



**ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΦΛΟΙΔΑΣ ΜΗΛΟΥ ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟΥ ΜΕΣΟΥ ΓΙΑ
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΦΙΛΤΡΩΝ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΝΕΡΟΥ**



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Όνοματεπώνυμο Φοιτητή :

ΟΙΚΟΝΟΜΙΔΟΥ ΕΙΡΗΝΗ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή :

ΙΩΑΝΝΟΥ ΖΑΧΑΡΙΑΣ , Επικ. Καθ. Π.Α., Επιβλέπων

ΚΑΡΑΝΤΩΝΗΣ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ, Αναπλ. Καθ. Π.Α., Πρόεδρος τμ. ΤΕΤΔ

ΠΕΤΣΑΣ ΑΝΔΡΕΑΣ, ΕΤΕΠ Π.Α.

ΜΥΡΙΝΑ, ΛΗΜΝΟΣ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2020

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της πτυχιακής μου εργασίας και διδάσκοντα του Τμήματος «Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής», του Πανεπιστημίου Αιγαίου, Δρ. Ιωάννου Ζαχαρία για την υποστήριξη και τις υποδείξεις καθ' όλη τη διάρκεια της πτυχιακής μου καθώς επίσης και τους διδάσκοντες Δρ. Πέτσα Ανδρέα και Δρ. Καραντώνη Χαράλαμπο που είναι στην τριμελή επιτροπή.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Περίληψη	6
Abstract	7
Θεωρητικό μέρος	8
1 Προσρόφηση	8
1.1 Γενικές πληροφορίες	8
1.2 Κινητικές προσρόφησης	9
1.2.1 Εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξεως	9
1.2.2 Εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξεως	10
1.2.3 Εξίσωση Elovich	10
1.2.4 Μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης	10
1.3 Ισόθερμες προσρόφησης	11
1.3.1 Ισόθερμη Freundlich	11
1.3.2 Ισόθερμη Langmuir	11
1.3.3 Ισόθερμη Temkin	12
Βιβλιογραφία πρώτου κεφαλαίου	12
2. Προσροφητικά υλικά	14
2.1 Γενικές πληροφορίες	14
2.2 Ενεργός άνθρακας	14
2.2.1 Γενικές πληροφορίες	14
2.2.2 Διαδικασία παραγωγής ενεργού άνθρακα	15
2.2.2.1 Πυρόλυση	15
2.2.2.2 Ενεργοποίηση	16
2.2.3 Χρήση ενεργού άνθρακα	16
2.3 Προσροφητικά μέσα από ανόργανα υλικά	18
2.3.1 Γενικές πληροφορίες	18
2.3.2 Ζεόλιθος	18
2.3.3 Βερμικουλίτης	19

2.3.4 Μπετονίτης	20
2.4 Βιοροφητές	21
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2	22
3 Ρυπαντές	24
3.1 Γενικές πληροφορίες	24
3.2 Χαρακτηριστικά ποιότητας νερού	25
3.3 Χρωστικές	27
3.3.1 Δομή	27
3.3.2 Κατηγοριοποίηση	27
3.3.3 Κυανό του μεθυλενίου	27
3.3.3.1 Δομή και φυσικοχημικές ιδιότητες	27
3.3.3.2 Χρήσεις	28
3.3.3.3 Τοξικότητα	28
3.3.3.4 Επιπτώσεις	29
3.4 Βαρέα μέταλλα	29
3.5 Φαινολικές ουσίες	30
3.6 Φαρμακευτικά απόβλητα και αντιβιοτικά	31
3.7 Άλλοι ρυπαντές	31
3.8 Μέθοδοι απομάκρυνσης	32
3.8.1 Γενικές πληροφορίες	32
3.8.2 Φυσικές μέθοδοι	33
3.8.3 Χημικές μέθοδοι	33
3.8.4 Βιολογικές μέθοδοι	34
3.8.5 Νανοτεχνολογία και άλλες εφαρμογές	34
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3	35
4. Σκοπός εργασίας	39
5. Πειραματικό μέρος	41
5.1 Υλικά και μέθοδοι	41
5.1.1 Υλικά και αντιδραστήρια	41

5.1.2 Όργανα και μηχανήματα	41
5.2 Πειραματική διαδικασία	41
5.2.1 Προετοιμασία και χημική ενεργοποίηση βιομάζας	41
5.2.2 Παρασκευή διαλύματος χρωστικής κυανού του μεθυλενίου	42
5.2.3 Παρασκευή συστήματος προσρόφησης και διαδικασία ρόφησης	43
5.2.4 Κινητική ανάλυση προσρόφησης	43
5.3 Αποτελέσματα και συζήτηση	44
5.3.1 Αποτελέσματα και διαγράμματα ρόφησης κυανού του μεθυλενίου	44
5.3.2 Αποτελέσματα και διαγράμματα κινητικής ρόφησης κυανού του μεθυλενίου	48
5.3.3 Σύγκριση αποτελεσματικότητας δειγμάτων φλοιίδας και πυρήνα μήλου	61
Βιβλιογραφία κεφαλαίου 5	61
6. Συμπεράσματα	62

Περίληψη

Η παρούσα πτυχιακή μελέτη διεξήχθη προκειμένου να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα χρήσης αποβλήτων του αγροδιατροφικού τομέα, συγκεκριμένα φλοίδων μήλου, ως προσροφητικά μέσα για την απορρύπανση υδατικών διαλυμάτων. Αναλυτικότερα, παρασκευάστηκαν δείγματα φλοίδας μήλου σε αναλογίες 100%w./w. φλοίδα μήλου, 80-20% w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος και 50-50% w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος. Στα δείγματα έγινε χημική ενεργοποίηση με HCl σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις 3M, 6M και 8M. Εν συνεχεία, μελετάται η προσρόφηση της χρωστικής του κυανού του μεθυλενίου στα ανωτέρω δείγματα και συγκρίνεται με το ζεόλιθο. Στα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης εφαρμόζονται τέσσερα διαφορετικά κινητικά μοντέλα: ψευδό-πρώτης τάξεως, Ψευδο-δεύτερης τάξεως, Elovich και ενδοσωματιδιακής διαχύσεως. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η σειρά προσροφήσεως των δειγμάτων στις 24 ώρες αυξάνεται ως εξής: B1 (50-50 % w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, 3M) > B3 (50-50 % w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, 8M) > A1 (100% w./w. φλοίδα μήλου, 3M) > B2 (50-50 % w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, 6M) > A2 (100 % w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, 6M) > Γ3 (80-20 % w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, 8M) > Γ1 (80-20 % w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, 3M) > Γ2 (80-20 % w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, 6M) > A3(100 % w./w. φλοίδα μήλου, 8M). Στις 24 ώρες το σύνθετο υλικό B1 (50% φλοίδα μήλου - 50% ζεόλιθος, 3M) παρουσιάζει μέγιστη προσρόφηση ίση με 99.38%. Από τα αποτελέσματα της κινητικής ανάλυσης που εφαρμόστηκαν στα πειραματικά δεδομένα παρατηρούμε ότι όλα τα υλικά ακολουθούν κινητική δεύτερης τάξεως που σημαίνει ότι η προσρόφηση του MB στα υλικά γίνεται με χημικό τρόπο.

Abstract

In the present study, samples of apple peels (as food industry by-product) and zeolite are prepared in proportions of 100% w/w apple peels, 80%-20% w/w apple peel-zeolite and 50%-50% w/w apple peel-zeolite. The samples are chemically activated with HCL at three different concentrations of 3M, 6M and 8M. The adsorption of methylene blue pigment in the above samples is studied and compared. Four different kinetic models were applied to the experimental adsorption data: pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich and Intraparticle diffusion. The results show that the order of adsorption of the samples in the first 24 hours increased as follows: B1 (50-50 % w./w. apple peels-zeolite, 3M) > B3 (50-50 % w./w. apple peels-zeolite, 8M) > A1 (100% w./w. apple peels, 3M) > B2 (50-50 % w./w. apple peels-zeolite, 6M) > A2 (100 % w./w. apple peels-zeolite, 6M) > Γ3 (80-20 % w./w. apple peels-zeolite, 8M) > Γ1 (80-20 % w./w. apple peels-zeolite, 3M) > Γ2 (80-20 % w./w. apple peels-zeolite, 6M) > A3(100 % w./w. apple peels, 8M). The compound material B1 (50% apple peel - 50% zeolite, 3M) presented the highest adsorption at 99.38%. By the kinetic analysis results applied to the experimental data we observe that all materials follow the second order kinetics which means that the absorption of methylene blue pigment in the materials is done in a chemical way.

Θεωρητικό μέρος

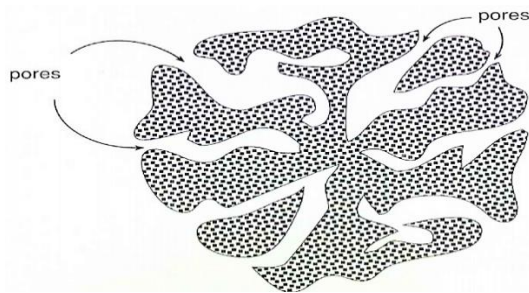
1 Προσρόφηση

1.1 Γενικές Πληροφορίες

Η προσρόφηση (adsorption) είναι μία διεργασία ρόφησης κατά την οποία ένα ή περισσότερα συστατικά που περιλαμβάνονται σε ένα υγρό ή αέριο διάλυμα μεταφέρονται στην επιφάνεια στερεών σωμάτων που είναι αδιάλυτα στο διάλυμα αυτό. Προκειμένου να υλοποιηθεί η προσρόφηση είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός κατάλληλου υλικού που χαρακτηρίζεται ως προσροφητής (adsorbent) και πρέπει να έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει δεσμούς ανάμεσα στην επιφάνειά του και στην ουσία που πρόκειται να προσροφηθεί (adsorbate) ή να την συγκρατεί με ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις. Η ύπαρξη πόρων είναι πολύ σημαντική καθώς αυξάνει την επιφάνεια προσρόφησης ανά μονάδα όγκου. [1]. Επομένως όσο πιο πορώδες είναι το υλικό και χαρακτηρίζεται από μεγάλη εσωτερική επιφάνεια, τόσο υπάρχει δυνατότητα για να αυξηθεί η συσσώρευση της ουσίας από το ροφητικό υλικό. [2][3]. Η διεργασία της προσρόφησης, με βάση τον τρόπο που τα προσροφούμενα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή, διακρίνεται σε φυσική προσρόφηση, χημική προσρόφηση και προσρόφηση ανταλλαγής. Η φυσική προσρόφηση, είναι συνήθως γρήγορη και οφείλεται στο πορώδες σύστημα του προσροφητή. Κατά την φυσική προσρόφηση, δημιουργούνται ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις Van der Waals ή παρεμφερών αυτών με μικρή αλληλεπίδραση δυνάμεων μεταξύ σωματιδίων και του προσροφητικού υλικού. Τα μόρια της ουσίας δεν συγκρατούνται ισχυρά στην επιφάνεια του υλικού και μπορούν να μετακινηθούν. Κατά τη φυσική προσρόφηση δεν γίνεται μεταφορά ή ανταλλαγή ηλεκτρονίων και έτσι τα αλληλοεπιδρώντα στοιχεία διατηρούν τα ατομικά χαρακτηριστικά τους. Η φυσική ρόφηση είναι αντιστρεπτή και υπάρχει η δυνατότητα εκρόφησης της προσροφούμενης ουσίας. Αντίθετα, η χημική ρόφηση πραγματοποιείται με μεταφορά ηλεκτρονίων και την δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας. Η ρόφηση είναι μονομοριακή μη αντιστρεπτή και συνήθως αποτελεί πιο αργή διαδικασία από την φυσική ρόφηση [4]. Το ηλεκτρικό φορτίο κάθε χημικής ουσίας παίζει φυσικά ρόλο στο να ευνοήσει ή όχι τον σχηματισμό δεσμών και επομένως την χημική ρόφηση. Κατά την χημική ρόφηση, τα μόρια της ουσίας συγκρατούνται σε συγκεκριμένα σημεία της επιφάνειας χωρίς να έχουν τη δυνατότητα κίνησης. Επίσης, η χημική προσρόφηση είναι μια ενεργοποιημένη διεργασία. Το γεγονός αυτό σημαίνει πως απαιτείται ενέργεια προκειμένου να απορριφθεί ένα μόριο ουσίας [5]. Τέλος, αναφορικά με την προσρόφηση ανταλλαγής, η προσρόφηση της ουσίας οφείλεται στην επίδραση ηλεκτρικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. [6]

Σήμερα η προσρόφηση, αποτελεί μία ευρέως διαδεδομένη μέθοδο εξυγίανσης υδάτων και υδατικών διαλυμάτων. Βασίζεται στις ιδιότητες μεταφοράς μάζας και χαρακτηρίζεται από υψηλή αποτελεσματικότητα. Μάλιστα θεωρείται μία από τις μεθόδους χαμηλού κόστους. Είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική μέθοδος στην απορρύπανση από βαρέα μέταλλα και ορισμένες βαφές. Παρ' όλα αυτά συχνά χρειάζεται να εφαρμόζεται σε συνδυασμό με άλλες

μεθόδους, φυσικές, χημικές ή βιολογικές για την απορρόπηση υδάτινων σωμάτων που περιέχουν ορισμένα είδη ισχυρών οργανικών ρύπων. [7]



Εικόνα 1.1.1 : Απεικόνιση πόρων σε ένα προσοροφητικό υλικό. [8]

1.2 Κινητικές Προσρόφησης

Μια χημική αντίδραση μπορεί να χαρακτηριστεί ως μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή και πολυμοριακή, ανάλογα με τον αριθμό των μορίων που λαμβάνουν ενεργό μέρος σ' αυτή. [2] Η κινητική ανάλυση αφορά την εύρεση του μηχανισμού που λαμβάνει χώρα κατά την διαδικασία παραγωγής των τελικών προϊόντων. Συγκεκριμένα, σκοπός της μελέτης της κινητικής ανάλυσης μέσω των μοντέλων αυτών είναι να προσδιοριστεί ο μηχανισμός προσρόφησης και να μελετηθούν οι κατάλληλοι συντελεστές. Αυτό γίνεται αρχικά, με την εξέταση της ικανότητας προσαρμογής των κινητικών εξισώσεων στα πειραματικά δεδομένα του προσοροφητικού συστήματος. Ανάλογα με τα στάδια της προσρόφησης χρησιμοποιούνται και διαφορετικά κινητικά μοντέλα για να περιγράψουν την διαδικασία.[9]

Με το πέρασμα του χρόνου, έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμα μαθηματικά μοντέλα προκειμένου να περιγράψουν και να ερμηνεύσουν τα δεδομένα της χημικής συμπεριφοράς της προσρόφησης και της κινητικής της διαδικασίας. Μέσω της μελέτης των κινητικών μοντέλων και της μεταξύ τους σύγκρισης μπορεί να γίνει κατανοητό το είδος της προσρόφησης που ακολουθεί κάθε δείγμα δηλαδή, αν γίνεται μέσω της διαδικασίας της χημικής ή της φυσικής ρόφησης. Παρακάτω παρουσιάζονται τα τέσσερα σημαντικότερα κινητικά μοντέλα. Τα τέσσερα μοντέλα αυτά εξετάστηκαν και κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία της παρούσας πτυχιακής μελέτης.

1.2.1 Εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξεως

Το μοντέλο της ψευδο-πρώτης τάξεως, αναφέρεται σε χημική ρόφηση. Υποδηλώνει πως έχουν πραγματοποιηθεί δεσμοί μεταξύ βιοροφητή και χημικής ουσίας. Η εξίσωση της ψευδο-πρώτης τάξεως αντιστοιχεί στον παρακάτω τύπο.

$$\log(qe-qt)=\log qe - \frac{K_L}{2.303}t \quad [10]$$

Τα q_e και q_t αναφέρονται σε ποσότητες σε γραμμομόρια της προσροφημένης χρωστικής ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού. Όπου t , ο χρόνος ενώ το K_L είναι η σταθερά ισορροπίας της ψευδο – πρώτης τάξης απορρόφησης (min^{-1}). Η κλίση της ευθείας χρησιμοποιείται για να καθοριστεί η σταθερά ισορροπίας της ψευδο – πρώτης τάξης απορρόφησης, K_L και η αποτέμνουσα για εύρεση της ποσότητας της προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία, q_e . [6]

1.2.2 Εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξεως

Το μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξεως, αφορά την χημική ρόφηση. Υποδηλώνει πως έχουν πραγματοποιηθεί δεσμοί μεταξύ βιοροφητή και χημικής ουσίας. Η εξίσωση της ψευδο-δεύτερης τάξεως φαίνεται παρακάτω.

$$\frac{1}{K_{SE} * (q_e)^2} + \frac{t}{q_e} = \frac{t}{qt} \quad [10]$$

Η K_{SE} ($\text{gg}^{-1}\text{min}^{-1}$) αποτελεί την σταθερά ισορροπίας της ψευδο- δεύτερης τάξεως απορρόφησης. Η κλίση της ευθείας $1/q_e$ χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ποσότητας της προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία, q_e ενώ η αποτέμνουσα για τον υπολογισμό της σταθεράς ($K_{SE} \text{gg}^{-1}\text{min}^{-1}$) της ψευδο – δεύτερης τάξης απορρόφησης. [6]

1.2.3 Εξίσωση Elovich

Η εξίσωση Elovich αφορά την χημική ρόφηση και το μοντέλο εκφράζεται με τον παρακάτω τύπο.

$$qt = \frac{1}{p} \ln(mp) + \frac{1}{p} \ln t \quad [10]$$

Το m ($\text{gg}^{-1}\text{min}^{-1}$) είναι ο αρχικός ρυθμός απορρόφησης ενώ η παράμετρος p (gg^{-1}) έχει σχέση με την έκταση της καλυπτόμενης επιφάνειας, και της ενέργειας ενεργοποίησης για την χημειορόφηση. [6] Η κλίση της ευθείας που προκύπτει από την αποτύπωση του qt σε σχέση με το $\ln t$ χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του $1/p$ και στην συνέχεια από την αποτέμνουσα, η οποία αντιστοιχεί στο $\ln(mp)/p$, μπορεί να υπολογιστεί η τιμή m .

1.2.4 Μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης

Το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης υποδηλώνει φυσική ρόφηση, δηλαδή τον εγκλωβισμό της ουσίας στους πόρους του δείγματος. Η εξίσωση που αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο μοντέλο παρουσιάζεται παρακάτω.

$$qt = K_D t^{0.5} + Z \quad [10]$$

Η παράμετρος qt αντιστοιχεί στην ποσότητα που προσροφήθηκε σε χρόνο t ενώ K_D ($mg/gmin^{0.5}$) είναι η σταθερά της ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Η τιμή της παραμέτρου Z αντιστοιχεί στην αποτέμνουσα ενώ η τιμή της σταθεράς K_D στην κλίση της ευθείας. Εάν η παλινδρόμηση του qt σε σχέση με το $t^{0.5}$ είναι γραμμική και περνά από την αρχή των αξόνων, τότε η ενδοσωματιδιακή διάχυση είναι το μοναδικό στάδιο της διεργασίας. [6]

1.3 Ισόθερμες προσρόφησης

Η προσρόφηση μορίων μπορεί να παρασταθεί ως μια χημική αντίδραση $A + B \rightleftharpoons AB$ όπου το A αντιστοιχεί στην προσροφημένη ουσία, το B αποτελεί το προσροφητικό μέσο και με AB συμβολίζεται η διαδικασία της προσρόφησης. Πάνω στις διαδικασίες προσρόφησης, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης, τα οποία προσομοιάζουν τη διαδικασία της προσρόφησης με διαφορετικό τρόπο. Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί από τον προσροφητή εξαρτάται τόσο από τα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ουσίας και της συγκέντρωσής της, όσο και από την θερμοκρασία. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ουσίας είναι η διαλυτότητα, η μοριακή δομή, το μοριακό βάρος και η πολικότητα. Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι ένα σημείο. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή. Η ισόθερμες προσρόφησης αντιπροσωπεύουν επομένως την σχέση ισορροπίας ανάμεσα στην συγκέντρωση στην προσροφημένη φάση και στην υγρή. [2] Οι τρεις πιο διαδεδομένες ισόθερμες προσρόφησης η ισόθερμη Freundlich, η ισόθερμη Langmuir και η ισόθερμη Temkin.

1.3.1 Ισόθερμη Freundlich

Σύμφωνα με τον Freundlich, η ισόθερμος σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια, που αποτελείται από ετερογενή κέντρα. Η σταθερά K_F δηλώνει πως η ενέργεια προσρόφησης σε ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας. Συχνά χρησιμοποιούνται οι παράμετροι K_F και $1/n$ προκειμένου να προσδιοριστούν οι μηχανισμοί προσρόφησης. [2] Η εξίσωση που αντιστοιχεί στο μοντέλο αυτό ισόθερμης προσρόφησης είναι η παρακάτω.

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad [11]$$

Όπου, q_e το ποσό της ουσίας που προσροφάται σε $mg\ g^{-1}$, K_F η σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού σε L/mg , C_e η συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος σε κατάσταση ισορροπίας σε $mg\ L^{-1}$, n η σταθερά προσρόφησης. [2,12]

1.3.2 Ισόθερμη Langmuir

Η εξίσωση που αντιστοιχεί στο μοντέλο αυτό ισόθερμης προσρόφησης είναι η παρακάτω.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{KLq_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad [11]$$

Όπου q_{eq} η προσροφημένη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή ($mg\ g^{-1}$), C_{eq} η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα στην ισορροπία ($mg\ L^{-1}$), KL η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης και q_m η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση C . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. [2]

1.3.3 Ισόθερμη Temkin

Η εξίσωση που αντιστοιχεί στο μοντέλο αυτό ισόθερμης προσρόφησης είναι η παρακάτω.

$$q_e = B \ln KT + B \ln C_e \quad [11]$$

Το B αποτελεί την σταθερά Temkin που σχετίζεται με την θέρμανση της προσρόφησης, ενώ η KT (L/mg) αποτελεί την παράμετρο της Temkin που σχετίζεται με την ισόθερμη ενέργεια σύνδεσης. [11] Το μοντέλο αυτό λαμβάνει υπόψη και τις έμμεσες αλληλεπιδράσεις κατά την διαδικασία προσρόφησης. [12]

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1

1. Rousseau R.W. (ed.), Handbook of Separation Process Technology. John Wiley & Sons, Inc., 1987
2. Ψαρά Ε., (2015), ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ ΑΠΟ ΑΓΡΙΑΓΚΙΝΑΡΑ (*Cynara cardunculus*) ΓΙΑ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΤΩΝ, ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ, 1–125.
3. «Ισορροπία ρόφησης ενός συστατικού», Εργαστήριο Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ
https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/4210/1/02_chapter_07.pdf,
τελευταία σύνδεση 21/4/2020
5. Αρώνη Β. ,2010, Ρόφηση Ιόντων Ψευδαργύρου από Παλαιόχαρτο Εφημερίδας, Διπλωματική Εργασία, Οργάνωση και Διοίκηση Βιομηχανικών Συστημάτων, Εθνικό Μετσόβιο πολυτεχνείο, Πανεπιστήμιο Πειραιώς, 1-100
6. Παπαρσένου Ζ., 2020. ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΥΑΝΟ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΑΠΟ ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΠΥΡΗΝΑ ΜΗΛΟΥ (*Malus domestica*) ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ, 1–86.
7. Kong, Z., Li, L., Xue, Y., Yang, M., Li, Y., 2019. Challenges and prospects for the anaerobic treatment of chemical-industrial organic wastewater: A review, *Journal of Cleaner Production*, 231, 913-927
8. Mazille, F., Spuhler, D., Adsorption (Activated Carbon) <https://sswm.info/pt-pt/sswm-university-course/module-6-disaster-situations-planning-and->

[preparedness/further-resources-0/adsorption-%28activated-carbon%29](#) Τελευταία σύνδεση: 21/4/20

9. Chiou, C. T. (2003). Fundamentals of the Adsorption Theory. Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems, (May 2003), 39–52. <https://doi.org/10.1002/0471264326.ch4>
10. Ioannou, Z., & Simitzis, J. (2009). Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 954–964. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.098>
11. Ahmed, M., J., Theydan, S., 2012. Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 84, 39–45
12. Ayawei, N., Ebelegi, A., N., Wankasi, D., 2017. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Hindawi Journal of Chemistry*, doi.org/10.1155/2017/3039817

2 Προσοροφητικά υλικά

2.1 Γενικές πληροφορίες

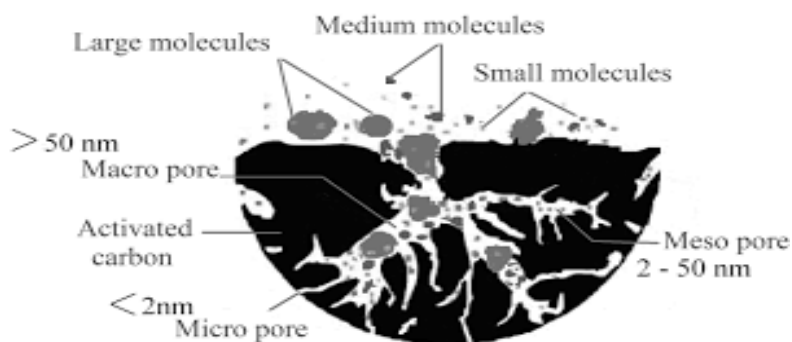
Το προσροφητικό υλικό είναι μια πορώδης, αδιάλυτη και σπογγώδης ουσία με την ικανότητα να συγκρατεί σωματίδια πάνω στην επιφάνεια του. Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι κατασκευασμένα από οποιαδήποτε πρώτη ύλη που κρίνεται κατάλληλη. Η επιλογή προσροφητικού υλικού αποτελεί κρίσιμο σημείο της προσρόφησης καθώς σχετίζεται συχνά με την τεχνική προσρόφησης και το κόστος της διαδικασίας. Πολυάριθμα φυσικά υλικά, ακόμη και τα απόβλητα διαφόρων βιομηχανιών όπως παραπροϊόντα μήλου μπορούν να διαμορφωθούν σε προσροφητικά υλικά για την αφαίρεση ρύπων από υδατικά διαλύματα.[1] Με βάση το IUPAC ένα στερεό θεωρείται πορώδες όταν περιέχει πόρους, δηλαδή κοιλότητες, διάκενα ή κανάλια, τα οποία έχουν μεγαλύτερο βάθος (μήκος) από ότι πλάτος. Στο στερεό οι πόροι μπορεί να έχουν διαφορετικό σχήμα και μέγεθος. Το μέγεθος (πλάτος ή διάμετρος) των πόρων είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει ένα πορώδες υλικό.

Σε σχέση με το μέγεθος, ορίζονται τρεις κατηγορίες πόρων :

- 1) Πόροι με διάμετρο μεγαλύτερη των 50 nm (0.5 μm) - μακροπόροι
- 2) Πόροι με διάμετρο μεταξύ 2 nm και 50 nm - μεσοπόροι
- 3) Πόροι με διάμετρο μικρότερη των 2 nm – μικροπόροι

Αντίστοιχα, τα πορώδη υλικά ανάλογα με το μέγεθος των πόρων τους ονομάζονται μακροπορώδη, μεσοπορώδη και μικροπορώδη. Ο πληθυσμός αριθμού των πόρων είναι αυτός που καθορίζει την κατηγορία των πορώδη υλικών. [2,3]

Οι κυριότερες κατηγορίες προσροφητικών υλικών, οι οποίες θα αναλυθούν παρακάτω, είναι ο ενεργός άνθρακας, τα ανόργανα προσροφητικά υλικά και οι βιορροφητές.



Εικόνα 2.1.1: Απεικόνιση πόρων σε προσροφητικό υλικό. [4]

2.2 Ενεργός άνθρακας

2.2.1 Γενικές πληροφορίες

Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα άμορφο στερεό υλικό αποτελούμενο από μικροκρυστάλλους δομημένους με πλέγμα γραφίτη [5] και παράγεται με σκοπό να επιτευχθεί μια πολύ μεγάλη εσωτερική επιφάνεια (μεταξύ 500 -1500 m²/ g). Αυτή η μεγάλη εσωτερική επιφάνεια καθιστά τον ενεργό άνθρακα ένα ιδανικό υλικό για ρόφηση. Συχνά, μάλιστα, περιγράφεται ως το πιο κοινά χρησιμοποιούμενο υλικό ρόφησης. Αυτό

οφείλεται στην πορώδη δομή του η οποία λόγω του μεγέθους των πόρων του τον καθιστά ιδανικό στην κατακράτηση μορίων των ρύπων. Είναι ιδανικός στο να προσελκύει μη-πολικά μόρια όπως πολυάριθμοι υδρογονάνθρακες, διαλυτές ουσίες, οσμές, χρωστικές κ.α. και στον καθαρισμό των αέριων ρευμάτων. Η παραγωγή του γίνεται από πολλά ανθρακούχα υλικά, όπως ξυλοκάρβουνο, γαιάνθρακα, λιγνίτη, τύρφη, ανακυκλωμένα ελαστικά αυτοκινήτων και διάφορες άλλες πρώτες ύλες. [6,8] Ο ενεργός άνθρακας έχει πολλές εφαρμογές. Εφαρμόζεται για την κατεργασία υγρών αποβλήτων, χρησιμοποιείται σε σκόνη ή κόκκους για την βελτίωση της γεύσης και την απομάκρυνση οσμών και του χρώματος των υδάτων. Επίσης χρησιμοποιείται για τη απομάκρυνση διαφόρων διαλυτών και ακόμα και την κατεργασία μεταλλευμάτων. [7]

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τον όρο ενεργός άνθρακας είναι:

- ανθρακούχο υλικό
- εκτεταμένη εσωτερική ειδική επιφάνεια
- ανεπτυγμένη μικροπορώδη δομή
- διαθέσιμα ενεργά κέντρα
- ικανότητα προσρόφησης ουσιών από υγρά και αέρια

Εκτός από τον άνθρακα, αποτελείται από μικρές ποσότητες ετεροατόμων (O, H, S, N) που σχηματίζουν λειτουργικές ομάδες.

2.2.2 Διαδικασία παραγωγής

Η διεργασία παραγωγής περιλαμβάνει αρχικά την ελεγχόμενη καύση κατά την οποία απομακρύνονται οι υδρογονάνθρακες. Η ελεγχόμενη καύση ακολουθείται από την ενεργοποίηση.

2.2.2.1 Πυρόλυση

Κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου, δηλαδή της εξανθράκωσης, το πρόδρομο υλικό πυρολύεται, σε αδρανή ατμόσφαιρα και σε μέση υψηλή θερμοκρασία (300-800 °C). Κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας, η θραύση των λιγότερο σταθερών δεσμών απελευθερώνει το πτητικό οργανικό κλάσμα και λαμβάνεται ένα ανθρακικό υπόλειμμα εμπλουτισμένο σε αρωματικούς δακτυλίους άνθρακα, το αποκαλούμενο char(εξανθράκωμα), το οποίο έχει υποτυπώδη πορώδη δομή. Κατά το στάδιο της πυρόλυσης, δηλαδή της θέρμανσης του οργανικού υλικού απουσία οξυγόνου, απομακρύνονται τα ετεροάτομα υπό τη μορφή αέριων πτητικών ενώσεων και οι λειτουργικές ομάδες, με αποτέλεσμα να δημιουργείται το εξανθράκωμα που διαθέτει μια περιορισμένη πορώδη δομή. Από τη διάσπαση των δεσμών C - C προκύπτουν σχηματισμοί των ατόμων του άνθρακα σε τυχαία διάταξη, δημιουργώντας κενούς χώρους που μπορούν να γεμίσουν με πίσσα. Έτσι, προκύπτει μια αποδιοργανωμένη δομή άνθρακα, η οποία θα αντιδράσει πρώτη με το οξειδωτικό αέριο στο στάδιο της ενεργοποίησης που θα ακολουθήσει σχηματίζοντας μια πορώδη διαμόρφωση. Η απομάκρυνση των πτητικών ουσιών και των λειτουργικών ομάδων επιτυγχάνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ με την άνοδο της θερμοκρασίας διασπώνται οι δεσμοί C —H και C — C και οι συνδέσεις των αρωματικών 48 επιπέδων. Ενώ στο πρώτο στάδιο της πυρόλυσης με την απομάκρυνση των πτητικών ουσιών δημιουργούνται καινούριοι πόροι, στις υψηλότερες θερμοκρασίες τα αρωματικά επίπεδα τοποθετούνται παράλληλα και η πορώδης αυτή δομή πληρώνεται

από το στερεό υλικό που προέρχεται από την αποσύνθεση μεγάλων μορίων. Έτσι, προκαλείται μείωση στην πορώδη δομή του τελικού εξανθρακώματος. Κατά τη διάρκεια αυτής της διεργασίας, η θραύση των λιγότερο σταθερών δεσμών απελευθερώνει το πτητικό οργανικό κλάσμα και λαμβάνεται ένα ανθρακικό υπόλειμμα εμπλουτισμένο σε αρωματικούς δακτυλίους άνθρακα, το αποκαλούμενο char(εξανθράκωμα), το οποίο έχει υποτυπώδη πορώδη δομή. Αυτή η αρχική πορώδης δομή έχει χαμηλή ικανότητα απορρόφησης, δεδομένου ότι μέρος των προϊόντων που απελευθερώνονται κατά την αποσύνθεση, είναι κυρίως πίσσα, με αυτά να επαναπολυμερίζονται και να συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του υλικού, φουσκώνοντας ή μπλοκάροντας τους πόρους. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο απαιτούνται μεταγενέστερα στάδια ενεργοποίησης του ενεργού άνθρακα και θα αυξήσουν την ικανότητα απορρόφησης του.

2.2.2.2 Ενεργοποίηση

Το δεύτερο στάδιο είναι η ενεργοποίηση. Η ενεργοποίηση μπορεί να γίνει είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο. Η ενεργοποίηση μετατρέπει το εξανθράκωμα σε ένα τελικό προϊόν με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και ανεπτυγμένη πορώδη δομή. Σκοπός της είναι η διεύρυνση των πόρων που είναι διαμορφωμένοι από το στάδιο της πυρόλυσης και η δημιουργία καινούριων πόρων. [7]

- Φυσική ενεργοποίηση

Η φυσική ενεργοποίηση χρησιμοποιείται συνήθως σε βιομηχανική κλίμακα και πραγματοποιείται σε εύρος θερμοκρασιών 800 - 1000°C, παρουσία οξειδωτικών αερίων, μέσα σε περιστρεφόμενο κλίβανο σε κατακόρυφο φούρνο ή σε αντιδραστήρα ρευστό αιωρούμενης κλίνης [7] Σε αυτό το στάδιο, συνήθως, λαμβάνει χώρα η χρήση ήπιων οξειδωτικών μέσων όπως το διοξείδιο του άνθρακα και ο ατμός. Σε βιομηχανική κλίμακα, συνήθως προτιμάται η φυσική ενεργοποίηση επειδή επιτρέπει τη βελτιστοποίηση του σταδίου πυρόλυσης, επιτρέποντας έναν μεγαλύτερο έλεγχο στην ανάπτυξη των μικροπόρων και εξαλείφει την απαίτηση για χημικά προϊόντα, μειώνοντας τόσο το κόστος της διαδικασίας όσο και τη ρύπανση.

- Χημική ενεργοποίηση

Εναλλακτικά, η ενεργοποίηση γίνεται με χημικό τρόπο σε χαμηλότερη θερμοκρασία (400 - 600°C) χρησιμοποιώντας αφυδρωτικά υλικά, ως καταλυτικά μέσα, όπως ο χλωριούχος ψευδάργυρος. Η αναγέννηση του ενεργού άνθρακα μπορεί να γίνει μέσω θέρμανσης, ή με τη βοήθεια χρήσης ατμού ή κενού ή με εκχύλιση με κάποιο διαλύτη [8] Συγκεκριμένα, σε αυτή την περίπτωση το πρόδρομο υλικό εμποτίζεται με ενεργοποιητικούς χημικούς παράγοντες όπως KOH, το H₃PO₄ ή και το ZnCl₂. Έπειτα, το υλικό αυτό υποβάλλεται σε διαδικασία εξανθράκωσης σε μέτριες θερμοκρασίες(550 °C) και τελικά ο ενεργός άνθρακας που προκύπτει πλένεται για να απομακρυνθούν τα ίχνη του καταλυτικού μέσου.

2.2.3 Χρήση ενεργού άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας διατίθεται ως ενεργοποιημένος άνθρακας σε σκόνη (PAC) ή κοκκώδης ενεργοποιημένος άνθρακας (GAC). Υπάρχουν και άλλα είδη ενεργού άνθρακα

όπως ο ενεργός άνθρακας σφαιριδίων (BAC), εμποτισμένος άνθρακας και επικαλυμμένος άνθρακας με πολυμερές βιοσυμβατό υλικό.

- Ενεργοποιημένος σε σκόνη άνθρακας (PAC): ο ενεργός άνθρακας βρίσκεται σε μορφή σκόνης ή μικρών κόκκων με μέση διάμετρο μικρότερη των 0.2mm
- Κοκκώδης ενεργοποιημένος άνθρακας (GAC): ο ενεργός άνθρακας βρίσκεται σε μορφή κόκκων με μέση διάμετρο μεγαλύτερη των 1mm
- Ενεργός άνθρακας σφαιριδίων (BAC): η παραγωγή ενεργού άνθρακα γίνεται από πίσσα πετρελαίου και διατίθενται σε διαμέτρους από περίπου 0,35 έως 0,80 mm
- Εμποτισμένος ενεργός άνθρακας: ο πορώδης άνθρακας είναι εμποτισμένος με διάφορα ανόργανα συστατικά, όπως το ιώδιο, ασήμι, κατιόντα όπως το Al, Mn, Zn, Fe, Li, Ca.
- Επικαλυμμένος άνθρακας με πολυμερές βιοσυμβατό υλικό: πορώδης άνθρακας μπορεί να επικαλυφθεί με ένα βιοσυμβατό πολυμερές για να δώσει μια λεία και διαπερατή στρώση, χωρίς να εμποδίζει τους πόρους [6]

Το αρχικό υλικό και η έκταση της ενεργοποίησης αποτελούν δύο από τις κύριες παραμέτρους που επηρεάζουν το πορώδες του τελικού ενεργού άνθρακα, ενώ οι πόροι που υπάρχουν στο εσωτερικό ενός σωματιδίου του, διακρίνονται στις τρεις κατηγορίες κατά IUPAC. Διακρίνονται στους μικροπόρους (<2nm), μεσοπόρους (2-50nm) και στους μακροπόρους (>50nm). Η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος και το σχήμα των πόρων στο εσωτερικό των σωματιδίων του ενεργού άνθρακα, καθώς επίσης και το μέγεθος των σωματιδίων αποτελούν τις βασικές φυσικές ιδιότητές του. Αυτές οι ιδιότητες επηρεάζουν άμεσα την προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα, καθορίζοντας τόσο τη διαθέσιμη για προσρόφηση επιφάνεια, όσο και το μέγεθος των μορίων που μπορούν να προσροφηθούν. Ως ειδική επιφάνεια ορίζεται η επιφάνεια του στερεού προσροφητικού μέσου ανά μονάδα μάζας του. Η προσρόφηση λαμβάνει κυρίως χώρα στους μικρόπορους που διαθέτουν υψηλό δυναμικό προσρόφησης στα τοιχώματά τους. Ωστόσο, σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση παίζουν και οι πόροι μεγαλύτερου μεγέθους, οι οποίοι έχουν το ρόλο του αγωγού διαβίβασης του προσροφούμενου μορίου στη μικροπορώδη δομή του υλικού. [7]

Η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα χρησιμεύει κυρίως στον έλεγχο της γεύσης και των οσμών στο πόσιμο νερό. Η χρήση ενεργού άνθρακα έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα και έχει αποδειχθεί ότι είναι πιο αποτελεσματική στην απομάκρυνση των οργανικών ρύπων από την διαδικασία της κροκίδωσης - συσσωμάτωσης. Ο ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης (PAC) καθώς και ο ενεργός άνθρακας σε μορφή κόκκων (GAC), χρησιμοποιούνται ευρέως στις προσροφητικές διαδικασίες. Η προσρόφηση ως διεργασία μπορεί να επηρεαστεί τόσο από τις ιδιότητες της προσροφούμενης ουσίας όσο και από τις ιδιότητες του προσροφητή όπως την προσροφητική επιφάνεια, το μέγεθος πόρων και την χημεία της επιφάνειας. [8] Όπως προαναφέρθηκε, εφαρμόζεται συχνά για την κατεργασία υγρών

αποβλήτων και κατά την απομάκρυνση διαφόρων διαλυτών. Υπό τις κατάλληλες συνθήκες, επεξεργασία και τρόπο εφαρμογής, η χρήση ενεργού άνθρακα, μπορεί να αποτελέσει μία οικονομική και περιβαλλοντικά φιλική μέθοδο απορρύπανσης.

2.3 Προσοφητικά μέσα από ανόργανα υλικά

2.3.1 Γενικές Πληροφορίες

Εκτός των υλικών με βάση τον άνθρακα, πολλά ορυκτά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσοφητικά υλικά. Αυτά, αναφέρονται ως αργιλοπυριτικά υλικά (ή άργιλοι) και προέρχονται από αποθέσεις ηφαιστειακής τέφρας ή από παραπροϊόντα της αποσάθρωσης πετρωμάτων αστρίων με την επίδραση διαλυμάτων πλούσιων σε μαγνήσιο και ασβέστιο. Από φυσικοχημικής άποψης οι άργιλοι είναι μικροκρυσταλλικά αργιλοπυριτικά ορυκτά με καθορισμένη κρυσταλλική δομή και φυσικοχημικές ιδιότητες. Με βάση τη δομή τους χωρίζονται στις ομάδες του τάλκη, του πυροφυλλίτη, της μίκας, του ιλλίτη, του χλωρίτη, του βερμικουλίτη, του σμεκτίτη, του κανδίτη, του σερπεντίτη και του παλυγορσκήτη. Γενικά τα υλικά αυτά, αποτελούν συστατικά πολλών εδαφών και μάλιστα αποτελούν μεγάλο ποσοστό του φλοιού της γης. Ο όρος φυλλόμορφοι άργιλοι (clays) αναφέρεται στα κρυσταλλικά ορυκτά που περιέχουν ως κύρια συστατικά το αργίλιο και το πυρίτιο. Σε μερικά από αυτά, το αργίλιο υποκαθίσταται από μαγνήσιο ή σίδηρο και μερικά περιέχουν αλκάλια ανάμεσα στα φύλλα τους. Η βασική δομική μονάδα των αργιλοπυριτικών ορυκτών είναι το τετραεδρικής δομής μόριο πυριτίου – οξυγόνου (SiO_4)⁴⁻. [9] Κάποια αργιλοπυριτικά υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης και ο βερμικουλίτης, τα οποία αναλύονται παρακάτω.

2.3.2 Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι, είναι αργιλοπυριτικά υλικά με κρυσταλλική δομή που εμφανίζει κοιλότητες, οι οποίες καταλαμβάνονται από ιόντα και μόρια νερού. Αυτά παρουσιάζουν αξιόλογη ελευθερία κινήσεων, γεγονός που συντελεί στην εμφάνιση των φαινομένων της ιοντοεναλλαγής και της αφυδάτωσης στους ζεόλιθους. Ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών και βασική δομική μονάδα είναι το τετράεδρο $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{4-}$. Τα τετράεδρα $[(\text{Si},\text{Al})_4]^{4-}$ ενώνονται μεταξύ τους (με τα κοινά οξυγόνα των κορυφών τους) και σχηματίζουν πολύεδρα δημιουργώντας, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης τους, τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους κοιλότητες μέσα στις οποίες υπάρχουν κατιόντα (Ca, Na, K). [10]

Σε αντίθεση με τα περισσότερα τεκτοπυριτικά ορυκτά δομή των ζεόλιθων είναι αξιοσημείωτα ανοικτή, με όγκους κενών που φθάνουν το 50% του αφυδατωμένου μέλους. [10] Ως εκ τούτου, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων ως προσοφητικά υλικά και καταλύτες. [11] Οι ζεόλιθοι μπορούν επίσης να δράσουν σαν ρυθμιστές της ποσότητας νερού, καθώς μπορούν να απορροφήσουν μέχρι το 55% του βάρους τους σε νερό και μετά να το απελευθερώσουν. Έχουν μελετηθεί πολύ ως προς την ικανότητά τους να προσροφούν μόρια και μάλιστα μπορούν να συμπεριληφθούν σε πλάνα απορρύπανσης υδάτων λόγω των ιδιοτήτων του ορυκτού αυτού. Επιπροσθέτως, η εσωτερική επιφάνεια που διατίθεται για προσρόφηση κυμαίνεται έως μερικές εκατοντάδες τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο. [12] Να σημειωθεί πως τα φαινόμενα της αφυδάτωσης και της ιοντοεναλλαγής στους ζεόλιθους είναι αντιστρεπτά. Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια

σημαντική ιδιότητα των περισσότερων ζεόλιθων με αρκετές άμεσες εφαρμογές, αλλά και έμμεσες όπως στην κατάλυση και στη ρόφηση αερίων. Οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν κατιόντα μέσω αντικατάστασης τετρασθενούς δομικού κατιόντος (π.χ. πυρίτιο) από κατιόν μικρότερου σθένους. Συνέπεια αυτής της αντικατάστασης είναι δημιουργία ενός αρνητικά φορτισμένου πλέγματος στο σκελετό του ζεόλιθου, που πρέπει να εξουδετερωθεί από κατιόντα μέσα στους πόρους. Αυτά τα κατιόντα μπορεί να είναι οποιαδήποτε μέταλλα ομάδες αυτών ακόμα κατιόν αλκυλαμμωνίου.

Στη φύση απαντώνται περισσότερα από 30 είδη ζεολίθων από τα οποία τα 20 βρίσκονται σε ιζηματογενή αποθέματα και οι ζεόλιθοι που εμφανίζονται συχνότερα είναι οι: κλινοπιπλόλιθος, μορδενίτης, χαβαζίτης, αναλκμίτης, φιλλιψίτης, εριονίτης και ευλανδίτης. Άλλες χρήσεις του ζεόλιθου περιλαμβάνουν την κατεργασία πυρηνικών αποβλήτων και δέσμευση ραδιενεργών στοιχείων, την χρήση στην βιομηχανία χαρτιού, την γεωργία και κτηνοτροφία, την απορρόφηση αερίων και τον έλεγχο οσμών. [10]

2.3.3 Βερμικουλίτης

Ο βερμικουλίτης αποτελεί ένα ορυκτό που κατηγοριοποιείται στους πηλούς. Θεωρείται μάλιστα ένα σχετικά φθινό υλικό. [13] Πιο συγκεκριμένα ο βερμικουλίτης εντάσσεται στα πυρετικά ορυκτά και ειδικότερα στην υποομάδα των ένυδρων φυλλοπυριτικών ορυκτών και αναφέρεται ως άργιλος. [10,14]

Αναφορικά με την δομική του κατάταξη, ο βερμικουλίτης ανήκει στους κρυσταλλικούς αργίλους με φυλλοειδή δομή, η οποία αποτελείται από δύο στρώματα τετραέδρων πυριτίου και ένα κεντρικό διοκταεδρικό τριοκταεδρικό στρώμα με τη διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος του βερμικουλίτη να συμβαίνει ισοδιάστατα. Στη δομή του έχει δύο τετράεδρα Si με ένα ενδιάμεσο φύλλο οκτάεδρου Al. Ο βερμικουλίτης μάλιστα, στο έδαφος, δεσμεύει το ενδοστοιβαδικό K⁺ και το καθιστά μη διαθέσιμο για τη θρέψη των φυτών. [10]

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του είναι πως αποτελείται από φύλλα τριοκταεδρικής μίκας (ή τάλκη) διαχωριζόμενα από στρώματα μορίων νερού πάχους περίπου όσο αυτό δύο μορίων νερού. Το παγιδευμένο νερό ανάμεσα στις στρώσεις των φυλλιδίων του σε θερμοκρασίες των 500 - 900ο C εξαερώνεται με αποτέλεσμα την διόγκωση του ορυκτού έως και 30 φορές σε σύγκριση με τον αρχικό του όγκο. Η διόγκωση μετατρέπει τις λεπτές νιφάδες του μεταλλεύματος σε ελαφροβαρείς πορώδεις κόκκους που περιέχουν πολυάριθμα στρώματα αέρα. Το τελικό προϊόν που προκύπτει μετά την ψύξη αποτελείται από φυλλίδια διαστάσεων 1-6 nm τα οποία έχουν μορφή ακορντεόν. [14] Η διόγκωση του βερμικουλίτη μπορεί να προκύψει επίσης κατά την επεξεργασία με οξειδωτικά μέσα (υπεροξειδία του υδρογόνου) και ο βερμικουλίτης μπορεί να ξαναενυδατωθεί σύντομα με την έκθεση του σε υγρασία σε θερμοκρασία δωματίου.

Επιπροσθέτως, η δομή του χαρακτηρίζεται από ανεπάρκεια φορτίου η οποία εξαλείφεται από κατιόντα τα οποία βρίσκονται κυρίως μεταξύ των στρωμάτων μίκας και είναι ιδιαίτερα εναλλάξιμα. Στο φυσικό ορυκτό, το κατιόν που εξισορροπεί την ανεπάρκεια φορτίου είναι το Mg²⁺.

Γενικά, ο βερμικουλίτης χαρακτηρίζεται από υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής, ενώ ο όγκος του είναι δυνατόν να αυξηθεί ως και 100 φορές σε σχέση με τον αρχικό του, όταν το ορυκτό θερμαίνεται. [10]

Αναφορικά με τις ιδιότητες του βερμικουλίτη, χαρακτηρίζεται από: [14]

- Χαμηλή πυκνότητα
- Μικρή θερμοαγωγιμότητα
- Υψηλή θερμική αντίσταση
- Υψηλή διαπνοή
- Είναι ανόργανο
- Δεν είναι τοξικό
- Μεγάλη ικανότητα συγκράτησης νερού
- Υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, και αποθήκευσης θρεπτικών στοιχείων.
- Ειδικό βάρος 0.9-1.4 g/cm³, πορώδες 96%, pH 7-7.2

Τέλος, ο βερμικουλίτης αποτελεί ένα ορυκτό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ποικίλους τρόπους και μπορεί να εφαρμοστεί σε πολυάριθμους τομείς. Απαιτούνται περεταίρω μελέτες για την εφαρμογή του, παρ' όλα αυτά θεωρείται ένα καλό υλικό για να λειτουργήσει ως προσροφητής διαφόρων μορίων. Μάλιστα έχει βρεθεί πως με την προσθήκη βερμικουλίτη σε προσροφητικά μέσα φτιαγμένα από βιοροφητές, αυξάνεται η ικανότητα προσρόφησης Cr. [15]

2.3.4 Μπετονίτες

Ο μπεντονίτης είναι πλαστική άργιλος που προέκυψε από την αποσάθρωση και τη χημική εξαλλοίωση του υαλώδους ιστού ηφαιστειακών πετρωμάτων, όπως ηφαιστειακής σποδού, σε αλκαλικό περιβάλλον. Ορυκτολογικά αποτελείται κυρίως από μοντμοριλλονίτη ενώ σε κάποιες περιπτώσεις περιέχει σε μικρή αναλογία μπαϊντελλίτη ή άλλα ορυκτά. [16] Γενικά, μπετονίτες καλούνται οι άργιλοι που περιέχουν μοντμοριλλονίτη σε αναλογία άνω των 80%. Οι μπετονίτες μπορούν να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και έχουν συνήθως μεγάλη ικανότητα διόγκωσης. Μάλιστα, όσο η περιεκτικότητα των αλκαλίων αυξάνεται, τόσο μεγαλύτερη γίνεται η ιδιότητα της διόγκωσης. Οι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι αρκετά πορώδεις. Αναφορικά με την δομή του, ο μπεντονίτης συντίθεται από μονάδες αποτελούμενες από δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου με ένα κεντρικό φύλλο οκταέδρων αργιλίου. Οι μπετονίτες αποτελούν ένα πολύ φθινό υλικό και έχουν πολυάριθμες εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται σε γεωτρήσεις, ως εμπόδιο για την μετανάστευση υγρών ή αέριων, έχουν μεγάλη ικανότητα προσρόφησης υγρασίας, στην παρασκευή αντιόξινων δισκίων εκδοχών φαρμακευτικών προϊόντων, υλικών ξήρανσης, πήκτωσης και πολυάριθμων προϊόντων.[10]

Η χρήση του μπετονίτη στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς χρησιμοποιείται για τη διαύγαση πόσιμου νερού και αποβλήτων σε συνδυασμό με θεικό αργίλιο. Το θεικό αργίλιο κροκιδώνει τον μπεντονίτη που έχει ήδη απορροφήσει τοξικές και κολλοειδείς ενώσεις. Επιπροσθέτως, μπορεί να μειώσει περίπου κατά 50% την περιεκτικότητα του φθορίου στο πόσιμο νερό. Ακόμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μείωση του ρυπαντικού φορτίου τους (BOD, COD) αφού οι μπεντονίτες μπορούν να απομακρύνουν με προσρόφηση πολλούς ρυπαντές από τα υγρά απόβλητα. Έρευνες έχουν δείξει ότι μπορούν να απομακρύνουν ορισμένες φαινόλες,

βαρέα μέταλλα και χρωστικές ουσίες από υδατικά απόβλητα. [16]Μάλιστα, η χρήση μετενοίτη στην επεξεργασία των αποβλήτων της χαρτοβιομηχανίας με σκοπό τον καθαρισμό των αποβλήτων και την επαναχρησιμοποίηση του νερού στη διαδικασία, είναι αρκετά διαδεδομένη. Τέλος, η προσροφητική τους ικανότητα δεν παρεμποδίζεται από φυσικές οργανικές ενώσεις (χουμικό οξύ, φουλβικό οξύ κ.ά.) όπως συμβαίνει κατά την προσρόφηση με ενεργό άνθρακα.

2.4 Βιορροφητές

Έρευνες έχουν δείξει πως πολλά βιολογικά απόβλητα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά υλικά και επομένως να συμβάλλουν στην απορρύπανση υδατικών αποβλήτων. Μάλιστα εάν συνδυαστούν με κάποια ορυκτά όπως τον βερμικουλίτη είναι δυνατό να αυξηθεί περαιτέρω η προσροφητική τους ικανότητα. [15] Η χρήση παραπροϊόντων και υποπροϊόντων των βιομηχανιών του αγροδιατροφικού τομέα, μπορεί να συμβάλει στην δημιουργία οικονομικών υλικών προσρόφησης και παράλληλα να προσδώσει μία νέα χρήση και να αξιοποιήσει μέρος του συνεχώς αυξανόμενου όγκου αποβλήτων.

Πολυάριθμες επιστημονικές μελέτες έχουν χρησιμοποιήσει ενεργούς άνθρακες οι οποίοι παρασκευάστηκαν με χημική ενεργοποίηση ή πυρόλυση και προέρχονται από διάφορα φυσικά υλικά, τα οποία εν τέλει λειτουργούν ως βιοενεργά προσροφητικά μέσα. Η επεξεργασία στην οποία υπόκεινται, τα μετατρέπει σε χρήσιμα συμβάλλοντας στην ανάπτυξη του τομέα της εκμετάλλευσης και αξιοποίησης παραπροϊόντων. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως τα βιοενεργά υλικά τα οποία προέρχονται από γεωργικά προϊόντα, χρειάζονται μια πολύ μικρή προ επεξεργασία προκειμένου να αυξηθεί η προσροφητική τους ικανότητα. Επομένως η χρήση των βιοενεργών υλικών, μειώνει τόσο το κόστος παραγωγής όσο και το κόστος ενέργειας που σχετίζεται με την επεξεργασία που υπόκειται το υλικό προκειμένου να δημιουργηθεί το προσροφητικό μέσο. [9,17]

Μάλιστα ανάλογα με τον τόπο, είναι σημαντικό να χρησιμοποιούνται γεωργικά προϊόντα που βρίσκονται σε πληθώρα έτσι ώστε να μειωθούν τα κόστη, ο χρόνος αλλά και να είναι άμεσα διαθέσιμα. Σήμερα γίνονται πολλές έρευνες για την χρήση γεωργικών παραπροϊόντων ως προσροφητικά μέσα δίνοντας έμφαση στην διαθεσιμότητα ειδών κάθε τύπου. Για παράδειγμα, μία έρευνα για την χρήση βιορροφητών σε αγροτικές περιοχές της Νότιας Αφρικής εστίασε την δημιουργία προσροφητικών υλικών από πυρήνες από αβοκάντο και παρουσίασε πως επιτεύχθηκε >50% απομάκρυνση του μετάλλου αρσενικό (III) από υδατικά διαλύματα. Ο συγκεκριμένος καρπός βρίσκεται σε πολύ μεγάλες ποσότητες στις συγκεκριμένες περιοχές και η δημιουργία βιορροφητών από τους πυρήνες του όχι μόνο μειώνει τον όγκο των γεωργικών αποβλήτων αλλά τους προσδίδει και αξία. [18]

Οι βιορροφητές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απορρύπανση υδατικών αποβλήτων προσροφώντας πληθώρα ρυπαντών όπως χρωστικές, βαρέα μέταλλα, φυτοφάρμακα, λιπάσματα, εντομοκτόνα κ.α. Μάλιστα γίνονται προσπάθειες και για την χρήση νανοβιορροφητών. [19] Επιπροσθέτως κάποιοι βιορροφητές όπως για παράδειγμα προϊόντα προερχόμενα από φλοίδες λεμονιού, έχουν ιδιότητες που βοηθούν την προσρόφηση όπως

την παρουσία ιόντων στην επιφάνεια τους. [20] Συμπερασματικά, απαιτείται περαιτέρω έρευνα αναφορικά με αυτά τα οικονομικά και φιλικά προς το περιβάλλον υλικά και τις δυνατότητες αξιοποίησής τους. [21]

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2

1. Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S., Y., 2018. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4676–4697.
2. Μακρίδου, Ό. (2011). *Σύνθεση, Χαρακτηρισμός Και Μελέτη Της Προσοφθητικής Ικανότητας Νέων Υβριδικών Οργανικών – Ανόργανων Πορωδών Πυριτικών Υλικών*, ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
3. Παπαρσένου Ζ., 2020. ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΥΑΝΟ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΑΠΟ ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΠΥΡΗΝΑ ΜΗΛΟΥ (*Malus domestica*) ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗ, 1–86.
4. Sulyman, M., Namiesnik, J., Gierak, A., 2017. Low-cost Adsorbents Derived from Agricultural By-products/Wastes for Enhancing Contaminant Uptakes from Wastewater: A Review, *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(2), 479–510
5. Μηλιώκας Γ. Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στην μελέτη της προσρόφησης χρωστικών ουσιών από ενεργό άνθρακα (Πτυχιακή Διατριβή). Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, (2013).
6. ΜΑΡΙΑ-ΕΛΙΣΑΒΕΤ Ν. ΤΡΟΥΛΗ, 2018. Μελέτη της κινητικής της ρόφησης χρωστικών ουσιών με την χρήση ενεργού άνθρακα και εξανθρακώματος από ριζίδια βύνης, ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ, 1-135
7. ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗΣ, 2010. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΕΣ, ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ 1-142
8. ΡΙΖΟΥ ΖΩΗ, 2015. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ «ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΟΥ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΟΣ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ» ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ-ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
9. Ψαρά Ε., (2015), ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ ΑΠΟ ΑΓΡΙΑΓΚΙΝΑΡΑ (*Cynara cardunculus*) ΓΙΑ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΤΩΝ, ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗ, 1–125.
10. ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΣ Η. ΚΑΡΑΣΑΒΒΙΔΗΣ, 2014. Κινητική και Θερμοδυναμική Μελέτη της προσρόφησης χρωστικών από οξείδια του σιδήρου, αργιλοπυριτικά ορυκτά και ανθρακούχα υλικά, ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 1-94
11. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%96%CE%B5%CF%8C%CE%BB%CE%B9%CE%B8%CE%BF%CF%82> τελευταία σύνδεση 16/5/20
12. Frederick A. Mumpton, 2015. Using Zeolites in Agriculture, Department of the Earth Sciences, State University College, 127-158

13. Tripathi, S., M., Chaurasia, S., 2019. Detection of Chromium in surface and groundwater and its bio-absorption using bio-wastes and vermiculite. *Engineering Science and Technology, an International Journal*
14. <http://www.cropscience.gr/el/articles/vermikoylitis> σύνδεση: 18/5/20
15. Debek, R., Ribeiro, M., F., G., Fernandes, A., Motak, M., 2015. Dehydration of methanol to dimethyl ether over modified vermiculites, *Comptes Rendus Chimie*, 18, 1211-1222
16. <https://sites.google.com/site/paperfil/Home/bentonites-zeolites> σύνδεση 19/5/20
17. Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A. (2011), Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination* 280, 1-13
18. Khathutshelo Catherine Mqeqhe-Nedzivhe, Khathutshelo Makhado, Oluwasayo Folasayo Olorundare, Omotayo Ademola Arotiba, Elizabeth Makhatha, Philiswa Nosizo Nomngongo and Nonhlangabezo Mabuba, (2018). Bio-adsorbents for the Removal of Heavy Metals from Water, *Arsenic - Analytical and Toxicological Studies, Intechopen*, 25-37
19. Singh, S., Kumar, V., Datta, S., Dhanjal, D., S., Sharma, K., Samuel, J., Singha, J., 2020. Current advancement and future prospect of bio-sorbents for bioremediation, *Science of The Total Environment*, 709, 135895
20. Gupta, N., Poddar, K., Sarkar, D., Kumari, N., Padhan, B., Sarkar, A., 2019. Fruit waste management by pigment production and utilization of residual as bioadsorbent, *Journal of Environmental Management*, 244, 138-143
21. De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M., 2016. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review, *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40

3 Ρυπαντές

3.1 Γενικές πληροφορίες

Στη σύγχρονη εποχή εμφανίζονται ολοένα και περισσότερες βιομηχανίες ενώ οι ήδη υπάρχουσες αναπτύσσονται με ραγδαίους ρυθμούς. Η βιομηχανική αυτή ανάπτυξη συνοδεύεται από αλόγιστη χρήση των διαθέσιμων φυσικών πόρων και περεταίρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος μέσω των βιομηχανικών αποβλήτων που συχνά αποδεσμεύονται χωρίς περεταίρω επεξεργασία για την εξυγίανση τους στην φύση. Τα σώματα νερού μολύνονται καθημερινά από βιομηχανικά υδατικά απόβλητα υποβαθμίζοντας το περιβάλλον και την υγεία των ζωντανών οργανισμών συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου. Λόγω των πολυάριθμων πηγών ρύπανσης και ειδών ρυπαντών που ανιχνεύονται στα υδάτινα σώματα, είναι απαραίτητη η ανάλυση και ταυτοποίηση των ρύπων πριν τον σχεδιασμό και εφαρμογή ενός σχεδίου εξυγίανσης των υδάτων. Έτσι για κάθε μορφή υδατικού απόβλητου που εξάγεται από τις βιομηχανίες τροφίμων και απελευθερώνεται στο περιβάλλον πρέπει να έχει γίνει ταυτοποίηση των πιθανών κινδύνων. [1] Μάλιστα η μόλυνση των υδάτων αποτελεί μια από τις πιο συχνές αιτίες θανάτων παγκοσμίως. [2] Παρόλο που γίνονται προσπάθειες παγκοσμίως για την ανάπτυξη και εφαρμογή τρόπων απομάκρυνσης των ρυπαντών από ύδατα, πολύ μεγάλος αριθμός και ποσότητες ρυπαντών απελευθερώνονται τελικά στο περιβάλλον. Επιπροσθέτως, είναι σημαντικό να αναφερθεί πως οι σημαντικότεροι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την ποιότητα των υδατικών αποβλήτων που απελευθερώνονται από τις βιομηχανίες είναι το είδος της βιομηχανίας, το πλάνο διαχείρισης αποβλήτων και οι μέθοδοι εξυγίανσης που εφαρμόζονται. Ο όγκος υγρών αποβλήτων, το είδος και η σύσταση διαφέρουν σημαντικά για κάθε βιομηχανία. Συγκεκριμένα, για τις βιομηχανίες που εντάσσονται στον αγροδιατροφικό τομέα, οι κύριες παράμετροι που εξετάζονται είναι τα ολικά στερεά, το συνολικό άζωτο, ο συνολικός φώσφορος, το βιολογικώς απαιτούμενο οξυγόνο (BOD) και το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD). Επίσης τα υγρά απόβλητα που αποδεσμεύονται από βιομηχανίες του αγροδιατροφικού τομέα, ποικίλουν σε περιεκτικότητα οργανικής ύλης, πρωτεϊνών, οξέων, αρωματικών ενώσεων και άλλων θρεπτικών συστατικών. [3] Πρέπει επίσης να αναφερθεί πως σε πολλές περιπτώσεις, τα υδατικά απόβλητα βιομηχανιών συχνά, αποδεσμεύονται στους αγωγούς διάθεσης υγρών αποβλήτων μη βιομηχανικής φύσης όπως σε αγωγούς που μεταφέρουν οικιακά απόβλητα. Το αποτέλεσμα αυτού είναι η περεταίρω μόλυνση και η ανίχνευση μεγάλων ποσοτήτων βιομηχανικών ρυπαντών και βαρέων μετάλλων όπως μόλυβδος, υδράργυρος, αρσενικό και κάδμιο σε σημεία που ειδάλλως δεν θα υπήρχαν. [4] Κατά την προσπάθεια εξυγίανσης των υγρών αποβλήτων, οι βιομηχανίες εφαρμόζουν συνήθως παραδοσιακές μεθόδους κυρίως λόγω χαμηλού κόστους και μη απαίτησης εξειδικευμένου εξοπλισμού ή γνώσεων. Παρ' όλα αυτά οι περισσότερες από τις ευρέως διαδεδομένες και παραδοσιακές μεθόδους, αποδεικνύονται συνεχώς λιγότερο αποτελεσματικές από ότι αναμένεται. Οι μέθοδοι αυτές παρουσιάζουν επίσης πολλά μειονεκτήματα όπως τη παραγωγή υψηλής συγκέντρωσης και τοξικότητας ύλης, κυρίως από μεθόδους φιλτραρίσματος, με αποτέλεσμα να μην εξαλείφουν τους τοξικούς ρυπαντές και να τους μεταφέρουν απλά σε άλλου είδους απόβλητα. Ένα ακόμα μειονέκτημα των παραδοσιακών μεθόδων εξυγίανσης αποτελεί η παρουσία τοξικών ενώσεων όπως αλογονομένες οργανικές ουσίες οι οποίες δεν είναι

βιοδιασπώμενες και χρειάζονται εξειδικευμένες μεθόδους αντιμετώπισης. [5] Στη συνέχεια, θα αναλυθούν οι κύριοι ρυπαντές που ανιχνεύονται στο περιβάλλον μετά από επιμόλυνση από απόβλητα βιομηχανιών, οι οποίοι μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε χρωστικές, βαρέα μέταλλα, φαινολικές ουσίες, φαρμακευτικά απόβλητα συμπεριλαμβανομένων των αντιβιοτικών και άλλες οργανικές ενώσεις. [4.5] Να σημειωθεί πως πολλοί από τους ρυπαντές που βρίσκονται στα υδατικά απόβλητα βιομηχανιών, προέρχονται από τις πλύσεις και τον απαραίτητο καθαρισμό που πρέπει να γίνεται τακτικά στα μηχανήματα και τις εγκαταστάσεις και ιδιαιτέρως στις βιομηχανίες τροφίμων.

3.2 Χαρακτηριστικά ποιότητας νερού

Τα κύρια ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού, μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες:

Ανόργανα συστατικά: Το νερό περιέχει πολυάριθμα ανόργανα άλατα. Τα κυριότερα ανόργανα συστατικά του 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 κυμαίνονται από 1-1000 mg/L.

Χλωριούχα (CL-): Το ανώτερο επιθυμητό όριο συγκέντρωσης των χλωριούχων στο πόσιμο νερό είναι τα 200 mg/L.

Θειικά (SO₄²⁻): Υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες στο φυσικό νερό και χρησιμοποιούνται σαν κροκιδωτικά κατά την επεξεργασία του. Το ανώτερο όριο συγκέντρωσης θειικών στο πόσιμο νερό είναι στα 250 mg/L.

Νάτριο (Na⁺): Βρίσκεται φυσικά στο νερό σε συγκεντρώσεις από 1-500 mg/L.

Αμμώνιο(NH₄⁺): Η ύπαρξη αμμωνίας στο νερό οφείλεται κατά κανόνα σε ρύπανση. Η ανώτερη τιμή για το πόσιμο νερό είναι 0,5mg/L.

Νιτρικά- Νιτρώδη(NO₃ – NO₂): Η παρουσία NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ και PO₄³⁻ στο πόσιμο νερό, αποτελεί ένδειξη ρύπανσής. Η ανώτερη παραδεκτή συγκέντρωση για τα νιτρώδη είναι το 0,1 mg/L.

Φθοριούχα (F): Το φθόριο συναντάται στα νερά σαν φθοριούχα άλατα και συχνότερα βρίσκεται στα υπόγεια νερά παρά στα επιφανειακά. Το ανώτερο όριο συγκέντρωσης φθορίου στο πόσιμο νερό είναι 1,5 mg/L.

Αιωρούμενα στερεά: Η κύρια πηγή προέλευσής τους είναι η αποσάθρωση των πετρωμάτων και οι βιολογικές διεργασίες. Συχνά, προέρχονται και από την άμεση ρύπανση του νερού με βιομηχανικά απόβλητα και η επίδρασή τους εξαρτάται από τα φυσικά, χημικά και βιολογικά τους χαρακτηριστικά.

Κάποια παραδείγματα κύριων οργανικών ρυπαντών του νερού είναι τα εξής:

Ακρυλαμίδιο (C₃H₅NO): Το ακρυλαμίδιο στο πόσιμο νερό προκύπτει από τη χρήση πολυακρυλαμίδιου στην επεξεργασία του νερού σαν βελτιωτικό κροκίδωσης. Το ανώτερο επιτρεπτό όριο πρόσληψης στο πόσιμο νερό είναι 0,1 μg/L.

Βενζόλιο (C₆H₆): Το βενζόλιο παράγεται κυρίως από το πετρέλαιο και χρησιμοποιούνται ευρέως στη χημική βιομηχανία για την παραγωγή απορρυπαντικών, πλαστικών, καθώς επίσης και για τη βελτίωση των καυσίμων. Το ανώτερο όριο πρόσληψης είναι το 1 μg/L.

Βινυλοχλωρίδιο (C₂H₃Cl): Το βινυλοχλωρίδιο (PVC) στο νερό μπορεί να προκύψει από βιομηχανική ρύπανση του επιφανειακού και του υπόγειου νερού. Το ανώτερο όριο είναι 0,5 μg/L.

Επιχλωρυδρίνη (C₃H₅ClO): Η επιχλωρυδρίνη χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή γλυκερόλης, ρητινών ιονοεναλλαγής, φαρμακευτικών προϊόντων, γαλακτοματοποιητών λαδιού, λιπαντικών και συγκολλητικών. Μπορεί να βρεθεί στο νερό λόγω βιομηχανικής ρύπανσης. Το ανώτερο όριο στο νερό είναι 0,1 μg/L.

Παρασιτοκτόνα: Τα παρασιτοκτόνα είναι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο και την καταστροφή διάφορων φυτικών και ζωικών οργανισμών που εμφανίζονται. Δεν είναι βιοαποδομήσιμα και συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Τεράστιες ποσότητες διαλύονται από το νερό, υποβαθμίζοντας το. Επίσης, προκαλούν σοβαρές βλάβες στην υγεία. Το 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 δύο ή και περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους και αποτελούν μια από τις πιο επικίνδυνες κατηγορίες ρύπων του περιβάλλοντος. 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 (CHX₃): Τα τριαλομεθάνια στο πόσιμο νερό προκύπτουν ως παραπροϊόντα της απολύμανσης με χλώριο. Το χλώριο επιπροσθέτως, αντιδρά με ορισμένες οργανικές ενώσεις και σχηματίζει χλωροφόρμιο. Η ανώτερη παραδεκτή συγκέντρωσή τους είναι τα 100 μg/L.

Φαινόλες- Χλωροφαινόλες: Μερικές φαινολικές ενώσεις είναι τοξικές για τον άνθρωπο. Όταν οι χλωροφαινόλες υπερβούν τα 0.1 μg/L στο πόσιμο νερό, τότε είναι τοξικότερες ενώσεις από τις φαινόλες. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης φαινολών στο πόσιμο νερό είναι 1 μg/L. [6]

3.3 Χρωστικές

3.3.1 Δομή

Οι χρωστικές είναι πολύπλοκες οργανικές ενώσεις. Όσον αφορά την δομή τους, περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους και αποτελούνται από δύο ομάδες, την χρωμοφόρο ομάδα και την αυξόχρωμη ομάδα καθώς και από ένα σύστημα συζυγιακών δεσμών μέσω του οποίου συνδέονται μεταξύ τους οι δύο ομάδες. Το σύστημα των συζυγιακών δεσμών αποτελείται από δομές αρωματικών και ετεροκυκλικών δακτυλίων. [7] Η χρωμοφόρος ομάδα αφορά μία περιοχή στο μόριο όπου η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο διαφορετικών μοριακών τροχιακών βρίσκεται στο φάσμα του ορατού. Οι ομάδες-δείκτες αυτές, περιέχουν ακόρεστα συστήματα (δηλαδή ηλεκτρόνια σε π και η τροχιακά) και απορροφούν με επιλεκτικό τρόπο ακτινοβολία κύματος στις περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που αντιστοιχούν στην ορατή και εγγύς υπεριώδη περιοχή. [8] Κάθε χρωμοφόρος ομάδα έχει διαφορετική ικανότητα στο να αποδίδει ηλεκτρόνια. Μάλιστα, όσο αυξάνεται αυτή η ικανότητα, τόσο αυξάνεται η ικανότητα να απορροφούν φωτόνια και ο συντελεστής απορρόφησης με αποτέλεσμα να αντανakλούν πιο φωτεινά χρώματα. Όσον αφορά την ικανότητα των χρωστικών να προκαλούν βαφή ινών, μέσω τις προσρόφησής τους σε αυτές, υπεύθυνες είναι κυρίως άλλες, κορεσμένες ομάδες. Οι ομάδες αυτές καλούνται αυξόχρωμες και έχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους. Επίσης, έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν άλατα με τα συστατικά των προς βαφή ινών καθώς παρουσιάζουν έντονες απορροφίσεις στο άπω υπεριώδες. Οι αυξόχρωμες ομάδες δεν απορροφούν ακτινοβολία σε μήκη κύματος με μεγαλύτερο των 200nm και επηρεάζουν κυρίως την ένταση του τελικού χρώματος επιδρώντας στο φάσμα της χρωμοφόρας ομάδας με την οποία συνδέονται. Συγκεκριμένα κατά την σύνδεσή τους προκαλούν βαθυχρωμικό φαινόμενο μετατοπίζοντας την χρωμοφόρα ζώνη απορρόφησης σε μεγαλύτερα μήκη κύματος αυξάνοντας την μοριακή απορροφητικότητα και άρα την ένταση. Φυσικά, εκτός από τις χρωμοφόρες και τις αυξόχρωμες υπάρχουν και άλλες ομάδες που συνδέονται στο μόριο και αλλάζουν τις ιδιότητες του όπως οι αλκυλοομαδες που μειώνουν την διαλυτότητα, οι ανιοντικές-όξινες και κατιοντικές-βασικές ομάδες που προσδίδουν ιδιότητες διπόλου. Άλλες ομάδες όπως οι $-SO_3Na$, $-OSO_3Na$, $-COONa$, $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-NH+R_3$ αυξάνουν την διαλυτότητα ενώ ομάδες όπως οι φθορο-τριαζινικές και οι χλωρο-τριαζινικές βοηθούν στην ισχυρή συγκράτηση στο υπόστρωμα. [9]

3.3.2 Κατηγοριοποίηση

Οι πιο κοινοί τρόποι ομαδοποίησης των χρωστικών είναι η χημική ταξινόμηση και η χρωματική ταξινόμηση. Η χημική ταξινόμηση γίνεται με βάση τον τύπο των χρωμοφόρων ομάδων και την γενικότερη χημική τους δομή. Η χρωματική ταξινόμηση, βασίζεται στην διαφοροποίηση των ομάδων ανάλογα με την μέθοδο βαφής καθώς και την περιοχή στην οποία εφαρμόζεται και το είδος την ίνας που είναι επιθυμητό να βαφτεί. [6]

3.3.3 Κυανό του μεθυλενίου

3.3.3.1 Δομή και φυσικοχημικές ιδιότητες

Το κυανό του μεθυλενίου ή μπλε του μεθυλενίου, είναι μία ετεροκυκλική αρωματική χημική ένωση η οποία ανήκει στην τάξη των θειαζινών και έχει μοριακό τύπο $C_{16}H_{18}N_3SCl$. Συγκεκριμένα, στην δομή του περιέχει τρεις αρωματικές αλυσίδες. Το μοριακό βάρος της ένωσης είναι 319,86 g/mol. Συχνά αναφέρεται και ως χλωριούχο μεθειονίνιο. Η συγκεκριμένη χρωστική, ανήκει σε μια κατηγορία οργανικών ενώσεων που ονομάζονται αζωχρώματα. Πρόκειται για αζωομάδες -N=N- γειτονικές προς άτομα άνθρακα με sp^2 . Αναφορικά με τις φυσικοχημικές ιδιότητες της χρωστικής του κυανού του μεθυλενίου, η βασική του διαλυτότητα στο νερό είναι 3.55% ενώ η μέγιστη απορρόφηση είναι 668.609 nm. Η τοξικότητα του δεν θεωρείται υψηλή καθώς έχει τιμή μέσης θανατηφόρου δόσης LD_{50} 1180 mg/kg. [10]

Το μπλε του μεθυλενίου, αποτελεί μία κατιονική μεταχρωματική χρωστική που έχει την ικανότητα να αντιδρά με χρωμότροπες ουσίες οι οποίες είναι ανιονικές. Έτσι μπορεί να σχηματιστεί κάποιο άλας ή πολική ένωση μεταξύ των δύο αυτών, διαφορετικά φορτισμένων ενώσεων. Ως αποτέλεσμα της ένωσης αυτής το φάσμα απορρόφησης παρουσία χρωμότροπου, διαφέρει από το διάλυμα χρωστικής απουσίας κάποιου χρωμότροπου. [11]

3.3.3.2 Χρήσεις

Σε θερμοκρασία δωματίου εμφανίζεται ως στερεή, άοσμη, σκούρα πράσινη σκόνη, όταν διαλυθεί σε νερό οδηγεί στην παραγωγή μπλε διαλύματος. Αποτελεί μια χρωστική που χρησιμοποιείται ευρέως από πολυάριθμα είδη βιομηχανιών, στην ιατρική καθώς και σε εργαστήρια βιολογίας, μικροβιολογίας και χημείας. Η χρωστική αυτή εμπεριέχεται σε πληθώρα φαρμάκων και έχει την ικανότητα να χρωματίζει ιστούς για διαγνωστικούς σκοπούς, ενώ παράλληλα χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με το φως για την θεραπεία διαφόρων ασθενειών. Στις βιομηχανίες χρησιμοποιείται κυρίως για την βαφή πολυακρονιτριλίου, τροποποιημένου πολυεστέρα, βαμβακιού, μεταξιού, τροποποιημένου πολυαμιδίου και μαλλιού. Πρόκειται για μια ευρέως διαδεδομένη συνθετική βαφή που έχει εφαρμογές στην υφαντουργία, στην βυρσοδεψία, στην βιομηχανία πλαστικών, χαρτιού και την κηροποιία.

3.3.3.3 Τοξικότητα

Το κυανό του μεθυλενίου, αποτελεί μία ρυπογόνο ουσία, επικίνδυνη προς τους ανθρώπους, τα ζώα και το περιβάλλον. Παρόλο που η τοξικότητα του θεωρείται χαμηλή, οι βιομηχανίες απελευθερώνουν καθημερινά τεράστιες ποσότητες χρωστικών, προκαλώντας υποβάθμιση του περιβάλλοντος και αυξάνοντας τους κινδύνους τοξικότητας προς τα έμβια όντα. Πέρα από την αισθητική υποβάθμιση που επιφέρει, διαταράσσει την ισορροπία της τροφικής αλυσίδας προκαλώντας μείωση του φωτός και του οξυγόνου σε υδατικά σώματα σε συνδυασμό με αυξημένη θολερότητα. Επίσης, τα ενδιάμεσα και τα τελικά προϊόντα διάσπασής της προκαλούν άσχημες επιπτώσεις στην υγεία των ζωντανών οργανισμών συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου. Γενικά η απομάκρυνση της χρωστικής με τις υπάρχουσες φυσικοχημικές και βιολογικές μεθόδους, θεωρείται αρκετά δύσκολη. [10] Γενικότερα, η έκθεση στο κυανό του μεθυλενίου, μπορεί να προκαλέσει οξεία ή και χρόνια τοξικότητα ανάλογα με τις συνθήκες και την συχνότητα έκθεσης. Η οξεία τοξικότητα αφορά τις τοξικές, συνήθως αναστρέψιμες επιδράσεις οι οποίες εκδηλώνονται σε σύντομο

χρονικά διάστημα. Κάποια από τα συμπτώματα τέτοιου είδους τοξικότητας του μπλε του μεθυλενίου είναι ο αυξημένος καρδιακός ρυθμός, κυάνωση, εμετός, βλάβη του κερατοειδούς, αναπνευστική δυσχέρεια, υπερχολερυθριναιμία και μεθαιμοσφαιριναιμία. [12] Αντίθετα, η χρόνια τοξικότητα προκύπτει από την επαναλαμβανόμενη έκθεση στην τοξική ουσία για μεγάλο χρονικό διάστημα. Οι επιπτώσεις σε αυτήν την περίπτωση είναι μη αναστρέψιμες και αργούν να εμφανιστούν. Μάλιστα, όσον αφορά την τοξικότητα, οι κατιονικές χρωστικές, θεωρούνται πιο επιβλαβείς από τις ανιονικές καθώς μπορούν με μεγαλύτερη ευκολία να αλληλοεπιδράσουν με την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια της κυτταρικής μεμβράνης και να εισέλθουν στην συνέχεια στο εσωτερικό των κυττάρων.

3.3.3.4 Επιπτώσεις

Η απελευθέρωση αποβλήτων που περιέχουν βαφές στο περιβάλλον μπορεί να επιφέρει καταστροφικές επιπτώσεις και αποτελεί ένα πρόβλημα μεγάλης σημασίας για το οποίο επείγει να βρεθούν τρόποι αντιμετώπισής του.

Επιπροσθέτως, εμφανίζονται πολυάριθμες δευτερεύουσες επιπτώσεις από την απελευθέρωση επικίνδυνων χρωστικών στο περιβάλλον. Για παράδειγμα, το χρώμα των βαφών μπορεί να παρεμποδίσει την διείσδυση των ακτινών του ηλίου μέσα στο νερό, εμποδίζοντας έτσι την φωτοσύνθεση των φυτών που βρίσκονται στο νερό. [2]

Έχει υπολογιστεί πως περίπου 1-20% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής χρωστικών απελευθερώνεται με τα απόβλητα της διεργασίας χρώσης. [13] Επιπλέον, περίπου 130 τόνοι χρωμάτων ημερησίως καταλήγουν στο περιβάλλον, κυρίως από τις βιομηχανίες παρασκευής χρωμάτων. [14] Από τα διάφορα είδη βαφών που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες, οι αντιδραστικές βαφές (reactive dyes) αποτελούν μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες και παράλληλα τοξικές συνθετικές βαφές. Έχουν μεγάλη ζήτηση και δημιουργήθηκαν συνδυάζοντας ορισμένες χρωμοφόρες και χαρακτηριστικές ομάδες. Περίπου το 30% των βαφών που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως ανήκουν στην παραπάνω κατηγορία βαφών ενώ κατά την επεξεργασία τους στις βιομηχανίες, το 20-60% των βαφών αυτών αποδεσμεύεται μαζί με τα υδατικά απόβλητα. [15] ένας λόγος που συμβάλλει σε αυτό το φαινόμενο είναι πως τα μόρια των χρωστικών είναι ανίκανα να προσκολληθούν πλήρως στο ύφασμα και συνεπώς σημαντικές ποσότητες βαφής καταλήγουν στα υδατικά απόβλητα της βιομηχανίας. [16] Επιπλέον, η υποβάθμιση των βαφών είναι εξαιρετικά δύσκολη όταν έχουν διαλυθεί στο νερό λόγω της σταθερότητας και της σύνθετης μοριακής δομής τους. [17]

3.4 Βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα συμπεριλαμβάνονται στα πιο ρυπογόνα στοιχεία που αποδεσμεύονται στο περιβάλλον από βιομηχανίες. Ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα εκείνα με ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη του $4+1 \text{ g/cm}^3$. [18] Ορισμένα βαρέα μέταλλα ανιχνεύονται συχνά σε επικίνδυνες ποσότητες μέσα σε υδατικά απόβλητα βιομηχανιών, προερχόμενα από τις διάφορες βιομηχανικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο κάθε εργοστάσιο. [4,19] Η ανίχνευση βαρέων μετάλλων σε υδατικά απόβλητα που προορίζεται να απελευθερωθούν στο περιβάλλον αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα λόγω της ανθεκτικότητας, της τάσης για συσσώρευση, και της τοξικότητας τους. [20,21] Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα προς το περιβάλλον και η έκθεση σε αυτά μπορεί να προκαλέσει

σοβαρά προβλήματα στο ανθρώπινο σώμα ακόμα και σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. [22] Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα που αποτελεί μια από τις πιο ρυπογόνες ενώσεις, είναι το εξασθενές χρώμιο (Cr (VI)), το οποίο είναι ιδιαίτερα διαδεδομένο στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα. [6] Συγκεκριμένα, πολυάριθμες βιομηχανίες όπως αυτές που παράγουν χαρτί, βαφές, μπαταρίες, μεταλλικά αντικείμενα όπως κονσέρβες, λιπάσματα, υφάσματα και είδη ρουχισμού παράγουν υδατικά απόβλητα που χαρακτηρίζονται επικίνδυνες συγκεντρώσεις του ιδιαίτερα τοξικού στοιχείου του χρωμίου. [21,19,22] Είναι σημαντικό να τονιστεί πως τα υδατικά απόβλητα που περιέχουν βαρέα μέταλλα είναι ιδιαίτερα δύσκολο να απορρυπανθούν καθώς σε αντίθεση με πολλούς οργανικούς ρύπους, τα μεταλλικά ιόντα δεν μπορούν να διασπαστούν και επομένως να μετατραπούν σε μη τοξικά τελικά προϊόντα. [19,21,23] Παγκοσμίως, πολλά από τα υδάτινα σώματα περιέχουν μεγάλες ποσότητες βαρέων μετάλλων τα οποία απορροφώνται από τα φυτά και εισέρχονται στους οργανισμούς των ζώων και των ανθρώπων προκαλώντας διάφορες διαταραχές. Επίσης, μέσα στον οργανισμό, μπορούν να συνδεθούν με πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα και μεταβολήτες προκαλώντας σοβαρές, μη αναστρέψιμες βλάβες στο σώμα. [18,19,24] Λόγω της μεγάλης επικινδυνότητας των βαρέων μετάλλων, είναι πολύ σημαντικό να γίνονται έλεγχοι στα απόβλητα των βιομηχανιών και να εφαρμοστούν οι κατάλληλες μέθοδοι απορρύπανσης. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η ανάγκη για ανάπτυξη νέων μεθόδων απομάκρυνσης ρύπων όπως βαρέα μέταλλα είναι μεγάλη καθώς οι περισσότερες από αυτές που ήδη εφαρμόζονται χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλό κόστος και παρουσιάζουν πολυάριθμα μειονεκτήματα όπως την απαίτηση μεγάλων ποσοτήτων χημικών και ενέργειας, την μικρή αποτελεσματικότητα σε μικρές συγκεντρώσεις ρυπαντών καθώς και την ταυτόχρονη παραγωγή τοξικών υποπροϊόντων. [21,22]

3.5 φαινολικές ουσίες

Οι φαινολικές ουσίες περιλαμβάνονται στους οργανικούς ρύπους, μπορούν να παρουσιάσουν υψηλή τοξικότητα και ανιχνεύονται συχνά σε υδατικά απόβλητα βιομηχανιών. [25] Ως φαινολικές ουσίες χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που αποτελούν υδροξυπαράγωγα των αρωματικών υδρογονανθράκων και που φέρουν μια ομάδα $-OH$ απευθείας συνδεδεμένη σε ένα αρωματικό δακτύλιο. Η πιο διαδεδομένη φαινολική ένωση, παλαιότερα παρασκευαζόταν από τη λιθανθρακόπισσα με κλασματική απόσταξη, ενώ σήμερα το μεγαλύτερο μέρος της παρασκευάζεται με πρώτη ύλη το πετρέλαιο. Αποτελεί ένα άχρωμο, υγροσκοπικό, κρυσταλλικό στερεό, με ελάχιστη διαλυτότητα στο νερό. Χαρακτηρίζεται από υψηλή τοξικότητα και προκαλεί συχνά ερεθισμούς στο δέρμα. Η φαινόλη έχει όξινο χαρακτήρα, σχηματίζει εστέρες και αιθέρες και δεν οξειδώνεται. Η φαινόλη χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες για παραγωγή πικρικού οξέος, βακελίτη και εξαμεθυλενοδιαμίνη και αδιπικού οξέος. [26] Γενικά οι φαινολικές ουσίες, αποτελούν ενώσεις ευρέως διαδεδομένες στη φύση και χρησιμοποιούνται στη βιομηχανική σύνθεση διαφόρων προϊόντων όπως κόλλες, ρητίνες, αντισηπτικά, συντηρητικά τροφίμων και άλλα. Δύο παραδείγματα γνωστών φαινολικών ενώσεων είναι το σαλικυλικό μεθύλιο, που χρησιμοποιείται ως αρωματικό πρόσθετο τροφίμων και βρίσκεται σε έλαια αρωματικών φυτών και οι ουρουσιόλες οι οποίες είναι αλλεργιογόνα συστατικά στις δηλητηριώδεις ουσίες της βελανιδιάς και του κισσού. Σήμερα παράγονται σε πολύ μεγάλες ποσότητες

(παράγονται περίπου 7.000.000 τόνοι φαινόλης ετησίως) και χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή πλαστικών, απορρυπαντικών, πολυκαρβονικών, εποξειδίων, ζιζανιοκτόνων και πολυάριθμων φαρμακευτικών προϊόντων. [6] Μεγάλη ποσότητα φαινολικών ενώσεων, εκπέμπεται συνεχώς στα υγρά απόβλητα των διυλιστηρίων και των βιομηχανιών πλαστικών, χρωμάτων, φυτοφαρμάκων, επεξεργασίας ξύλου, ρητινών. Το όριο έκλυσης φαινολών στα νερά, από μια βιομηχανική μονάδα εκφρασμένο ως ολικός άνθρακας (TOC), είναι 50.000 kg/έτος. Οι επιπτώσεις μόλυνσης των υδάτων με φαινόλες είναι καταστροφικές για το περιβάλλον και για την υγεία όλων των ζωντανών οργανισμών έχοντας χρόνιες τοξικές επιπτώσεις όπως εμετοί, ανορεξία, βλάβες ήπατος και νεφρών, ψυχικές διαταραχές κ.α. Επιπροσθέτως, έχουν αντισηπτικές ιδιότητες, είναι δηλητηριώδες, προκαλούν εγκαύματα στο δέρμα και σε συγκεντρώσεις 5-25 mg/lit είναι θανατηφόρες για τα ψάρια και τους μικροοργανισμούς. Για τους παραπάνω λόγους, κρίνεται αναγκαία η απορρύπανση των υγρών αποβλήτων από τις φαινόλες, με τη χρήση διαφόρων μεθόδων, όπως η χημική οξείδωση με οξειδωτικά μέσα τα H₂O₂, MnO₂ και O₃, η προσρόφηση με ενεργοποιημένο άνθρακα, ρητίνες, κ.α., η κροκίδωση με ηλεκτρόδια αλουμινίου και η εκχύλιση με αιθέρες όπως το βενζόλιο και το τολουόλιο). [27,6]

3.6 Φαρμακευτικά απόβλητα και αντιβιοτικά

Οι φαρμακευτικές ουσίες αποτελούν κάποιες από τις πιο επιβλαβείς ουσίες που βρίσκονται στα υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Η απελευθέρωση φαρμακευτικών βιομηχανικών ενώσεων αποτελεί απειλή για το περιβάλλον και τους ζωντανούς οργανισμούς. Για τον λόγο αυτό χρειάζεται να αναπτυχθούν και εφαρμοστούν από τις βιομηχανίες, νέες, οικονομικές και αποτελεσματικές μέθοδοι απομάκρυνσης τέτοιων συστατικών από τα υδατικά βιομηχανικά απόβλητα. [28,29] Αν και πολυάριθμοι τύποι βιομηχανιών απελευθερώνουν τέτοιες ουσίες με τα υδατικά απόβλητά τους, οι περισσότεροι ρύποι φαρμακευτικής φύσεως προέρχονται από τις φαρμακευτικές βιομηχανίες. Λόγω του πλήθους και των πολυάριθμων ειδών που παράγονται μέσα στην βιομηχανία αυτή τα υδατικά απόβλητα διαφέρουν αρκετά σε σύσταση, τοξικότητα και ποιότητα. Κατά κανόνα τα απόβλητα τέτοιων βιομηχανιών είναι πολύπλοκα και ιδιαίτερα τοξικά. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα υδατικά απόβλητα που προκύπτουν κατά την παραγωγή αντιτοξινών και εμβολίων τα οποία έχουν πολύ υψηλές τιμές BOD και COD, αυξημένες τιμές ολικών και κολοειδών στερεών και πολύ μεγάλη τοξικότητα προς το περιβάλλον και τους ζωντανούς οργανισμούς. [30] Μία κύρια κατηγορία φαρμακευτικών αποβλήτων αποτελούν τα αντιβιοτικά τα οποία συνήθως απελευθερώνονται στην φύση λόγω ανεπαρκούς απορρύπανσης των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Τα περισσότερα αντιβιοτικά που χρησιμοποιούνται είναι συνθετικά ή ημισυνθετικά με μεγάλο μοριακό βάρος και η διάσπαση τους είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Τα αντιβιοτικά αυτά αποτελούν κίνδυνο προς την ζωή μέσα στα υδάτινα σώματα καθώς επίσης προκαλούν αντίσταση στα βακτήρια. [29,31]

3.7 Άλλοι ρυπαντες

Τα βιομηχανικά απόβλητα, εκτός από βαφές, βαρέα μέταλλα, φαινόλες και αντιβιοτικά, περιέχουν πληθώρα άλλων ρύπων όπως στερεά, κυανιδίνες, άλλα οργανικά μόρια,

παθογόνους μικροοργανισμούς, συνθετικά χημικά, αλκαλικά καθαριστικά, διαλύτες και έλαια. [32,33,34,35] Αναφορικά με πολλούς διαλύτες, πολλοί μπορούν εύκολα να διασπαστούν σε μη τοξικά τελικά προϊόντα. Υπάρχουν ωστόσο οργανικοί ρύποι που είναι πολύ δύσκολο να απομακρυνθούν ή να μετατραπούν σε ακίνδυνα προϊόντα όπως αλογονωμένες οργανικές ενώσεις. [5,21] Τα βιομηχανικά απόβλητα, συχνά φιλοξενούν επικίνδυνους μικροοργανισμούς και μπορούν να μεταφέρουν παθογόνους μικροοργανισμούς στα υπόγεια ύδατα. [34] Ακόμα και σε επεξεργασμένα υδατικά απόβλητα έχουν βρεθεί υψηλά ποσοστά *Escherichia coli*, κολίμορφων, εντερόκοκκων, και ετερότροφων βακτηρίων. [36] Είναι σημαντικό να τονιστεί πως πολλά θρεπτικά συστατικά όπως ο άνθρακας, το άζωτο και ο φώσφορος, μπορούν να χαρακτηριστούν ως ρυπαντές καθώς έχουν αρνητικές επιπτώσεις όταν βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στα υδατικά απόβλητα. Για παράδειγμα, τα συστατικά αυτά είναι υπεύθυνα για την υπερβολική ανάπτυξη σε φύκια δημιουργώντας το φαινόμενο του ευτροφισμού υποβαθμίζοντας έτσι την ποιότητα του υδάτινου σώματος. Επιπροσθέτως συστατικά των υδατικών αποβλήτων όπως η αμμωνία θεωρούνται ιδιαίτερα τοξικά για την υδρόβια ζωή. [34] Ένας ακόμα από τους πιο επιβλαβείς ρύπους θεωρούνται τα έλαια που προέρχονται από βιομηχανίες παραγωγής λαδιού, διυλιστήρια, πετροχημικές βιομηχανίες και από άλλες παρόμοιες βιομηχανίες. Τα υγρά απόβλητα των παραπάνω βιομηχανιών έχουν προκαλέσει τεράστια μόλυνση στο περιβάλλον και επηρεάζουν συνεχώς την ποιότητα του πόσιμου αλλά και του υπόγειου νερού θέτοντας παράλληλα σε κίνδυνο τις ζωές των ανθρώπων και επηρεάζοντας ακόμα και τις καλλιέργειες τροφίμων. Τέλος, ένας ακόμα ρύπος είναι το υλικό που δημιουργείται κατά την επεξεργασία των μολυσμένων υδατικών αποβλήτων. Το υλικό αυτό προκύπτει από πολυάριθμες διεργασίες επεξεργασίας και εξυγίανσης, έχει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών στοιχείων και πρέπει να επεξεργαστεί περαιτέρω πριν απελευθερωθεί στο περιβάλλον.

3.8 Μέθοδοι απομάκρυνσης

3.8.1 Γενικές πληροφορίες

Η ρύπανση που έχει προκαλέσει ο άνθρωπος μέσα από τις βιομηχανίες έχει σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον καθώς και στους ζωντανούς οργανισμούς συμπεριλαμβανομένου του ίδιου του ανθρώπου. Οι επιστήμονες παγκοσμίως αναζητούν μεθόδους για την απορρύπανση του συνεχώς αυξανόμενου όγκου των βιομηχανικών αποβλήτων. Παρόλο που υπάρχουν ήδη πολυάριθμες μέθοδοι απορρύπανσης, η ανάγκη για την ανάπτυξη και εφαρμογή νέων, οικονομικών και αποτελεσματικών μεθόδων είναι επιτακτική. Να σημειωθεί πως τα υδατικά βιομηχανικά απόβλητα είναι δύσκολο να απορρυπανθούν λόγω του προσδιορισμού των ρύπων που πρέπει να πραγματοποιηθούν και την εξέταση των συνθηκών σε βιομηχανική κλίμακα. [1] Πριν την επιλογή και εφαρμογή κάποιας μεθόδου είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί επομένως η πηγή των ρύπων, να γίνει ταυτοποίηση τους και να προσδιοριστεί η ποσότητα τους στα υδατικά απόβλητα καθώς και να μελετηθούν τα επιτρεπτά όρια παρουσίας αυτών των ρύπων στα ύδατα. [34] Οι περισσότερες από τις ήδη υπάρχουσες μεθόδους απορρύπανσης έχουν μεγάλα κόστη εφαρμογής σε βιομηχανική κλίμακα, απαιτούν πολύ ενέργεια για την εφαρμογή τους και περαιτέρω έρευνα. Γενικά, η διαδικασία εξυγίανσης του νερού διακρίνεται σε τέσσερα

στάδια. Την προ-επεξεργασία, την πρωτογενή επεξεργασία, την δευτερογενή επεξεργασία και την τριτογενή επεξεργασία. Επίσης οι μέθοδοι απορρύπανσης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε φυσικές, χημικές και βιολογικές μεθόδους όπως αναλύεται παρακάτω.

3.8.2 Φυσικές μέθοδοι

Οι φυσικές μέθοδοι απορρύπανσης υγρών αποβλήτων, είναι συχνά οι πιο απλές και απαιτούν τα λιγότερα χημικά σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους. [16] Οι πιο διαδεδομένες φυσικές μέθοδοι είναι η απόσταξη, η προσρόφηση, η εξαγωγή και το φιλτράρισμα μέσω μεμβρανών. [31] Άλλες παρόμοιες μέθοδοι περιλαμβάνουν την πήξη, την κροκίδωση, την ανταλλαγή ιόντων, την άρδευση, την νανοδιήθηση, την υπερδιήθηση και την αντίστροφη ώσμωση. [16] Κατά τις παραπάνω διεργασίες οι οργανικοί ρυπαντές αφαιρούνται από τα υδατικά λύματα και ως εκ τούτου μεταφέρονται αντί να τροποποιούνται σε με τοξικά τελικά προϊόντα. Να σημειωθεί πως οι φυσικές μέθοδοι συνήθως δεν επαρκούν από μόνες τους για την απορρύπανση των υδάτων και συχνά συνδυάζονται με άλλες μεθόδους, χημικές ή βιολογικές. [31] Μία από τις σημαντικότερες φυσικές μεθόδους που εφαρμόζονται ευρέως αποτελεί η προσρόφηση η οποία βασίζεται στις ιδιότητες μεταφοράς μάζας και παρουσιάζει μεγάλη αποτελεσματικότητα. Άλλες φυσικές μέθοδοι που έχουν μεγάλη δυνατότητα ανάπτυξης είναι το φιλτράρισμα με μεμβράνες και η χρήση νανοσωματιδίων.

3.8.3 Χημικές μέθοδοι

Αναφορικά με τις χημικές μεθόδους απορρύπανσης, οι κυριότερες και πιο διαδεδομένες περιλαμβάνουν διαδικασίες προχωρημένης οξειδωσης, οξειδώσεις Fenton ηλεκτροχημική καταστροφή και ηλεκτροδυναμική σπηλαίωση. Οι χημικές μέθοδοι έχουν συνήθως μεγάλη αποτελεσματικότητα και μπορούν να οδηγήσουν σε επαρκή απορρύπανση ακόμα και από ανθεκτικά οργανικά απόβλητα. [16] Οι χημικές μέθοδοι μπορούν να εφαρμοστούν ως την κύρια μέθοδο απορρύπανσης ή και να συνδυαστούν με άλλες φυσικές ή βιολογικές μεθόδους. Συγκεκριμένα η οξείδωση αποτελεί μία μέθοδο που χρησιμοποιείται ευρέως για την εξυγίανση επικίνδυνων υδατικών αποβλήτων. Οι οξειδωτικές ουσίες, διασπούν πολύπλοκα μόρια όπως διάφορες βαφές σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. [37] Συχνά γίνονται πολλαπλές διαδικασίες οξείδωσης για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Παρόλο που οι χημικές μέθοδοι θεωρούνται αποτελεσματικές, έχουν ιδιαίτερα υψηλό κόστος και προϋποθέτουν συγκεκριμένες συνθήκες προκειμένου να είναι επιτυχείς όπως τις τιμές του pH. [16] Άλλες μέθοδοι που σχετίζονται με την οξείδωση είναι διαδικασίες φωτόλυσης, ηλιακή απορρύπανση, ηλιακή φωτοκατάλυση, οξείδωση υγρού αέρα, οξείδωση υγρού υπεροξειδίου του υδρογόνου και η χρήση μικροκυμάτων σε διαδικασίες οξείδωσης. [38,39,40] Επίσης να σημειωθεί πως η χρήση της ηλιακής ενέργειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να μειωθεί το κόστος εφαρμογής αλλά και οι αρνητικές επιπτώσεις, των μεθόδων επεξεργασίας, προς το περιβάλλον. [32] Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί η δευτερεύουσα μόλυνση που προκαλείται από την εφαρμογή των μεθόδων στις προσπάθειες απορρύπανσης των υδατικών αποβλήτων. Έτσι δημιουργείται ένα επιπρόσθετο πρόβλημα απόρριψης ρύπων. [16]

3.8.4 Βιολογικές μέθοδοι

Οι βιολογικές μέθοδοι περιλαμβάνουν κυρίως αερόβιες και αναερόβιες μεθόδους καθώς επίσης και διαδικασία ενεργοποιημένης ιλύς. Κατά τις αναερόβιες διαδικασίες, χρησιμοποιείται έτοιμη ιλύ προκειμένου να διασπάσει πολύπλοκα μόρια ρύπων όπως βαφές. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει πολυάριθμα πλεονεκτήματα όπως την ικανότητα ανάκτησης βιοενέργειας από οργανικά απόβλητα, μικρή παραγωγή ιλύς και την ικανότητα να διασπά σκληρούς ρύπους. Αντίθετα οι αερόβιες διαδικασίες δεν είναι κατάλληλες για απόβλητα με υψηλές τιμές συγκεντρώσεων COD όπως 1000mg/L. [16,31] Επιπροσθέτως τέτοιου είδους διαδικασίες όπως οι αναερόβιες, θεωρούνται φθηνές, εύκολες μέθοδοι με την δυνατότητα να συνδυαστούν με πολλές νέες εφαρμογές που βρίσκονται υπό ανάπτυξη όπως βιοαντιδραστήρες με την χρήση μεμβρανών. [41] Παρ' όλα αυτά η αερόβια βιολογική οξείδωση θεωρείται πιο σταθερή και ελεγχόμενη από την αναερόβια και χρησιμοποιείται ευρέως για την απομάκρυνση του αζώτου και του φωσφόρου από υδατικά βιομηχανικά απόβλητα. Αναφορικά με την μέθοδο ενεργοποιημένης ιλύς, προέρχεται από φυσική συμβίωση ομάδων μικροοργανισμών και θεωρείται ιδιαίτερα αποτελεσματική και φιλική προς το περιβάλλον. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εξουδετερώσει πολυάριθμους οργανικούς ρύπους τόσο σε μικρή όσο και σε μεγάλη κλίμακα. [31] Επιπρόσθετες βιολογικές μέθοδοι όπως την προσρόφηση από μικροβιακή βιομάζα, αποδόμηση από φύκη, αποδόμηση από ένζυμα και μύκητες και χρήση αποικιών μικροοργανισμών αναπτύσσονται συνεχώς με σκοπό να στηρίξουν και να βελτιώσουν τις ήδη υπάρχουσες μεθόδους απορρύπανσης. [16] Τέλος οι βιολογικές μέθοδοι μπορούν να βοηθήσουν στην ανάκτηση πόρων με την παραγωγή πολυμερών, βιοενέργειας με την μορφή βιοϋδρογόνου, βιομάζας και βιοντίζελ συμβάλλοντας έτσι σε έναν πιο οικολογικό χαρακτήρα. [42]

3.8.5 Νανοτεχνολογία και άλλες εφαρμογές

Λόγω της έντονης βιομηχανοποίησης και του τεράστιου όγκου υδατικών αποβλήτων που παράγονται, γίνονται συνεχώς προσπάθειες για την ανάπτυξη νέων εφαρμογών απορρύπανσης καθώς επίσης και ένταξη της νανοτεχνολογίας για την βελτιστοποίηση των ήδη υπάρχουσών μεθόδων. Συγκεκριμένα η νανοτεχνολογία έχει ήδη αρχίσει να χρησιμοποιείται σε μεθόδους αφαίρεσης ρύπων τα τελευταία χρόνια. Για παράδειγμα, νανοδομικά υλικά όπως φουλερένια, νιφάδες γραφενίου και νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων από υδατικά βιομηχανικά απόβλητα. [18] Μια άλλη τεχνολογία που αναπτύσσεται αφορά την νανοδιήθηση με μεμβράνες που μπορεί να οδηγήσει σε επιλεκτική εξάλειψη ιόντων και οργανικών ρύπων που προέρχονται από πολυάριθμες βιομηχανίες. [43] Επιπροσθέτως, η εφαρμογή των νανοϋλικών που αναφέρθηκαν παραπάνω, μπορεί να συνδυαστεί με φυσικές ή χημικές μεθόδους όπως με την προσρόφηση και διαδικασίες οξείδωσης αντίστοιχα, με στόχο την απορρύπανση από πολύπλοκες επικίνδυνες ενώσεις. [5] Αναφορικά με τις πολυάριθμες εφαρμογές που αναπτύσσονται, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παραγωγή βιοϋδρογόνου από υδατικά απόβλητα. Το βιοϋδρογόνο αποτελεί μία εναλλακτική, φιλική προς το περιβάλλον, πηγή ενέργειας. Μπορεί να παραχθεί μέσω διαφόρων μεθόδων από υδατικά απόβλητα βιομηχανιών όπως μέσω σκοτεινής ζύμωσης. [44] Μία άλλη εφαρμογή αποτελεί η χρήση των υδατικών αποβλήτων μετά από κάποια επεξεργασία για την καλλιέργεια φυτών. [36] Τέλος πολλές ακόμα

εφαρμογές, αφορούν την χρήση μεμβρανών ως εναλλακτικές χαμηλού κόστους και μικρής σχετικά απαίτησης ενέργειας. Αυτές οι μεμβράνες, συνήθως φτιάχνονται από βιοϋλικά και αποτελούνται από πολυάριθμες στρώσεις με νανοπόρους και χαρακτηρίζονται από ιδιότητες γρήγορης προσρόφησης και πολύ καλή αποτελεσματικότητα στην απορρύπανση από πολυάριθμους ρυπαντές όπως βαρέα μέταλλα και χρωστικές. [45]

Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3

1. Woodard & Curran, (2006). Waste Characterization, Woodard & Curran (ed), Industrial Waste Treatment Handbook (2nd ed.) (pp83-126), Butterworth-Heinemann
2. Shuan, J., Yiming, Z., Chensha, L., Binsong, W., Yang, Q., 2019. Recyclable adsorbent of BiFeO₃/Carbon for purifying industrial dye wastewater via photocatalytic reproducible, Green Energy & Environment, 4, 66-74
3. Rajagopal, R., Cata Saady, N., M., Torrijos, M., Thanikal J., V., Hung, Y., T., 2013. Sustainable Agro-Food Industrial Wastewater Treatment Using High Rate Anaerobic Process, Civil and Environmental Engineering Faculty Publications, 108.
4. Hermann, H., R., 2017. Are we our worst enemy?, Chap. 16, Dominance and aggression in humans and other animals, ed. H. R. Hermann, Academic Press
5. Kamali, M., Persson, K., M., Costa, M. E., Capela, I., 2019. Sustainability criteria for assessing nanotechnology applicability in industrial wastewater treatment: Current status and future outlook. Environment International, 125, 261-276
6. Ψαρά Ε., (2015), ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ ΑΠΟ ΑΓΡΙΑΓΚΙΝΑΡΑ (*Cynara cardunculus*) ΓΙΑ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗ ΤΩΝ, ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ, 1–125.
7. Gök, Ö., Özcan, A.S., Özcan, A., Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite, Applied Surface Science, 256 (2010) 5439– 5443. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science Volume 24, Number 3, p. 209-238
8. Μπούρας, Παναγιώτης, “Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές”, Πανεπιστήμιο Πατρών 2007
9. Σακαλής, Αναστάσιος, “Ανίχνευση και προσδιορισμός αζωχρωμάτων και προϊόντων διάσπασης αυτών με ανάπτυξη ηλεκτροχημικής μεθόδου κατεργασίας αποβλήτων βαφείων και υφαντουργείων”, ΑΠΘ 2003.
10. Μακρυγιάννη Β., 2017, ΑΝΑΠΤΥΞΗ - ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΑΠΟ ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΩΝ ΕΛΑΣΤΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΥΔΑΤΙΚΗ ΦΑΣΗ, Msc Χημείας, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ, p.349
11. Gemeay, A.H., El-Sherbiny, A.S., Zaki, A.B., (2002), Adsorption and Kinetic Studies of the Intercalation of Some Organic Compounds onto Na⁺-Montmorillonite, Journal of Colloid and Interface Science, 245, 116–125
12. Arthur D. Little, Inc.(1990), Executive summary of safety and toxicity information: METHYLENE BLUE, National Toxicology Program

13. Grag V.K., Gupta R., Kumar R., Gupta R.K., *Bioresource Technology*, 92, 79–81, 2004
14. Παπαρσένου Ζ., 2020. ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΥΑΝΟ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΑΠΟ ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΠΥΡΗΝΑ ΜΗΛΟΥ (*Malus domestica*) ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ, 1–86.
15. Wei, L., Bingnan, M., Yiqi, Y., 2019. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology, *Bioresource Technology*, 277, 157-170
16. Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S., Y., 2018. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4676-4697
17. Postai, D., L., Demarchi, C., A., Zanatta, F., Melo, D., C., C., Rodrigues, C., A., 2016. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent, *Alexandria Engineering Journal*, 55, 1713-1723
18. Burakov, A., E., Galunin, E., V., Burakova, I., V., Kucherova, A., E., Agarwal, S., Tkachev, A., G., Gupta, V., K., 2018. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702-712
19. Ali, A., Saeed, K., Mabood, F., 2016. Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent, *Alexandria Engineering Journal*, 55, 2933-2942
20. Hannula, P., M., Khalid, M., K., Janas, D., Yliniemi, K., Lundstrom, M., 2019. Energy efficient copper electrowinning and direct deposition on carbon nanotube film from industrial wastewaters, *Journal of Cleaner Production*, 207, 1033-1039
21. Panda, H., Tiadi, N., Mohanty, M., Mohanty, C.R., 2017. Studies on adsorption behavior of an industrial waste for removal of chromium from aqueous solution, *South African Journal of Chemical Engineering*, 23, 132-138
22. Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H, Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q.Y., Li, Q., Nguyen, T.V., 2013. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology*, 148, 574-585
23. Aji, M., P., Wiguna, P., A., Karunawan, J., Wati, A., L., Sulhadi, 2017. Removal of Heavy Metal Nickel-Ions from Wastewaters Using Carbon Nanodots from Frying Oil, *Procedia Engineering*, 170, 36-40
24. Almomani, F., Bhosale, R., Khraisheh, M., Kumar, A., Almomani, T., 2020. Heavy metal ions removal from industrial wastewater using magnetic nanoparticles (MNP), *Applied Surface Science*, 506, 144924
25. Mingming, L., Guolin, J., Yongjian, P., Debin, L., Lifeng, J., 2017. Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S769-S776
26. βιβλίο β ΛΥΚΕΙΟΥ χημεία γενικής παιδείας κεφ2.3
27. N. Calace, E. Nardi, B.M. Petronio, M. Pietroletti, G. Tosti, (2003), "Metal ion removal from water by sorption on paper mill sludge", *Chemosphere*, 51, 797–803

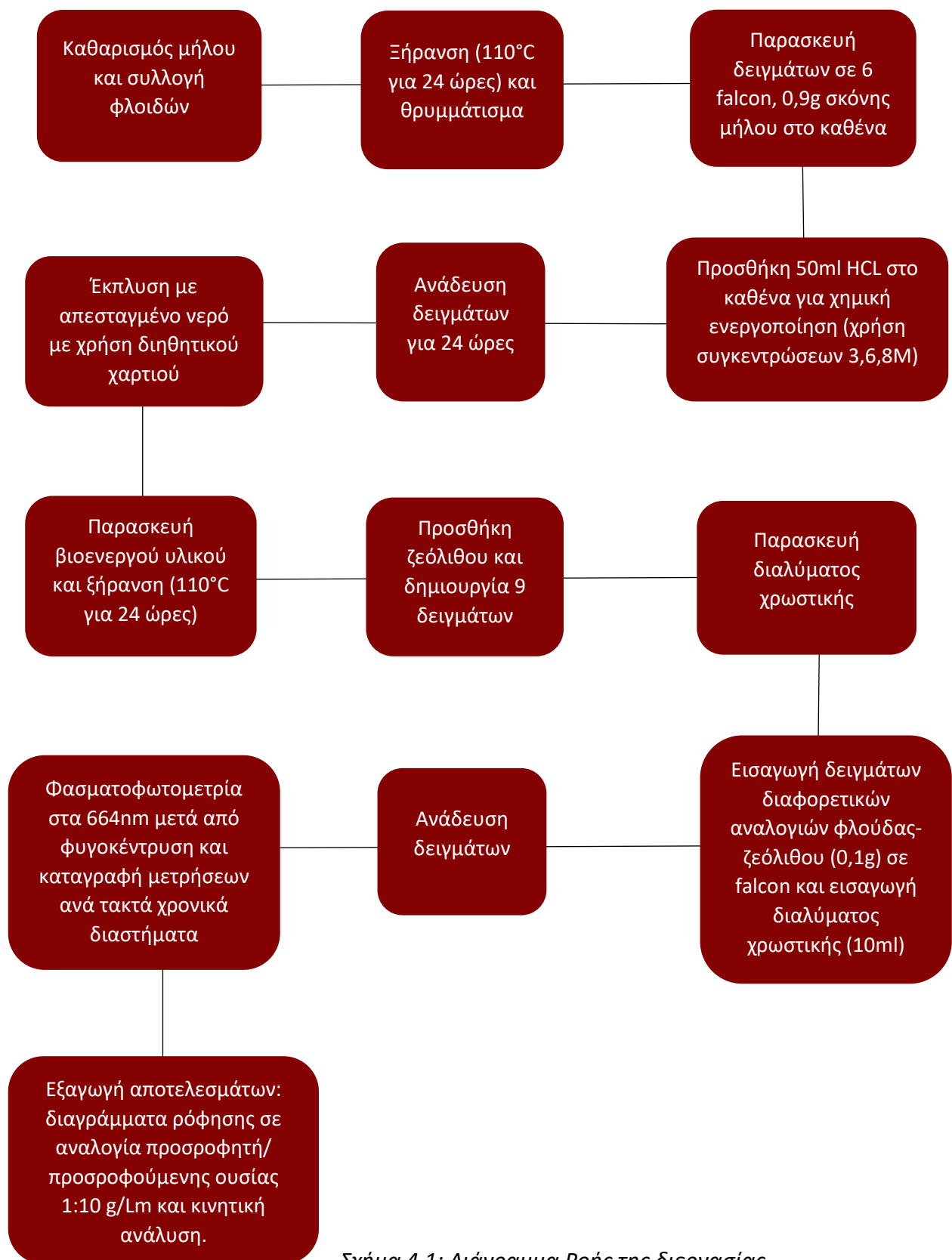
28. Sbardella, L., Comas, J., Fenu, A., Rodriguez-Roda, I., Weemaes, M., 2018. Advanced biological activated carbon filter for removing pharmaceutically active compounds from treated wastewater, *Science of the Total Environment*, 636, 519-529
29. Chaba, J., M., Nomngongo, P., N., 2019. Effective adsorptive removal of amoxicillin from aqueous solutions and wastewater samples using zinc oxide coated carbon nanofiber composite, *Emerging Contaminants*, 5, 143-149
30. Gupta, S., Gupta, S., Hung, Y., T., (2005). *Treatment of Pharmaceutical Wastes*. L. K. Wang, Y., T. Hung, H., H. Lo, C. Yapijakis (eds) *Waste Treatment in the Process Industries*, CRC Press
31. Kong, Z., Li, L., Xue, Y., Yang, M., Li, Y.Y, 2019. Challenges and prospects for the anaerobic treatment of chemical-industrial organic wastewater: A review, *Journal of Cleaner Production*, 231, 913-927
32. Pirkarami, A., Olya, M., E., 2017. Removal of dye from industrial wastewater with an emphasis on improving economic efficiency and degradation mechanism, *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, S179-S186
33. Ebrahiem, E., E., Al-Maghrabi, M., N., Mobarki, A., R., 2017. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1674-S1679
34. Yenkie, K., M., 2019. Integrating the three E's in wastewater treatment: efficient design, economic viability, and environmental sustainability, *Chemical Engineering*, 26, 131-138
35. Sutisnaa, Wibowoa, E., Rokhmata, M., Rahmana, D., Y., Murniatia, R., Khairurrijala , Abdullah, M., 2017. Batik Wastewater Treatment Using TiO₂ Nanoparticles Coated on the Surface of Plastic Sheet. *Procedia Engineering*, 170, 78-83
36. Libutti, A., Gatta, G., Gagliardi, A., Vergine, P., Pollice, A., Beneduce, L., Disciglio, G., Tarantino, E., 2018. Agro-industrial wastewater reuse for irrigation of a vegetable crop succession under Mediterranean conditions, *Agricultural Water Management*, 196, 1-4
37. Krishnan, S., Rawindran, H., Sinnathambi, C., M., Lim,J., W., 2017 IOP Conference Series Material Science Engineering, 206 012089
38. Afsharnia, M., Kianmehr, M., Biglari, H., Dargahi, A., Karimi, A., 2018. Disinfection of dairy wastewater effluent through solar photocatalysis processes, *Water Science and Engineering*, 11(3), 214-219
39. Wenhui, Z., Dejin, W., Ruoyu, F., Feng, L., 2017. Studies on affecting factors and mechanism of oily wastewater by wet hydrogen peroxide oxidation, *Arabian Journal of Chemistry*, 10(2), S2402-S2405
40. Cheng, W., Luo, Y., Ran, G., Li, Q., 2020. Microwave-induced persulfate-hydrogen peroxide binary oxidant process for the treatment of dinitrodiazophenol industrial wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 382,122803
41. Mahat, S., B., Omar, R., Idris, A., Kamal, S., M., M., Idris A., I., M., 2018. Dynamic membrane applications in anaerobic and aerobic digestion for industrial wastewater: A mini review, *Food and Bioproducts Processing*, 112, 150-168

42. Puyol¹, D., Batstone, D., J., Hülsen, T., Astals, S., Peces, M., Krömer, J., O., 2017. Resource Recovery from Wastewater by Biological Technologies: Opportunities, Challenges, and Prospects, *Frontiers Microbiology*, 7, 2106.
43. Abdel-Fatah, M., A., 2018. Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article, *Ain Shams Engineering Journal*, 9(4), 3077-3092
44. Banu, J., R., Kavitha, S., Kannah, R., Y., Bhosale, R., R., Kumar, G., 2020. Industrial wastewater to biohydrogen: Possibilities towards successful biorefinery route, *Bioresource Technology*, 298, 122378
45. Ling, S., Qin, Z., Huang, W., Cao, S., Kaplan, D., L., Buehler, M., J., 2017. Design and function of biomimetic multilayer water purification membranes, *Applied Sciences and Engineering*, 3, 1601939

4. Σκοπός Εργασίας

Η συνεχής αύξηση του πληθυσμού παγκοσμίως, σε συνδυασμό με την βιομηχανοποίηση που παρατηρείται στις περισσότερες χώρες, έχει συμβάλλει στην αύξηση της χρήσης νερού και εκμετάλλευση των διαθέσιμων πόρων. Παράλληλα δεν γίνεται επαρκής απορρύπανση των λυμάτων καθώς επίσης δεν δίνεται η σημασία που απαιτείται στην έρευνα, την ανάπτυξη και την εφαρμογή κατάλληλων μεθόδων απορρύπανσης. Ως αποτέλεσμα, τεράστιοι όγκοι υδατικών αποβλήτων, προερχόμενα από βιομηχανίες, αποδεσμεύονται καθημερινά στο περιβάλλον χωρίς να έχουν υποστεί την κατάλληλη επεξεργασία έτσι ώστε να μην αποτελούν πηγή μόλυνσης. Οι επιπτώσεις μόλυνσης των υδατικών σωμάτων και πόρων, αφορούν όλους τους ζωντανούς οργανισμούς και συμβάλλουν στην περιβαλλοντική κρίση που ταλαιπωρεί τον πλανήτη μας. Η συμβολή του προβλήματος αυτού στην υποβάθμιση της υγείας του ανθρώπου είναι αδιαμφισβήτητη. Μάλιστα, η μόλυνση των υδάτων θεωρείται ένα από τα μεγαλύτερα παγκόσμια προβλήματα καθώς έχει υπολογιστεί πως είναι υπεύθυνη για περίπου 14.000 θανάτους ημερησίως.(14) Υπάρχει λοιπόν επιτακτική ανάγκη για την μελέτη και βελτιστοποίηση των ήδη υπάρχουσών μεθόδων απορρύπανσης υδατικών αποβλήτων καθώς επίσης για την ανάπτυξη νέων, αποτελεσματικότερων, πιο οικονομικών και εύχρηστων μεθόδων και εφαρμογών.

Συγκεκριμένα, σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι η μελέτη ανάπτυξης βιοενεργών υλικών μέσω χημικής ενεργοποίησης προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφηση μορίων του κυανού του μεθυλενίου που παρουσιάζονται σε υδατικά διαλύματα. Μια τέτοια μέθοδος θα μπορούσε να συμβάλλει στον καθαρισμό και την εξυγίανση των υδάτων και κατ' επέκταση να χρησιμοποιηθεί για την απορρύπανση βιομηχανικών υδατικών αποβλήτων αξιοποιώντας παράλληλα τα παραπροϊόντα βιομηχανιών. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη προέρχονται από οικονομικά και ανακυκλώσιμα λιγνοκυτταρινούχα υλικά γεωργικής φύσεως που χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε η ικανότητα προσρόφησης κυανού του μεθυλενίου από ενεργοποιημένες φλούδες μήλου. Παράλληλα μελετήθηκε η ικανότητα προσρόφησης από συνδυασμό ενεργοποιημένων φλουδών μήλου και ζεόλιθου και έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων για τον προσδιορισμό του αποδοτικότερου συνδυασμού. Μάλιστα χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις υδροχλωρικού οξέος (3M, 6M και 8M) για να πραγματοποιηθεί χημική ενεργοποίηση προκειμένου να προσδιοριστεί η καταλληλότερη. Συνολικά προέκυψαν εννέα διαφορετικά δείγματα προς εξέταση, το καθένα εκ των οποίων προερχόταν από διαφορετική αναλογία φλούδας-ζεόλιθου και διαφορετική συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος κατά την ενεργοποίηση. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, χωρίζεται σε δυο ξεχωριστά μέρη, αυτό της χημικής ενεργοποίησης του υλικού και αυτό της προσρόφησης της χρωστικής. Τα βασικά βήματα της πειραματικής διαδικασίας για την παραγωγή των υλικών παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα.



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα Ροής της διεργασίας

5 Πειραματικό μέρος

5.1 Υλικά και μέθοδοι

5.1.1 Υλικά και αντιδραστήρια

- φλοίδες μήλου και Ζεόλιθος
- Απεσταγμένο νερό
- Κυανό του μεθυλενίου $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, Methylene Blue pig. 12
- Διαλύματα υδροχλωρικού οξέος HCl συγκέντρωσης 3M, 6M και 8M

5.1.2 Όργανα και μηχανήματα

- Γουδί και γουδοχέρι
- Falcon των 50 ml
- Φουρνάκι- κλίβανος
- Ποτήρια ζέσεως των 500 mL
- Κωνικές φιάλες των 1000 mL
- Γυάλινα χωνιά "ISOLAB GERMANY"
- Υδροβολέας με απεσταγμένο νερό
- Φίλτρα διήθησης
- Σιφώνι
- Αναλυτικός ζυγός
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Στατώ δοκιμαστικών σωλήνων
- Πουάρ
- Σιφώνια 5ml ,10ml ,30 ml
- Φυγόκεντρος ρυθμισμένο στα 3000 rpm
- Επιτραπέζιος ανακινητήρας ρυθμισμένο στα 200h rpm
- Ηλεκτρονικό πεχάμετρο
- Πλαστικές κυψελίδες
- Φασματοφωτόμετρο UV ορατού ρυθμισμένο στα 664nm

5.2 Πειραματική διαδικασία

5.2.1 Προετοιμασία και χημική ενεργοποίηση της βιομάζας

Αρχικά γίνεται καθαρισμός μήλων προκειμένου να συγκεντρωθεί η κατάλληλη ποσότητα φλούδων μήλου. Στην συνέχεια, οι φλούδες που έχουν συγκεντρωθεί, ζυγίζονται και μεταφέρονται σε φούρνο, (κλίβανος) ρυθμισμένο στους 110 °C, όπου αφήνονται για 24 ώρες προκειμένου να ξηραθούν. Εφόσον οι φλούδες έχουν υποστεί ξήρανση, αλέθονται σε μορφή πούδρας-σκόνης. Έπειτα, 0,9 γραμμάρια σκόνης, αποξηραμένης φλούδας μήλου, τοποθετούνται σε falcon των 50ml. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες πέντε φορές έτσι ώστε συνολικά να έχουν ετοιμαστεί 6 falcon όπου να περιέχουν 0,9 γραμμάρια υλικού το κάθε ένα. Στην συνέχεια, στα falcon που περιέχουν την σκόνη φλούδας μήλου

προστίθενται από 50ml HCL 3M σε δύο falcon, από 50ml HCL 6M σε άλλα δύο falcon και από 50ml HCL 3M στα τελευταία δύο falcon. Η χρήση του υδροχλωρικού οξέος, αποσκοπεί στην χημική ενεργοποίηση της σκόνης φλούδων μήλου. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις, προκειμένου να μελετηθεί η αποτελεσματικότητα του καθώς και το πώς επηρεάζουν την προσροφητική ικανότητα του υλικού. Έπειτα τα δείγματα τοποθετούνται σε οριζόντιο επιτραπέζιο αναδευτήρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 25°C για 24 ώρες έτσι ώστε να επιτευχθεί χημική ενεργοποίηση μέσω διάσπασης δεσμών λόγω του υδροχλωρικού οξέος. Μετά το χρονικό αυτό διάστημα, τα τελικά δείγματα εκχύνονται το κάθε ένα ξεχωριστά σε ένα διηθητικό χαρτί πάνω σε χοάνη που στηρίζεται σε μια ογκομετρική φυάλη του 1Lt και ξεπλένονται αρκετές φορές με άφθονο απεσταγμένο νερό, με σκοπό την ολική απομάκρυνση του οξέος και την επίτευξη της σταθεροποίησης της τιμής του pH κοντά στο ουδέτερο. Μετά το τέλος της διαδικασίας αυτής, τα δείγματα συλλέγονται, ζυγίζονται και μεταφέρονται σε τρυβλία όπου τοποθετούνται στον κλίβανο σε θερμοκρασία 110° C για 24 ώρες προκειμένου να αφαιρεθεί η υγρασία που περιέχουν. Την ξήρανση ακολουθεί ζύγιση των υλικών και αποθήκευσή τους. Από τις ποσότητες υλικών που προκύπτουν, παρασκευάζονται μέσα σε falcon εννέα δείγματα (A1,A2,A3,B1,B2,B3,Γ1,Γ2,Γ3). Κάθε ένα από τα δείγματα έχει συνολικό βάρος 0,1 γραμμάρια και για την παρασκευή τους χρησιμοποιείται το ενεργοποιημένο υλικό φλούδας μήλου και ζεόλιθος. Συγκεκριμένα, οι αναλογίες που απαιτούνται φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Δείγμα	Ποσοστό φλούδας-ζεόλιθου	Γραμμάρια ενεργοποιημένου υλικού (φλούδα)	Συγκέντρωση HCL που χρησιμοποιήθηκε κατά την ενεργοποίηση	Γραμμάρια ζεολίθου
A1	100% φλούδα	0,1g	3M	0g
A2	100% φλούδα	0,1g	6M	0g
A3	100% φλούδα	0,1g	8M	0g
B1	50% φλούδα-50% ζεόλιθος	0,05g	3M	0,05g
B2	50% φλούδα-50% ζεόλιθος	0,05g	6M	0,05g
B3	50% φλούδα-50% ζεόλιθος	0,05g	8M	0,05g
Γ1	80% φλούδα-20% ζεόλιθος	0,08g	3M	0,02g
Γ2	80% φλούδα-20% ζεόλιθος	0,08g	6M	0,02g
Γ3	80% φλούδα-20% ζεόλιθος	0,08g	8M	0,02g

5.2.2 Παρασκευή διαλύματος χρωστικής κυανού του μεθυλενίου

Για την παραγωγή του διαλύματος της χρωστικής διαλύονται 0,015 g σκόνης κυανού του μεθυλενίου $C_{16}H_{18}N_3SCl$ με μοριακό βάρος $Mr=319.85g/mol$ σε 500 ml απεσταγμένου νερού μέσα σε ποτήρι ζέσεως 600 ml στο οποίο τοποθετήθηκε μαγνήτης ώστε να είναι δυνατή η ανάδευση στον μαγνητικό αναδευτήρα. Στη συνέχεια ακολουθεί η μεταφορά του διαλύματος σε ογκομετρική φιάλη των 1.500ml και συμπληρώνεται με νερό έως τη χαραγή ώστε το διάλυμα να αραιωθεί. Σκοπός είναι το τελικό διάλυμα που κατασκευάστηκε να έχει συγκέντρωση χρωστικής ίση με 0,01g/L.

5.2.3 Παρασκευή συστήματος προσρόφησης και διαδικασίας ρόφησης

Η τελική επιθυμητή αναλογία της ποσότητας του προσροφητικού υλικού προς τον όγκο του διαλύματος χρωστικής είναι 10 gr προσροφητή ανά λίτρο διαλύματος. Προκειμένου να επιτευχθεί η αναλογία αυτή, έγινε λήψη, με σιφώνι, 10 ml από το αρχικό διάλυμα χρωστικής που κατασκευάστηκε, και έκχυση σε ποτήρι ζέσεως 50 ml. Στο ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν επίσης 20 ml απεσταγμένου νερού έτσι ώστε να προκύψει διάλυμα με αραίωση 1:3. Από τα 30 ml διαλύματος που προέκυψαν χρησιμοποιούνται 10 ml χρωστικής 0,01 g/L σε κάθε ένα από τα τρία δείγματα της Α σειράς. Η διαδικασία αυτή στην συνέχεια επαναλαμβάνεται και για τα δείγματα των σειρών Β και Γ καθώς επίσης και για το δείγμα του ζεόλιθου. Στη συνέχεια ακολουθεί η εισαγωγή του συστήματος προσρόφησης σε ένα οριζόντιο αναδευτήρα ρυθμισμένο στα 200 rpm. Αρχικά γίνεται η ανάδευση των δειγμάτων για πέντε λεπτά και εν ακολουθία τοποθετούνται σε φυγόκεντρο ρυθμισμένο στα 3000 rpm για τρία λεπτά. Η φυγοκέντριση γίνεται με σκοπό τα αιωρούμενα στερεά να καθιζάνουν προκειμένου να είναι εφικτό στη συνέχεια μετρηθούν τα διαλύματα στο φασματοφωτόμετρο. Έπειτα από το πέρας της διαδικασίας αυτής, τα δείγματα ξανά τοποθετούνται στον οριζόντιο επιτραπέζιο αναδευτήρα και κατά τη διάρκεια 60 λεπτών ανάδευσης τα δείγματα εξάγονται ανά πέντε λεπτά και φωτομετρούνται με τον ίδιο τρόπο. Το φωτόμετρο είναι ρυθμισμένο στα 664nm όπου σημειώνεται και η μέγιστη απορρόφηση του κυανού του μεθυλίου. Εν ακολουθία τα δείγματα καταμετρούνται σε χρονική διάρκεια μετά από 5, 24, 48, 72, 144, 168 και 192 ώρες. Με το πέρας του χρόνου παρατηρείται ο σταδιακός αποχρωματισμός των δειγμάτων μετατρέποντας το διάλυμα κοντά στο διάφανο. Από το φαινόμενο αυτό παρατηρείται πως γίνεται προσρόφηση μιας ποσότητας της χρωστικής. Η ποσότητα προσροφούμενου κυανού του μεθυλενίου προήλθε από τη διαφορά μεταξύ της αρχικής ποσότητας της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα και της μετρούμενης ποσότητας της προσροφημένης ουσίας σε κάθε τελικό δείγμα διαλύματος.

5.2.4 Κινητική ανάλυση προσρόφησης

Για την μελέτη της κινητικής ανάλυσης του μηχανισμού της προσρόφησης, τα βασικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται είναι τέσσερα .

1. Το κινητικό μοντέλο της ψευδο- πρώτης τάξεως δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:
[1]

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_L}{2.303} t$$

Όπου q_e και q_t αναφέρονται στις ποσότητες της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα προσροφητή ($\mu\text{mol g}^{-1}$) στην ισορροπία σε χρόνο t . Το K_L είναι η σταθερά της ισορροπίας (min^{-1}) η οποία μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας. Από την αποτέμνουσα της ευθείας $\log q_e$ γίνεται η εύρεση του q_e .

2. Το κινητικό μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξεως εκφράζεται μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

[2]

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_{se}(q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$$

Όπου η K_{se} ($\mu\text{mol g}^{-1}$) αποτελεί την σταθερά ισορροπίας της ψευδο-δεύτερης τάξης. Η κλίση και η αποτέμνουσα χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των q_e και K_{se} αντίστοιχα.

3. Η τρίτη είναι η εξίσωση Elovich: [1,2]

$$q_t = \frac{1}{p} \ln(mp) + \frac{1}{p} \ln t$$

Όπου η κλίση της ευθείας και η αποτέμνουσα, χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του p και m αντίστοιχα.

4. Τέλος, ο τύπος της ενδοσωματιδιακής διάχυσης είναι : [1]

$$q_t = K_D t^{0,5} + Z$$

Η K_D αποτελεί την σταθερά της εξίσωσης της οποίας ο υπολογισμός γίνεται από την κλίση της ευθείας. Η τιμή Z αντίστοιχα προσδιορίζεται από την αποτέμνουσα.

5.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

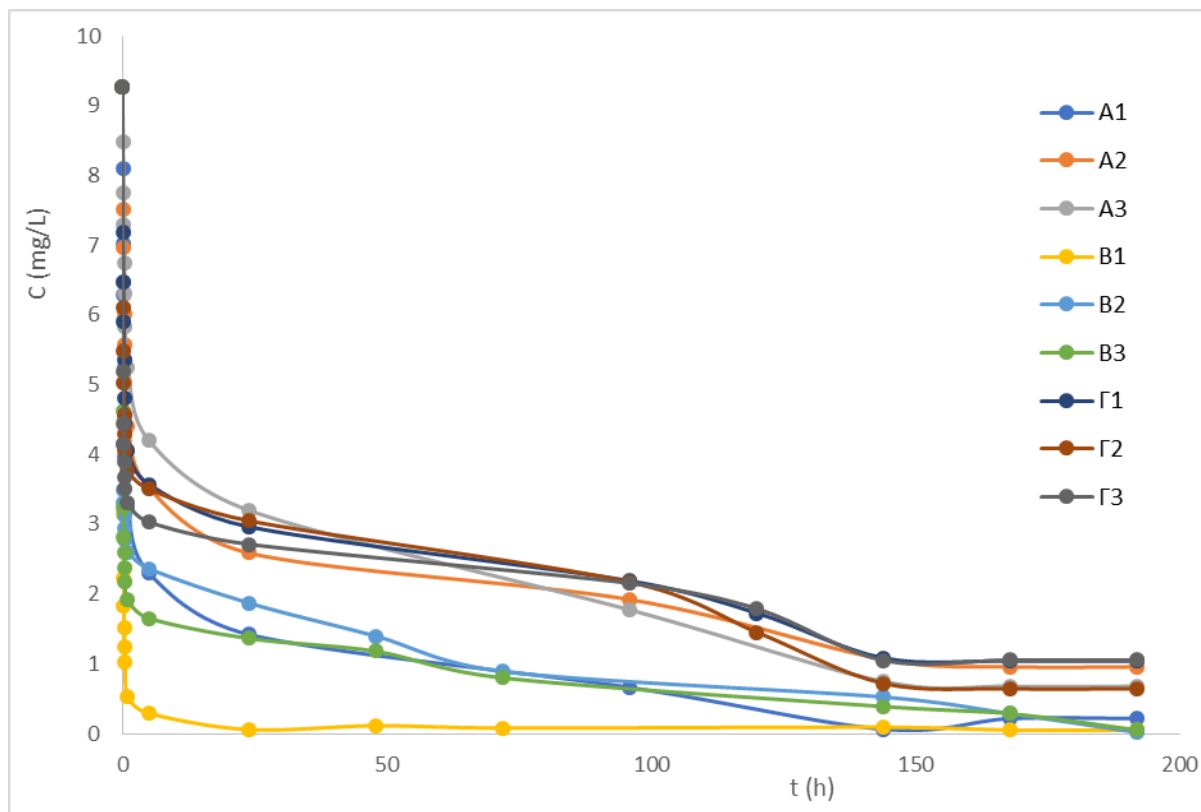
5.3.1 Αποτελέσματα και διαγράμματα ρόφησης κυανού του μεθυλενίου (MB)

Καθόλη την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας καταγράφηκαν όλες οι απαραίτητες μετρήσεις και στην συνέχεια μελετήθηκαν. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι τιμές των απορροφήσεων για κάθε ένα από τα εννέα δείγματα και για κάθε χρόνο μέτρησης. Για κάθε δείγμα μελετήθηκαν τα τέσσερα κινητικά μοντέλα που προαναφέρθηκαν και υπολογίστηκαν όλες οι τιμές q (τα mg χρωστικής δηλαδή ανά γραμμάριο υλικού) και οι σταθερές K κάθε εξίσωσης. Επίσης δόθηκε σημασία στις γραφικές παραστάσεις των κινητικών μοντέλων και στις αντίστοιχες τιμές R^2 . Επιπροσθέτως για το κινητικό μοντέλο που αφορά τις εξισώσεις 2^{ης} τάξεως, υπολογίστηκαν οι τιμές SD κάθε δείγματος, οι οποίες υποδεικνύουν σε συνδυασμό με τις τιμές R^2 , το πόσο καλά είναι προσαρμοσμένο το συγκεκριμένο μοντέλο στα πειραματικά δεδομένα. Από τα παραπάνω δεδομένα, προέκυψαν τα διαγράμματα και οι πίνακες που αφορούν το κάθε δείγμα αλλά και την μεταξύ τους σύγκριση. Μέσω της παραπάνω, συνολικής, μελέτης ήταν στην συνέχεια δυνατή η διεξαγωγή κάποιων βασικών συμπερασμάτων που θα αναφερθούν στην συνέχεια.

Παρακάτω, ακολουθεί η παράθεση και ο σχολιασμός των εξής διαγραμμάτων:

- συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα συνάρτηση χρόνου
- συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας προσροφήτη συνάρτηση του χρόνου
- το διάγραμμα ποσοστιαίας προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου από το προσροφητικό υλικό συνάρτηση του χρόνου
- τα διαγράμματα των κινητικών μοντέλων των έξι δειγμάτων.

Αρχικά, παρατίθενται τα διαγράμματα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα συνάρτηση χρόνου για τα δείγματα.

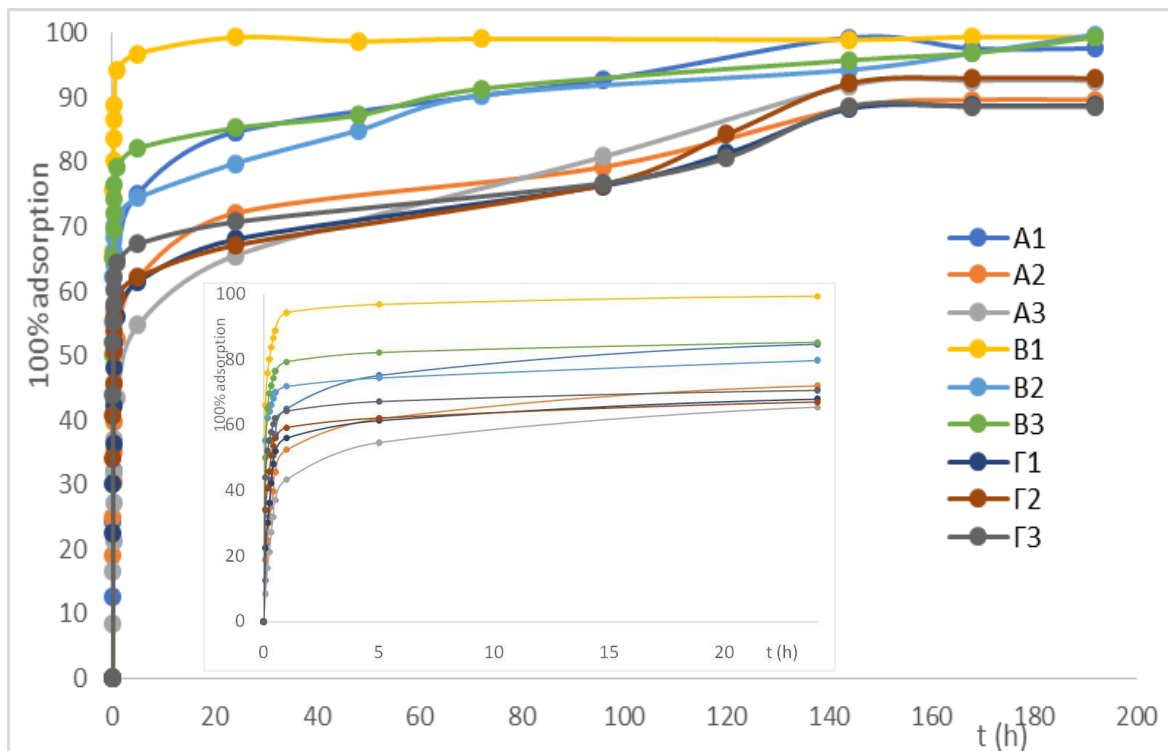


Σχήμα 5.3.1.1: Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα συνάρτηση του χρόνου για τα εννέα δείγματα.

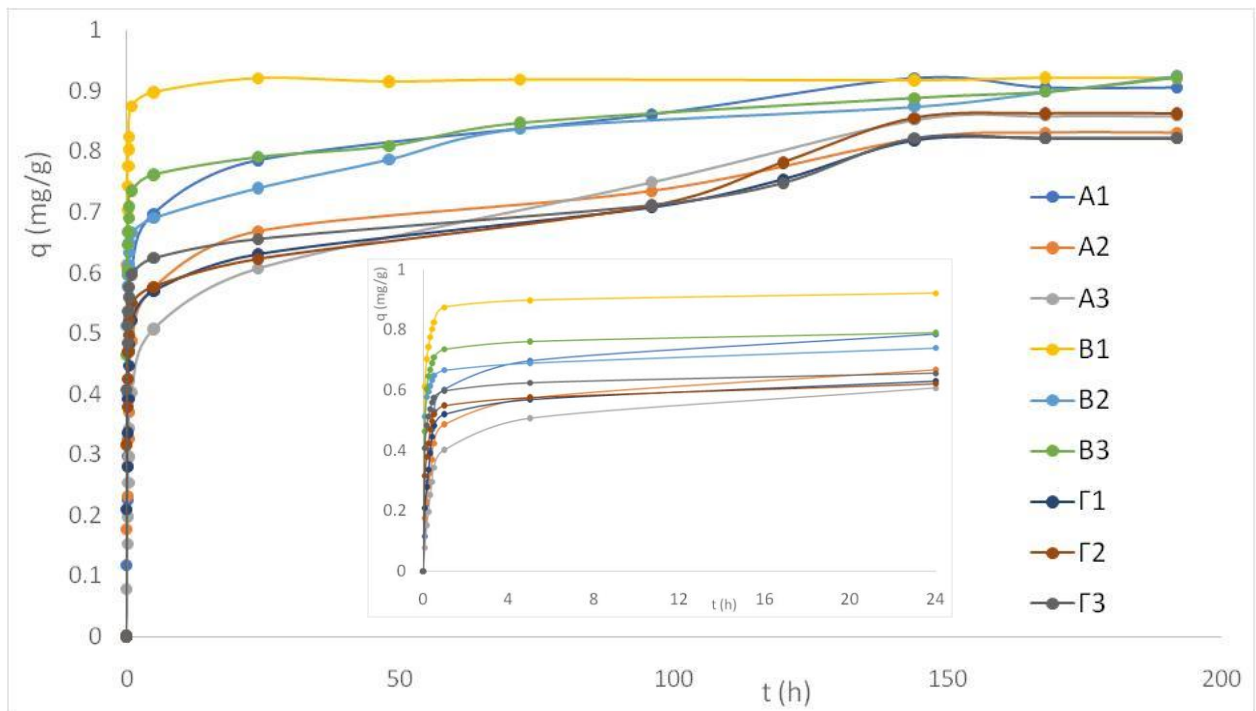
Η παρατήρηση των συγκεκριμένων διαγραμμάτων συγκέντρωσης του κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα συνάρτηση του χρόνου για κάθε δείγμα, δείχνει την σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του MB με το πέρασμα του χρόνου. Η διεξοδική μελέτη των παραπάνω διαγραμμάτων είναι πολύ σημαντική καθώς η απορρόφηση του δείγματος είναι ανάλογη με την συγκέντρωση της χρωστικής. Από τα πρώτα πέντε λεπτά παρατηρήθηκε πως είχε ξεκινήσει η διαδικασία απορρόφησης της χρωστικής. Παρατηρώντας το σχήμα 5.3.1.1, γίνεται αντιληπτό πως και τα εννέα δείγματα που εξετάστηκαν, απορρόφησαν σημαντική ποσότητα χρωστικής με το δείγμα B1 να ξεχωρίζει από τα υπόλοιπα όσο αφορά τον χρόνο και την απότομη μείωση της συγκέντρωσης χρωστικής στο διάλυμα κοντά στο 0. Επιπροσθέτως, τα δείγματα A1, B2 και B3 μείωσαν την απορρόφηση σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με τα δείγματα A2, A3, Γ1, Γ2 και Γ3. Μάλιστα το δείγμα A1 μείωσε επαρκώς την απορρόφηση της χρωστικής σε μικρότερο χρονικό

διάστημα σε σύγκριση με τα δείγματα B2 και B3. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, αναφορικά με την σύσταση των δειγμάτων σε φλούδα και ζεόλιθος, πως κατά κανόνα τα δείγματα της Β σειράς (50% φλούδα- 50% ζεόλιθος) παρουσιάζουν ταχύτερη και μεγαλύτερη μείωση συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα. Ακολουθούν τα δείγματα της σειράς Α (100% φλούδα) και τέλος τα δείγματα της σειράς Γ (80% φλούδα-20% ζεόλιθος). Αναφορικά με την συγκέντρωση HCL οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την χημική ενεργοποίηση, φαίνεται πως αποδοτικότερη ήταν αυτή των 3M σε σύγκριση με την χρήση 6M ή 8M. Αντίστοιχα η χρήση συγκέντρωσης 6M έφερε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με την χρήση 8M. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό πως όσο αυξάνεται η συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος που χρησιμοποιείται, πάνω από το 3, συνήθως μειώνεται και η αποδοτικότητα του δείγματος. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα στα δείγματα της σειράς Α και Β. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί ως εξής: Κατά την χημική ενεργοποίηση, το υδροχλωρικό οξύ αυξάνει την πορώδη επιφάνεια της φλούδας. Παρ' όλα αυτά μεγάλες συγκεντρώσεις οξέος μπορούν τελικά να οδηγήσουν σε μερική καταστροφή της δομής του υλικού, μειώνοντας τελικά την αποτελεσματικότητα του δείγματος στην απορρόφηση χρωστικής.

Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα της ποσοστιαίας προσρόφησης του MB από το προσροφητικό υλικό σε συνάρτηση με το χρόνο καθώς και τα διαγράμματα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας προσροφήτη σε συνάρτηση του χρόνου για τα εννέα δείγματα.



Σχήμα 5.3.1.2 : Διάγραμμα % προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου συνάρτηση του χρόνου.



Σχήμα 5.3.1.3 : Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας προσροφήτη συνάρτηση του χρόνου.

Με την παρατήρηση και την σύγκριση των διαγραμμάτων προσρόφησης, προκύπτουν παρατηρήσεις για το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης που επιτυγχάνεται σε κάθε δείγμα και σε πια χρονική στιγμή αυτό πραγματοποιείται. Αντίστοιχα μέσω των διαγραμμάτων συγκέντρωσης χρωστικής ανά μονάδα μάζας προσροφήτη σε συνάρτηση με τον χρόνο, προσδιορίζεται το ποσό (σε g) της χρωστικής που προσροφάται σε κάθε διάλυμα για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ο παρακάτω πίνακας:

Πίνακας 5.3.1.4: Συγκεντρωτικός πίνακας της μέγιστης % προσρόφησης του MB των δειγμάτων στις 24 και 168 ώρες.

Δείγμα	% προσρόφηση (24h)	% προσρόφηση (168h)
A1	84,70	97,66
A2	72,10	89,67
A3	65,52	92,69
B1	99,38	99,45
B2	79,84	96,93
B3	85,31	96,93
Γ1	68,04	88,75
Γ2	67,12	93,05
Γ3	70,74	88,63

Συγκρίνοντας τα δείγματα στις 24 ώρες και ως προς την περιεκτικότητά τους σε φλούδα μήλου και ζεόλιθο, παρατηρείται πως την καλύτερη προσροφητική ικανότητα παρουσιάζουν τα δείγματα Β τα οποία αποτελούνται από 50% φλούδα και 50% ζεόλιθο. Ακολουθούν τα δείγματα της σειράς Α που αποτελούνται από 100% φλούδα μήλου και τέλος τα δείγματα της σειράς Γ τα οποία αποτελούνται από 80% φλούδα και 20% ζεόλιθο.

Συγκρίνοντας τα δείγματα ως προς την συγκέντρωση HCL που χρησιμοποιήθηκε για την ενεργοποίηση τους παρατηρείται πως καλύτερα αποτελέσματα δίνουν τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκε συγκέντρωση 3M για τα δείγματα σειράς Β και Α. Αυτό ίσως βασίζεται στο γεγονός πως μεγάλες συγκεντρώσεις οξέος μπορεί να καταστρέψουν την πορώδη δομή μειώνοντας τελικά την προσροφητική ικανότητα του υλικού.

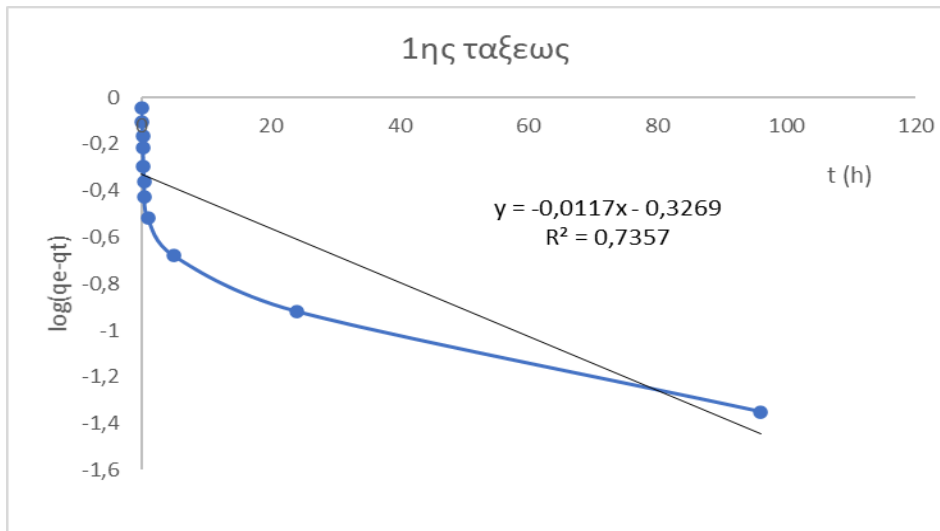
Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, η σειρά προσροφητικής ικανότητας στις 24 ώρες, με φθίνουσα σειρά είναι η ακόλουθη. $B1 > B3 > A1 > B2 > A2 > Γ3 > Γ1 > Γ2 > A3$

Τα δείγματα επίσης συγκρίθηκαν στις 168 ώρες όπου παρατηρήθηκε η μέγιστη προσρόφηση για την πλειοψηφία των δειγμάτων. Η σειρά προσροφητικής ικανότητας στις 168 ώρες, με φθίνουσα σειρά είναι η ακόλουθη. $B1 > A1 > B2 = B3 > Γ2 > A3 > A2 > Γ1 > Γ3$

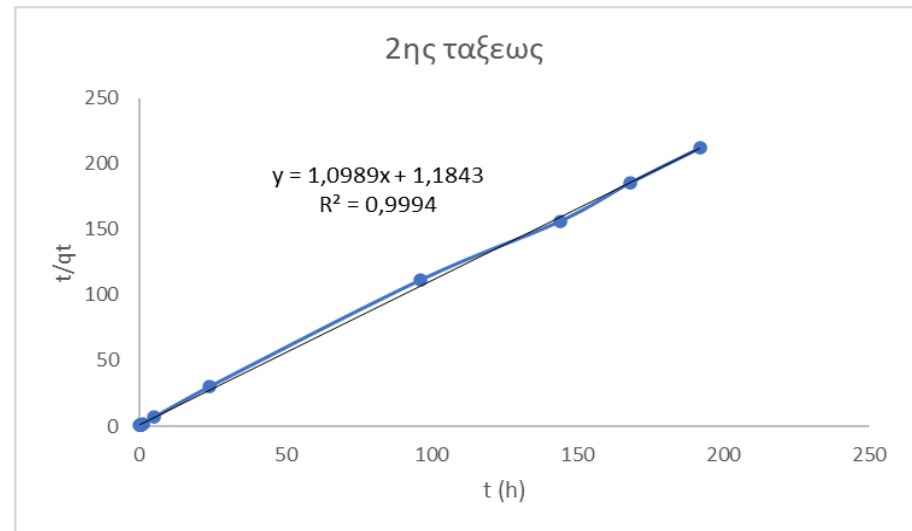
Παρατηρείται πως και στις 168 ώρες καλύτερη προσροφητική ικανότητα έχουν τα δείγματα B1, B2, B3 τα οποία αποτελούνται από 50% φλούδα και 50% ζεόλιθο και ενεργοποιήθηκαν με 3,6,8M HCL αντίστοιχα. Το δείγμα A1 (100% φλούδα ενεργοποιημένο με 3M) παρουσιάζει επίσης πολύ καλή προσρόφηση

5.3.2 Αποτελέσματα και διαγράμματα κινητικής ρόφησης του κυανού του μεθυλενίου (MB)

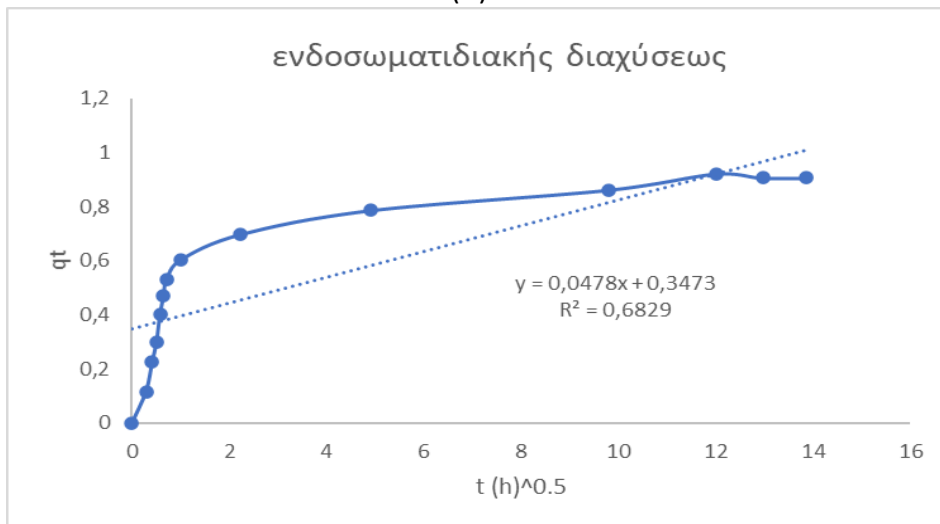
Μια ακόμα παράμετρος που εξετάστηκε είναι ο μηχανισμός και συγκεκριμένα η φύση της ρόφησης. Η διαδικασία της ρόφησης μπορεί να είναι είτε χημική είτε φυσική. Προκειμένου να εξεταστεί το είδος της ρόφησης που πραγματοποιήθηκε από τα εννέα δείγματα, εξετάστηκαν τα τέσσερα κινητικά μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξεως, ψευδο-δεύτερης τάξεως, Elovich και ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Κατά κανόνα, τα τρία πρώτα μοντέλα περιγράφουν την χημική ρόφηση ενώ το τέταρτο μοντέλο περιγράφει την φυσική ρόφηση. Για κάθε δείγμα εξετάστηκαν και τα τέσσερα κινητικά μοντέλα. Συγκεκριμένα δημιουργήθηκαν τα κατάλληλα διαγράμματα και εξετάστηκαν οι εξισώσεις του κάθε κινητικού μοντέλου για κάθε δείγμα. Αφού υπολογίστηκαν όλες οι τιμές $q_{\theta_{\omega\rho}}$ και των σταθερών K για κάθε εξίσωση παρατηρήθηκαν οι τιμές R^2 καθώς όσο η τιμή τους πλησιάζει την μονάδα, τόσο περισσότερο προσαρμοσμένο θεωρείται το μοντέλο στα πειραματικά δεδομένα. Παρατηρήθηκε πως και τα εννέα δείγματα ακολουθούσαν κυρίως το μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξεως με τις τιμές R^2 να πλησιάζουν την μονάδα. Συνεπώς και τα εννέα δείγματα ακολούθησαν χημική προσρόφηση. Για το συγκεκριμένο μοντέλο μάλιστα εξετάστηκαν και οι τιμές SD η τιμή των οποίων, όσο πλησιάζει στο 0, τόσο περισσότερο προσαρμοσμένο θεωρείται το μοντέλο στα πειραματικά δεδομένα. Μάλιστα με την συγκεκριμένη εξίσωση συγκρίνονται τα $q_{\theta_{\omega\rho}}$ με τα $q_{\text{πειρ.}}$. Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα των κινητικών μοντέλων για κάθε δείγμα ξεχωριστά καθώς και οι συγκεντρωτικοί πίνακες των αποτελεσμάτων για κάθε εξίσωση αντίστοιχα.



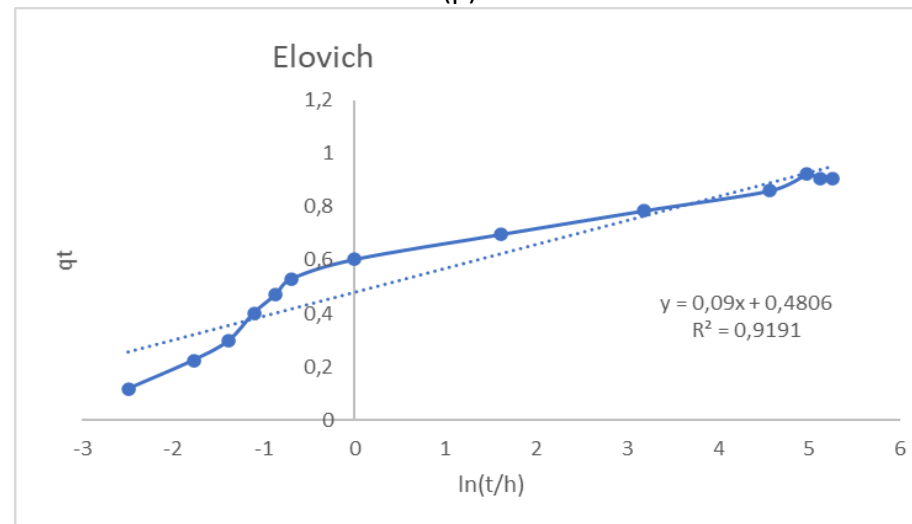
(α)



(β)

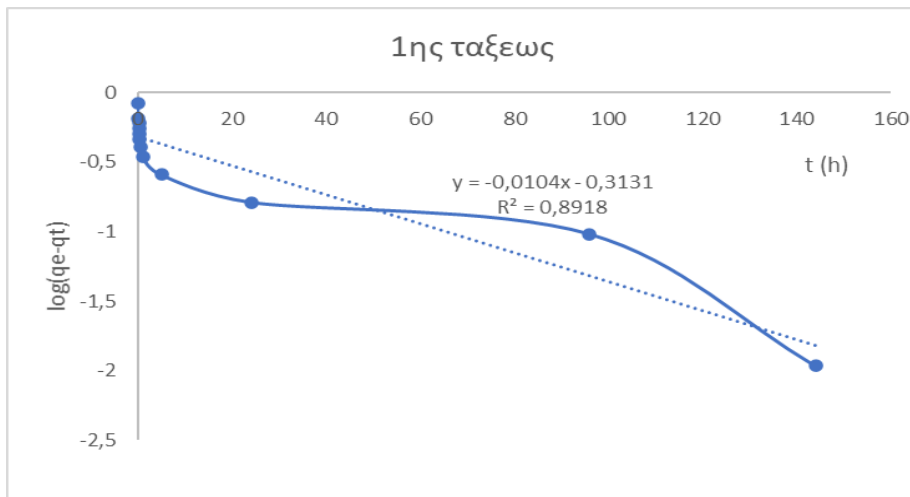


(γ)

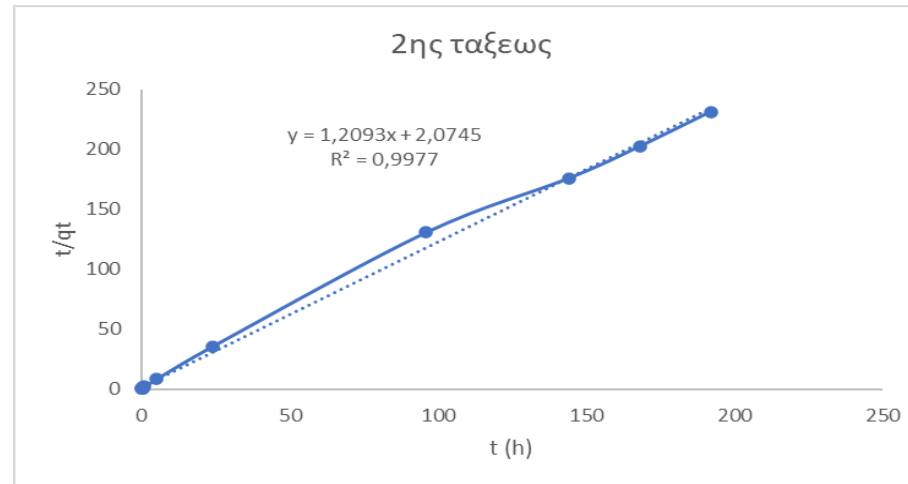


(δ)

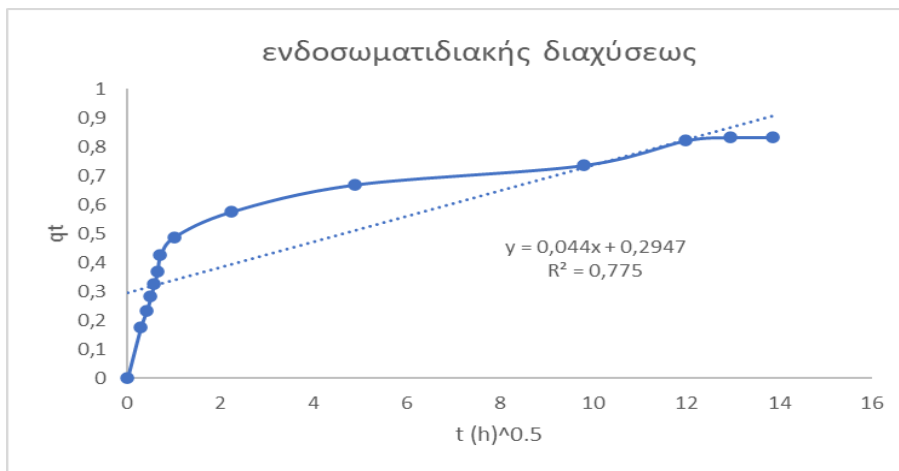
Σχήμα 5.3.2.1: Δείγμα A1) 100% φλοιόδα μήλου, ενεργοποιημένο με διάλυμα 3M



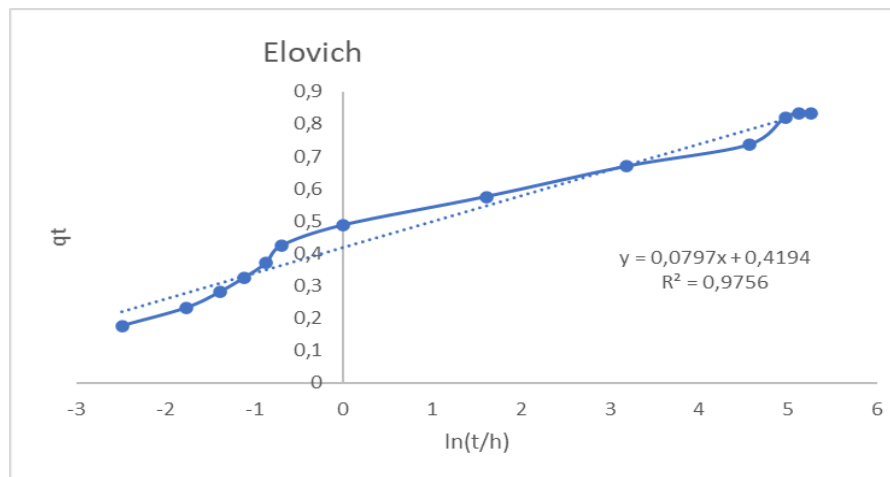
(α)



(β)

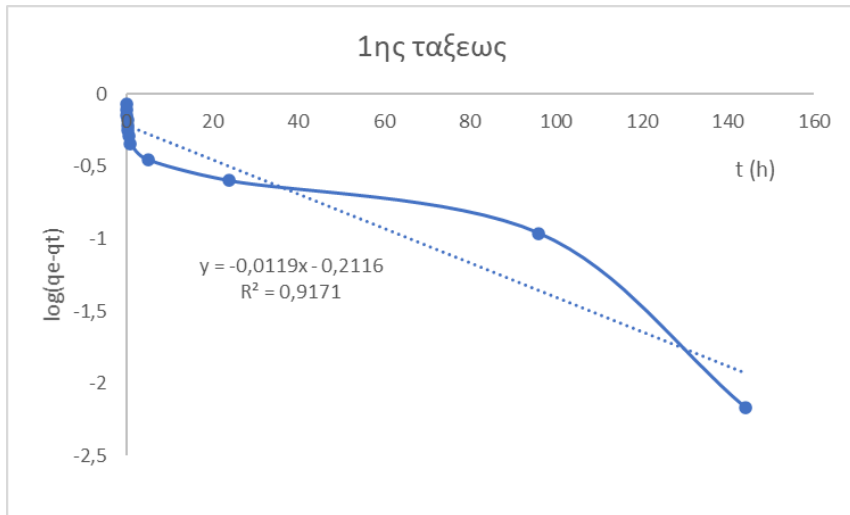


(γ)

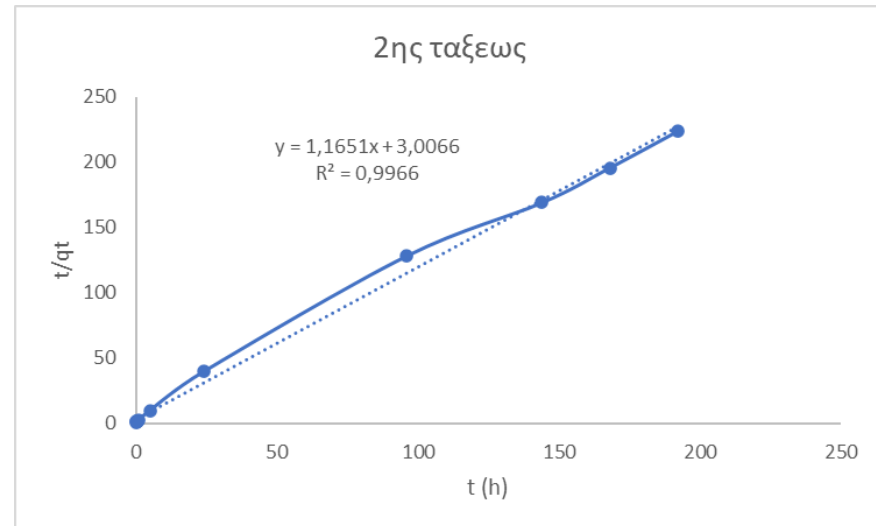


(δ)

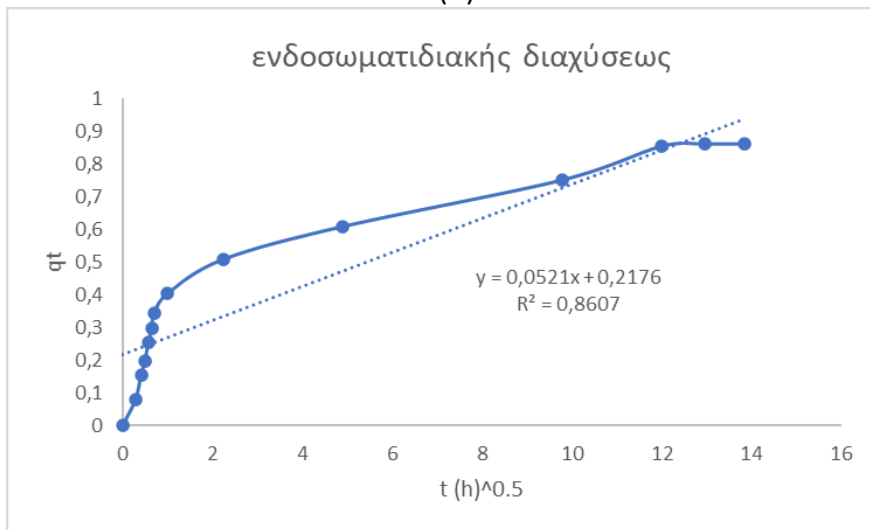
Σχήμα 5.3.2.2: Δείγμα A2) 100% φλούδα μήλου, ενεργοποιημένο με διάλυμα 6M.



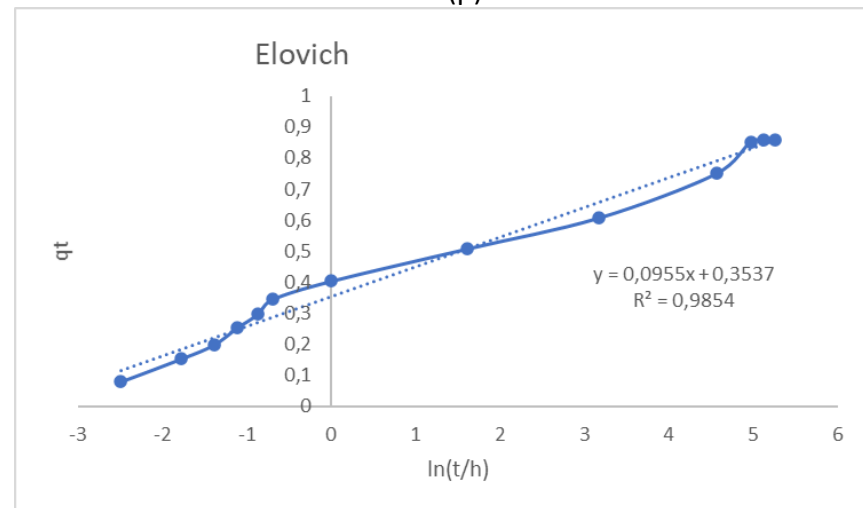
(α)



(β)

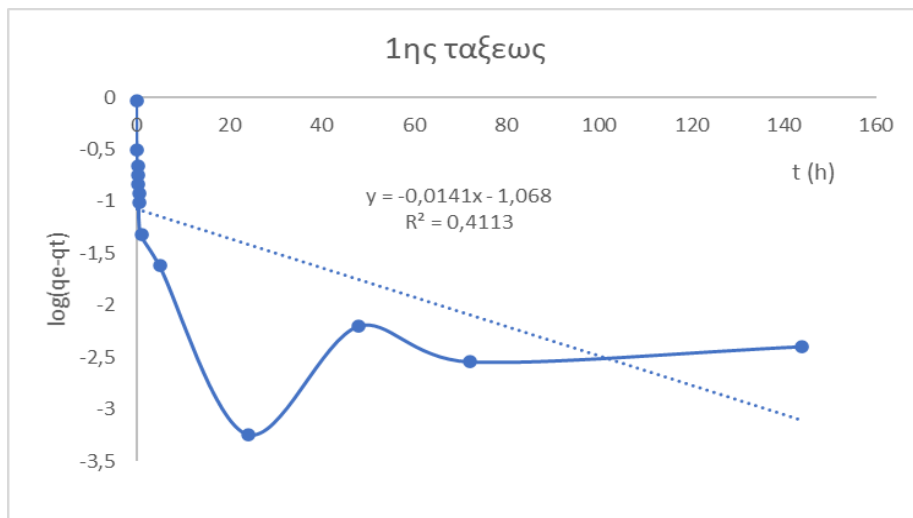


(γ)

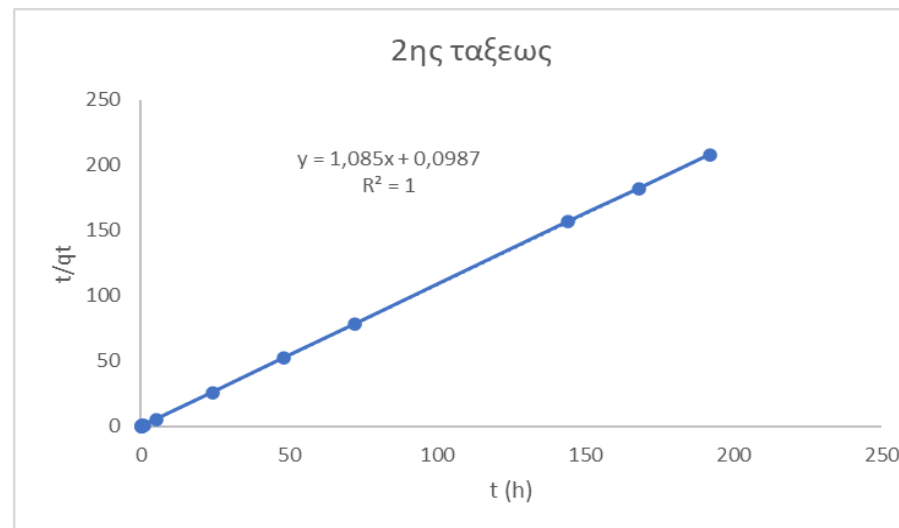


(δ)

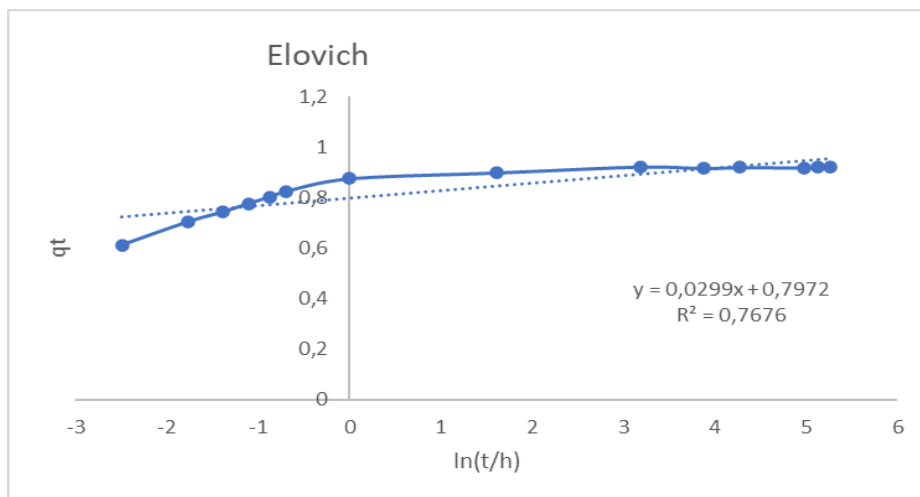
Σχήμα 5.3.2.3: Δείγμα A3) 100% φλοίδα μήλου, ενεργοποιημένο με διάλυμα 8M.



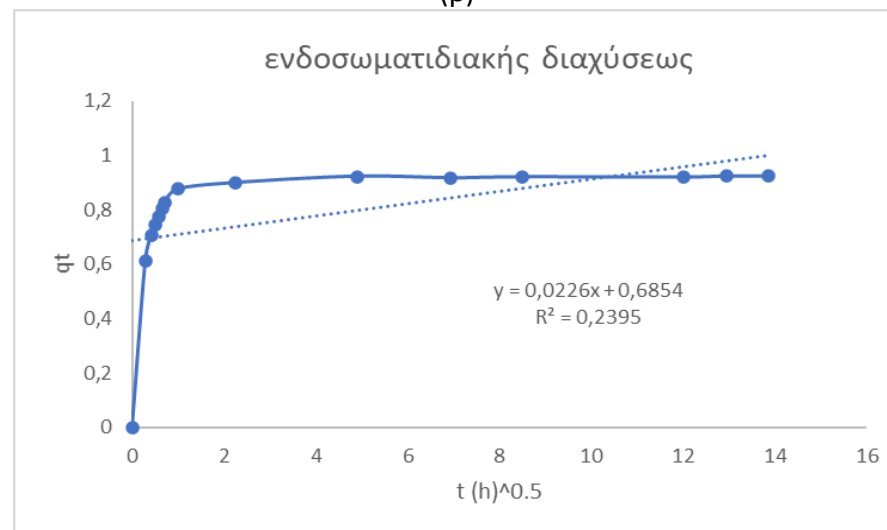
(α)



(β)

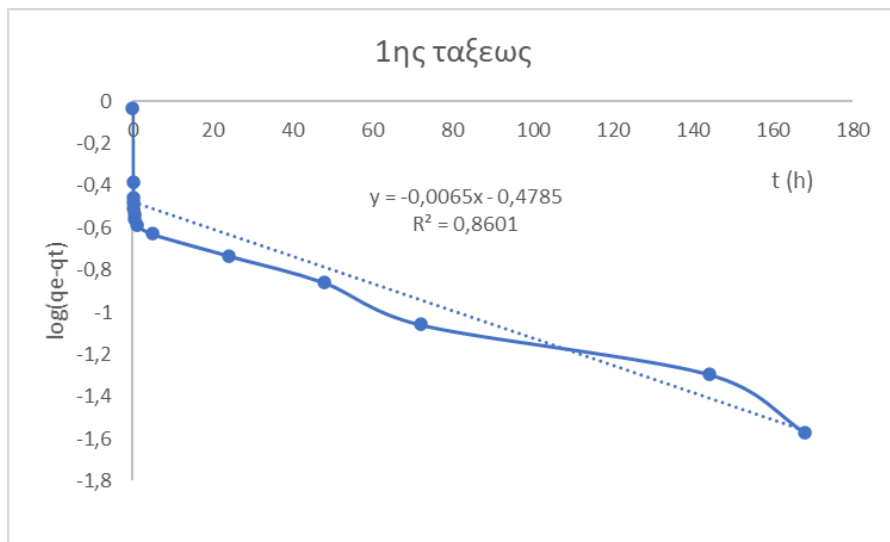


(γ)

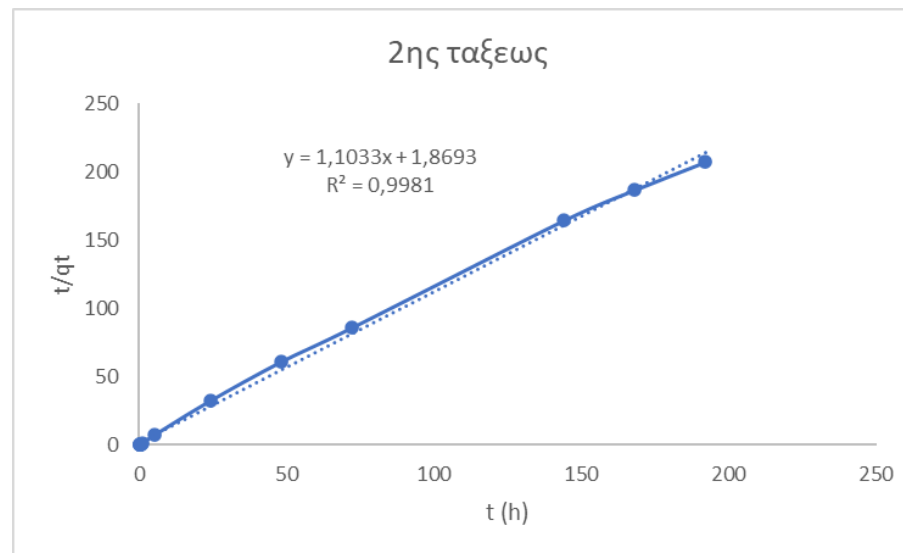


(δ)

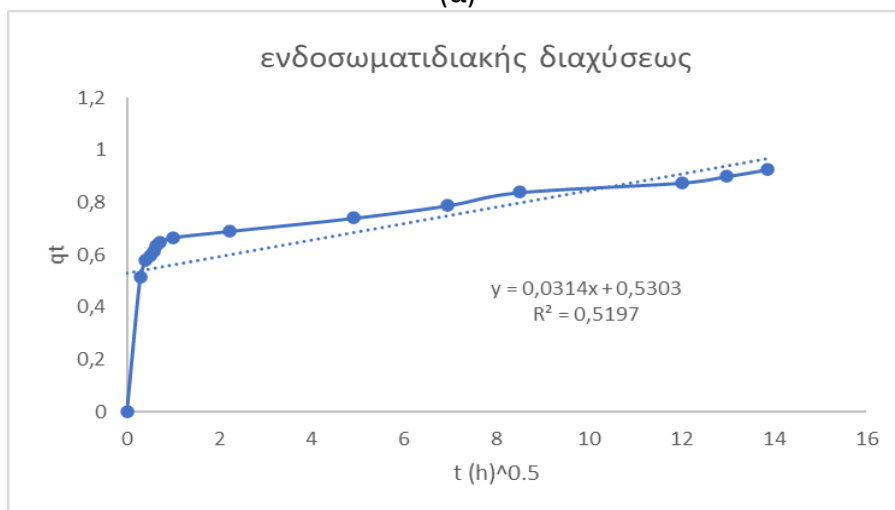
Σχήμα 5.3.2.4: Δείγμα Β1) 50%-50% φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, ενεργοποιημένο με διάλυμα 3M.



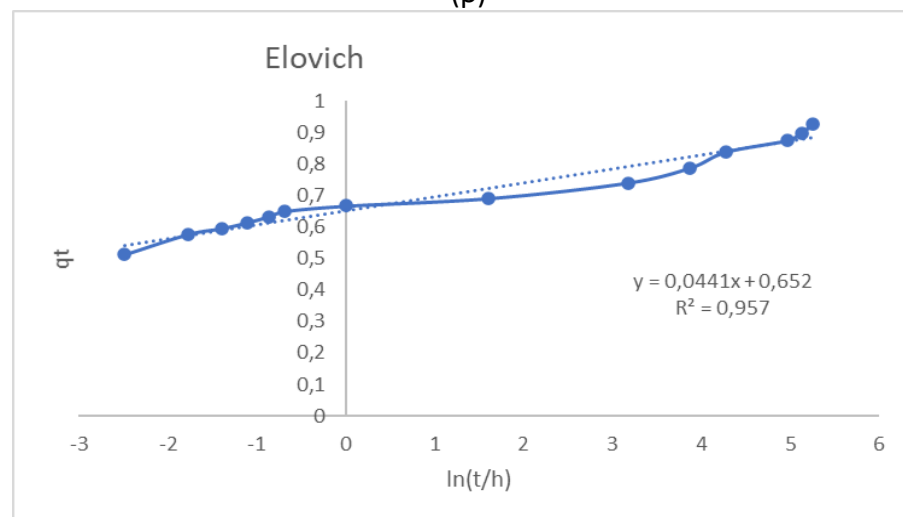
(α)



(β)

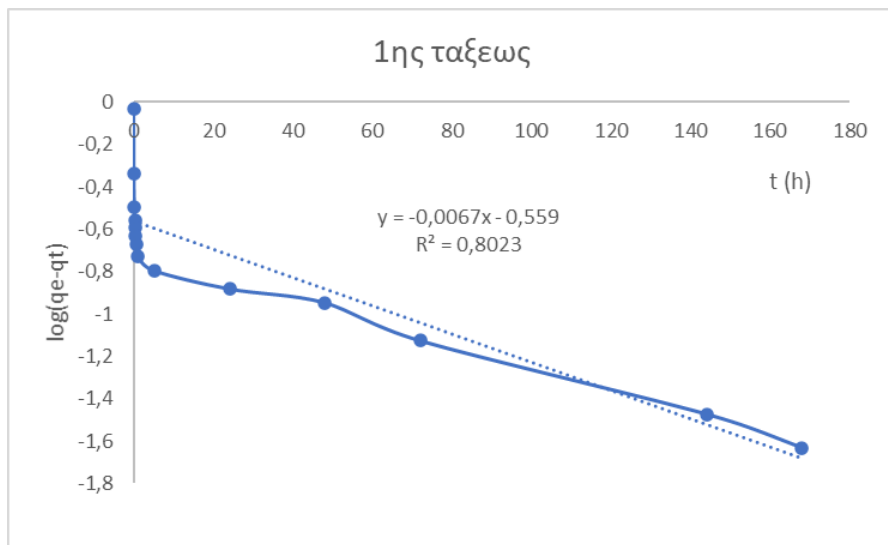


(γ)

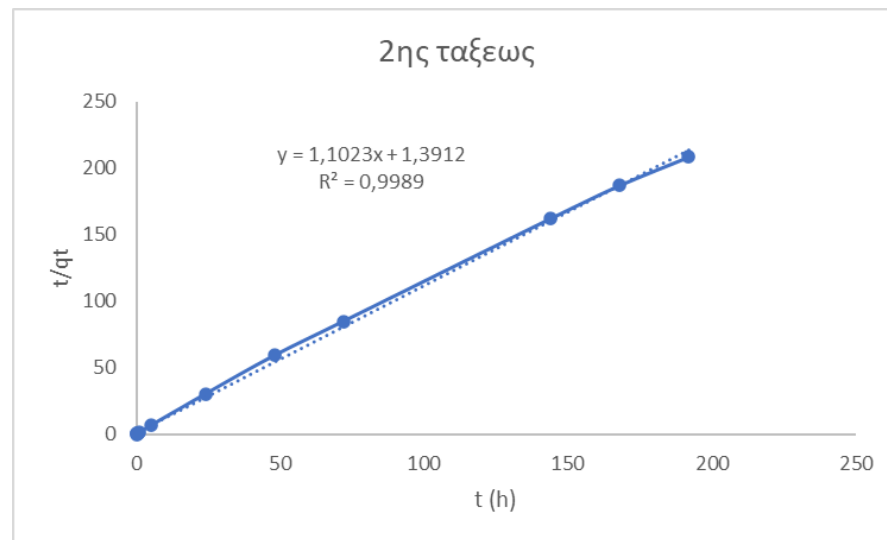


(δ)

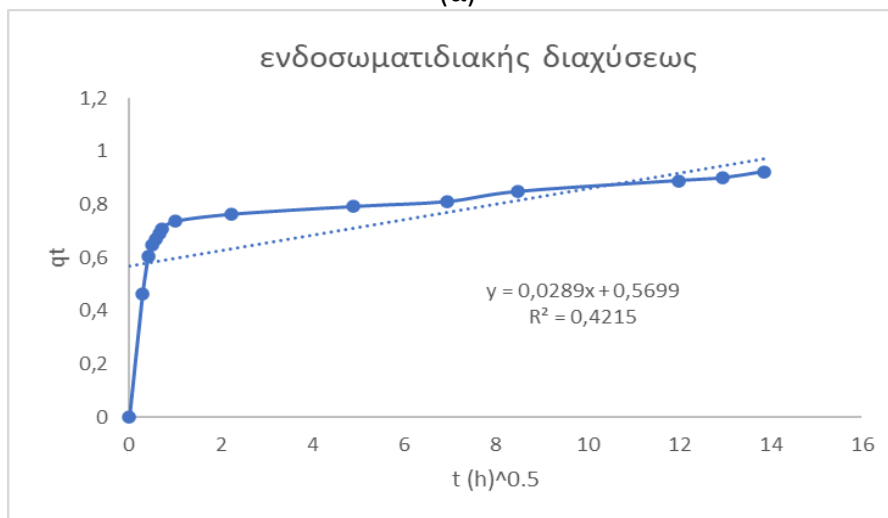
Σχήμα 5.3.2.5: Δείγμα B2) 50%-50% φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, ενεργοποιημένο με διάλυμα 6M.



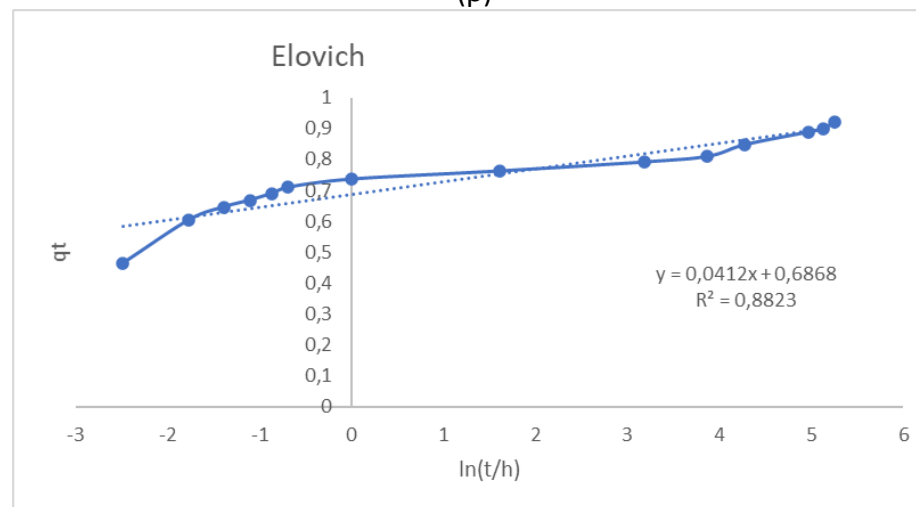
(α)



(β)

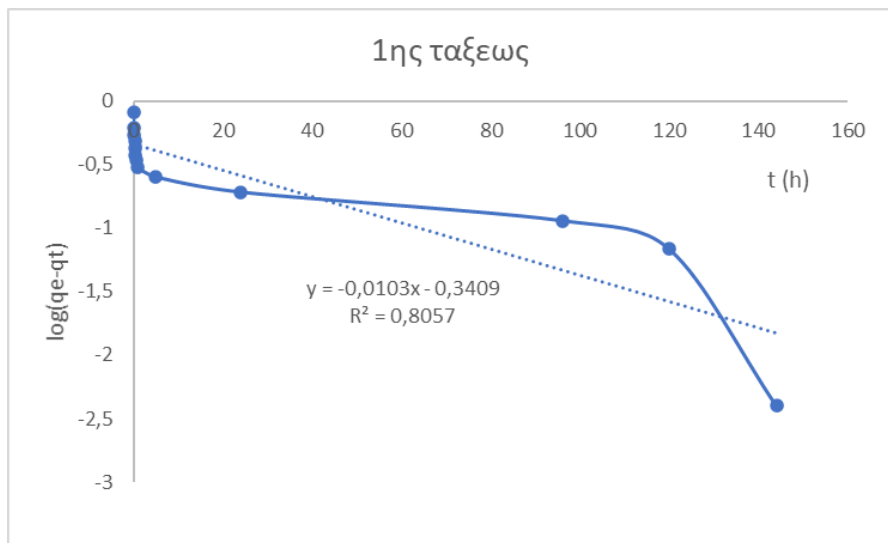


(γ)

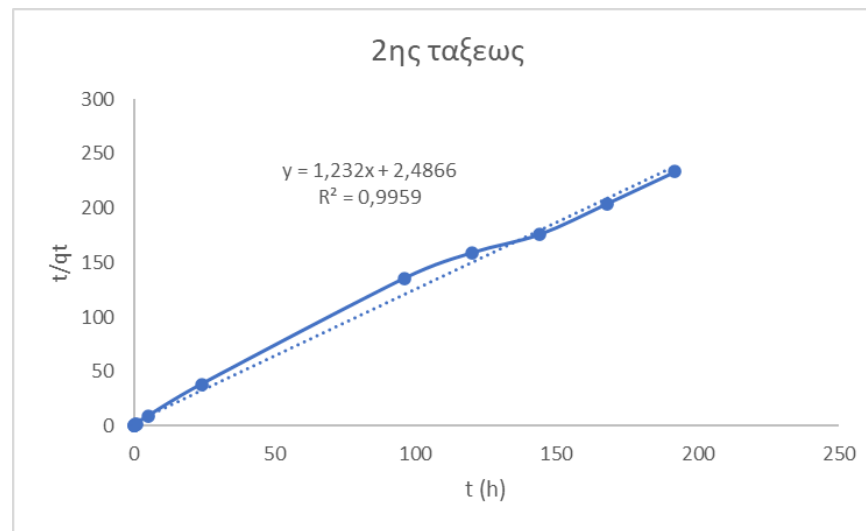


(δ)

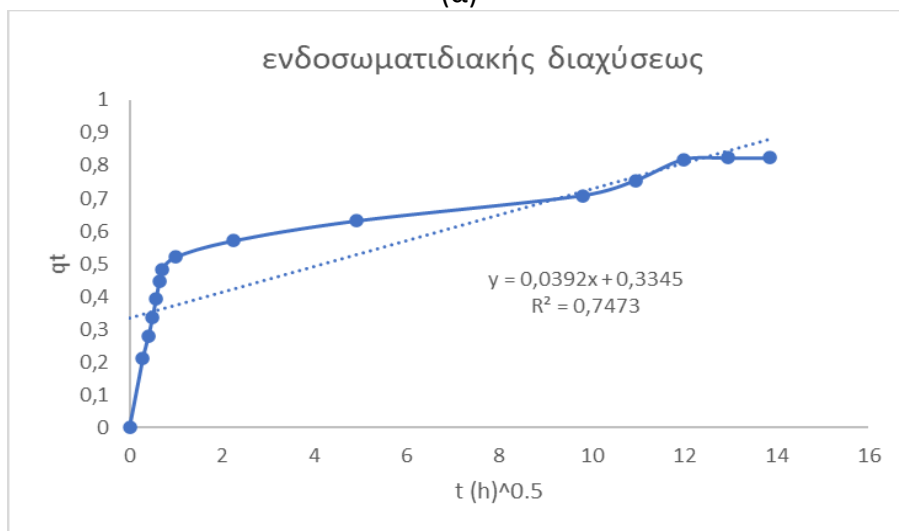
Σχήμα 5.3.2.6: Δείγμα Β3) 50%-50% φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, ενεργοποιημένο με διάλυμα 8M.



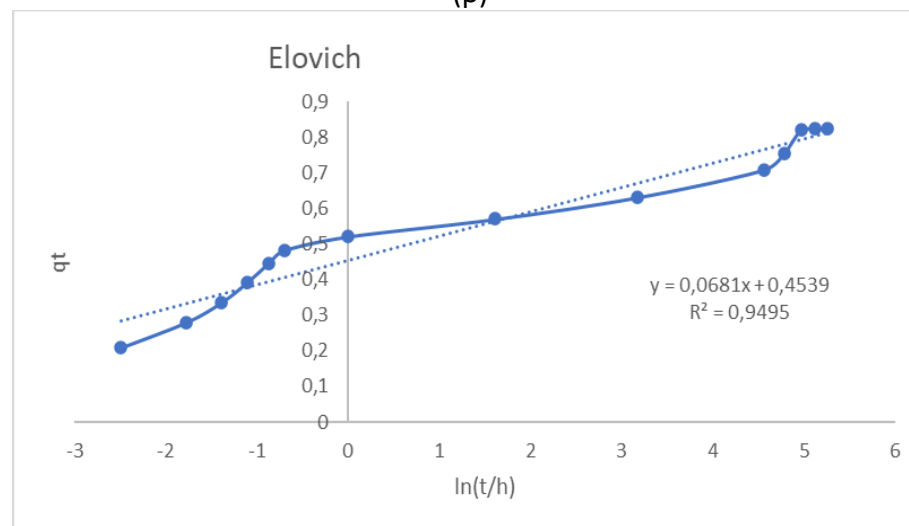
(α)



(β)

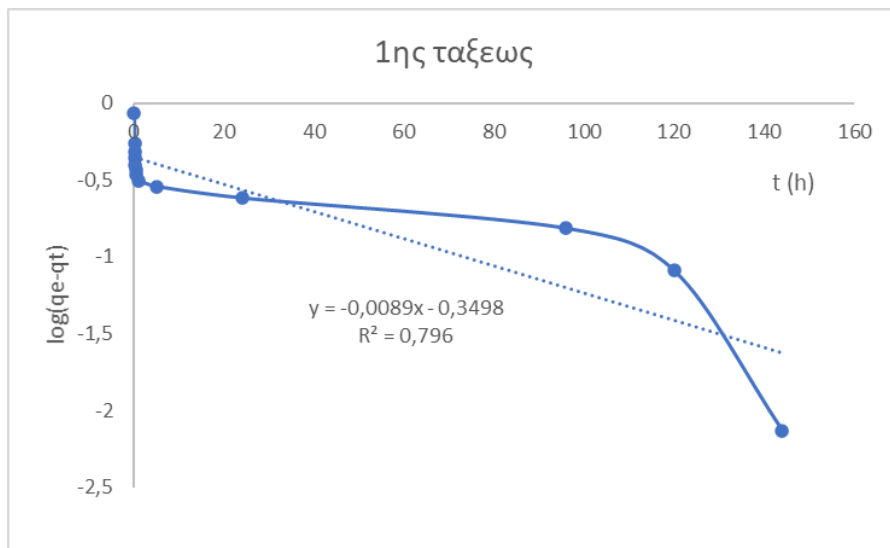


(γ)

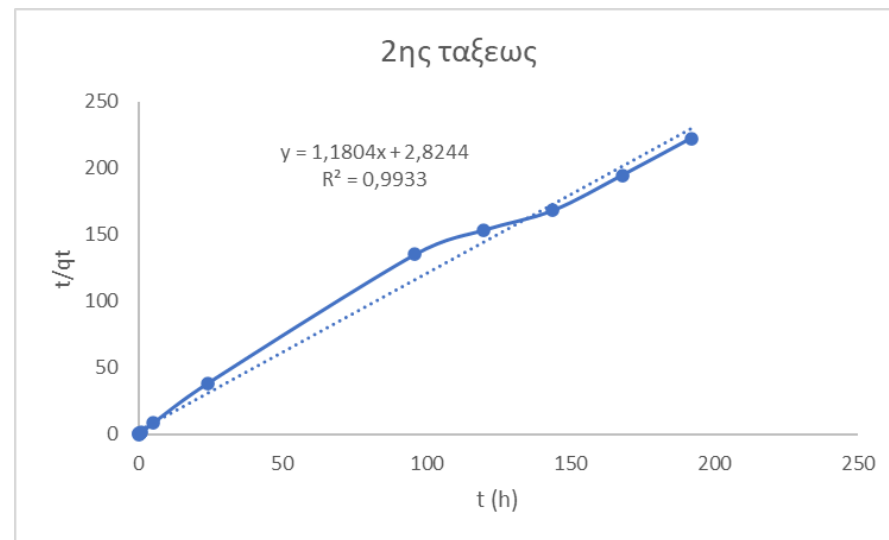


(δ)

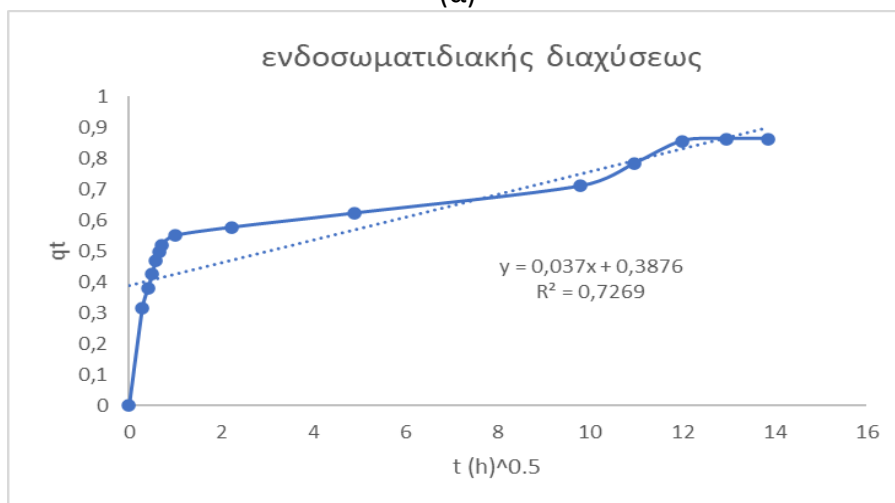
Σχήμα 5.3.2.7: Δείγμα Γ1) 80%-20% φλοιόδα μήλου-ζεόλιθος, ενεργοποιημένο με διάλυμα 3M.



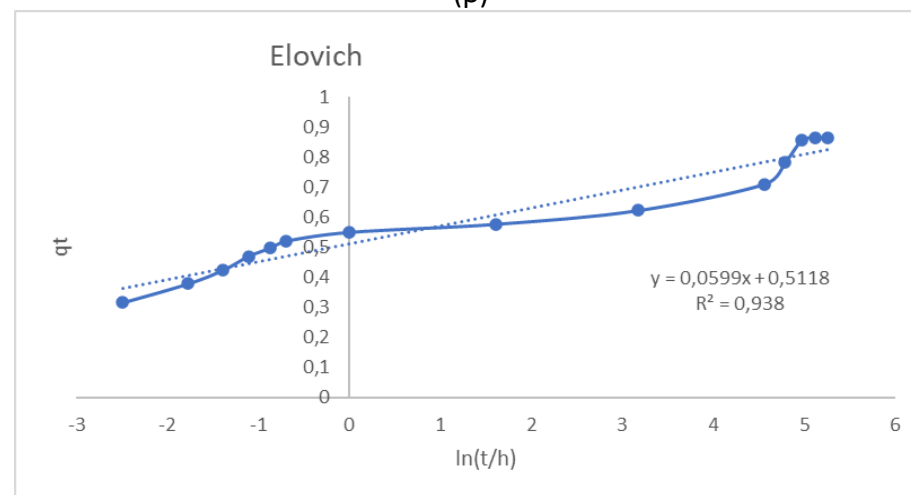
(α)



(β)

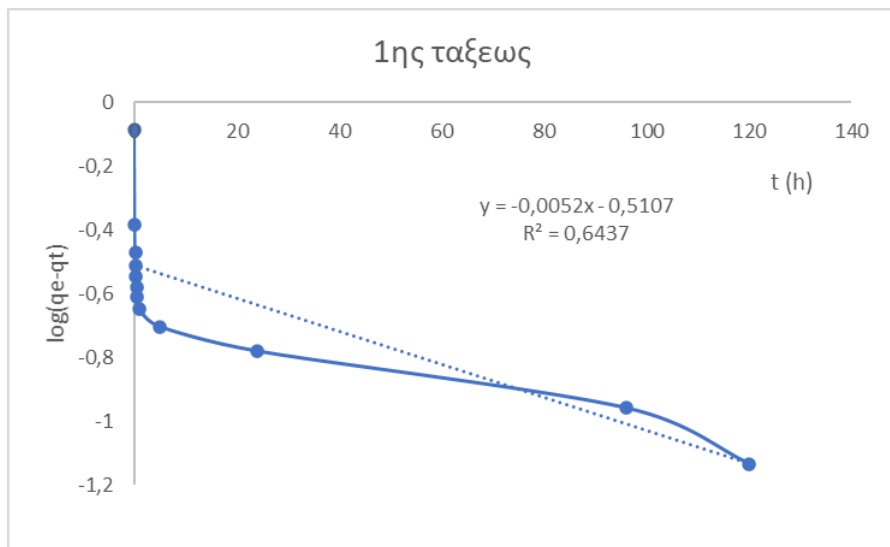


(γ)

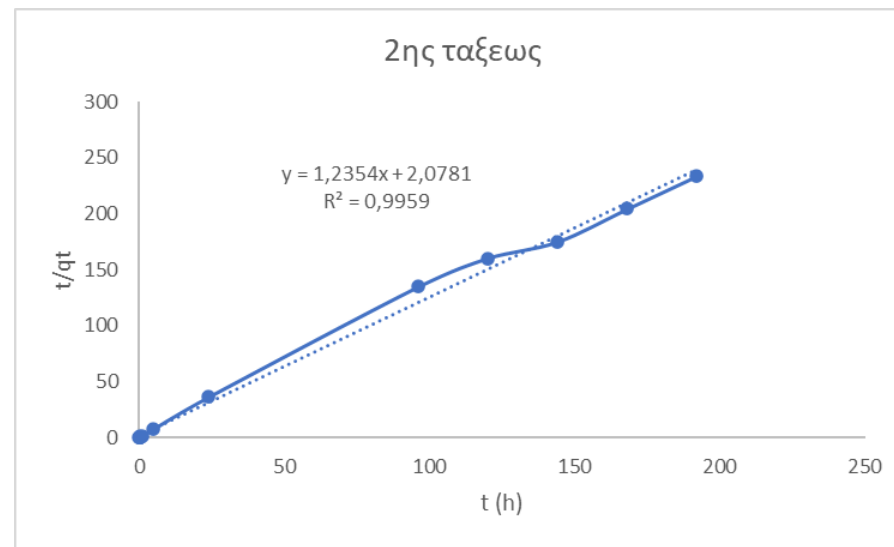


(δ)

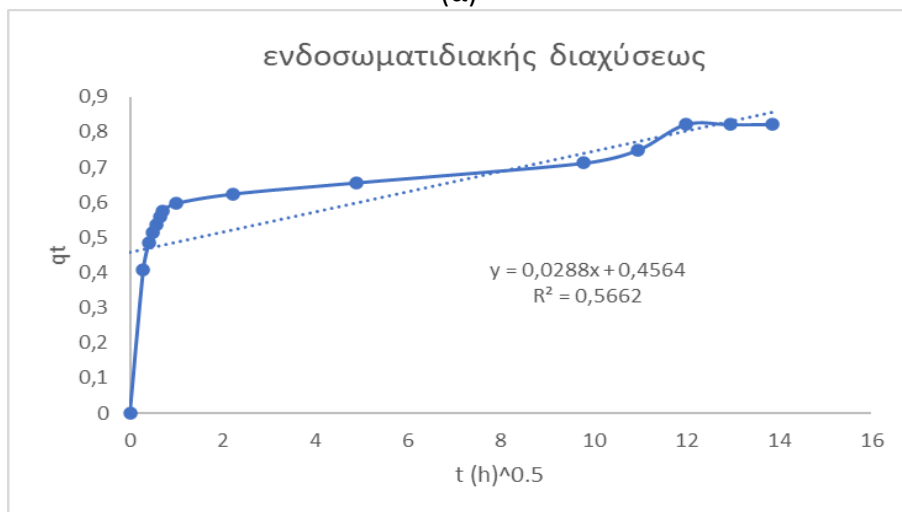
Σχήμα 5.3.2.8: Δείγμα Γ2) 80%-20% φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, ενεργοποιημένο με διάλυμα 6M.



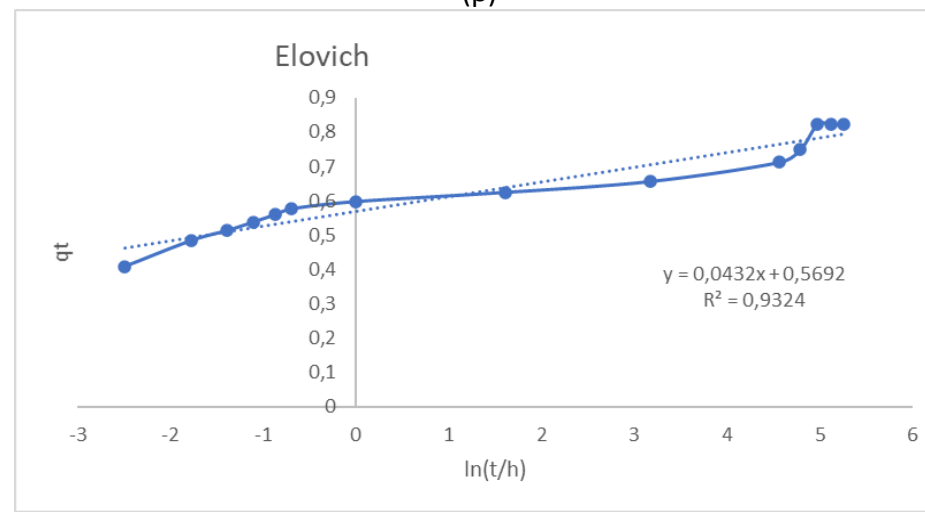
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 5.3.2.9: Δείγμα Γ3) 80%-20% φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, ενεργοποιημένο με διάλυμα 8M.

Επομένως παρατηρώντας τους συντελεστές συσχέτισης των τεσσάρων μοντέλων και συγκρίνοντάς τους επιβεβαιώνεται πως το πρότυπο μοντέλου της κινητικής των δειγμάτων αντιστοιχεί σε αυτή της ψευδο-δεύτερης εξίσωσης. Με βάση αυτό προκύπτει και ο παρακάτω συγκεντρωτικός πίνακας της κινητικής ανάλυσης των δειγμάτων.

Πίνακας 5.3.2.10 : Συγκεντρωτικός πίνακας ανάλυσης κινητικών μοντέλων του κάθε δείγματος.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ HCL	ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ
A1	3M	Ψευδο-δεύτερη
A2	6M	Ψευδο-δεύτερη
A3	8M	Ψευδο-δεύτερη
B1	3M	Ψευδο-δεύτερη
B2	6M	Ψευδο-δεύτερη
B3	8M	Ψευδο-δεύτερη
Γ1	3M	Ψευδο-δεύτερη
Γ2	6M	Ψευδο-δεύτερη
Γ2	8M	Ψευδο-δεύτερη

Για την επιβεβαίωση της ορθότητας και της ακρίβειας των πειραματικών αποτελεσμάτων των συντελεστών των κινητικών μοντέλων της προσρόφησης, εφαρμόστηκε και τύπος της τυπικής απόκλισης για τις πειραματικές (q_{exp}) και τις θεωρητικές τιμές (q_{θεωρ}) που προέκυψαν για το μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξεως. Ο τύπος που χρησιμοποιήθηκε δίνεται παρακάτω :

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ((x_{exp} - x_{cal})/x_{exp})^2}{n - 1}}$$

Όπου x_{exp} αντιστοιχεί στις πειραματικές τιμές και x_{cal} στις θεωρητικές και το n αντιστοιχεί στον αριθμό των μετρήσεων. Από την εφαρμογή του παραπάνω τύπου προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Πίνακας 5.3.2.11: Συγκεντρωτικός πίνακας τυπικής απόκλισης για τις πειραματικές και τις θεωρητικές τιμές.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ	SD
A1	0,33
A2	0,46
A3	0,46
B1	0,06
B2	0,56
B3	0,53
Γ1	0,52
Γ2	0,57
Γ3	0,55

Όλες οι παραπάνω τιμές είναι αρκετά χαμηλές. Αυτό υποδεικνύει πως το μοντέλο είναι καλά προσαρμοσμένο στα πειραματικά δεδομένα. Παρατηρώντας τον **Πίνακα 5.3.2.11** και συγκρίνοντας τις τιμές που προέκυψαν από τη χρήση του τύπου της τυπικής απόκλισης φαίνεται πως τα δείγματα των οποίων είναι προσαρμοσμένα καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα στο μοντέλο είναι το B1 και στη συνέχεια το A1 . Έπειτα ακολουθούν με τη σειρά τα δείγματα A2 και A3, Γ1, Β3, Γ3, Β2 . Τέλος την μεγαλύτερη τιμή έδωσε το Γ2 με απόκλιση 0,51 από το B1 που είχε την καλύτερη τιμή. Από τα παραπάνω δεδομένα προκύπτει πως τα περισσότερα δείγματα δίνουν καλές τιμές για την εγγύτητα των πειραματικών τιμών τους. Επιπλέον οι τιμές αυτές σε συνδυασμό με το R^2 υποδηλώνουν την πολύ καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων των δειγμάτων στα σημεία της καμπύλης της ψευδο-δεύτερης εξίσωσης.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται ο συγκεντρωτικός αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων εξισώσεων των κινητικών μοντέλων.

Πίνακας 5.3.2.12: Συγκεντρωτικός αναλυτικός πίνακας αποτελεσμάτων εξισώσεων των κινητικών μοντέλων.

ΕΞΙΣΩΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ												
ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Ψευδο-πρώτης τάξεως			Ψευδο-δεύτερης τάξεως			Elovich			Ενδοσωματιδιακή Διάχυση		
	K_L (h^{-1})	q_e ($mg\ g^{-1}$)	R^2	K_{SE} ($g\ mg^{-1}h^{-1}$)	q_e ($mg\ g^{-1}$)	R^2	m ($mg\ h\ g^{-1}$)	p ($g\ mg^{-1}$)	R^2	K_D ($mg\ g^{-1}h^{-0.5}$)	Z	R^2
A1	0,03	0,47	0,736	1,02	0,91	0,999	18,72	11,11	0,919	0,05	0,35	0,683
A2	0,02	0,49	0,892	0,70	0,83	0,998	15,34	12,54	0,976	0,04	0,29	0,775
A3	0,03	0,61	0,917	0,45	0,86	0,997	3,87	10,47	0,985	0,05	0,22	0,861
B1	0,03	0,09	0,411	11,93	0,92	1,000	1,12E+10	33,42	0,768	0,02	0,69	0,239
B2	0,01	0,33	0,860	0,65	0,91	0,998	1,18E+05	22,69	0,957	0,03	0,53	0,520
B3	0,02	0,28	0,802	0,87	0,91	0,999	7,05E+05	24,25	0,882	0,03	0,57	0,421
Γ1	0,02	0,46	0,806	0,61	0,81	0,996	5,34E+01	14,68	0,950	0,04	0,33	0,747
Γ2	0,02	0,45	0,796	0,49	0,85	0,993	3,09E+02	16,71	0,938	0,04	0,39	0,727
Γ3	0,01	0,31	0,644	0,73	0,81	0,996	2,28E+04	23,15	0,932	0,03	0,46	0,566

5.3.3 Σύγκριση αποτελεσματικότητας δειγμάτων φλοΐδας και πυρήνα μήλου [3]

σειρά αύξησης της προσρόφησης	Φλοΐδα μήλου	Πυρήνας μήλου
	(50-50% w./w. φλοΐδα μήλου-ζεόλιθος, 3M)> (50-50% w./w. φλοΐδα μήλου-ζεόλιθος, 8M) > (100% w./w. φλοΐδα μήλου, 3M > (50-50% w./w. φλοΐδα μήλου-ζεόλιθος, 6M)> (100% w./w. φλοΐδα μήλου, 6M) > (80-20% w./w. φλοΐδα μήλου-ζεόλιθος, 8M) > (80-20% w./w. φλοΐδα μήλου-ζεόλιθος, 3M) > (80-20% w./w. φλοΐδα μήλου-ζεόλιθος, 6M) > (100% w./w. φλοΐδα μήλου, 8M)	(50-50 % w./w. πυρήνας μήλου-ζεόλιθος, 8M)> (80-20 % w./w. πυρήνας μήλου-ζεόλιθος, 8M)> (100% % w./w. πυρήνας μήλου, 8M)> (80-20 % w./w. πυρήνας μήλου-ζεόλιθος, 6M)≥ (50-50 % w./w. πυρήνας μήλου-ζεόλιθος, 6M)> (100% % w./w. πυρήνας μήλου, 6M)
συγκέντρωση HCL	υψηλότερα ποσοστά προσρόφησης με χρήση 3M	υψηλότερα ποσοστά προσρόφησης με χρήση 8M
κινητικό μοντέλο	κινητική δεύτερης τάξεως	κινητική δεύτερης τάξεως

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 5

1. Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 10(5), 716–724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
2. Ioannou, Z., & Simitzis, J. (2009). Adsorption kinetics of phenol and 3-nitrophenol from aqueous solutions on conventional and novel carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 954–964. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.098>
3. Παπαρσένου Ζ., 2020. ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΥΑΝΟ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΑΠΟ ΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΠΥΡΗΝΑ ΜΗΛΟΥ (*Malus domestica*) ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ, 1–86.

6 Συμπεράσματα

- Η σειρά του ποσοστού της προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου στα διάφορα προσροφητικά μέσα μετά από 24h ακολουθεί ως εξής: B1(50-50% w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, 3M) > B3(50-50% w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, 8M) > A1(100% w./w. φλοίδα μήλου, 3M) > B2(50-50% w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, 6M) > A2(100% w./w. φλοίδα μήλου, 6M) > Γ3(80-20% w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, 8M) > Γ1(80-20% w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, 3M) > Γ2(80-20% w./w. φλοίδα μήλου-ζεόλιθος, 6M) > A3(100% w./w. φλοίδα μήλου, 8M)
- Η συγκέντρωση του οξέος με το οποίο ενεργοποιήθηκαν τα υλικά δεν φαίνεται να καθορίζει την σειρά ποσοστού προσρόφησης. Παρατηρείται μικρή βελτίωση της προσρόφησης με την χρήση συγκέντρωσης 3M.
- Τα σύνθετα υλικά που αποτελούνται από 50% ζεόλιθο και 50% φλοίδα μήλου φαίνεται να παρουσιάζουν καλύτερη προσρόφηση από τα υπόλοιπα. Ακολουθούν τα υλικά αποτελούμενα από 100% φλοίδα μήλου και τέλος τα υλικά αποτελούμενα από 80% φλοίδα μήλου και 20% ζεόλιθο.
- Από τα αποτελέσματα της κινητικής ανάλυσης που εφαρμόστηκαν στα πειραματικά δεδομένα φαίνεται πως όλα τα υλικά ακολουθούν κινητική δεύτερης τάξεως που σημαίνει ότι η προσρόφηση της χρωστικής, μπλε του μεθυλενίου, στα υλικά γίνεται με χημικό τρόπο.