlich. Όσον αφορά την περίπτωση του νικελίου, η μέγιστη προσροφητική ικανότητα σημειώθηκε στα 13.51 mg/g [37]. Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας εξετάστηκαν διαφορετικοί παράμετροι, όπως το pH του διαλύματος, και η επίδραση της παρουσίας  $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ , EDTA στην έκταση της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων. Ωστόσο οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση του ψευδαργύρου, του καδμίου και του χαλκού είναι η χημική δομή και η αρχιτεκτονική των πόρων των χρησιμοποιούμενων ενεργών ανθράκων. Άλλες μελέτες, υποστηρίζουν ότι η πρόσληψη των ιόντων του δισθενούς χαλκού από ενεργούς άνθρακες, από ελαιοπυρήνα που έχουν υποστεί χημική τροποποίηση με την χρήση  $KMnO_4$  ως οξειδωτικό μέσο ( $KMnO_4$ - τροποποιημένοι άνθρακες) διαφέρει από αυτή την μη τροποποιημένων ανθράκων καθώς τα αποτελέσματα της ικανότητας προσρόφησης ανήλθαν σε 35.3 και 12 mg/g για τους τροποποιημένους και τους μη τροποποιημένους άνθρακες, αντίστοιχα [38].

Ωστόσο η παραγωγή των ενεργών ανθράκων αποτελείται από το στάδιο της πυρόλυσης σε υψηλές θερμοκρασίες και το στάδιο της χημικής ενεργοποίησης, ενώ τα βιοενεργά υλικά χρειάζονται μικρή διαδικασία προκειμένου να αυξήσουν την προσροφητική τους ικανότητα. Επίσης διάφορες μελέτες έχουν διεξαχθεί με επίκεντρο την απομάκρυνση του χαλκού (Cu (II)) από υδατικά διαλύματα με την χρήση διάφορων υλικών όπως τα χημικά επεξεργασμένα αποβλήτα τομάτας (*Solanum lycopersicu*) [39] τα κελύφη φιστικιών [33], τα κελύφη καρύδων, τα φύλλα neem, τις ρίζες υάκινθου και τα διάφορα τμήματα του ρυζιού

(άχυρο/ κόκκοι/ πίτουρο) [41]. Η απομάκρυνση του δισθενούς χαλκού εξαρτάται από το pH του διαλύματος, το οποίο σε όλες τις περιπτώσεις ήταν ίσο με 8, 5.5 και 6, αντίστοιχα. Το κινητικό μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξεως αποδείχθηκε το καταλληλότερο για την περιγραφή των δεδομένων της κινητικής μελέτης σε όλες τις περιπτώσεις. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του βιοενεργού υλικού ήταν ίση με 22.37 mg/g για τα 125 mg/L διαλύματος οξέος, 21.25 mg/g και 19.89, 17.49, 21.80, 18.35, 20.98, 17.87 mg/g για φιστίκια, τα κελύφη από τις καρύδες, τα φύλλα neem, τις ρίζες υάκινθου και το άχυρο/ πίτουρο/ κόκκο ρυζιού, αντίστοιχα [33,39,41]. Μια ακόμα μελέτη υποστήριξε ότι η απομάκρυνση του 90% του χαλκού, καδμίου, ψευδαργύρου και μολυβδαινίου από τα υγρά απόβλητα από κελύφη φιστικιών και πελλέτες κελυφών μπορεί να πραγματοποιηθεί στα πρώτα 20 λεπτά της επαφής μεταξύ τους [42]. Η απομάκρυνση άλλων ιόντων εκτός από τα βαρέα μέταλλα, με την χρήση βιοενεργών υλικών τα οποία παρήχθησαν από γεωργικά απόβλητα, αποτελεί μελέτη των ερευνητών, συνεπώς είναι εύκολο να βρεθεί στην επιστημονική βιβλιογραφία.

Το αποξηραμένο υπόλειμμα χυμού πορτοκαλιού (DOJR) [43] ή των φύλλων λεμονιού (Citrus limonum) [44], μετατράπηκε σε ένα πολλά υποσχόμενο προσροφητή για την απομάκρυνση των ιόντων φθορίου από το νερό. Η προσρόφηση των ιόντων φθορίου από υδατικά διαλύματα, με την χρήση φύλλων λεμονιού, οδήγησε στην προσρόφηση του 70% του συνολικού αριθμού των ιόντων φθορίου με βέλτιστο pH ίσο με 2.

### **3.5.3. ΕΡΕΥΝΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΡΟΦΗΤΩΝ ΑΠΟ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ.**

Η αύξηση της βιομηχανικής δραστηριότητας έχει επιτείνει το πρόβλημα της μόλυνσης του περιβάλλοντος και την επιδείνωση πολλών οικοσυστημάτων με τη συσσώρευση επιμολυντών όπως τα βαρέα μέταλλα. Οι συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από απόβλητα περιλαμβάνουν την κατακρήμνιση, την ιοντοεναλλαγή την αντίστροφη όσμωση και την οξείδωση διαδικασίες που είναι ακριβές σε ορισμένες περιπτώσεις και αναποτελεσματικές σε χαμηλές συγκεντρώσεις ιόντων. Η χρήση βιολογικών συστημάτων για την εξάλειψη των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα έχει τη δυνατότητα να πετύχει καλύτερα αποτελέσματα με χαμηλό κόστος. Επίσης η έρευνα για χαμηλού κόστους και άμεσα διαθέσιμους προσροφητές έχει οδηγήσει στην εξέταση υλικών βιολογικής και γεωργικής προέλευσης μαζί με βιομηχανικά υποπροϊόντα όπως στερεοί προσροφητές όπως στους οποίους περιλαμβάνονται υπολείματα μήλου, υποπροϊόντα αλεσμένου ρυζιού, πριονίδι δασικού πεύκου, ζυμομήκυτες μύκρας και πυρήνες ελιάς. Η εύρεση νέων τρόπων χρήσης για τα προϊόντα του ελαιολάδου και ιδιαίτερα τα παραπροϊόντα της παραγωγής είναι άμεσα συνδεδεμένα όχι μόνο με την οικονομία αλλά και το περιβάλλον ειδικά σε περιοχές με μεγάλη ελαιοπαραγωγή. Η κύρια χρήση του ελαιοπυρήνα περιλαμβάνει τη παραγωγή θέρμανσης και ηλεκτρισμού σε ειδικούς καυστήρες βιομάζας καθώς θεωρείται μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Παρακάτω καταγράφονται διάφορα παραδείγματα ερευνών με θέμα την προσρόφηση επιμολυντών από υδατικά διαλύματα με τη χρήση ελαιοπυρήνα.

Κονιορτοποιημένος ελαιοπυρήνας προερχόμενος από απόβλητα ελαιοτριβείου ξεπλύθηκε τρεις φορές με βραστό νερό στη συνέχεια ισάριθμες φορές με κρύο νερό και ξηράθηκε σε κλίβανο ρυθμισμένο στους 105°C μέχρι να απομείνει μόνο η ξηρή μάζα του υλικού. Με την ολοκλήρωση της ξήρανσης το υλικό αλέστηκε και κοσκινίστηκε ώστε να επιτευχθεί ένα εύρος μεγέθους σωματιδίων από 0,75 έως 1,5mm. Τα διαλύματα των μετάλλων παρασκευάστηκαν μέσω της διάλυσης κατάλληλων ποσοτήτων χλωριδίων μολύβδου, καδμίου, νικελίου και χαλκού (PbCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>) σε απιονισμένο νερό. Για τη ρύθμιση του pH των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα NaOH και HCl συγκέντρωσης 0,1mol/L. Συνοπτικά τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι η ρόφηση των μετάλλων είναι μια διαδικασία που εξαρτάται από το pH με τη μέγιστη προσρόφηση να λαμβάνει χώρα σε εύρος αρχικού pH 5,5-6. Παράλληλα η παρουσία χλωρικού νατρίου και υπερχλωρικών αλάτων μείωσαν σημαντικά την απομάκρυνση των μετάλλων. Η κινητική της ρόφησης των μετάλλων στον ελαιοπυρήνα ακολουθεί το μοντέλο της ψευδοδεύτερης τάξης. Από τα εξαγόμενα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι και άλλοι μηχανισμοί όπως συμπλοκοποίηση και ιοντοεναλλαγή πρέπει να εμπλέκονται στις περιπτώσεις ρόφησης του χαλκού, του καδμίου και του μολύβδου ενώ η ιοντοεναλλαγή είναι ο σημαντικότερος μηχανισμός για τη ρόφηση του νικελίου.[27] Ανάμεσα στα βαρέα μέταλλα συμπεριλαμβάνεται και το χρώμιο ένα εξαιρετικά τοξικό μέταλλο που θεωρείται ένας υψηλής προτεραιότητας επιμολυντής κυρίως λόγω των μεταλαξογόνων και καρκινογόνων ιδιοτήτων του. Η βιομηχανική χρήση του έχει αυξηθεί λόγω της εκτεταμένης χρήσης χρωμίου στην

ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, στο φινίρισμα μετάλλων, στις βιομηχανίες υφασμάτων κ.α. Μεταξύ των διάφορων οξειδωτικών του σταδίων το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο είναι αυτά που απαντώνται συχνότερα στα βιομηχανικά απόβλητα. Στην αναφερόμενη έρευνα εξετάστηκε η χρήση του ελαιοπυρήνα σαν προσροφητή τρισθενούς και εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στην επίδραση του pH το οποίο θεωρείται από τους σημαντικότερους παράγοντες κατά την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα μέσω βιορόφησης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το εύρος του pH μπορεί να αλλάξει τα χαρακτηριστικά και τη διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων του διαλύματος καθώς και να τροποποιήσει τη χημική κατάσταση των λειτουργικών ομάδων που είναι υπεύθυνες για τη βιορόφηση. Επιπλέον η πλειοψηφία των ερευνών δείχνουν ότι το pH μέσω της συγκέντρωσης των  $H^+$  αποτελούν ισχυρούς ανταγωνιστές των ιόντων των διαλυμάτων. Για τη παραγωγή του προσροφητή οι ελαιοπυρήνες με μέγεθος από 4 έως 8mm αλέστηκαν σε μικρομύλο και ταξινομήθηκαν βάσει του μεγέθους τους σε δονούμενο κόσκινο. Το μέγεθος των σωματιδίων που επιλέχθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν <1mm. Η χημική ανάλυση των ελαιοπυρήνων έδειξε μια περιεκτικότητα υγρασίας της τάξης του 5-10% και μια αμελητέα ποσότητα λιπαρών ενώσεων. Επιπλέον η στοιχειακή ανάλυση έδειξε τις εξής περιεκτικότητες: C:52,34%, H:7,1%, O:40,47%, S<0,1% και N:0,3%. Τα διαλύματα  $Cr^{3+}$  και  $Cr^{6+}$  παρασκευάστηκαν μέσω της διάλυσης νιτρικού χρωμίου [ $Cr(NO_3)_3$ ] και διχρωμικού καλίου [ $K_2Cr_2O_7$ ] σε απεσταγμένο νερό αντίστοιχα. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε με υδροξείδιο του νατρίου και υδροχλωρικό οξύ. Τα πειράματα εκτελέστηκαν με τη μίξη 0,7gr ελαιοπυρήνα με μέγεθος σωματιδίων <1mm σε 50mL διαλύματος ιόντων χρωμίου με προκαθορισμένη συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε αντιδραστήρα με θερμοστατικά συνδεδεμένο λουτρό. Το pH του διαλύματος και η θερμοκρασία διατηρούνταν στους 25°C. Το σύστημα αναδευόταν σε ανακινήτρια ρυθμισμένο στα 700rpm για χρόνο 120 με 300 λεπτά συνθήκες που αποδείχθηκαν επαρκείς για την ανάπτυξη της ρόφησης των ιόντων  $Cr^{3+}$  και  $Cr^{6+}$ . Με τη πάροδο του χρονικού διαστήματος η υγρή φάση αφαιρέθηκε από τον αντιδραστήρα και φυγοκεντρίθηκε για 10λεπτά με σκοπό να αναλυθεί η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος. Στα πειράματα μελετήθηκε η επίδραση του pH στη βιορόφηση των υπό μελέτη ιόντων από ελαιοπυρήνα με αρχική συγκέντρωση 10mg/L μέσω της επίτευξης ενός εύρους pH από 3 έως 11. Οι χρονικές διάρκειες των αντιδράσεων ήταν 120 και 300 λεπτά για το  $Cr^{3+}$  και το  $Cr^{6+}$  αντίστοιχα καθώς η ρόφηση του δεύτερου είναι πιο αργή από του πρώτου. Επιπλέον διεξήχθησαν πειράματα με μείγματα  $Cr^{3+}/Cr^{6+}$  σε τρεις διαφορετικές 5/15, 10/10 και 15/5mg/L και εύρος pH από 1 έως 4. Η συγκέντρωση του προσροφητή στο διάλυμα ήταν 14g/L. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης προσρόφησης του  $Cr^{3+}$  σημειώθηκε σε εύρος pH μεταξύ 4 και 6 φτάνοντας το 90% ενώ σε pH 3 το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν λιγότερο του 50%. Αυτά τα αποτελέσματα ίσως να δείχνουν ότι η δέσμευση των ιόντων χρωμίου στον προσροφητή έγκειται κυρίως στην ιοντική έλξη μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των καρβοξυλικών ομάδων του βιοροφητή. Η βιορόφηση του  $Cr^{6+}$  από ελαιοπυρήνα είναι και αυτή σε μεγάλο βαθμό συνδεδεμένη με το pH του διαλύματος καθώς το ποσοστό απομάκρυνσής του είναι μεγαλύτερο του 80% για pH ίσο ή μικρότερο του 2 ενώ όταν το pH αυξάνεται το ποσοστό αυτό πέφτει κάτω από το 15%. [28] Σε άλλη έρευνα υλικό από ελαιοπυρήνα χρησιμοποιήθηκε για την προσρόφηση ιόντων τρισθενούς σιδήρου. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε σύστημα παρτίδων και η προσρόφηση του  $Fe^{3+}$  ερευνήθηκε με βάση την αρχική συγκέντρωση μετάλλου, τη ποσότητα του προσροφητή και το μέγεθος των σωματιδίων του. Η προσροφητική διαδικασία περιγράφηκε με τη χρήση της ισόθερμης Langmuir. Οι ελαιοπυρήνες που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούσαν υποπροϊόντα μονάδας ελαιοτιβείου. Συγκεκριμένα αποκτήθηκαν μέσω του διαχωρισμού τους από τον ελαιοπολτό (αρχικό μέγεθος σωματιδίων <4,76mm) και στη συνέχεια αφού πλύθηκαν με νερό βράστηκαν για 2 ώρες ώστε να αφαιρεθεί οποιαδήποτε οργανική ύλη που θα μπορούσε να επηρεάσει τα αποτελέσματα. Ύστερα ξηράθηκαν σε κλίβανο ρυθμισμένο στους 333K και συνθλιφθηκαν σε μύλο. Τα θραύσματα ελαιοπυρήνα διαχωρίστηκαν σε 5 ομάδες ανάλογα με το μέγεθός τους [3-2/ 2-1/ 2-1,4/ 1,4-1/ <1mm] με τη χρήση δονούμενου κοσκίνου. Τα διάφορα διαλύματα σιδήρου προετοιμάστηκαν από ένα πρότυπο διάλυμα χλωριδίου του σιδήρου περιεκτικότητας 30% (w/w). Οι συγκεντρώσεις σιδήρου στα διαλύματα διακυμαίνονταν από 5 έως 100mg dm<sup>-3</sup>. Για την μελέτη της προσρόφησης του σιδήρου στη βιομάζα του ελαιοπυρήνα βάση του μεγέθους των σωματιδίων τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε διαλύματα σιδήρου με συγκεντρώσεις πολύ υψηλότερες από αυτές των πραγματικών αποβλήτων έτσι ώστε να εξακριβωθεί με ευκολία η ποσότητα του σιδήρου που προσροφήθηκε. Η προσροφητική διαδικασία διεξήχθη αναμειγνύοντας το διάλυμα σιδήρου με τον ελαιοπυρήνα σε φιάλη των 200mL (τελική

συγκέντρωση  $37,5\text{g dm}^{-3}$ ) διατηρούμενη σε ανάδευση στους 298K. Το δείγμα μετρούνταν κάθε 10 λεπτά κατά τη πρώτη ώρα διεξαγωγής της διαδικασίας και κάθε 30 λεπτά τις τελευταίες 2 ώρες. Στα πειράματα προσρόφησης με διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων οι διαστάσεις κυμαίνονταν από <1 έως 4,76mm ενώ η συγκέντρωση σιδήρου στα διαλύματα ήταν  $20\text{mg dm}^{-3}$ . Επίσης έλαβαν χώρα δοκιμές με διαφορετικές συγκεντρώσεις ελαιοπυρήνα ( $25\text{-}125\text{g dm}^{-3}$ ) χωρίς να μεταβάλλεται η συγκέντρωση του σιδήρου ( $20\text{mg dm}^{-3}$ ). Η χημική ανάλυση του χρησιμοποιούμενου ελαιοπυρήνα έδειξε περιεκτικότητα σε κυτταρίνη 44,4%, ημικυτταρίνη 32,2% και λιγνίνη 27,2%. Τα αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν ότι η αύξηση της συγκέντρωσης της βιομάζας και των μεταλλικών ιόντων ευνοεί την προσρόφηση, ενώ η δέσμευση προσροφητή και προσροφόμενης ουσίας λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του υλικού αυξάνοντας την επίδραση του μικρότερου μεγέθους των κόκκων (μεγαλύτερος βαθμός κονιορτοποίησης). Η σύγκριση της επίδοσης του ελαιοπυρήνα με αντίστοιχες άλλων βιοροφητών δείχνει την αποτελεσματικότητα των πλεονεκτημάτων της χρήσης του σαν προσροφητή. Συμπερασματικά η χρήση ελαιοπυρήνα χωρίς προεπεξεργασία για προσρόφηση μετάλλων είναι δυνατή και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν προσροφητής μεταλλικών κατιόντων σε βιομηχανικές διεργασίες.[29] Στο τέταρτο παράδειγμα έρευνας που αναφέρεται υλικό από ελαιοπυρήνα μελετήθηκε ως προς την προσροφητική του ικανότητα έναντι του καδμίου και της βασικής χρωστικής σαφρανίνης. Συγκεκριμένα μια ποσότητα 200g ελαιοπυρήνα αφού ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό, ξηράνθηκε σε θερμοκρασία  $105^{\circ}\text{C}$  για μια νύχτα, συνθλίφθηκε και κοσκινίστηκε σε κόσκινο με διάμετρο σπών  $250\mu\text{m}$ . Το παραγόμενο υλικό αναμείχθηκε με συμπυκνωμένο θειικό οξύ (αναλογία οξέος/ελαιοπυρήνα 8:1w/w) και αφαιρέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Το στερεό υλικό που προέκυψε φιλτραρίστηκε και ξεπλύθηκε επαναλαμβανόμενα με απεσταγμένο νερό έως ότου το pH ουδετεροποιηθεί. Το φιλτραρισμένο υλικό ύστερα τοποθετήθηκε σε υδατικό διάλυμα 0,1M NaOH όπου ανακινούνταν για 1 ώρα. Στη συνέχεια το δείγμα φιλτραρίστηκε και το στερεό υλικό ξεπλύθηκε εκ νέου με  $\text{dH}_2\text{O}$  έως ότου το pH ουδετεροποιηθεί πρώτου υποστεί ξήρανση στους  $105^{\circ}\text{C}$  για μια νύχτα. Το υλικό που προέκυψε από τη διαδικασία αποτελεί τον επεξεργασμένο ελαιοπυρήνα (TOS). Τα διαλύματα των προσροφόμενων ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν νιτρικό κάδμιο συγκέντρωσης  $25\text{mg/L}$  και σαφρανίνη συγκέντρωσης  $150\text{mg/L}$ . Το pH είχε ρυθμιστεί για τα διαλύματα καδμίου και σαφρανίνης σε εύρη 3-6 και 4-10 αντίστοιχα ενώ οι προσροφήσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασίες 25, 35 και  $45^{\circ}\text{C}$ . Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν δείχνουν ότι η απομάκρυνση του καδμίου και της σαφρανίνης από το υλικό TOS οφειλόταν σε μηχανισμό ιοντοεναλλαγής καθώς οι δοκιμές έδειξαν ότι το TOS δεν αφαιρέσει σε ικανοποιητικό βαθμό την ανιοντική βαφή από το υδατικό διάλυμα. Παράλληλα η κατεργασία με θειικό οξύ σύμφωνα με τις μετρήσεις οδήγησε στη δημιουργία ενός πολύ πορώδους υλικού ενώ ο ρυθμός ρόφησης του οποίου ήταν τόσο γρήγορος που η ισορροπία επιτεύχθηκε λιγότερο από 15 λεπτά. Συμπερασματικά ο ακατέργαστος ελαιοπυρήνας που επεξεργάστηκε με συμπυκνωμένο θειικό οξύ χωρίς θέρμανση ή χρήση ειδικού ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος οδήγησε στη δημιουργία ενός χαμηλού κόστους προσροφητή με καλές επιδόσεις προσρόφησης έναντι σε θετικά φορτισμένα στοιχεία. Τα κινητικά δεδομένα και τα δεδομένα της προσρόφησης περιγράφηκαν καλύτερα από την εξίσωση της ψευδοδεύτερης τάξης και το μοντέλο Langmuir αντιστοίχα. Η προσροφητική διαδικασία ήταν εξαρτώμενη από το pH ενώ η χωρητικότητα του υλικού ήταν καλύτερη από πολλά βιοροφητικά υλικά χαμηλού κόστους που αναφέρονται στην βιβλιογραφία.[30] Στην τελευταία περίπτωση έρευνας δοκιμάστηκε η προσροφητική ικανότητα του ελαιοπυρήνα και του φλοιού πεύκης έναντι σε ιόντα δισθενούς χαλκού. Η έρευνα είχε σαν σκοπό την μελέτη διάφορων παραγόντων (pH διαλύματος, μέγεθος σωματιδίων, χρόνος διεξαγωγής και αρχική συγκέντρωση προσροφόμενης ουσίας) που ίσως επιρεάζουν την προσροφητική διαδικασία καθώς και την ανάλυση των κινητικών δεδομένων σε σύστημα λουτρού. Ο ελαιοπυρήνας προήλθε από μονάδα εξαγωγής ελαιολάδου όπου είχε διαχωριστεί από τον καρπό με μηχανήμα αποπυρήνωσης ενώ ο φλοιός πεύκης από υπολείματα ξυλουργείας. Τα δύο είδη υλικών ελέστηκαν σε αναλυτικό μύλο ενώ για τη διεξαγωγή των προσροφητικών διαδικασιών επιλέχθηκαν σωματίδια με μέγεθος μικρότερο του 1mm. Το υδατικό διάλυμα  $\text{Cu}^{2+}$  προετοιμάστηκε χρησιμοποιώντας  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Συγκεκριμένα ένα στοκ διάλυμα  $5\text{mg/L}$   $\text{Cu}^{2+}$  παρασκευάστηκε διαλύοντας την απαιτούμενη ποσότητα  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  σε απεσταγμένο νερό ενώ το διάλυμα αραιώθηκε περαιτέρω για να εξασφαλιστεί πλήρης διάλυση. Στα πειράματα βιορόφησης τα διαλύματα χαλκού είχαν περιεκτικότητα από 10-300mg/L. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε χρησιμοποιώντας διαλύματα HCl και NaOH. Η επίδραση του pH των διαλυμάτων στην απομάκρυνση του  $\text{Cu}^{2+}$  εξετάστηκε σε διάφορα pH από 3 έως 6. Μια απότομη αύξηση από 22% σε 63,4% και από 43,3% σε 86,9% σημειώθηκε όταν το pH άλλαξε από 3 σε 5 ενώ μετά από τη τιμή 5



εμφανίστηκε πλατώ και για τα δύο υλικά OS και PB αντίστοιχα. Η χαμηλή προσροφητική δραστηριότητα σε χαμηλά pH οφείλεται πιθανόν στην υψηλή συγκέντρωση  $H^+$  στο διάλυμα τα οποία ανταγωνίζονται τα ιόντα χαλκού για τις θέσεις πρόσδεσης στον προσροφητή. Με την αύξηση του pH η συγκέντρωση των  $H^+$  μειώνεται ευνοώντας την προσρόφηση του χαλκού. Άλλη πιθανή εξήγηση μπορεί να είναι το μηδενικό φορτίο των λειτουργικών ομάδων των βιοροφητών. Η εξάρτηση της απορρόφησης των μετάλλων από το pH θα μπορούσε να σχετίζεται και με την ιοντική κατάσταση των λειτουργικών ομάδων της βιομάζας. Σε ένα pH κάτω από το  $pH_{pzc}$ , η επιφάνεια των βιοσυσσωρευτών είναι θετικά φορτισμένη λόγω της πρωτονίωσης. Αυτό το φαινόμενο πρωτονίωσης είναι πιο έντονο σε χαμηλές τιμές pH λόγω της παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων ιόντων  $H^+$  στο διάλυμα και δημιουργεί μια δυσμενή κατάσταση για τη βιοσυσσωμάτωση του Cu (II) σε αυτές τις τιμές pH λόγω της ηλεκτροστατικής απόθησης μεταξύ της θετικά φορτισμένης προσροφητικής επιφάνειας και των μεταλλικών ιόντων. Έτσι το pH 5 επιλέχθηκε ως βέλτιστο pH για την απορρόφηση του Cu (II). Το εύρος μεγέθους των σωματιδίων των βιοροφητών επιλέχθηκε μέσω της διέλευσης 100 g OS και PB μέσα από διαφορετικά κόσκινα όπου ανακινήθηκαν για 10 λεπτά ενώ χρησιμοποιήθηκε και βάση για τη συλλογή των δειγμάτων που ήταν μικρότερα των οπών. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι στα υλικά OS και PB η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης χαλκού από το υδατικό διάλυμα (ιδιαίτερα για το PB) ήταν μεγαλύτερη σε μεγέθη λεπτών σωματιδίων. Στη περίπτωση του PB περισσότερο από το 50% της απομάκρυνσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με σωματίδια μεγέθους μικρότερου του 1 μm. Εξάλλου, το ποσοστό της προσρόφησης μειώθηκε με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων στο δείγμα. Για να διερευνηθεί η επίδραση της δοσολογίας των βιοπροσροφητών στη προσρόφηση, τα πειράματα διεξήχθησαν με σταθερή συγκέντρωση χαλκού (10 mg / L) και με διαφορετικές δόσεις προσροφητή που κυμαίνονταν από 1 έως 40 g / L (στερεό / υγρό) σε σταθερή θερμοκρασία 25°C και pH 5. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ποσοστό απομάκρυνσης των ιόντων Cu (II) αυξάνεται καθώς η ποσότητα του βιοροφητή αυξάνεται και στη συνέχεια σταθεροποιείται. Αυτό το αποτέλεσμα θα μπορούσε να εξηγηθεί από την αύξηση του συνολικού αριθμού των λειτουργικών ομάδων που είναι παρούσες κατά τη προσρόφηση του χαλκού. Όμως οι τιμές προσρόφησης για τις δοσολογίες των 10, 20 και 40 g / L είναι κοντά η μία στην άλλη (υπήρχε μόνο μία μικρή μεταβολή του βαθμού της απορρόφησης χαλκού από το OS και PB όταν το η δόση του προσροφητή ήταν πάνω από 10 g / L). Αυτό το γεγονός ίσως οφείλεται στην συσσωμάτωση των κυψελίδων του υλικού που λαμβάνει χώρα σε υψηλές συγκεντρώσεις βιοσυσσωρευτών προκαλώντας μείωση του αριθμού των ενεργών θέσεων. Ανάλογα με το σύστημα που χρησιμοποιείται, ο χρόνος επαφής της προσροφόμενης ουσίας με το προσροφητικό υλικό έχει μεγάλη σημασία. Η βιοπροσροφητική διαδικασία μπορεί να χωριστεί σε δύο στάδια, την αρχική ταχεία φάση και την αργή φάση. Η πρώτη φάση (χρόνος μικρότερος από 5-10 λεπτά) ήταν βραχεία και σε αυτή εμφανίζεται το μεγαλύτερο μέρος της βιοσυσσωμάτωσης του χαλκού. Μετά, στην αργή φάση, ο ρυθμός απομάκρυνσης χαλκού επιβραδύνθηκε και ένα σχετικά μικρό μέρος της προσρόφησης έλαβε χώρα. Η ισορροπία επιτεύχθηκε λίγο πριν από την άροδο 100 λεπτών ενώ πέρα από τα 100 λεπτά του χρόνου επαφής η πρόσληψη δεν μεταβλήθηκε σημαντικά. Οι περισσότεροι ερευνητές συνδέουν την αρχική ταχεία φάση με παθητική φυσική προσρόφηση ή ανταλλαγή ιόντων στην επιφάνεια του βιοσυσσωρευτή ενώ η επακόλουθη βραδύτερη φάση μπορεί να περιλαμβάνει άλλους μηχανισμούς βιοσυσσωμάτωσης που περιέχουν μικρο-καθίζηση, συμπλοκοποίηση κλπ. Τα κινητικά δεδομένα παρουσιάζουν μια πολύ καλή ταύτιση με το μοντέλο της ψευδιδεύτερης τάξης. Η απορρόφηση των ιόντων  $Cu^{2+}$  πραγματοποιήθηκε σε διαφορετικές αρχικές τιμές. Όπως αναφέρθηκε οι συγκεντρώσεις των ιόντων  $Cu^{2+}$  κυμαίνονταν από 10 έως 300 mg/l σε pH 5 για 100 λεπτά χρόνου επαφής. Η μελέτη έδειξε ότι όσο μεγαλύτερη ήταν η αρχική συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων, τόσο περισσότερα ιόντα μέταλλου απορροφήθηκαν ανά μονάδα βάρους σε ισορροπία. Μια υψηλότερη αρχική συγκέντρωση παρέχει μια σημαντική αρχική δύναμη ώστε να υπερνικηθούν οι αντιστάσεις μεταβίβασης μάζας του επιμολυντή μεταξύ της υδατικής και της στερεάς φάσης. Από την άλλη πλευρά, η ποσότητα του βιοσυσσωρευμένου χαλκού από τους δύο βιοπροσροφητές αρχικά αυξανόταν γρήγορα με την αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού και στη συνέχεια, όταν οι συγκεντρώσεις χαλκού στο διάλυμα έφτασαν σε υψηλότερες τιμές, η προσρόφηση αυξάνεται αργά. Ωστόσο, όταν η αρχική συγκέντρωση χαλκού αυξήθηκε από 10 έως 300 mg / L, η αφαίρεση μειώθηκε από 19,87% σε 6,61% για το OS και από 76,00% σε 35,25% για το PB. Αυτή η μείωση στο ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού μπορεί να οφείλεται σε έλλειψη επαρκούς αριθμού ενεργών θέσεων στους προσροφητές για την δέσμευση περισσότερου χαλκού που ήταν διαθέσιμος στο διάλυμα. Ουσιαστικά

πρόκειται για κορεσμό των θέσεων βιοπορρόφησης σε υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το OS και το PB μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως απορροφητικά υλικά για την αποτελεσματική απομάκρυνση του Cu(II) από υδατικά διαλύματα. Η μελέτη των παραμέτρων της προσρόφησης όπως το pH του διάλυμα, το μέγεθος σωματιδίων, η δοσολογία βιοσυσσωρευτών, ο χρόνος επαφής και οι αρχικές συγκεντρώσεις χαλκού αποδείχτηκαν ότι παίζουν κομβικό ρόλο στις βιοροφητικές διεργασίες. Οι κινητικές μελέτες έδειξαν ότι η προσρόφηση των ιόντων Cu (II) στα OS και PB έφτασε σε ισορροπία μέσα σε 5-10 λεπτά του χρόνου επαφής. Τα κινητικά δεδομένα της βιοσύνθεσης ταιριάζουν καλά στο κινητικό μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης. Οι ισόθερμες προσρόφησης ακολούθησαν το μοντέλο Langmuir ( $r^2 > 0,99$ ). Η μέγιστη χωρητικότητα απορρόφησης του Cu (II) ήταν 1,97 mg / g και 11,94 mg / g σε βέλτιστο pH 5 και στους 25 ° C για το OS και το PB αντίστοιχα. [31]

### **Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3**

1. Μανασσής Μ. (2001). Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία του νερού. Εκδόσεις Τζιόλα, 2η έκδοση, Θεσσαλονίκη.
2. <http://www.eyath.gr/swift.jsp?CMCCode=1001>
3. Οδηγία «98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης», της Ευρωπαϊκής Ένωσης
4. Leopoldo Martínez Nietoa, Saloua Ben Driss Alamia, Gassan Hodaifab, Catherine Faurc, Salvador Rodríguez, José A. Giménez, Javier Ochando, (2010), “Adsorption of iron on crude olive stones”, *Industrial Crops and Products*, 32, 467–471
5. M.A. Martín-Lara a, F. Pagnanelli b, S. Mainelli b, M. Calero a, L. Torob, (2008), “Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity”, *Journal of Hazardous Materials*, 156, 448–457
6. Abdellah Aziza, Mohand Said Oualia,, El Hadj Elandaloussia, Louis Charles De Menorval b, Marc Lindheimerb, (2009), “Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 441–447
7. Tamer Akara, Ilknur Tosuna, Zerrin Kaynakb, Esra Ozkaraa, Onur Yenya, Esin N. Sahina, Sibel Tunali Akara, (2009), “An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace”, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1217–1225
8. G. Blázquez, M.A. Martín-Lara, E. Dionisio-Ruiz, G. Tenorio, M. Calero,(2011), “Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17, 824–833
9. M.A. Martín-Lara a, G. Blázquez, A. Ronda, I.L. Rodríguez, M. Calero, “Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb(II) removal by acid-treated olive stone”, (2012), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1006–1012
10. Nuria Fiol, Isabel Villaescusa, Maria Martínez, Nuria Miralles, Jordi Poch, Joan Serarols, (2006), “Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste”, *Separation and Purification Technology*, 50, 132–140.
11. G. Blázquez, F. Hernáinz, M. Calero, M.A. Martín-Lara, G. Tenorio, (2009), “The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone”, *Chemical Engineering Journal*, 148, 473–479
12. A.Ş. Yargıç, , R.Z. Yarbay Şahin , N. Özbay , E. Önal (2014), Assessment of toxic copper(II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste, *Journal of Cleaner Production*, Volume 88, Pages 152–159.
13. Chun-Shui Zhua, Li-Ping Wanga, Wen-bin Chena (2009), Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: Peanut hull, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 168, Issues 2–3, Pages 739–746.

14. Biswajit Singha, Sudip Kumar Das (2013), Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solution and industrial effluent using natural/agricultural wastes, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* Volume 107, Pages 97–106.
15. Weifeng Liu, Jian Zhang, Chenglu Zhang, Yifu Wang, Ye Li (2010), Adsorptive removal of Cr (VI) by Fe-modified activated carbon prepared from *Trapa natans* husk, *Chemical Engineering Journal*, Volume 162, Issue 2, Pages 677–684
16. Manal El-Sadaawy, Ola Abdelwahab (2014), Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat, *Alexandria Engineering Journal*, Volume 53, Issue 2, Pages 399–408
17. M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, J. Rodríguez-Gordillo, I. Bautista-Toledo, (1988), Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products, *Carbon*, Volume 26, Issue 3, Pages 363–373
18. R. Baccar, J. Bouzid, , M. Feki, , A. Montiel (2009), Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 162, Issues 2–3, Pages 1522–1529
19. Pauline Brown, I Atly Jefcoat, Dana Parrish, Sarah Gill, Elizabeth Graham (2000), Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution, *Advances in Environmental Research*, Volume 4, Issue 1, 1 June 2000, Pages 19–29
20. Vaishali Tomar, Surendra Prasad, Dinesh Kumar (2014), Adsorptive removal of fluoride from aqueous media using *Citrus limonum* (lemon) leaf, *Microchemical Journal*, Volume 112, Pages 97–103
21. Chia-Hao Lin, Chin-Hau Gung, Jia-Jun Sun, Shing-Yi Suen (2014), Preparation of polyethersulfone/plant-waste-particles mixed matrix membranes for adsorptive removal of cationic dyes from water, *Journal of Membrane Science*, Volume 471, Pages 285–298
22. Σ. Σ. Σταυρούλια, Χρήση υπερκρίσιμων ρευστών για την εκλεκτική εκχύλιση ουσιών χρήσιμων στη βιομηχανία τροφίμων και φαρμάκων από κατάλοιπα ελαιουργείων, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, ΑΠΘ
23. Gupta, V.K., Mittal, A., Malviya, A., Mittal, J. (2009), Adsorption of carnosine A from wastewater using waste materials- Bottom ash and deoiled soya, *Journal of Colloid and Interface Science* 335, 24-33
22. A. Jumasih, T. G. Chuah, J. Gimbon, T. S. Y. Choong, and I. Azni (2005), “Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies,” *Desalination*, vol. 186, no. 1–3, pp. 57–64.
23. Gupta, V.K., Mittal, A., Malviya, A., Mittal, J. (2009), Adsorption of carnosine A from wastewater using waste materials- Bottom ash and deoiled soya, *Journal of Colloid and Interface Science* 335, 24-33
24. Safa, Y., Bhatti, H.N. (2011), Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste: Application of factorial design analysis, *Chemical Engineering Journal* 167, 35- 41
25. Feng, Y., Yang, F., Wang, Y., Ma, L., Wu, Y., Kerr, P.G., Yang, L. (2011), Basic dye adsorption onto an agro based waste material- Sesame hull (*Sesamum indicum* L.), *Bioresource Technology* 102, 10280-10285
26. Ε. Ψαρά, Ανάπτυξη προσροφητικών μέσων από αγριαγκινάρα (*Cynara cardunculus*) για απορρόπηση των υδάτων, Πτυχιακή Εργασία, Παν. Αιγαίου
27. N. Fiola, I. Villaescusa, M. Martinez, N. Miralles, J. Poch, J. Serarols, Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste
28. G. Blazquez, F. Hernainz, M. Calero, M.A. Martvn-Lara, G. Tenorio, The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone, Department of Chemical Engineering, University of Granada,

Granada, Spain

29. Leopoldo Martinez Nietoa, Saloua Ben Driss Alamia, Gassan Hodaifab,\* , Catherine Faurc, Salvador Rodriguez, Jose A. Gimeneza, Javier Ochandoa, Adsorption of iron on crude olive stones

30. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions Abdellah Aziza, Mohand Said Oualia, El Hadj Elandaloussia, Louis Charles De Menorval, Marc Lindheimer

31. Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark G. Blazquez, M.A. Martin-Lara 1, E. Dionisio-Ruiz 1, G. Tenorio 1, M. Calero 1

## 4. ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΑΝΤΕΣ

### 4.1.ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ

#### 4.1.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Το χρώμα είναι μια αίσθηση που δημιουργείται στον εγκέφαλο από μέρος της αλληλουχίας των ηλεκτρικών ώσεων που φθάνουν σε αυτόν μέσω του οπτικού νεύρου. Η πληροφορία του χρώματος αντιστοιχεί στις συχνότητες της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που ανιχνεύεται από τους κατάλληλους υποδοχείς και κωδικοποιείται με τη μορφή των ηλεκτρικών αυτών σημάτων. Καθοριστικό ρόλο στην παραγωγή των ηλεκτρικών ώσεων που αφορούν πληροφορία χρώματος διαδραματίζουν εξειδικευμένοι φωτοευαίσθητοι υποδοχείς του ματιού που ονομάζονται κωνία και το καθένα έχει την ιδιότητα να αντιδρά στην ανίχνευση φωτός συγκεκριμένου εύρους μήκους κύματος. Συγκεκριμένα υπάρχουν τρία είδη κωνικών κυττάρων. Τα S-κωνία που είναι ευαίσθητα σε φωτόνια μικρού μήκους κύματος και παρουσιάζουν μέγιστη ευαισθησία σε μήκος κύματος περίπου 4.200 Å (420 nm) και είναι ευαίσθητα στο μπλε φως. Τα M-κωνία που είναι ευαίσθητα σε φωτόνια μεσαίου μήκους κύματος και παρουσιάζουν μέγιστη ευαισθησία σε μήκος κύματος περίπου 5.300 Å (530 nm) και κατά συνέπεια είναι ευαίσθητα στο πράσινο φως. Τα L-κωνία που είναι ευαίσθητα σε φωτόνια μεγάλου μήκους κύματος και παρουσιάζουν μέγιστη ευαισθησία σε μήκος κύματος περίπου 5.600 Å (560 nm) και είναι ευαίσθητα στο κόκκινο φως. Η ευαισθησία των κωνίων σε διαφορετικά μήκη κύματος οφείλεται σε φωτοευαίσθητες χρωστικές ουσίες τις φωτοψίνες οι οποίες περιέχουν κάποιες πρωτεΐνες που ονομάζονται οψίνες. Κάθε είδος κωνίου περιέχει διαφορετικές φωτοψίνες. Ένα χρώμα που παίρνει μορφή στον εγκέφαλο μπορεί να προέρχεται από μία συχνότητα ή συνδυασμό περισσότερων συχνοτήτων του ορατού φάσματος, ωστόσο το ανθρώπινο μάτι δεν είναι σε θέση να αναγνωρίσει αν πράγματι πρόκειται για μονοχρωματική ακτινοβολία ή όχι. Για παράδειγμα το κίτρινο χρώμα είναι αποτέλεσμα της επεξεργασίας του σήματος που προέρχεται από την ανίχνευση φωτός από δύο κυρίως είδη κωνίων, τα κωνία που είναι ευαίσθητα σε συχνότητες που αντιστοιχούν στην περιοχή του κόκκινου χρώματος και τα κωνία που είναι ευαίσθητα στις συχνότητες που αντιστοιχούν στην περιοχή του πράσινου. Πέραν του τρόπου αντίληψης της ακτινοβολίας από πολλές συχνότητες ως μονοχρωματική ή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στη φύση μπορεί να αντιστοιχεί σε διαφορετικά, διακριτά μήκη κύματος που αντιστοιχούν το καθένα σε διαφορετικό χρώμα. Σε αυτό το φάσμα του ορατού φάσματος, η «ερυθρή» ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχει το μεγαλύτερο μήκος κύματος και η «ιώδης» το μικρότερο [1].

**Πίνακας 4.1.1: Τα χρώματα του ορατού φάσματος**

Χρώμα	Περιοχή μηκών κύματος (nm)	Περιοχή συχνοτήτων (Hz)
Ερυθρό	~ 630–700 nm	~ 476–429 x10 <sup>12</sup> Hz
Πορτοκαλί	~ 590–630 nm	~ 510–476 x10 <sup>12</sup> Hz
Κίτρινο	~ 560–590 nm	~ 535–510 x10 <sup>12</sup> Hz
Πράσινο	~ 500–560 nm	~ 600–535 x10 <sup>12</sup> Hz
Κυανό	~ 440–500 nm	~ 680–600 x10 <sup>12</sup> Hz
Ιώδες	~ 400–440 nm	~ 750–680 x10 <sup>12</sup> Hz

#### 4.1.2 ΔΟΜΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Οι χρωστικές είναι οργανικές ενώσεις οι οποίες αποτελούνται από τρία υποσυστήματα: μια χρωμοφόρα (chromophore) ομάδα, μια αυξόχρωμη ομάδα (auxochrome) και ένα σύστημα συζυγιακών δεσμών (δομές αρωματικών και ετεροκυκλικών δακτυλίων) μέσω του οποίου συνδέονται μεταξύ τους οι δύο προηγούμενες ομάδες. Η περιοχή της χρωμοφόρου ομάδας στο μόριο χαρακτηρίζεται από το γεγονός ότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο διαφορετικών μοριακών τροχιακών βρίσκεται στο φάσμα του ορατού. Αποτελούν στην ουσία ομάδες-δέκτες ηλεκτρονίων που διαθέτουν ακόρεστα συστήματα (ηλεκτρόνια σε π και n τροχιακά)

και απορροφούν επιλεκτικά ακτινοβολία που εντοπίζεται στις περιοχές του ορατού και του εγγύς υπεριώδους του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η αζω- ομάδα (-N=N-) και η νιτρώδο-ομάδα (-N=O) είναι οι μοναδικές χρωμοφόρες ομάδες που μπορούν να απορροφούν από μόνες τους στην ορατή περιοχή του φάσματος. Οι διάφορες χρωμοφόρες ομάδες διαφέρουν ως προς την ικανότητα απόδοσης ηλεκτρονίων. Αύξηση της ικανότητας απόδοσης ηλεκτρονίων συνεπάγεται ανάλογη αύξηση της ικανότητας τους να απορροφούν φωτόνια και κατά συνέπεια ο συντελεστής απορρόφησης μεταβάλεται επίσης θετικά με αποτέλεσμα οι ομάδες να αντανakλούν φωτεινά χρώματα. Η αποτελεσματικότητα των ομάδων αυτών στην εμφάνιση χρώματος αυξάνει με την εξής σειρά: >C=C<, >C=N-, >C=O, -N=N-, >C=S, N=O, -NO<sub>2</sub>, η οποία καταδεικνύει και τη σειρά ευκολίας διεγέρσεως των π-ηλεκτρονίων τους. Οι χρωμοφόρες ομάδες είναι σπάνια ικανές να αποδώσουν διαλυτότητα στα χρώματα και να προκαλέσουν την βαφή των ινών.

Οι αυξόχρωμες ομάδες προσδίδουν την ικανότητα στα χρώματα να προσροφώνται και να βάφουν τις ίνες, αποτελούν στην ουσία κορεσμένες ομάδες, που έχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους. Οι ομάδες αυτές μπορεί να είναι όξινες ή βασικές και έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν σύμπλοκα με τα συστατικά των ινών. Δεν απορροφούν ακτινοβολία σε μήκη κύματος  $\lambda > 200$  nm, αλλά έχουν έντονες απορροφήσεις στο άπω υπεριώδες ( $n \rightarrow \sigma^*$  μεταπτώσεις). Οι αυξόχρωμες ομάδες, δεν επηρεάζουν απευθείας το χρώμα της ουσίας, επιδρούν όμως σημαντικά την έντασή του, μεταβάλλοντας το φάσμα της χρωμοφόρας ομάδας με την οποία συνδέονται. Συγκεκριμένα η σύνδεση μιας αυξόχρωμη ομάδας με μια χρωμοφόρο ομάδα, προξενεί μετατόπιση της χρωμοφόρας ζώνης απορρόφησης συνήθως σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (βαθυχρωμικό φαινόμενο) και αυξάνει σε ένταση (αύξηση μοριακής απορροφητικότητας,  $\epsilon_{max}$ , και μήκους κύματος μέγιστης απορρόφησης,  $\lambda_{max}$ ). Αντίθετα άλλοι υποκαταστάτες έχουν την ικανότητα να μετατοπίζουν τη ζώνη σε μικρότερα μήκη κύματος (υψιχρωμικό φαινόμενο). Οι αυξόχρωμες ομάδες κατά σειρά μειωμένης δραστηριότητας έχουν ως εξής: -NR<sub>2</sub>, NHR, -NH<sub>2</sub>, -OH, αλογόνα, -OCH<sub>3</sub>. Οι αυξόχρωμες ομάδες μπορεί να λειτουργούν είτε ως δότες, είτε ως δέκτες ηλεκτρονίων, στο σύστημα. Εκτός από τις χρωμοφόρες και τις αυξόχρωμες, υπάρχουν και άλλες ομάδες που προσδίδουν στο μόριο του χρώματος ορισμένες ιδιότητες, όπως:

- Αυξημένη υδατοδιαλυτότητα (-SO<sub>3</sub>Na, -OSO<sub>3</sub>Na, -COONa, -OH, -NH<sub>2</sub>, -NHR. - NR<sub>2</sub>, -NH+R<sub>3</sub>)
- Μειωμένη υδατοδιαλυτότητα (αλκυλοομάδες με πολλά άτομα άνθρακα) για αντοχή στις υγρές κατεργασίες.
- Ιδιότητες δίπολου (ύπαρξη στο μόριο ανιοντικών-όξινων και κατιοντικών-βασικών ομάδων)
- Ισχυρή συγκράτηση στο υπόστρωμα (φθορο- και χλωρο- τριαζινικές ομάδες, όξινες και βασικές ομάδες για βαφή κατιοντικών και ανιοντικών ινών αντίστοιχα) [2,3,4].

### 4.1.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

Οι χρωστικές είναι συνήθως πολύπλοκες οργανικές ενώσεις που περιέχουν ποικιλία αρωματικών δακτυλίων. Η δομική ποικιλομορφία των χρωμάτων καθιστά περίπλοκη την ταξινόμησή τους σε ομάδες. Παρόλα αυτά, οι διάφορες ενώσεις ομαδοποιούνται με δύο κύριους τρόπους ταξινόμησης την χημική και τη χρωματική.

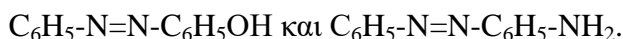
Η χημική ταξινόμηση βασίζεται στον τύπο των χρωμοφόρων ομάδων που περιέχουν τα χρώματα και γενικότερα στη χημική τους δομή (αζω-χρώματα, ανθρακινόνες, δι - και τρι- φαινυλομεθανικά, πολυμεθινικά, ινδαμίνης, ινδοφαινόλης φαινοξαζίνης, φαινοθειαζίνης, θείου, νίτρο - και νιτρώδο - χρώματα, ξανθένια, ακριδίνες κ.ά.). Στη χρωματική ταξινόμηση η μέθοδος βαφής και η περιοχή εφαρμογής των χρωστικών είναι οι παράγοντες που καθορίζουν την κατάταξή τους στις διάφορες ομάδες. Η περιοχή εφαρμογής ενός χρώματος εξαρτάται από τη φύση της ίνας που προορίζεται να βάψει. Στην περίπτωση των χρωμάτων που χρησιμοποιούνται για βαφή ινών με παρόμοια σύνθεση, ο διαχωρισμός γίνεται με βάση τη μέθοδο χρωματισμού. Αυτή έγκειται στη φύση των χημικών δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια της χρωστικής και τις προς βαφή ίνες. Με βάση τον τρόπο εφαρμογής των χρωμάτων στην πρώτη ύλη, διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

- **Όξινες χρωστικές (Acid):** αποτελούν υδατοδιαλυτά ανιοντικά χρώματα με μεγάλη προσροφητικότητα από πρωτεΐνες και ακρυλικά καθώς και από υποστρώματα που περιέχουν και ομάδες πολυαμιδίου
- **Βασικές χρωστικές (Basic):** χρησιμοποιούνται στη βαφή ακρυλικών ινών. Όταν διαλυθούν σε νερό δίνουν κατιόντα με λαμπερό χρώμα
- **Χρωστικές Αντιδράσεως (Reactive):** η διαδικασία βαφής περιλαμβάνει αρχικά την απορρόφηση της χρωστικής από την βασική πρώτη ύλη (μαλλί, βαμβάκι, άλλα κυτταρινούχα) και στη συνέχεια την αντίδραση του με την βοήθεια χημικών πρόσθετων. Χρησιμοποιούνται για βαφές υψηλής ποιότητας καθώς παρουσιάζουν ιδιότητες όπως η μεγάλη αντοχή στο ηλιακό φως και στα επανειλημμένα πλύσιμα.
- **Χρωστικές Διασποράς (Disperse):** η βαφή γίνεται με προσρόφηση του χρώματος στην βασική πρώτη ύλη (δευτεροταγής και τριτοταγής οξική κυτταρίνη, πολυεστέρας, πολυαμιδίο, άλλα συνθετικά). Τα χρώματα της κατηγορίας αυτής παρουσιάζουν αδιαλυτότητα στο νερό και μικρή αντοχή στο ηλιακό φως και το πλύσιμο.
- **Χρωστικές θείου (Sulfur):** σε αυτή τη κατηγορία περιλαμβάνονται οργανικά χρωστικά αδιάλυτα στο νερό που περιέχουν θείο ή θειούχο νάτριο. Χρησιμοποιούνται συνήθως για τη βαφή βαμβακερών, βαριών υφασμάτων σε σκούρες αποχρώσεις (μαύρο, σκούρο μπλε, καφέ κλπ.).
- **Χρωστικές Κάδου (Vat):** πραγματοποιείται χημική ένωση μεταξύ χρώματος και ίνας (βαμβάκι, άλλα κυτταρινούχα). Οι εν λόγω χρωστικές είναι αδιάλυτες στο νερό, ανθεκτικές στο ηλιακό φως, το στεγνό καθάρισμα και το πλύσιμο. Κατά την διάρκεια της βαφής η χρωστική διαλυτοποιείται με χρήση αναγωγικών χημικών. Η απορροφούμενη από την ίνα χρωστική, οξειδώνεται στην αδιάλυτη μορφή της.
- **Χρωστικές Απευθείας Βάφοντες (Direct):** εφαρμόζονται στο προς βαφή υπόστρωμα χωρίς ιδιαίτερη επεξεργασία (βαμβάκι, νάιλον, άλλα κυτταρινούχα). Έχουν το πλεονέκτημα της εύκολης εφαρμογής αλλά είναι ασταθείς στο ηλιακό φως και το πλύσιμο.

Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός ότι οι δύο παραπάνω ταξινομήσεις αλληλεπικαλύπτονται, κάτι που σημαίνει ότι δεν υπάρχει κάποια χημική ομάδα χρωστικών η οποία να βρίσκεται εξ ολοκλήρου σε μια χρωστική ομάδα και αντίστροφα. Όλες οι χρωστικές περιλαμβάνονται στο "Colour Index (C.I.)", ανάλογα με τον τρόπο βαφής τους καθώς και με το χημικό τους τύπο, όταν αυτός είναι γνωστός [2,3,4].

#### 4.1.4. ΑΖΩΧΡΩΜΑΤΑ

Τα αζωχρώματα αποτελούν την κυριότερη τάξη συνθετικών χρωμάτων σε όλους τους σχετικούς τομείς εφαρμογών. Η ετήσια παραγωγή να ανέρχεται στους 500.000 τόνους εκ των οποίων το 80% ανήκουν στις χρωστικές αντίδρασης και χρησιμοποιούνται αποκλειστικά στην υφαντουργία. Στη δομή τους περιέχονται μια ή περισσότερες ομάδες  $-N=N-$ , που δρουν σαν χρωμοφόρα και αμινικές ( $-NH_2$ ) ή υδροξυλικές ( $-OH$ ) ομάδες, που δρουν σαν αυξόχρωμα. Κατά γενικό κανόνα, το καθένα από τα δύο άτομα αζώτου της ομάδας  $-N=N-$  βρίσκεται συνδεδεμένο με αρωματική ρίζα. Όπως προαναφέρθηκε σε ένα μόριο μπορεί να υπάρχουν περισσότερες από μία χρωμοφόρες ομάδες  $-N=N-$ . Ανάλογα με τον αριθμό των ομάδων αυτών προκύπτει και η αντίστοιχη ονομασία του μορίου π.χ. όταν υπάρχουν δύο, το χρώμα λέγεται "δισαζώχρωμα", όταν υπάρχουν τρεις "τρισαζώχρωμα" κ.ο.κ. Τα αζωχρώματα με την απλοϊκότερη δομή είναι το υδροξυαζωβενζόλιο και το αμινοαζωβενζόλιο. Οι συντακτικοί τους τύποι είναι αντίστοιχα:



Τα απλά αζωχρώματα βρίσκουν πλέον μικρή πρακτική εφαρμογή, επειδή δεν παρουσιάζουν σταθερότητα στην πλύση και στο φως. Συνήθως χρησιμοποιούνται παράγωγα του ναφθαλινίου, της βενζίνης κ.ά. Τα αζωχρώματα από βαφικής άποψης μπορεί επίσης να υπάγονται στα όξινα βασικά και απ' ευθείας βάφοντα χρώματα. Τα εμπορικά ονόματα με τα οποία πουλιούνται στην αγορά συνοδεύονται από γράμματα και αριθμούς. Οι αριθμοί δείχνουν αποχρώσεις και τα γράμματα είτε το χρώμα είτε ειδικές ιδιότητες, κυρίως όμως τη σταθερότητα. Παρασκευάζονται με σύζευξη ενός διαζωνιακού άλατος και μιας φαινόλης ή αμίνης.

Τα αζωχρώματα κατατάσσονται στην κατηγορία των ξενοβιοτικών καθώς οι αζωδεσμοί τους δε δύνανται να σχηματιστούν στη φύση. Σαν συνέπεια οι ουσίες αυτές είναι ξένες προς τα βιολογικά συστήματα και

εμμένουν στα οικοσυστήματα στα οποία εισάγονται λόγω της απουσίας, σε αυτά, μικροοργανισμών ικανών να τις αποδομήσουν. Επιπλέον η όλη παρασκευή τους αποσκοπεί στην υψηλή αντοχή έναντι στις τυπικές συνθήκες του περιβάλλοντος και την σταθερότητα απέναντι στις μικροβιακές προσβολές. Οι ξενοβιοτικές ουσίες χαρακτηρίζονται από μεγάλη ανθεκτικότητα στη βιοαποδόμηση, γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί στη μοριακή τους δομή (μοριακό βάρος, μέγεθος, αρωματικότητα, πολυμερική φύση), τη διαπερατότητα, τη μη διαθεσιμότητα κατάλληλου δέκτη ηλεκτρονίων για την ανάπτυξη μικροοργανισμών, τη διαλυτότητα, την τοξικότητα και τη συγκέντρωσή τους, καθώς και την αντοχή σε δυσμενείς περιβαλλοντικούς παράγοντες (pH, θερμοκρασία, δυναμικό αναγωγής, φως).

Ενώ τα περισσότερα αζωχρώματα δεν είναι τα ίδια τοξικά, ένα σημαντικό μεγάλο μέρος των προϊόντων διάσπασής τους θεωρούνται ως τοξικά. Τα αζωχρώματα επίσης συμβάλλουν καταλυτικά στην εμφάνιση του φαινομένου του ευτροφισμού καθώς λειτουργούν σαν πηγή αζώτου ενώ περιέχουν και υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων που χρησιμοποιούνται ως βοηθητικά βαφής (όπως π.χ. τα φωσφορικά άλατα,  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Το φαινόμενο αυτό προκαλεί υπέρμετρη αύξηση των αυτότροφων φωτοσυνθετικών οργανισμών όπως το φυτοπλακτόν και τα φύκη. Η αυξημένη ανάπτυξη των οργανισμών αυτών προκαλεί μια αλυσιδωτή αύξηση των οργανισμών κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας. Η υπεράυξηση της βιομάζας σε όλα τα τροφικά επίπεδα οδηγεί σε συσσώρευση νεκρών οργανισμών που κατακάθονται στο βυθό. Οι συνθήκες αυτές ευνοούν τη δράση των αποικοδομητών που με τη σειρά τους προκαλούν μείωση του οξυγόνου στον υδάτινο αποδέκτη και σε ειδικές περιπτώσεις εμφανίζονται αναερόβιες διασπάσεις που προκαλούν δυσοσμία, υψηλή θολερότητα στο νερό και εν τέλει δημιουργία υψηλών ποσοτήτων λάσπης. Σαν αποτέλεσμα των παραπάνω επέρχεται η θανάτωση των ανώτερων οργανισμών του οικοσυστήματος. Επίσης η διάσπαση των αρχικών μορίων των αζωχρωμάτων μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή ενδιάμεσων παραπροϊόντων όπως οι υποκατεστημένοι βενζολικοί και ναφθυλενικοί δακτύλιοι οι οποίοι χαρακτηρίζονται ως καρκινογόνα υλικά. Σημαντικό, επίσης, πρόβλημα που προκύπτει από τη χρήση των αζωχρωμάτων είναι οι υψηλές συγκεντρώσεις εναπομείναντος χρώματος, λόγω της μειωμένης ικανότητας συγκράτησης αυτών στο υπόστρωμα [2,4,5].

## **4.1.5. ΚΥΑΝΟ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ**

### **4.1.5.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ- ΕΝΔΕΙΞΕΙΣ**

Το κυανό ή μπλε του μεθυλενίου (CI 52015), είναι μια ετεροκυκλική αρωματική χημική ένωση με μοριακό τύπο  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ . Παρουσιάζει ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών σε μια σειρά από διαφορετικούς τομείς, όπως η βιολογία και τη χημεία. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι στερεό με τη μορφή άοσμης σκόνης με σκούρο πράσινο χρώμα, η οποία όταν διαλυθεί στο νερό παράγει διάλυμα κυανού χρώματος. Στην ενυδατωμένη του μορφή κάθε μόριο κυανού του μεθυλενίου συνδέεται με 3 μόρια ύδατος ενώ δεν πρέπει να συγχέεται λόγω ονομασίας με τους δείκτες pH, μπλε του μεθυλίου και το βιολετί του μεθυλίου.

Η διεθνής εμπειρική ονομασία (INN) του κυανού του μεθυλενίου σε ό,τι αφορά τα ιατρικά σκευάσματα, είναι το χλωριούχο μεθυλοθειονίνιο. Εμπεριέχεται σε μια ποικιλία φαρμάκων που συνταγογραφούνται με σκοπό τη χρήση του ως ουροποιητικού αναλγητικού /αντιμολυσματικού ενώ σε συνδυασμό με το φως έχει χρησιμοποιηθεί για τη θεραπεία ανθεκτικών πλακών ψωρίασης, το σάρκωμα Kaposi που σχετίζεται με το AIDS, τον ιό του Δυτικού Νείλου, για να αδρανοποιήσει τον *Staphylococcus aureus*, τον HIV-1, την ηπατίτιδα Β, τους φορείς του αδενοϊού, και της ηπατίτιδας C. Η χρωστική φαινοθειαζίνη (παράγωγο του κυανού του μεθυλενίου) σε συνδυασμό με το φως είναι γνωστό ότι παρουσιάζει ιοκτόνες ιδιότητες εδώ και πάνω από 80 χρόνια. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ο συνδυασμός μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο DNA που μπορεί να οδηγούν σε καρκίνο του δέρματος. Ακόμη, το μπλε του μεθυλενίου (χλωριούχο μεθυλοθειονίνιο), υπό την εμπορική ονομασία Rember, μπορεί να παρέχει έναν τρόπο ανάσχεσης ή επιβράδυνσης της εξέλιξης της άνοιας που οφείλεται στην νόσο του Alzheimer. Ωστόσο, η σύνθεση που χρησιμοποιήθηκε ήταν διαφορετικής μορφής από αυτή του συνήθους φαρμάκου. Το TauRx Therapeutics υποστήριξε ότι ο μηχανισμός με τον οποίο το μπλε του μεθυλενίου ενδέχεται να καθυστερεί ή να αντιστρέφει τον νευροεκφυλισμό που προκαλεί η νόσος του Αλτσχάιμερ έγγυται στη δράση του ως αναστολέας της πρωτεΐνης tau, η οποία είναι μια πρωτεΐνη συσσωμάτωσης. Πέρα από την επίδραση του κυανού του



μεθυλενίου στην πρωτεΐνη συσσωμάτωσης Ταυ, έχει αποδειχθεί και η σημαντική επίδρασή της κατά την διάσπαση των αμυλοειδών αλλά και στη λειτουργία των μιτοχονδρίων, διαδικασίες που πιθανό να συμβάλλουν στα θεραπευτικά αποτελέσματα που παρουσιάζει η ουσία. In vitro μελέτες δείχνουν ότι το μπλε του μεθυλενίου μπορεί να είναι μια αποτελεσματική θεραπεία τόσο για τη νόσο του Αλτσχάιμερ όσο και για τη νόσο του Πάρκινσον καθώς ενισχύει βασικά βιοχημικά μονοπάτια των μιτοχονδρίων. Τέλος, το κυανό του μεθυλενίου μπορεί επιδράσει στον οργανισμό καθυστερώντας τη γήρανση, καθώς σύμφωνα με μελέτες που έχουν διεξαχθεί, προήγαγε θετικά τη παράταση της διάρκειας ζωής των IMR90 ινοβλαστών.

Το MB εμφανίζει μεταχρωματικές ιδιότητες καθώς η αντίδρασή του με συγκεκριμένες ουσίες (χρωμότροπες) σε διάλυμα έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή χρώματος διαφορετικού από το αρχικό χρώμα του διαλύματος της χρωστικής. Το φαινόμενο αυτό καλείται αντίστοιχα “μεταχρωμασία” ενώ παραδείγματα μεταχρωματικών χρωστικών αποτελούν το κυανό της τολουϊδίνης O, η θειονίνη, η σαφρανίνη, το ιώδες του μεθυλίου κ.α. Οι μεταχρωματικές χρωστικές είναι συνήθως κατιοντικές και οι χρωμότροπες ουσίες που αντιδρούν με αυτές (χρωμότροπα) είναι ανιοντικές ή αρνητικά φορτισμένα σε υδατικά διαλύματα. Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό τους είναι το υψηλό μοριακό τους βάρος ενώ ακόμα και οι χρωμότροπες ενώσεις με χαμηλό μοριακό βάρος, παρουσιάζουν ικανότητα σύνδεσης προς σχηματισμό μεγαλύτερων ομάδων υψηλού μοριακού βάρους. Περιπτώσεις ουσιών που παράγονται από ζωικούς οργανισμούς και υπάγονται στην κατηγορία των χρωμοτρόπων ουσιών είναι η ηπαρίνη, η θειική χονδροϊτίνη, το υαλουρικό οξύ και τα πυρηνικά οξέα, ενώ από το φυτικό βασίλειο κύριος εκπρόσωπος είναι το άγαρ. Το γεγονός ότι όλες οι μεταχρωματικές ουσίες είναι κατιοντικές και όλες οι χρωμότροπες ανιοντικές, οδήγησαν στην άποψη ότι βασική προϋπόθεση για την παραγωγή της μεταχρωματικής χροιάς είναι ο σχηματισμός κάποιου άλατος ή πολικής ένωσης μεταξύ μιας χρωστικής ουσίας και μιας χρωμοτρόπου. Το φάσμα απορρόφησης που παράγεται παρουσία χρωμοτρόπου, διαφέρει από το φάσμα ενός συγκεκριμένου διαλύματος χρωστικής απουσία χρωμοτρόπου [6].

#### 4.1.5.2. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ- ΑΝΤΕΝΔΕΙΞΕΙΣ

Το κυανό του μεθυλενίου αποτελεί μια εξαιρετικά τοξική ουσία καθώς έχει επιβλαβείς επιδράσεις στους ανθρώπους, αλλά και στους υπόλοιπους έμβιους οργανισμούς. Η αυξημένη έκθεση σε αυτόν τον παράγοντα, έχει αποδειχθεί πως προκαλεί αυξημένο καρδιακό ρυθμό, κυάνωση, εμετό, σοκ, ίκτερο, βλάβη του κερατοειδούς και του επιπεφυκότα, τετραπληγία και νέκρωση των ιστών σε ανθρώπους. Άλλα συμπτώματα είναι η αναπνευστική δυσχέρεια, η υπερχολερυθριναιμία και η μεθαιμοσφαιριναιμία. Μέχρι στιγμής, δεν έχουν βρεθεί δεδομένα που να συνδέουν την καρκινογένεση με την χρόνια έκθεση στο κυανό του μεθυλενίου.

Το κυανό του μεθυλενίου προσδίδει ένα μπλε- πράσινο χρώμα στα ούρα και στα κόπρανα και ένα μπλε χρώμα στο δέρμα, γεγονός που μπορεί να εμποδίσει τη διάγνωση της κυάνωσης, ενώ σε ασθενείς με μεθαιμοσφαιριναιμία προκαλούμενη από ανιλίνη ενδέχεται να απαιτούνται επαναλαμβανόμενες δόσεις χλωριούχου μεθυλοθειονινίου και μπορεί να επιδεινώσει τον σχηματισμό σωματιδίων του Heinz και την αιμολυτική αναιμία. Συνεπώς, πρέπει να εξετάζεται η χορήγηση χαμηλότερων δόσεων, ενώ η συνολική αθροιστική δόση δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 4 mg/kg. Ακόμη, μπορεί να επιδεινώσει την προκαλούμενη από δαψόνη, αιμολυτική αναιμία, λόγω του σχηματισμού ενεργών μεταβολιτών υδροξυλαμίνης της δαψόνης που οξειδώνουν την αιμοσφαιρίνη. Για τους ασθενείς με μεθαιμοσφαιριναιμία προκαλούμενη από δαψόνη συνιστάται να μην υπερβαίνεται η αθροιστική δόση των 4 mg/kg σε κάθε θεραπεία. Σε περιπτώσεις υπόνοιας μεθαιμοσφαιριναιμίας, συνιστάται έλεγχος κορεσμού οξυγόνου με οξυγονομετρία, όταν αυτό είναι εφικτό, καθώς η σφυγμική οξυγονομετρία ενδέχεται να παρέχει εσφαλμένη εκτίμηση του κορεσμού οξυγόνου κατά τη διάρκεια της χορήγησης χλωριούχου μεθυλοθειονινίου. Οι αναισθησιολόγοι πρέπει να είναι προσεκτικοί σε ό,τι αφορά τη μεθαιμοσφαιριναιμία σε ασθενείς που λαμβάνουν θεραπεία με δαψόνη, καθώς και την παρεμβολή διφασματικού δείκτη (BIS, Bispectral Index) στη χορήγηση φαρμάκων που εμπεριέχουν το κυανό του μεθυλενίου. Κατά τη διάρκεια της θεραπείας με σκευάσματα τα οποία το περιέχουν, καθώς και μετά την ολοκλήρωση αυτής, οι ασθενείς πρέπει να υποβάλλονται σε ηλεκτροκαρδιογράφημα (ΗΚΓ) και μέτρηση της αρτηριακής πίεσης, καθώς η υπόταση και η καρδιακή αρρυθμία είναι δυνητικές ανεπιθύμητες ενέργειες του φαρμάκου [7].

## 4.2.ΦΑΙΝΟΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

### 4.2.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Οι φαινόλες είναι ενώσεις που φέρουν μια ομάδα –OH απευθείας συνδεδεμένη σε ένα αρωματικό δακτύλιο, ArOH. Απαντώνται ευρέως στη φύση καθώς αποτελούν δευτερογενείς μεταβολίτες των φυτών και χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεσα στη βιομηχανική σύνθεση διαφόρων προϊόντων όπως κόλλες, ρητίνες, αντισηπτικά και συντηρητικά τροφίμων. Η ίδια η φαινόλη είναι ένας γενικής φύσης απολυμαντικό, που απαντά στη λιθανθρακόπισσα. Το σαλικυλικό μεθύλιο, που χρησιμοποιείται ως αρωματικό πρόσθετο τροφίμων, απαντά στο έλαιο αρωματικών φυτών. Οι ουρουσιόλες είναι αλλεργιογόνα συστατικά στις δηλητηριώδεις ουσίες της βελανιδιάς και του κισσού. Η λέξη φαινόλη, αποτελεί όχι μόνον την ονομασία μιας συγκεκριμένης ένωσης αλλά και μιας ευρύτερης κατηγορίας ενώσεων. Η ίδια η φαινόλη είναι ένα παράγωγο του βενζολίου. Η φαινόλη ανακαλύφθηκε το 1834 από το χημικό Φρέντριχ Φέρντινατ Ρούνγκε (Friedrich Ferdinand Runge), που την παρήγαγε με απόσταξη λιθανθρακόπισσας. Η παρασκευή συνθετικής φαινόλης σε μεγάλη κλίμακα ξεκίνησε με το ξέσπασμα του πρώτου παγκοσμίου πολέμου καθώς αποτελούσε απαραίτητη πρώτη ύλη για τη σύνθεση του εκρηκτικού πικρικού οξέως. Στις μέρες μας παράγεται, σε μεγάλη κλίμακα (περίπου 7.000.000 τόννους το χρόνο), ως παράγωγο του πετρελαίου, και αξιοποιείται ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή πολλών χρήσιμων ενώσεων και προϊόντων. Συγκεκριμένα μόνο στις ΗΠΑ περίπου 1,8 εκατομύρια τόνοι φαινόλης παρασκευάζονται ετησίως με σκοπό τη σύνθεση προϊόντων όπως η ρητίνη βακελίτης και κόλλες για την κατεργασία του ξύλου. Μια κομβική εφαρμογή της φαινόλης αποτελεί η μετατροπή της σε πλαστικά ή συναφή υλικά. Η φαινόλη και τα χημικά παράγωγά της, είναι ενώσεις νευραλγικής σημασίας για την σύνθεση πολυκαρβονικών, εποξειδίων, βακελίτη, νάυλον, απορρυπαντικών, ζιζανιοκτόνων, όπως τα «φαινοξυζιζανιοκτόνα», αλλά και πολυάριθμα φαρμακευτικά προϊόντα [8].

### 4.2.2. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ- ΜΕΤΡΗΣΗ-ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ

Οι φαινόλες απελευθερώνονται στο περιβάλλον κυρίως μέσω των υγρών αποβλήτων των διυλιστηρίων και των βιομηχανιών πλαστικών, χρωμάτων, φυτοφαρμάκων, επεξεργασίας ξύλου, ρητινών κ.α. Το όριο έκλυσης φαινολών στα νερά, από μια βιομηχανική μονάδα που εντάσσεται στην Οδηγία IPPC, εκφρασμένο ως ολικός άνθρακας (TOC), είναι 50.000 kg/έτος. Συγκεκριμένα το τεστ του ολικού άνθρακα εφαρμόζεται σε περιπτώσεις που απαιτείται μέτρηση της μερικής συγκέντρωσης της οργανικής ύλης στα υγρά απόβλητα. Η διαδικασία περιλαμβάνει την εισαγωγή του υγρού δείγματος σε φούρνο στους 900° C όπου ο οργανικός άνθρακας που περιέχει οξειδώνεται σε CO<sub>2</sub> παρουσία ειδικού καταλύτη. Το CO<sub>2</sub> που παράγεται μετريέται με τη χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας ενώ πριν την επιτέλεση της μέτρησης θα πρέπει το προς ανάλυση δείγμα να γίνει όξινο και να υποστεί αερισμό ούτως ώστε να απομακρυνθεί ο ανόργανος άνθρακας των ανθρακικών και διττανθρακικών ενώσεων που ίσως υπάρχουν. Οι επιπτώσεις έκλυσης φαινολών μπορεί να είναι καταστροφικές τόσο για το περιβάλλον όσο και για την υγεία του ανθρώπου και είναι οι εξής: Χρόνιες τοξικές επιπτώσεις στους ανθρώπους όπως εμετοί, ανορεξία, βλάβες ήπατος και νεφρών, ψυχικές διαταραχές κ.α. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις 5-25 mg/lit είναι θανατηφόρες για τα ψάρια και τους μικροοργανισμούς. Έχει αντισηπτικές ιδιότητες, είναι δηλητηριώδες και προκαλεί λευκές κηλίδες και εγκαύματα στο δέρμα. Για τους παραπάνω λόγους, κρίνεται αναγκαία η απορρύπανση των υγρών αποβλήτων από τις φαινόλες, με τη χρήση διαφόρων μεθόδων, ανάμεσα στις οποίες είναι οι παρακάτω:

Χημική οξείδωση (οξειδωτικά μέσα: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>)

Προσρόφηση(adsorption)(προσροφητές: ενεργοποιημένος άνθρακας, ρητίνες, κ.α.)

Κροκίδωση (electrocoagulation) (ηλεκτρόδια αλουμινίου)

Εκχύλιση (αιθέρες: DIPE, βενζόλιο, τολουόλιο) [9].

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4

1. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CF%81%CF%8E%CE%BC%CE%B1>

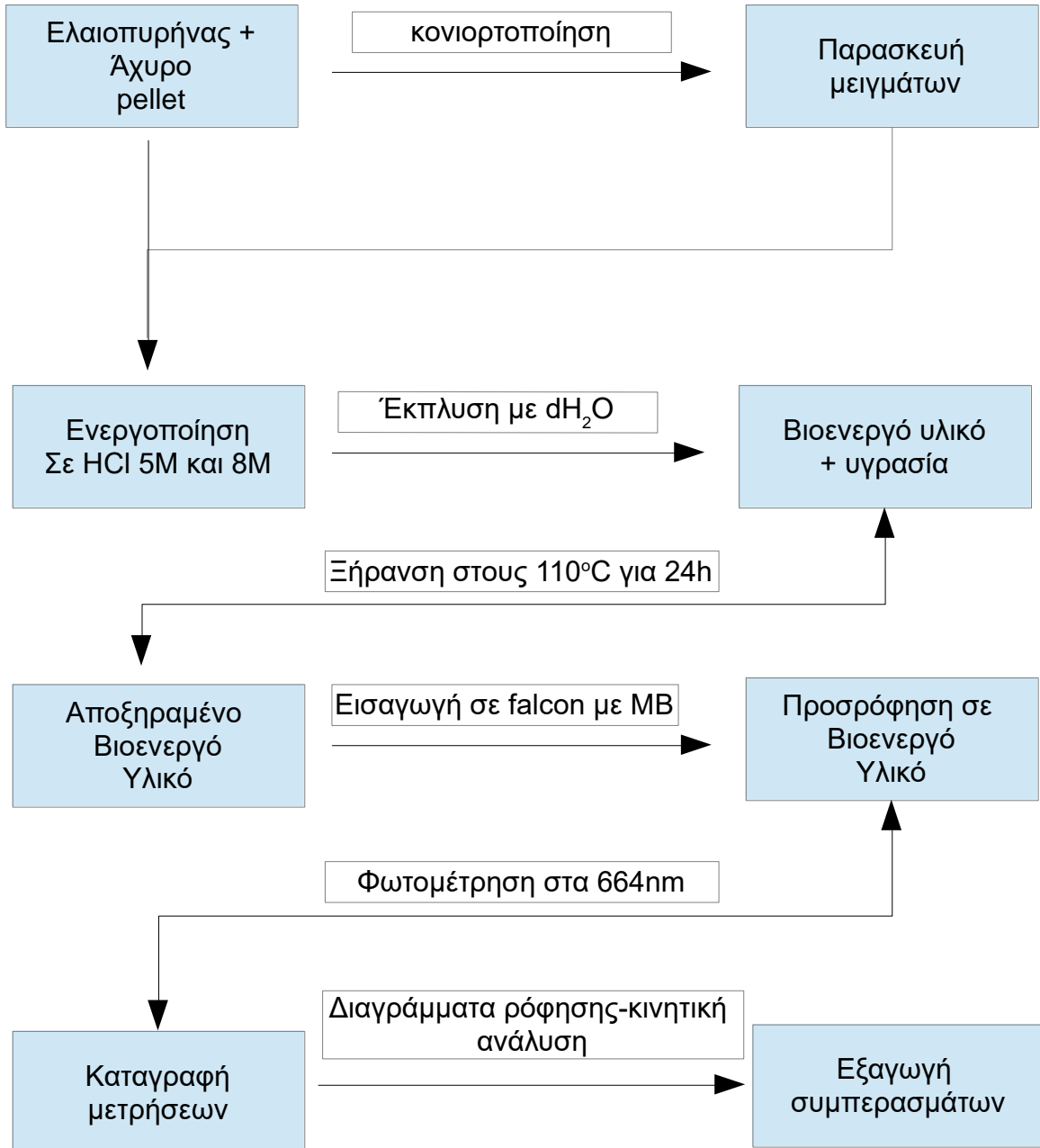
2. Μπούρας, Παναγιώτης, “Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές”, Πανεπιστήμιο Πατρών 2007.
3. Ζήση, Ουρανία, “Αποδόμηση αζωχρωμάτων από καθαρές και καθορισμένες μικτές καλλιέργειες μικροοργανισμών”, Πανεπιστήμιο Πατρών 1998.
4. Στυλίδη, Μαρία, “Φωτοκαταλυτική διάσπαση αζωχρωμάτων από βιομηχανικά απόβλητα”, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Πολυτεχνική, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2004.
5. Ελευθεριάδης, Ιωάννης, “Μελετη βαφής βαμβακερών και χημικώς τροποποιημένης κυτταρίνης με απευθείας χρώματα”, ΑΠΘ 1995.
6. Σακαλής, Αναστάσιος, “Ανίχνευση και προσδιορισμός αζωχρωμάτων και προϊόντων διάσπασης αυτών με ανάπτυξη ηλεκτροχημικής μεθόδου κατεργασίας αποβλήτων βαφείων και υφαντουργείων”, ΑΠΘ 2003
7. Ελευθεριάδης, Ιωάννης, “Μελετη βαφής βαμβακερών και χημικώς τροποποιημένης κυτταρίνης με απευθείας χρώματα”, ΑΠΘ 1995.
8. Κοσιτζή, Μαρία, “Φωτοκαταλυτικές μέθοδοι αποχρωματισμού και οξειδωσης χρωστικών ουσιών σε υδατικά διαλύματα”, ΑΠΘ 2006.
9. [http://en.wikipedia.org/wiki/Methylene\\_blue](http://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_blue)
10. Arthur D. Little, Inc.(1990), Executive summary of safety and toxicity information: METHYLENE BLUE, National Toxicology Program
11. [http://ec.europa.eu/health/documents/communityregister/2011/20110506100528/anx\\_100528\\_el.pdf](http://ec.europa.eu/health/documents/communityregister/2011/20110506100528/anx_100528_el.pdf)
12. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%B1%CE%B9%CE%BD%CF%8C%CE%BB%CE%B7>

## 5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σημαντικές ποσότητες χρωστικών ουσιών και νερού χρησιμοποιούνται σήμερα, από πολυάριθμες βιομηχανίες σε διάφορους τομείς όπως η παραγωγή χαρτιού, χρωμάτων, πλαστικού, υφασμάτων, επεξεργασίας τροφίμων κ.α. με σκοπό τον χρωματισμό των παραγόμενων προϊόντων τους. Η εναπόθεση όλων αυτών των χρωστικών αποβλήτων στα (υδρόβια κυρίως) οικοσυστήματα αποτελεί ένα καίριο περιβαντολλογικό ζήτημα το οποίο έδωσε ώθηση στη ανάπτυξη διάφορων μεθόδων αποχρωματισμού του νερού και απομάκρυνσης των βλαβερών χρωστικών, πριν αυτό διατεθεί στα υδάτινα περιβάλλοντα. Στις μεθόδους αυτές συγκαταλέγεται η χημική καθίζηση, η ιονοανταλλαγή, η ηλεκτρόλυση, άλλες βιολογικές επεξεργασίες και η προσρόφηση. Από τις προαναφερθείσες μεθόδους ξεχωρίζει η προσρόφηση με τη χρήση ενεργοποιημένων προσροφητικών υλικών κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους, της μεγάλης αποτελεσματικότητας, και της φιλικότητάς της προς το περιβάλλον. Επιπλέον η μέθοδος αυτή βρίσκει εφαρμογή τόσο για την απομάκρυνση των χρωστικών, όσο και για την απομάκρυνση άλλων οργανικών και μη οργανικών ρυπαντών.

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, μελετάται η ανάπτυξη βιοενεργών υλικών μέσω χημικής ενεργοποίησης, έτσι ώστε αυτά να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφηση μορίων του κυανού του μεθυλενίου, από υδατικά διαλύματα, με στόχο τον καθαρισμό και την εξυγίανση των υδάτων. Τα βιοενεργά αυτά προσροφητικά μέσα προέρχονται από επαναχρησιμοποιημένα λιγνοκυτταρινούχα παραπροϊόντα γεωργικών διεργασιών και χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος. Συγκεκριμένα κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν pellet ελαιοπλακούντα και αχύρου είτε ξεχωριστά είτε σε μίγματα, με αναλογίες 50-50% και 70-30% αντίστοιχα, ώστε να καταστεί δυνατή η σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των δύο υλικών αλλά και να διαπιστωθεί τυχόν συνεργιστική δράση. Η χημική ενεργοποίηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση διαλύματος HCl σε συγκεντρώσεις των 5M και ενίοτε των 8M με σκοπό την σύγκριση των προσροφητικών αποδόσεων ανάμεσα στις δύο ομάδες και την διαξαγωγή βασικών συμπερασμάτων για τον ρόλο που διαδραματίζει το συγκεκριμένο εύρος συγκέντρωσης του οξέως στον βαθμό ενεργοποίησης του υλικού. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, χωρίζεται σε δυο ξεχωριστά μέρη, αυτό της χημικής ενεργοποίησης του υλικού και αυτό της προσρόφησης της χρωστικής.

### Πειραματική διαδικασία



## **6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **6.1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ**

#### **6.1.1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ**

- Pellet αχύρου και ελαιοπλακούντα
- Απεσταγμένο νερό
- Κυανό του μεθυλενίου,  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ , Methylene Blue
- Διαλύματα υδροχλωρικού οξέως HCl συγκέντρωσης 5M και 8M

#### **6.1.2. ΌΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΑ**

- Γουδί και γουδοχέρι
- Falcon
- Ποτήρια ζέσεως των 1000 mL
- Κωνικές φιάλες των 1000 mL
- Γυάλινα χωνιά
- Φίλτρα διήθησης
- Αναλυτικός ζυγός
- Φυγόκεντρος ρυθμισμένο στα 3020 rpm
- Μαγνητικός κυκλοαναδευτήρας με θέρμανση
- Οριζόντιος επιτραπέζιος ανακινητήρας ρυθμισμένος στα 170 rpm
- Ηλεκτρονικό πεχάμετρο
- Φασματοφωτόμετρο ορατού ρυθμισμένο στα 664nm
- Κλίβανος

#### **6.1.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ**

##### **6.1.3.1. ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ**

Αρχικά για την παρασκευή των ατομικών δειγμάτων ζυγίζονται στον ζυγό ακριβείας pellet αχύρου και ελαιοπλακούντα ώστε σε κάθε falcon να τοποθετηθούν 0,4gr του κάθε υλικού. Στη συνέχεια για την παρασκευή των μειγμάτων τα υλικά είναι απαραίτητο να κονιορτοποιηθούν σε γουδί για να γίνει δυνατή η ομογενοποίηση. Συγκεκριμένα στο μίγμα με αναλογία 50-50% ζυγίζονται 0,2gr από το κάθε υλικό (άχυρο και ελαιοπλακούντα) ενώ στο μείγμα των 70-30% η αναλογία ελαιοπλακούντα και αχύρου είναι 0,12gr και 0,28gr αντίστοιχα. Ακολουθεί η προσθήκη 20ml HCl συγκέντρωσης 5M σε κάθε falcon, όπου προηγουμένως έχουν τοποθετηθεί τα διάφορα δείγματα και η εισαγωγή των συστημάτων ενεργοποίησης σε οριζόντιο επιτραπέζιο ανακινητήρα ρυθμισμένο στα 170 rpm για 24h. Με το πέρας αυτού του χρονικού διαστήματος οι σωλήνες λαμβάνονται και το περιεχόμενό τους εκχύνεται σε διηθητικό χαρτί πάνω σε χοάνη ώστε να απομακρυνθεί το HCl και να κατακρατηθεί το δείγμα του υλικού. Η χοάνη έπειτα τοποθετείται πάνω σε ογκομετρική φιάλη του 1Lt όπου και πραγματοποιείται η έκπλυση το δείγματος με άφθονο απιονισμένο νερό ( $dH_2O$ ) μέσω υδροβολέα έως ότου το pH γίνει ουδέτερο. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνεται μια ποσότητα του εκπλύματος που συσσωρεύεται στην φιάλη σε ένα ποτήρι ζέσεως ώστε να λάβει χώρα η μέτρηση του pH με τη χρήση ηλεκτρονικού πεχαμέτρου. Μετά τη βύθιση του πεχαμέτρου στο έκπλυμα και τη λήψη της μέτρησης το όργανο πρέπει να εκπλένεται επαρκώς με  $dH_2O$  και να επανατοποθετείται στο

διάλυμα αναφοράς του. Όταν το pH φτάσει εν τέλει στο 7 το δείγμα μεταφέρεται σε τρυβλίο και ύστερα τοποθετείται στον κλίβανο σε θερμοκρασία 110°C για 24h.

### 6.1.3.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ

Η παραγωγή του διαλύματος της χρωστικής περιλαμβάνει την διάλυση 0,0357gr σκόνης κυανού του μεθυλενίου ( $M_r=319.85 \text{ g/mol}$ ) σε 600ml απεσταγμένου νερού μέσα σε ποτήρι ζέσεως και την τοποθέτηση σε αυτό ενός μαγνήτη ώστε να είναι δυνατή η ανάδευση στον μαγνητικό αναδευτήρα. Ακολουθεί ύστερα η μεταφορά το διαλύματος σε ογκομετρική φιάλη του 1Lt και συμπλήρωση του κενού όγκου της μέχρι τη χαραγή ούτος ώστε το διάλυμα να αραιωθεί και να διαλυθεί σε αυτό όσο το δυνατό μεγαλύτερη ποσότητα χρωστικής. Σκοπός είναι το τελικό διάλυμα που παρασκευάζεται να έχει συγκέντρωση χρωστικής περίπου ίση με 0,03gr/L.

### 6.1.3.3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΡΟΦΗΣΗΣ

Η αναλογία της ποσότητας του προσροφητικού υλικού προς τον όγκο του διαλύματος χρωστικής πρέπει να διαμορφώνεται στα 10gr προσροφητή ανά λίτρο διαλύματος. Για την επίτευξη της αναλογίας αυτής για κάθε δείγμα προσροφητή ζυγίζεται ποσότητα ίση με 0,14gr και τοποθετείται σε falcon των 50ml όπου στη συνέχεια προστίθενται 14ml χρωστικής (0,03gr/L). Ακολουθεί η εισαγωγή του συστήματος προσρόφησης σε οριζόντιο αναδευτήρα ρυθμισμένο στα 170rpm. Αρχικά κατά την πρώτη μισή ώρα της ανάδευσης τα δείγματα εξάγονται για φωτομέτρηση κάθε πέντε λεπτά ενώ κατά το δεύτερο μισάωρο η διαδικασία επιτελείται κάθε δέκα λεπτά και με τη συμπλήρωση των πρώτων εξήντα λεπτών η φωτομετρήσεις των δειγμάτων επιτελούνται ανά τακτά χρονικά διαστήματα (πχ κάθε μία η δύο ώρες) με προοδευτική επιμήκυνση του χρόνου ανάδευσης. Πριν από κάθε φωτομέτρηση επιτελείται φυγοκέντρηση των προσροφητικών συστημάτων σε φυγόκεντρο ρυθμισμένο στα 3020 rpm για 2 λεπτά έτσι ώστε να κατακαθίσουν στον πυθμένα των σωληνών τυχόν αιωρούμενα σωματίδια προερχόμενα από το υλικό προσρόφησης που μπορεί να επηρεάσουν τις μετρήσεις. Το φωτόμετρο είναι ρυθμισμένο στα 664nm όπου σημειώνεται και η μέγιστη απορρόφηση ( $\lambda_{max}$ ) του κυανού του μεθυλενίου. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι η φωτομέτρηση των δειγμάτων χρωστικής έγινε σε πλαστικές κυψελίδες. Σε κάθε ομάδα δείγματος (ελαιοπλακούντα, άχυρο, μίγμα των 50-50% και μίγμα των 30-70%) αντιστοιχούσαν τρεις σωλήνες ούτως ώστε να υπάρχει επαναληψιμότητα στις μετρήσεις ενώ η ποσότητα του προσροφημένου κυανού του μεθυλενίου ( $q_t$ ) προήλθε από τη διαφορά μεταξύ της αρχικής ποσότητας της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα ( $q_0$ ) και της μετρούμενης ποσότητας της προσροφημένης ουσίας σε κάθε τελικό δείγμα διαλύματος.

### 6.1.3.4. ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Ο μηχανισμός των προσροφήσεων που έλαβαν χώρα διερευνήθηκε με βάση τη συμβατότητα των δεδομένων που εξήχθησαν ως προς πέντε διαφορετικά κινητικά μοντέλα και συγκεκριμένα αυτά της ψευδο-πρώτης τάξεως, της ψευδο- δευτέρης τάξεως, του μοντέλου Elovich, της εξίσωσης λειτουργίας ρεύματος και τέλος το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης.

Το κινητικό μοντέλο της ψευδο- πρώτης τάξεως δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - K_L t / 2,303$$

Στις παραπάνω εξισώσεις το  $K_L$  [ $\text{mg}/(\text{min} \times \text{mg})$ ] εκφράζει την σταθερά του ρυθμού απορρόφησης και μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας του  $\log(q_e - q)$  προς τον χρόνο. Τα  $q_e$  και  $q_t$  αντιστοιχούν στις ποσότητες της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα προσροφητή ( $\mu\text{mol/g}$ ) στην ισορροπία και σε χρόνο  $t$ . Η κλίση της ευθείας του διαγράμματος  $\log(q_e - q)$  προς τον χρόνο ( $t$ ) χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της  $K_L$  ενώ το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα των ψ'ψ [ $\log(q_e - q)$ ] αντιστοιχεί στο  $q_e$ . Στη περίπτωση που λαμβάνει χώρα κινητική ψευδο-πρώτης τάξης τότε το διάγραμμα του  $\log(q_e - q)$  προς το  $t$  σχηματίζει μια ευθεία γραμμή.

Το κινητικό μοντέλο της ψευδο- δευτέρης τάξεως δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$t/q_t = 1/K_{SE}q_e^2 + t/q_e$$

Όπου το  $K_{SE}$  [mg/(min x mg)] εκφράζει την σταθερά του ρυθμού της ψευδοδεύτερης τάξης. Η κλίση της ευθείας του λόγου  $t/q_t$  προς τον χρόνο  $t$  χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ποσότητας της προσροφόμενης ουσίας σε κατάσταση ισορροπίας ( $q_e$ ) ενώ από το σημείο τομής της ευθείας με τον άξονα του  $t/q_t$  υπολογίζεται το  $K_{SE}$ . Στη περίπτωση που λαμβάνει χώρα κινητική ψευδοδεύτερης τάξης τότε το διάγραμμα του  $t/q_t$  προς το  $t$  σχηματίζει μια ευθεία γραμμή.

Η εξίσωση του Elovich παρουσιάζει την παρακάτω μορφή:

$$q_t = 1/p \ln(mp) + Int$$

Στην παραπάνω σχέση το  $m$  (mg /g min) αντιπροσωπεύει τον αρχικό ρυθμό απορρόφησης και η παράμετρος  $p$  (mg/g) έχει σχέση με την έκταση της καλυπτόμενης επιφάνειας, και της ενέργειας ενεργοποίησης για την χημειορρόφηση. Στην περίπτωση που η εξίσωση ισχύει τότε το διάγραμμα του  $q_t$  προς το  $Int$  σχηματίζει μια ευθεία γραμμή. Η κλίση της ευθείας χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του  $1/p$  ενώ από το σημείο τομής αντιστοιχεί στην προσροφόμενη ποσότητα ( $m$ ) από το  $\ln(mp)/p$ .

Η κινητική ανάλυση της προσρόφησης μελετήθηκε επιπροσθέτως και με την λογαριθμική μορφή της εξίσωσης λειτουργίας ρεύματος (power function equation) η οποία αναπτύσσει μια σχέση μεταξύ της μάζας του προσροφήματος ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε χρόνο  $t$  ( $b_t = \{mg/g\}$ ) σε συνάρτηση με τον χρόνο  $t$ . Η μορφή της εξίσωσης είναι  $b_t = at^n$  ενώ η λογαριθμική της είναι:

$$\log(b_t) = \log(a) + n \log(t)$$

Όπου η κλίση της ευθείας του διαγράμματος  $\log(b_t)$  προς το  $\log t$  αντιστοιχεί στο  $n$  ενώ το σημείο τομής με τον άξονα  $\psi'\psi$  [ $\log(b_t)$ ] χρησιμοποιείται στον υπολογισμό του  $\log(a)$ .

Τέλος ένα άλλο μοντέλο όπως αυτό της ενδοσωματιδιακής διάχυσης:

$$q_t = K_D t^{1/2} + z$$

Στη περίπτωση που λαμβάνει χώρα ενδομοριακή διάχυση τότε το διάγραμμα του  $q_t$  προς το  $t^{1/2}$  σχηματίζει μια ευθεία γραμμή. Η σταθερά  $K_D$  ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$ ) υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας ενώ το  $z$  είναι το σημείο τομής με τον άξονα  $\psi'\psi$  ( $q_t$ ).

## 6.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

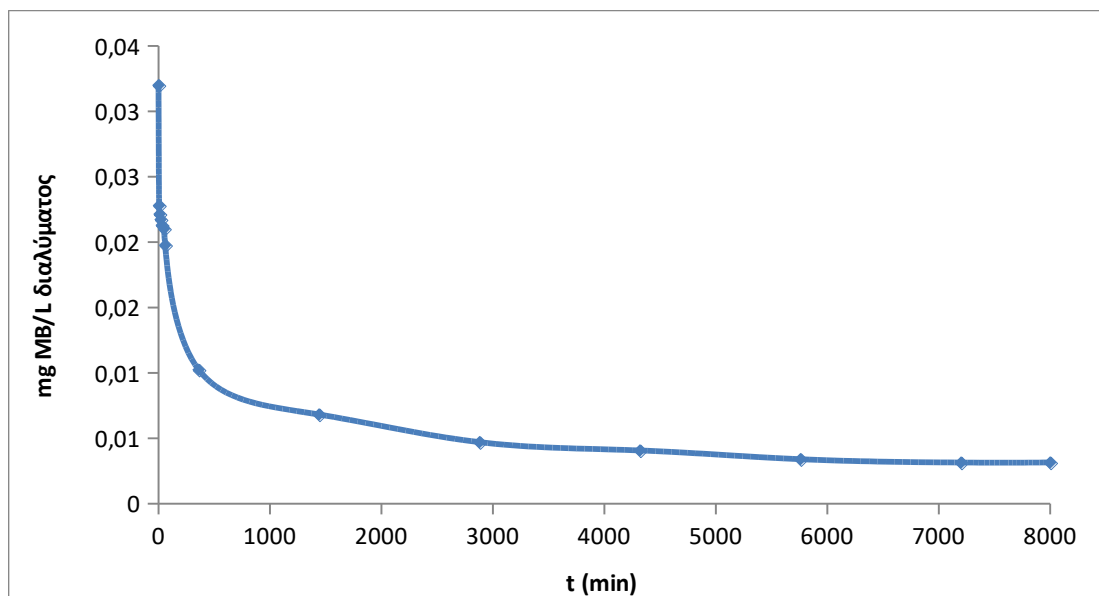
### 6.2.1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ (MB)

Ακολουθεί η επεξεργασία των αποτελεσμάτων και η παρουσίαση των διαγραμμάτων που αφορούν την ρόφηση του κυανού του μεθυλενίου στον ενεργοποιημένο ελαιοπυρήνα και το ενεργοποιημένο άχυρο, τα οποία παρατίθενται παρακάτω. Η σύγκριση των διαγραμμάτων μεταξύ των διάφορων κινητικών μοντέλων και στις πέντε περιπτώσεις δειγμάτων έδειξε ότι το μοντέλο κινητικής που ακολουθήθηκε σε κάθε διαδικασία ρόφησης είναι αυτό της ψευδο-δεύτερης τάξης. Το γεγονός αυτό προέκυψε από τη σύγκριση των τιμών του  $R^2$  (σε κάθε μοντέλο εξίσωσης) όπου στις εξισώσεις της ψευδο-δεύτερης τάξης παρουσίασε τις υψηλότερες τιμές με  $R^2$  περίπου ίσο με 1. Επίσης από την εξίσωση που προκύπτει σε κάθε περίπτωση υπολογίζονται η σταθερά του ρυθμού της απορρόφησης  $K_{se}$  (mg/g\*min) από την αποτέμνουσα της ευθείας με τον άξονα  $\psi'\psi$  ( $\alpha$ ) και η ποσότητα χρωστικής ουσίας που περιέχεται ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού  $q_e$  (mg/g) από την κλίση της ευθείας. Όσον αφορά τη σύγκριση των διαγραμμάτων ρόφησης αυτή πραγματοποιήθηκε ως προς το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης που σημειώθηκε σε κάθε δείγμα λαμβάνοντας ταυτόχρονα υπόψη και το χρόνο που απαιτήθηκε έως την επίτευξη του ποσοστού αυτού. Στην περίπτωση των προσροφητικών υλικών που ενεργοποιήθηκαν με διάλυμα HCl 5M πρώτο στην

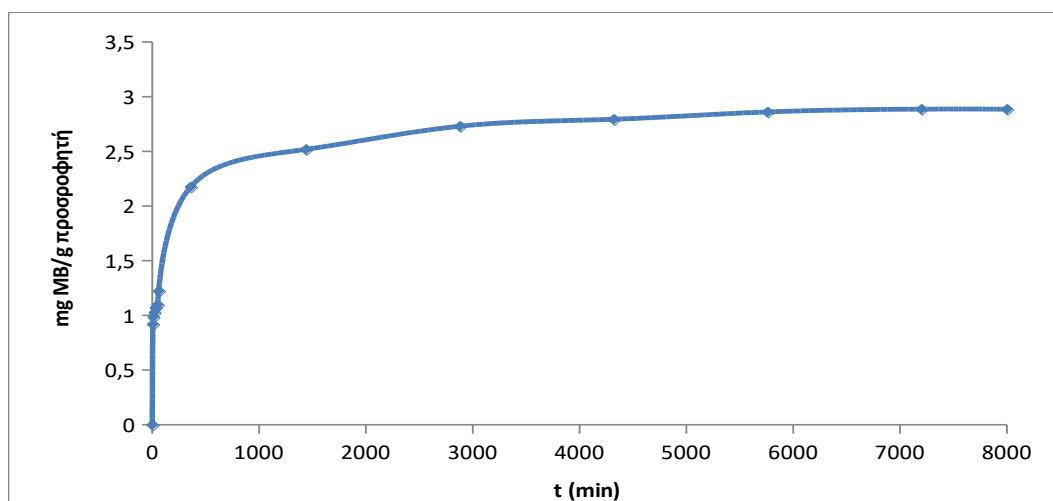


κατάταξη βρίσκεται το δείγμα pellet αχύρου με ένα ποσοστό της τάξης του 86,25% του κυανού του μεθυλενίου να έχει προσροφηθεί έως και τον χρόνο των 1440 λεπτών ενώ η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης ( $K_{se}$ ) διάμορφώθηκε στα 0,0491 mg χρωστικής ουσίας ανά g προσροφητή ανά λεπτό. Στη δεύτερη θέση βρίσκεται το μείγμα αχύρου-ελαιοπλακούντα αναλογίας 70-30% αντίστοιχα στο οποίο το 91,57% του κυανού του μεθυλενίου προσροφήθηκε σε διπλάσιο όμως χρόνο από το ενεργοποιημένο άχυρο (2880 min) και με την  $K_{se}$  να ανέρχεται στα 0,0275 mg/g\*min. Ακολουθεί το μείγμα αχύρου-ελαιοπλακούντα αναλογίας 50-50% στο οποίο προσροφήθηκε το 84,74% της χρωστικής σε χρόνο 2880 λεπτών και με την  $K_{se}$  να ανέρχεται στα 0,0163 mg/g\*min. Τελευταίο ως προς την προσροφητική απόδοση ήρθε το δείγμα του ελαιοπυρήνα το οποίο προσρόφησε το 73,78% της χρωστικής σε χρονικό διάστημα 8.000 λεπτών και το  $K_{se}$  να ανέρχεται στα 0,0045 mg/g\*min. Στην περίπτωση των δειγμάτων που ενεργοποιήθηκαν με διάλυμα HCl συγκέντρωσης 8M η κατάταξη της απόδοσης διαμορφώθηκε ως εξής. Τη μεγαλύτερη απόδοση σημείωσε το άχυρο με προσρόφηση που προσεγγίζει το 95,63% σε χρόνο 4320 λεπτών ενώ ακολουθεί ο ελαιοπυρήνας σε σκόνη με 75,77% προσρόφηση στην ίδια χρονική διάρκεια.

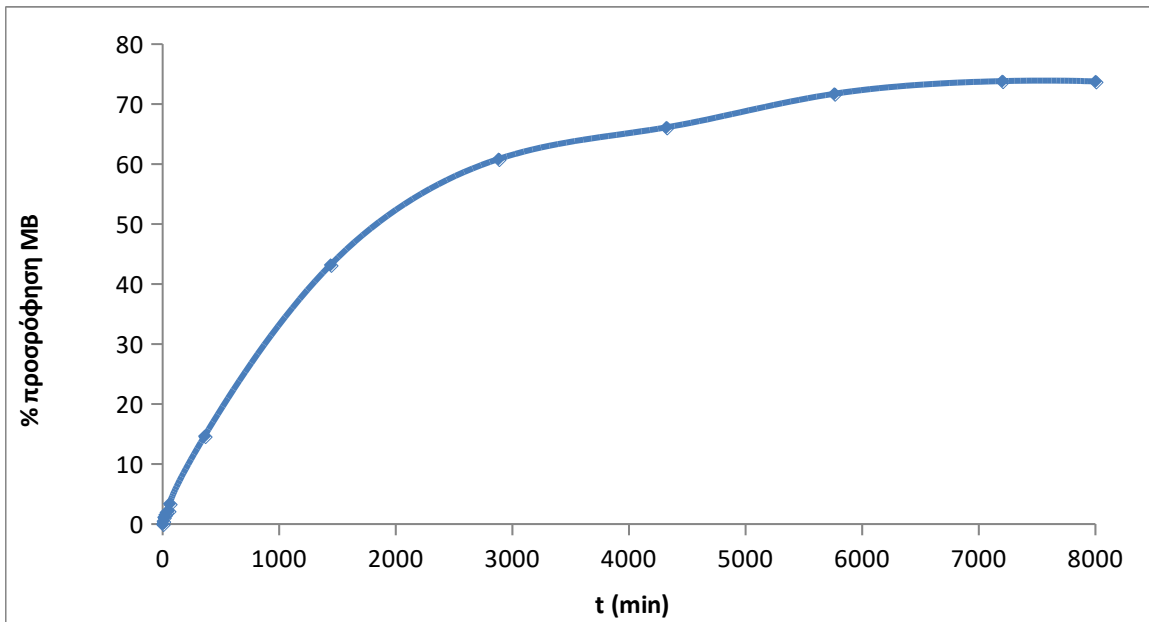
### 6.2.1.1. Pellet ελαιοπυρήνα ενεργοποιημένος σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 5M



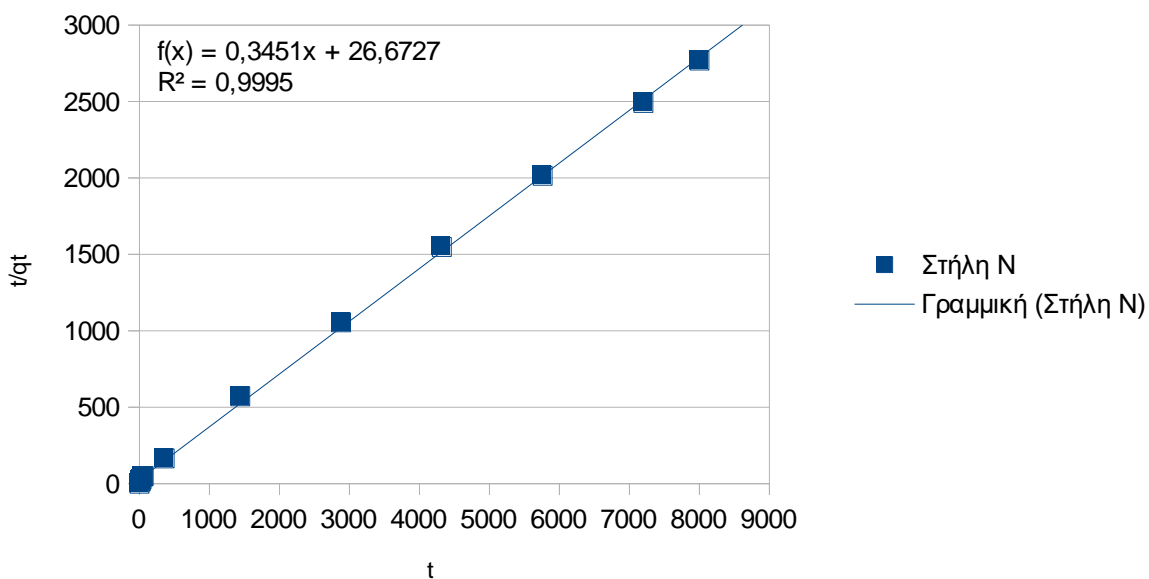
Σχήμα 6.2.1.1.1: Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα σε σχέση με τον χρόνο



Σχήμα 6.2.1.1.2: Διάγραμμα συγκέντρωσης μάζας κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας προσροφητή συναρτήση του χρόνου



Σχήμα 6.2.1.1.3: Διάγραμμα % προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου συναρτήση του χρόνου



$$R^2 = 0,9995$$

$$t/q_t = t/q_e + 1/K_{se} * b_e^2$$

$$\psi = \beta\chi + \alpha$$

$$\psi = 0,3451\chi + 26,6727$$

$$\beta = 1/q_e$$

$$q_e = 1/\beta$$

$$q_e = 1/0,3451 = 2,897 \text{ mg/g}$$

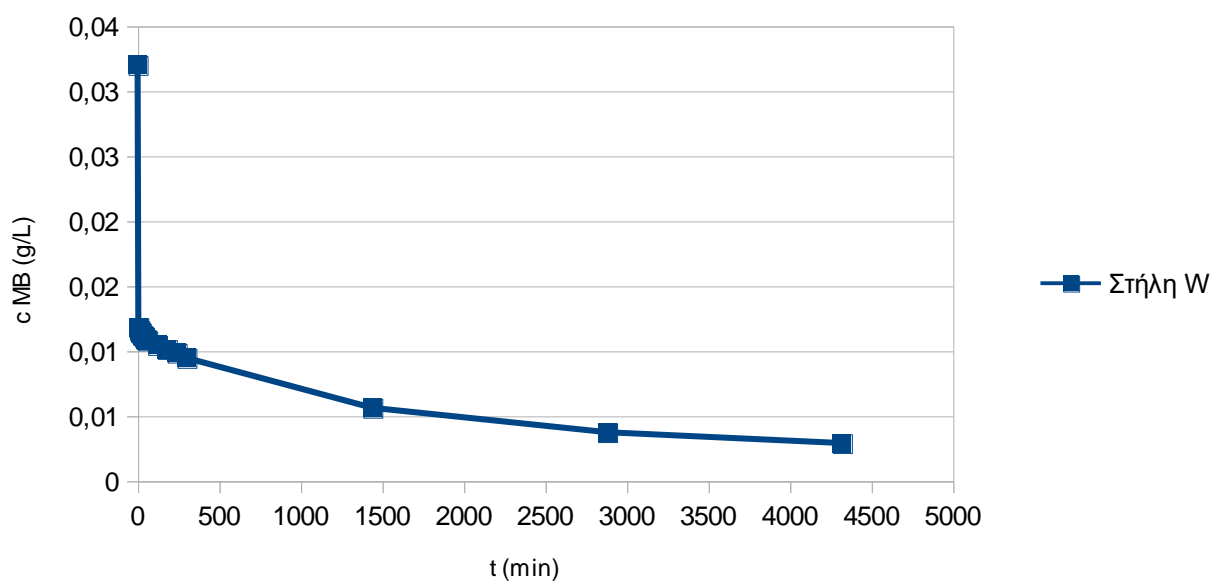
$$1/K_{se} * q_e^2 = a$$

$$1/K_{se} * q_e^2 = 26,6727$$

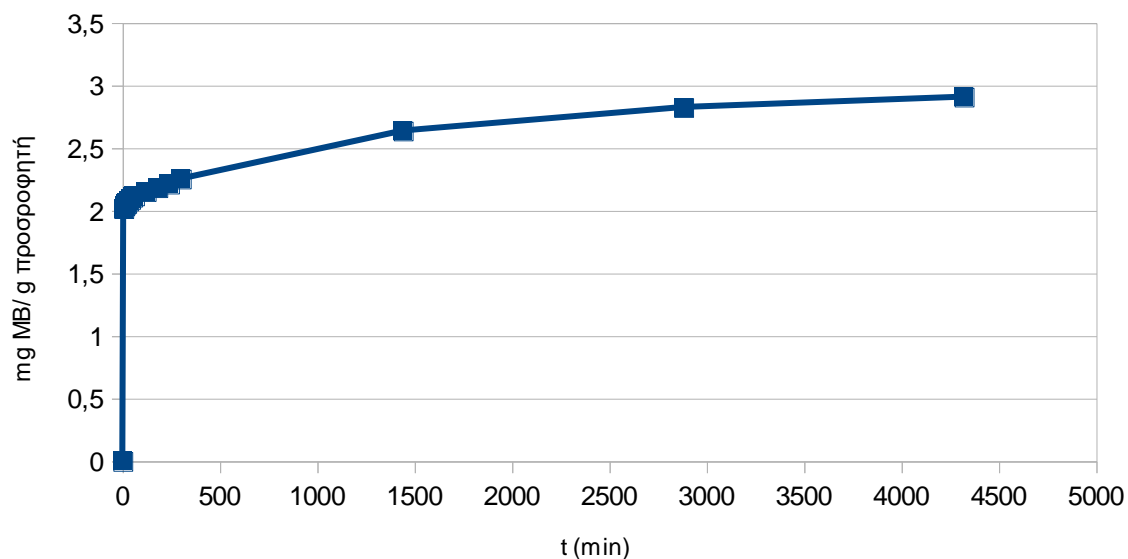
$$K_{se} = 1/26,6727 * (2,897)^2$$

$$K_{se} = 1/223,8535 = 0,0045 \text{ mg/g*min}$$

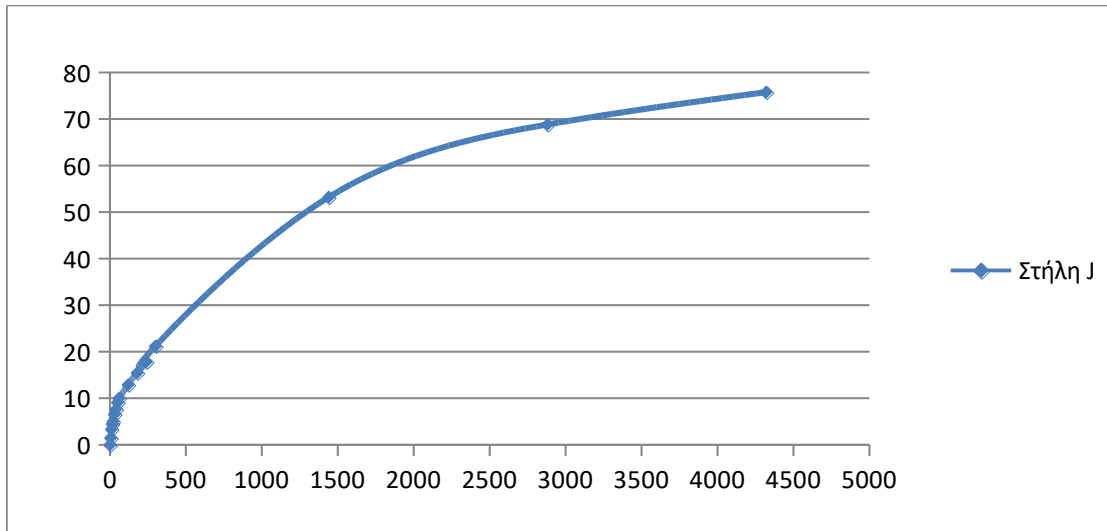
### 6.2.1.2. Σκόνη ελαιοπυρήνα ενεργοποιημένος σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 8M



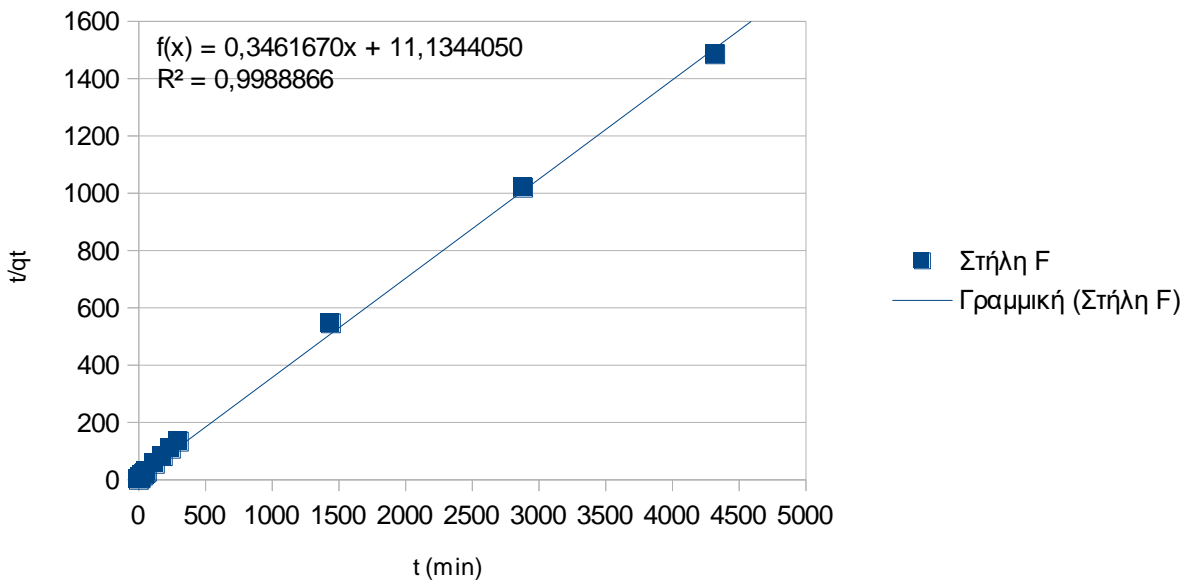
Σχήμα 6.2.1.2: Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα σε σχέση με τον χρόνο



Σχήμα 6.2.1.3: Διάγραμμα συγκέντρωσης μάζας κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας προσροφητή συναρτήση του χρόνου



Σχήμα 6.2.1.3: Διάγραμμα % προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου συναρτήση του χρόνου



$$R^2 = 0,9988$$

$$t/q_t = t/q_e + 1/K_{se} * q_e^2$$

$$\psi = \beta\chi + \alpha$$

$$\psi = 0,3461\chi + 11,1344$$

$$\beta = 1/q_e$$

$$q_e = 1/\beta$$

$$q_e = 1/0,3461 = 2,8893 \text{ mg/g}$$

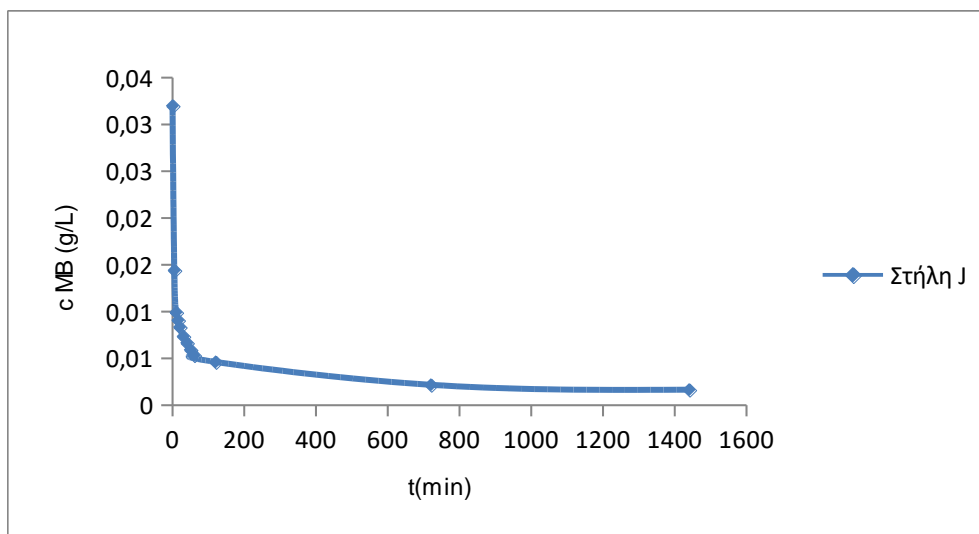
$$1/K_{se} * q_e^2 = a$$

$$1/K_{se} * q_e^2 = 11,1344$$

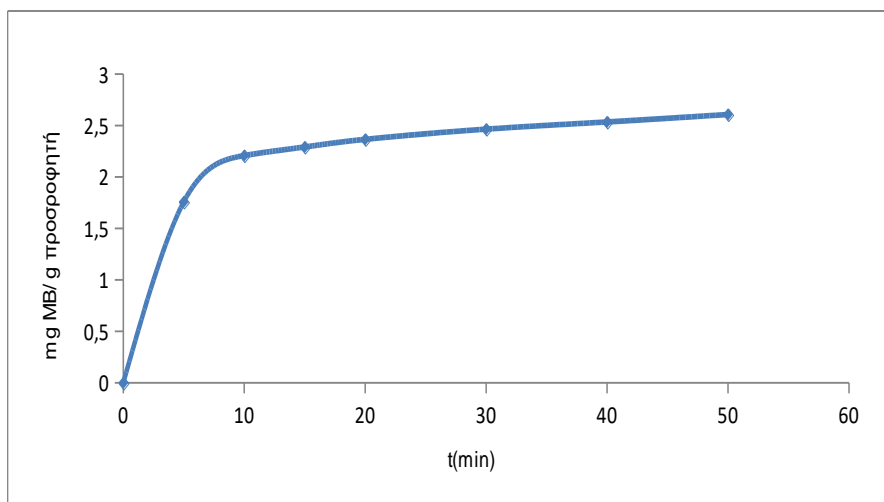
$$K_{se} = 1 / (2,8893)^2 * 11,1344$$

$$K_{se} = 1 / 92,9505 = 0,0108 \text{ mg/g*min}$$

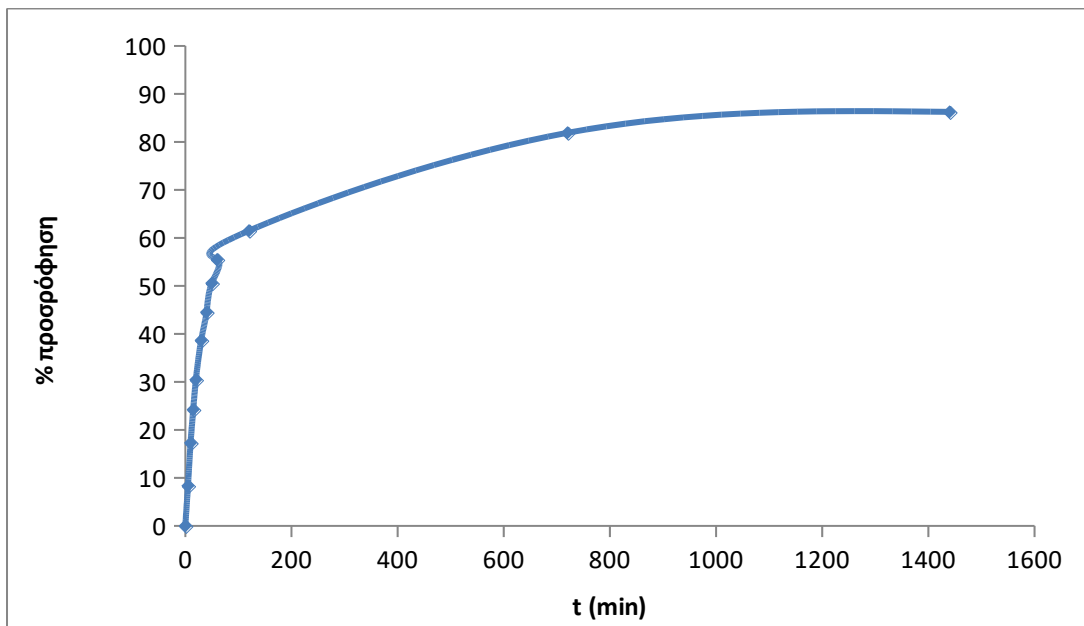
### 6.2.1.3. Pellet αχύρου ενεργοποιημένο σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 5M



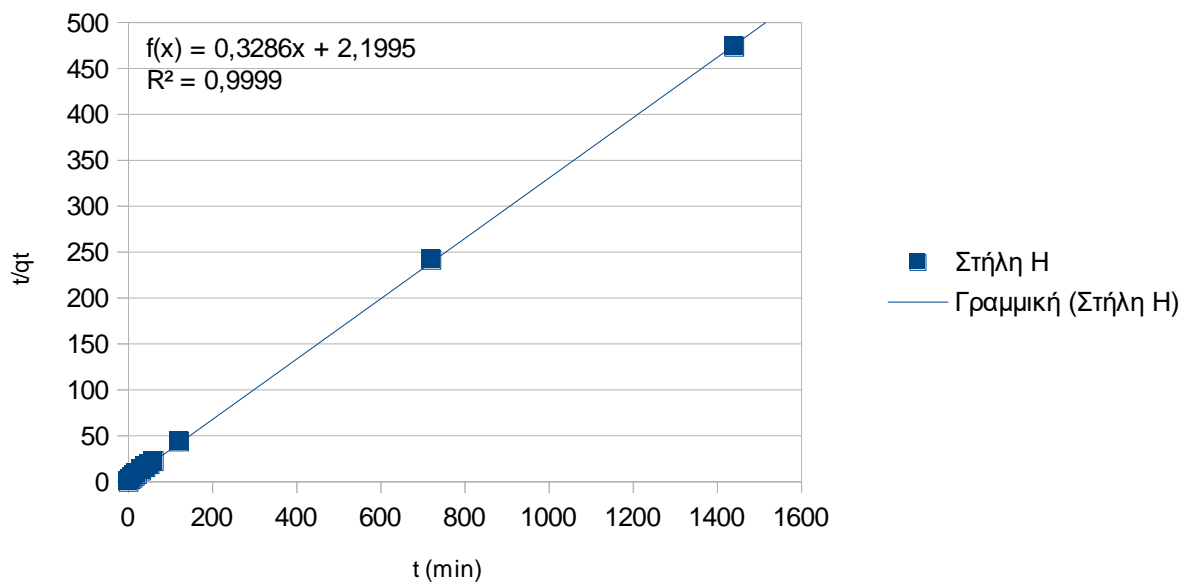
Σχήμα 6.2.1.3.1.: Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα σε σχέση με τον χρόνο



Σχήμα 6.2.1.3.2.: Διάγραμμα συγκέντρωσης μάζας κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας προσροφητή συναρτήση του χρόνου



Σχήμα 6.2.1.3.3.: Διάγραμμα % προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου συναρτήση του χρόνου



$$R^2 = 0,9999$$

$$t/q_t = t/q_e + 1/K_{se} * b_e^2$$

$$\psi = \beta\chi + \alpha$$

$$\psi = 0,3286\chi + 2,1995$$

$$\beta = 1/q_e$$

$$q_e = 1/\beta$$

$$q_e = 1/0,3286 = 3,0432 \text{ mg/g}$$

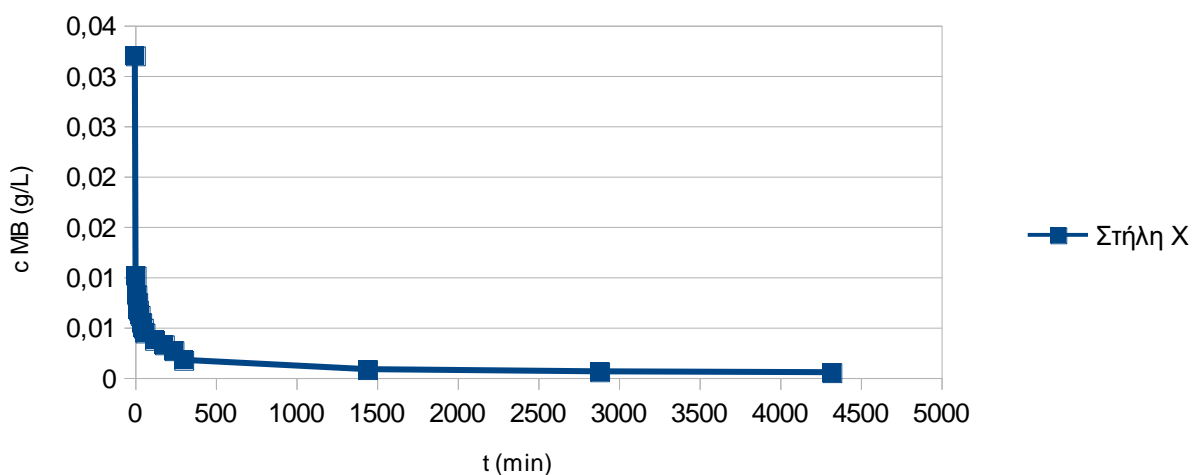
$$1/K_{se} * q_e^2 = a$$

$$1/K_{se} * q_e^2 = 2,1995$$

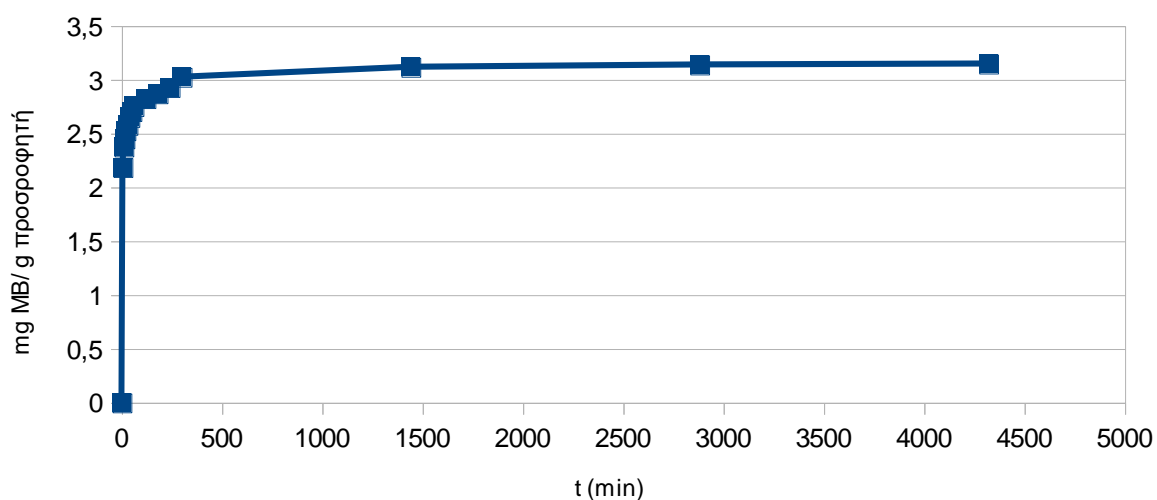
$$K_{se} = 1/2,1995 * (3,0432)^2$$

$$K_{se} = 1/20,3697 = 0,0491 \text{ mg/g*min}$$

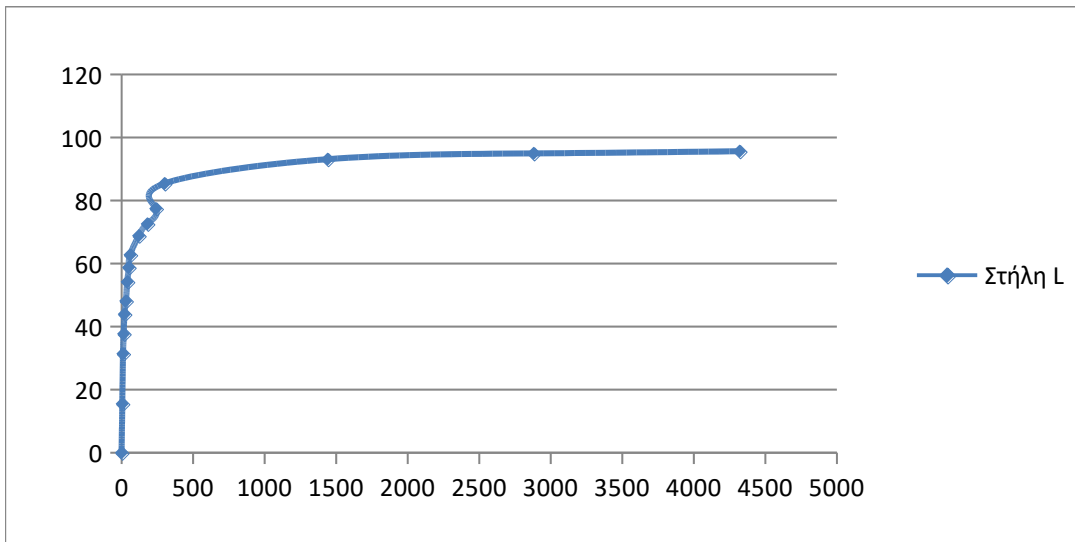
#### 6.2.1.4. Pellet αχύρου ενεργοποιημένο σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 8M



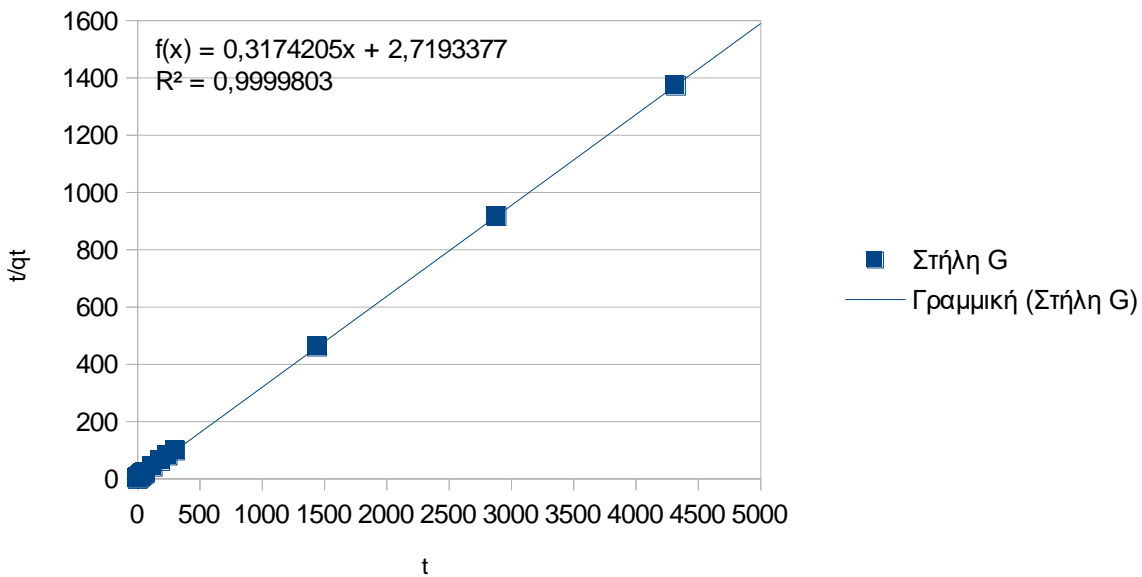
Σχήμα 6.2.1.4.1.: Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα σε σχέση με τον χρόνο



Σχήμα 6.2.1.4.2.: Διάγραμμα συγκέντρωσης μάζας κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας προσροφητή συναρτήση του χρόνου



Σχήμα 6.2.1.4.3.: Διάγραμμα % προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου συναρτήση του χρόνου



$$R^2 = 0,9999$$

$$t/q_t = t/q_e + 1/K_{se} * b_e^2$$

$$\psi = \beta\chi + \alpha$$

$$\psi = 0,3174\chi + 2,7193$$

$$\beta = 1/q_e$$

$$q_e = 1/\beta$$

$$q_e = 1/0,3174 = 3,1506 \text{ mg/g}$$

$$1/K_{se} * q_e^2 = a$$

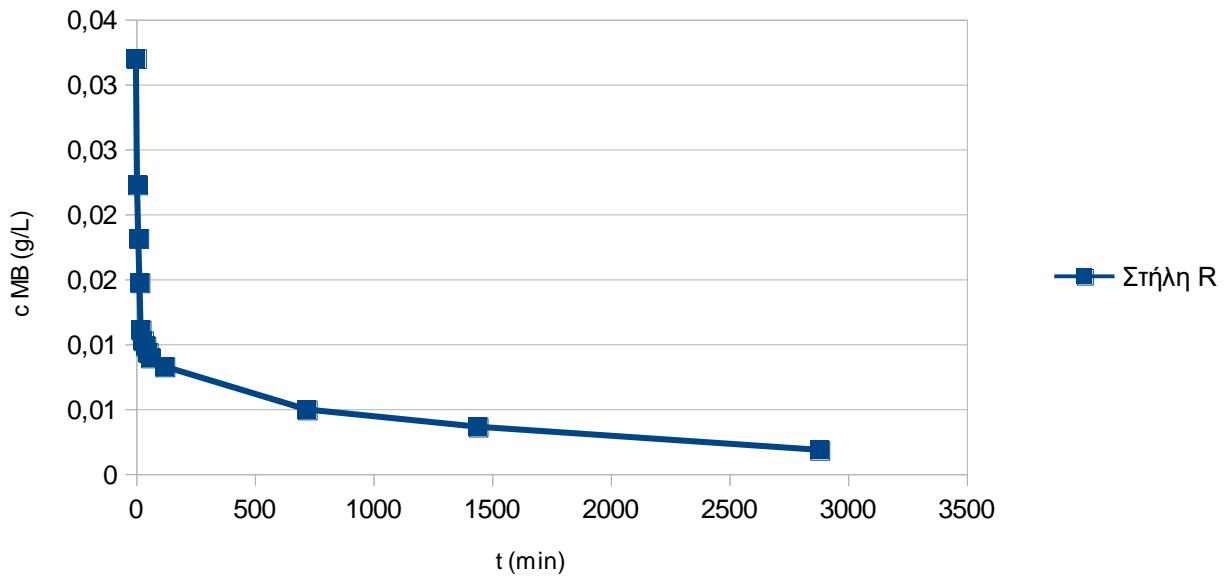
$$1/K_{se} * q_e^2 = 2,7193$$

$$K_{se} = 1/2,7193 * (3,1506)^2$$

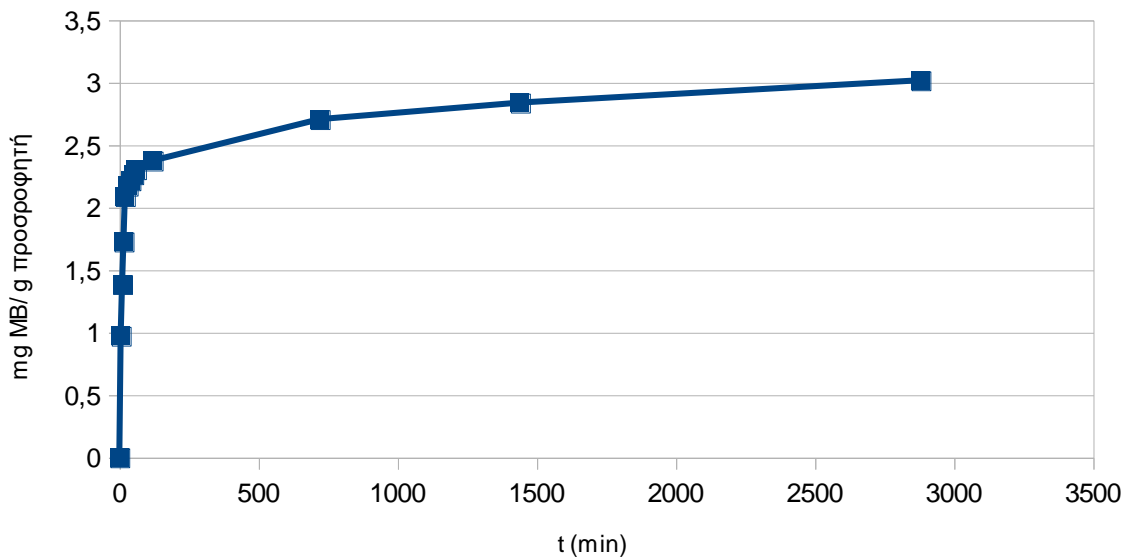
$$K_{se} = 1/26,9925 = 0,0371 \text{ mg/g*min}$$



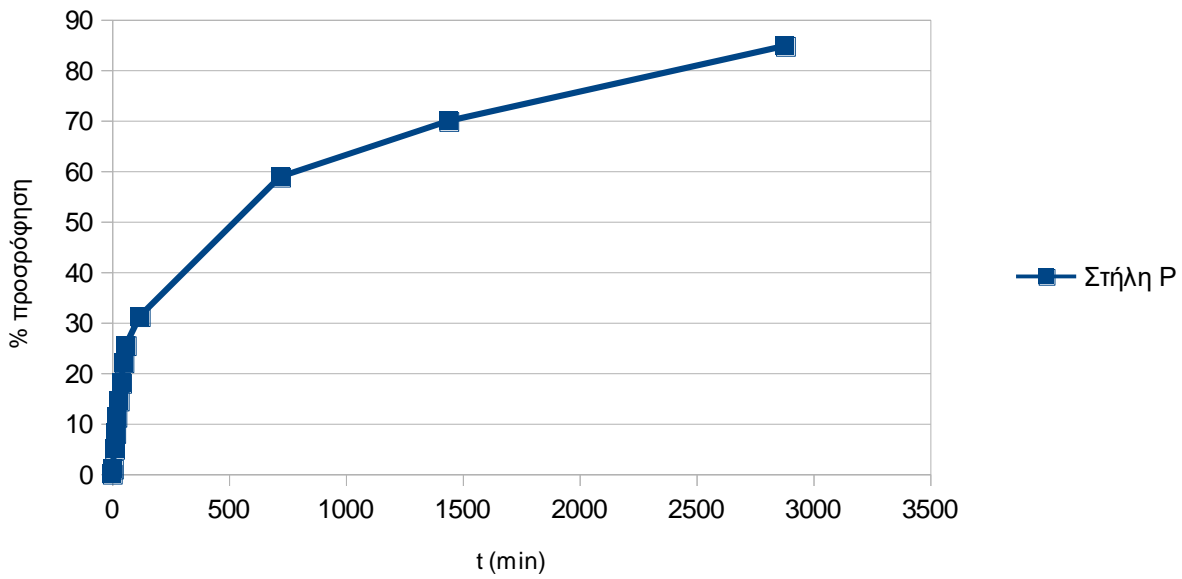
### 6.2.1.5.Μείγμα αχύρου-ελαιοπυρήνα (50-50%) ενεργοποιημένο σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 5M



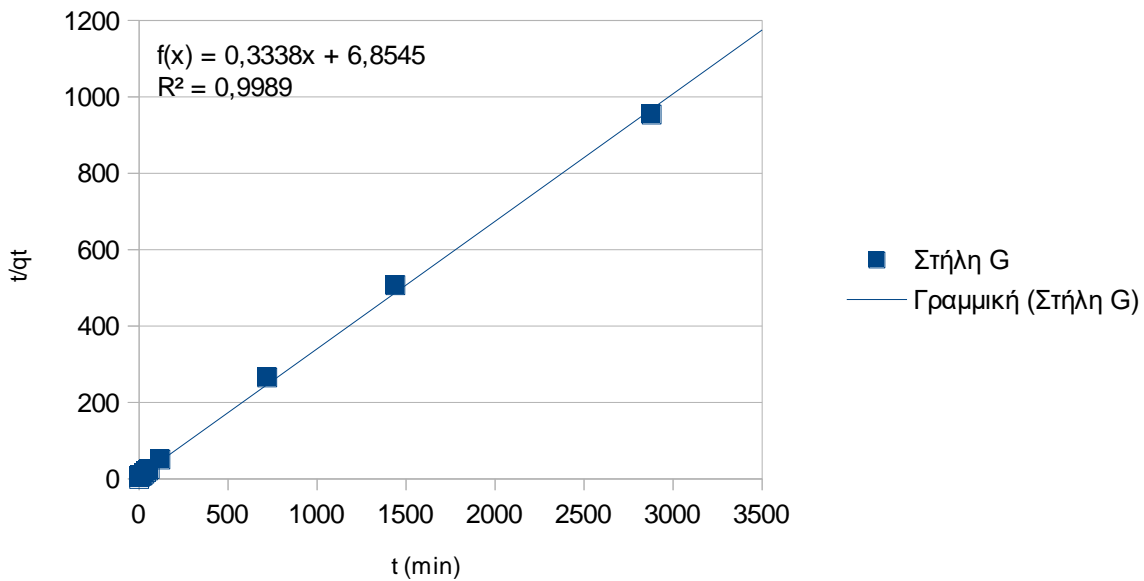
Σχήμα 6.2.1.5.1: Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα σε σχέση με τον χρόνο



Σχήμα 6.2.1.5.2: Διάγραμμα συγκέντρωσης μάζας κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας προσροφητή συναρτήση του χρόνου



Σχήμα 6.2.1.5.3: Διάγραμμα % προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου συναρτήση του χρόνου



$$R^2 = 0,9989$$

$$t/q_t = t/q_e + 1/K_{se} * b_e^2$$

$$\psi = \beta\chi + \alpha$$

$$\psi = 0,3338\chi + 6,8545$$

$$\beta = 1/q_e$$

$$q_e = 1/\beta$$

$$q_e = 1/0,3338 = 2,9958 \text{ mg/g}$$

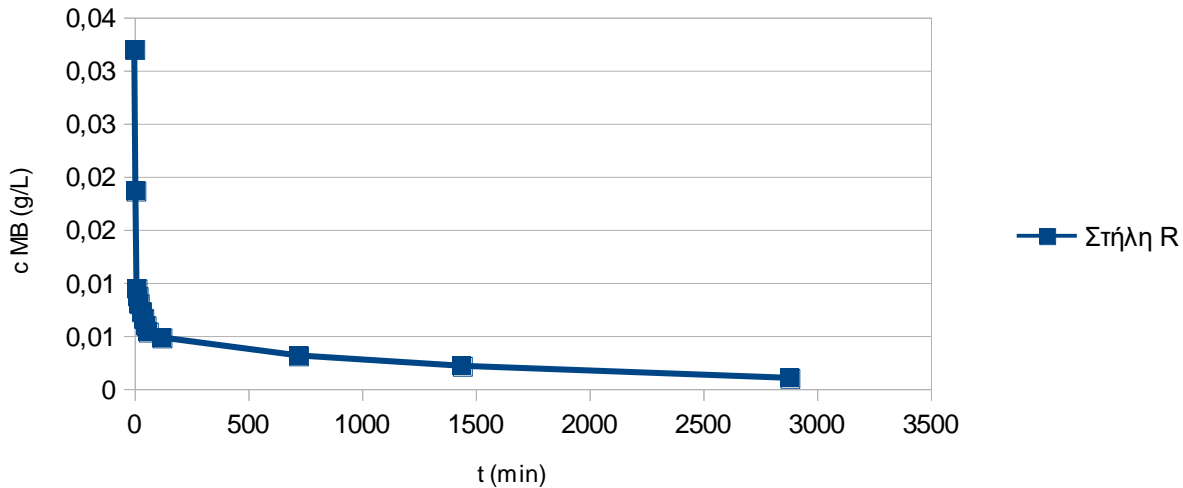
$$1/K_{se} * q_e^2 = a$$

$$1/K_{se} * q_e^2 = 6,8545$$

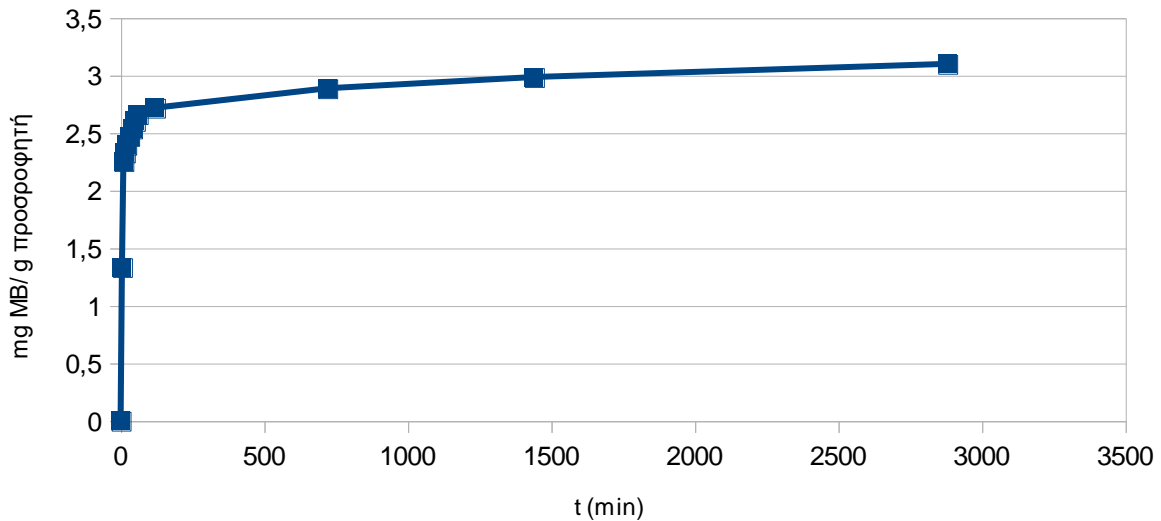
$$K_{se} = 1 / (2,9958)^2 * 6,8545$$

$$K_{se} = 1 / 61,5179 = 0,0163 \text{ mg/g*min}$$

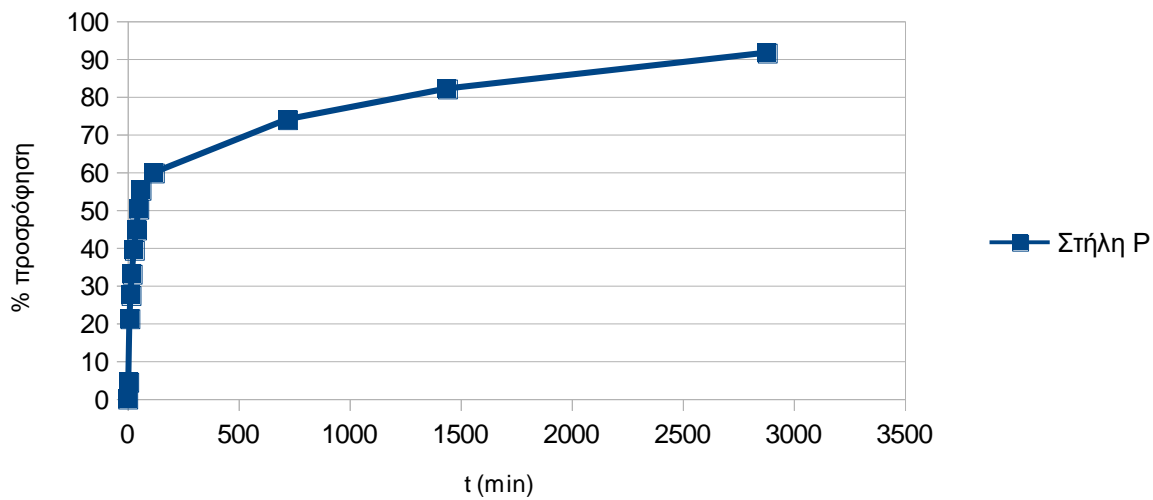
### 6.2.1.6. Μείγμα αχύρου-ελαιοπυρήνα (70-30%) ενεργοποιημένο σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 5M



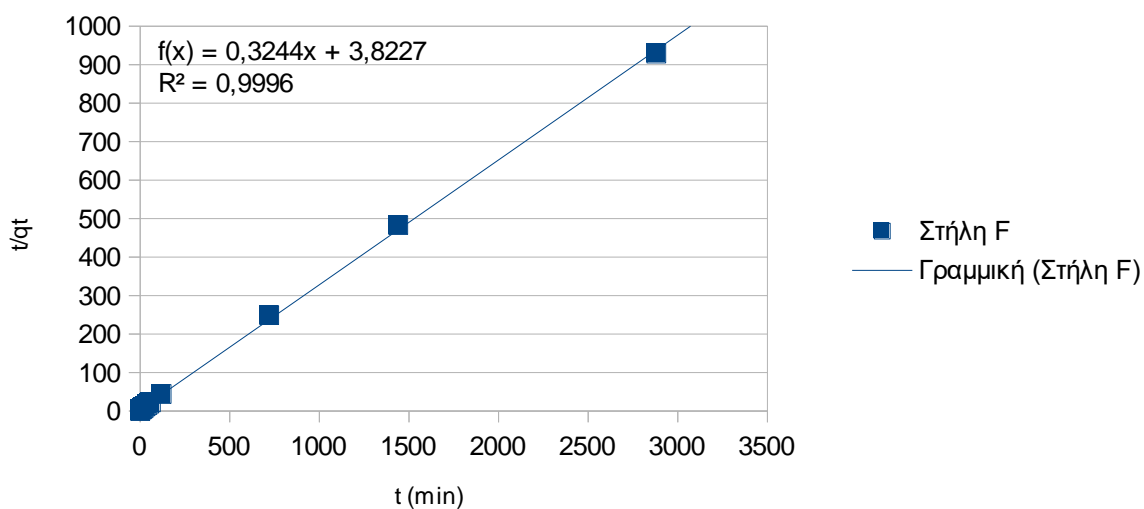
Σχήμα 6.2.1.6.1: Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα σε σχέση με τον χρόνο



Σχήμα 6.2.1.6.2: Διάγραμμα συγκέντρωσης μάζας κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας προσροφητή συναρτήση του χρόνου



Σχήμα 6.2.1.6.3: Διάγραμμα % προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου συναρτήσεως χρόνου



$$R^2 = 0,9996$$

$$t/q_t = t/q_e + 1/K_{se} * q_e^2$$

$$\psi = \beta\chi + \alpha$$

$$\psi = 0,3244\chi + 3,8227$$

$$\beta = 1/q_e$$

$$q_e = 1/\beta$$

$$q_e = 1/0,3244 = 3,0826 \text{ mg/g}$$

$$1/K_{se} * q_e^2 = a$$

$$1/K_{se} * q_e^2 = 3,8227$$

$$K_{se} = 1 / (3,0826)^2 * 3,8227$$

$$K_{se} = 1 / 36,325 = 0,0275 \text{ mg/g*min}$$

**Πίνακες 6.2.1.7.1, 6.2.1.7.2. 6.2.1.7.3.: Συγκεντρωτικοί πίνακες αποτελεσμάτων των μοντέλων κινητικής**

**Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων για ψευδοπρώτη τάξη**

	$Q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	$K_L$ (mg/g*min)	$Q_{e\text{ th}}$ (mg/g)	$R^2$
Pellet ελαιοπυρήνα HCl 5M	2,89	0,0007	1,7171	0,9525
Σκόνη ελαιοπυρήνα HCl 8M	2,2700	0,0093	0,3419	0,6842
Pellet αχύρου HCl 5M	2,6100	0,0769	1,3527	0,8943
Pellet αχύρου HCl 8M	2,9600	0,0136	0,7305	0,8150
Ελαιοπυρήνας-άχυρο 70-30% HCl 5M	3,1000	0,0016	0,8090	0,5703
Ελαιοπυρήνας-άχυρο 50-50% HCl 5M	3,0200	0,0014	1,1682	0,6649

**Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων για ψευδοδεύτερη τάξη και ενδομοριακή διάχυση**

	$K_{SE}$ (mg/g*min)	$Q_{E\text{ TH}}$ (mg/g)	$R^2$	$K_D$ (mg/g*min)	$R^2$
Pellet ελαιοπυρήνα HCl 5M	0,0045	2,8970	0,9995	0,0262	0,8264
Σκόνη ελαιοπυρήνα HCl 8M	0,0108	2,8893	0,9988	0,0752	0,3105
Pellet αχύρου HCl 5M	0,0491	3,0432	0,9999	0,3283	0,7699
Pellet αχύρου HCl 8M	0,0371	3,1506	0,9999	0,1117	0,4029
Ελαιοπυρήνας-άχυρο 70-30% HCl 5M	0,0275	3,0826	0,9996	0,0283	0,3121
Ελαιοπυρήνας-άχυρο 50-50% HCl 5M	0,0163	2,9958	0,9989	0,0351	0,4722

**Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων για εξίσωση Elovich και δυναμικής λειτουργίας**

	$m$ (mg/g*min)	$p$ (mg/g)	$R^2$	$a$ (mg/g*min)	$R^2$
Pellet ελαιοπυρήνα HCl 5M	0,4482	3,1456	0,9731	1,9262	0,9687
Σκόνη ελαιοπυρήνα HCl 8M	4,6911	15,5500	0,9881	1,0563	0,9727
Pellet αχύρου HCl 5M	1,1867	1,5803	0,8922	1,1205	0,9257
Pellet αχύρου HCl 8M	32,9460	5,8514	0,9208	2,0105	0,9665
Ελαιοπυρήνας-άχυρο 70-30% HCl 5M	12,9133	3,3080	0,6872	1,4434	0,6765
Ελαιοπυρήνας-άχυρο 50-50% HCl 5M	2,4747	2,9727	0,8415	1,1005	0,7847

**6.2.2. Στατιστική σύγκριση αποτελεσμάτων μεταξύ των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε ενεργοποίηση με διάλυμα HCl διαφορετικής συγκέντρωσης (5M και 8M).**

Όπως καταδείχθηκε και στα διαγράμματα της % προσρόφησης τα καθαρά δείγματα ενεργοποιημένου ελαιοπυρήνα σε διάλυμα HCl 8M παρουσίασαν μια διακριτή βελτίωση της απόδοσής τους σε σχέση με τα δείγματα που είχαν επεξεργαστεί σε διάλυμα οξέος 5M. Συγκεκριμένα στα δείγματα ελαιοπυρήνα καταγράφηκαν αποδόσεις της τάξης του 73,78% με  $K_{se} = 0,0045$  mg/g\*min και 75,77% με  $K_{se} = 0,0108$  mg/g\*min για την επεξεργασία με 5M και 8M HCl αντίστοιχα. Στην περίπτωση του αχύρου η

προσρόφηση για το ενεργοποιημένο σε διάλυμα 8M οξέος δείγμα ήταν 95,63% σε χρόνο 4320min,  $K_{se} = 0,0371 \text{ mg/g*min}$  ενώ για των 5M ήταν 86,25% σε χρόνο 1440min,  $K_{se} = 0,0491 \text{ mg/g*min}$  που σημαίνει ότι η απόδοση μειώθηκε. Για να διαπιστωθεί εάν η εκάστοτε μεταβολή της απόδοσης οφείλεται όντως στην αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος ή είναι απλά ένα τυχαίο μεμονομένο αποτέλεσμα θα διεξαχθεί στατιστικός έλεγχος μέσω του t-test. Σε αυτόν τον έλεγχο αναλύονται δύο ή περισσότερες μεταβλητές έτσι ώστε να συμπεραθεί αν οι διαφορές ή οι σχέσεις μεταξύ των μεταβλητών αυτών είναι στατιστικά σημαντικές ή απλά τυχαίες. Στην προκειμένη περίπτωση θα χρησιμοποιηθεί το t-test για ανεξάρτητα δείγματα στο οποίο κατασκευάζονται δύο επιμέρους στήλες. Η πρώτη περιλαμβάνει τις μετρήσεις της % προσρόφησης που αντιστοιχεί στην εξαρτημένη μεταβλητή και η δεύτερη περιλαμβάνει τις συνθήκες που καθορίζουν τις υποομάδες στις οποίες χωρίζονται οι μετρήσεις και στην προκειμένη περίπτωση είναι η μέθοδος επεξεργασίας των δειγμάτων (διάλυμα HCl 5M και 8M).

άχυρο 5M Hcl	
t(min)	mg MB/g
0	0,00
5	1,76
10	2,21
15	2,29
20	2,37
30	2,46
40	2,53
50	2,61
60	2,67
120	2,74
720	2,98
1440	3,04

άχυρο HCl 8M	
t (min)	mg MB/ g
0	0
5	2,19
10	2,38
15	2,45
20	2,53
30	2,58
40	2,65
50	2,71
60	2,75
120	2,83
180	2,87
240	2,93
300	3,02
1440	3,12
2880	3,14
4320	3,15

### 6.2.2.1. Στατιστικός έλεγχος (t-test) στα δείγματα άχυρου.

#### Group Statistics

	ενεργοποιημένο άχυρο	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean
mg MB/ g προσροφ. Ουσίας	άχυρο HCl 5M	12	2,3050	,80394	,23208
	άχυρο HCl 8M	16	2,5813	,74437	,18609

#### Independent Samples Tests

		Levene's Test for Equality of Variances	
		F	Sig.
mg MB/ g προσροφ. Ουσίας	Equal variances assumed	,100	,755
	Equal variances not assumed		

#### t-test for Equality of Means

t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
					Lower	Upper
-,939	26	,356	-,27625	,29410	-,88078	,32828
-,929	22,785	,363	-,27625	,29747	-,89194	,33944

Στον πίνακα <<Independent Samples Tests>> παρουσιάζονται δύο t-tests ένα από τα οποία θα επιλεγεί αφού εξεταστεί το τεστ του Levene που λαμβάνει χώρα στις δύο πρώτες στήλες (F και Sig). Συγκεκριμένα το τεστ του Levene δίνει τις απαραίτητες πληροφορίες για την ισότητα των πληθυσμιακών διακυμάνσεων των δύο ομάδων, που είναι και μια από τις προϋποθέσεις για την εφαρμογή των παραμετρικών κριτηρίων (συμπεριλαμβανομένου και του κριτηρίου t). Για να είναι λοιπόν δυνατή η εφαρμογή του t-test θα πρέπει το αποτέλεσμα του κριτηρίου Levene να είναι στατιστικά μη σημαντικό δηλαδή το Sig να είναι μεγαλύτερο του 0,05 γεγονός που υποδηλώνει ότι οι δύο διακυμάνσεις είναι ίσες. Στον παρών έλεγχο η παραπάνω πρόταση ισχύει καθώς το Sig=0,755 >0,05 και επομένως θα ληφθεί υπόψη η πρώτη γραμμή του πίνακα (equal variances assumed). Το Sig του t-test για την πρώτη γραμμή είναι ίσο με 0,365>0,05 και επομένως δε μπορούμε να απορρίψουμε τη μηδενική υπόθεση ότι οι μέσες τιμές των αποδόσεων των δύο δειγμάτων είναι ίσες. Αυτό σημαίνει πρακτικά ότι η ενεργοποίηση του δείγματος αχύρου σε διάλυμα οξέως HCl συγκέντρωσης 8M δεν είχε κάποια δραματική επίδραση στην μεταβολή της προσροφητικής απόδοσης του υλικού σε σύγκριση με το αντίστοιχο δείγμα που ενεργοποιήθηκε σε διάλυμα οξέως συγκέντρωσης 5M.

#### 6.2.2.2. Στατιστικός έλεγχος (t-test) στα δείγματα ελαιοπυρήνας.

ελαιοπυρήνας 5M HCL	
t(min)	mg MB/g
0	0,00
6	0,92
13	0,99
19	1,03
31	1,07
50	1,10
60	1,22
360	2,18
1440	2,52
2880	2,73
4320	2,79
5760	2,86
7200	2,89
8000	2,89

ελαιοπυρήνας HCl 8M	
t (min)	mg MB/ g
0	0,00
5	2,02
10	2,04
15	2,05
20	2,06
30	2,08
40	2,09
50	2,11
60	2,12
120	2,15
180	2,19
240	2,21
300	2,25
1440	2,64
2880	2,83
4320	2,91

#### Group Statistics

	ενεργοποιημένος ελαιοπυρήνας	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean
mg MB/ g προσροφητή	ελαιοπυρήνας (HCl 5M)	14	1,7993	,98568	,26343
	ελαιοπυρήνας (HCl 8M)	16	2,1096	,62937	,15734

		Levene's Test for Equality of Variances	
		F	Sig.
mg MB/ g προσροφητή	Equal variances assumed	12,440	,001
	Equal variances not assumed		

t-test for Equality of Means						
t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
					Lower	Upper
-1,041	28	,307	-,31034	,29805	-,92086	,30018
-1,011	21,553	,323	-,31034	,30685	-,94746	,32679

Στον στατιστικό έλεγχο των δειγμάτων ελαιοπυρήνα το Sig=0,001 <0,05 που σημαίνει ότι το αποτέλεσμα του κριτηρίου Levene είναι στατιστικά σημαντικό και οι διακυμάνσεις δεν είναι ίσες. Επομένως θα ληφθεί υπόψη η δεύτερη γραμμή του πίνακα (equal variances not assumed). Το Sig του t-test για την δεύτερη γραμμή είναι ίσο με 0,323>0,05 και επομένως δε μπορούμε να απορρίψουμε την υπόθεση ότι οι μέσες τιμές των αποδόσεων των δύο δειγμάτων είναι ίσες. Αυτό σημαίνει πρακτικά ότι και σε αυτή τη περίπτωση η ενεργοποίηση του δείγματος ελαιοπυρήνα σε διάλυμα οξέως HCl συγκέντρωσης 8M δεν είχε κάποια δραματική επίδραση στην προσροφητική απόδοση του υλικού σε σύγκριση με το αντίστοιχο δείγμα που ενεργοποιήθηκε σε διάλυμα οξέως συγκέντρωσης 5M [11].

### 6.2.3. ΝΟΜΟΣ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ

Όπως προαναφέρθηκε τα δείγματα των μειγμάτων παρουσίασαν ενδιάμεσες αποδόσεις κατά τις προσροφήσεις μεταξύ των τιμών του άχυρου και του ελαιοπυρήνα. Μάλιστα το μείγμα με μεγαλύτερη αναλογία σε άχυρο (70-30% έναντι του ελαιοπυρήνα) σημείωσε μεγαλύτερα ποσοστά προσρόφησης σε σχέση με το δείγμα που περιέχει περισσότερο ελαιοπυρήνα με αναλογία 50-50%. Γίνεται εμφανές λοιπόν ότι οι αποδόσεις των μειγμάτων είναι ανάλογες με τις περιεκτικότητες των δύο προσροφητών μέσα σε αυτά. Είναι όμως απαραίτητο να γίνει μια πιο ακριβής ανάλυση μέσω της χρήσης του νόμου των μειγμάτων. Συγκεκριμένα για κάθε δείγμα θα υπολογιστούν οι θεωρητικές τιμές της επί τοις εκατό προσρόφησης και θα συγκριθούν με τις πειραματικές τιμές που παρουσίασαν τα πραγματικά δείγματα για τους αντίστοιχους χρόνους μετρήσεων. Οι θεωρητικές τιμές θα προκύψουν από το άθροισμα των γινομένων του ποσοστού αναλογίας του κάθε προσροφητή επί το ποσοστό προσρόφησης που παρουσίασε ο ίδιος προσροφητής στο καθαρό του δείγμα για αντίστοιχο χρόνο μέτρησης. Σκοπό είναι να εξακριβωθεί αν η πειραματική συμπεριφορά των μειγμάτων αποκλίνει από τις θεωρητικές τιμές λόγω τυχόν αλληλεπιδράσεων συνεργείας ή παρεμπόδισης μεταξύ των διαφορετικών προσροφητών του μείγματος. Για την αποτελεσματικότερη σύγκριση των διαγραμμάτων επιλέχθηκαν μετρήσεις που αντιστοιχούσαν σε παρόμοιες χρονικές στιγμές όπως φαίνεται και στους παρακάτω πίνακες:

ελαιοπυρήνας (HCl 5M)		άχυρο (HCl 5M)		50-50 άχυρο-ελαιοπ. (HCl 5M)	
t (min)	% προσρόφηση	t (min)	% προσρόφηση	t (min)	% προσρόφηση
0	0,00	0	0,00	0	0
5	0,49	5	8,33	5	1
10	1,13	10	17,29	10	4,93
20	1,53	20	30,44	20	11,28
30	1,94	30	38,67	30	14,49
60	3,40	60	55,50	60	25,44
1440	43,19	1440	86,25	1440	69,86

Ο υπολογισμός των θεωρητικών τιμών έγινε με τον εξής τρόπο:  
Για μείγμα αναλογίας 50-50%



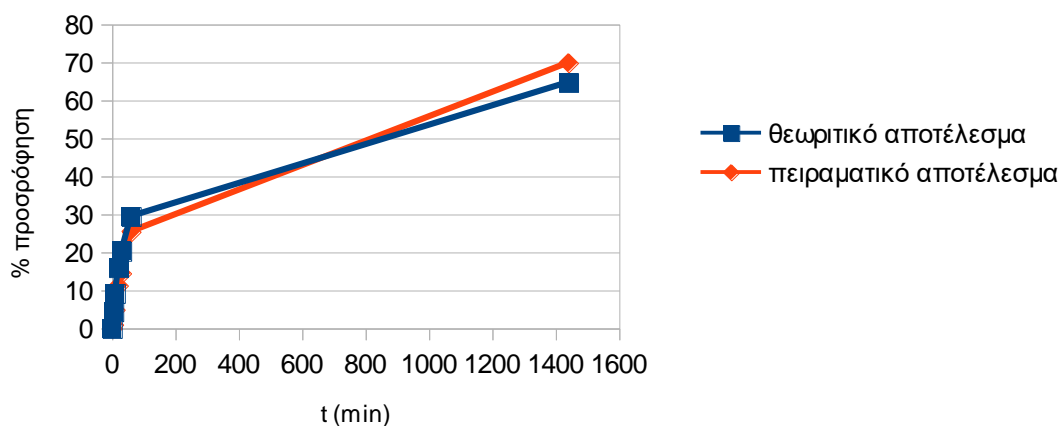
για  $t=0\text{min}$   $\theta_t = 0,5*0\% + 0,5*0\% = 0\%$  προσρόφηση

Όπου το 0,5 αντιστοιχεί στην αναλογία του κάθε προσροφητή στο μείγμα και το 0% στην προσρόφηση που παρουσίασε ο κάθε προσροφητής στο καθαρό του δείγμα για το αντίστοιχο χρονικό σημείο. Η τιμή που προκύπτει από τον τύπο είναι η θεωρητική προσρόφηση του μείγματος. Με παρόμοιο τρόπο υπολογίστηκαν οι τιμές για όλες τις επιλεγμένες χρονικές στιγμές και στους δύο τύπους μειγμάτων και εξήχθησαν τα εξής αποτελέσματα:

50-50 άχυρο-ελαιοπλ. 5M		
	θεωρητικό αποτέλεσμα	πειραματικό αποτέλεσμα
t (min)	% προσρόφηση	% προσρόφηση
0	0	0,00
5	4,41	1,00
10	9,21	4,93
20	15,99	11,28
30	20,31	14,49
60	29,45	25,44
1440	64,72	69,86

σύγκριση % προσρόφησης θεωρητικών και πειραματικών αποτελεσμάτων

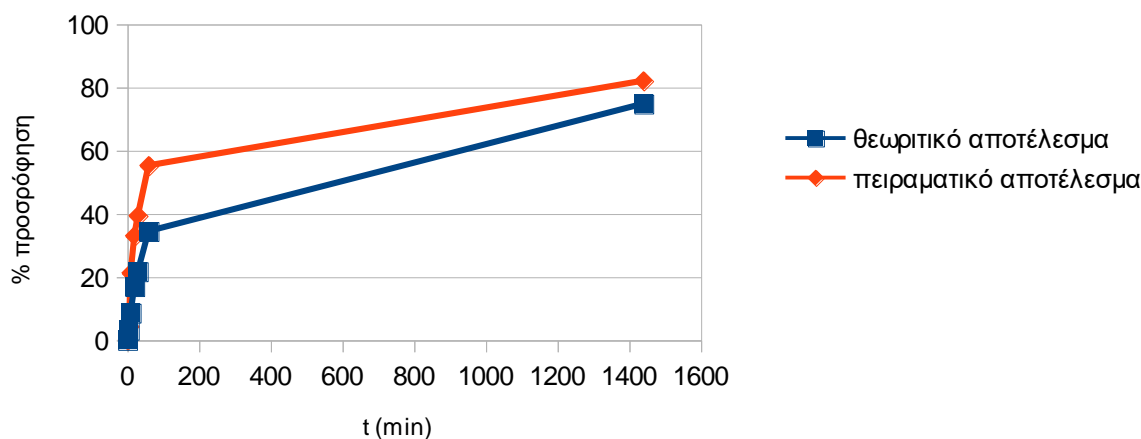
50-50 άχυρο-ελαιοπλακούντα



70%-30% άχυρο-ελαιοπλ. 5M HCl		
	θεωρητικό αποτέλεσμα	πειραματικό αποτέλεσμα
t (min)	% προσρόφηση	% προσρόφηση
0	0	0,00
5	3,2	4,44
10	8,64	21,24
20	17,03	33,03
30	21,74	39,36
60	34,46	55,25
1440	74,78	82,07

## σύγκριση % προσρόφησης θεωρητικών και πειραματικών αποτελεσμάτων

70-30 άχυρο-ελαιοπλακούντα



Στο διάγραμμα σύγκρισης της % προσρόφησης μεταξύ των θεωρητικών και πειραματικών αποτελεσμάτων για το μείγμα αναλογίας 50-50% διαφαίνεται μια οριακή υπεροχή των θεωρητικών τιμών έναντι των πειραματικών σε ότι αφορά τα αρχικά στάδια της ρόφησης ενώ με τη πάροδο των πρώτων περίπου 700 λεπτών παρατηρείται μια σταδιακή επικράτηση των πειραματικών τιμών. Ωστόσο οι δύο ομάδες τιμών δεν παρουσιάζουν αξιοσημείωτη διαφορά. Στο αντίστοιχο διάγραμμα για το μείγμα με αναλογία 70% άχυρο-30% ελαοπυρήνα τα πειραματικά αποτελέσματα είναι εξαρχής ανώτερα των θεωρητικών και παραμένουν έτσι για το σύνολο των χρονικών σημείων ελέγχου γεγονός που σημαίνει ότι το δείγμα παρουσιάζει απόδοση μεγαλύτερη της αναμενόμενης. Μάλιστα καθώς η διαφορά μεταξύ των πειραματικών και θεωρητικών τιμών είναι μεγαλύτερη προς όφελος των πρώτων στο δείγμα του 70-30% από ότι στο 50-50% μπορεί να υποθεθεί ότι η αύξηση της ποσότητας του ενεργοποιημένου αχύρου ίσως είναι το αίτιο της θετικής απόκλισης των πειραματικών αποτελεσμάτων στο πρώτο. Αξίζει επίσης να διευκρινιστεί ότι και οι δύο τύποι δειγμάτων περιέχουν ίσες ποσότητες προσροφητή (ανεξάρτητα από τη σύσταση αυτού), η συγκέντρωση της χρωστικής είναι και στις δύο περιπτώσεις ίδια, ενώ άλλοι παράγοντες όπως οι συνθήκες υπό τις οποίες διεξήχθη η διαδικασία (θερμοκρασία, χρόνος και ταχύτητα ανάδευσης κ.α.) και ο τρόπος χημικής ενεργοποίησης (HCl 5M για 24h) ταυτίζονται και στις δύο περιπτώσεις με το μόνο παράγοντα που μεταβάλλεται να είναι η αναλογία αχύρου ελαιοπυρήνα. Ο λόγος πίσω από την θετική απόκλιση των τιμών ίσως έγκυται στο γεγονός ότι το άχυρο (όπως αποδείχτηκε και πειραματικά) παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα ρόφησης του κυανού του μεθυλενίου δημιουργώντας έτσι μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης μορίων της χρωστικής γύρω από την επιφάνεια ρόφησης του συνόλου του προσροφητή υποβοηθώντας έτσι τον ασθενέστερο σε απόδοση ελαιοπλακούντα να ροφήσει με τη σειρά του περισσότερα μόρια της χρωστικής.

### 6.3.ΕΡΕΥΝΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΝΙΟΥ ΑΠΟ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΕΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ

Παρακάτω θα λάβει χώρα η αναφορά παρεμφερών ερευνών με επίκεντρο την μελέτη των προσροφητικών ικανοτήτων ενεργών ανθράκων προερχόμενων από μια ποικιλία ευτελών πρώτων ύλων (παραπροϊόντων των βιομηχανιών τροφίμων) οι οποίοι έχουν υποστεί διάφορες μεθόδους ενεργοποίησης. Κοινό στοιχείο των αναφερόμενων ερευνών είναι η χρήση της χρωστικής του κυανού του μεθυλενίου ως πρότυπη προσροφόμενη ουσία ώστε να πιστοποιηθεί η καταλληλότητα χρήσης του εκάστοτε υλικού σαν προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση οργανικών βαφών από υδατικά διαλύματα. Η παράθεση των αποτελεσμάτων των ερευνών αυτών θα επιτρέψει την σύγκριση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας καθώς και τη διεξαγωγή βασικών συμπερασμάτων σχετικά με την συμβατότητα του παρόντος πειράματος ως προς τα υπόλοιπα που έχουν διεξαχθεί πάνω στην προσρόφηση του MB.

Ένα υποπροϊόν της βιομηχανίας τροφίμων που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή ενεργού άνθρακα για την προσρόφηση του MB από υδατικά διαλύματα είναι οι φλοιοί φουντουκιών (hazelnut husk-HHAC). Στα πλαίσια της έρευνας μελετήθηκε η επίδραση διάφορων παραγόντων όπως η μέθοδος εμβάπτισης, το pH του διαλύματος, του χρόνου ανάδευσης, της θερμοκρασίας και της αρχικής συγκέντρωσης της χρωστικής. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν έδειξαν ότι η προσρόφηση έφτασε σε ισορροπία μετά από 120min και σε pH=7 με την προσροφητική χωρητικότητα του HHAC να αγγίζει τα 476,2 mg/g. Η κινητική της προσρόφησης περιγράφηκε καλύτερα από το μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης[1]. Σε άλλη μελέτη προσρόφησης του MB ερευνήθηκε η απόδοση ενεργοποιημένου άνθρακα ο οποίος προήλθε από κελύφη καρυδιών. Αρχικά έλαβε χώρα η εξαγωγή του λαδιού από την πρώτη ύλη και ακολούθησε η χημική ενεργοποίηση του υλικού με χλωριούχο ψευδάργυρο σε διάφορες αναλογίες και θερμοκρασία 400°C. Στο σύνολο των δειγμάτων τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν καλύτερα στην εξίσωση της ψευδο-δεύτερης τάξης. Η υψηλότερη προσροφητική χωρητικότητα καταγράφηκε στο δείγμα αναλογίας 1,5:1 (ZnCl<sub>2</sub>/C) το οποίο ήταν και το δείγμα που ήρθε πρώτο σε μέγεθος επιφάνειας, όγκο πόρων και ποσότητα βασικών ομάδων επιφάνειας. Εικάζεται ότι τα μόρια της χρωστικής προσκολλώνται στον άνθρακα μέσω των αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου μεταξύ των ομάδων αζώτου του MB και των φαινολικών ομάδων του υλικού. Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας ανθρακοποίησης αυτή των 500°C εμφάνισε τη μεγαλύτερη θετική επίδραση στην αύξηση της προσροφητικής χωρητικότητας με 476 mg προσροφημένης χρωστικής ανά γραμμάριο προσροφητή [2]. Κελύφη από τον καρπό buriti χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή ενεργού άνθρακα και μελετήθηκαν ως προς την προσροφητική του δυνατότητα πάνω στο μπλε του μεθυλενίου. Το υλικό ενεργοποιήθηκε χημικά με ZnCl<sub>2</sub> ενώ η κινητική μελέτη της προσρόφησης ανέδειξε το μοντέλο του Elovich ως το πλέον κατάλληλο για την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων[3]. Η χημική ενεργοποίηση με NaOH ανθρακοποιημένων αποβλήτων αλιείας έδωσε ένα μεσοπορώδες ανθρακούχο υλικό πλούσιο σε άζωτο(FSAC). Το υλικό αυτό διαθέτει επιφάνεια 1867m<sup>2</sup>/g, μέγεθος πόρων 2,5nm και όγκο πόρων 0,38cm<sup>3</sup>/g. Η προσρόφηση του MB διεξάχθηκε μέσω της μεθόδου της εμβάπτισης του προσροφητικού υλικού στο υδατικό διάλυμα της χρωστικής ενώ διερευνήθηκε και η επίδραση παραγόντων όπως η αρχική συγκέντρωση (25-400mg/L), η θερμοκρασία (30-50°C) και το pH του διαλύματος (3-11). Η κινητική ανάλυση έδειξε ότι το μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Επίσης η προσρόφηση στους 30°C αποδείχτηκε η πιο αποδοτική με χωρητικότητα 184,4mg/g με το υλικό FSAC να χαρακτηρίζεται ως ένας αποτελεσματικός και φτηνός προσροφητής για την απομάκρυνση κατιοντικών βαφών[4]. Υπολείματα της επεξεργασίας του ξύλου rattan (*Lacosperma secundiflora*) υπέστησαν υδροθερμική ανθρακοποίηση και στη συνέχεια ενεργοποίηση με χρήση NaOH. Το υλικό που παράχθηκε χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της προσροφητικής συμπεριφοράς του έναντι στο MB. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι η προσρόφηση του MB έφτασε το 96% από μια αρχική συγκέντρωση της τάξης του 25mg/L. Η προσροφητική διαδικασία έλαβε χώρα σε pH ίσο με 7, θερμοκρασία 30°C και διήρκησε 8h. Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν καλύτερα στην εξίσωση της ψευδο-δεύτερης τάξης. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα που εξήχθησαν το υλικό HAC διαθέτει επιφάνεια 1135m<sup>2</sup>/g και μέσο μέγεθος πόρων 35,5Å και θα μπορούσε να αποτελέσει έναν αποτελεσματικό προσροφητή για την απομάκρυνση συνθετικών βαφών από απόβλητα[5]. Κελύφη καρύδας χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή μεσοπορώδους ανθρακούχου υλικού (COSHTS) μέσω υδροθερμικής ανθρακοποίησης και χημικής ενεργοποίησης με NaOH. Συγκεκριμένα προετοιμάστηκαν τρεις ομάδες ενεργοποιημένου υλικού οι οποίες διαφέρουν ως προς την αναλογία άνθρακα/NaOH (1:1, 1:2, 1:3) που χρησιμοποιήθηκε κατά την ενεργοποίησή τους. Ανάμεσα σε αυτές τις ομάδες αυτή της αναλογίας 1:3 παρουσίασε τη μεγαλύτερη προσρόφηση MB για εύρος συγκέντρωσης χρωστικής 25-250mg/L, pH 3-11 και θερμοκρασία 30°C. Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν αποτελεσματικότερα στο μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης ενώ τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το υλικό COSHTS3 είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την προσρόφηση κατιοντικών βαφών[6]. Σύνθετο μεσοπορώδες υλικό αποτελούμενο από ζεόλιθο και ενεργό άνθρακα προερχόμενο από τέφρα φυνικελαιίου υδροθερμικής επεξεργασίας και ενεργοποιημένο χημικά με NaOH εξετάστηκε ως προς την προσροφητική του ικανότητα. Στα πλαίσια της έρευνας μελετήθηκαν παράγοντες όπως η αρχική συγκέντρωση χρωστικής (25-400mg/L), η θερμοκρασία (30-50°C) και το pH (3-13). Η κινητική μελέτη συνέστησε ότι τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν καλύτερα στην ψευδο-δεύτερη τάξη. Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης για τις θερμοκρασίες 30,40 και 50°C καταγράφηκε στα 143,47/199,6/285,7 mg/g αντίστοιχα. Συμπερασματικά το υλικό Z-AC τέφρας

φοινικελαίου θα μπορούσε να αποτελέσει το έναυσμα για την παραγωγή χαμηλού κόστους σύνθετων προσροφητών για την απομάκρυνση βαφών[7]. Μεσοπορώδης άνθρακας προερχόμενος από φλούδες χιτοσάνης (CSAC) που ενεργοποιήθηκαν χημικά μέσω NaOH χρησιμοποιήθηκε επίσης για πειράματα προσρόφησης σε MB. Τα δείγματα προέτοιμάστηκαν σε τέσσερις διαφορετικές αναλογίες NaOH/CS (1:1, 2:1, 3:1 και 4:1) σε θερμοκρασία 800°C για 90min. Η διαδικασία προσρόφησης μελετήθηκε υπό ένα εύρος παραγόντων όπως η αρχική συγκέντρωση MB (25-400mg/L), το pH του διαλύματος (3-11), και η θερμοκρασία (30-50°C). Τα πειραματικά δεδομένα ενσωματώθηκαν καλύτερα στην εξίσωση της ψευδοδεύτερης τάξης ενώ η μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα καταγράφηκε στα 143,53mg/g στους 50°C. Γενικά το υλικό CSAC υπέδειξε μια άριστη προσροφητική ικανότητα ενάντια στο MB και μπορεί πιθανόν να χρησιμοποιηθεί στην προσρόφηση και άλλων κατιοντικών βαφών[8]. Εργοστασιακό απορριφθέν τσάι (FTR) χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την παρασκευή ενεργού άνθρακα μέσω υδροθερμικής ανθρακοποίησης και χημικής ενεργοποίησης με NaOH. Το FTR αποτελεί ένα πλούσιο σε άνθρακα προϊόν με διάφορες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά του των οποίων η λειτουργικότητα ενισχύθηκε από τη χημική ενεργοποίηση με NaOH. Κατά τη προσρόφηση του MB από το διάλυμα ερευνήθηκαν οι επιδράσεις διάφορων παραγόντων όπως η αρχική συγκέντρωση (25-500mg/L), pH διαλύματος (3-13) και χρόνος διεξαγωγής (0,5-25h). Η κινητική της προσρόφησης περιγράφηκε καλύτερα από το μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης ενώ η μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα μετρήθηκε στα 487,4mg/g στους 30°C απόδοση που καθιστά τον ενεργοποιημένο άνθρακα από FTR ένα δυνητικά κατάλληλο υλικό για απομάκρυνση οργανικών βαφών από υδατικά διαλύματα[9]. Ο εσωτερικός φλοιός σύκων επίσης αποτέλεσε τη πρώτη ύλη για την ανάπτυξη ενεργού άνθρακα ώστε αυτός να δοκιμαστεί με τη σειρά του σε διαδικασία προσρόφησης του MB. Συγκεκριμένα η βιομάζα ξηράνθηκε στους 105°C για 24h και ενεργοποιήθηκε χημικά με διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% για 6h. Με το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος το όλο σύστημα προστέθηκε σε κρύο νερό και φιλτραρίστηκε. Το εξαχθέν υλικό θερμάνθηκε σε φούρνο στους 150°C για 12h και ύστερα ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό και βυθίστηκε σε διάλυμα 1% NaHCO<sub>3</sub> για άλλες 12h ώστε να εξουδετερωθεί τυχόν αναπομείνασα ποσότητα οξέως. Ο άνθρακας που παράχθηκε ξεπλύθηκε με dH<sub>2</sub>O έως ότου το pH έφτασε το 6 και ξηράνθηκε στους 150°C για 24h ώστε να είναι κατάλληλος να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητής. Η κινητική ανάλυση έδειξε ότι τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν καλύτερα στην εξίσωση της ψευδο-δεύτερης τάξης. Παράλληλα η μέγιστη προσρόφηση έλαβε χώρα υπό τις εξής συνθήκες: αρχική συγκέντρωση MB στο διάλυμα 0,05g/100mL, ποσότητα προσροφητή 0,5g/100mL, διάρκεια προσρόφησης 80min, θερμοκρασία 30°C και pH 7,8. Τέλος το υλικό FCBAC έδειξε ότι είναι ένα κατάλληλο υλικό προσρόφησης.

## Βιβλιογραφία κεφαλαίου 7

1. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237014002277>)
2. Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216337345>)
3. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.) (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X14000926>)
4. High-surface-area and nitrogen-rich mesoporous carbon material from fishery waste for effective adsorption of methylene blue (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003259101730668X>)
5. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651317300040>)
6. Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717306953>)
7. Mesoporous zeolite-activated carbon composite from oil palm ash as an effective adsorbent for methylene blue (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107016304072>)
8. Mesoporous-activated carbon prepared from chitosan flakes via single-step sodium hydroxide activation for the adsorption of methylene blue

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813016321043>)

9. Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187610701500053X>)

10. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast

(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187853521300110X>)

## 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα ακόλουθα συμπεράσματα αποτελούν απόρροια της παρούσας μελέτης και είναι συνοπτικά τα εξής:

- Η σύγκριση των δειγμάτων, που ενεργοποιήθηκαν με διάλυμα HCl 5M, ως προς τον τύπο του προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε στο καθένα ανέδειξε το άχυρο ως το αποδοτικότερο υλικό ρόφησης έχοντας προσροφήσει το 86,25% του MB σε χρόνο των 1440 λεπτών και με την  $K_{se}$  να ισούται με 0,0491 mg/g\*min. Τα δείγματα των μειγμάτων κατέγραψαν ενδιάμεσες τιμές με το δείγμα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άχυρο (70-30%) να έρχεται δεύτερο με προσρόφηση 91,57% του MB σε χρόνο 2880 min και  $K_{se} = 0,0275$  mg/g\*min. Το μείγμα αναλογίας 50-50% ήρθε τρίτο με 84,74% προσρόφηση σε χρόνο 2880 λεπτών και  $K_{se} = 0,0163$  mg/g\*min. Τελευταίο ως προς την απόδοση ήρθε ο ελαιοπυρήνας με 73,78% προσρόφηση MB σε 8000min και  $K_{se} = 0,0045$  mg/g\*min.
- Μεταξύ των δειγμάτων των προσροφητών που ενεργοποιήθηκαν σε διάλυμα οξέος 8M το pellet αχύρου αναδείχθηκε και σε αυτήν την περίπτωση το επικρατέστερο με προσρόφηση 95,63% σε σχέση με τον ελαιοπυρήνα που σημείωσε απόδοση της τάξης του 75,77% σε χρόνο 4320min.
- Η συγκέντρωση του διαλύματος του HCl που χρησιμοποιήθηκε κατά την ενεργοποίηση φάνηκε να έχει μια ελάχιστη θετική επίδραση καθώς ο ενεργοποιημένος σε HCl 5M ελαιοπυρήνας σε pellet (73,78% προσρόφηση MB σε 8000min και  $K_{se} = 0,0045$  mg/g\*min) εμφάνισε μικρότερη απόδοση από τον κονιορτοποιημένο ελαιοπυρήνα των 8M (75,77% σε χρόνο 4320min,  $K_{se} = 0,0108$  mg/g\*min). Παρόλα αυτά η στατιστική ανάλυση υπέδειξε ότι πρόκειται πιθανότατα για τυχαίο αποτέλεσμα.
- Στα δείγματα αχύρου η αύξηση της συγκέντρωσης του οξέως φάνηκε να έχει μια αρνητική επίδραση στην απόδοσή τους καθώς το δείγμα των 5M (86,25% σε χρόνο 1440min,  $K_{se} = 0,0491$  mg/g\*min) εμφάνισε μεγαλύτερη απόδοση από το αντίστοιχο των 8M (95,63% σε χρόνο 4320min,  $K_{se} = 0,0371$  mg/g\*min). Το γεγονός αυτό ίσως να οφείλεται στην καταστροφή των ενεργών ομάδων στη δομή του αχύρου από το ισχυρό οξύ που εφαρμοσθηκε κατά την ενεργοποίηση ωστόσο η στατιστική ανάλυση δεν υπέδειξε σημαντική αιτιολογική σχέση μεταξύ των δύο παραγόντων (απόδοση-συγκέντρωση HCl).
- Η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων του μείγματος αχύρου-ελαιοπυρήνα αναλογίας 50-50% με τα θεωρητικά αποτελέσματα που εξήχθησαν από τον νόμο των μειγμάτων δείχνουν μια γενική ταύτιση μεταξύ μεταξύ των δύο με μικρές θετικές και αρνητικές αποκλίσεις.
- Στο μείγμα αχύρου-ελαιοπυρήνα 70-30% καταγράφηκε μια πιο εμφανείς θετική απόκλιση που ίσως οφείλεται σε κάποια συνεργιστική δράση.
- Η εφαρμογή διαφορετικών κινητικών μοντέλων στα δεδομένα της προσρόφησης του MB, στο σύνολο των δειγμάτων, υπέδειξε ότι η διαδικασία προσρόφησης σε όλες περιπτώσεις περιγράφεται ακριβέστερα από το κινητικό μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης. Μάλιστα η εγγυρότητα του συμπεράσματος αυτού ενισχύεται και από τη σύγκρισή των αποτελεσμάτων του παρόντος πειράματος με τα αντίστοιχα παρεμφερών ερευνών στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές πρώτες ύλες και μέθοδοι ενεργοποίησης. Συγκεκριμένα στις εννιά από τις δέκα περιπτώσεις που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο <<7.3.ΕΡΕΥΝΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΝΙΟΥ ΑΠΟ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΕΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ>> η κινητική ανάλυση της προσρόφησης του MB έδειξε καλύτερη προσαρμογή στο μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης.
- Το κυανό του μεθυλενίου (MB) είναι μια θετικά φορτισμένη χρωστική. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι οι υψηλές αποδόσεις που παρουσίασε το ενεργοποιημένο άχυρο σίτου οφείλεται στην παρουσία αρνητικά φορτισμένων ομάδων στην επιφάνειά του ένα χαρακτηριστικό που πιθανότατα ο ελαιοπυρήνας δεν διαθέτει σε τόση αφθονία. Επιπλέον η πορώδης δομή του αχύρου αποτελεί ένα ακόμα πιθανό πλεονέκτημα έναντι του ελαιοπυρήνα ο οποίος παρουσιάζει μια πιο συμπαγή διαμόρφωση που συνεπάγεται και μικρότερη ειδική επιφάνεια. Όμως σύμφωνα με αποτελέσματα παρεμφερών ερευνών που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο <<3.5.3.ΕΡΕΥΝΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΡΟΦΗΤΩΝ ΑΠΟ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ>> και συγκεκριμένα στην τέταρτη έρευνα <<30. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for

heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions Abdellah Aziza, Mohand Said Oualia, El Hadj Elandaloussia, Louis Charles De Menorval, Marc Lindheimer>> ο ελαιοπυρήνας που χρησιμοποιήθηκε βρέθηκε να διαθέτει στην επιφάνειά του αφθονία αρνητικά φορτισμένων ομάδων όπως καρβοξυλικές και θεικές ενώ το υλικό διέθεται ύστερα από την κατεργασία του με θεικό οξύ διευρυμένη πορώδη δομή. Μαλιστα η προσρόφηση της σαφρανίνης (βασικής χρωστικής) ξεπέρασε αυτή του καδμίου γεγονός που ίσως οφείλεται σε υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας του άνθρακα και τα μόρια της οργανικής χρωστικής ουσίας πέρα της κύριας ρόφησης. Πιθανόν λοιπόν αυτή η διαφορά ανάμεσα στις προσροφητικές αποδόσεις του ελαιοπυρήνα ανάμεσα στην παρούσα και στην αναφερόμενη έρευνα έναντι βασικών χρωστικών να οφείλεται στην κατεργασία του υλικού με διαφορετικό τύπο οξέος ή/και σε άλλες παραμέτρους όπως το pH των διαλυμάτων.

- Εν κατακλείδι η προσρόφηση του ελαιοπυρήνα είναι μικρότερη σε ποσοστό και πιο αργή από την αντίστοιχη του αχύρου καθιστώντας τον ελαιοπυρήνα ένα υλικό με περιορισμένες δυνατότητες χρήσης σε προσροφητικές διαδικασίες εναντίον βασικών χρωστικών όπως το κυανό του μεθυλενίου τουλάχιστον όσον αφορά τις συγκεκριμένες συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος (τρόπος χημικής ενεργοποίησης, τύπος οξέως, τύπος χρωστικής κ.α.).