



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ

ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

**«ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΨΗΛΗΣ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗΣ ΑΞΙΑΣ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ
ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΧΥΜΟΠΟΙΗΣΗΣ
ΜΑΝΤΑΡΙΝΙΟΥ (*Citrus reticulata*)»**



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

Όνοματεπώνυμο φοιτητή: ΠΑΡΧΑΡΙΔΟΥ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή : ΙΩΑΝΝΟΥ ΖΑΧΑΡΙΑΣ, Επικ. Καθ. Π.Α., Επιβλέπων

ΓΙΑΓΚΙΝΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, Αναπλ. Καθ. Π.Α.

ΠΕΤΣΑΣ ΑΝΔΡΕΑΣ, ΕΤΕΠ Π.Α.

ΜΥΡΙΝΑ, ΛΗΜΝΟΣ

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2020

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	6
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΜΕΡΟΣ.....	7
1. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	7
1.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	10
1.2.1 ΜΟΝΤΕΛΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ.....	11
1.2.1.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΨΕΥΔΟ- ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΕΩΣ.....	11
1.2.1.2 ΜΟΝΤΕΛΟ ΨΕΥΔΟ- ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΕΩΣ.....	11
1.2.1.3 ΕΞΙΣΩΣΗ ΕΛΟΝΙΧ.....	12
1.2.1.4 ΕΝΔΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΔΙΑΧΥΣΗ.....	12
1.2.2 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	12
1.2.2.1 ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR.....	13
1.2.2.2 ΙΣΟΘΕΡΜΗ FREUDLICH.....	14
1.2.2.3 ΙΣΟΘΕΡΜΗ DUBILIN- RADUSHKEVISH- POLANYI (D-R)	15
1.2.2.4 ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΒΕΤ	16
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1	17
2. ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ.....	19
2.2 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ.....	19
2.3 ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ.....	21
2.4 ΖΕΟΛΙΘΟΣ.....	24
2.4.1 ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ.....	25
2.4.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΖΕΟΛΙΘΟΥ.....	26
2.5 ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ.....	26
2.5.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	27
2.5.2 ΜΟΡΦΕΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	28

2.5.3 ΧΗΜΕΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	29
2.5.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	30
2.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	31
2.6.1 ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΕΣ ΑΖΩΤΟ ΚΑΙ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ.....	32
2.6.1.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΒΕΤ 77Κ.....	33
2.6.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM).....	33
2.6.3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΕΛΕΥΣΗΣ (TEM).....	34
2.6.4 ΜΕΘΟΔΟΣ ΒΟΕΗΜ.....	35
2.6.5 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΜΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER	35
2.6.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ	37
2.6.7 ΘΕΡΜΟΒΑΡΥΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (THERMAL GRAVIMETRIC ANALYSIS TGA).....	37
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2	38
3. ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΑΝΤΕΣ.....	43
3.1 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	43
3.1.1 ΣΧΕΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ – ΔΟΜΗΣ.....	43
3.1.2 ΚΑΤΗΓΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ.....	44
3.1.3 ΚΥΑΝΟ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ (ΜΕΤΗΛΕΝΕ ΒΛΕ).....	45
3.1.3.1 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ – ΑΝΤΙΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ (ΜΒ).....	47
3.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ.....	48
3.3 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ (ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ, ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ, ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ) ΑΠΟ ΒΙΟΕΝΕΡΓΑ ΥΛΙΚΑ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΩΝ.....	50
3.4 ΜΑΝΤΑΡΙΝΙ (<i>CITRUS RETICULATA</i>)	52
3.4.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ.....	52
3.4.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΕΜΠΟΡΙΑ ΜΑΝΤΑΡΙΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΣΤΟ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ.....	54
3.4.3 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΧΥΜΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΑΝΤΑΡΙΝΙΟΥ.....	56
3.4.4 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΦΛΟΥΔΑ ΜΑΝΤΑΡΙΝΙΟΥ.....	60

3.4.5 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗΣ ΑΞΙΑΣ ΑΠΟ ΥΠΟΠΡΟΙΟΝΤΑ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΧΥΜΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	61
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3	63
4. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	69
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	70
5.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	71
5.1.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	71
5.1.2 ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΑ.....	71
5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	71
5.2.1.1 ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	71
5.2.1.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ.....	72
5.2.1.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΡΟΦΗΣΗΣ.....	73
5.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	73
5.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	74
5.4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ (ΜΒ).....	74
5.4.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΣΕ ΗCL 4Μ, 6Μ.....	85
5.4.3 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ.....	113
5.5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	118
6. ΕΡΕΥΝΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΑΠΟ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΕΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΑ.....	120
7. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΝΕΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	122
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	125
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ.....	126

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, μελετάται η ανάπτυξη βιοενεργών υλικών μέσω χημικής ενεργοποίησης, έτσι ώστε να προσροφούν ποσότητες χρωστικών ενώσεων από υδατικά διαλύματα, με σκοπό τον καθαρισμό και εξυγίανση των υδάτων. Τα βιοενεργά αυτά προσροφητικά μέσα, προέρχονται από λιγνοκυτταρινούχα απόβλητα της βιομηχανίας χυμοποίησης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οι φλούδες και τα κουκούτσια από μανταρίνι (*Citrus reticulata*) σε συνδυασμό με ζεόλιθο είτε ξεχωριστά (100% φλούδα w/w, 100% κουκούτσι w/w) είτε σε μίγματα, με αναλογίες 50%-50% w./w. (50% φλούδα+ 50% ζεόλιθος, 50% κουκούτσι + 50% ζεόλιθος) και 80%-20% w./w. (80% ζεόλιθος +20% φλούδα, 80% ζεόλιθος +20% κουκούτσι) χημικά ενεργοποιημένα σε συγκέντρωση HCL οξέος 4M. Τα δείγματα που περιείχαν κουκούτσι υπέστησαν χημική ενεργοποίηση και σε υψηλότερη συγκέντρωση HCL οξέος 6M. 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: ψευδο-πρώτης τάξεως, ψευδο-δεύτερης τάξεως, Elovich και ενδοσωματιδιακής διαχύσεως. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η σειρά προσροφήσεως των δειγμάτων που ενεργοποιήθηκαν με HCL 6M αυξάνεται ως εξής: Γ(20% κουκούτσι + 80% ζεόλιθος) > E(50% φλούδα + 50% ζεόλιθος) > Z(20% φλούδα+ 80% ζεόλιθος) > B(50% κουκούτσι + 50% ζεόλιθος) > Δ(100% φλούδα) > A(100% κουκούτσι). Αντίστοιχη είναι και η σειρά αύξησεως της προσρόφησης του MB σε δείγματα που ενεργοποιήθηκαν στα 4M δηλαδή Γ(20% κουκούτσι + 80% ζεόλιθος) > B(50% κουκούτσι + 50% ζεόλιθος) > A(100% κουκούτσι). Συγκρίνοντας τα δείγματα στις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις HCL παρατηρούμε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης του MB από τα υλικά. Από τα αποτελέσματα της κινητικής ανάλυσης που εφαρμόστηκαν στα πειραματικά δεδομένα παρατηρούμε ότι τα δείγματα A (100% κουκούτσι), Δ (100% φλούδα) και Γ (20% κουκούτσι + 80% ζεόλιθος) ακολουθούν κινητική δεύτερης τάξεως που σημαίνει ότι η προσρόφηση του MB στα υλικά γίνεται με χημικό τρόπο, το δείγμα Z (20% φλούδα+ 80% ζεόλιθος) ακολουθεί αρχικά ενδοσωματιδιακή διάχυση ή/και ψευδο-δεύτερης τάξεως και εν συνεχεία κινητική ψευδο-δεύτερης τάξεως, το δείγμα B (50% κουκούτσι + 50% ζεόλιθος) ακολουθεί αρχικά ενδοσωματιδιακή διάχυση και εν συνεχεία κινητική ψευδοδεύτερης τάξεως και το E (50% φλούδα + 50% ζεόλιθος) ακολουθεί το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διαχύσεως ή/και την κινητική της Elovich.

ABSTRACT

In the present research, the development of bioactive materials through chemical activation is studied in order to adsorb quantities of dyes from aqueous solutions, for the purpose of purification and purification of water. These bioactive adsorbents are derived from lignocellular waste from the juice industry. Specifically, mandarin peels and pits (*Citrus reticulata*) were used in combination with zeolite either separately (100% peel w / w, 100% peel w / w) or in blends with 50% -50% w./w ratios . (50% peel + 50% zeolite, 50% pellet + 50% zeolite) and 80% -20% w./w. (80% zeolite + 20% peel, 80% zeolite + 20% pellets) chemically activated at 4M acid HCL. The pumice-containing samples were chemically activated at a higher concentration of 6M acid HCL. Next, the adsorption of the methylene blue pigment on the above samples is studied and compared with the zeolite. Four different kinetic models are applied to the experimental adsorption data: pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intraparticle diffusion. The results show that the adsorption order of the samples activated with HCL 6M increased as follows: C (20% pellet + 80% zeolite)> E (50% pellet + 50% zeolite)> Z (20% pellet + 80% zeolite)> B (50% pellet + 50% zeolite)> D (100% pellet)> A (100% pellet). Corresponding is the order of increasing MB adsorption on samples activated at 4M, namely C (20% pellet + 80% zeolite)> B (50% pellet + 50% zeolite)> A (100% pellet). By comparing the samples at the two different HCL concentrations, it is observed that increasing the acid concentration leads to an increase in MB adsorption by the materials. From the results of the kinetic analysis applied to the experimental data we can see that samples A (100% pellet), D (100% pellet) and C (20% pellet + 80% zeolite) follow a second order kinetics which means that the adsorption of MB in the materials chemically, sample Z (20% peel + 80% zeolite) follows intraparticle diffusion and / or pseudo-second order, followed by pseudo-second kinetics, sample B (50% pellet + 50% zeolite).) followed by intracellular diffusion followed by kinetic false propagation odefteris order and E (50% peel + 50% zeolite) follows the model of intraparticle diffusion and / or the kinetics of Elovich.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η ραγδαία ανάπτυξη της βιομηχανίας, η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και ο σύγχρονος τρόπος ζωής είναι μόνο μερικοί από τους παράγοντες που ευθύνονται για τη ρύπανση και τη μόλυνση του περιβάλλοντος, δηλαδή του αέρα του νερού και του εδάφους. Οι τεράστιες ποσότητες αποβλήτων που παράγονται καθημερινά από τις βιομηχανίες, τα εργοστάσια, τις επιχειρήσεις, και τα νοικοκυριά προκαλούν σοβαρές συνέπειες στο περιβάλλον συνεπώς και στην ανθρώπινη υγεία.[21,20] Ωστόσο έχουν αναπτυχθεί πολλές φυσικές, χημικές, και βιολογικές διεργασίες έτσι ώστε η ρύπανση του περιβάλλοντος να αντιμετωπιστεί. Ανάμεσα σε πολλές διαθέσιμες τεχνικές, η διαδικασία της προσρόφησης χρησιμοποιείται ευρέως και θεωρείται απλή διαδικασία. Με την προσρόφηση όχι μόνο απομακρύνονται επιτυχώς διάφοροι ρύποι από το περιβάλλον, αλλά δεν δημιουργούνται και επιπλέον ρύποι, αφού δεν παράγονται επικίνδυνες ουσίες για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία κατά τη διάρκεια της διαδικασίας.[1]

1.1. ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

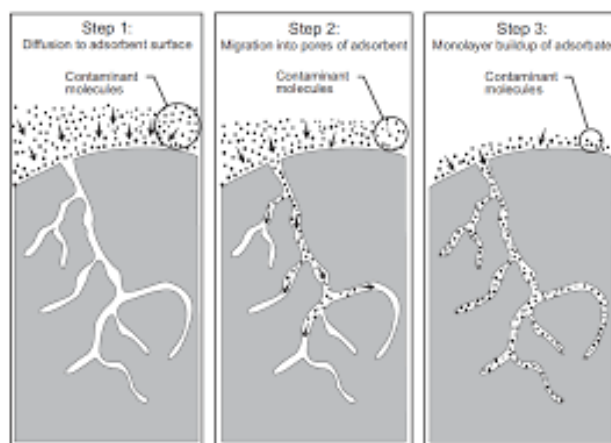
Η προσρόφηση είναι η διαδικασία συσσώρευσης και διαχωρισμού ουσιών που είναι σε διάλυση πάνω σε κατάλληλη επιφάνεια.[2] Πρόκειται για ένα φαινόμενο, μια διαδικασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία μια ουσία αυξάνει τη συγκέντρωσή της σε μία διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Οι συνδυασμοί αυτών των φάσεων μπορεί να είναι: υγρού – υγρού, υγρού – στερεού, αερίου – υγρού ή αερίου – στερεού. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσρόφημα και η φάση στην επιφάνεια της οποίας γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητικό υλικό ή προσροφητής .[2] Η προσρόφηση σε στερεούς προσροφητές έχει μεγάλη περιβαλλοντική σημασία λόγω του ότι μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά ρυπαντές που βρίσκονται τόσο στην αέρια, όσο και στην υγρή φάση. Λόγω της υψηλής απομάκρυνσης των ρυπαντών που επιτυγχάνεται, η διεργασία αυτή χρησιμοποιείται συχνά στην επεξεργασία νερού ή αποβλήτων. Το φαινόμενο της προσρόφησης πραγματοποιείται σε τέσσερα διακριτά βήματα:

1.Μεταφορά μάζας στο διάλυμα .Η μεταφορά μάζας στο διάλυμα περιλαμβάνει ,τη μετακίνηση της οργανικής ύλης που πρόκειται να προσροφηθεί μέχρι το στρώμα του σταθερού υγρού φιλμ που περιβάλλει τον προσροφητή. Η μεταφορά μάζας γίνεται λόγω δυνάμεων διασποράς και διάχυσης.

2.Μεταφορά μέσο διάχυσης στο ακίνητο φιλμ που πρόσκειται στην επιφάνεια προσρόφησης . Η μεταφορά λόγω διάχυσης στο φιλμ περιγράφει τη μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης που λαμβάνει χώρα στο ακίνητο σταθερό φιλμ μέχρι την είσοδο των πόρων.

3.Μεταφορά προς τους πόρους του προσροφητή. Η μεταφορά στους πόρους περιλαμβάνει την κίνηση του υλικού που πρόκειται να προσροφηθεί ανάμεσα στους πόρους του προσροφητή από ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης των πόρων του υγρού και διάχυσης κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητή.

4. Προσρόφηση (ή ρόφηση). Η προσρόφηση περιλαμβάνει την πρόσδεση του υλικού στην επιφάνεια του προσροφητή σε κατάλληλη θέση προσρόφησης. Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή αλλά και στο εσωτερικό: στους μικρόπορους, μεσόπορους και μακρόπορους. [9]



Εικόνα 1.1.1 : Μηχανισμός προσρόφησης

Η συγκράτηση των μορίων της ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητικού μπορεί να οφείλεται στον υδρόφοβο χαρακτήρα του, ή στην ελκτική επίδραση διαφόρων δυνάμεων, όπως δεσμών υδρογόνου, αλληλεπιδράσεων διπόλων και μοριακών δυνάμεων Van der Waals μεταξύ μορίων ουσίας και προσροφητικού υλικού. Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή είναι οι εξής:

Φυσική προσρόφηση : Στην περίπτωση αυτή, η προσρόφηση οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals, χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια και παρατηρείται περισσότερο στις χαμηλές θερμοκρασίες. Στη φυσική προσρόφηση, τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού χωρίς κάποιο συγκεκριμένο σημείο συγκράτησής τους και η συγκράτηση είναι αντιστρεπτή. Η φυσική προσρόφηση των μη πολικών στερεών αποδίδεται στις δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και των γραμμομορίων προσροφήματος. Η ισχύς της φυσικής προσρόφησης ελαττώνεται γρήγορα με την απόσταση και είναι μεγαλύτερη για εκείνα τα μόρια, που εξασφαλίζουν μικρή απόσταση από την επιφάνεια του προσροφητικού. Επιπλέον στην φυσική προσρόφηση η θερμότητα ρόφησης είναι χαμηλή (συνήθως <math><10 \text{ kcal/mol}</math>) και σχεδόν ίση με τη θερμότητα υγροποίησης της προσροφημένης ουσίας. Έτσι είναι άμεσα συνδεδεμένη με το φαινόμενο υγροποίησης της ουσίας και σχετίζεται με το σχηματισμό πολυστοιβαδικής ρόφησης. [2,3,4]

Χημική προσρόφηση: Όταν, δημιουργούνται χημικοί ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας προσρόφησης, όπως δεσμοί υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων τότε έχουμε χημική προσρόφηση, που χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια, παρατηρείται στις υψηλές θερμοκρασίες και είναι μη αντιστρεπτή. Η χημειορόφηση συνοδεύεται από μεγάλες (μεταξύ 10 και 100 kcal/mol) θερμότητες ρόφησης και είναι μονοστοιβαδική. Αυτό σημαίνει ότι κάποιο ρευστό μπορεί

να προσροφηθεί "χημικά" μόνο από συγκεκριμένες (συνήθως λίγες) στερεές επιφάνειες. Τέλος, η χημική προσρόφηση διακρίνεται σε 4 μορφές [5]:

1.Ανταλλαγή ιόντων: Όταν η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονταλλακτών, όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία και η προσρόφηση ονομάζεται ηλεκτροστατική. Η φύση των ανόργανων ιόντων επηρεάζει την ευκολία των αντιδράσεων ανταλλαγής.

2.Πρωτονίωση (ως υποπερίπτωση της ιονανταλλαγής): Παρατηρείται στην προσρόφηση βασικών ενώσεων, οι οποίες αποκτούν θετικό φορτίο και προσροφούνται ισχυρά με ιοντο-ανταλλαγή.

3.Δεσμοί υδρογόνου: Οι δεσμοί υδρογόνου λαμβάνουν χώρα με σχηματισμό γέφυρας υδρογόνου μεταξύ δυο ηλεκτροαρνητικών ατόμων. Αυτό το είδος της προσρόφησης είναι δύσκολο να καταταχθεί σε φυσική ή χημική, θεωρείται όμως ότι συνυπάρχει με τη διεργασία της πρωτονίωσης. Η μικρή ισχύς οφείλεται στη μερική μεταφορά φορτίου σε αντίθεση με την πρωτονίωση, όπου η μεταφορά φορτίου είναι πλήρης.

4.Σχηματισμός συμπλόκων ενώσεων: Η προσρόφηση μπορεί να περιλαμβάνει και το σχηματισμό συμπλόκων ενώσεων. Τα σύμπλοκα είναι σχηματισμοί που προέρχονται από υποκαταστάτες δότες μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίου και κατιόντα μεταβατικών μετάλλων (δέκτες ηλεκτρονίων). Ο αριθμός των υποκαταστατών, γύρω από ένα ιόν, εξαρτάται από το μέταλλο και το σχήμα των υποκαταστατών. Υπάρχουν δυο είδη συμπλόκων ενώσεων, οι ενώσεις σχήματος εσωτερικής σφαίρας με τους υποκαταστάτες απευθείας ενωμένους με το μεταλλικό ιόν και οι ενώσεις σχήματος εξωτερικής σφαίρας, όπου οι υποκαταστάτες δεν είναι απευθείας ενωμένοι.

Πίνακας 1.1 : Σύγκριση φυσικής και χημικής ρόφησης

Παράμετρος	Φυσική Ρόφηση	Χημική Ρόφηση
1. Είδος στερεού	Όλα	Μερικά
2. Είδος ροφημένου	Όλα τα αέρια κάτω από τη T_c	Μερικά χημικώς ενεργά αέρια
3. Θερμοκρασία	<5 kcal/mol	10-100 kcal/mol
4. Ενθαλπία ρόφησης	Χαμηλή	Συνήθως υψηλή
5. Ρυθμός ρόφησης & ενέργεια ενεργοποίησης	Μεγάλος Συνήθως μηδαμινή	Ποικίλει ανάλογα με την ενέργεια ενεργοποίησης
6. Κάλυψη επιφάνειας	Πολυστοιβαδική	Μονοστοιβαδική
7. Αντιστρεπτότητα	Πάντα αντιστρεπτή	Συχνά αντιστρεπτή

1.2. ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Μια χημική αντίδραση χαρακτηρίζεται σαν μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή κλπ. όταν μόνο ένα, δύο ή τρία μόρια, αντίστοιχα, λαμβάνουν ενεργό μέρος σ' αυτή. Οι μονομοριακές αντιδράσεις ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης, η ταχύτητα τους, είναι ανάλογη προς της συγκέντρωση ενός μόνο αντιδρώντος συστατικού. Μια διμοριακή αντίδραση είναι απαραίτητως δευτέρας τάξεως, ενώ το αντίθετο δεν ισχύει. Αυτό σημαίνει ότι, συχνά, η τάξη μιας αντίδρασης απλώς περιγράφει τη μαθηματική εξίσωση του ρυθμού με τον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση ή τον εκθέτη της εξίσωσης και δεν αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα του υπό μελέτη συστήματος. Ένας μεγάλος αριθμός μόνο- διμό- αλλά και τριμοριακών αντιδράσεων ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Δηλαδή η ταχύτητα τους δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση κανενός συστατικού της αντίδρασης. Ωστόσο, όταν αλλάξουν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση τότε η τάξη μιας αντίδρασης μπορεί να αλλάξει και αυτή. Για την εύρεση του μηχανισμού οποιασδήποτε αντίδρασης δεν αρκεί μόνον ο καθορισμός της τάξεώς της. Συχνά απαιτούνται πολύπλευρες πληροφορίες που εξάγονται με διάφορες μεθόδους καθώς και μια επαρκή γνώση της χημικής συμπεριφοράς των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ή προκύπτουν από αυτήν. Τότε μόνο μπορούν να εξακριβωθούν τα ενδιάμεσα στάδια και οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή των κινητικών μοντέλων προσρόφησης. [14]

1.2.1. ΜΟΝΤΕΛΑ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

Η κινητική ανάλυση δεν επιτρέπει μόνο τον προσδιορισμό του ρυθμού της ρόφησης, αλλά από αυτήν είναι δυνατό να προκύψουν πληροφορίες, οι οποίες με την κατάλληλη ερμηνεία, επιτρέπουν τη διατύπωση λογικών υποθέσεων για τον πιθανό μηχανισμό που λαμβάνει χώρα και τα στάδια μέσω των οποίων σχηματίζονται τα τελικά προϊόντα. Σε ένα σύστημα είναι δυνατό να δρουν ταυτόχρονα περισσότερες από μία διεργασίες, κάτι που καθιστά τον προσδιορισμό του ολικού κινητικού μοντέλου περίπλοκο. Συνήθως γίνεται η παραδοχή ότι μία από τις διεργασίες κυριαρχεί σε σχέση με τις άλλες και αποτελεί το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό. Για τον προσδιορισμό του πιθανού μηχανισμού ρόφησης διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί. Με σκοπό να βρεθεί η κατάλληλη μαθηματική έκφραση της εξαρτήσεως της πορείας του φαινομένου από το χρόνο, εξετάζεται η δυνατότητα προσαρμογής των κινητικών εξισώσεων στα πειραματικά δεδομένα του προσροφητικού συστήματος.

1.2.1.1. ΕΞΙΣΩΣΗ ΨΕΥΔΟ - ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ (Pseudo – first order)

Το ψευδό – πρώτης τάξης κινητικό μοντέλο δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση [19]:

$$\log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} * t$$

Η παραπάνω εξίσωση του Langergen είναι η πρώτη σχέση που προτάθηκε με επιτυχία για να περιγράψει τη ρόφηση υγρού/στερεού συστήματος και στηρίζεται στη χωρητικότητα του προσροφητικού υλικού. Η σχέση περιγράφει το ρυθμό προσρόφησης ενός μορίου που προσροφάται σε μία επιφάνεια. [12,13]

Τα q_e και q_t είναι οι ποσότητες σε γραμμομόρια της προσροφημένης χρωστικής ανά γραμμάριο προσροφητικού στην ισορροπία και σε χρόνο t αντίστοιχα, και k_1 είναι η σταθερά ισορροπίας της ψευδό – πρώτης τάξης απορρόφησης (min^{-1}). Η κλίση της ευθείας του $\log(q_e - q_t)$ σε σχέση με τον χρόνο χρησιμοποιείται για να καθοριστεί η σταθερά ισορροπίας της ψευδό – πρώτης τάξης απορρόφησης, k_1 και η αποτέμνουσα για εύρεση της ποσότητας της προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία, q_e .

1.2.1.2. ΕΞΙΣΩΣΗ ΨΕΥΔΟ – ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ (Pseudo – second order)

Ο ρυθμός της αντίδρασης δεύτερης τάξης δίνεται από τη σχέση [19]:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 * (q_e^2)} + \frac{1}{q_e}$$

όπου k_2 ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) είναι η σταθερά ισορροπίας και η κλίση της ευθείας είναι το t/qt που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ποσότητας της προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία. Από την υποτέμνουσα μπορεί να υπολογιστεί η σταθερά K_2 ($\text{gg}^{-1} \text{min}^{-1}$) της ψευδό – δεύτερης τάξης απορρόφησης. [12,13]

1.2.1.3.ΕΞΙΣΩΣΗ ELOVICH

Η εξίσωση Elovich χρησιμοποιείται για την περιγραφή της χημειορόφησης αερίων σε στερεά και σπανιότερα σε συστήματα υγρών. Η γραμμική μορφή της εξίσωσης Elovich είναι : [15,19]

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \ln t$$

όπου α ($gg^{-1} \text{ min}^{-1}$) είναι ο αρχικός ρυθμός απορρόφησης και η παράμετρος β (gg^{-1}) έχει σχέση με την έκταση της καλυπτόμενης επιφάνειας, και της ενέργειας ενεργοποίησης για την χημειορόφηση. Εάν η εξίσωση είναι έγκυρη, τότε η ευθεία γραμμή προκύπτει από την αποτύπωση του qt σε σχέση με το $\ln t$. Η κλίση της ευθείας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του $1/\beta$ και στην συνέχεια από την αποτέμνουσα μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα $\ln(\alpha\beta)/\beta$ και άρα το α .

Οι Teng and Hsieh πρότειναν ότι η σταθερά α σχετίζεται με το ρυθμό της χημειορόφησης και η σταθερά β με την επιφανειακή κάλυψη. Αποδεικνύεται ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του διαλύματος και την ποσότητα του προσροφητικού υλικού, αυξάνεται ο ρυθμός χημειορόφησης. Αν η σταθερά β σχετίζεται με την έκταση της επιφανειακής κάλυψης, τότε αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος θα μειώσει τη διαθέσιμη επιφάνεια για το προσροφώμενο. Η συγκεκριμένη μορφή της κινητικής οφείλεται σε διαφοροποίηση των ενεργοτήτων της χημειορόφησης με τη δημιουργία επιφανειακής κάλυψης. [15,16]

1.2.1.4.ΜΟΝΤΕΛΟ ΕΝΔΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ (Intraparticle diffusion)

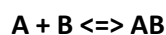
Το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης μπορεί να οριστεί από την παρακάτω εξίσωση ως εξής : [17,18,19]

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C$$

Με q_t να αντιπροσωπεύει την ποσότητα που προσροφήθηκε σε χρόνο t , C η σταθερά και k_{id} ($mg/g\text{min}^{0.5}$) η σταθερά της ενδο – σωματιδιακής διάχυσης. Το μοντέλο της ενδομοριακής διάχυσης σχετίζεται με την εξωτερική διάχυση, διάχυση πόρων, επιφανειακή διάχυση της ουσίας στο εσωτερικό της επιφάνειας του προσροφητή .Ωστόσο μπορεί να παρατηρηθεί και ο συνδυασμό των παραπάνω

1.2.2. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η προσρόφηση μορίων μπορεί να παρασταθεί ως μια χημική αντίδραση :



,όπου A το προσρόφημα, B το προσροφητικό, AB η ένωση προσρόφησης.

Σε κατάσταση ισορροπίας, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της στο διάλυμα. Πάνω σε αυτή την βάση, έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα ισοθέρμου προσρόφησης, τα οποία στηρίζονται σε διαφορετικές παραδοχές και συνεπώς προσομοιάζουν τη διαδικασία της προσρόφησης διαφορετικά. Η ποσότητα του προσροφήματος που μπορεί να προσροφηθεί από τον προσροφητή είναι συνάρτηση τόσο των χαρακτηριστικών του προσροφήματος και της συγκέντρωσής του, όσο και της θερμοκρασίας. Τα χαρακτηριστικά του προσροφήματος που είναι πρωτεύουσας σημασίας είναι: η διαλυτότητα, η μοριακή δομή, το μοριακό βάρος και η πολικότητα. Γενικά, το ποσό του υλικού που προσροφάται είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης για συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία.

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής. 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. Για συνθήκες ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή, q_e και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, C_e , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Η ποσότητα του προσροφήματος μπορεί να υπολογιστεί με την παρακάτω εξίσωση : [6]

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * V$$

,όπου C_0 (mg/l) η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος, C_e (mg/l) η συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφήματος, V (l) ο όγκος του διαλύματος, m (g) η μάζα του προσροφητή, q_e (mg/g) η συγκέντρωση της προσροφημένης φάσης στον προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας.[8]

Οι τρεις συνήθεις ισόθερμες προσρόφησης είναι η γραμμική, η ισόθερμη Langmuir και η ισόθερμη Freundlich. Η απλή γραμμική ισόθερμη χρησιμοποιείται συχνά, αν και σπάνια ισχύει, η ισόθερμη Langmuir είναι πιο συνηθισμένη από τη γραμμική και έχει καθαρά θεωρητική βάση. Βασίζεται στην υπόθεση ότι υπάρχει περιορισμένος αριθμός θέσεων προσρόφησης στο προσροφητικό. Η ισόθερμος Freundlich είναι μια εμπειρική εξίσωση πολύ χρήσιμη, διότι περιγράφει με ακρίβεια πολλά πειραματικά δεδομένα, αν και η θεωρητική της βάση είναι ασαφής.[7]

1.2.2.1 ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR

Η ισόθερμος του Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης καθώς δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο υδατικό διάλυμα. Ωστόσο, η εγκυρότητα του μοντέλου έχει αμφισβητηθεί, λόγω των εξιδανικευμένων παραδοχών στις οποίες βασίζεται.

Η βασική παραδοχή που χρησιμοποιεί το μοντέλο αυτό είναι ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε επίπεδες επιφάνειες με πανομοιότυπες θέσεις προσρόφησης οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο, με αποτέλεσμα η προσρόφηση να είναι περιορισμένη σε μία μόνο στιβάδα. Σαν συνέπεια, θεωρείται ότι υπάρχει περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης, η οποία ελαχιστοποιείται όταν έχει προσροφηθεί τόση ποσότητα ώστε να καλυφθεί η στιβάδα αυτή. [8]

Άλλες υποθέσεις στις οποίες βασίζεται το μοντέλο του Langmuir είναι ότι η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή και ανεξάρτητη της κάλυψης της επιφάνειας. Επίσης, δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση του προσροφήματος στην έκταση της διεπιφάνειας και η προσρόφηση είναι αναστρέψιμη. Τέλος θεωρείται ότι δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας. Η συνηθέστερη μορφή της εξίσωσης Langmuir είναι : [8,10,11]

$$q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e}$$

όπου,

q_e = Η ποσότητα του προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας, mg/g

C_e = Η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας, mg/l

Q = Παράμετρος της ισοθέρμου Langmuir, που παριστά τη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση, mg/g

b = Παράμετρος της ισοθέρμου Langmuir , l/mg

1.2.2.2. ΙΣΟΘΕΡΜΗ FREUNDLICH

Μια βελτιωμένη μορφή του μοντέλου Langmuir προτάθηκε ,από τον Freundlich το 1926 ο οποίος θεώρησε ότι η ισόθερμος σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια που αποτελείται από ετερογενή κέντρα. Στην περίπτωση αυτή, το ολικό ποσό που προσροφάται είναι ίσο με το άθροισμα των ισόθερμων Langmuir, το καθένα με την δική του θερμότητα προσρόφησης. Η εξίσωση Freundlich έχει την εξής μορφή : [9,11]

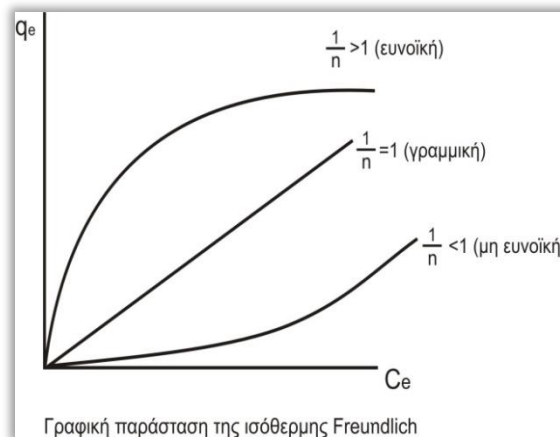
$$q_e = KC_e^{1/n}$$

όπου,

q_e, C_e : Οι συγκεντρώσεις του προσροφήματος στη στερεή και την υδατική φάση, αντίστοιχα, μετά την επίτευξη της ισορροπίας

K : Παράμετρος που σχετίζεται με τη μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί

$1/n$: Αδιάστατη παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης



Εικόνα 1.2.2.2.1 : Η γραφική παράσταση της ισόθερμου Freundlich

Με βάση την τιμή του $1/n$, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης :

- ✓ Εάν $1/n = 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.
- ✓ Εάν $1/n = 1$, η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος A είναι ίση με τη σταθερά K του νόμου του Henry
- ✓ Εάν $1/n < 1$, η ισόθερμος είναι ευνοϊκή
- ✓ Εάν $1/n > 1$, η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή

Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα της εξίσωσης Freundlich αποτελεί το γεγονός, ότι δεν προβλέπει ένα μέγιστο προσρόφησης. Ο όρος K υποδηλώνει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας. Πολλοί ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει συχνά τις παραμέτρους K και $1/n$ προκειμένου, να κατανοήσουν τους μηχανισμούς προσρόφησης και έχουν ερμηνεύσει τις πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμης ως ενδείξεις διαφορετικών θέσεων δέσμευσης. Τα διαγράμματα ισόθερμων που προκύπτουν, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τους μηχανισμούς προσρόφησης στις επιφάνειες των εδαφικών συστατικών, αφού δίνουν καλή προσέγγιση ανεξαρτήτως του μηχανισμού προσρόφησης. [11]

1.2.2.3. ΙΣΟΘΕΡΜΗ DUBILIN- RADUSHKEVISH- POLANYI (D-R)

Η θεωρία πλήρωσης των μικροπορωδών υλικών βασίζεται στην θεωρία Polanyi και έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμη στο πεδίο ηλιακής ψύξης. Το μοντέλο (D-R) υπακούει στην εξίσωση : [19]

$$\ln q_e = \ln Q_m - k_d \varepsilon^2$$

$$\mu\varepsilon, \quad \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

όπου,

q_e : η μάζα προσροφημένης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου (mg g^{-1})

q_m : η μέγιστη προσροφητική ικανότητα (mg g^{-1})

k_d : η σταθερά που συνδέεται με την ενέργεια ρόφησης

ε : σταθερά Polanyi potential

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας σε διάλυμα μετά το πέρας της προσρόφησης, mg L^{-1}

Η σταθερά k_d βοηθάει στον υπολογισμό της μέσης ελεύθερης ενέργειας E (kJ/mol) της ρόφησης ανά μόριο προσροφούμενου μετάλλου, όταν αυτό μεταφέρεται στην επιφάνεια του στερεού.

Η φύση της ρόφησης είναι δυνατόν να καθοριστεί από τα αποτελέσματα του μοντέλου (D-R), δηλαδή εάν αυτή είναι φυσική ή χημική. Επίσης η ελεύθερη ενέργεια ροφήσεως E δίνει πληροφορίες σχετικές με το μηχανισμό της ρόφησης (φυσική ή χημική). Εάν η E βρίσκεται μεταξύ των τιμών 8-16 kJ/mol τότε η ρόφηση θεωρείται χημική. Αν η E είναι μικρότερη των 8 kJ/mol , τότε η ρόφηση θεωρείται φυσική.

1.2.2.4 ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ (ΒΕΤ)

Η ισόθερμος ΒΕΤ προέρχεται από τα αρχικά των Brunauer, Emmet και Teller επιτρέποντας την κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητή σε περισσότερες από μία μοριακές στοιβάδες. Η ισόθερμος ΒΕΤ βρίσκει κυρίως εφαρμογή όταν το ρευστό είναι αέριο, ενώ η εφαρμογή της στο νερό είναι περιορισμένη. Η ισόθερμος ΒΕΤ περιγράφεται από την εξίσωση: [9,11]

$$\frac{q_e}{Q} = \frac{BC_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (B - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]}$$

όπου,

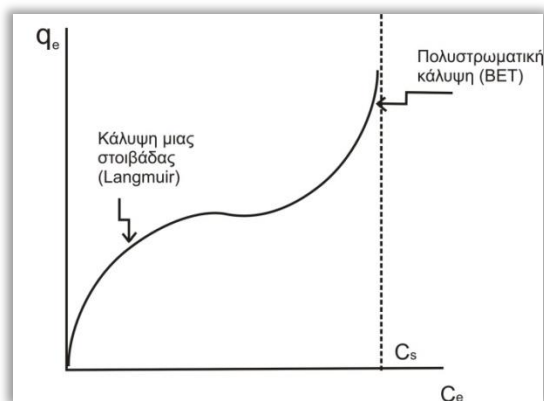
Q και B : Σταθερές της ισοθέρμου ΒΕΤ που προσδιορίζονται με πειραματικά δεδομένα

Η γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης ΒΕΤ είναι η εξής:

$$\frac{C}{(C_s - C_e)q_e} = \frac{1}{BQ} + \frac{(B-1)}{BQ} \left(\frac{C_e}{C_s} \right)$$

όπου,

C_s : Η συγκέντρωση κορεσμού του προσροφήματος



Εικόνα 1.2.2.4.1 : Η γραφική παράσταση της ισοθέρμου BET

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1

1. Wang, S.; Sun, H.; Ang, H. M. & Tadé, M. O. (2013), 'Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials', Chemical Engineering Journal 226, 336 - 347
2. Noll K.E., Gounaris V., Hou W., "Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control", Thomas and Clark, USA (1992)
3. Νικολαΐδης, Π. Ν., «Υδατική Χημεία», Εκδόσεις ΖΗΤΗ (2005)
4. Γιαννακουδάκης Δ. Α., «Φυσική Χημεία Ομογενών Ετερογενών Καταστάσεων», Θεσσαλονίκη (1995)
5. Alvetly S. B., "Physical Chemistry", Wiley, New York, 4th Edition (2005)
6. Metcalf & Eddy, R. b. G. T., "Wastewater Engineering, Treatment and Reuse", Tata McGraw (2003)
7. Cussler, E.L., "Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems", Cambridge University Press, 2nd ed., U.K. (1999)
8. Λέκκας Δ.Θ., «Περιβαλλοντική Μηχανική Ι Διαχείριση Υδατικών Πόρων», Technograph, Αθήνα, (1996)
9. Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2007
10. Γεντεκάκης Ιωάννης, Φυσικές Διεργασίες: Ανάλυση και Σχεδιασμός, Εκδόσεις Κλειδαριθμός, Χανιά, 2010

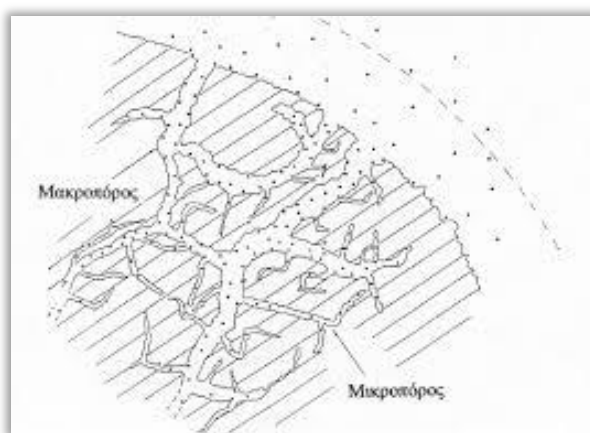
11. Sawyer C., McCarty P., Parkin G., Chemistry for Environmental Engineering and Science, McGraw-Hill, Fifth Edition, New York, 2003
12. Ifelebuegu A., Removal of Steroid Hormones by Activated Carbon Adsorption Kinetic and Thermodynamic Studies, Journal of Environmental Protection, 3, 469475, UK, 2012
13. Tseng R., Wu P., Wu F., Juang R., A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation, Chemical Engineering Journal 237 153-161, Taiwan, 2014
14. Αναστασιάδου Κ. (2011): "Μελέτη προσρόφησης ιόντων μόλυβδου και νικελίου από μη απομελανωμένη μηχανική χαρτομάζα". Διπλωματική εργασία, Αθήνα
15. Y.S. Ho and G. McKay, Water Res. 33 (1999), p. 578
16. Namasivayan C., Kavitha D. (2002) Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. Dyes Pigments 54, 47-58
17. Rosemal M., Haris H. M., Sathasivam K. (2009) The removal of methyl red from aqueous solutions using banana pseudostem fibers. American Journal of Applied Sciences 6 (9), 1690-1700
18. Streat M., Patrick J. W., Camporro-Perez M. J. (1995) Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons, Water Research, 29, 467-472
19. Calzaferri G., Bruhwiler D., Megelski S., Pfenniger M., Pauchard M., Hennessy B., Maas H., Devaux A. and Graf U., (2000) Playing with dye molecules at the inner and outersurface of zeolite L. Solid State Sciences 2,421-447
20. 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), 954 - 964
21. Li, W.; Mu, B. & Yang, Y. (2019), 'Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology', Bioresource Technology 277, 157 – 170
22. Magdy, Y. H. & Altaher, H. (2018), 'Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust', Journal of Environmental Chemical Engineering 6(1), 834 - 841

2. ΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

2.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Σύμφωνα με τον ορισμό κατά IUPAC ένα στερεό θεωρείται πορώδες όταν διαθέτει πόρους, δηλαδή κοιλότητες, κανάλια ή διάκενα, τα οποία έχουν μεγαλύτερο βάθος (μήκος) από ότι πλάτος.[1] Οι πόροι ενός στερεού μπορεί να έχουν διαφορετικό σχήμα και μέγεθος με αποτέλεσμα να ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες. Έτσι σε σχέση με την προσβασιμότητα ενός εξωτερικού ρευστού οι πόροι του σχήματος χωρίζονται σε :κλειστούς, ανοιχτούς από το ένα άκρο που ονομάζονται και τυφλοί (blind pores) και σε ανοιχτούς και από τα δύο άκρα .Με βάση το σχήμα τους, διακρίνονται :σε κυλινδρικούς με σχήμα μελανοδοχείου (ink-bottle) ή με σχήμα καπνοδόχου (funnel shaped). Τέλος, η ακανόνιστη επιφάνεια που εμφανίζουν θεωρείται πορώδης μόνο αν, σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, το βάθος των ανωμαλιών που εμφανίζει είναι μεγαλύτερο από το πλάτος τους. Το μέγεθος (πλάτος ή διάμετρος) των πόρων είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει ένα πορώδες υλικό. Σε σχέση με το μέγεθος, ορίζονται κατά IUPAC τρεις κατηγορίες πόρων [2]:

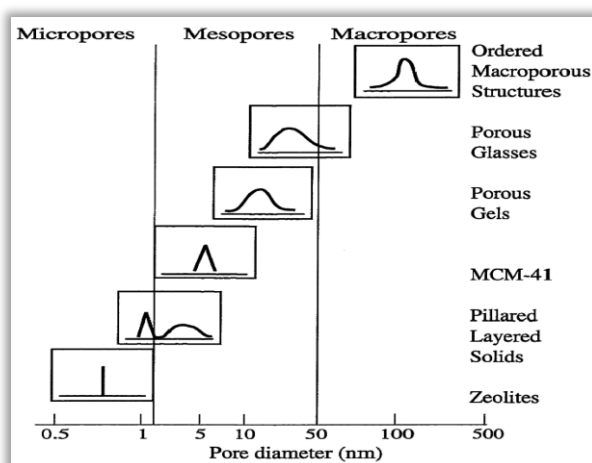
- ✓ Πόροι με διάμετρο μεγαλύτερη των 50 nm (0.5 μm) που ονομάζονται μακροπόροι
- ✓ Πόροι με διάμετρο μεταξύ 2 nm και 50 nm που ονομάζονται μεσοπόροι
- ✓ Πόροι με διάμετρο μικρότερη των 2 nm που ονομάζονται μικροπόροι



Εικόνα 2.1.1 : Διατομή ενός πορώδους στερεού σωματιδίου και χαρακτηριστικά είδη πόρων.

Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά υλικά με καλά οργανωμένο σύστημα πόρων .Η εκλεκτικότητα, η ιονανταλλακτική ικανότητα και οι όξινες ιδιότητες, του ζεόλιθου, τον έχουν καταστήσει ως ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο προσροφητικό , ιονανταλλακτικό και καταλυτικό υλικό.[3,4] Παρά τις σημαντικές τους ιδιότητες και τη σχετικά υψηλή υδροθερμική σταθερότητα, οι εφαρμογές των ζεολίθων σε καταλυτικές ή ροφητικές διεργασίες περιορίζονται από το σχετικά μικρό μέγεθος των πόρων τους. Για το λόγο αυτό αναζητήθηκαν πορώδη υλικά με παρόμοιες ιδιότητες, αλλά μεγαλύτερο μέγεθος πόρων, που έχουν τη δυνατότητα να διαχωρίσουν υλικά μεγαλύτερου μεγέθους.

Μια από τις πρώτες οικογένειες υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό ήταν οι υποστηλωμένοι μεσοπορώδεις άργιλοι. Αυτοί μπορούν να παρασκευαστούν από φυσικούς αργίλους με διάφορους τρόπους, όπως είναι η απευθείας παρεμβολή αιωρημάτων μεταλλικών οξειδίων (DIMOS), η τροποποίηση των αργίλων με παρεμβολή οργανικών αμινών, η χρήση διφωσφονικών οξέων.[5] Παρά το γεγονός ότι τα υλικά αυτά διαθέτουν μεσοπόρους, έχουν τα βασικά μειονεκτήματα του μεγάλου εύρους κατανομής μεγέθους πόρων, του ακανόνιστου του πορώδους δικτύου και του σχήματος των πόρων που εμποδίζει τη μεταφορά αντιδρώντων και προϊόντων από και προς το εσωτερικό με αποτέλεσμα το σχηματισμό στρώματος κατά τις καταλυτικές διεργασίες. Τα μειονεκτήματα αυτά οδήγησαν τους ερευνητές στην αναζήτηση νέων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες.



Εικόνα 2.1.2 : Αντιπροσωπευτικά πορώδη υλικά με διαφορετικά μεγέθη πόρων, τις αντίστοιχες κατανομές μεγέθους πόρων [5]

2.3 ΜΕΣΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ

Η τεχνολογική πρόοδος σε διάφορα πεδία, όπως η προσρόφηση, ο διαχωρισμός, η κατάλυση, η αποδέσμευση φαρμάκων, οι αισθητήρες, οι νανοδιατάξεις κ.α. απαιτούν την ανάπτυξη πορωδών υλικών με ελεγχόμενες δομές και προσαρμοσμένη πορώδη δομή. Νέες πορώδεις δομές με μέγεθος πόρων μερικά νανόμετρα μπορούν να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις των αναπτυσσόμενων εφαρμογών .[17-19] Οι ζεόλιθοι και τα μικροπορώδη υλικά εμφανίζουν πόρους μικρότερο των 1.2 nm ,απέχοντας πολύ από αυτές τις απαιτήσεις. Για το λόγο αυτό, μελετάται συστηματικά η ανάπτυξη νέων μεσοπορωδών υλικών .Οι υποστηλωμένοι άργιλοι από την άλλη εμφανίζουν ορθογώνιους πόρους , οι οποίοι δεν μπορούν να είναι πλήρως ανοιχτοί με αποτέλεσμα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα να μην μπορούν εύκολα να περάσουν ανάμεσα από τους πόρους, δυσχεραίνοντας έτσι την καταλυτική τους διαδικασία.[17] Στις αρχές του 1990, επιστήμονες της εταιρίας Mobil δημοσίευσαν, τη σύνθεση των μεσοπορώδων υλικών σίλικας.[20.21] Οι κυριότεροι μηχανισμοί σχηματισμού των μεσοπορωδών υλικών είναι δύο:[17,22,23]

Ο μηχανισμός συνεργετικής αυτοσυνάθροισης (cooperative self-assembly)

Σύμφωνα με τον οποίο λαμβάνουν χώρα αλληλεπιδράσεις μεταξύ πυριτικών μορίων και επιφανειοδραστικών ενώσεων για το σχηματισμό μιας ανόργανης – οργανικής μεσοδομής. Οι δεσμοί που σχηματίζονται ανάμεσα στην ανόργανη φάση και την επιφανειοδραστική ένωση είναι ασθενείς, μη ομοιοπολικοί δεσμοί, όπως δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις van der Waals, ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb κ.α.

Ο μηχανισμός εκμαγείου υγρών κρυστάλλων (Liquid Crystal Templating, LCT)

Σύμφωνα με τον οποίο οι σχηματιζόμενοι υγροί κρύσταλλοι των επιφανειοδραστικών μορίων λειτουργούν ως εκμαγείο γύρω από το οποίο συμβαίνουν οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης των πρόδρομων πυριτικών ενώσεων. Ο LCT μηχανισμός στηρίζεται στην ιδιότητα των επιφανειοδραστικών ενώσεων να σχηματίζουν μικκύλια σε διάλυμα και εξαρτάται από την συγκέντρωσή τους στο διάλυμα σύνθεσης.

Τα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά σχηματίζονται κάτω από υδροθερμικές συνθήκες. Η τυπική sol – gel διαδικασία περιλαμβάνεται στην υδροθερμική διαδικασία και πραγματοποιείται σε διάφορα στάδια. Αρχικά, σχηματίζεται ένα ομογενές διάλυμα με διάλυση της επιφανειοδραστικής ένωσης σε έναν διαλύτη, συνήθως νερό. Στη συνέχεια, προστίθενται οι πυριτικές πρόδρομες ενώσεις στο διάλυμα, όπου υφίστανται υδρόλυση και μετασχηματίζονται σε μία φάση sol από πυριτικά ολιγομερή. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ολιγομερών και των μικκυλίων των επιφανειοδραστικών ενώσεων οδηγεί στο σχηματισμό του gel. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των μικροφάσεων και συνεχής συμπύκνωση των πυριτικών ολιγομερών. Τα οργανωμένα μεσοπορώδη πυριτικά υλικά συνθέτονται κάτω από βασικές ή όξινες συνθήκες. Τα ουδέτερα διαλύματα είναι ακατάλληλα για τη σύνθεση οργανωμένων υλικών λόγω των υπερβολικά γρήγορων ρυθμών πολυμερισμού και διασταυρώσεων των πυριτικών υλικών σε pH = 6 – 8.5.[24]

Μεσοπορώδη υλικά M41S:

Τα υλικά με την εμπορική ονομασία M41S αποτελούν μια νέα κατηγορία μεσοπορωδών υλικών με ομοιόμορφη κατανομή πόρων, η οποία ανακαλύφθηκε πρόσφατα . Τα νέα αυτά υλικά χαρακτηρίζονται από μεγάλες ειδικές επιφάνειες (1000 m²/g), υψηλή θερμική σταθερότητα και διάμετρο πόρων που κυμαίνεται μεταξύ 15-100Å. Τα δημοφιλέστερα μέλη αυτής της κατηγορίας υλικών είναι τα : MCM-41, MCM-48 και MCM-50 .[20,22]

Μεσοπορώδη υλικά HMS :

Τα υλικά HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) αντίθετα με την ονομασία τους δεν παρουσιάζουν εξαγωνική δομή πόρων, αλλά ένα ακανόνιστο δίκτυο τρισδιάστατων πόρων. Χαρακτηρίζονται από ακανόνιστη δομή τύπου σκουληκότρυπας ή σπόγγου. Ο τρόπος παρασκευής τους συνίσταται στη χρήση ουδέτερων αμινών, όπως η δωδεκυλαμίνη (DDA), ως επιφανειοδραστικά μόρια και ουδέτερων πρόδρομων ενώσεων πυριτίου . Τα HMS έχουν παχύτερα τοιχώματα πόρων και παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική και υδροθερμική σταθερότητα σε σύγκριση με τα υλικά MCM-41 . [25]

Τα υλικά αυτού του τύπου εμφανίζουν ένα συμπληρωματικό πορώδες ανάμεσα στα πρωτογενή νανοσωματίδια του υλικού. Το διασωματιδιακό μεσοπορώδες καθιστά τα υλικά

αυτά πιο ελκυστικά σε καταλυτικές εφαρμογές από τα MCM-41. Οι πόροι, λόγω της ιδιαίτερης μορφής τους, επικοινωνούν μεταξύ τους με αποτέλεσμα να διευκολύνεται περισσότερο η διάχυση των αντιδρώντων στα καταλυτικά κέντρα του πυριτικού σκελετού. Στα MCM-41, η πρόσβαση στα καταλυτικά κέντρα είναι περιορισμένη λόγω του πολύ μικρού βαθμού σύνδεσης των καναλιών που διαθέτουν. [26]

Μεσοπορώδη υλικά SBA-15:

Το SBA-15 είναι ένα μεσοπορώδες πυριτικό υλικό με δισδιάστατο εξαγωνικό σύστημα ομοιόμορφων πόρων όπως και το MCM-41. Το SBA-15 και το MCM-41 είναι υλικά τα οποία έχουν μεγαλύτερη διάμετρο πόρων και ειδική επιφάνεια από τους ζεόλιθους για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε καταλυτικές εφαρμογές καθώς και σε διαχωρισμούς όπου εμπλέκονται μεγάλα μόρια. Παρά τις σημαντικές ομοιότητες με το MCM-41, το SBA-15 εμφανίζει και ουσιαστικές διαφορές.[27] Το SBA-15 διαθέτει πόρους μεγαλύτερης διαμέτρου της τάξης των 50-100 Å και τοιχώματα μεγαλύτερου πάχους (30-65 Å) από το MCM-41. Περιέχει ένα σημαντικό αριθμό μικροπόρων στα τοιχώματα των μεσοπόρων σε αντίθεση με το MCM-41 που είναι καθαρά μεσοπορώδες υλικό. Έτσι οι μεσοπόροι του SBA-15 επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω των μικροπόρων που έχουν στα τοιχώματά τους ή μέσω των δευτερογενών μεσοπόρων που διαθέτουν, δηλαδή περιέχουν ένα κανονικό, διευθετημένο και ομοιόμορφο σύστημα καναλιών με διάμετρο μεταξύ 2 και 10 nm.[28]

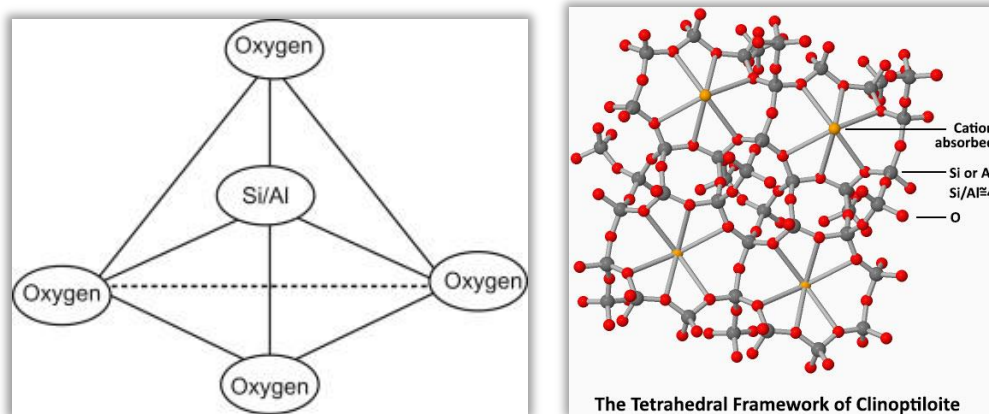
2.4 ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη αργυλοπυριτικά ορυκτά που χρησιμοποιούνται ευρέως ως προσροφητικά υλικά και καταλύτες. Η ονομασία τους προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις ζέω (zeō), που σημαίνει βράζω και λίθος από την πέτρα. Το 1756 ο Σουηδός ορυκτολόγος Axel Fredrik Cronstedt παρατήρησε, ότι κατά την ταχεία θέρμανση του ορυκτού stilbite, παράγονται μεγάλες ποσότητες ατμού από το νερό, οι οποίες απορροφώνται από το ορυκτό. Βασιζόμενος σε αυτή την ιδιότητα ονόμασε το ορυκτό ζεόλιθο. [<https://zeolife.gr/>]

Οι ζεόλιθοι είναι τεκτοπυριτικά ορυκτά ένυδρων αργυλοπυριτικών ενώσεων με αναλογία (Si+Al)/O να ισούται με ½. [29] Έχουν τρισδιάστατη δομή, κυψελοειδούς μορφής σχηματιζόμενη από τετράεδρα πυριτίου και οχτάεδρα αργιλίου, τα οποία συνδέονται με άτομα οξυγόνου (**Εικόνα 2.4.1**). Τα ορυκτά αυτά έχουν την ικανότητα να ελκύουν και να δεσμεύουν στο εσωτερικό τους κατιόντα εξαιτίας του αρνητικού τους φορτίου.[29-31] Η δομή του ζεόλιθου 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, τα οποία παρουσιάζουν αντιστρεπτότητα. Συνήθης ανταλλαγή εντός των καναλιών του πλέγματος των ζεόλιθων, είναι η αντικατάσταση του Ca από Na και K και αντίθετα. Ανάλογα με το είδος του ζεόλιθου έχουμε περισσότερες ή λιγότερες υποκαταστάσεις Si από Al. Η έκταση της υποκατάστασης ιόντων Si⁺⁴ από ιόντα Al⁺³ (αναλογία Si/Al) είναι πολύ χαρακτηριστική για τα διάφορα είδη ζεόλιθων. Όσο περισσότερες υποκαταστάσεις Si από Al έχουμε, τόσο ασθενέστεροι γίνονται οι δεσμοί (δεδομένου ότι οι δεσμοί Si-O είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Al-O), επομένως τόσο περισσότερο δραστικό γίνεται το υλικό. Ο αριθμός των

τετραέδρων που συνδέονται για το σχηματισμό του τρισδιάστατου πλέγματος διαφοροποιεί τα είδη των ζεόλιθων.[32]

Ο όρος ζεόλιθος αποδίδεται στην ιδιότητα των συγκεκριμένων ορυκτών να αποβάλλουν το νερό που περιέχουν όταν θερμαίνονται, δίνοντας την εντύπωση ότι βράζουν. Η ποσότητα του προσροφημένου νερού στους διαλύτες (ζεολιθικό νερό) κυμαίνεται από 10 – 25 % του αφυδατωμένου μέλους. Το νερό αυτό αποβάλλεται συνεχώς με θέρμανση πάνω από 100 °C και μπορεί να επαναπροσροφηθεί με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 2.4.1 : Δομή ζεόλιθου (τετράεδρο πυριτίου και αργιλίου)

Οι κενοί χώροι (κοιλότητες και κανάλια) έχουν μέγεθος από 0,3nm – 0,8nm που επιτρέπουν να ανταλλάσσονται , να εισέρχονται και να εξέρχονται κατιόντα μεγάλου μεγέθους όπως ιόντα ασβεστίου, καλίου ,νατρίου , βαρίου , νιτρικά και μόρια νερού. [30,31] Λόγου του ότι, επιτρέπουν την διέλευση συγκεκριμένου μεγέθους ουσιών ονομάζονται και μοριακά κόσκινα. Όταν ο ζεόλιθος βρίσκεται σε κρυσταλλική δομή ο όγκος των πόρων του καταλαμβάνει έως και το 50% του αφυδατωμένου υλικού.

Οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να απορροφούν αέρια όπως το άζωτο , αμμωνία μέχρι και 30% του ξηρού τους βάρους ,νερό πάνω από το 70% του βάρους τους ενώ η απορρόφηση μπορεί να φτάσει έως και 90% για συγκεκριμένους υδρογονάνθρακες.[33] Σήμερα ,ο αριθμός των φυσικών ζεόλιθων ανέρχεται στους 50 ενώ έχουν παρασκευαστεί πάνω από 150 είδη διαφορετικής δομής συνθετικών ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες [32]:

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

2.4.1 ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ

Ο κλινοπτιλόλιθος είναι ο πιο συνηθισμένος φυσικός ζεόλιθος με χημικό τύπο $(Ca, Mg, Na, K)_6(Al_6Si_3O_{72})_{20}H_2O$, ο οποίος μαζί με τον μορντενίτη αποτελούν τα πιο συχνά είδη ζεόλιθων στην Ελλάδα, με ποσοστό που κυμαίνεται από 23-79%. [29,33] Το ορυκτό αυτό χαρακτηρίζεται ως μικρή, κοκκώδης, ομοιογενής, ελαφρώς πράσινη μάζα που οι κρύσταλλοί του έχουν αιχμηρές ακμές και είναι τελείως καθαροί χωρίς ορατές προσμίξεις. Οι κρύσταλλοί αυτοί αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά μόρια οξυγόνου, σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς.

Η δομή του κλινοπτιλόλιθου, εμφανίζει μικρούς και μεγάλους κενούς χώρους με κανάλια τα οποία έχουν μέγεθος από 0.44 – 0.72 nm. Οι κενοί χώροι καταλαμβάνονται από μόρια νερού αλλά και από εναλλακτικά κατιόντα, κυρίως Na^+ , Ca^{2+} , K^+ τα οποία εναλλάσσονται εύκολα με κατιόντα του εξωτερικού διαλύματος. Επίσης, παρουσιάζει χημική σταθερότητα στους 600 -800 °C και η αναλογία Si/Al ποικίλει από 4 έως 5,3.

Τέλος, έχει αποδειχθεί ότι ο κλινοπτιλόλιθος με χημική μετατροπή, μπορεί να προσροφήσει ανιόντα από υδατικά διαλύματα, όπως χρωμικά, νιτρικά, θειικά και ιόντα σεληνίου αλλά και οργανικές ενώσεις. [29,33]

2.4.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΥ

Ο κλινοπτιλόλιθος έχει πολλές εφαρμογές τόσο στο περιβάλλον για την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων και αποβλήτων από το νερό άρδευσης και ύδρευσης όσο και για την ρόφηση βαρέων μετάλλων από αυτό.

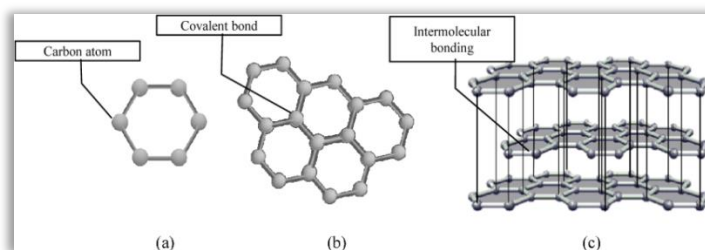
Η χρήση του κλινοπτιλόλιθου προτείνεται για την προσρόφηση ραδιενεργών στοιχείων (Cs^+ , Sr^{2+}) από υγρά απόβλητα, αλλά και για αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από ραδιενεργά στοιχεία. Στην γεωργία θεωρείται κατάλληλο για χρήση σε συνδυασμό με αζωτούχα λιπάσματα για εδάφη που έχουν μειωμένο άζωτο. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό αφού εκτός από το άζωτο ελευθερώνει με αργό ρυθμό κατιόντα δεσμεύοντας βαρέα μέταλλα και τοξικά στοιχεία. Τέλος, στην κτηνοτροφία έχει χρησιμοποιηθεί ο κλινοπτιλόλιθος ως συμπλήρωμα διατροφής έτσι ώστε να περιοριστούν οι οσμές στα εγκαταστάσεις και για να απομακρυνθεί η αμμωνία από τα ζωικά απόβλητα. [29,33]

2.5 ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ

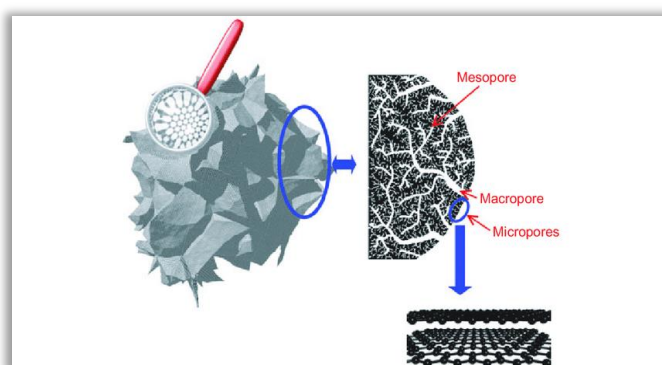
Ο ενεργός άνθρακας είναι ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος στερεός προσροφητής με εκτεταμένη εσωτερική ειδική επιφάνεια, ανεπτυγμένη μικροπορώδη δομή και διαθέσιμα ενεργά κέντρα, με ικανότητα προσρόφησης οργανικών ουσιών. Η δομή του αποτελείται από παράλληλα γραφιτικά επίπεδα με εξαγωνικά τοποθετημένα άτομα άνθρακα και από αλλά ετεροατόμα όπως (O, H, S, N) που σχηματίζουν λειτουργικές ομάδες στην περιφέρεια

των επιπέδων. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες εμποδίζουν τον προσανατολισμό των επιπέδων σε παράλληλη διάταξη δημιουργώντας έτσι μια ακανόνιστη διεύθυνση των επιπέδων. [34] Ο προσανατολισμός των δακτυλίων και τα άτομα του εξαγωνικού δακτυλίου είναι αυτά που διαφοροποιούν τον ενεργό άνθρακα από τον γραφίτη. Έτσι ενώ στο γραφίτη έχουμε μόνο άτομα άνθρακα στον ενεργοποιημένο άνθρακα έχουμε και κάποια «ξένα άτομα» τα οποία «δένονται» στο δακτύλιο και δημιουργούν ένα σύστημα ετεροκυκλικών δακτυλίων ή αλλιώς Οργανικών Δομικών Πετρογραφικών Συστατικών (functional groups ή macerals). Τα βασικά χαρακτηριστικά του ενεργού άνθρακα είναι τα εξής : [35]

- ✓ Διάμετρος πόρων: 2 – 500 Å
- ✓ Μορφές: κόκκους, σκόνη, πελλέτες και χάντρες
- ✓ Πυκνότητα: ~515 kg/m³
- ✓ Ειδική επιφάνεια: 200 - 2000 m²/gr
- ✓ Εσωτερικό πορώδες: 0,6 - 0,85



Εικόνα 2.5.2 : Τρισδιάστατη δομή του ενεργού άνθρακα



Εικόνα 2.5.1 : Αναπαράσταση της δομής του ενεργού άνθρακα αποτελούμενο από παράλληλα γραφιτικά επίπεδα με εξαγωνικά τοποθετημένα άτομα άνθρακα

2.5.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι ενεργοί άνθρακες μπορούν να παραχθούν από σχεδόν όλα τα υλικά πλούσια σε άνθρακα, όπως το ξύλο, οι πέτρες από φρούτα, η τύρφη, ο λιγνίτης, ο ανθρακίτης και άλλες πρώτες ύλες. [38,39] Οι ιδιότητες του ενεργού άνθρακα εξαρτώνται όχι μόνο από τη μέθοδο παρασκευής αλλά και από την αρχική πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του. Παρά τη μεγάλη ποικιλία προσβάσεων ανθρακούχων υλικών, τα λιγνοκυτταρινικά υλικά αποτελούν το 47% των συνολικών πρώτων υλών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Η παραγωγή του ενεργού άνθρακα μπορεί να πραγματοποιηθεί με φυσική είτε με χημική ενεργοποίηση.[36] Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες παράγονται από μια διαδικασία τεσσάρων βημάτων: την προετοιμασία της πρώτης ύλης, την κονιορτοποίηση της, την ανθρακοποίηση και την ενεργοποίηση. Η προετοιμασία της πρώτης ύλης και η κονιορτοποίηση περιλαμβάνουν την ξήρανση και το σπάσιμο του υλικού στο επιθυμητό μέγεθος και σχήμα. Η ανθρακοποίηση περιλαμβάνει την επεξεργασία του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την οποία γίνεται καύση ή αποδόμηση των μη ανθρακικών προσμείξεων. Η ενεργοποίηση περιλαμβάνει τη διαδικασία δια της οποίας ο ενεργοποιημένος άνθρακας παράγεται σαν τελικό προϊόν και είναι έτοιμος να προσροφήσει φυσικά ή χημικά τις επιθυμητές ουσίες από την υγρή ή την αέρια φάση. Επομένως η διαδικασία ενεργοποίησης επηρεάζει τόσο τις χημικές όσο και τις φυσικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.[39]

Φυσική ενεργοποίηση (Physical Activation):

Η διεργασία παραγωγής περιλαμβάνει αρχικά την πυρόλυση του πρόδρομου οργανικού υλικού (ορυκτός άνθρακας, βιομάζα, ελαστικά) σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι τους 800 - 900°C, έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα μη ανθρακούχα στοιχεία. Έπειτα πραγματοποιείται η κατεργασία του παραγόμενου εξανθρακώματος (char) με κάποιο οξειδωτικό αέριο (ατμός, αέρας, CO₂) σε υψηλή θερμοκρασία με αποτέλεσμα να αναπτυχθεί το πορώδες του.[39]

Χημική ενεργοποίηση (Chemical Activation):

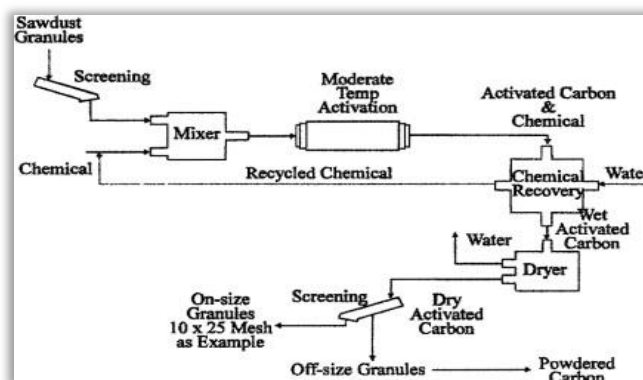
Πραγματοποιείται πυρόλυση - ενεργοποίηση σε ένα στάδιο με αφυδρογόνωση του πρόδρομου υλικού, που έχει υποστεί κατεργασία με μία χημική ένωση. Τέτοιες αφυδρογονωτικές ενώσεις μπορεί να είναι το ZnCl₂, το KOH και το H₃PO₄. Η ενεργοποίηση αυτή μπορεί να γίνει σε χαμηλότερη θερμοκρασία (400 - 600°C). [39]

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. Έτσι, προκύπτει μια αποδιοργανωμένη δομή άνθρακα, η οποία θα αντιδράσει 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, C - C και οι συνδέσεις των αρωματικών επιπέδων. [40,43]

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. Η ενεργοποίηση μετατρέπει το εξανθράκωμα σε ένα τελικό προϊόν με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και ανεπτυγμένη πορώδη δομή. Η διαμόρφωση της πορώδους δομής στον τελικό ενεργό άνθρακα καθορίζεται από τους μηχανισμούς που επικρατούν σε κάθε στάδιο της ενεργοποίησης, δηλαδή από την αλληλεπίδραση του οξειδωτικού αερίου με τα άτομα του άνθρακα στο εξανθράκωμα. [39,40]

Τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται στις ακμές και τις γωνίες των γραφιτικών επιπέδων, συνεπώς, κατά το πρώτο στάδιο της ενεργοποίησης το οξειδωτικό μέσο χημειορροφάται στα ενεργά αυτά κέντρα. Κατά την έναρξη της αντίδρασης, ο άμορφος άνθρακας που προκύπτει από το στάδιο της πυρόλυσης μπλοκάρει την πορώδη δομή του εξανθρακώματος, αντιδράει με το οξειδωτικό αέριο και απομακρύνεται από την πορώδη δομή. Έτσι, δημιουργείται αύξηση της πορώδους δομής. Με την εξέλιξη της ενεργοποίησης, προκαλείται διαπλάτυνση των πόρων που ήδη υπάρχουν, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης του οξειδωτικού αερίου με τα άτομα άνθρακα που υπάρχουν στα τοιχώματα των πόρων. Τέλος, η επιπρόσθετη ενεργοποίηση προκαλεί κατάρρευση των τοιχωμάτων ανάμεσα σε προσκείμενους πόρους, οι οποίοι συνενώνονται μεταξύ τους. [39,43]



Εικόνα 2.5.1.1 : Σχεδιάγραμμα παραγωγής ενεργοποιημένου άνθρακα με χημική ενεργοποίηση

Μέτρο του βαθμού της ενεργοποίησης θεωρείται ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης. Ανάλογα την έκταση και το βαθμό μετατροπής της ενεργοποίησης στο κάθε ένα από τα παραπάνω στάδια, διαμορφώνεται η πορώδης δομή και η ειδική επιφάνεια στο τελικό προϊόν. Η αύξηση της εσωτερικής ειδικής επιφάνειας του υλικού με το βαθμό συνεχίζεται μέχρι το σημείο που αρχίζει το φαινόμενο της συνένωσης των προσκείμενων πόρων. Γενικά παρατηρείται πως η μικροπορώδης δομή στον ενεργό άνθρακα ευνοείται σε βαθμό μετατροπής μικρότερες από 50% ενώ η δημιουργία μεγαλοπορώδης δομής πραγματοποιείται σε βαθμός μετατροπής υψηλότερους από 75 %. [37]

2.5.2 ΜΟΡΦΕΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι ενεργοποιημένοι άνθρακες μπορούν να εμφανιστούν με τέσσερις μορφές (κόκκους, σκόνη, πελλέτες και χάντρες), ωστόσο ο

ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης (Powdered Activated Carbon - PAC) καθώς και ο ενεργός άνθρακας σε μορφή κόκκων (Granular Activated Carbon - GAC), χρησιμοποιούνται ευρέως στις προσροφητικές διαδικασίες. [40]



Εικόνα 2.5.2.1 : Διαθέσιμες μορφές ενεργοποιημένου άνθρακα

🚧 Powdered Activated Carbon – PAC :

Οι ενεργοί άνθρακες σε μορφή σκόνης ή αλλιώς κονιορτοποιημένοι (Powdered), έχουν μέση διάμετρο κόκκων μικρότερη 15-25 μm . Η μικρή αυτή διάμετρος παρέχει μεγάλη ειδική επιφάνεια και μικρές αποστάσεις διάχυσης, γεγονός που καταλήγει σε πολύ υψηλούς ρυθμούς προσρόφησης αλλά χαμηλούς ρυθμούς διάχυσης. Οι κύριες εφαρμογές αυτής της κατηγορίας περιλαμβάνουν κυρίως την προσρόφηση σε διαδικασίες αποχρωματισμού. Επιπλέον, το PAC θεωρείται αποτελεσματικό προσροφητικό μέσο όσον αφορά την επεξεργασία ανθεκτικών, μη βιοδιασπώμενων οργανικών ουσιών. [40,41]

🚧 Granular Activated Carbon – GAC :

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες με την μορφής κόκκων έχουν μέση διάμετρο κόκκων μεγαλύτερη από 1 mm. Οι κοκκώδεις άνθρακες παρέχουν μικρότερη ειδική επιφάνεια από εκείνη της πρώτης κατηγορίας, αλλά υψηλότερους ρυθμούς διάχυσης. Ενεργός άνθρακας σε μορφή κόκκων είναι μια μορφή άνθρακα που επίσης μπορεί να απομακρύνει τους οργανικούς ρύπους από το νερό και τα απόβλητα. [40,41]

2.5.3 ΧΗΜΕΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

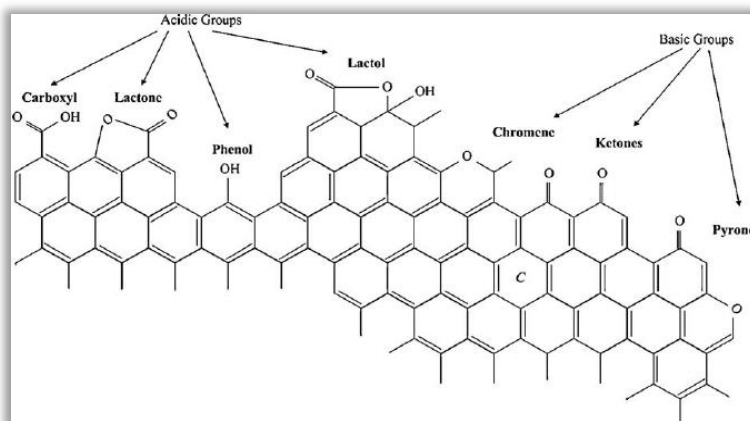
Το φαινόμενο της προσρόφησης σχετίζεται αφενός με τις φυσικές αφετέρου με τις χημικές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού. Στις φυσικές ιδιότητες περιλαμβάνονται η ειδική επιφάνεια και η κατανομή των πόρων. Οι χημικές ιδιότητες σχετίζονται με τα Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά (functional groups) τα οποία συνδέονται με περιοχές στην επιφάνεια του άνθρακα και καθορίζουν τις συγκεκριμένες θέσεις προσρόφησης. [44]

Το πιο σημαντικό Οργανικό Δομικό Πετρογραφικό Συστατικό στους ενεργούς άνθρακες είναι το οξυγόνο, το ποσοστό του οποίου καθορίζεται από τη διαδικασία ενεργοποίησης. Τα άτομα του άνθρακα που είναι τοποθετημένα στις ακμές των βασικών επιπέδων, περιέχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Αυτές οι θέσεις συνήθως συνδέονται με ετεροάτομα δημιουργώντας επιφανειακές ομάδες. [43] Οι επιφανειακές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο

είναι αυτές που συναντάμε περισσότερο στους άνθρακες. Τα Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά που περιέχουν οξυγόνο χωρίζονται σε αυτά που περιέχουν καρβοξυλικές ρίζες και σε αυτά που περιέχουν ρίζες φαινόλης. Τα καρβοξύλια δίνουν ένα πολικό χαρακτήρα στην επιφάνεια του άνθρακα, γεγονός που οδηγεί σε καλύτερη προσρόφηση μορίων νερού. Πιο συγκεκριμένα, οι ενεργοί άνθρακες έχουν μια σχετικά μεγάλη περιοχή ακμών, οι οποίες προσροφούν οξυγόνο. Έτσι, το μοριακό οξυγόνο μπορεί να διασπαστεί σε άτομα τα οποία αντιδρούν χημικά με άτομα άνθρακα, με σκοπό να σχηματίσουν επιφανειακές οξυγονούχες ενώσεις. Η διαδικασία αυτή της οξείδωσης είναι πιο έντονη όταν η θερμοκρασία της αντίδρασης αυξάνεται.[46-48]

Επιπλέον, η ακανόνιστη διευθέτηση των αρωματικών επιπέδων του άνθρακα προκαλεί μεταβολή της συγκέντρωση του ηλεκτρονιακού νέφους στο σκελετό του και κατά συνέπεια δημιουργεί ασυμπλήρωτα ζεύγη ηλεκτρονίων και ακόρεστες δυνάμεις, που αποτελούν ενεργά κέντρα χημειορρόφησης. Όπως προαναφέρθηκε, τα ετεροάτομα (οξυγόνο, υδρογόνο, χλώριο, άζωτο, θείο) που συγκατοούνται στις ακμές των αρωματικών επιπέδων σχηματίζουν τις λειτουργικές ομάδες. [48]

Συνεπώς η υψηλή επιφανειακή περιοχή και η κατάλληλη κατανομή μεγέθους πόρων είναι οι απαραίτητες συνθήκες για να πραγματοποιηθεί ικανοποιητικά η προσρόφηση. Ωστόσο υπάρχουν πολλά παραδείγματα ανθράκων με παρεμφερή χαρακτηριστικά όσον αφορά τη σύστασή τους, οι οποίοι παρουσιάζουν διαφορετική προσροφητική χωρητικότητα. Η αιτία για τις διαφορετικές αυτές συμπεριφορές είναι ότι ένα κατάλληλης σύστασης πορώδες είναι απαραίτητο αλλά όχι επαρκές για τη βελτιστοποίηση της προσροφητικής ικανότητας ενεργών ανθράκων.[45-48]

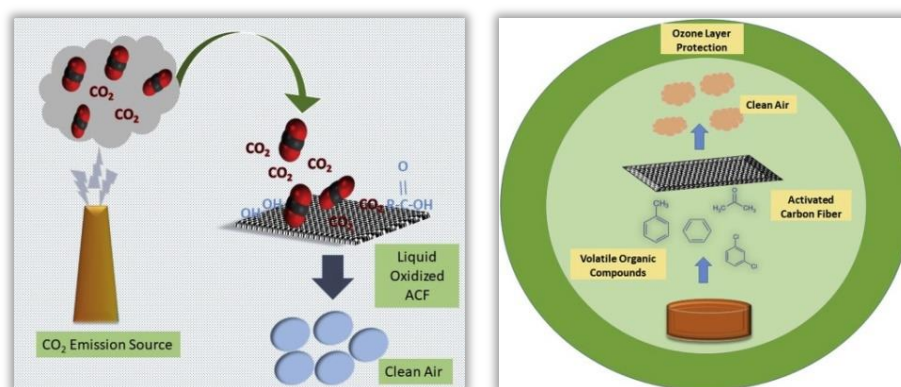


Εικόνα 2.5.3.1 : Λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα

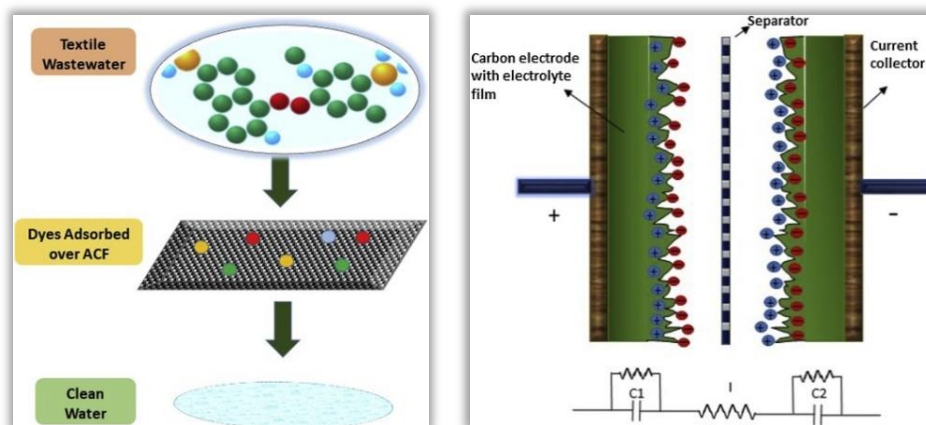
Η φύση και το σύνολο των επιφανειακών ομάδων που υπάρχουν στις ανθρακούχες επιφάνειες πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψη. Δύο είναι οι κυριότερες επιδράσεις των επιφανειακών ομάδων στην συμπεριφορά των ενεργών ανθράκων: Η τροποποίηση του υδρόφοβου/υδρόφιλου χαρακτήρα του άνθρακα αφού οι ενεργοί άνθρακες έχουν γενικά υδρόφοβη φύση και η επιρροή που έχουν στον όξινο ή βασικό χαρακτήρα των ανθράκων αφού οι ενεργοί άνθρακες θεωρούνται αμφοτερικοί, δηλαδή έχουν τόσο όξινα όσο και βασικά τμήματα που συνυπάρχουν στην επιφάνειά του.[48]

2.5.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο ενεργός άνθρακας κατασκευάζεται για να ανταποκριθεί στις τεχνικές απαιτήσεις ορισμένων εφαρμογών, όπως στην επεξεργασία νερού, στον καθαρισμό αποβλήτων (ανακύκλωση) και του αέρα (πχ κλιματιστικά, καμινάδες εργοστασίων) καθώς επίσης και στην απομάκρυνση υδραργύρου, βαρέων μετάλλων και ραδιενεργών ιωδιούχων αποβλήτων από τις πυρηνικές βιομηχανίες. [51,52,53] Παράλληλα, έχει αποδειχθεί ότι είναι ικανός να δέσμευση ποσότητες CO₂, με αποτέλεσμα να συνεισφέρει θετικά στην καταπολέμηση του φαινομένου του θερμοκηπίου. [54] Επιπλέον η προσρόφηση πτητικών οργανικών ενώσεων είναι μια ακόμη εξίσου σημαντική εφαρμογή του ενεργοποιημένου άνθρακα καθώς έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, όπως η εξάντληση της στιβάδας του όζοντος και ο σχηματισμός φωτοχημικού νέφους όπως επίσης η έκθεσή τους στο ανθρώπινο σώμα μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα υγείας που κυμαίνονται από ερεθισμό των ματιών έως τον καρκίνο. Τέλος, η εφαρμογή του ενεργού άνθρακα υπόκεινται σε τεράστια εστίαση στις εφαρμογές αποθήκευσης ενέργειας καθώς είναι πολλά υποσχόμενα υλικά για την κατασκευή ηλεκτροχημικών πυκνωτών διπλής στρώσης (EDLC), ηλεκτροδίων, συστημάτων ισχύος αναμονής, φορητών ηλεκτρονικών, ευέλικτων και φορητών αισθητήρων, τηλεπικοινωνιακών συσκευών. Οι ίνες με ενεργοποιημένο άνθρακα χρησιμοποιούνται συχνά για τέτοιες διεργασίες λόγω της υψηλής πυκνότητας ισχύος τους, της αντοχής, της μεγάλης επιφάνειας, του χαμηλού κόστους και της ευκολίας στην κλιμάκωση. Αρκετοί παράγοντες όπως η ειδική επιφάνεια, η κατανομή μεγέθους πόρων, η δομή πόρων, η επιφανειακή χημεία και οι λειτουργικές ομάδες επηρεάζουν την ειδική χωρητικότητα των ηλεκτροδίων με βάση τον άνθρακα. Πολλές μελέτες έχουν διερευνήσει την επίδραση αυτών των παραγόντων και ανέφερε ότι η περιοχή μεγέθους πόρων 0,5 nm - 2 nm είναι βέλτιστη για σχηματισμό διπλών στρωμάτων σε υδατικούς ηλεκτρολύτες. [39,42,29,49]



Εικόνα 2.5.4.1 : Σχηματική απεικόνιση της δέσμευσης CO₂ και πτητικών οργανικών ενώσεων από τον ενεργό άνθρακα



Εικόνα 2.5.4.2: Σχηματική απεικόνιση της προσρόφησης βαφής από απόβλητα και της παραγωγή EDLC με τη χρήση ενεργού άνθρακα [39]

2.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ

Ο χαρακτηρισμός των πορωδών υλικών απαιτεί την συλλογή μιας σειράς μετρήσεων που αφορούν το πορώδες, την ειδική επιφάνεια, την κατανομή του μεγέθους, το σχήμα, την διάταξη και την επιφανειακή γεωμετρία των πόρων. Ο καθορισμός όλων αυτών των παραμέτρων απαιτεί την εφαρμογή τεχνικών όπως :

- ✚ Ποροσιμετρίες Αζώτου και Υδραργύρου στους 77K(BET)
- ✚ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)
- ✚ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)
- ✚ Μέθοδος Boehm
- ✚ Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)
- ✚ Προσδιορισμός επιφανειακού φορτίου (Point of zero charge)
- ✚ Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA)

2.6.1. Ποροσιμετρίες Αζώτου και Υδραργύρου

Η ποροσιμετρία είναι μια αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον καθορισμό σημαντικών χαρακτηριστικών των πόρων ενός υλικού, όπως η διάμετρος των πόρων, ο συνολικός όγκος που καταλαμβάνουν οι πόροι, η συνολική επιφάνεια, η πυκνότητα, ο όγκος κ.α.

Ποροσιμετρία Υδραργύρου:

Στην υδραργυρική ποροσιμετρία, το δείγμα αφού καθαριστεί και αφαιρεθεί η υγρασία που τυχόν υπάρχει στους πόρους του, με την τοποθέτηση του σε κλίβανο με υψηλή θερμοκρασία, ζυγίζεται και τοποθετείται στο ποροσίμετρο υδραργύρου. Στη συνέχεια, ο υδράργυρος συμπιέζεται και με αυτό το τρόπο αναγκάζεται να εισβάλλει στους πόρους του πορώδους υλικού. Η τεχνική βασίζεται στη μέτρηση της ποσότητας του υδραργύρου που εισχωρεί στο υλικό σε συνάρτηση με την ασκούμενη υδροστατική πίεση. Με χρήση των

εξισώσεων Young – Laplace και του Washburn τελικά λαμβάνονται ως τελικά αποτελέσματα η πυκνότητα του όγκου, η κατανομή του μεγέθους των πόρων και η φαινόμενη πυκνότητα.

Ποροσιμετρία Αζώτου:

Στην ποροσιμετρία αζώτου πραγματοποιείται μια ισόθερμη προσρόφηση όπου, το πορώδες υλικό εκτίθεται μέσα σε ένα κλειστό χώρο σε συγκεκριμένη πίεση αερίου ή ατμού αζώτου. Συνεπώς, το υλικό προσροφά αέριο άζωτο και με αυτό το τρόπο προκύπτει μεταβολή τόσο στο βάρος του δείγματος όσο και στην πίεση του αερίου. Με το πέρασμα του χρόνου η πίεση του αερίου παραμένει σταθερή και το βάρος του στερεού παραμένει αμετάβλητο. Το πόσο του αερίου που προσροφήθηκε από το δείγμα, υπολογίζεται από τη πτώση της πίεσης ή/και την αύξηση του βάρους του δείγματος. Ουσιαστικά, προσδιορίζεται η ποσότητα αερίου που προσροφήθηκε για διάφορες πιέσεις ισορροπίας και κατασκευάζονται οι αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης οι οποίες, αναπαριστούν την ποσότητα αερίου που προσροφήθηκε συνάρτηση της μερικής του πίεσης (P/P_0) σε σταθερή θερμοκρασία. Ως P συμβολίζεται η πίεση ισορροπίας και ως P_0 η τάση ατμών του αερίου στη θερμοκρασία πειράματος. [56]

2.6.1.1 Υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας με την μέθοδο BET στους 77K

Ως ειδική επιφάνεια ενός υλικού, ορίζεται η επιφάνεια της μονάδας της μάζας του και συνήθως εκφράζεται σε m^2g^{-1} . Ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας ενός δείγματος είναι συχνά βασικός για την ερμηνεία της συμπεριφοράς του στερεού κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης. Η ειδική επιφάνεια είναι μία ιδιότητα που εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την τεχνική που εφαρμόστηκε για τη μέτρηση της. Οι μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας συνήθως πραγματοποιούνται με τη μέθοδο BET, χρησιμοποιώντας περιβάλλον υγρού αζώτου (N_2). Η συγκεκριμένη μέθοδος περιλαμβάνει τη μέτρηση της έκτασης της προσρόφησης του υγρού αζώτου (στη θερμοκρασία βρασμού του υγρού αζώτου, δηλ. στους -77 K) στο εξεταζόμενο στερεό δείγμα, ως συνάρτηση της σχετικής πίεσης (P/P_0).

Η θεωρία BET προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Brunauer, Emmet και Teller (1938), και ήταν η πρώτη που αναπτύχθηκε στο είδος της, με αποτέλεσμα να προκαλέσει το μετέπειτα ενδιαφέρον σχετικά με την προσρόφηση αερίων πάνω σε στερεά. Χρησιμοποιείται ευρέως κυρίως για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας διαφόρων ουσιών. Η αρχική εξαγωγή της εξίσωσης BET βασίστηκε σε κινητικές παραδοχές ως επέκταση της κατά Langmuir επεξεργασίας σχετικά με την εντοπισμένη μονομοριακή προσρόφηση. Η θεωρία δέχεται ότι στην πολυμοριακή προσρόφηση οι δυνάμεις της συμπύκνωσης του αερίου είναι και υπεύθυνες για την ενέργεια σύνδεσης. [55,56,62]

Η εξίσωση υπολογισμού της ειδικής επιφάνειας δίνεται παρακάτω:

$$p / [n^a(p^0-p)] = 1/n_m^a \cdot c + (c-1)p / n_m^a \cdot c \cdot p^0$$

όπου,

p : η μερική πίεση του N_2

p^0 : η τάση ατμών του N₂ στη θερμοκρασία του πειράματος

n^a : ο αριθμός μορίων N₂ που προσροφούνται σε μερική πίεση p/p^0

n_m^a : ο αριθμός μορίων N₂ που απαιτούνται για τον σχηματισμό μονοστρώματος

c : σταθερά που ισούται με $c = \exp(Q_1 - Q_2)/R \cdot T$

όπου,

Q₁ και Q₂ είναι η θερμότητα προσρόφησης και η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του N₂ αντίστοιχα, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος.

2.6.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία σύγχρονη μέθοδος ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. [59] Η βασική αρχή λειτουργίας της βασίζεται, στην εναπόθεση ακτινοβολίας στο δείγμα με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων και κατόπιν στην μετατροπή των αποτελεσμάτων της αλληλεπίδρασης σε εικόνα. Η διεύθυνση της δέσμης ηλεκτρονίων στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους [60] :

- Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
- Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Η αλληλεπίδραση μεταξύ της δέσμης ηλεκτρονίων και του δείγματος οφείλεται σε δύο είδη σκεδάσεων:

1) Ελαστική σκέδαση: κατά την οποία μεταβάλλεται η τροχιά των ηλεκτρονίων της δέσμης μέσα στο δείγμα με ταυτόχρονη αμελητέα μεταβολή της ενέργειας. Στην ελαστική σκέδαση δεν παρατηρείται αλλαγή της ενέργειας της δέσμης και ούτε μεταφορά αυτής στο δείγμα.

2) Ανελαστική σκέδαση: κατά την οποία παρατηρείται μεταβολή της ενέργειας της δέσμης ηλεκτρονίων και μεταφορά αυτής προς το στερεό με αποτέλεσμα τη δημιουργία δευτερευόντων οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, χαρακτηριστικών και συνεχών ακτινών-Χ, ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στις περιοχές του ορατού και υπεριώδους. Κατά την ανελαστική σκέδαση παρατηρείται μεταφορά ενέργειας της δέσμης στο δείγμα με αποτέλεσμα την ελάττωση της κινητικής ενέργειας της δέσμης. Η ανελαστική σκέδαση συμβαίνει με διάφορες διαδικασίες οι οποίες συνοδεύονται από μεταβλητή ποσότητα ενέργειας, διαφορετική για κάθε διαδικασία.

Η ενέργεια που μεταφέρεται στο στερεό εξαρτάται από την ισχύ της κάθε αλληλεπίδρασης. Κατά την ανελαστική σκέδαση, μειώνεται το μήκος της διαδρομής των ηλεκτρονίων μέσα στο δείγμα καθώς μειώνεται η ενέργεια της δέσμης μέχρι αυτή να δεσμευτεί από αυτό. Όταν πραγματοποιείται ελαστική σκέδαση όμως, τα ηλεκτρόνια της δέσμης αποκλίνουν από την αρχική τους κατεύθυνση με αποτέλεσμα τη διάχυση και την αύξηση του μήκους της διαδρομής αυτών μέσα στο στερεό. Η ελαστική και ανελαστική

σκέδαση κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα λαμβάνουν χώρα παράλληλα. Η δέσμη ηλεκτρονίων συγκρούεται με το δείγμα σε ένα μόνο σημείο για το οποίο μπορούν να καθοριστούν συγκεκριμένες ιδιότητες του δείγματος. Αυτό πραγματοποιείται με μέτρηση του μεγέθους ανιχνεύσιμων σημάτων (οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, απορροφούμενων ηλεκτρονίων, δευτερευόντων ηλεκτρονίων κλπ), που παράγονται στην ανελαστική σκέδαση. Στο τελικό στάδιο πραγματοποιείται η μετατροπή των αποτελεσμάτων σε εικόνα. Με τη βοήθεια ανιχνευτών η ακτινοβολία που εκπέμπεται από το δείγμα μετατρέπεται σε ένα ηλεκτρονικό σήμα, το οποίο ενισχύεται και μεταλλάσσεται σε εικόνα. Τα κύρια σημεία της διαδικασίας απεικόνισης με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι [59,60] :

- ✓ Η σάρωση του δείγματος
- ✓ Ο καθορισμός της προέλευσης των μηχανισμών που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρονίων και δείγματος
- ✓ Τα χαρακτηριστικά των ανιχνευτών για διάφορα είδη σημάτων και την επίδραση αυτών στο σχηματισμό της εικόνας
- ✓ Η ποιότητα σήματος και η επίδρασή της στην ποιότητα της εικόνας
- ✓ Η επεξεργασία του σήματος για την λήψη της τελικής εικόνας. Η εικόνα που λαμβάνεται είναι μια ανακατασκευή των πληροφοριών που ελήφθησαν από το δείγμα. Επειδή το βάθος της εστίασης του οργάνου είναι πιθανότατα τόσο μεγάλο όσο το πλάτος της επιφάνειας που σαρώνεται, οι πληροφορίες από ένα τρισδιάστατο όγκο του χώρου προβάλλονται επαρκώς σε ένα επίπεδο.

2.6.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) η βασική διάταξη και αρχή λειτουργίας είναι παρόμοια με αυτή της SEM. Ωστόσο σε αυτή την μέθοδο, τα ηλεκτρόνια που δεν σκεδάζονται, διαπερνούν το δείγμα και αποτυπώνονται σε φωτογραφικό φιλμ τοποθετημένο κάτω από το δείγμα. Με τον τρόπο αυτό, λαμβάνονται πληροφορίες για την μορφολογία των σωματιδίων και κρυσταλλογραφικές πληροφορίες ενώ μπορεί να γίνει και στοιχειακή ανάλυση σε διατάξεις TEM εφοδιασμένες με οργανολογία EDS. Η ενέργεια των πρωτογενών ηλεκτρονίων είναι σημαντικά μεγαλύτερη σε σχέση με την τεχνική SEM και η τυπική διακριτική ικανότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης φτάνει τα μερικά nm. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη μας για τον προσδιορισμό της μορφολογίας των σωματιδίων των υλικών στη νανοκλίμακα καθώς και της δομής ,διευθέτησης των πόρων τους. Για την προετοιμασία του δείγματος πραγματοποιείται εξάτμιση μιας σταγόνας αιωρήματος του δείγματος σε αιθανόλη πάνω σε διάτρητο φιλμ με άνθρακα υποστηριγμένο σε κυκλικό δειγματοφορέα πλέγματος χαλκού. [55]

2.6.4 Μέθοδος Boehm

Για τον προσδιορισμό των οξυγονούχων ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια των εξεταζόμενων ενεργών ανθράκων, χρησιμοποιούνται μέθοδοι διαφορετικής φύσης, όπως η μέθοδος εξουδετέρωσης βάσης – οξέως του Boehm (Boehm Titration), που ανήκει στις χημικές μεθόδους υγρής κατεργασίας. Η μέθοδος του Boehm στηρίζεται στην εξουδετέρωση συγκεκριμένων όξινων ομάδων του ενεργού άνθρακα, από διαλύματα τεσσάρων διαδοχικών βάσεων, διαφορετικής ισχύος. Οι βάσεις αυτές είναι: όξινο ανθρακικό νάτριο NaHCO_3 , ανθρακικό νάτριο Na_2CO_3 , καυστικό νάτριο NaOH και αιθοξειδίου του νατρίου $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. Αυτές, δίστανται σε υδατικό διάλυμα σχηματίζοντας τα συζυγή τους οξέα. Σύμφωνα με τη θεωρία του Boehm, οι διαφορετικής ισχύος βάσεις μπορούν να εξουδετερώσουν όξινες ομάδες με τιμές pK_a μικρότερες από τις pK_a τιμές των συζυγών οξέων των βάσεων. Συγκεκριμένα, το NaHCO_3 εξουδετερώνει τα καρβοξύλια που ανήκουν στις ισχυρές όξινες ομάδες, το Na_2CO_3 εξουδετερώνει τα καρβοξύλια και τις λακτόνες, το NaOH τα καρβοξύλια, τις λακτόνες και τις φαινόλες που ανήκουν στις ασθενέστερες όξινες ομάδες, και το $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ τα καρβοξύλια, τις λακτόνες, τις φαινόλες και τα καρβονύλια που θεωρούνται πολύ ασθενείς όξινες ομάδες.

Για τον προσδιορισμό του συνολικού αριθμού των βασικών επιφανειακών ομάδων των ενεργών ανθράκων, πραγματοποιείται κατεργασία με διάλυμα υδροχλωρικού οξέος HCl . Στις βασικές ομάδες που μπορεί να περιλαμβάνονται στην επιφάνεια ενός άνθρακα ανήκουν, ομάδες οξυγόνου όπως οι πυρόνες και τα χρωμένια, στις ακμές των γραφιτικών επιπέδων του άνθρακα, καθώς επίσης και βασικά κέντρα κατά Lewis. Με την μέθοδο εξουδετέρωσης του Boehm προσδιορίζονται συγκεκριμένες όξινες ομάδες (καρβοξύλια, λακτόνες, φαινόλες, καρβονύλια) και το σύνολο των βασικών ομάδων που περιέχονται στους ενεργούς άνθρακες. Το γεγονός αυτό αποτελεί μειονέκτημα της μεθόδου γιατί υπολογίζει περίπου το 50% των οξυγονούχων ομάδων που περιέχονται στον ενεργό άνθρακα. Για τον υπολογισμό της συνολικής ποσότητας των περιεχόμενων οξυγονούχων ομάδων στους ενεργούς άνθρακες εφαρμόζεται η μέθοδος της θερμοκρασιακά προγραμματιζόμενης εκρόφησης (TPD). [63]

2.6.5.Φασματοσκοπία υπέρυθρης ακτινοβολίας με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές ανάλυσης, που βασίζονται στην ικανότητα διαφόρων ουσιών να εκπέμπουν ή να αλληλεπιδρούν με ακτινοβολίες χαρακτηριστικών συχνοτήτων, έχουν εφαρμοστεί σε αρκετές μελέτες για την ταυτοποίηση της επιφανειακής χημείας του ενεργού άνθρακα. Η αρχή της μεθόδου έγκειται στην ακτινοβολία που προέρχεται από την υπέρυθρη περιοχή του φάσματος, η οποία διέρχεται διαμέσου του δείγματος και ένα μέρος της απορροφάται από το εξεταζόμενο δείγμα, ανάλογα με τη δομή και τη σύσταση του. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται είναι συνήθως της τάξης των 2.5 μm έως 50nm. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων σταθμών δονήσεως και περιστροφής του μορίου. Ο προσδιορισμός των οξυγονούχων ομάδων στον άνθρακα γίνεται με βάση τα όρια απορρόφησης των ομάδων αυτών, σε ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους. Η συσχέτιση της συχνότητας με τη δομή βασίζεται στη χαρακτηριστική συχνότητα δονήσεων των διαφόρων δεσμών μεταξύ δύο ατόμων και το φάσμα που προκύπτει από τη μέθοδο. Η παρουσία ή η απουσία κορυφών σε ένα συγκεκριμένο μήκος

κύματος μας δείχνει την παρουσία ομάδων στην ένωση. Η πλέον κατάλληλη μέθοδος είναι η χρησιμοποίηση ταμπλετών KBr που περιέχουν 0.5-2 mg άνθρακα και 300 mg ξηρού και χημικά καθαρού KBr. Μεγαλύτερη ποσότητα άνθρακα οδηγεί σε φάσμα με φτωχές πληροφορίες και γενικότερα, παρουσιάζεται δυσκολία ανάλυσης των σκουρόχρωμων στερεών, όπως ο ενεργός άνθρακας. [61,64]

2.6.6 Προσδιορισμός επιφανειακού φορτίου (Point of zero charge)

Το σημείο μηδενικής φόρτισης (pzc), αποτελεί μια φυσικοχημική έννοια η οποία σχετίζεται με το φαινόμενο της προσρόφησης και περιγράφει την κατάσταση όταν η πυκνότητα του ηλεκτρικού φορτίου σε μια επιφάνεια είναι μηδέν. Το PZC συχνά συγχέεται με το IEP (ισο-ηλεκτρικό σημείο). Το IEP είναι το pH στο οποίο το σωματίδιο είναι ηλεκτροκινητικά χωρίς φορτίο. Υπάρχει περίπτωση τα δύο αυτά να συμπίπτουν, αυτό ισχύει μόνο στην περίπτωση που δεν έχουμε καθόλου ειδική προσρόφηση, έχουμε δηλαδή καθαρά υλικά που τα μοναδικά προσροφημένα ιόντα στην επιφάνεια τους είναι OH⁻ και H⁺. Αν το pH είναι μεγαλύτερο από το pZC, οι όξινες επιφανειακές ομάδες θα διασπαστούν, απελευθερώνοντας πρωτόνια στο μέσο και δημιουργώντας μια αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια στον άνθρακα. Αντίθετα, αν το pH είναι μικρότερο από το pZC, οι βασικές πλευρές συνδυάζονται με πρωτόνια του μέσου, δημιουργώντας μια θετικά φορτισμένη επιφάνεια. Επομένως αποτελεί σημαντική παράμετρο διότι μας δίνει τη δυνατότητα να προβλέψουμε τη φύση των επιφανειακών αντιδράσεων. [65]

2.6.7 Θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis TGA)

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (Thermal Gravimetric Analysis TGA) είναι η μέτρηση της μεταβολής του βάρους των δειγμάτων συναρτήσει της μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας του υλικού και του ποσοστού των πτητικών συστατικών της. Η μέτρηση πραγματοποιείται υπό ροή αέρα ή κάποιου αδρανούς αερίου (He, Ar) ή μπορεί επίσης να λάβει χώρα σε συνθήκες κενού. Η χρήση του αέρα προκαλεί οξείδωση του υλικού και καύση πιθανών οργανικών φάσεων λόγω παρουσίας του οξυγόνου. Όταν οι μετρήσεις πραγματοποιούνται υπό αδρανές αέριο, τότε λαμβάνει χώρα διάσπαση των οργανικών μορίων του υλικού και εκρόφησή τους υπό μορφή πτητικών ενώσεων. Πολλές φορές, η μέτρηση πραγματοποιείται υπό ροή αερίων με μικρό ποσοστό O₂ ώστε να επιτευχθεί επιβράδυνση της οξείδωσης. [57]

Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της θερμοκρασίας αποσύνθεσης υλικών, της απορρόφησης υγρασίας, του ποσοστού οργανικών και ανόργανων συνθετικών των υλικών, των σημείων αποσύνθεσης εκρηκτικών και της παρουσίας υπολοίπων διαλυτών. Επίσης, βρίσκει χρήση στη μελέτη της κινητικής της διάβρωσης κατά την οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Η διάταξη της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης περιλαμβάνει ένα ζυγό υψηλής ακριβείας για την

καταγραφή των μικρών μεταβολών στο βάρος του δείγματος και έναν ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο με δυνατότητα ακριβούς ρύθμισης της ταχύτητας θέρμανσης. [58]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

1. Rouquerol, J., "Recommendations for the Characterization of Porous Solids", *Pure & Applied Chemistry*, 66 1739-1758 (1994)
2. Sing, K. S. W., "Reporting Physisorption Data for Gas / Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure & Applied Chemistry*, 57 603-619 (1985)
3. Thomas, J.M, Thomas, W.J, "Principles and practice of heterogeneous catalysis", VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo (1997)
4. Cundy, C. S., Cox., P. A., "The hydrothermal synthesis of zeolites : History and development from the earliest days to the present time", *Chem. Rev.* 103 663-701 (2003)
5. Schubert, U., Husing, N., "Synthesis of inorganic materials", Wiley-VCH, Weinheim (2000)
6. Gurav, L. J., Jung, I-K., Park, H-P., Kang, E., Nadargi, D., "Silica Aerogel: Synthesis and Applications", *Journal of Nanomaterials*, Article Review (2010)
7. Xu, Y., Huang, G., He, Y., "Sol-gel preparation of Ba₆-3xSm₈+2xTi₁₈O₅₄ microwave dielectric ceramics", *Ceramics International*, 31 21-25 (2005)
8. Tursiloadi, S., Imai, H., Hirashima, H., "Preparation and characterization of mesoporous titania-alumina ceramic by modified sol-gel method", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350 271-276 (2004)
9. Jain, R., Gupta, V., Mansingh, A., Sreenivas, K., "Ferroelectric and piezoelectric properties of non-stoichiometric Sr_{1-x}Bi_{2+2x/3}Ta₂O₉ ceramics prepared from sol-gel derived powders", *Materials Science and Engineering B*, 112 54-58 (2004)
10. Li, K., Li, J.-H., Chan, H. L. W., "Fabrication of Sm- and Mn-doped lead titanate ceramic powder and ceramics by solgel methods", *Materials Chemistry and Physics*, 86 83-87 (2004)
11. Escribano, P., Marchal, M., Sanjuán Luisa M., Alonso - Gutiérrez P., Julián, B., Cordoncillo, E., "Low-temperature synthesis of SrAl₂O₄ by a modified sol-gel route: XRD and Raman characterization", *Journal of Solid State Chemistry* 178 1978-1987 (2005)
12. Jorge, P. A. S., Caldas, P., Rosa, C. C., Oliva, A. G., Santos, J. L., "Optical fiber probes for fluorescence based oxygen sensing", *Sensors and Actuators B* 103 290-299 (2004)
13. Matsuda, H., Kobayashi, N., Kobayashi, T., Miyazawa, K., Kuwabara, M., "Room-temperature synthesis of crystalline barium titanate thin films by highconcentration sol-gel method", *Journal of Non-Crystalline Solids* 271 162- 166 (2000)
14. Torikai, D., Suzuki, C. K., Shimizu H., "Comparison of high-purity H₂/O₂ and LPG/O₂ flame-fused silica glasses from sol-gel silica powder," *Journal of Non-Crystalline Solids* 179 328-334 (1994)

15. Flory, P. J., *Principals of Polymer Chemistry*, chapter 4, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA, (1953)
16. Brinker, C. J., "Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure", *Journal of Non-Crystalline Solids* 100 31–50 (1988)
17. Corma, A., "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis", *Chem. Rev.* 97 2373 (1997)
18. Stein, A., Melde, B. J., Schroden, R. C., "Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates - Nanoscopic reactors coming of age", *Adv. Mater.* 12 1403 - 1419 (2000)
19. Davis, M. E., "Ordered porous materials for emerging applications", *Nature* 417 813 - 827 (2002)
20. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature* 359 710 - 712 (1992)
21. Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L., "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", *J. Am. Chem. Soc.* 114 10834 – 10843 (1992)
22. Soler-Illia, G. J. D., Sanchez, C., Lebeau, B., Patarin, J., "Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures", *Chem. Rev.* 102 4093 - 4138 (2002)
23. Schuth, F., "Non-siliceous Mesostructured and Mesoporous Materials", *Chem. Mater.* 13 3184 - 3195 (2001)
24. Brinker, C. J., Scherer, G. W., "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press: New York (1990)
25. Tanev, P. T., Pinnavaia, T. J., "Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: A comparison of physical properties", *Chemistry of Materials* 8 2068-2079 (1996)
26. Pauly T. R., Liu Y., Pinnavaia T. J., Billinge S. J. L., Rieker T. P., "Textural Mesoporosity and the Catalytic Activity of Mesoporous Molecular Sieves with Wormhole Framework Structures", *J. Am. Chem. Soc.* 121 8835-8842 (1999)
27. Sayari A., Han B. H., Yang Y., "Simple synthesis route to monodispersed SBA-15 silica rods", *Journal of the American Chemical Society* 126 14348-14349 (2004)
28. Kruk M., Jaroniec M., Ko C. H., Ryoo R., "Characterization of the porous structure of SBA-15," *Chemistry of Materials* 12 1961-1968 (2000)
29. Διονυσίου, Ο.Ν (2010) Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του τροποποιημένου ζεόλιθου ως μέσο απορρόπησης υδάτων άρδευσης , Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη
30. Delkash M., Bakhshayesh B. E., Kazemian H. (2015), Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review, *Microporous and Mesoporous Materials*, 214, 224 – 241
31. Huang H., Yang L., Xue Q., Liu J., Hou L., Ding L. (2015), Removal of ammonium from swine wastewater by zeolite combined with chlorination for regeneration, *Journal of Environmental Management*, 160, 333 – 341
32. Περράκης Θ. (2007) Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα 108-123, 160-179

33. Κιτσατόγλου, Α. (2013), Προσδιορισμός απομάκρυνσης μετάλλων (Cd,Zn) μέσω πειραμάτων στήλης με χρήση ζεόλιθου, πυρηνόξυλου και κοσμόστ, Διπλωματική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
34. Bansal R. Ch., Donnet J.B., and Stoecklki F., "Active Carbon", Marcel Dekker Inc. 198
35. Λαζαρίδης Μιχάλης, Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Αέρα, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2012
36. R.M.A. Roque-Malherbe, Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials, 2007. doi:10.1201/9781420046762.
37. Bansal, R.C., Donet, J.-B., Fritz, S., 1988. Active Carbon. Marcel Dekker, New York., (n.d.)
38. Caicedo-Salcedo, O. D.; Vargas-Delgadillo, D. P.; Giraldo, L. & Moreno-Piraján, J. C. (2019), 'Data of preparation and characterization of activated carbon using two activant agents and mango seed as precursor material', Data in Brief 27, 104769
39. Hassan, M. F.; Sabri, M. A.; Fazal, H.; Hafeez, A.; Shezad, N. & Hussain, M. (2019), 'Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications—A comparative review', Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 104715
40. Pena, J.; Villot, A. & Gerente, C. (2020), 'Pyrolysis chars and physically activated carbons prepared from buckwheat husks for catalytic purification of syngas', Biomass and Bioenergy 132, 105435
41. Luo Y., Guo W., Ngo H., Nghiem L., Hai F., Zhang J., Liang S., Wang X., A Review on the Occurrence of Micropollutants in the aquatic environment and their fate and Removal during Wastewater Treatment, Science of the Environment 473-474, 619641, 2014
42. Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2007
43. Danish, M.; Hashim, R.; Ibrahim, M. N. M. & Sulaiman, O. (2013), 'Effect of acidic activating agents on surface area and surface functional groups of activated carbons produced from Acacia mangium wood', Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 104, 418 – 425
44. Godino-Salido, M. L.; López-Garzón, R.; Gutiérrez-Valero, M. D.; Arranz-Mascarós, P.; Melguizo-Guijarro, M.; de la Torre, M. D. L.; Gómez-Serrano, V.; Alexandre-Franco, M.; Lozano-Castelló, D.; Cazorla-Amorós, D. & Domingo-García, M. (2014), 'Effect of the surface chemical groups of activated carbons on their surface adsorptivity to aromatic adsorbates based on π-π interactions', Materials Chemistry and Physics 143(3), 1489 - 1499
45. Jaramillo, J.; Álvarez, P. M. & Gómez-Serrano, V. (2010), 'Preparation and ozone-surface modification of activated carbon. Thermal stability of oxygen surface groups', Applied Surface Science 256(17), 5232 - 5236
46. Vivo-Vilches, J. F.; Bailón-García, E.; Pérez-Cadenas, A. F.; Carrasco-Marín, F. & Maldonado-Hódar, F. J. (2014), 'Tailoring the surface chemistry and porosity of activated carbons: Evidence of reorganization and mobility of oxygenated surface groups', Carbon 68, 520 – 530

47. Zhang, H.; Li, S.; Jiao, Y.; iojoiu, E. E.; Costa, P. D.; Galvez, M. E. & Chen, Y. (2019), 'Structure, surface and reactivity of activated carbon: From model soot to Bio Diesel soot', *Fuel* 257, 116038
48. Wang, L.; Zhang, H.; Cao, G.; Zhang, W.; Zhao, H. & Yang, Y. (2015), 'Effect of activated carbon surface functional groups on nano-lead electrodeposition and hydrogen evolution and its applications in lead-carbon batteries', *Electrochimica Acta* 186, 654 – 663
49. Hasanzadeh, M.; Simchi, A. & Far, H. S. (2020), 'Nanoporous composites of activated carbon-metal organic frameworks for organic dye adsorption: Synthesis, adsorption mechanism and kinetics studies', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 81, 405 – 414
50. Miraboutalebi, S. M.; Nikouzad, S. K.; Peydayesh, M.; Allahgholi, N.; Vafajoo, L. & McKay, G. (2017), 'Methylene blue adsorption via maize silk powder: Kinetic, equilibrium, thermodynamic studies and residual error analysis', *Process Safety and Environmental Protection* 106, 191 – 202
51. Siyal, A. A.; Shamsuddin, M. R.; Low, A. & Rabat, N. E. (2020), 'A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater', *Journal of Environmental Management* 254, 109797
52. Xiao, J.; Wang, L.; Ran, J.; Zhao, J.; Tao, M. & Zhang, W. (2020), 'Highly selective removal of cationic dyes from water by acid-base regulated anionic functionalized polyacrylonitrile fiber: Fast adsorption, low detection limit, reusability', *Reactive and Functional Polymers* 146, 104394.
53. Zhou, Y.; Lu, J.; Zhou, Y. & Liu, Y. (2019), 'Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review', *Environmental Pollution* 252, 352 – 365
54. Hussin, F. & Aroua, M. K. (2019), 'Recent Trends in the Development of Adsorption Technologies for Carbon Dioxide Capture: A Brief Literature and Patent Reviews (2014-2018)', *Journal of Cleaner Production*, 119707
55. Νίτσος, Χ., Διπλωματική Εργασία «Σύνθεση και χαρακτηρισμός μικρο/μεσοπορώδων πυριτικών καταλυτικών υποστρωμάτων», Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, (2008)
56. Τριανταφυλλίδης, Κ.Σ., «Προσρόφηση αερίων (μέθοδος BET)», Εργαστήριο χημικής τεχνολογίας, (2005)
57. Πηλιούρης, Λ., Πτυχιακή Εργασία «Βελτιστοποίηση φυσικοχημικών ιδιοτήτων αποστάγματος πετρελαίου με χρήση πρόσθετων πολυμερών», Τμήμα τεχνολογιών αντιρρύπανσης, Τεχνολογικό εκπαιδευτικό ίδρυμα Δυτικής Μακεδονίας (2011)
58. Καζακόπουλος, Α., Διδακτορική διατριβή «Μελέτη της ιοντικής αγωγιμότητας στερεών ηλεκτρολυτών», Τμήμα Φυσικής, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (2010)
59. Jeol Ltd, "Instructions JEOL JSM-6300 Scanning Microscope-User Manual", (1991)
60. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., D. C., Joy, Fiori, C., Lifshin, E., "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis", Plenum Publishing Corporation, (1981)
61. Διδακτορική διατριβή Ελένης Α. Δεληγιάννης Χημικού Α.Π.Θ. Θεσσαλονίκη 2002
62. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.

63. H.P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 145–149. doi:10.1016/S00086223(01)00165-8
64. Δημήτριος Γιαννακουδάκης, Διπλωματική εργασία: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΕΣ, (2010) 1–142
65. Aghazadeh, V.; Barakan, S. & Bidari, E. (2020), 'Determination of surface protonation-deprotonation behavior, surface charge, and total surface site concentration for natural, pillared and porous nano bentonite heterostructure', *Journal of Molecular Structure* 1204, 127570.

3. ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΑΝΤΕΣ

3.1 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Ως χρώματα ορίζονται οι έγχρωμες οργανικές ουσίες που έχουν την ικανότητα να βάφουν ένα υπόστρωμα, είτε απευθείας είτε με τη βοήθεια χημικής κατεργασίας. Ανάλογα με τον τρόπο συγκράτησης στο υπόστρωμα, διακρίνονται σε χρώματα που προσροφούνται ή αντιδρούν με το υπόστρωμα από διάλυμα ή αιώρημά τους και έγχρωμα λεπτά αδιάλυτα σωματίδια, τα οποία είτε σε μορφή αιωρήματος επιστρώνονται παρουσία υλικών επικαλύψεως, είτε προστίθενται στη μάζα (τήγμα) του υλικού, προσδίδοντας το χρώμα τους. Τα χρώματα μπορούν να ταξινομηθούν σε φυσικά (ζωικά ή φυτικά), που είναι οργανικές ενώσεις, σε ορυκτά, που είναι ανόργανες και σε συνθετικά, που είναι κυρίως οργανικές ή πιο σπάνια οργανομεταλλικές ενώσεις. [1]

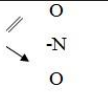

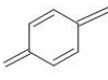
Αιτία της ύπαρξης των χρωμάτων αποτελεί η επίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Όλες οι ενώσεις οι οποίες απορροφούν ακτινοβολία στην ορατή περιοχή του φάσματος, δηλαδή 400 nm (ιώδες) - 700 nm (κόκκινο), εμφανίζονται έγχρωμες. Στην ορατή περιοχή του φάσματος διακρίνουμε 9 χρώματα. Όταν μία ένωση απορροφά σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, τότε εμφανίζεται με το χρώμα της ακτινοβολίας που διήλθε από αυτήν. Η διερχόμενη ακτινοβολία ονομάζεται συμπληρωματική και το εκάστοτε χρώμα ονομάζεται συμπληρωματικό Έτσι κάθε ένωση γίνεται αντιληπτή με το συμπληρωματικό χρώμα αυτού που απορροφά. [2]

3.1.1 ΣΧΕΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ- ΔΟΜΗΣ

Μια έγχρωμη ένωση αποτελείται από τρία υποσυστήματα: μια χρωμοφόρο ομάδα (chromophore) και μια αυξόχρωμη ομάδα (auxochrome), οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ένα σύστημα συζυγιακών διπλών δεσμών (δομές αρωματικών και ετεροκυκλικών δακτυλίων). [4] Η χρωμοφόρος ομάδα αποτελεί μια περιοχή στο μόριο, όπου η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δυο διαφορετικών μοριακών τροχιακών βρίσκεται στο φάσμα του ορατού. Είναι ομάδες-δέκτες ηλεκτρονίων και περιέχουν ακόρεστα συστήματα (ηλεκτρόνια σε π και η τροχιακά) και απορροφούν επιλεκτικά ακτινοβολία μήκους κύματος στην ορατή και εγγύς υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. [5] Μόνο δύο από αυτές χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να απορροφούν από μόνες τους στην ορατή περιοχή του φάσματος, η αζω-ομάδα (-N=N-) και η νιτρώδο-ομάδα (-N=O). [3] Οι διάφορες χρωμοφόρες ομάδες έχουν διαφορετική ικανότητα στο να αποδίδουν ηλεκτρόνια και καθώς αυξάνεται η ικανότητα τους αυτή, αυξάνεται η ικανότητα τους να απορροφούν φωτόνια και κατά συνέπεια ο συντελεστής απορρόφησης με αποτέλεσμα να αντανακλούν φωτεινά χρώματα.

Η ικανότητα των χρωμάτων να προσροφώνται και να βάφουν τις ίνες, οφείλεται στην παρουσία άλλων κορεσμένων ομάδων, που έχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους και καλούνται αυξόχρωμες. Οι ομάδες αυτές είναι όξινες ή βασικές και έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν άλατα με τα συστατικά των ινών. Οι αυξόχρωμες ομάδες, παρόλο που δεν έχουν σχέση με το χρώμα της ουσίας, επηρεάζουν σημαντικά την έντασή του, επιδρώντας στο φάσμα της χρωμοφόρας ομάδας με την οποία συνδέονται. Όταν μια αυξόχρωμη ομάδα είναι ενωμένη με μια χρωμοφόρο ομάδα, η χρωμοφόρα ζώνη απορρόφησης μετατοπίζεται

συνήθως σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και αυξάνει σε ένταση (η μοριακή απορροφητικότητα, E_{max} , αυξάνει στο μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης, λ_{max}). [3,6]

	Nitro		o-quinonoid
-N=O	Nitroso	-CH=N-	<u>azomethine</u>
-N=N	Azo		
-N=N→O	<u>Azoxy</u>	>C=O	Carbonyl
-N=N-NH	<u>Azoamino</u>	>C=C<	ethylenic
	p-quinonoid	>C=S	<u>Thiocarbonyl</u>

Πίνακας 3.1.1 : Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες [3,4,5]

Εκτός από τις χρωμοφόρες και τις αυξόχρωμες, υπάρχουν και άλλες ομάδες που προσδίδουν στο μόριο του χρώματος ορισμένες ιδιότητες, όπως [7] :

- ✓ Αυξημένη υδατοδιαλυτότητα (-SO₃Na, -OSO₃Na, -COONa, -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂)
- ✓ Μειωμένη υδατοδιαλυτότητα (αλκυλοσμάδες με πολλά άτομα άνθρακα) για αντοχή στις υγρές κατεργασίες
- ✓ Ιδιότητες δίπολου (ύπαρξη στο μόριο ανιοντικών-όξινων και κατιοντικών-βασικών ομάδων)
- ✓ Ισχυρή συγκράτηση στο υπόστρωμα (φθορο- και χλωρό- τριαζινικές ομάδες, όξινες και βασικές ομάδες για βαφή κατιοντικών και αρχοντικών ινών αντίστοιχα)

3.1.2 ΚΑΤΗΓΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ

Οι χρωστικές είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν ποικιλία αρωματικών δακτυλίων με μεγάλη δομική διαφορετικότητα. Οι χρωστικές μπορούν να ομαδοποιηθούν με δύο τρόπους:

Χημική ταξινόμηση

Η χημική ταξινόμηση βασίζεται στον τύπο των χρωμοφόρων ομάδων που περιέχουν τα χρώματα και γενικότερα τη χημική τους δομή (αζω-χρώματα, ανθρακινόνες, δι - και τριφαινυλομεθανικά, πολυμεθινικά, νίτρο - και νιτρωδο - χρώματα, ξανθένια, ακριδίνες κ.ά.).

Χρωματική ταξινόμηση

Κατά τη χρωματική ταξινόμηση οι ομάδες διαφοροποιούνται μεταξύ τους ανάλογα με τη μέθοδο βαφής και την περιοχή εφαρμογής.

Χρώματα που χρησιμοποιούνται για βαφή ινών ίδιας σύνθεσης, διαχωρίζονται με βάση τη μέθοδο χρωματισμού. Αυτή έγκειται στη φύση των χημικών δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια της χρωστικής και τις προς βαφή ίνες. Ανάλογα με τον τρόπο εφαρμογής τους στην πρώτη ύλη, τα χρώματα κατατάσσονται ως εξής:

Όξινες χρωστικές (Acid):

Αποτελούν υδατοδιαλυτά ανιοντικά χρώματα με μεγάλη προσροφητικότητα από πρωτεΐνες και ακρυλικά καθώς και από υποστρώματα που περιέχουν και ομάδες πολυαμιδίου. [11,12]

Βασικές χρωστικές (Basic):

Χρησιμοποιούνται στη βαφή ακρυλικών ινών. Όταν διαλυθούν σε νερό δίνουν κατιόντα με λαμπερό χρώμα. [11,12]

Χρωστικές Αντιδράσεως (Reactive):

Η διαδικασία βαφής προβλέπει απορρόφηση καταρχήν της χρωστικής από την βασική πρώτη ύλη (μαλλί, βαμβάκι, άλλα κυτταρινούχα) και στη συνέχεια την αντίδραση του με την βοήθεια χημικών πρόσθετων. Χαρακτηρίζονται από μεγάλη αντοχή σε ηλιακό φως και επανειλημμένα πλυσίματα. Χρησιμοποιούνται για βαφές υψηλής ποιότητας. [8]

Χρωστικές Διασποράς (Disperse):

Η βαφή γίνεται με προσρόφηση του χρώματος στην βασική πρώτη ύλη (δευτεροταγής και τριτοταγής οξική κυτταρίνη, πολυεστέρας, πολυαμίδιο, άλλα συνθετικά). Στην κατηγορία αυτή ανήκουν χρώματα αδιάλυτα στο νερό, τα οποία παρουσιάζουν μικρή αντοχή στο ηλιακό φως και το πλύσιμο

Χρωστικές Θείου (Sulfur):

Πρόκειται για οργανικά χρωστικά αδιάλυτα στο νερό που περιέχουν θείο ήθειούχο νάτριο. Χρησιμοποιούνται συνήθως για τη βαφή βαμβακερών υφασμάτων σε σκούρες αποχρώσεις (μαύρο, σκούρο μπλε, καφέ κλπ.).

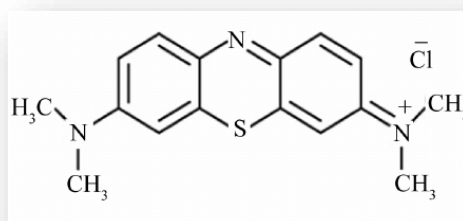
Χρωστικές Κάδου (Vat):

Πραγματοποιείται χημική ένωση μεταξύ χρώματος και ίνας (βαμβάκι, άλλα κυτταρινούχα). Πρόκειται για χρωστικές αδιάλυτες στο νερό, ανθεκτικές στο ηλιακό φως, το στεγνό καθάρισμα και το πλύσιμο. Κατά την διάρκεια της βαφής η χρωστική διαλυτοποιείται με χρήση αναγωγικών χημικών. Η απορροφούμενη από την ίνα χρωστική, οξειδώνεται στην αδιάλυτη μορφή του. [9,10]

3.1.3 ΚΥΑΝΟ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ (METHYLENE BLUE)

Το MB είναι μια υδροδιαλυτή ετεροαρωματική, βασική χρωστική με μοριακό τύπο $C_{16}H_{18}N_3S$ που σε θερμοκρασία δωματίου εμφανίζεται ως στερεή, άοσμη, σκούρα πράσινη σκόνη και παράγει μπλε διάλυμα όταν διαλύεται σε νερό. [13] Η κατηγορία των βασικών χρωστικών χαρακτηρίζεται από τις κατιοντικές ιδιότητες, οι οποίες προέρχονται

από τα θετικά φορτισμένα κέντρα αζώτου και θείου . Το κυανό του μεθυλενίου (MB) ανήκει στην κατηγορία των αζαδιφαινυλικών χρωμάτων και πιο συγκεκριμένα των θειαζινών. Το MB ανήκει σε μια ειδική κατηγορία χρωστικών, των οποίων η αντίδραση σε διάλυμα ορισμένων ουσιών έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή χρώματος διαφορετικού από το αρχικό χρώμα του διαλύματος της χρωστικής.



Εικόνα 3.1.3.1 : Χημική δομή κυανού του μεθυλενίου

Το φαινόμενο αυτό καλείται "μεταχρωμασία" και οι χρωστικές που έχουν την ιδιότητα να αντιδρούν με αυτόν τον τρόπο, καλούνται μεταχρωματικές. Οι μεταχρωματικές χρωστικές είναι συνήθως κατιοντικές και οι ουσίες οι οποίες έχουν την ικανότητα να αντιδρούν με αυτές, ονομάζονται χρωμότροπες (χρωμότροπα). Όλα τα γνωστά χρωμότροπα είναι ανιοντικά ή αρνητικά φορτισμένα σε υδατικά διαλύματα. Επιπλέον, είναι συνήθως υψηλού μοριακού βάρους ή εάν πρόκειται για ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, έχουν την ιδιότητα να μπορούν να συνδέονται προς μεγαλύτερες ομάδες υψηλού μοριακού βάρους. Το γεγονός ότι όλες οι μεταχρωματικές ουσίες είναι κατιοντικές και όλες οι χρωμότροπες ανιοντικές, οδήγησαν στην άποψη ότι βασική προϋπόθεση για την παραγωγή της μεταχρωματικής χροιάς είναι ο σχηματισμός κάποιου άλατος ή πολικής ένωσης μεταξύ μιας χρωστικής ουσίας και μιας χρωμοτρόπου. [14,15]

Οι χρήσεις της χρωστικής κυανού του μεθυλενίου δεν περιορίζεται μόνο σε βιομηχανικής κλίμακας εφαρμογές αλλά εμφανίζει ένα ευρύ φάσμα που συμπεριλαμβάνει πεδία όπως της χημείας, της ιατρικής και της βιολογίας. Όσον αφορά την ιατρική, χρησιμοποιείται συνήθως ως ιχνηθέτης σε χαρτογράφηση λεμφαδένων για πολλές κακοήθεις ασθένειες κατά τη διάρκεια γυναικολογικής λαπαροσκόπησης. Σε αντίθεση με άλλες μπλε χρωστικές, το μπλε του μεθυλενίου προκαλεί σπάνια αντίδραση τύπου αλλεργίας σε ασθενείς. [17] Παράλληλα, μερικές μελέτες υποστηρίζουν ότι το μπλε του μεθυλενίου (MB) θα μπορούσε να προάγει την νευρογένεση του εγκεφαλικού φλοιού και να ασκήσει νευροπροστατευτική λειτουργία σε διάφορες ασθένειες, συμπεριλαμβανομένης της διπολικής διαταραχής. Ωστόσο, οι πιθανές αντικαταθλιπτικές επιδράσεις του MB δεν έχουν διερευνηθεί πλήρως. [18]

Μια ακόμη εφαρμογή αυτής της χρωστικής στον τομέα της μικροβιολογίας είναι η χρώση κατά Gram βακτηριών τόσο για την διάγνωση και την ταυτοποίηση μικροοργανισμών όσο και για βακτηριοστατικούς λόγους. Επίσης, μελέτες έχουν αποδείξει την επιτυχή φωτοδυναμική απενεργοποίηση των κυττάρων Planktonic και biofilm του *Enterococcus faecalis* με χρήση του (MB) [19]. Επιπλέον, η χρωστική κυανού του μεθυλενίου είναι ικανή για εκλεκτική χρωματογραφία. Η εκλεκτική χρωματογραφία βασίστηκε στην τεχνολογία των χρωμάτων αντίδρασης και έλυσε προβλήματα βιοχημείας και μικροβιολογίας με τον

καθαρισμό και την απομόνωση των ενζύμων καθώς κάθε ένζυμο έχει βιολογικά εξειδικευμένη συγγένεια με μια άλλη βιολογική ένωση ή δραστική ομάδα κάποιας μακρομοριακής ένωσης που ονομάζονται βιοσυναρμοτές. Έτσι αν μια τέτοια ένωση στερεωθεί σε στήλη χρωματογραφίας και περάσει μέσα από αυτήν κυτταρικό εκχύλισμα, το ένζυμο με την εκλεκτική συγγένεια του βιοσυναρμοτή θα απορροφηθεί και θα συγκρατηθεί στη στήλη ως έγχρωμο σύμπλοκο ένζυμο-βιοσυναρμοτής. [19] Τέλος, οι εφαρμογές του κυανού του μεθυλενίου (MB) ως βιολογικό μέσο χρώσης, χημικό δείκτη και μυκητοκτόνο στη βιομηχανία υδατοκαλλιέργειας είναι ευρέως διαδεδομένες. Χρησιμοποιείται δηλαδή για τη βαφή μεταξίου, ξύλου, χαρτιού, δέρματος, πλαστικών και βαμβακιού. [16]

3.1.3.1 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ – ΑΝΤΙΕΝΔΕΙΞΕΙΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ (MB)

Το κυανό του μεθυλενίου αποτελεί έναν επικίνδυνο ρύπο, καθώς αποτελεί καταστροφικό παράγοντα για τους ανθρώπους, αλλά και για τα υπόλοιπα έμβια όντα. Η οξεία έκθεση σε αυτόν τον παράγοντα, έχει αποδειχθεί πως προκαλεί αυξημένο καρδιακό ρυθμό, κυάνωση, εμετό, σοκ, ίκτερο, βλάβη του κερατοειδούς και του επιπεφυκότα, τετραπληγία και νέκρωση των ιστών σε ανθρώπους. Άλλα συμπτώματα που προκαλεί είναι η αναπνευστική δυσχέρεια, η υπερχολερυθριναιμία και η μεθαιμοσφαιριναιμία. Μέχρι στιγμής, δεν έχουν βρεθεί δεδομένα που να συνδέουν την καρκινογένεση με την χρόνια έκθεση στο κυανό του μεθυλενίου. [20]

Παράλληλα, η χρώση των ούρων, κοπράνων και του δέρματος, μπορεί να εμποδίσει τη διάγνωση της κυάνωσης, ενώ σε ασθενείς με μεθαιμοσφαιριναιμία προκαλούμενη από ανιλίνη ενδέχεται να απαιτούνται επαναλαμβανόμενες δόσεις χλωριούχου μεθυλοθειονινίου και μπορεί να επιδεινώσει τον σχηματισμό σωματιδίων του Heinz και την αιμολυτική αναιμία. Συνεπώς, πρέπει να εξετάζεται η χορήγηση χαμηλότερων δόσεων, ενώ η συνολική αθροιστική δόση δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 4 mg/kg. Ακόμη, μπορεί να επιδεινώσει την προκαλούμενη από δαψόνη, αιμολυτική αναιμία, λόγω του σχηματισμού ενεργών μεταβολιτών υδροξυλαμίνης της δαψόνης που οξειδώνουν την αιμοσφαιρίνη.

Τέλος, από το διεθνή οργανισμό Οικολογίας και Τοξικολογίας των Χρωμάτων (Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufactures) έχει βρεθεί ότι γενικώς οι χρωστικές ουσίες που δοκιμάστηκαν με τον προσδιορισμό LD50, δηλαδή 50% θανατηφόρα δόση, μόνο οι 44 είχαν LD50 < 250 mg / Kg, ενώ οι 3669 δεν είχαν τοξικότητα, δηλαδή είχαν LD50 > 5 g / Kg. Από αυτές τις μελέτες προέκυψε ότι τα πιο τοξικά χρώματα είναι, συνήθως, τα δισαζω- και τα κατιονικά. Τα χρώματα επίστρωσης και τα χρώματα αναγωγής έχουν πολύ χαμηλή τοξικότητα γιατί είναι ελάχιστα ή καθόλου διαλυτά σε νερό ή σε υδρόφοβα (λιπόφιλα) συστήματα. Γενικώς, θεωρείται ότι οι πιθανοί χρόνιοι κίνδυνοι από τα συνθετικά χρώματα και τις πρόδρομες ενώσεις τους, είναι κυρίως η καρκινογένεση. Τα αζωχρώματα πιστεύεται σήμερα ότι δεν είναι αυτά καθαυτά καρκινογόνα, αλλά τα προϊόντα διάσπασης-μεταβολισμού τους μετά τη διαπίστωση ότι στην πεπτική οδό διασπώνται από κάποια ένζυμα. [21]

3.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΔΙΑΘΕΣΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΟΝ

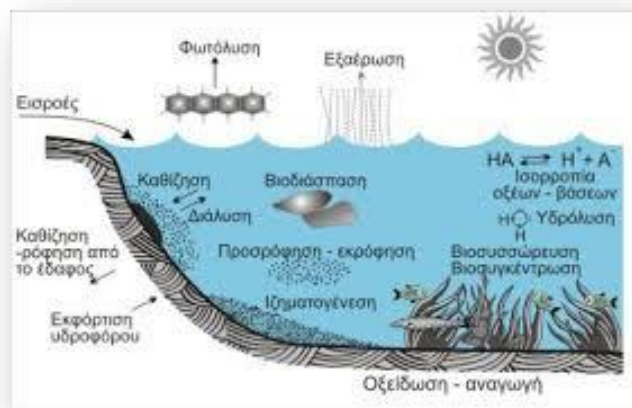
Τα χρώματα και τα προϊόντα διάσπασής τους μπορούν να προκαλέσουν διαταραχή στο υδάτινο οικολογικό σύστημα. Εκτιμάται ότι περίπου το 15% της παγκόσμιας παραγωγής χρωμάτων απελευθερώνεται κατά τη σύνθεση και την επεξεργασία τους, ποσοστό που αντιστοιχεί σε 128 τόνους/ημέρα. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της μερικής συγκράτησης των χρωμάτων στο υπόστρωμα κατά τις διεργασίες χρωματισμού αλλά και της διαφυγής μεγάλου ποσοστού (10-20%) κατά τη σύνθεση των χρωμάτων. [24]

Τις βασικότερες πηγές περιβαλλοντικής ρύπανσης αποτελούν οι μονάδες παραγωγής βιομηχανικών χρωμάτων και η υφαντουργική βιομηχανία. Χρωστικές ουσίες απελευθερώνονται επίσης από τις βιομηχανίες τροφίμων, πλαστικών, καλλυντικών, φαρμακευτικών προϊόντων, χαρτιού και δέρματος. [10] Οι συχνές αλλαγές στις χρησιμοποιούμενες βαφικές ύλες, ανάλογα με τις απαιτήσεις της αγοράς, προκαλούν σημαντικές διαφοροποιήσεις στη σύσταση των αποβλήτων, με αποτέλεσμα την παραγωγή αποβλήτων μεγάλης χημικής πολυπλοκότητας και ποικιλίας. Τα σημαντικότερα προβλήματα που προκύπτουν από τη διάθεση των χρωμάτων στους υδάτινους αποδέκτες συνοψίζονται ως εξής:

- ✚ Πολλές κατηγορίες χρωμάτων έχουν χαρακτηριστεί ως πιθανώς καρκινογόνες καθώς αρκετά χρώματα εμφανίζουν σημαντική τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς κυρίως μέσω των προϊόντων διάσπασής τους. Η τοξικότητα των χρωμάτων είναι δυνατό να προκαλέσει φαινόμενα παρεμπόδισης στη δραστηριότητα και ανάπτυξη των μικροοργανισμών καθώς και μείωση του βακτηριακού πληθυσμού, έχοντας ως συνέπεια την αδυναμία βιοαποδόμησης πολλών οργανικών ουσιών. Η καρκινογόνος- μεταλλαξιογόνος δράση και οι τοξικές ιδιότητες των χρωμάτων έχουν άμεση σχέση με τη δομή τους. [1,3,23]
- ✚ Παράλληλα, απορροφούν μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας και επομένως παρεμποδίζουν τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, διαταράσσοντας την τροφική αλυσίδα. Προκαλούν δηλαδή διαταραχές στη θερμοκρασιακή ισορροπία μεταξύ ατμόσφαιρας και βυθού, γεγονός που επηρεάζει την ομαλή ανάπτυξη του οικοσυστήματος. [22]
- ✚ Διάφορες κατηγορίες δυσδιάλυτων χρωμάτων, δυσχεραίνουν την επαρκή οξυγόνωση των υδάτινων αποδεκτών (λίμνες, ποτάμια) με αποτέλεσμα την διαμόρφωση αναερόβιων συνθηκών, απαγορευτικών για την επιβίωση των υδρόβιων οργανισμών. Επιπλέον, κατακάθονται στον βυθό λιμνών και ποταμών αλλοιώνοντας τη φυσική σύσταση του. [4]
- ✚ Προκαλούν αισθητική υποβάθμιση του αποδέκτη καθώς τα χρώματα είναι ορατά σε υψηλό βαθμό. Απορρίψεις χρωστικών ακόμα και της τάξης του 1 ppm είναι δυνατό να προκαλέσουν ανεπιθύμητο χρωματισμό των επιφανειακών νερών. [4]
- ✚ Αυξάνουν το οργανικό φορτίο των αποβλήτων. [3]

- ✚ Η συχνή αλλαγή στις χρωστικές και τα χημικά πρόσθετα έχουν σαν αποτέλεσμα τη διακύμανση στην ποιοτική σύνθεση των αποβλήτων, ειδικότερα στις τιμές του pH, το χρώμα και τις συγκεντρώσεις του COD (Chemical Oxygen Demand) και του BOD (Biochemical Oxygen Demand). Οι μεταβολές στο pH κάνουν ανέφικτη τη χρήση συμβατικών βιολογικών μεθόδων για την επεξεργασία των αποβλήτων, αυξάνοντας το κόστος επεξεργασίας και τις ποσότητες των καταναλισκόμενων χημικών. [26]

Η επίδραση ενός χρώματος με ένα οικοσύστημα δεν εξαρτάται μόνο από τη συνκέντρωσή του αλλά και από άλλες παραμέτρους όπως η ικανότητα βιοσυσσώρευσης σε οργανισμούς, η πτητικότητα, η διαλυτότητα, η πιθανή αλληλεπίδρασή του με άλλες υπάρχουσες ενώσεις και η χημική του σταθερότητα. [27] Η ύπαρξη συνθετικών ουσιών σε φυσικούς αποδέκτες, δεν μπορεί να προκαλεί εφησυχασμό μιας και οι μηχανισμοί διάσπασης και κατάληξης των ουσιών αυτών στο περιβάλλον δεν έχουν πλήρως διερευνηθεί. [11]



Εικόνα 3.2.1. : Διάχυση ρυπαντών από βιομηχανίες στο υδάτινο περιβάλλον

Είναι γνωστό ότι τα χρώματα έχουν χημική και φωτοχημική σταθερότητα, ώστε να ανταποκρίνονται στην απαίτηση για ισχυρές και ανθεκτικές βαφές, όμως τα αποτελέσματα της μακροχρόνιας έκθεσής τους στην ακτινοβολία αλλά και η βιολογική συμπεριφορά τους στους έμβιους οργανισμούς βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση. Τα απόβλητα βαφείων και υφαντουργείων έχουν πολύπλοκη σύνθεση, καθώς εκτός από τα εναπομείναντα χρώματα υπάρχουν και πολλά είδη προσθέτων τα οποία χρησιμοποιούνται για τη βελτιστοποίηση της βαφής (μέταλλα όπως χρώμιο, νικέλιο, κάδμιο, μόλυβδος και χαλκός, φορμαλδεύδη, κατιονικές και ανιονικές τασιενεργές ενώσεις, διάφορα λευκώματα όπως ζελατίνη και συμπυκνώματα πρωτεϊνών-λιπαρών οξέων, υψηλές συγκεντρώσεις χλωριούχων και θειούχων αλάτων). Όλοι οι παραπάνω λόγοι επιβάλλουν τη μείωση των συγκεντρώσεων των χρωστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα πριν τη διάθεσή τους σε υδάτινους αποδέκτες.

Τα όρια στην ανώτατη επιτρεπόμενη ποσότητα χρώματος σε έναν υδάτινο αποδέκτη είναι δυνατό να οριστούν με δύο τρόπους: είτε με τον ορισμό ανωτάτων ορίων συγκέντρωσης για κάθε χρώμα ξεχωριστά είτε με τον ορισμό ανωτάτων ορίων με τη μορφή τιμών απορρόφησης χρώματος σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Η εκδήλωση διαφορετικής συμπεριφοράς από κάθε χρώμα στο περιβάλλον, για την ίδια συγκέντρωση, όσον αφορά

στην ένταση του χρωματισμού, την τοξικότητα και άλλες παραμέτρους, καθιστά τον πρώτο τρόπο ορισμού, προβληματικό. Ο δεύτερος τρόπος θεωρείται πιο πρακτικός και ευκολότερα εφαρμόσιμος σε ευρεία κλίμακα, ωστόσο στη σωστή εκτίμηση της απορρόφησης υπεισέρχονται παράμετροι όπως η διαλυτότητα του χρώματος, το βάθος του υδάτινου αποδέκτη, η απορρόφηση που οφείλεται στο φυσικό χρωματισμό του ίδιου του αποδέκτη και τα αιωρούμενα στερεά. Η μέτρηση της απορρόφησης σε ένα μόνο μήκος κύματος σίγουρα δεν είναι δυνατό να περιγράψει ικανοποιητικά την ένταση του χρώματος ενός πολύπλοκου αποβλήτου και για το λόγο αυτό η μέτρηση γίνεται σε όλο το εύρος της ορατής περιοχής του φάσματος. Δεν υπάρχουν καθορισμένα όρια από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή όσον αφορά στις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των χρωστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα. Κάθε χώρα έχει θεσπίσει κάποια όρια ανάλογα με τον τελικό αποδέκτη των αποβλήτων. [3,7,28]

3.3 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ (ΧΡΩΣΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ, ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ, ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ) ΑΠΟ ΒΙΟΕΝΕΡΓΑ ΥΛΙΚΑ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΩΝ

Τα τελευταία χρόνια η σύσταση των αστικών αποβλήτων γίνεται ολοένα και πιο πολύπλοκη, γεγονός που επιβάλλει και μια πιο ενδελεχή μελέτη καθώς η εκτεταμένη βιομηχανική ανάπτυξη επιδρά συναθροιστικά σε αυτό. Συγκεκριμένα, οι ποσότητες χρωστικών, βαρέων μετάλλων και οργανικών συνθετικών ενώσεων που παράγονται από τις βιομηχανικές δραστηριότητες έχουν αυξηθεί σε ποσοστό που αντιστοιχεί σε 10.000 νέες ενώσεις στα αστικά λύματα. Συνεπώς, η απομάκρυνση των οργανικών ρυπαντών (π.χ. χρωστικών κ.τ.λ.) από τα υγρά απόβλητα αποτελεί μια περιβαλλοντική πρόκληση που απαιτεί την χρήση αποτελεσματικών μεθόδων. Μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους απομάκρυνσης ρυπαντών είναι η προσρόφηση από βιοενεργά υλικά που προέρχονται από βιομηχανίες που παράγουν παραπροϊόντα γεωργικής προέλευσης.

Ένα από τα υποπροϊόντα που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον σκοπό αυτό είναι ο φλοιός ρυζιού ο οποίος αποτελεί αποτελεσματικό, χαμηλού κόστους απορροφητικό υλικό βιολογικής προέλευσης. Με διάφορες μεθόδους προεπεξεργασίας αυξάνεται η προσροφητική του ικανότητα καθιστώντας το κατάλληλο για την επεξεργασία των λυμάτων. Η προσρόφηση των χρωστικών Everdirect Orange-1GL και Direct Blue-67 σε φλοιό ρυζιού, αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης για τους ερευνητές, οι οποίοι εν τέλει υποστήριξαν πως το pH ήταν η πιο σημαντική παράμετρος και για τις δυο χρωστικές [29]. Άλλες μελέτες επικεντρώθηκαν στην επίδραση των φλοιών τσαγιών για την απομάκρυνση του νιτροβενζόλιο (NB) που αποτελεί ένα είδος τοξικού οργανικού ρύπου. Συγκεκριμένα το μαύρο τσάι (SBT) έδειξε μέγιστο δυναμικό απορρόφησης 14,86mg/g, ενώ σημειώθηκε αύξηση της προσρόφησης του (NB) με την αύξηση της θερμοκρασίας. [30]

Επιπλέον, η σόγια από την οποία είχε απομακρυνθεί το λάδι, έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την απομάκρυνση της φουκσίνης, μιας επικίνδυνης χρωστικής τριαμινοτριφαινυλομεθανίου. Μελετήθηκαν οι παράμετροι, θερμοκρασία και pH για την μέγιστη προσρόφηση και έδειξαν ότι σε pH 9 και σε θερμοκρασία 50 °C η προσρόφηση φθάνει το 95%. [31]

Ένα υποπροϊόν της βιομηχανίας τροφίμων, ο ελαιοπυρήνας έχει χρησιμοποιηθεί πολλές φορές για τον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων. Ο ελαιοπυρήνας αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της διαδικασίας παραγωγής ελαιολάδου στα ελαιοτριβεία, είναι δηλαδή ένα γεωργικό απόβλητο, το οποίο έχει πολύ υψηλό οργανικό φορτίο και ενδέχεται να προκαλέσει ανεπανόρθωτη ζημιά στο φυσικό περιβάλλον, στην περίπτωση ελεύθερης και ανεξέλεγκτης εναπόθεσής του. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως βιοκαύσιμο, καθώς η θερμογόνος δύναμη του επεξεργασμένου ελαιοπυρήνα είναι αρκετά υψηλή και πλέον αποτελεί μία αποδοτική εφαρμογή της διαχείρισης αποβλήτων, ενώ παράλληλα προωθείται η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. [32] Όσον αφορά τη χρήση του ως προσροφητικό μέσο, ο ελαιοπυρήνας απεδείχθη κατάλληλο προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση σιδήρου από τα βιομηχανικά απόβλητα [33], βαρέων μετάλλων [34,35,36,37] και χρωστικής όπως η σαφρανίνη[37].

Σε άλλη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν άχυρο σίτου [39], βερίκοκο [40] και κέλυφος καρυδιού [38] ως πιθανά υποστρώματα απομάκρυνσης των ρύπων. Σε μεσαία και υψηλά φορτία ρύπων το κέλυφος καρυδιάς προώθησε σημαντικά τη διαδικασία απονιτροποίησης. [38] Επιπλέον, πρώτες ύλες οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση χρωστικών, είναι τα φύλλα καρότου τα οποία απομακρύνουν αποτελεσματικά την χρωστική του κυανού του μεθυλενίου (MB) [41], ενώ για την απομάκρυνση των φαινολών χρησιμοποιήθηκε η ψίχα του κοκοφοίνικα και η αποξηραμένη ενεργοποιημένη λάσπη [42].

Οι πυρολυμένοι ενεργοποιημένοι άνθρακες μπορούν να προετοιμαστούν από ποικίλες πρώτες ύλες γεωργικών παραπροϊόντων. Η επαρκής κατανομή του μεγέθους των πόρων, τα ενεργά σημεία του υλικού (π.χ. οι χημικές ομάδες) όπως και η μεγάλη ειδική επιφάνεια καθιστούν τα υλικά αυτά ευρέως χρησιμοποιούμενα για την απομάκρυνση χρωστικών, βαρέων μετάλλων κ.τ.λ. Ο φλοιός από το φυτό Agesa, χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή υλικού ικανό να προσροφά ιόντα Fe^{2+} από υδατικό διάλυμα. Η ικανότητα προσρόφησης βρέθηκε ότι αυξάνει με αύξηση στην αρχική συγκέντρωση σιδήρου. Οι μηχανισμοί που ευθύνονται για την προσρόφηση του σιδήρου σε πυρολυμένο φλοιό αγέρας διεξήχθησαν με SEM-EDAX, XRD και FTIR που δείχνουν την οξειδωση και την καθίζηση του σιδήρου σε πολύπλοκες ενώσεις.[43] Ο πορώδης άνθρακας που συντίθεται από φλούδα σκόρδου με απλή και οικονομικά αποδοτική μέθοδο έχει χρησιμοποιηθεί ως υλικό για την προσρόφηση ιόντων λιθίου και νατρίου. Η υψηλή ηλεκτροχημική απόδοση αυτής αποδίδεται κυρίως στην ύπαρξη αζώτου στη μήτρα άνθρακα και στη μεσοποριακή δομή σε συνδυασμό με μια μεγάλη επιφάνεια για την υποδοχή μεγάλου αριθμού ιόντων Li / Na. [44]

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες που παράγονται από διάφορα γεωργικά υποπροϊόντα παρουσιάζουν διαφορετικές κατανομές μεγέθους πόρων, ανάλογα με τις συνθήκες πυρόλυσης και ενεργοποίησης. Ο ενεργός άνθρακας που λήφθηκε τα κουκούτσια βερίκοκου και κερασιού, τα κελύφη του αμυγδάλου και τα κουκούτσια του σταφυλιού, δια μέσου της πυρόλυσης μέσω ατμού [45], ή από τους σπόρους τριαντάφυλλου (RS) και τα κουκούτσια από τα κράνα (CS) δια μέσου της ενεργοποίησης [46], χαρακτηρίστηκαν από την προσρόφηση του N_2 και του κυανού του μεθυλενίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ιωδίνη και οι τιμές του κυανού του μεθυλενίου, αυξήθηκαν με την αύξηση της θερμικής επεξεργασίας και ο χρόνος παραμονής του ενεργού άνθρακα, αντλήθηκε από τα κουκούτσια του βερίκοκου.

Τις τελευταίες δεκαετίες, αυξάνεται το ενδιαφέρον για τη χρήση προηγμένων διεργασιών οξειδωσης AOPs (διεργασίες κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος που

βασίζονται σε δραστικές ρίζες όπως το υδροξυλίου) για την εξάλειψη των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων ως εναλλακτική λύση των συμβατικών μεθόδων, επιτρέποντας τη μείωσή τους μέσω της μεταλλοποίησης. Η ετερογενής φωτοκατάλυση με τη χρήση διαφορετικών οξειδίων ημιαγωγών χρησιμοποιείται για την επεξεργασία μολυσμένου νερού από φυτοφάρμακα. Συνήθως, ως φωτοκαταλύτης χρησιμοποιείται το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) κυρίως λόγω της φωτοχημικής του σταθερότητας, της εμπορικής διαθεσιμότητας και της μη τοξικής του δράσης. Παράλληλα άλλη μελέτη υποστηρίζει ότι 17 φυτοφαρμάκων μεταξύ των οποίων (πυμετροζίνη, φλοκιναμίδη, ιμιδακλοπρίδη, ακεταμπρίδη, κυμοξανίλη, θειακλοπρίδη, σπινουσάλη) απομακρύνθηκαν με υπερθειικό νάτριο ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) σε πιλοτική κλίμακα φυτών υπό φυσικό ηλιακό φως. [47]

Ενεργός άνθρακας που παρήχθη από το κοτσάνι μπανάνας με την χρήση KOH και CO_2 , δια μέσου χημικής ενεργοποίησης, ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων (π.χ. 2,4 – διχλωροφαινοξυακετικό οξύ (2,4- D) [48]. Ομοίως, ενεργοποιημένος άνθρακας από κέλυφος καρυδιού χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση του Diazinon, εντομοκτόνου υψηλού κινδύνου ρύπος για τα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης είναι 97,5% των 20 mg L^{-1} Diazinon, με χρόνο επαφής 30 λεπτών σε ουδέτερο pH. [38]

Οι μολυσματικές ουσίες των φαρμακευτικών προϊόντων είναι οι κυριότεροι λόγοι για τη νοσηρότητα και τη θνησιμότητα των υδρόβιων ζώων και των παρενεργειών και ασθενειών στην ανθρώπινη κοινότητα. Σε μελέτες αναπτύχθηκε μια αποτελεσματική τεχνική συνδυασμένης επεξεργασίας (ηλεκτροχημικές διαδικασίες οξείδωσης και προσρόφησης) για την πλήρη αποτοξίνωση του αντιβιοτικού, ciprofloxacin από υδατικά διαλύματα. [49] Επιτυχής προσρόφηση πραγματοποιήθηκε για τις ουσίες, κλοφιμπρικό οξύ (CA) και καρμπαμαζερίνη (CBZ) οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην ιατρική και εντοπίζονται υπόγεια ύδατα. Η απομάκρυνση των δυο φαρμακευτικών ουσιών από υδατικά διαλύματα βασίστηκε στην παραγωγή βιοενεργού υλικού με βάση το ρύζι. Οι ισόθερμες προσρόφησης των ουσιών ταιριάζουν με το μοντέλο Freundlich και η προσρόφηση ακολούθησε κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης ενώ η διάχυση ενδοσωματιδίων ήταν ένα σημαντικό στάδιο περιορισμού του ρυθμού [clofibic adsorption]. Ακόμη διεξήχθησαν πειράματα για να εκτιμηθεί η προσροφητική ικανότητα του ενεργοποιημένου άνθρακα για την απομάκρυνση της καρβαμαζεπίνης (Cbz) και του κιτρικού σιλδεναφίλης (Sil) [50].

3.4 ΜΑΝΤΑΡΙΝΙ (*Citrus reticulata*)

3.4.1 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Το μανταρίνι είναι ο καρπός της μανταρινιάς (*Citrus reticulata*), ενός μικρού εσπεριδοειδούς δένδρου, ο οποίος μοιάζει πολύ με το πορτοκάλι, με τη διαφορά ότι το σχήμα του δεν είναι σφαιρικό αλλά ελλειψοειδές και πολύ μικρότερο. Η καταγωγή του μανταρινιού, όπως και των άλλων εσπεριδοειδών, προήλθε από την Κίνα και το όνομα από τους Μανδαρινούς, εξ' αιτίας του χρώματος των ρούχων τους και του γεγονότος ότι τα αντάλασαν ως δώρα. Στην Κίνα και τη Νοτιοανατολική Ασία καλλιεργείται εδώ και 4.000 χρόνια, στην Ιαπωνία τα τελευταία 400 χρόνια, ενώ περίπου το 1800 μ.Χ. έφτασε στην Ευρώπη. Στη χώρα μας, το έφερε ο Ρώσος ναύαρχος Λογγίνος Χείδεν. [51]

Στην αγορά υπάρχουν πολλές ποικιλίες με κυριότερες εκ των οποίων είναι οι εξής: [52,53]

❖ **ΣΑΤΣΟΥΜΕΣ :**

Ωριμάζουν τέλη Σεπτεμβρίου, είναι πολύ ανθεκτικά στο ψύχος και υπάρχουν διάφοροι τύποι, μεταξύ των οποίων η Μιγιακοάλα και η Okitsu.



❖ **ΚΛΗΜΕΝΤΙΝΗ :**

Το μέγεθος του καρπού ποικίλλει, από μικρό έως μέτριο και το σχήμα από σφαιρικό (ελαφρώς πλακέ) έως επίμηκες, που μερικές φορές γίνεται αχλαδόμορφο. Είναι μεγαλόκαρπη, χωρίς κουκούτσια και ιδιαίτερα παραγωγική στις μεσογειακές χώρες. Υπάρχουν οι εξής ποικιλίες κλημεντίνης :Πόρου ,Ρόδου Ισραήλ, SPA-63.



❖ **ΝΟΒΑ :**

Η συγκομιδή γίνεται αρχές Δεκεμβρίου. Παρουσιάζει έντονο κοκκινωπό χρώμα και είναι πλούσιο σε περιεκτικότητα χυμού. Αποτελούν ιδιαίτερα εμπορεύσιμη ποικιλία με μεγάλη αντοχή στους ψυκτικούς θαλάμους.



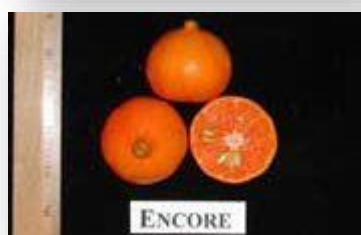
❖ **ΟΡΤΑΝΙΚ :**

Ποικιλία με μεγάλο καρπός πλακέ, έντονου πορτοκαλί χρώματος με υψηλή περιεκτικότητα. Η συγκομιδή ξεκινάει αρχές Φλεβάρη, μετά το ΝΟΒΑ.



❖ **ΕΝΚΟΡ (ΜΑΓΙΑΤΙΚΟ) :**

Ο καρπός της είναι μεσαίου μεγέθους και η επιδερμίδα τους πορτοκαλοκίτρινη. Η σάρκα τους είναι πλούσια σε χυμό, γευστική, αλλά με πολλά σπόρια μέσα Η συγκομιδή γίνεται Μάρτιο – Μάιο.



❖ **ΦΟΡΤΟΥΝΑ**

Ο καρπός είναι μεγάλος πλακέ, με υψηλή περιεκτικότητα σε χυμό με ξινή γεύση. Δεν εμφανίζει κουκούτσια και η συγκομιδή της ξεκινάει αρχές Μαρτίου



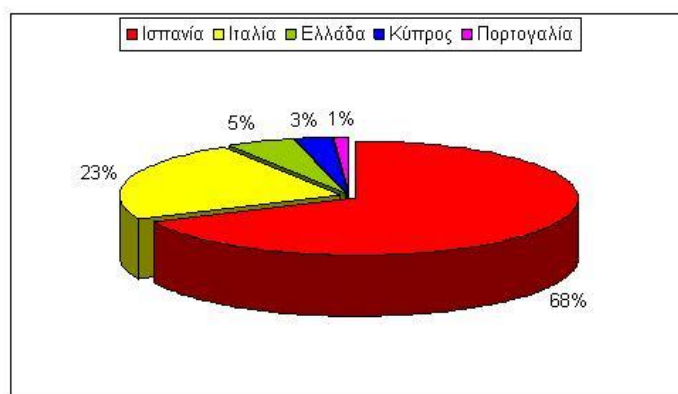
3.4.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΕΜΠΟΡΙΑ ΚΑΡΠΟΥ ΜΑΝΤΑΡΙΝΙΑΣ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΚΑΙ ΣΤΟ ΕΞΩΤΕΡΙΚΟ

Σήμερα, η καλλιέργεια στην Ελλάδα καλύπτει έκταση περίπου 70.000 στρεμμάτων. Στην πρώτη θέση βρίσκεται η Αργολίδα, με καλλιέργεια που αντιστοιχεί σε 19.200 στρέμματα, και ακολουθούν Άρτα, Λακωνία, Χανιά, Κορινθία, Θεσπρωτία, Αιτωλοακαρνανία, Μεσσηνία κ.λπ. Η καλλιέργεια μανταρινιού συνεχίζει να έχει καθαρά εξαγωγικές προοπτικές σύμφωνα με τα στοιχεία του οργανισμού INCOFRUITS- Ελλάς, με κυριότερες χώρες τα Βαλκάνια και την Βόρεια Ευρώπη. Στην Ελλάδα, τα τελευταία χρόνια η παραγωγή του μανταρινιού παρουσίασε σημαντική μείωση καθώς οι καιρικές συνθήκες δεν ευνοούν την καρποφορία, με εξαίρεση ωστόσο στην Λακωνία σύμφωνα με τον πρόεδρο του Αγροτικού Συνεταιρισμού Εσπεριδοειδών Σκάλας Λακωνίας.

Σύμφωνα με στοιχεία του διεθνούς οργανισμού FAOSTAT οι μεγαλύτερες σε παραγωγή χώρες είναι η Κίνα που παράγει το 53% της παγκόσμιας παραγωγής, η Ισπανία το 6,7%, η Αίγυπτος το 3,2%, η Ιαπωνία, η Τουρκία, το Μαρόκο και το Ιράν από 3%, η Κορέα το 2,5%, η Αργεντινή το 1,3% και άλλες χώρες με μικρότερες παραγωγές. Η Ελλάδα παράγει το 0,35% της παγκόσμιας παραγωγής. Μελέτες υποστηρίζουν ότι το 2012-2013, η συνολική παραγωγή μανταρινιών στην Ε.Ε. μειώθηκαν λόγω των δυσμενών καιρικών συνθηκών που επικράτησαν στην Ισπανία και την Ιταλία. Συγκεκριμένα στην Ισπανία η παραγωγή ήταν κατά 10% μικρότερη από αυτή του εμπορικού έτους 2011-2012 ενώ στην Ιταλία η μείωση έφτασε περίπου στο 20%. Αντίστοιχα στην Ελλάδα, η παραγωγή μανταρινιών για το εμπορικό έτος 2012-2013 παρουσίασε αύξηση κατά περίπου 5% σε σχέση με το προηγούμενο εμπορικό έτος. [54,55]

Πίνακας 3.4.2.1 : Παραγωγή μανταρινιών στην Ε.Ε. το εμπορικό έτος 2010-2013 [55]

Χώρες της ΕΕ	Εμπορικό έτος 2010/2011	Εμπορικό έτος 2011/2012	Εμπορικό έτος 2012/2013
Ισπανία	2196600	2115900	1881500
Ιταλία	850000	770000	622500
Ελλάδα	109476	129249	135000
Κύπρος	82000	85400	77600
Πορτογαλία	34700	34400	32300

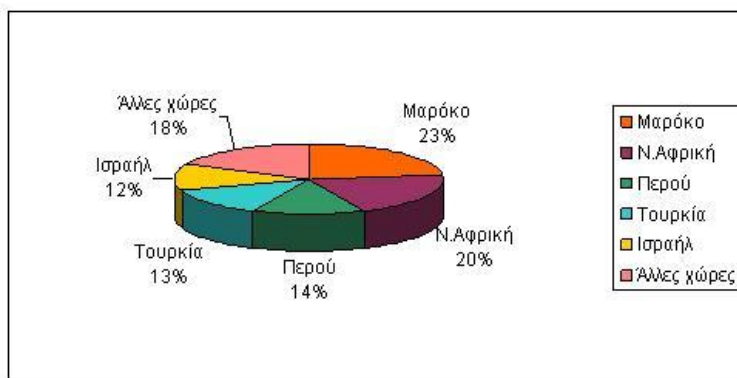


Εικόνα 3.4.2.2. : Παραγωγή μανταρινιών στην Ε.Ε. για το 2012-2013 [55]

Η εμπορία των μανταρινιών στην Ε.Ε. , παρουσιάζει αρκετές διακυμάνσεις καθώς τα εμπορικά έτη 2009-2010 και 2011-2012 η διάθεση τους βασίστηκε αποκλειστικά στην εισαγωγή. Αντίθετα, τα επόμενα έτη οι εξαγωγές των μανταρινιών αυξήθηκαν περισσότερο από τις εισαγωγές. Να επισημανθεί ότι για την Ε.Ε κύριοι προμηθευτές μανταρινιών είναι το Μαρόκο και η Ν. Αφρική. Όσον αφορά τις εξαγωγές η Ε.Ε διανέμει ποσότητες μανταρινιών στη Ρωσία, Ουκρανία καθώς και Η.Π.Α. Στους παρακάτω πίνακες και εικόνες παρουσιάζονται τα στατιστικά στοιχεία των εισαγωγών, εξαγωγών νωπών μανταρινιών στην Ε.Ε.

Πίνακας 3.4.2.3: Εισαγωγές νωπών μανταρινιών στην Ε.Ε. την περίοδο 2009-2012 [55]

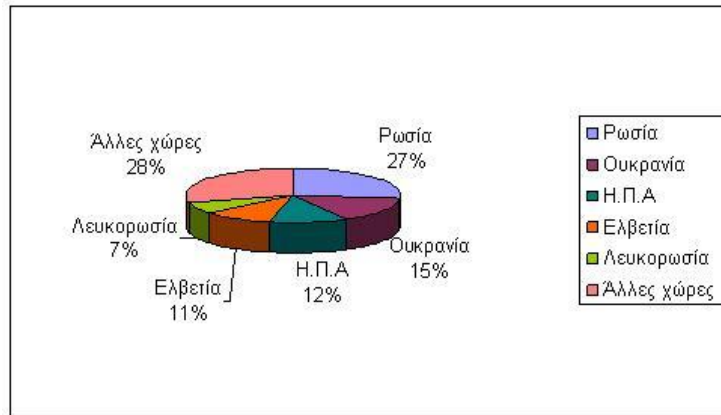
Χώρα προέλευσης	Εμπορικό έτος 2009/2010	Εμπορικό έτος 2010/2011	Εμπορικό έτος 2011/2012
Μαρόκο	115.546	87.575	79.338
Ν. Αφρική	65.063	57.793	69.724
Περού	33.216	41.925	47.955
Τουρκία	64.894	49.560	44.404
Ισραήλ	36.165	29.086	42.615
Άλλες χώρες	102.298	78.409	62.530
Σύνολο εισαγωγών	417.181	344.348	346.566



Εικόνα 3.4.2.4. :Εισαγωγές νωπών μανταρινιών στην Ε.Ε το εμπορικό έτος 2011-2012 [55]

Πίνακας 3.4.2.5 : Εξαγωγές νωπών μανταρινιών για την περίοδο 2009-2012 [55]

Χώρα προορισμού	Εμπορικό έτος 2009-2010	Εμπορικό έτος 2010-2011	Εμπορικό έτος 2011-2012
Ρωσία	59.350	91.154	100.448
Ουκρανία	27.292	54.716	55.670
Η.Π.Α	46.091	62.247	45.459
Ελβετία	38.965	37.660	40.387
Λευκορωσία	19.071	30.383	25.479
Άλλες χώρες	76.701	88.805	107.944
Σύνολο εξαγωγών	267.470	364.985	375.387



Εικόνα 3.4.2.6.: Εξαγωγές νωπών μανταρινιών από την Ε.Ε. το εμπορικό έτος 2011-2012 [55]

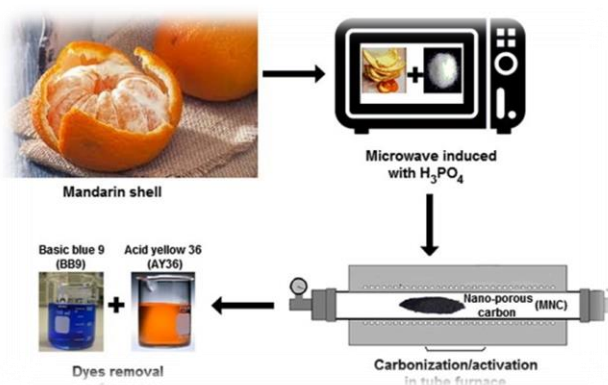
3.4.3 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΧΥΜΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΑΝΤΑΡΙΝΙΟΥ

Το μανταρίνι (*Citrus reticulata*) αποτελεί ένα υλικό το οποίο πέρα από την διατροφική του αξία παρουσιάζει φυσικοχημικές ιδιότητες, βιομηχανικά αξιοποιήσιμες για την παραγωγή νέων καινοτόμων υλικών. [56] Όπως, όλες οι βιομηχανίες έτσι και οι βιομηχανίες χυμοποίησης παράγουν έναν μεγάλο αριθμό αποβλήτων τα οποία συνήθως καταλήγουν στο περιβάλλον προκαλώντας έτσι αρνητικές επιδράσεις σε αυτό. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια, έχει αυξηθεί η ενημέρωση και η ευαισθητοποίηση προς το περιβάλλον με αποτέλεσμα οι διεργασίες αξιοποίησης υποπροϊόντων των βιομηχανιών να έχουν καταστεί ιδιαίτερα εφαρμοσμένες.

Οι γρήγοροι ρυθμοί ανάπτυξης του πληθυσμού οδηγούν στην αύξηση της ζήτησης για καθημερινή παροχή ενέργειας. Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον έχει στραφεί στην παροχή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, καθώς συμφωνά με μελέτες οι ποσότητες μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας όπως είναι ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο εξαντλούνται με ραγδαίο ρυθμό. Μια αναδυόμενη διεργασία παροχής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές είναι η χρησιμοποίηση της βιομάζας ως καύσιμο. [58] Σήμερα, η βιομάζα κατατάσσεται τέταρτη σε σχέση με το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και τον άνθρακα, παρέχοντας περίπου το 14% των ενεργειακών αναγκών του κόσμου. Γενικώς, η βιομάζα αντιπροσωπεύει από 9% έως 14% του συνολικού ενεργειακού εφοδιασμού, ενώ στις αναπτυσσόμενες χώρες το ποσοστό αυτό αυξάνεται σε 35-40%, σε πολλές περιπτώσεις έως 90%. [57,59] Ως βιομάζα ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων βιολογικής προέλευσης. Όταν η βιομάζα χρησιμοποιείται ως καύσιμο για την παραγωγή ενέργειας, τότε αναφερόμαστε στον όρο βιοκαύσιμο. [77] Το μεγάλο ενδιαφέρον γύρω από τα βιοκαύσιμα βασίζεται στο γεγονός ότι εκπέμπουν χαμηλότερα επίπεδα CO₂ και θείου από ότι τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα καθώς ο άνθρακας που περιέχουν είναι οργανικής προέλευσης που έχει δεσμευτεί κατά την ανάπτυξη της οργανικής ύλης από την ατμόσφαιρα στην οποία επανέρχεται μετά την καύση κι έτσι το ισοζύγιο εκπομπών σε όλο τον κύκλο ζωής του βιοκαυσίμου είναι θεωρητικά μηδενικό. Συνεπώς δεν απελευθερώνονται τοξικά αέρια στο περιβάλλον. Τα καύσιμα που

προέρχονται από την βιομάζα ταξινομούνται σε δυο κατηγορίες : τα βιοκαύσιμα πρώτης και δεύτερης γενιάς. Η πρώτη γενιά λαμβάνεται από σάκχαρα, άμυλα ή φυτικά έλαια παράγοντας αντίστοιχα βιοαιθανόλη, βιοντίζελ και βιοαέριο ενώ η δεύτερη γενιά προέρχεται κυρίως από λιγνοκυτταρινική ύλη . Παραδείγματα αυτής της ομάδας είναι το έλαιο πυρόλυσης, η αιθανόλη κυτταρίνης και βιοϋδρογόνο. [60]

Οι φλούδες από το μανταρίνι αποτελούνται από λιγνοκυτταρινική ύλη ,συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας μέσω καύσης της βιομάζας του. [58] Μελέτες έχουν διερευνήσει την παραγωγή ενέργειας μέσω των διαδικασιών πυρόλυσης των φλουδών από το μανταρίνι. Τα έλαια πυρόλυσης που ελήφθησαν στους 460 και 600 ° C αναλύθηκαν με GCMS και FTIR Spectroscopy. Η φλούδα μανταρινιού μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις διαδικασίες της συν-αεριοποίησης καθώς αυξάνουν τον ρυθμό αντίδρασης και μειώνουν τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα κατά την αεριοποίηση ατμού του άνθρακα. Τα δεδομένα θερμικής αποικοδόμησης για τον προσδιορισμό της κινητικής μελέτης του μανταρινιού λήφθηκαν χρησιμοποιώντας μια θερμοβαρυσμετρική κλίμακα από αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου και ξεκινώντας από 25 έως 900 ° C με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης 5, 10, 20, 40 και 50 ° C / min. [60] Η κινητική μελέτη βασίστηκε στο μοντέλο της πρώτης τάξης. Αφού διεξήχθη η κινητική ανάλυση στη συνέχεια ακολούθησε η πυρόλυση των φλουδών του μανταρινιού έτσι ώστε να ληφθεί το έλαιο για περαιτέρω διεργασίες παραγωγής ενέργειας.



Εικόνα 3.4.3.1 : Διαδικασία παρασκευής πορώδους δομής από φλούδα μανταρινιού

Σε άλλη μελέτη ο φλοιός από μανταρίνι χρησιμοποιήθηκε ως νέο υλικό για την παρασκευή νανοπορώδους δομής άνθρακα με χημική μέθοδο ενεργοποίησης παρουσία H_3PO_4 και ακτινοβολίας μικροκυμάτων. [58] Οι νανοπορώδεις άνθρακες είναι μια ομάδα καθιερωμένων και ευπροσάρμοστων προσροφητικών, λόγω της μεγάλης επιφάνειας τους, της ελεγχόμενης κατανομής μεγέθους πόρων και της υψηλής ικανότητας απορρόφησης οργανικών και ανόργανων ρύπων. Για την παρασκευή τους υπάρχουν δύο μέθοδοι : η φυσική ή χημική ενεργοποίηση όπου στην χημική ενεργοποίηση, η πρόδρομη ουσία εμποτίζεται με έναν παράγοντα ενεργοποίησης και το εμποτισμένο υλικό θερμαίνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα. Ένας παράγοντας χημικής ενεργοποίησης είναι το H_3PO_4 το οποίο είναι μη ρυπογόνο, φιλικό το περιβάλλον και προωθεί την πυρολυτική αποσύνθεση του προδρόμου για το σχηματισμό της πορώδους δομής του. Σύμφωνα με τα στοιχεία του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO) βιομηχανίες χυμοποίησης απορρίπτουν στο περιβάλλον μεγάλες ποσότητες αποβλήτων προερχόμενες

από την φλούδα των φρούτων σε ποσοστό περίπου ίσο με 8-14%. Οι ποσότητες των απορριφθέντων φλουδών θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί πέρα από την παρασκευή ανθρακούχων υλικών για την προσρόφηση χρωστικών και ως λιπάσματα και ζωοτροφές. Ο ενεργοποιημένος άνθρακας από τον φλοιό μανταρινιού οδήγησε στην απορρόφηση μπλε χρωστικών (294 mg/g) και κίτρινες όξινες χρωστικές (417 mg/g) . [58,61].

Η φλούδα μανταρινιού ως βιομηχανικό απόβλητο της παραγωγής συμπυκνωμάτων χυμού και μαρμελάδων έχει μελετηθεί εκτενώς. Η υψηλή περιεκτικότητα της σε πολύτιμες βιοδραστικές ενώσεις όπως τα αιθέρια έλαια, καροτένια, φυσικές φλαβονόες όπως η hesperidin και η πηκτίνη, επιτρέπουν την εκλεκτική εκχύλιση και χρησιμοποίηση αυτών τόσο από φαρμακευτικές όσο και από βιομηχανίες τροφίμων. Πολλοί ερευνητές έχουν διερευνήσει τα βασικά στοιχεία και την εφαρμογή των υπερκρίσιμων (SC) ρευστών. Εκτός από την επίτευξη υψηλής απόδοσης και ποιότητας, η εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό (SFE) μπορεί να λειτουργήσει υπό ευρύ φάσμα συνθηκών για την εκλεκτική απόσπαση τους. Η εκχύλιση SC-CO₂ έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την εκχύλιση των βιοδραστικών ενώσεων από φυσικά προϊόντα. Για την εκχύλιση του αιθέριου ελαίου χρησιμοποιήθηκε CO₂, με βέλτιστες συνθήκες πίεσης 100 atm, θερμοκρασίας 35 ° C και χρόνου ισορροπίας 15 min. Η κύρια ένωση που περιέχεται στα έλαια αποφλοιώσεως του μανταρινιού (Citrus Unshiu) ήταν το δ-λιμονένιο ,το οποίο σύμφωνα με μελέτες είναι τοξικό και μεταποιείται για την μείωση της συγκεντρωσής του για να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοκαυσίμων καθώς προκαλεί ανασταλτική επίδραση στους μικροοργανισμούς που παράγουν αιθανόλη [58,62,63]

Όσον αφορά τις χρωστικές του φλοιού μανταρινιών όπως είναι τα καροτενοειδή ,φλαβονοειδή, αυτές χρησιμοποιούνται ως φυσικές χρωστικές για την βαφή τροφίμων [79] .Η προσθήκη τους στα τρόφιμα είναι ιδιαίτερα σημαντικές καθώς τα φλαβονοειδή των εσπεριδοειδών διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην πρόληψη των εκφυλιστικών και μολυσματικών ασθενειών. Επίσης λόγω των αντικαρκινογόνων, και αντιφλεγμονωδών ιδιοτήτων τους, οι φλαβονόες χρησιμοποιούνται από φαρμακευτικές εταιρίες και βιομηχανίες τροφίμων. Παράλληλα, η πηκτίνη ως κύριο συστατικό των φυτικών ιστών αποτελεί παράγοντα πηκτωματοποίησης και σταθεροποιητής στα τρόφιμα καθώς δίνει μια ζελατονοειδής σύσταση σε μαρμελάδες και ζελέδες. Συνεπώς, με την εκχύλιση της πηκτίνης από τις φλούδες μανταρινιού μπορεί χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω εφαρμογές από τις βιομηχανίες τροφίμων. [71]

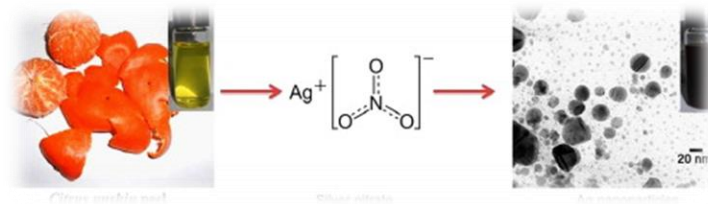
Οι ενδο-ξυλανάσες αποτελούν δομικό συστατικό των τοιχωμάτων των φυτικών κυττάρων και παρουσιάζουν πολλές εφαρμογές σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες όπως στην παραγωγή υδρολυμάτων από βιομηχανικά απόβλητα και ως πρόσθετο τροφίμων. Επίσης έχει αποδειχθεί ότι αυξάνουν την αφομοιωσιμότητα των ζωοτροφών. Άλλες βιομηχανικές εφαρμογές περιλαμβάνουν τη χρήση των ξυλανασών ως παράγοντες λεύκανσης πολτού κραφτ και στη διαύγαση των οίνων και των χυμών. Σε συνδυασμό με τις αμυλάσες, πηκτινάσες και κυτταρινάσες, βελτιώνουν την παραγωγή χυμών με την υγροποίηση των φρούτων, μειώνοντας το ιξώδες τους, σταθεροποιώντας τον πολτό των φρούτων και αυξάνοντας την ανάκτηση των αρωμάτων. Παράλληλα είναι σημαντικά συστατικά για την ανάπτυξη νέων λειτουργικών τροφών λόγω των προβιοτικών τους επιδράσεων και της συσχέτισης με τη μείωση της γλυκόζης και της χοληστερόλης στο αίμα. [64]. Συνεπώς, με την σωστή διεξαγωγή των ενδο-ξυλανάσες από τις φλούδες μανταρινιών οι εφαρμογές στις βιομηχανίες τροφίμων και σε κλάδους φαρμακευτικής είναι πολλαπλές.

Τα απόβλητα από το φλοιό μανταρίνι είναι μια δυνητική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε υδατάνθρακες καθώς επίσης και ως υπόστρωμα ζύμωσης για την παραγωγή πολυεζυμικών παρασκευασμάτων. [65]

Γενικά, τα υπολείμματα χυμών εσπεριδοειδών δεν έχουν οικονομική αξία, αν και είναι πλούσια σε διαλυτά σάκχαρα, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, πηκτίνη και αιθέρια έλαια που θα μπορούσαν να αποτελέσουν τη βάση πολλών βιομηχανικών διεργασιών. Μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη χρήση της κυτταρίνης από τα κατάλοιπα χυμού μανταρινιών. Η κυτταρίνη είναι το κύριο συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος αποτελούμενο από ένα γραμμικό πολυμερές με τις αλυσίδες κυτταρίνης να οργανώνονται σε κρυσταλλικά μικροϊνίδια περιβαλλόμενα. Τα νανοϊνώματα κυτταρίνης είναι εξαιρετικά λεπτές ίνες, επιτρέποντας έτσι τη χρήση τους σε νέες εφαρμογές όπως τα ενισχυτικά νανοϋλικά για τα πλαστικά, σε συστήματα χορήγησης φαρμάκων και σε βιοαισθητήρες [66]. Η απομόνωσή των νανοϊνώνων κυτταρίνης απαιτεί την εφαρμογή διαδικασιών αφαίρεσης πηκτίνης μέσω μιας χημική επεξεργασία πολλαπλών σταδίων που αποτελείται από τρεις διαδικασίες, συμπεριλαμβανομένης της αφαίρεσης ανόργανων ουσιών, αποπολυμερισμού πηκτίνης και της διάλυσης αυτής [67]

Το μανταρίνι *Kinnow (Citrus reticulata)* έχει χαρακτηριστική γλυκιά γεύση και είναι ένα από τα πιο κοινά μεταξύ των εσπεριδοειδών που καλλιεργούνται στην Ινδία. Οι βιομηχανίες μεταποίησης φρούτων *Kinnow* παράγουν μέχρι 55-60% του συνολικού ποσοστού παραγωγής απόβλητα συμπεριλαμβανομένων ποσότητες φλουδών, κουκουτσιών, μεμβρανών και πολτών. [68,66] Τα απόβλητα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή προϊόντων εμπορικού ενδιαφέροντος όπως ένζυμα, πτητικές αρωματικές ενώσεις, οργανικά οξέα και αντιοξειδωτικά. [69] Μια νέα χημική επεξεργασία των αποβλήτων *Kinnow (Citrus reticulata)* οδηγεί στην παραγωγή μιας σειράς όξινων ιοντικών υγρών Bronns (BAILS). Τα RTILs είναι όξινα ιοντικά υγρά (BAILS) που γίνονται ολόένα και πιο δημοφιλή λόγω της εφαρμογής τους σε διαδικασίες κατάλυσης, σταθεροποίησης CO₂, επεξεργασίας βιομάζας, και σύνθεσης βιοντίζελ καθώς και για την επεξεργασία μετάλλων μέσω ηλεκτροαπόθεσης. [69]

Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs) συντέθηκαν με τη χρήση εκχυλίσματος φλοιού *Satsuma mandarin* καθώς υδατικά ιόντα αργύρου (Ag⁺) όταν ήρθαν σε επαφή με εκχύλισμα αποφλοιωμένου μανταρινιού σχημάτισαν νανοσωματίδια. Η χρησιμότητα των μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς χρησιμοποιούνται ευρέως στην ιατρική επιδεικνύοντας ισχυρές δραστικότητες ενάντια στα βακτήρια, τους μύκητες και τους ιούς καθώς επίσης και στην βιομηχανία ως καταλύτες για την αύξηση του ρυθμού των χημικών αντιδράσεων. Επομένως, η παρασκευή τους με οικολογικές μεθόδους σύνθεσης προσελκύουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον της έρευνας με σκοπό την αξιοποίηση των αποβλήτων. [70]



Εικόνα 3.4.3.2 : Παρασκευή νανοσωματιδίων Ag^{+2} από φλούδα μανταρινιού Satsuma [70]

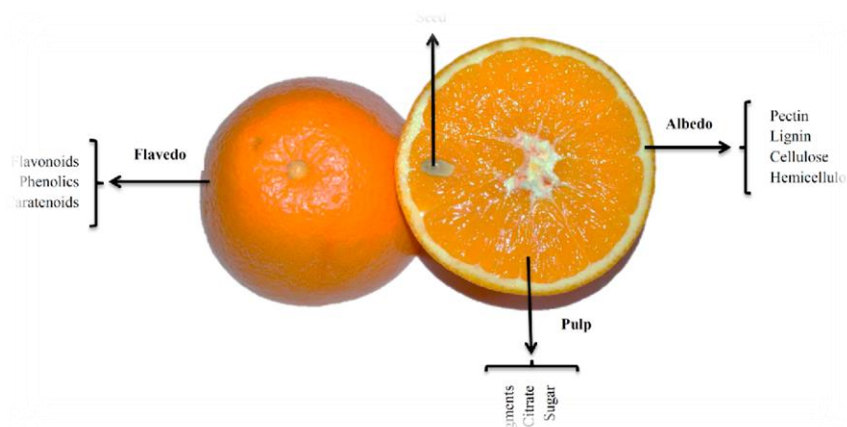
3.4.4 ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΦΛΟΥΔΑ ΜΑΝΤΑΡΙΝΙΟΥ

Τα υποπροϊόντα χαμηλού κόστους προερχόμενα από γεωργικούς, οικιακούς και βιομηχανικούς τομείς έχουν αναγνωριστεί ως μια βιώσιμη λύση για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων καθώς απομακρύνουν αποτελεσματικά τους ρύπους από το περιβάλλον ενώ παράλληλα συμβάλλουν στην ελαχιστοποίηση και την επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων. Κάτι τέτοιο έχει επιτευχθεί με την χρησιμοποίηση χαμηλού κόστους προσροφητικών οι οποίοι χαρακτηρίζονται για την συγγένεια και την εφαρμογή τους σε διαφορετικούς ρύπους, έτσι ώστε να καταστούν ικανοί αντικαταστάτες των εμπορικών ενεργοποιημένων ανθράκων. [73]

Υπάρχει ποικιλία τεχνολογικών επεξεργασιών για τον έλεγχο και την ελαχιστοποίηση της ρύπανσης από τις μεγάλες ποσότητες αποβλήτων που διαχέονται στα ύδατα και γενικότερα στο περιβάλλον. Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους έχουν υψηλό κόστος λειτουργίας και συντήρησης καθώς επίσης οδηγούν στην δημιουργία τοξικής ιλύος. [72] Αντίθετα η διαδικασία της προσρόφησης από νέα προσροφητικά υλικά θεωρείται η καλύτερη εναλλακτική λύση για την επεξεργασία των λυμάτων λόγω της ευκολίας λειτουργίας της και της απλότητας σχεδιασμού της. Σήμερα, ο συνηθέστερος τύπος προσροφητή είναι ο ενεργός άνθρακας ο οποίος χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση διαφόρων ρύπων από το νερό όπως βαφές και βαρέα μέταλλα. [73] Στόχος πληθώραν ερευνητών είναι η αντικατάσταση των εμπορικών ενεργοποιημένων ανθράκων με ενεργοποιημένους άνθρακες από υποπροϊόντα της γεωργίας και η βιομηχανίας.

Οι φλούδες των γεωργικών αποβλήτων είναι πλούσια σε βιομάζα λιγνοκυτταρινικών υλικών με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά υλικά. Αυτές αποτελούνται κυρίως από λιγνίνη, κυτταρίνη και άλλες πολικές λειτουργικές ομάδες λιγνίνης, οι οποίες περιλαμβάνουν αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικές, φαινολικές οι οποίες έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν υδρόβιους ρύπους μέσω διαφορετικών μηχανισμών δέσμευσης. [66] Οι φλούδες από το μανταρίνι αποτελεί ένα παράδειγμα βιομηχανικού αποβλήτου και χαρακτηρίζεται σύμφωνα με πολλές έρευνες για την ικανότητα προσρόφησης οργανικών και ανόργανων ρύπων όπως τα βαρέα μέταλλα Η ικανότητα φλούδας μανταρινιού για την απομάκρυνση των μετάλλων Zn, Ni, Cu, Pb και Cr από το υδατικό διάλυμα με προσρόφηση μελετήθηκε. Η προσρόφηση ήταν της τάξης του Ni (II) > Cu (II) > Pb (II) > Zn (II) > Cr (II) με την προσρόφηση του Ni (II) να εξαρτάται από το pH. Επίσης η φλούδα μανταρινιού τροποποιημένη με διαφορετικά χημικά αντιδραστήρια ως βιοσυσσωρευτικά χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση ιόντων καδμίου από υδατικό διάλυμα. Με στοιχειακή ανάλυση της ακατέργαστης φλούδας βρέθηκε ότι αποτελείται από 42,2% άνθρακα, 5,4% υδρογόνο, 51,4% οξυγόνο και 1,0% άζωτο. Παράλληλα, η

προσρόφηση του μόλυβου έφτασε μέχρι 99% μέσα σε 10 λεπτά και με βέλτιστο pH ίσο με 5. [76]



Εικόνα 3.4.4.1 : Βιοδραστικές ενώσεις μανταρινιού [79]

Ερευνητές παρασκεύασαν θειωμένη φλούδα μανταρινιού (MOP) ως προσροφητικό για να διερευνηθούν οι συμπεριφορές απορρόφησης των Pb^{2+} και Zn^{2+} από υδατικά διαλύματα. Οι μέγιστες ικανότητες προσρόφησης για απομάκρυνση τους με MOP βρέθηκαν ίσες με 164 και 80 mg / g, αντίστοιχα. Η θειωμένη φλούδα μπορεί να απορροφά ιόντα μετάλλων μέσω ανταλλαγής ιόντων ή συμπλοκοποίησης ή με συνδυασμό και των δύο διεργασιών. Οι συγγραφείς εξήγησαν ότι σε έναν μηχανισμό ανταλλαγής κατιόντων, η H^+ θα απελευθερωθεί από τους δεσμούς $-SH$, $-OH$ και $-OOH$ από MOP και μεταλλικά ιόν θα προσροφηθούν από τις θέσεις του ενεργού προσροφητή.[75] Η σκόνη φλούδας χρησιμοποιήθηκε ως ένα νέο μαγνητικό νανοπροσροφητικό υλικό με ταυτόχρονη κατακρήμνιση με νανοσωματίδια Fe_3O_4 για την απομάκρυνση ιόντων καδμίου από υδατικά διαλύματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης Cd^{2+} ήταν ίση με 76,92 mg / g. [74]

Εκτός ,από την απορρόφηση των χρησιμοποιημένων προσροφητικών σημαντική είναι και η επαναχρησιμοποίηση τους , τόσο για οικονομικούς όσο και για οικολογικούς λόγους. Μελέτες εκρόφησης των μεταλλικών ιόντων πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις υδροχλωρικού οξέος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι 0,05 mol / L HCL εκρόφηση σε ποσοστό ίσο με 87,23% για το Zn (II) ενώ το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης 93,72% για το Cd (II) πραγματοποιήθηκε με 0,15 mol / L HCL. Επιπλέον, η εκρόφηση των Co (II) και Ni (II) ήταν σε ποσοστό 81,06% και 80,11% αντίστοιχα .Γενικώς, τα ποσοστά εκρόφησης για τα μεταλλικά ιόντα αυξήθηκαν με την αύξηση της συγκέντρωσης του HCl (από 0,005 έως 0,1 mol L⁻¹) . Συνεπώς συμπεράνουμε ότι τα προσροφητικά υλικά θα μπορούσαν να επαναχρησιμοποιηθούν μετά την έκλυση των μετάλλων. [76]

3.4.5. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗΣ ΑΞΙΑ ΑΠΟ ΤΑ ΥΠΟΠΡΟΙΟΝΤΑ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΧΥΜΟΠΟΙΗΣΗΣ

Όλες οι παραπάνω ιδιότητες των υποπροϊόντων προερχόμενων από την βιομηχανία χυμοποίησης μανταρινιού επιτρέπουν την χρήση αυτών για την κατασκευή φίλτρων από

προσοφητικούς ενεργοποιημένους άνθρακες. Η πλήρωση των φίλτρων με ένα τέτοιο υλικό θα οδηγούσε στην αποτελεσματική προσρόφηση οργανικών και ανόργανων ρύπων συμπεριλαμβανομένων των χρωστικών ενώσεων, των βαρέων μετάλλων και γενικότερα των βιομηχανικών και φαρμακευτικών διαλυμάτων που απορρίπτονται στο περιβάλλον. Να σημειωθεί πως η κατασκευή τέτοιων φίλτρων για την εξυγίανση των υδάτων είναι υψηλής προστιθέμενης αξίας παρόλο που προέρχεται από ευτελή απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων. Άλλη μελέτη αναφέρει πως, η προσρόφηση από φίλτρα ενεργοποιημένων ανθράκων αποτέλεσε μια πρακτική μέθοδος για την αφαίρεση της αέριας μόλυνσης σε κλειστό χώρο. Τα συστήματα αερισμού σχεδιάστηκαν για τον έλεγχο πτητικών οργανικών ενώσεων και ορισμένων ρύπων όπως το χλώριο, τα οργανοφωσφορικά άλατα και η αμμωνία.[78]

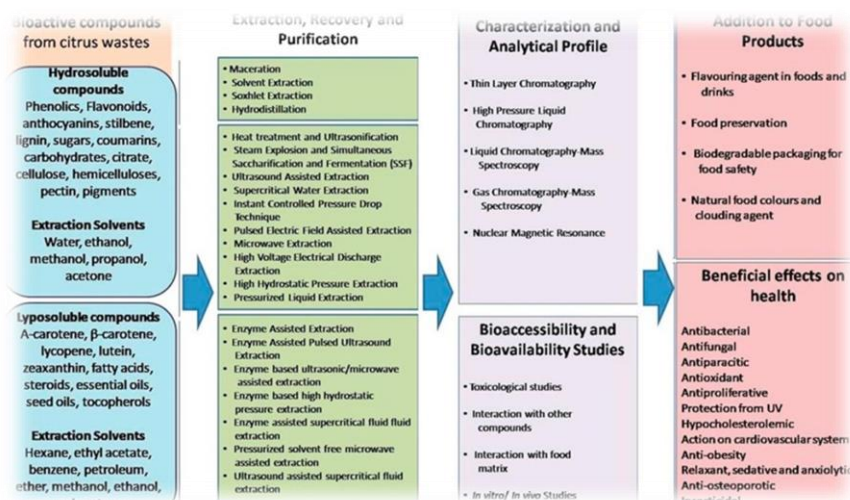
Η ανάκτηση του προϊόντος προστιθέμενης αξίας από τα απορρίμματα εσπεριδοειδών περιλαμβάνει βήματα όπως η εκχύλιση, η απομόνωση, ο καθαρισμός, η ταυτοποίηση και ο χαρακτηρισμός. Η επιλογή των μεθόδων αυτών των βαθμίδων εξαρτάται από τη φύση των ενώσεων, όπως η υδροδιαλυτότητα, η λιποδιαλυτότητα. Η **(Εικόνα 3.4.5.1)** παρουσιάζει την συνολική διαδικασία ανάκτησης ενώσεων από τα απόβλητα εσπεριδοειδών. Διαφορετικοί εκχυλιστικοί διαλύτες πολικής και μη πολικής φύσης χρησιμοποιούνται με βάση τις προς εκχύλιση βιοδραστικές ενώσεις. Μετά την εκχύλιση, οι βιοδραστικές ενώσεις ανακτώνται και καθαρίζονται χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους. Στην συνέχεια, οι ενώσεις χαρακτηρίζονται από διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές και γίνονται δοκιμές βιοδιαθεσιμότητας. Τέλος, οι τελικές ενώσεις χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανίες τροφίμων. [66]

Τα τελευταία χρόνια, έχει πραγματοποιηθεί τεράστια έρευνα σχετικά με τα οφέλη και τις φαρμακολογικές επιδράσεις των φυτοχημικών συστατικών που βρίσκονται ως βιοενεργά συστατικά στα μανταρίνια (*Citrus reticulata*). Οι ερευνητές επικεντρώνονται στην δημιουργία νέων φαρμάκων από την ανάπτυξη και χρήση δραστικών συστατικών που απαντάται στα εσπεριδοειδή.

Επιπλέον, τα φυτοχημικά προϊόντα που προέρχονται από εσπεριδοειδή χρησιμοποιούνται για τον σχεδιασμό υγιεινών τροφών, συμπληρωμάτων θρεπτικών ουσιών, αρωματικών ουσιών, συντηρητικών για την επεξεργασία τροφίμων καθώς ενισχύουν την ποιότητα, την γεύση και το άρωμα των τροφίμων. Τα φυτοχημικά προϊόντα που προέρχονται από εσπεριδοειδή χρησιμοποιούνται επίσης σε καλλυντικά και προϊόντα περιποίησης, αντιμυκητιακές και αντιβακτηριακές λοσιόν, σαπούνια, αρώματα. Η παρασκευή αυτών προϊόντων είναι ιδιαίτερα υψηλή λόγω της διαδικασίας ανάκτησης αυτών των βιοενεργών συστατικών. [79]

Σημαντικό να αναφερθεί ότι οι βιοτεχνολογικές μέθοδοι αξιοποίησης υποπροϊόντων μανταρινιού έχουν αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό. Η ζύμωση στερεάς φάσης, η οποία είναι η ανάπτυξη μικροοργανισμών σε στερεά υποστρώματα υψηλής υγρασίας, είναι μια ελκυστική διεργασία για την παραγωγή βιομηχανικών ενζύμων από απόβλητα εσπεριδοειδών. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (δείκτης απορρόφησης νερού) και οι μικροβιολογικές ιδιότητες των φλοιών εσπεριδοειδών είναι κατάλληλες για μια διεργασία ζύμωσης στερεάς φάσης, από μικροοργανισμούς όπως ο *Aspergillus niger*. Τα ένζυμα που παράγονται από αυτού του τύπου ζυμωτικές διεργασίες είναι πηκτινολυτικά, κυτταρινολυτικά και ξυλανολυτικά. Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως μύκητες, κυρίως νηματοειδείς μύκητες, όπως τα είδη *Aspergillus* και *Rhizopus*.

Μεσόφιλοι μύκητες, όπως *A. niger*, *Fusarium oxysporum*, *Neurospora crassa*, και *Penicillium decumbens*, έχουν μελετηθεί για την παραγωγή ενζύμων από φλοιούς πορτοκαλιού. [79]



Εικόνα 3.4.5 : Διαδικασία ανάκτησης ενώσεων από τα απόβλητα εσπεριδοειδών

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3

1. Ceyhan O., Baybaş, D., Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite, Turkish Journal of Chemistry, 25 (2001), 193-200
2. Καμπασακάλη, Έλλη, "Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός χρωστικών σε έργα τέχνης επί χάρτου της σύγχρονης ζωγραφικής", ΑΠΘ 2009
3. Ζήση, Ουρανία, "Αποδόμηση αζωχρωμάτων από καθαρές και καθορισμένες μικτές καλλιέργειες μικροοργανισμών", Πανεπιστήμιο Πατρών 1998
4. Gok, O., Ozcan, A.S., Ozcan, A., Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite, Applied Surface Science, 256 (2010) 5439- 5443
5. Μπούρας, Παναγιώτης, "Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές", Πανεπιστήμιο Πατρών 2007
6. Ελευθεριάδης, Ιωάννης, "Μελέτη βαφής βαμβακερών και χημικώς τροποποιημένης κυτταρίνης με απευθείας χρώματα", ΑΠΘ 1995
7. Σακαλής, Αναστάσιος, "Ανίχνευση και προσδιορισμός αζωχρωμάτων και προϊόντων διάσπασης αυτών με ανάπτυξη ηλεκτροχημικής μεθόδου κατεργασίας αποβλήτων βαφείων και υφαντουργείων", ΑΠΘ 2003
8. Kittinaovarat, S., Kansomwan, P., Jiratumnukul, N., Chitosan/modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120, Applied Clay Science, 48 (2010) 87-91

9. Koswojo, R., Utomo, R.P., Ju, Y.-H., Ayucitra, A., Soetaredjo, F.E., Sunarso, J., Ismadji, S., Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan, *Applied Clay Science*, 48 (2010) 81-86
10. Ozcan, A., Omeroglu, Q., Erdogan, Y., Ozcan, A.S., Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19, *Journal of Hazardous Materials*, 140 (2007) 173-179
11. Eren, E., Afsin, B., Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces, *Dyes and Pigments*, 76 (2008) 220-225
12. Eren, E., Afsin, B., Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 830-835
13. Almeida, C.A.P., Debacher, N.A., Downs, A.J., Cottet, L., Mello, C.A.D., Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 332 (2009) 46-53
14. Θεοχάρη, Σταματίνα, "Χρήση οργανικών χρωστικών για το χρωματισμό του ανοδιωμένου αλουμινίου με ηλεκτρολυτικές μεθόδους", Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών 1997
15. Gemeay, A.H., El-Sherbiny, A.S., Zaki, A.B., Adsorption and Kinetic Studies of the Intercalation of Some Organic Compounds onto Na⁺-Montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 245 (2002) 116-125
16. Ahmadi, R.; Kazemi, G.; Ramezani, A. M. & Safavi, A. (2019), 'Shaker-assisted liquid-liquid microextraction of methylene blue using deep eutectic solvent followed by back-extraction and spectrophotometric determination', *Microchemical Journal* 145, 501 – 507
17. Akazawa, M.; Wu, Y.-H. & Liu, W.-M. (2019), 'Allergy-like reactions to methylene blue following laparoscopic chromopertubation: A systematic review of the literature', *European Journal of Obstetrics & Gynecology and Reproductive Biology* 238, 58 – 62
18. Rojas, J. C.; Bruchey, A. K. & Gonzalez-Lima, F. (2012), 'Neurometabolic mechanisms for memory enhancement and neuroprotection of methylene blue', *Progress in Neurobiology* 96(1), 32 – 45
19. Maliszewska, I.; Wróbel, J.; Wanarska, E.; Podhorodecki, A. & Matczyszyn, K. (2019), 'Synergistic effect of methylene blue and biogenic gold nanoparticles against *Enterococcus faecalis*', *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 27, 218 – 226
20. https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/chem_background/exsumpdf/methyleneblue_508.pdf
21. file:///C:/Users/user/Desktop/bibliogr_kef_3/azo.pdf
22. Brown D., 1987, Effects of colorants in the aquatic environment, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 13(2), 139-147
23. Beydilli M. I., Pavlosathis S.G. and Tincher W.C., 1998, Decolorization and toxicity screening of selected reactive azo dyes under methanogenic conditions, *Water Sci. Technol.*, 38(4-5), 225-232
24. Li, Q., Yue, Q.-Y., Su, Y., Gao, B.-Y., Fu, L., Cationic polyelectrolyte/bentonite prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for Reactive Blue K-GL dye, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (2007) 370-380

25. Hu, Q., Xu, Z., Qiao, S., Haghseresht, F., Wilson, M. Qing Lu, G., A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *Journal of Colloid and Interface Science*, 308 (2007) 191-199
26. Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Elango, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., Adsorption of acid dye onto organobentonite, *Journal of Hazardous Materials*, B128 (2006) 138-144
27. Khenifi, A., Bouberka, Z., Sekrane, F., Kameche, M., Derriche, Z., Adsorption study of an industrial dye by an organic clay, *Adsorption*, 13 (2007) 149-158
28. Στυλίδη, Μαρία, "Φωτοκαταλυτική διάσπαση αζωχρωμάτων από βιομηχανικά απόβλητα", Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Πολυτεχνική, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2004
29. Shamsollahi, Z. & Partovinia, A. (2019), 'Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review', *Journal of Environmental Management* 246, 314 – 323
30. Tariq, M.; Durrani, A. I.; Farooq, U. & Tariq, M. (2018), 'Efficacy of spent black tea for the removal of nitrobenzene from aqueous media', *Journal of Environmental Management* 223, 771 – 778
31. Gupta, V. K.; Mittal, A.; Gajbe, V. & Mittal, J. (2008), 'Adsorption of basic fuchsin using waste materials—bottom ash and deoiled soya—as adsorbents', *Journal of Colloid and Interface Science* 319(1), 30 – 39
32. Leopoldo Martínez Nietoa, Saloua Ben Driss Alamia, Gassan Hodaifab, Catherine Faurc, Salvador Rodrígueza, José A. Giménez, Javier Ochandoa, (2010), "Adsorption of iron on crude olive stones", *Industrial Crops and Products*, 32, 467–471 7
33. M.A. Martín-Lara a, F. Pagnanelli b, S. Mainelli b, M. Calero a, L. Torob, (2008), "Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity", *Journal of Hazardous Materials*, 156, 448–457
34. Abdellah Aziza, Mohand Said Oualia,, El Hadj Elandaloussia, Louis Charles De Menorval b, Marc Lindheimerb, (2009), "Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions", *Journal of Hazardous Materials*, 163, 441–447
35. M.A. Martín-Lara a, G. Blazquez, A. Ronda, I.L. Rodríguez, M. Calero, "Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb(II) removal by acid-treated olive stone", (2012), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1006–1012
36. Nuria Fiol, Isabel Villaescusa, Maria Martinez, Nuria Miralles, Jordi Poch, Joan Serarols, (2006), "Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste", *Separation and Purification Technology*, 50, 132–140
37. Tamer Akara, Ilknur Tosuna, Zerrin Kaynakb, Esra Ozkaraa, Onur Yenias, Esin N. Sahina, Sibel Tunali Akara, (2009), "An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace", *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1217–1225
38. Bayat, M.; Alighardashi, A. & Sadeghasadi, A. (2018), 'Fixed-bed column and batch reactors performance in removal of diazinon pesticide from aqueous solutions by using walnut shell-modified activated carbon', *Environmental Technology & Innovation* 12, 148 - 159

39. Chandana, L.; Krushnamurthy, K.; Suryakala, D. & Subrahmanyam, C. (2019), 'Low-cost adsorbent derived from the coconut shell for the removal of hexavalent chromium from aqueous medium', *Materials Today: Proceedings*.
40. Mouni, L.; Merabet, D.; Bouzaza, A. & Belkhir, L. (2011), 'Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon developed from Apricot stone', *Desalination* **276**(1), 148 - 153
41. Atul Kumar Kushwaha , Neha Gupta , M.C. Chattopadhyaya (2014), Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*, *Journal of Saudi Chemical Society*, Volume 18, Issue 3, Pages 200–207
42. Su-Hsia Lin a, Ruey-Shin Juang (2009), Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review, *Journal of Environmental Management* 90 1336–1349
43. Subramani, B. S.; Shrihari, S.; Manu, B. & Babunaryan, K. S. (2019), 'Evaluation of pyrolyzed areca husk as a potential adsorbent for the removal of Fe²⁺ ions from aqueous solutions', *Journal of Environmental Management* 246, 345 - 354
44. Selvamani, V.; Ravikumar, R.; Suryanarayanan, V.; Velayutham, D. & Gopukumar, S. (2016), 'Garlic peel derived high capacity hierarchical N-doped porous carbon anode for sodium/lithium ion cell', *Electrochimica Acta* 190, 337 – 345
45. K. Gergova, N. Petrov, S. Eser (1994), Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis, *Carbon* Volume 32, Issue 4, Pages 693–702
46. Salim Boumazaa, Farida Kaouaha, Tarek Berramaa, Mohamed Trarib, Zoubida Bendjamaa (2012), Optimization of preparation conditions for activated carbon from waste materials of agricultural origin for the removal of basic red 46, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Volume 118, Pages 311–316
47. Kushniarou, A.; Garrido, I.; Fenoll, J.; Vela, N.; Flores, P.; Navarro, G.; Hellín, P. & Navarro, S. (2019), 'Solar photocatalytic reclamation of agro-waste water polluted with twelve pesticides for agricultural reuse', *Chemosphere* 214, 839 - 845
48. Salman, J. M.; Njoku, V. O. & Hameed, B. H. (2011), 'Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon', *Chemical Engineering Journal* 174(1), 41 – 48
49. Ganesan, S.; Amirthalingam, M.; Arivalagan, P.; Govindan, S.; Palanisamy, S.; Lingassamy, A. P. & Ponnusamy, V. K. (2019), 'Absolute removal of ciprofloxacin and its degraded byproducts in aqueous solution using an efficient electrochemical oxidation process coupled with adsorption treatment technique', *Journal of Environmental Management* 245, 409 - 417
50. Delgado, N.; Capparelli, A.; Navarro, A. & Marino, D. (2019), 'Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium', *Journal of Environmental Management* 236, 301 – 308
51. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B1%CE%BD%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%AF%CE%BD%CE%B9>

52. <http://www.gaiapedia.gr/gaiapedia/index.php/%CE%9C%CE%B1%CE%BD%CF%84%CE%B1%CF%81%CE%B9%CE%BD%CE%B9%CE%AC-%CF%80%CE%BF%CE%B9%CE%BA%CE%B9%CE%BB%CE%AF%CE%B5%CF%82>
53. <http://www.fitoria-faklaris.gr/index.php/en/2016-08-08-09-45-57/2016-08-09-08-12-08/34-2016-08-09-08-17-44>
54. <https://www.agrotypos.gr/kalliergeies/esperidoeidi/mantarini-klimentini-xekinounse-liges-imeres-oi-protos-kopes-simantika>
55. <http://www2.minagric.gr/index.php/el/for-farmer-2/crop-production/oporokipeytika/505-esperidoeidi/1709-stoixeia-esper-ee>
56. <https://www.mednutrition.gr/portal/efarmoges/leksiko-diatrofis/16262-mantarini>
57. García, R.; Pizarro, C.; Lavín, A. G. & Bueno, J. L. (2012), 'Characterization of Spanish biomass wastes for energy use', *Bioresource Technology* **103**(1), 249 - 258
58. Satari, B. & Karimi, K. (2018), 'Citrus processing wastes: Environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization', *Resources, Conservation and Recycling* **129**, 153 - 167
59. Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. & Witek-Krowiak, A. (2015), 'Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review', *Chemical Engineering Journal* **270**, 244 – 271
60. Sánchez, J. D.; Ramírez, G. E. & Barajas, M. J. (2016), 'Comparative kinetic study of the pyrolysis of mandarin and pineapple peel', *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **118**, 192 – 201
61. Koyuncu, F.; Güzel, F. & Saygılı, H. (2018), 'Role of optimization parameters in the production of nanoporous carbon from mandarin shells by microwave-assisted chemical activation and utilization as dye adsorbent', *Advanced Powder Technology* **29**(9), 2108 – 2118
62. Boluda-Aguilar, M.; García-Vidal, L.; del Pilar González-Castañeda, F. & López-Gómez, A. (2010), 'Mandarin peel wastes pretreatment with steam explosion for bioethanol production', *Bioresource Technology* **101**(10), 3506 - 3513
63. Tsitsagi, M.; Ebralidze, K.; Chkhaidze, M.; Rubashvili, I. & Tsitsishvili, V. (2018), 'Sequential extraction of bioactive compounds from tangerine (Citrus Unshiu) peel', *Annals of Agrarian Science* **16**(2), 236 – 241
64. da Silva, P. O.; de Alencar Guimarães, N. C.; Serpa, J. D. M.; Masui, D. C.; Marchetti, C. R.; Verbisck, N. V.; Zanoelo, F. F.; Ruller, R. & Giannesi, G. C. (2019), 'Application of an endo-xylanase from *Aspergillus japonicus* in the fruit juice clarification and fruit peel waste hydrolysis', *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* **21**, 101312
65. Boluda-Aguilar, M.; García-Vidal, L.; del Pilar González-Castañeda, F. & López-Gómez, A. (2010), 'Mandarin peel wastes pretreatment with steam explosion for bioethanol production', *Bioresource Technology* **101**(10), 3506 – 3513
66. Mahato, N.; Sharma, K.; Sinha, M. & Cho, M. H. (2018), 'Citrus waste derived nutra-/pharmaceuticals for health benefits: Current trends and future perspectives', *Journal of Functional Foods* **40**, 307 – 316
67. Ovalle-Serrano, S. A.; Gómez, F. N.; Blanco-Tirado, C. & Combariza, M. Y. (2018), 'Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Colombian Fique decortication by-products', *Carbohydrate Polymers* **189**, 169 – 177

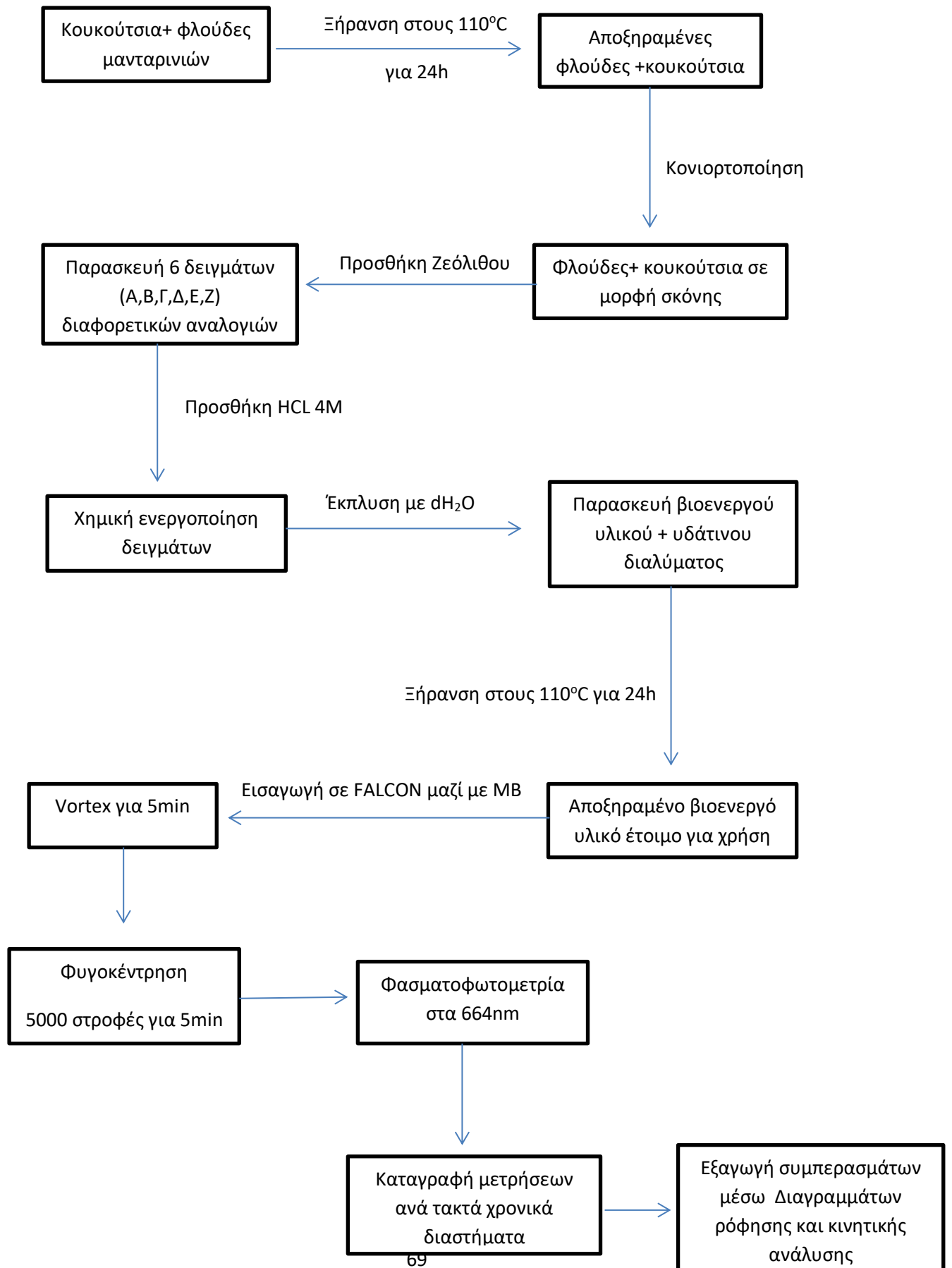
68. Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. & Witek-Krowiak, A. (2015), 'Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review', *Chemical Engineering Journal* 270, 244 – 271
69. Dwivedi, P.; Singh, M.; Sehra, N.; Pandey, N.; Sangwan, R. S. & Mishra, B. B. (2018), 'Processing of wet Kinnow mandarin (*Citrus reticulata*) fruit waste into novel Brønsted acidic ionic liquids and their application in hydrolysis of sucrose', *Bioresource Technology* 250, 621 – 624
70. Basavegowda, N. & Lee, Y. R. (2013), 'Synthesis of silver nanoparticles using Satsuma mandarin (*Citrus unshiu*) peel extract: A novel approach towards waste utilization', *Materials Letters* 109, 31 – 33
71. Chen, R.; Jin, C.; Tong, Z.; Lu, J.; Tan, L.; Tian, L. & Chang, Q. (2016), 'Optimization extraction, characterization and antioxidant activities of pectic polysaccharide from tangerine peels', *Carbohydrate Polymers* 136, 187 – 197
72. Gisi, S. D.; 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
73. Gergova, K.; Petrov, N. & Eser, S. (1994), 'Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis', *Carbon* 32(4), 693 – 702
74. Gupta, V. K. & Nayak, A. (2012), 'Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles', *Chemical Engineering Journal* 180, 81 – 90
75. Liang, S.; Guo, X. & Tian, Q. (2011), 'Adsorption of Pb²⁺ and Zn²⁺ from aqueous solutions by sulfured orange peel', *Desalination* 275(1), 212 - 216
76. Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. & Witek-Krowiak, A. (2015), 'Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review', *Chemical Engineering Journal* 270, 244 – 271
77. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%92%CE%B9%CE%BF%CE%BA%CE%B1%CF%8D%CF%83%CE%B9%CE%BC%CE%B1>
78. Shiue, A.; Kang, Y.-H.; Hu, S.-C.; Jou, G.-t.; Lin, C.-H.; Hu, M.-C. & Lin, S.-I. (2010), 'Vapor adsorption characteristics of toluene in an activated carbon adsorbent-loaded nonwoven fabric media for chemical filters applied to cleanrooms', *Building and Environment* 45(10), 2123 – 2131
79. https://www.researchgate.net/publication/316243997_Innovative_green_and_novel_strategies_for_extraction_of_bioactive_added_value_compounds_from_citrus_wastes- A_review

4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σήμερα, μεγάλες ποσότητες βιομηχανικών λυμάτων περιέχουν σύνθετες χρωστικές ουσίες με σκοπό να χρωματίσουν τα παραγόμενα προϊόντα τους. Πολλοί βιομηχανικοί κλάδοι, όπως χαρτιού, πλαστικών, κλωστοϋφαντουργίας, καλλυντικών χρησιμοποιούν βαφές, με αποτέλεσμα την εναπόθεση όλων αυτών στα υδρόβια οικοσυστήματα προκαλώντας σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα τελευταία χρόνια, έχουν γίνει αξιόλογες προσπάθειες για την εξάλειψη τέτοιων φαινομένων μέσω της χρήσης μεθόδων, ικανές να αποχρωματίσουν και να απομακρύνουν τις βλαβερές αυτές χρωστικές ουσίες πριν ακόμα απελευθερωθούν στο περιβάλλον. Μερικές από αυτές τις τεχνικές αποχρωματισμού είναι η χημική καθίζηση, η ιονοανταλλαγή, η ηλεκτρόλυση, άλλες βιολογικές επεξεργασίες και η προσρόφηση. Από τις παραπάνω, η τεχνική της προσρόφησης με χρήση χημικά ενεργοποιημένων προσροφητικών υλικών αποτελεί μια αποτελεσματική, φθηνή και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος τόσο για την απομάκρυνση των χρωστικών, όσο και για την απομάκρυνση οργανικών και μη ρυπαντών.

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, μελετάται η ανάπτυξη βιοενεργών υλικών μέσω χημικής ενεργοποίησης, έτσι ώστε να προσροφούν ποσότητες κυανού του μεθυλενίου, από υδατικά διαλύματα, με σκοπό τον καθαρισμό και εξυγίανση των υδάτων. Τα βιοενεργά αυτά προσροφητικά μέσα, προέρχονται από λιγνοκυτταρινούχα απόβλητα της βιομηχανίας χυμοποίησης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιηθήκαν οι φλούδες και τα κουκούτσια από μανταρίνι (*Citrus reticulata*) σε συνδυασμό με ζεόλιθο είτε ξεχωριστά (100% φλούδα w/w, 100% κουκούτσι w/w) είτε σε μίγματα, με αναλογίες 50%-50% w/W (50% φλούδα+ 50% ζεόλιθος, 50% κουκούτσι + 50% ζεόλιθος) και 80%-20% w/W (80% ζεόλιθος +20% φλούδα, 80% ζεόλιθος +20% κουκούτσι) χημικά ενεργοποιημένα με 4M, 6M HCL. Σκοπός του πειράματος, είναι να διαπιστωθεί και να συγκριθεί η προσροφητική ικανότητα των παραπάνω υλικών με διαφορετικές αναλογίες κάθε φορά και ενίοτε συγκέντρωσης HCL, ούτως ώστε να διεξαχθούν βασικά συμπεράσματα για τον ρόλο που διαδραματίζει η συγκέντρωση του οξέως στον βαθμό ενεργοποίησης του υλικού. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, χωρίζεται σε δυο ξεχωριστά μέρη, αυτό της χημικής ενεργοποίησης του υλικού και αυτό της προσρόφησης της χρωστικής.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

5.1.1. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

- Φλούδες και κουκούτσια από *Citrus reticulata*
- Ζεόλιθος
- Απεσταγμένο νερό
- Κυανό του μεθυλενίου, $C_{16}H_{18}N_3S \cdot 3H_2O$, Methylene Blue
- Διάλυμα HCL συγκέντρωσης 4M ,6M

5.1.2. ΌΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΑ

- Γουδί και γουδοχέρι
- Falcon των 50ml
- Ποτήρια ζέσεως των 250ml, 500ml
- Κωνικές φιάλες των 500ml
- Γυάλινα χωνιά
- Φίλτρα διήθησης
- Υαλός του ωρολογίου
- Υδροβολέας με απεσταγμένο νερό
- Στατώ δοκιμαστικών σωλήνων
- Αναλυτικός ζυγός “Kern & Sohn GmbH”, Type: ABJ 220- 4M
- Φυγόκεντρος “Hermle Labortechnik GmbH”, “Hermle Z383”
- Οριζόντιος επιτραπέζιος ανακινητήρας
- Ξηραντήρας
- Ηλεκτρονικό πεχάμετρο “Consort C931”
- Φασματοφωτόμετρο UV “LamdaTM 25 UV/Vis Spectrometer”
- Bortex
- Πουάρ
- Σιφώνια 10ml, 5ml
- Πιπέτες
- Κυψελίδες
- Μαγνητικός αναδευτήρας

5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.2.1.1 ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Αρχικά, προετοιμάζεται μια επαρκής ποσότητα φλούδων και κουκουτσιών (πυρήνας) από μανταρίνι και τοποθετούνται για ξήρανση στους 110°C για 24h. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού διαστήματος , κονιορτοποιούνται με γουδί και γουδοχέρι ούτως ώστε να διαλυθούν αρκετά καλά αποκτώντας έτσι την μορφή σκόνης. Στην συνέχεια, για την παρασκευή των 6 δειγμάτων (A,B,Γ,Δ,E,Z) ζυγίζεται διαφορετική ποσότητα φλούδας

,κουκουτσιού σε διαφορετική αναλογία κάθε φορά μαζί με ζεόλιθο έτσι ώστε να δημιουργηθούν δείγματα με αναλογίες : (100% w/W φλούδα, 100% w/W κουκούτσι, 50% w/W φλούδα + 50% w/W ζεόλιθος, 50% w/W κουκούτσι + 50% w/W ζεόλιθος) και (80% w/W ζεόλιθος +20% w/W φλούδα, 80% w/W ζεόλιθος +20% w/W κουκούτσι). Συγκεκριμένα ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας και παρασκευάστηκαν τα παρακάτω δείγματα :

Δείγμα Α -> 0,406g κουκούτσι (100% w/w)

Δείγμα Β -> 0,207g κουκούτσι (50% w/w) +0,214g ζεόλιθος (50% w/w)

Δείγμα Γ ->0,083g κουκούτσι (20% w/w) +0,342g ζεόλιθος (80% w/w)

Δείγμα Δ ->0,421g φλούδα (100% w/w)

Δείγμα Ε -> 0,205g φλούδα (50% w/w)+ 0,248g ζεόλιθος (50% w/w)

Δείγμα Ζ -> 0,09g φλούδα(20% w/w) + 0,314g ζεόλιθος (80% w/w)

Έπειτα, τοποθετήθηκαν σε διαφορετικά FALCON και αναμείχθηκαν με 20ml HCL οξέος συγκέντρωσης 4M. Για την καλύτερη διάλυση του οξέος στο υλικό τοποθετήθηκαν σε οριζόντιο επιτραπέζιο ανακινητήρα για 24h. Τέλος, λαμβάνεται το περιεχόμενο κάθε δείγματος και εκχύνεται σε διηθητικό χαρτί πάνω σε γυάλινο χωνί ώστε να απομακρυνθεί το HCL και να κατακρατηθεί το δείγμα. Το γυάλινο χωνί τοποθετείται πάνω σε κωνική φιάλη και πραγματοποιείται η έκπλυση του δείγματος με υδροβολέα και άφθονο απιονισμένο νερό (dH₂O) ούτως ώστε, το pH να γίνει ουδέτερο (pH=7). Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνεται μια ποσότητα του διηθήματος που συλλέγεται στην κωνική φιάλη και μετريέται το pH με την χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου. Όταν το pH γίνει ουδέτερο τα δείγματα συλλέγονται σε τρυβλία και τοποθετούνται για ξήρανση στους 110°C για 24h.

Να αναφερθεί ότι, το πείραμα επαναλήφθηκε με τον ίδιο ακριβώς τρόπο για τα δείγματα Α,Β,Γ χρησιμοποιώντας HCL οξύ συγκέντρωσης 6M έτσι ώστε να συγκρίνουμε βάση της συγκέντρωσης του οξέως τα αποτελέσματα ως προς την προσροφητική ικανότητα των δειγμάτων. Ομοίως , παρασκευάστηκαν δείγματα Α (100% w/W κουκούτσι) , Β (50% w/W κουκούτσι + 50% w/W ζεόλιθος) και Γ (80% w/W ζεόλιθος +20% w/W κουκούτσι).

5.2.1.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ

Για την παραγωγή του διαλύματος της χρωστικής διαλύθηκαν 0,033g σκόνης κυανό του μεθυλενίου (M_r=319.85 g/mol) με απεσταγμένο νερό σε ποτήρι ζέσεως των 500ml και έγινε ανάδευση του διαλύματος με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα. Ακολούθησε στην συνέχεια, η μεταφορά του διαλύματος της χρωστικής σε ογκομετρική φιάλη του 1L και συμπληρώθηκε όγκος νερού μέχρι την χαραγή. Το τελικό διάλυμα χρωστικής είχε συγκέντρωση 0,033g/L.

5.2.1.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΡΟΦΗΣΗΣ

Εν συνεχεία ζυγίζονται 0,14g δείγματος και αναμιγνύονται με 14ml χρωστικής με την βοήθεια σιφωνίου με πουάρ και τοποθετούνται σε φιάλες FALCON των 50ml. Να σημειωθεί πως η ποσότητα μερικών δειγμάτων δεν ήταν ίση με 0,14g καθώς ήταν λιγότερη στα τρυβλία για αυτό τον λόγο αναμείχθηκαν με μικρότερη ποσότητα χρωστικής ,πάντα όμως σε αναλογία 1000ml χρωστικής/10g προσροφητή. Μετά την ανάμειξη των δειγμάτων με την χρωστική ακολούθησε ανάδευση σε Vortex για όλα τα δείγματα. Σε τακτά χρονικά διαστήματα δείγμα μεταφερόταν σε φυγόκεντρο για 5min στις 5000 στροφές έτσι ώστε να γίνει καθίζηση τυχόν αιωρούμενων σωματιδίων προερχομένων από το υλικό προσρόφησης που πιθανόν να επηρεάσουν τις μετρήσεις απορρόφησης. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η μέτρηση της απορρόφησης κάθε δείγματος στο φασματοφωτόμετρο με την βοήθεια κυψελίδων και του τυφλού διαλύματος. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε για κάθε δείγμα ανά τακτά χρονικά διαστήματα έως ότου η απορρόφηση της χρωστικής μειωθεί αρκετά. Να σημειωθεί, ότι μετρήθηκε η απορρόφηση του διαλύματος της χρωστικής 0,0175g/L ίση με 2,273 σε t=0min. Με το πέρας του χρόνου (κάθε 10min) παρατηρούμε ότι το δείγμα απορροφά μεγάλη ποσότητα χρωστικής καθιστώντας το διάλυμα διαφανές. Συνεπώς ,η ποσότητα του προσροφημένου κυανού του μεθυλενίου (q_t) προήλθε από την διαφορά μεταξύ της αρχικής ποσότητας της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα (q_0) και της μετρούμενης ποσότητας της προσροφημένης ουσίας σε κάθε τελικό δείγμα διαλύματος.

5.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Για την διερεύνηση του μηχανισμού της προσρόφησης χρησιμοποιούνται τέσσερα βασικά κινητικά μοντέλα. Το κινητικό μοντέλο της *ψευδο- πρώτης τάξεως* δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση: [6]

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_L}{2,303} * t$$

όπου, q_e και q_t αναφέρονται στις ποσότητες της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα προσροφητή ($\mu\text{mol g}^{-1}$) στην ισορροπία και σε χρόνο t και το K_L είναι η σταθερά της ισορροπίας (min^{-1}), η οποία μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας προς τον χρόνο. Από την κλίση της ευθείας $\log(q_e - q_t)$ μπορούμε να βρούμε την σταθερά K_L και από το σημείο τομής της ευθείας με τον γ'γ βρισκόμαστε το q_e .

Το κινητικό μοντέλο της *ψευδο- δεύτερης τάξεως* εκφράζεται με τη βοήθεια της ακόλουθης εξίσωσης:[6]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{SE} * (q_e^2)} + \frac{t}{q_e}$$

όπου, η K_{se} ($\mu\text{molg}^{-1}\text{min}^{-1}$) εκφράζει την σταθερά ισορροπίας της ψευδο-δεύτερης τάξης, ενώ η κλίση και το σημείο τομής του διαγράμματος t/q_t συναρτήσεως του χρόνου t , χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των K_{SE} και q_e .

Η εξίσωση του *Elovich* εκφράζεται από τον παρακάτω τύπο :[6]

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

όπου, η κλίση της ευθείας q_t συναρτήσεως του $\ln t$ χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του $1/p$ ενώ το σημείο τομής αντιστοιχεί στην προσροφόμενη ποσότητα (m) από το $\ln(mp)/p$.

Τέλος η εξίσωση της *Ενδοσωματιδιακής* διάχυσης είναι η ακόλουθη :[6]

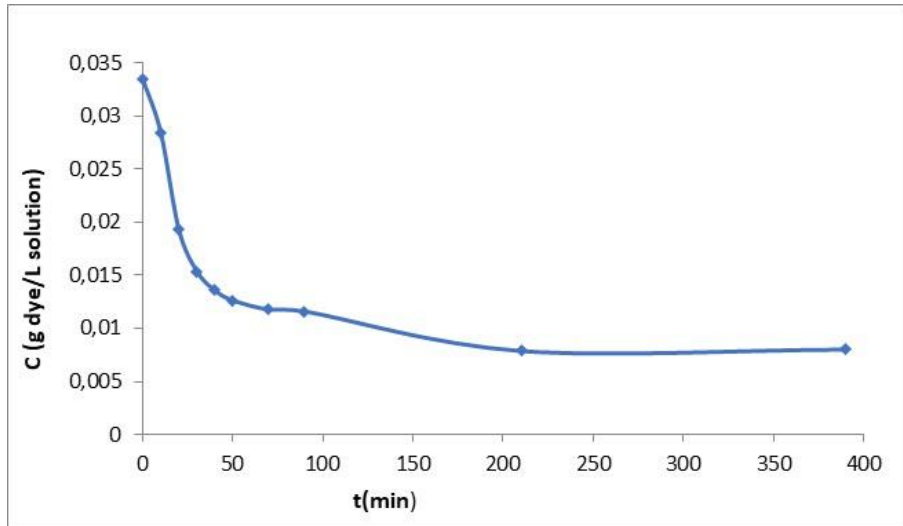
$$q_t = K_D t^{0.5} + C$$

όπου, K_D ($\mu\text{molg}^{-1}\text{min}^{-0.5}$) είναι η σταθερά της εξίσωσης η οποία υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας q_t συναρτήσεως του $t^{0.5}$. Η σταθερά C είναι το σημείο τομής της ευθείας με τον y (q_t).

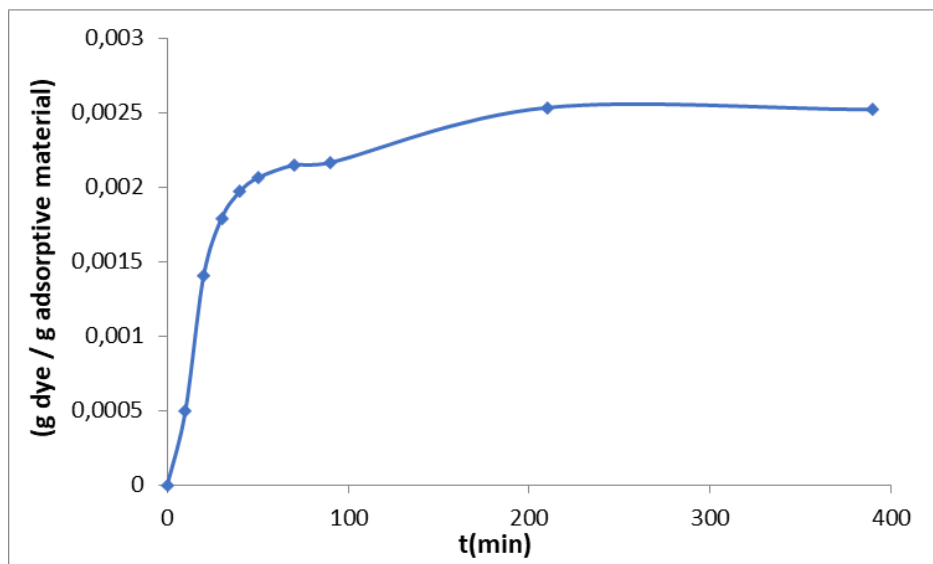
5.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.4.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ (MB)

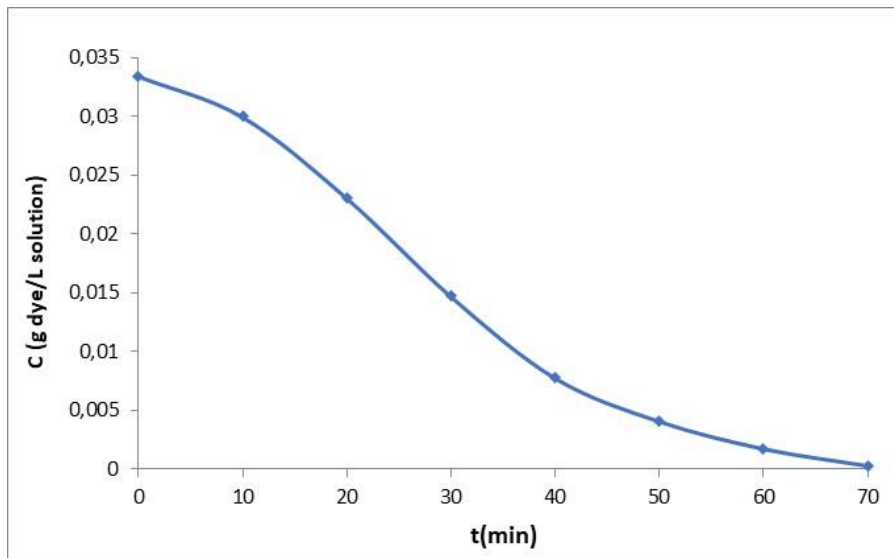
Με την διεκπεραίωση του πειραματικού πρωτοκόλλου καταλήξαμε σε βασικά συμπεράσματα που αφορούν τόσο τα κινητικά μοντέλα που ακολούθησαν τα 6 δείγματα διαφορετικών αναλογιών φλούδας-κουκουτσιού (πυρήνας) μαζί με ζεόλιθο χημικά ενεργοποιημένα με HCL οξύ συγκέντρωσης 4M, 6M όσο και την παρουσίαση της ποσοστιαίας προσροφητικής ικανότητας των προσροφητικών υλικών. Παρακάτω θα παρατεθούν τα διαγράμματα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα συναρτήσεως του χρόνου, ποσότητας κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας προσροφήτη συναρτήσεως του χρόνου καθώς και τα διαγράμματα των κινητικών μοντέλων που ακολούθησαν τα 6 δείγματα.



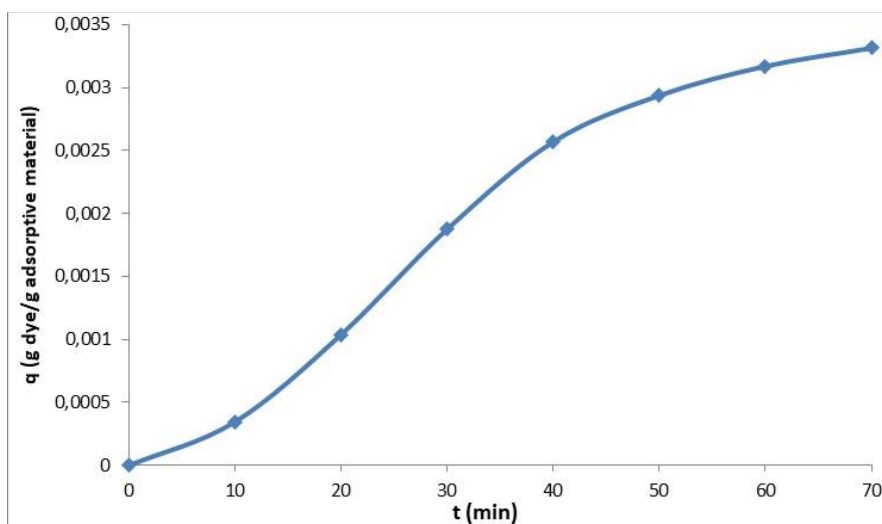
Σχήμα 5.4.1.1 : Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα A στα 4M.



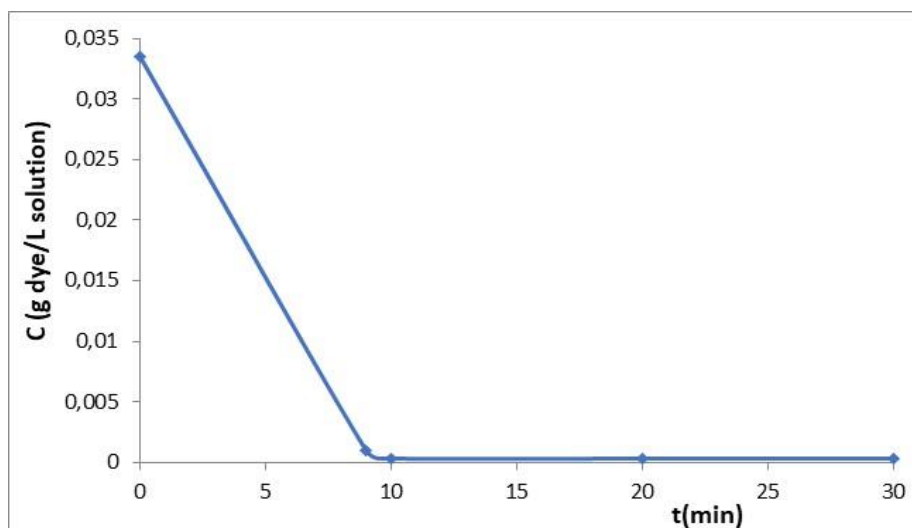
Σχήμα 5.4.1.2 : Ποσότητα κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας του προσροφητή συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα A στα 4M.



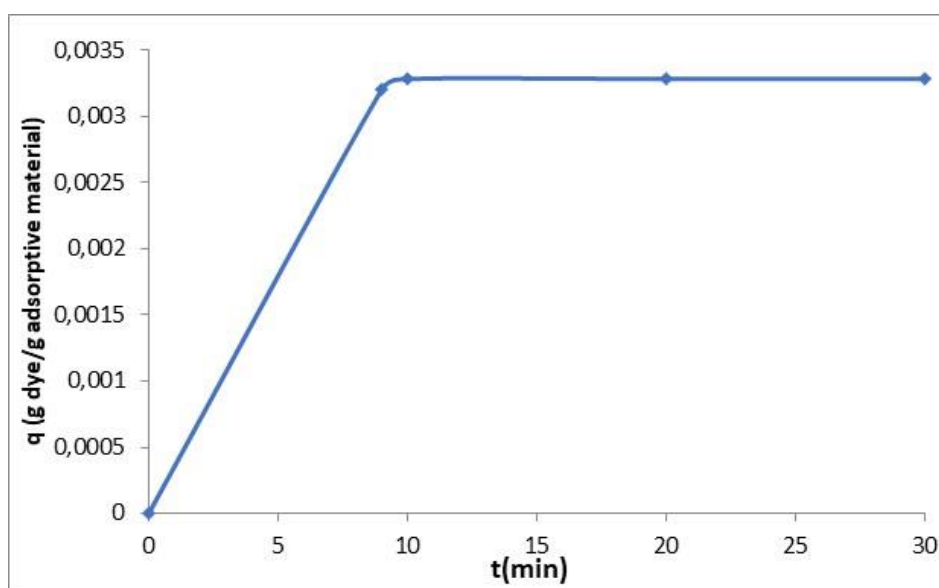
Σχήμα 5.4.1.3 : Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα Β στα 4Μ



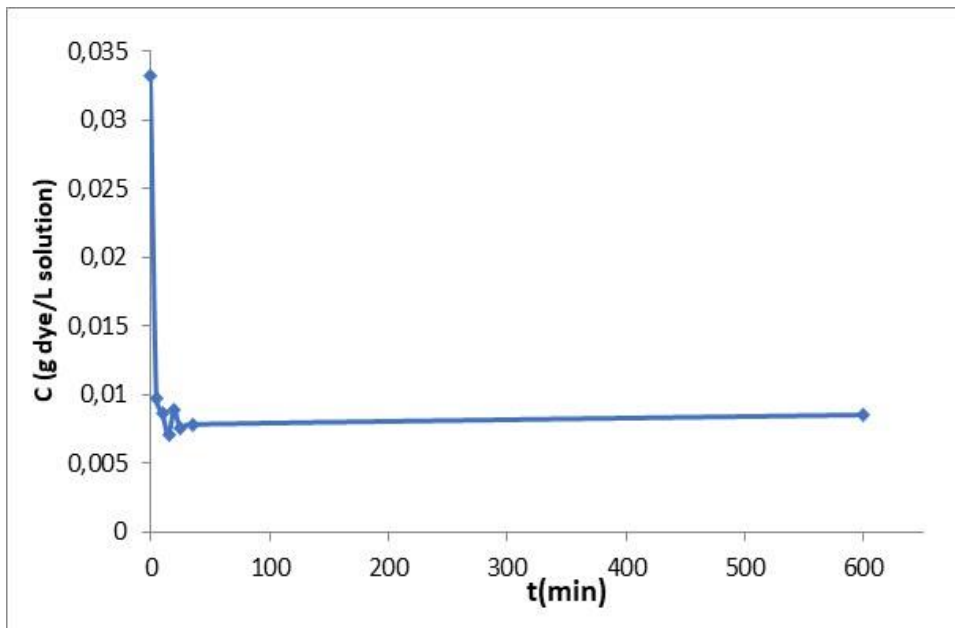
Σχήμα 5.4.1.4 : Ποσότητα κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας του προσροφητή συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα Β στα 4Μ.



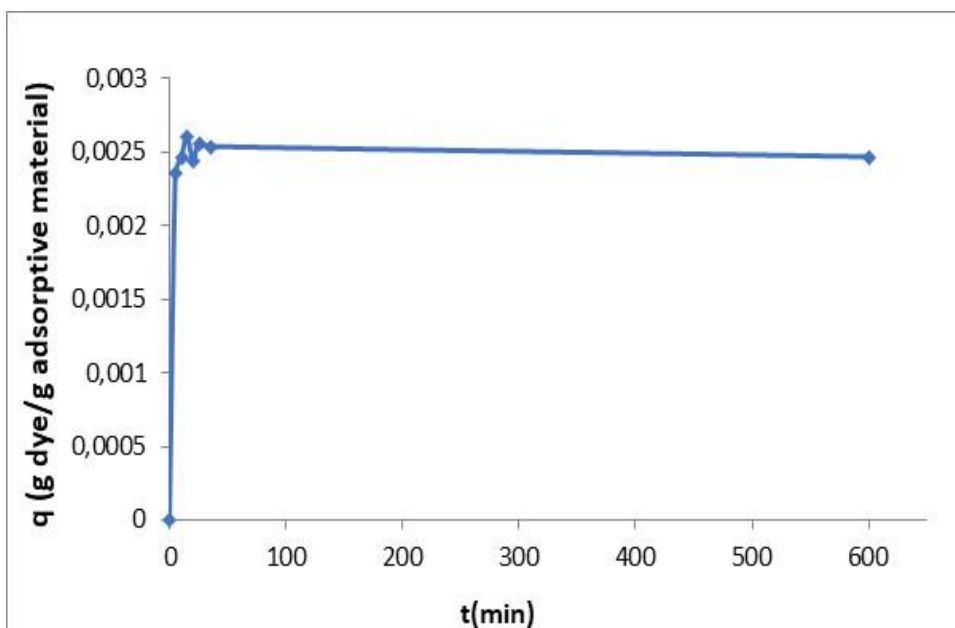
Σχήμα 5.4.1.5 : Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα Γ στα 4M



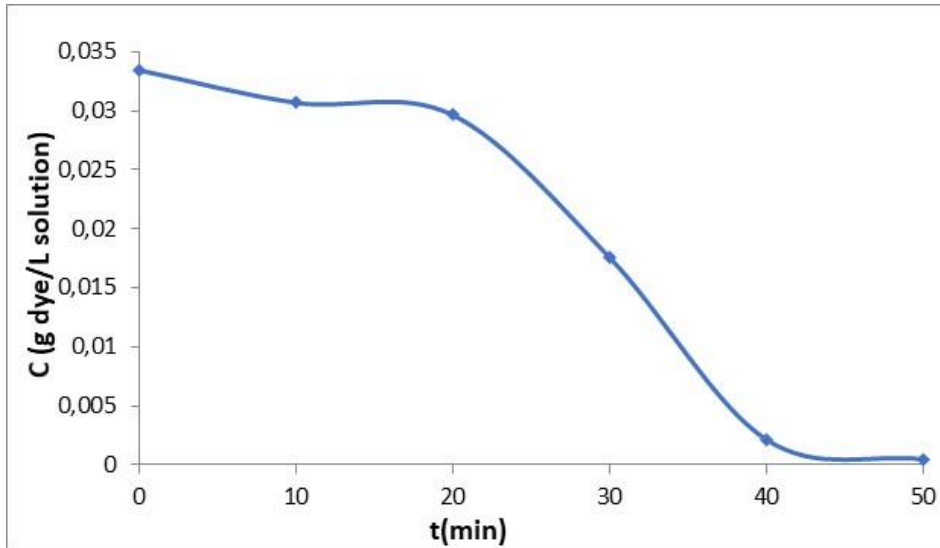
Σχήμα 5.4.1.6 : Ποσότητα κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας του προσροφητή συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα Γ στα 4M



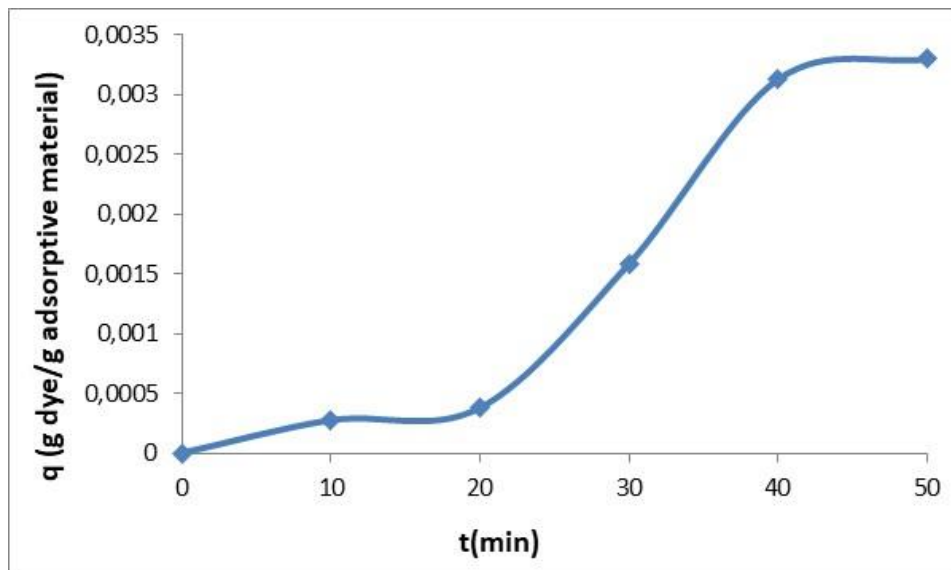
Σχήμα 5.4.1.7 : Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα Δ στα 4M.



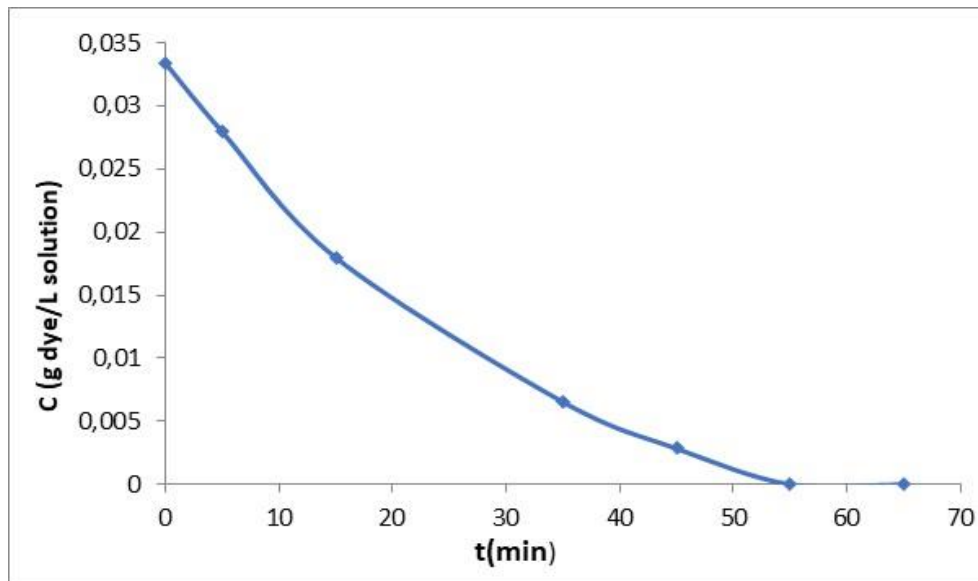
Σχήμα 5.4.1.8 : Ποσότητα κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας του προσροφητή συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα Δ στα 4M



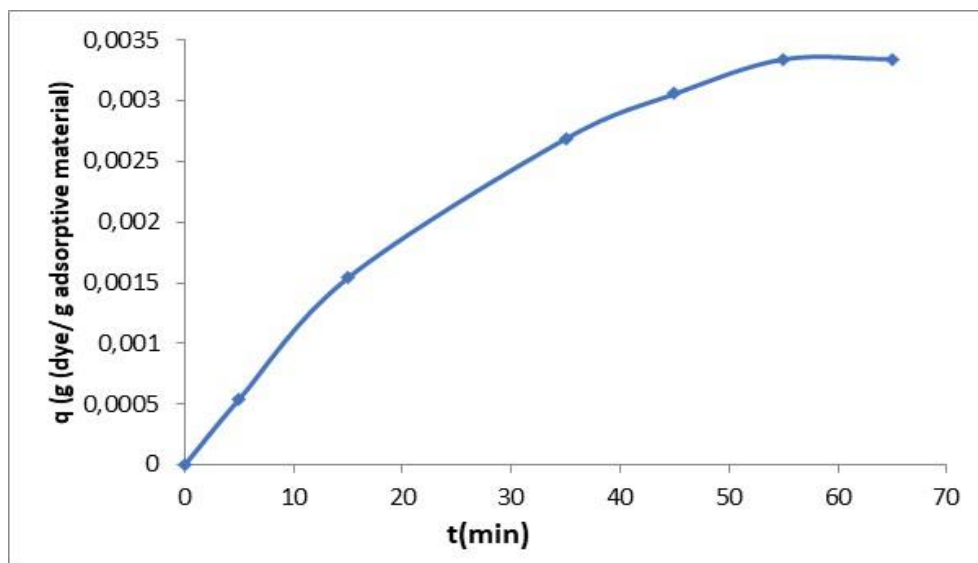
Σχήμα 5.4.1.9 : Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα E στα 4M



Σχήμα 5.4.1.10 : Ποσότητα κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας του προσροφητή συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα E στα 4M



Σχήμα 5.4.1.11 : Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα Z στα 4 M.



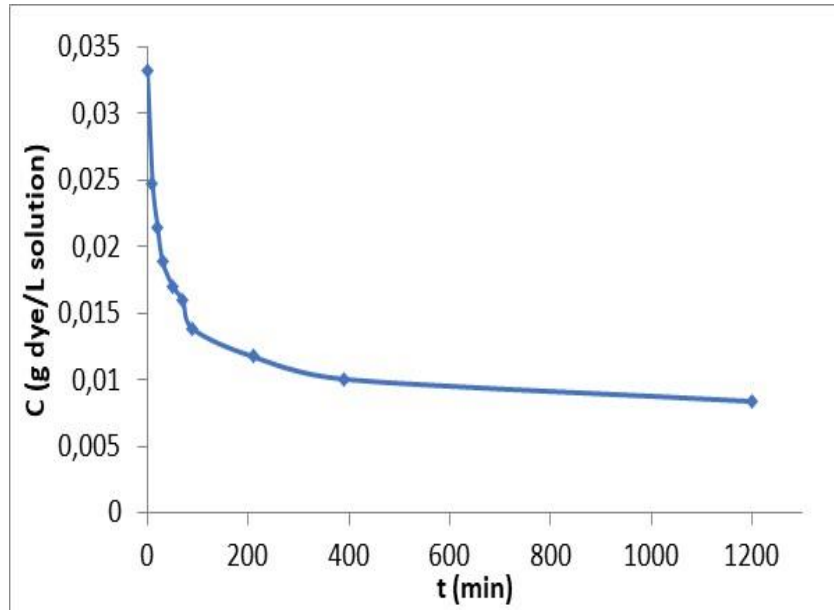
Σχήμα 5.4.1.12: Ποσότητα κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας του προσροφητή συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα Z στα 4M

Από το διάγραμμα 5.4.1.1 του δείγματος A παρατηρούμε ότι , η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα είναι αρχικά 0,003 g/L και μειώνεται σε 0,001 g/L μέσα στα πρώτα 90 min. Παρατηρούμε ότι, η συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα μειώνεται σχετικά γρήγορα τα πρώτα 100 min και στην συνέχεια επέρχεται ισορροπία καθώς η συγκέντρωση της χρωστικής σταθεροποιείται σε 0,007 g/L μέσα σε 210 min. Μετά το πέρας αυτό αρχίζει να αυξάνεται ελάχιστα σε 0,008 g/L κάτι που μας προϊδεάζει πως το χρονικό αυτό διάστημα των 210min -390min αρχίζει η διαδικασία της εκρόφησης, δηλαδή εκροφάται ποσότητα χρωστικής .

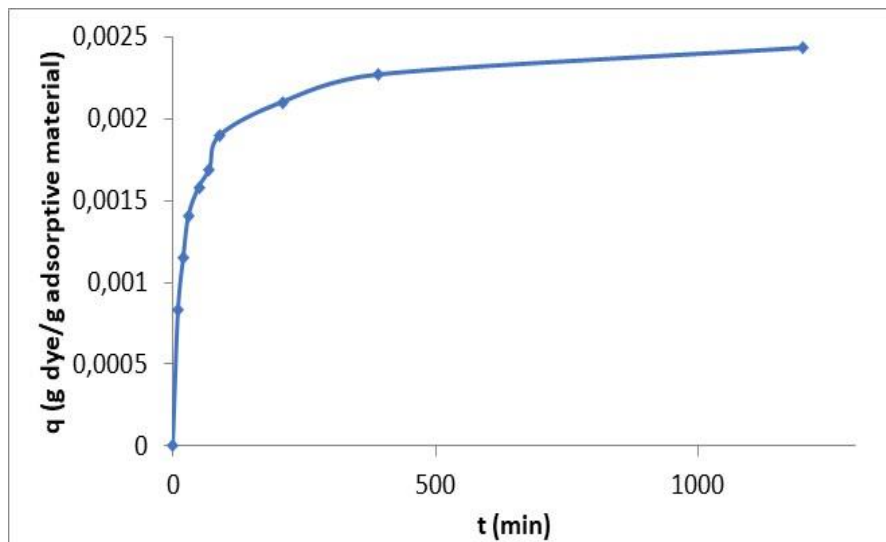
Το διάγραμμα **5.4.1.2** του δείγματος Α μας παρουσιάζει την ποσότητα της χρωστικής που προσροφάται από το προσροφητικό υλικό συναρτήσει του χρόνου . Παρατηρούμε ότι στα πρώτα 100min προσροφώνται 0,002 g χρωστικής από το προσροφητικό υλικό και τα επόμενα λεπτά επέρχεται ισορροπία καθώς σταθεροποιείται της προσρόφηση της χρωστικής . Το δείγμα Β στο διάγραμμα **5.4.1.3** παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση της χρωστικής μειώνεται από 0,03g/L σε 0,0002 g/L μέσα σε 70min .Η μείωση της συγκέντρωσης της χρωστικής στο υδατικό διάλυμα πετυχαίνεται πολύ πιο γρήγορα από το δείγμα Α , ενώ παράλληλα από το διάγραμμα **5.4.1.4** παρατηρούμε ότι προσροφάται σχεδόν όλη η ποσότητα της χρωστικής από το προσροφητικό υλικό. Στο διάγραμμα **5.4.1.5** του δείγματος Γ , η συγκέντρωση της χρωστικής μειώνεται από 0,03g/L σε 0,0003g/L μέσα σε 10min. Η μείωση αυτή είναι αρκετά απότομη καθώς στο χρονικό αυτό διάστημα πετυχαίνεται η μέγιστη μείωση της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα. Ομοίως, από το διάγραμμα **5.4.1.6** του δείγματος Γ η προσρόφηση της χρωστικής από το προσροφητικό υλικό είναι 0,003 g μέσα στα πρώτα 10min. Το δείγμα Δ στο διάγραμμα **5.4.1.7** φαίνεται να μειώνει την συγκέντρωση της χρωστικής από 0,033g/L σε 0,007g/L μέσα σε 35min. Μετά το χρονικό αυτό διάστημα σταθεροποιείται η μείωση και μετά το πέρας των 600min παρατηρείται μια μικρή αύξηση της τάξης των 0,001g/L . Αντίστοιχα , στο διάγραμμα **5.4.1.8** η ποσότητα της χρωστικής που προσροφάται από το υλικό είναι 0,0025 g στα πρώτα 35min. Στο διάγραμμα **5.4.1.9** του δείγματος Ε παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση μειώνεται σε 0,0004g/L σε 50min.Τα πρώτα 30 min η μείωση της συγκέντρωσης της χρωστικής είναι σταθερή ενώ τα επόμενα λεπτά (30 min-40min) μειώνεται ραγδαία. Στο διάγραμμα **5.4.1.10** η ποσότητα της χρωστικής που προσροφάται σε 50min είναι 0,003g .Τέλος το δείγμα Ζ στο διάγραμμα **5.4.1.11** παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα μηδενίζεται στα 55 min και αντίστοιχα στο **5.4.1.12** η ποσότητα που προσροφάται είναι ολοκληρωτική.

Συνεπώς από τα παραπάνω αποτελέσματα των διαγραμμάτων συμπεράνουμε ότι τα καλύτερα αποτελέσματα έχουν τα δείγματα Β , Γ και Ε . Το δείγμα Β μετά από 70min περιέχει το υδατικό διάλυμα την μικρότερη ποσότητα χρωστικής σε σύγκριση με όλα τα υπόλοιπα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα περιέχει 0,0002g/L χρωστικής. Στην συνέχεια ακολουθεί το δείγμα Γ στο οποίο περιέχεται 0,0008g/L χρωστικής σε χρόνο μόλις 30min. Συνεπώς σε μικρότερο χρονικό διάστημα αποχρωματίζεται το διάλυμα. Τέλος το δείγμα Ε φέρει και αυτό πολύ καλά αποτελέσματα καθώς σε μικρό χρονικό διάστημα αποχρωματίζει το υδατικό διάλυμα σε χρόνο ίσο με 50 min και ποσότητα χρωστικής ίση με 0,0004g/L. Να σημειωθεί ότι ,το δείγμα Ζ σε χρόνο 65min παρατηρούμε ότι αποχρωματίζει πλήρως το διάλυμα . Τα υπόλοιπα δείγματα Α, Δ παρατηρούμε ότι σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα αποχρωματίζουν το διάλυμα , χωρίς ωστόσο να προσροφάται αρκετή ποσότητα χρωστικής σε σύγκριση με τα υπόλοιπα.

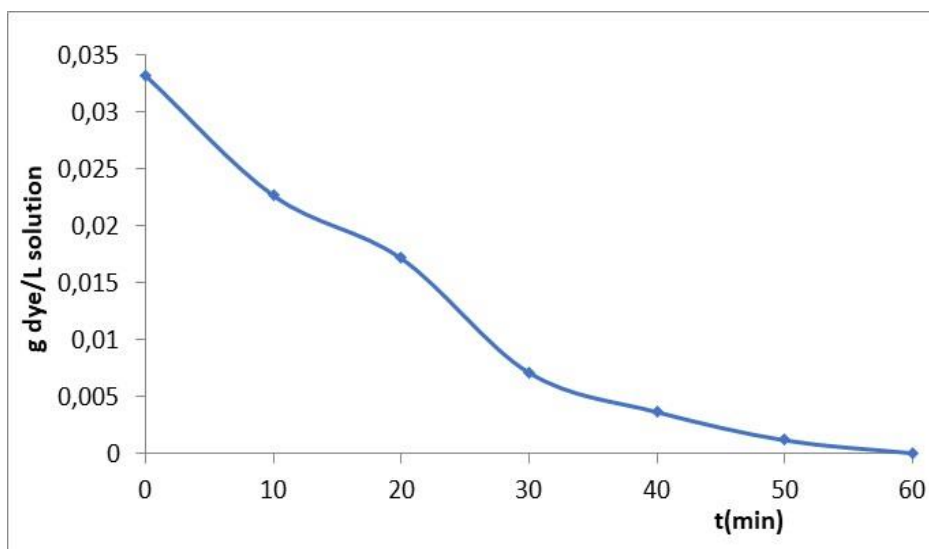
Εν συνεχεία έγιναν τα γραφήματα της ποσότητας προσροφήσεως συναρτήσει του χρόνου και της συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του χρόνου για τα δείγματα Α, Β,Γ μετά από ενεργοποίηση τους στα 6M.



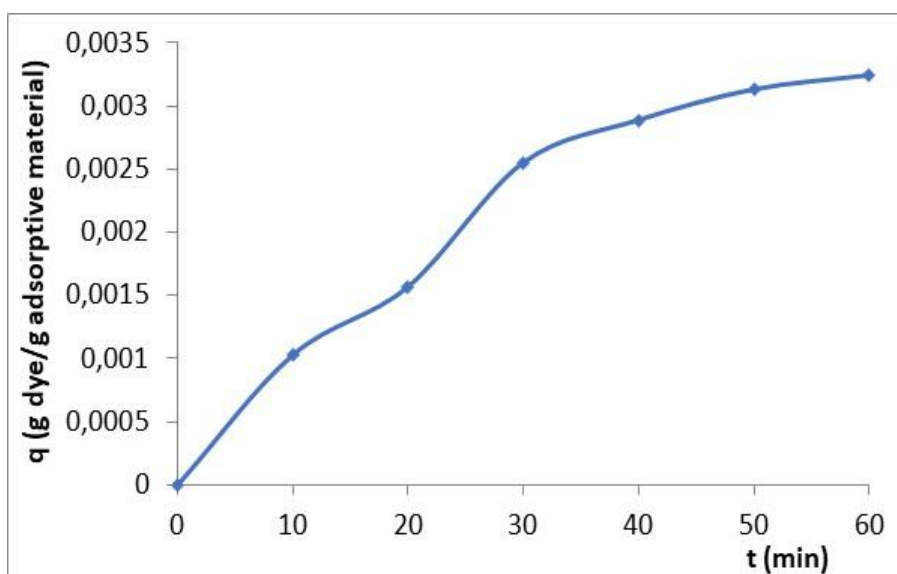
Σχήμα 5.4.1.13 : Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα A με ενεργοποίηση του στα 6M HCL.



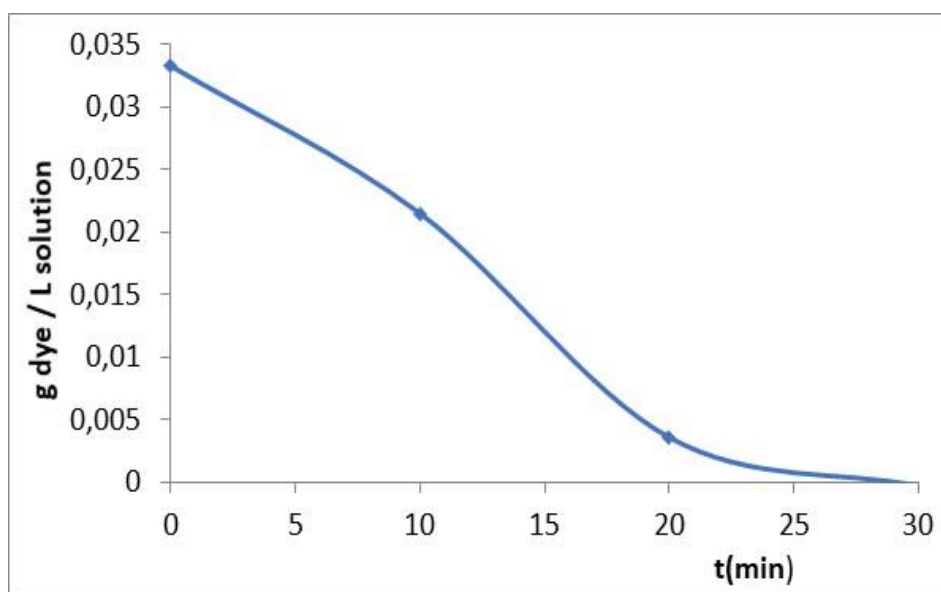
Σχήμα 5.4.1.14 : Ποσότητα κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας του προσροφητή συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα A με ενεργοποίηση του στα 6M HCL.



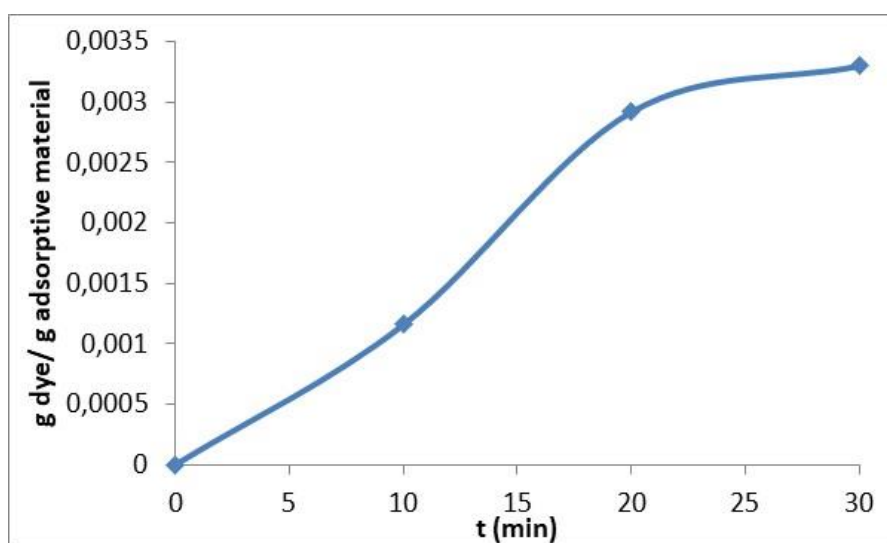
Σχήμα 5.4.1.15 : Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα Β με ενεργοποίηση του στα 6M HCL



Σχήμα 5.4.1.16 : Ποσότητα κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας του προσροφητή συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα Β με ενεργοποίηση του στα 6M HCL.



Σχήμα 5.4.1.17 : Διάγραμμα συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου, 6M στο υδατικό διάλυμα συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα Γ.



Σχήμα 5.4.1.18 : Διάγραμμα συγκέντρωσης μάζας κυανού του μεθυλενίου, 6M ανά μονάδα μάζας του προσροφητή συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα Γ.

Από το διάγραμμα 5.4.1.13 του δείγματος Α στα 6Μ η συγκέντρωση της χρωστικής μειώνεται αρκετά αργά όπου και φτάνει τα 0,008g/L σε 1200min. Από το 5.4.1.14 παρατηρούμε ότι η ποσότητα της χρωστικής που προσροφάται από το υλικό είναι 0,0024g. Το δείγμα Β σε 60min παρουσιάζει συγκέντρωση χρωστικής ίση με 0,0001g/L και η ποσότητα που προσροφά το υλικό εκείνη την χρονική στιγμή είναι ίση με 0,0032g χρωστικής. Συνεπώς, προσροφά σχεδόν όλη την ποσότητα χρωστικής που περιέχεται στο διάλυμα. Τέλος το δείγμα Γ αποχρωματίζει το διάλυμα μέσα σε 30min προσροφώντας όλη την ποσότητα της χρωστικής. Συνεπώς το καλύτερο αποτέλεσμα το φέρει το δείγμα Γ και στην συνέχεια ακολουθεί το δείγμα Β και τέλος το δείγμα Α.

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι το δείγμα Β, το οποίο ενεργοποιήθηκε σε οξύ με συγκέντρωση 4Μ και 6Μ παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα προσρόφησης της χρωστικής σε οξύ με συγκέντρωση 6Μ καθώς σε μικρότερο χρονικό διάστημα αποχρωματίζει σχεδόν πλήρως το υδατικό διάλυμα. Επίσης το δείγμα Α, το οποίο ενεργοποιήθηκε και αυτό δύο φορές σε οξύ, παρατηρούμε ότι όταν ενεργοποιήθηκε σε οξύ με συγκέντρωση 4Μ φέρει καλύτερα αποτελέσματα καθώς σε μικρότερο χρόνο αποχρωματίζει το διάλυμα. Τέλος, το δείγμα Γ, φέρει καλύτερα αποτελέσματα σε οξύ ίσο με 6Μ καθώς στον ίδιο χρόνο αποχρωματίζει πλήρως το διάλυμα.

Παρακάτω θα παρατεθούν τα κινητικά μοντέλα των δειγμάτων. Γενικώς, τα κινητικά μοντέλα έχουν χρησιμοποιηθεί για να διερευνηθεί ο μηχανισμός προσρόφησης έτσι τα ακόλουθα διαγράμματα κινητικών μοντέλων είναι στο σύνολο 4 για κάθε δείγμα συμπεριλαμβανομένων τις ψευδο-πρώτης τάξεως, ψευδο-δεύτερης τάξεως, την εξίσωση Elovich και της ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Για το διάγραμμα του κινητικού μοντέλου της ψευδο-πρώτης τάξεως έγιναν τα γραφήματα της $\log(q_e - q_t)$ συναρτήσει του χρόνου $t(\text{min})$ με q_e και q_t τις ποσότητες της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα προσροφητή ($\mu\text{mol g}^{-1}$) στην ισορροπία και σε χρόνο t . Λόγω των σύνθετων υλικών, οι κινητικές εξισώσεις που εφαρμόζονται σε κάθε δείγμα προσροφήσεως χρόνου ($q-t$) γίνονται ανά συγκεκριμένες περιοχές όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

5.4.2.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΤΩΝ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΒ ΑΠΟ ΑΝΘΡΑΚΟΥΧΑ ΥΛΙΚΑ

		Περιοχές (min)		
Δείγματα	Προσροφητής	A	B	C
Δείγμα Β	ΜΒ-4Μ	0-10	10-40	40-70
Δείγμα Γ	ΜΒ-4Μ	0-10	10-30	-
Δείγμα Ε	ΜΒ-4Μ	0-20	20-40	40-50
Δείγμα Ζ	ΜΒ-4Μ	0-15	15-45	45-65
Δείγμα Β	ΜΒ-6Μ	0-10	10-30	30-60
Δείγμα Γ	ΜΒ-6Μ	0-20	20-30	-

Για την κατασκευή του διαγράμματος της ψευδο-δεύτερης τάξεως χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι t/q_t και ο χρόνος $t(\text{min})$, όπου t/q_t είναι ο λόγος του χρόνου t προς την ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα προσροφητή ($\mu\text{mol g}^{-1}$) την χρονική στιγμή t . Το διάγραμμα της εξίσωσης Elovich έγινε χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους q_t συναρτήσει του $\ln t$ δηλαδή της ποσότητα προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα προσροφητή ($\mu\text{mol g}^{-1}$) συναρτήσει του αντίστοιχο νεπέριου λογαρίθμου του χρόνου $t(\text{min})$. Στην εξίσωση Elovich παρατηρούμε τους συντελεστές m, n με $m(\text{g/g})$

min) να σχετίζεται με τον αρχικό ρυθμό της ρόφησης και p με την έκταση της καλυπτόμενης επιφάνειας και της ενέργειας ενεργοποίησης για την διαδικασία της χημειορόφησης. Τέλος, το διάγραμμα της ενδοσωματιδιακής διάχυσης περιλαμβάνει την q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ όπου, η ποσότητα που απορροφάται q_t , στον αντίστοιχο χρόνο t , είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου επαφής κατά την προσρόφηση. Να σημειωθεί, ότι εάν το γράφημα περνά από την αρχή των αξόνων τότε η διαδικασία της ρόφησης οφείλεται μόνο στην ενδοσωματιδιακή διάχυση, διαφορετικά συμμετέχει και άλλος μηχανισμός μαζί με την ενδοσωματιδιακή διάχυση. Σε όλα τα διαγράμματα κινητικών μοντέλων έγινε προσθήκη γραμμής τάσης και η σύγκριση των διαγραμμάτων μεταξύ των διαφόρων κινητικών μοντέλων που ακολουθήθηκε σε κάθε διαδικασία ρόφησης έγινε βάση της τιμής του συντελεστή συσχέτισης R^2 .

Συνεπώς, όσον αφορά την κινητική ανάλυση των δειγμάτων, παρατηρούμε ότι για το δείγμα A και Δ, τα οποία αποτελούνται από 100% w/W κουκούτσι (πυρήνας) και φλούδα αντίστοιχα, κυριαρχεί η Ψευδο-δεύτερη τάξη, καθώς ο συντελεστής συσχέτισης R^2 είναι κοντά στην μονάδα και για τα δύο δείγματα. Το κινητικό μοντέλο της Ψευδο-δεύτερης τάξεως υποδηλώνει ότι η ρόφηση είναι χημική δηλαδή, έχουμε χημειορόφηση στο σύνολο της προσροφητικής διαδικασίας. Να σημειωθεί ότι, τα δείγματα A και Δ δεν αποτελούν μείγμα με ζεόλιθο για αυτό στο σύνολο της προσρόφησης δεν χρειάστηκε να χωριστεί η διαδικασία σε περιοχές που θα αναλύαμε την κάθε μία ξεχωριστά όπως συμβαίνει στα υπόλοιπα δείγματα. Εν συνεχεία, παρατηρούμε ότι τα δείγματα B και E τα οποία αποτελούνται από 50% w/W κουκούτσι + 50% w/W ζεόλιθο και 50% w/W φλούδα + 50% ζεόλιθος ακολούθησαν παρόμοια κινητικά μοντέλα. Συγκεκριμένα σύμφωνα με τα σχήματα **5.4.1.2** παρατηρούμε ότι στην A περιοχή του δείγματος B όλοι οι συντελεστές συσχέτισης R^2 είναι ίση με την μονάδα καθώς δεν έχουμε πολλά σημεία για να βγάλουμε ένα πιο έγκυρο αποτέλεσμα για την κινητική που ακολουθείται σε αυτή την περιοχή. Ωστόσο παρατηρούμε ότι στην περιοχή B, ακολουθείται ενδοσωματιδιακή διάχυση ενώ στην περιοχή C του δείγματος ψευδο-δεύτερης τάξης, γεγονός που καταδεικνύει ότι αρχικά επικρατεί η φυσική και στη συνέχεια η χημική ρόφηση. Σύμφωνα με τα σχήματα **5.4.1.5** του δείγματος E, ταιριάζει στο μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης ή και της εξίσωσης Elovich, με αποτέλεσμα η ρόφηση να είναι φυσική αρχικά και μετά χημική. Η C περιοχή του δείγματος για όλα τα κινητικά μοντέλα παρουσιάζει παρόμοιο συντελεστή συσχέτισης, συνεπώς δεν μπορούμε να συμπεράνουμε το μοντέλο κινητικής που ακολουθείται. Τέλος, στα δείγματα Γ και Z τα οποία αποτελούνται από 80% w/W ζεόλιθο + 20% κουκούτσι, 80% w/W ζεόλιθος + 20% w/W φλούδα κυριάρχησε η χημική ρόφηση καθώς για το δείγμα Γ **5.4.1.3** η περιοχή B ακολούθησε το μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης. Για το δείγμα Z **5.4.1.6** παρατηρείται ότι, το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης ή και της Ψευδο-δεύτερης τάξης είχε τον καλύτερο συντελεστή συσχέτισης ενώ στην περιοχή C ταίριαζε καλύτερο στο μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης. Άρα αρχικά μπορεί να λάβει χώρα φυσική ή και χημική ρόφηση και εν συνεχεία χημική.

Από το **5.4.1.7** παρατηρούμε ότι το δείγμα A που ενεργοποιήθηκε με οξύ 6M ακολούθησε παρόμοιο κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης με το δείγμα A που ενεργοποιήθηκε με οξύ 4M. Το δείγμα B, **5.4.1.8** ακολούθησε στην B περιοχή ενδοσωματιδιακή διάχυση και στην C την ψευδο-δεύτερη τάξη κινητική. Συνεπώς, η προσρόφηση είναι χημική. Τέλος για το δείγμα Γ **5.4.1.9**, η A περιοχή η οποία είναι και η μόνη που λαμβάνεται υπόψη για τον καθορισμό της κινητικής ανάλυσης, παρουσιάζει υψηλότερο συντελεστή συσχέτισης το κινητικό μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης. Ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει τα κινητικά μοντέλα που ακολούθησαν τα δείγματα.

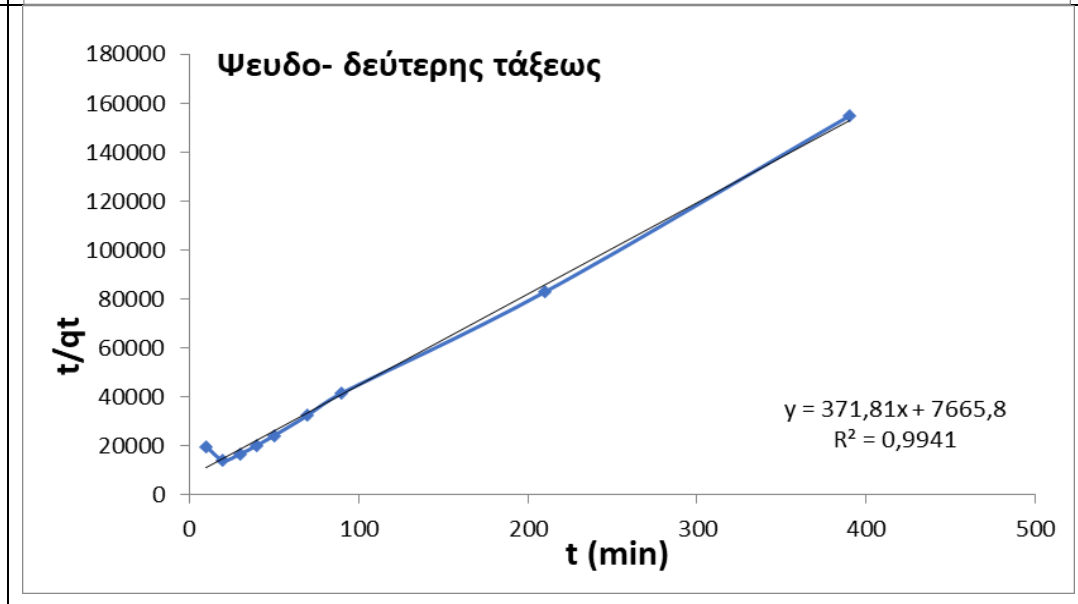
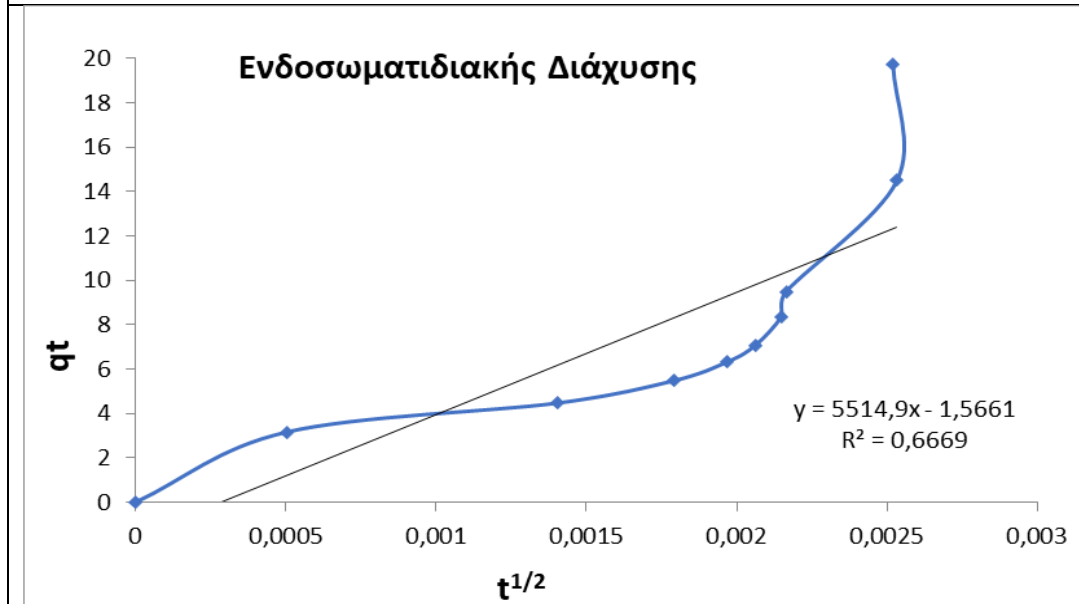
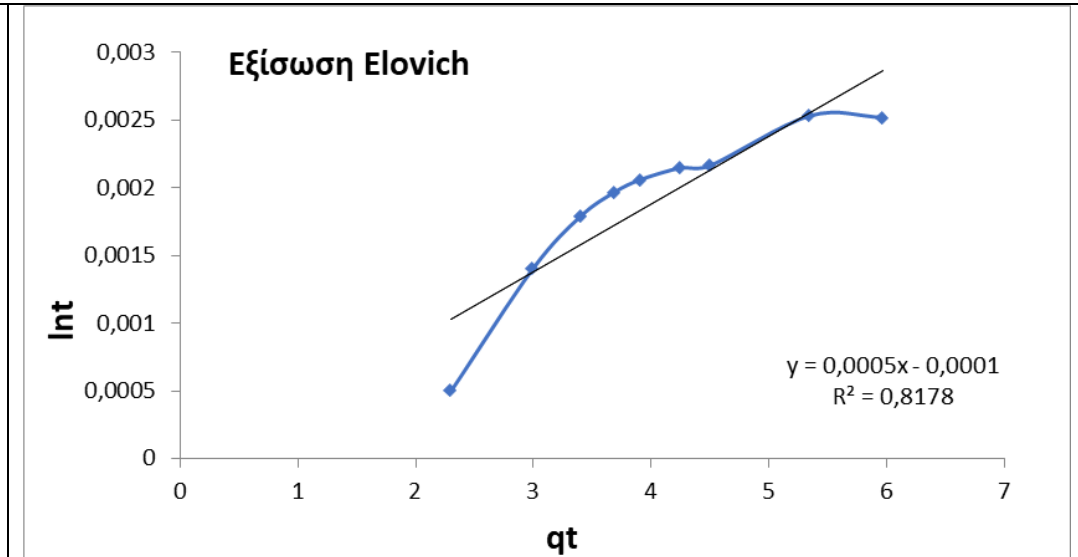
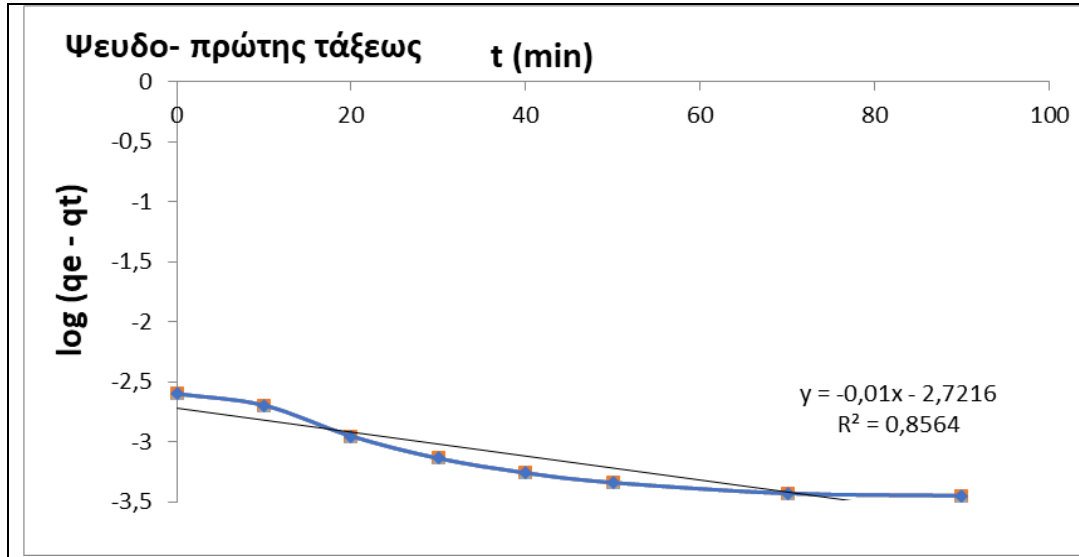
Πίνακας 5.4.1: Συγκεντρωτικός πίνακας κινητικής ανάλυσης των δειγμάτων σε συγκέντρωση HCl οξέος 4M, 6M

Δείγματα	Προσοροφητής	Περιοχές	Κινητικά Μοντέλα Προσρόφησης
A	4M	-	Ψευδο-δεύτερης τάξεως
B	4M	B	Ενδοσωματιδιακής Διάχυσης
		Γ	Ψευδο-δεύτερης τάξεως
Γ	4M	B	Ψευδο-δεύτερης τάξεως
Δ	4M	-	Ψευδο-δεύτερης τάξεως
E	4M	A	Εξίσωση Elovich
		B	Ενδοσωματιδιακής Διάχυσης
Z	4M	A	Ενδοσωμ. Διάχυσης/Elovich
		B	Ψευδο-δεύτερης τάξεως
		Γ	Ψευδο-δεύτερης τάξεως
A	6M	-	Ψευδο-δεύτερης τάξεως
B	6M	B	Ενδοσωματιδιακής Διάχυσης
		Γ	Ψευδο-δεύτερης τάξεως
Γ	6M	A	Ψευδο-δεύτερης τάξεως

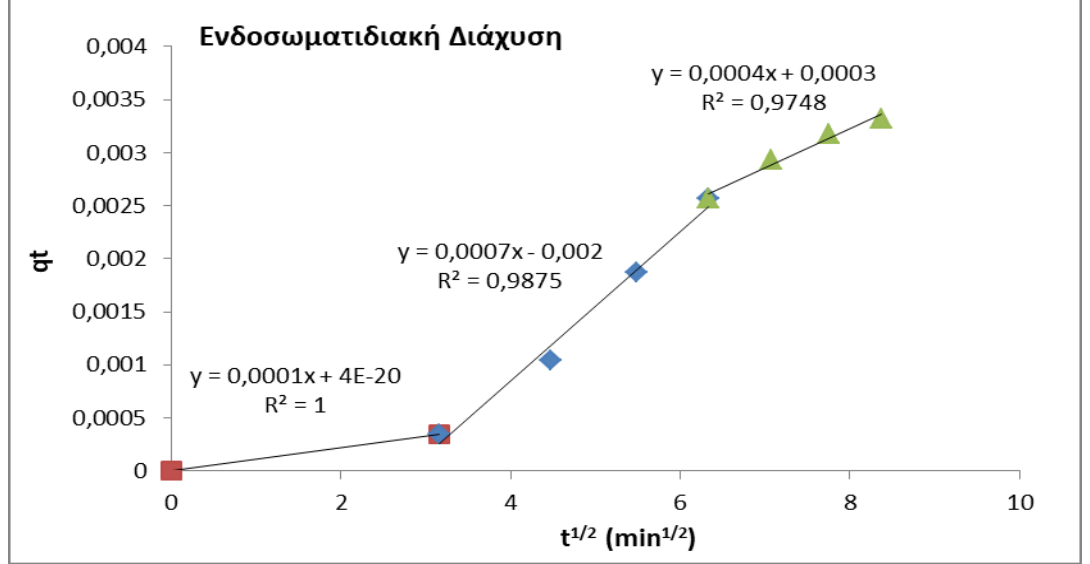
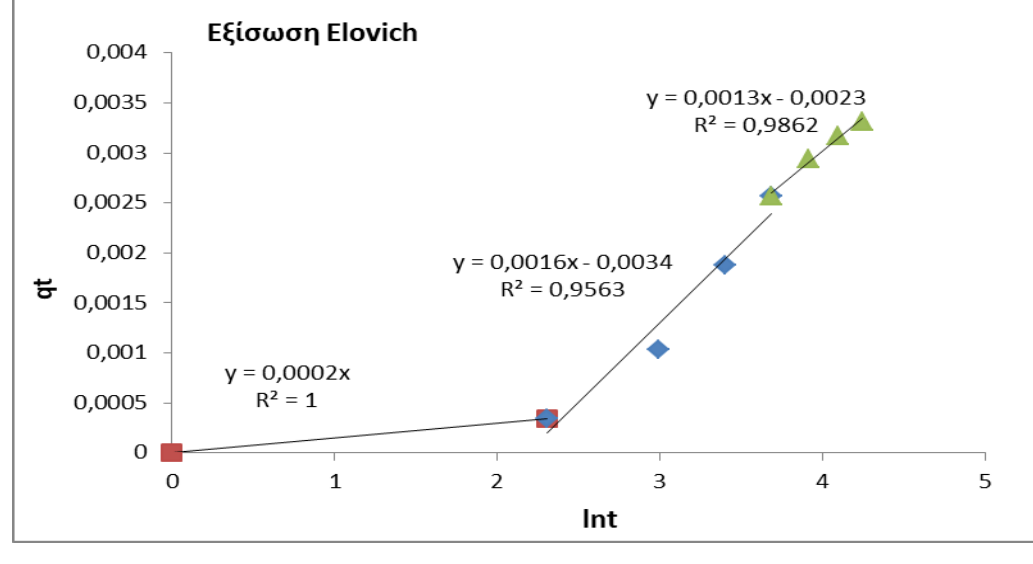
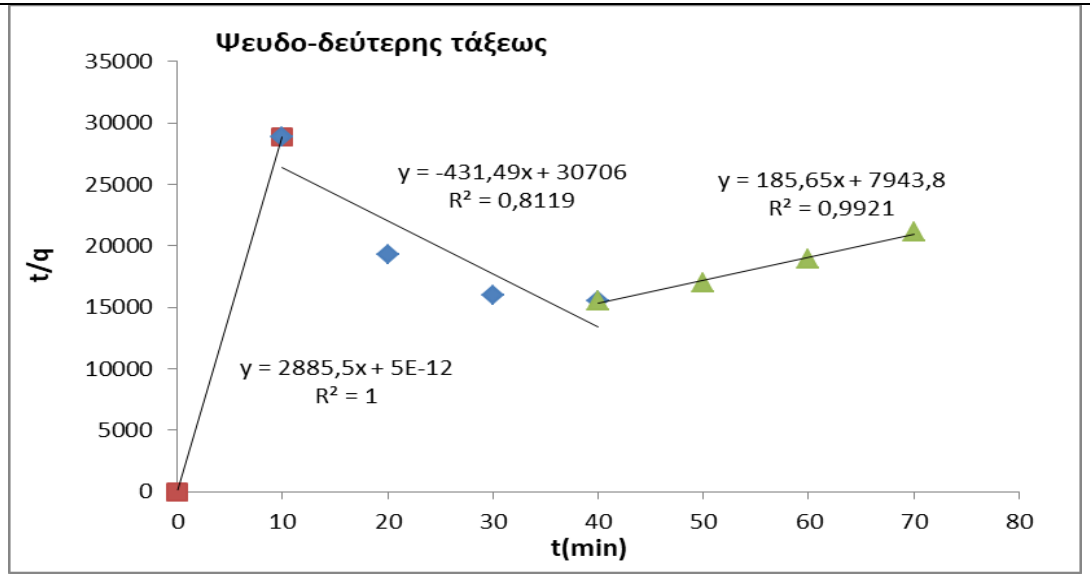
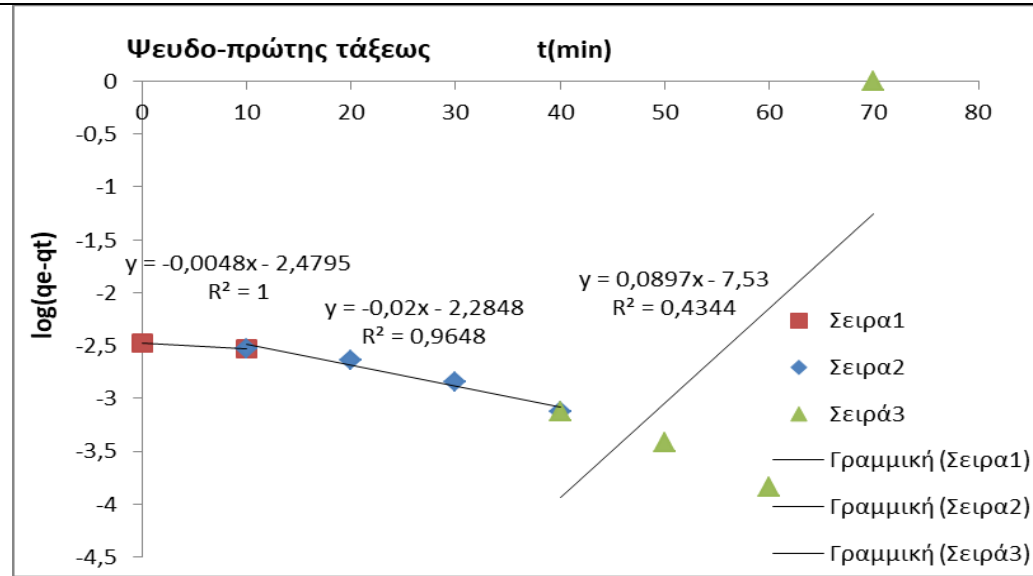
Να σημειωθεί ότι, η φυσική ρόφηση λαμβάνει χώρα σε επιφάνειες στερεών προσροφητικών υλικών και οφείλεται σε δυνάμεις Van der Waals, ενώ παράλληλα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πορώδη διαμόρφωση και την ειδική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Από την άλλη, η χημειορόφηση οφείλεται σε δυνάμεις σθένους, όμοιες με εκείνες που απαιτούνται για το σχηματισμό χημικών συμπλόκων. Γενικώς, η εξωτερική μεταφορά μάζας των μορίων της διαλυμένης ουσίας από το διάλυμα προς την επιφάνεια του προσροφητικού όπως και η μεταφορά μάζας στις θέσεις ρόφησης αποτελούν στάδια που ελέγχουν και καθορίζουν τον ρυθμό και τον πορεία της προσρόφησης. Το τρίτο στάδιο είναι αρκετά γρήγορο και γι' αυτό δεν συνεισφέρει στη διεργασία της προσρόφησης.

Σημαντικό, να αναφέρουμε ότι πραγματοποιήθηκε σύγκριση της πειραματικής με την θεωρητική τιμή q_{th} έτσι ώστε να παρατηρήσουμε τυχόν αποκλίσεις από τις πειραματικές τιμές q_{exp} . Η τιμή της q_{th} προκύπτει από την λύση των εξισώσεων της ψευδο-πρώτης και δεύτερης τάξης, ενώ η τιμή του q_{exp} προκύπτει από την παράλληλη ευθεία που φέρνουμε κάθετα στον άξονα γγ' του διαγράμματος της συγκέντρωσης μάζας κυανού του μεθυλενίου ανά μονάδα μάζας του προσροφητή συναρτήσει του χρόνου t . Η τιμή αυτή αντιπροσωπεύει την πειραματική τιμή. Συνεπώς από τα διαγράμματα ποσότητας χρωστικής ανά ποσότητα προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου για το δείγμα A σε οξύ 4M βρίσκουμε την $q_{exp} = 0,0024 \text{ gg}^{-1}$, ομοίως για το δείγμα Δ σε 4M οξύ και για το δείγμα A σε 6M οξύ. Για το δείγμα B σε οξύ 4M $q_{exp} = 0,0033 \text{ gg}^{-1}$, ομοίως για τα δείγματα Γ, E, Z σε οξύ 4M και για τα δείγματα B και Γ σε οξύ 6M.

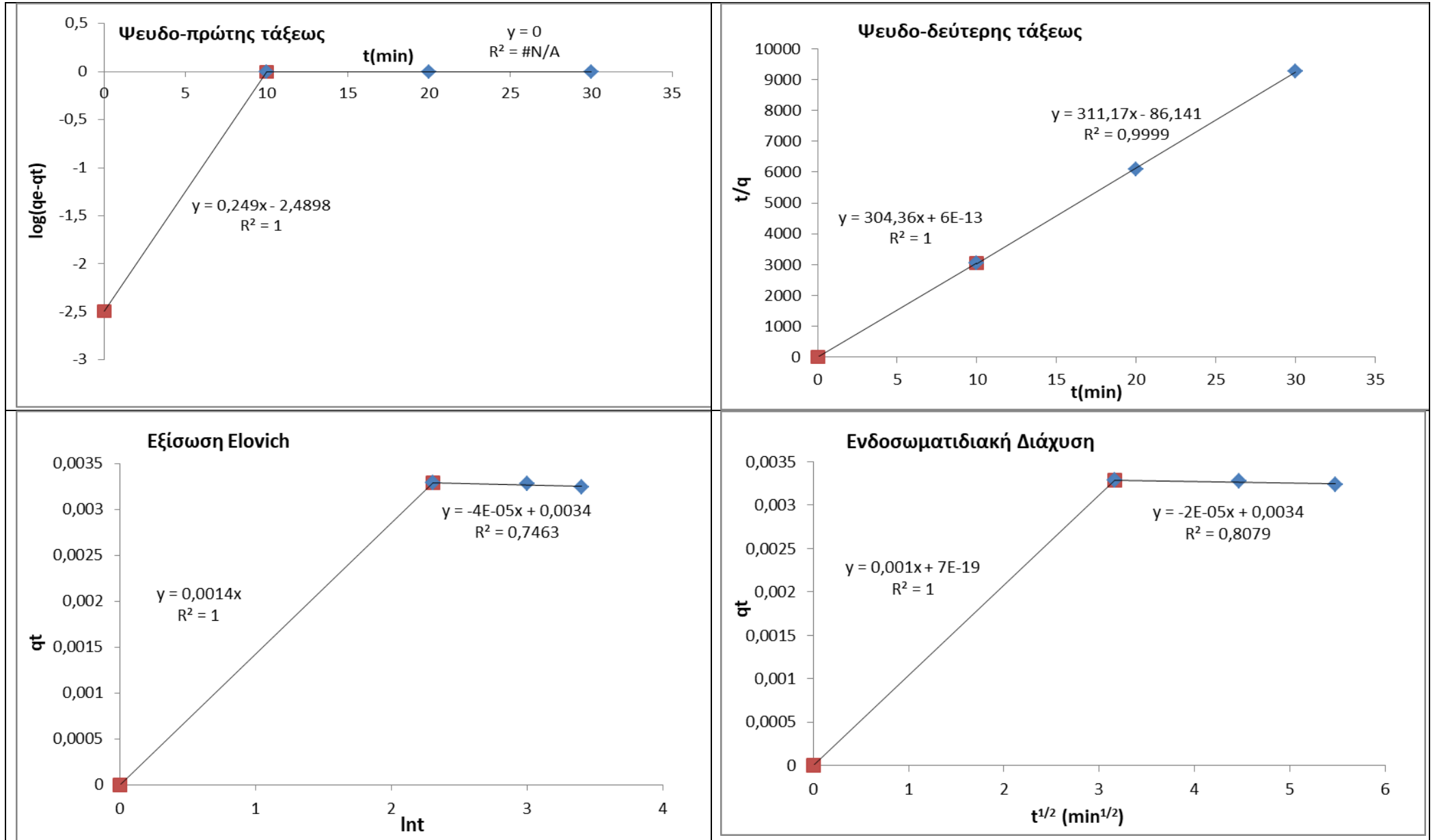
Σχήματα 5.4.1.1. : Δείγμα Α (κουκούτσι 100% w/w) ενεργοποιημένο σε διάλυμα HCL 4M



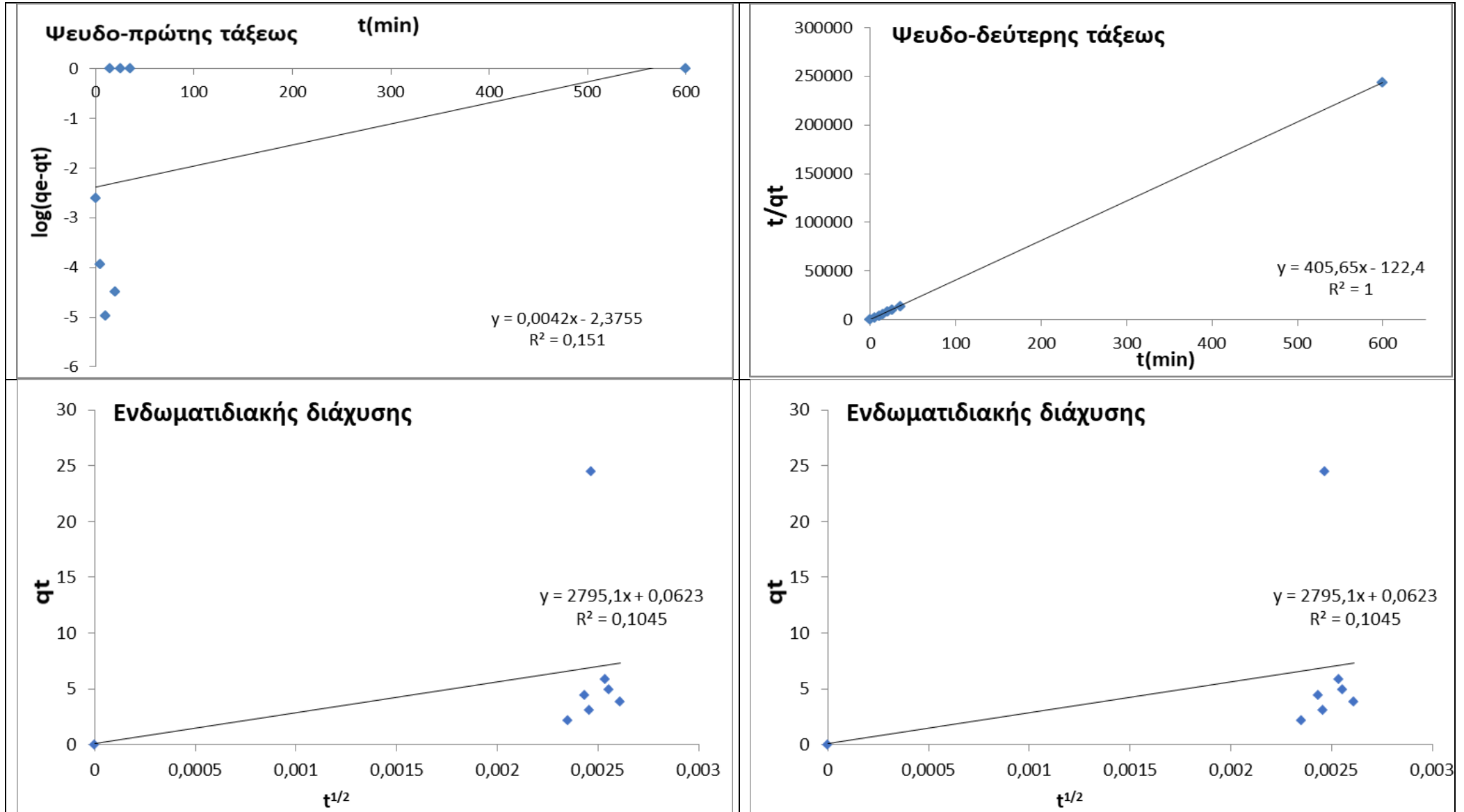
Σχήματα 5.4.1.2. : Δείγμα Β (κουκούτσι 50% w/w + ζεόλιθος 50% w/w) ενεργοποιημένο σε διάλυμα HCL 4M



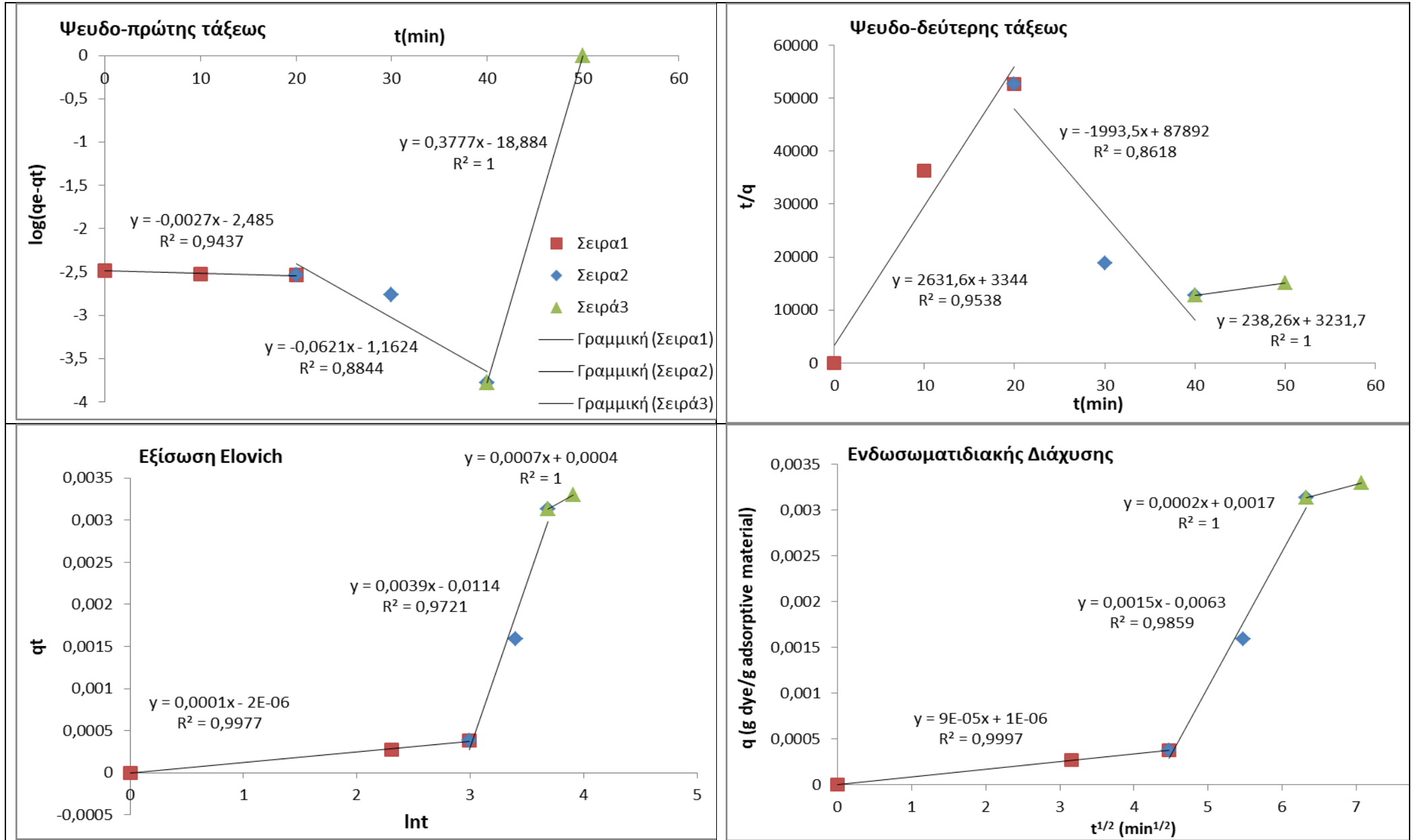
Σχήματα 5.4.1.3. : Δείγμα Γ (κουκούτσι 20% w/w + ζεόλιθος 80% w/w) ενεργοποιημένο σε διάλυμα HCL 4M



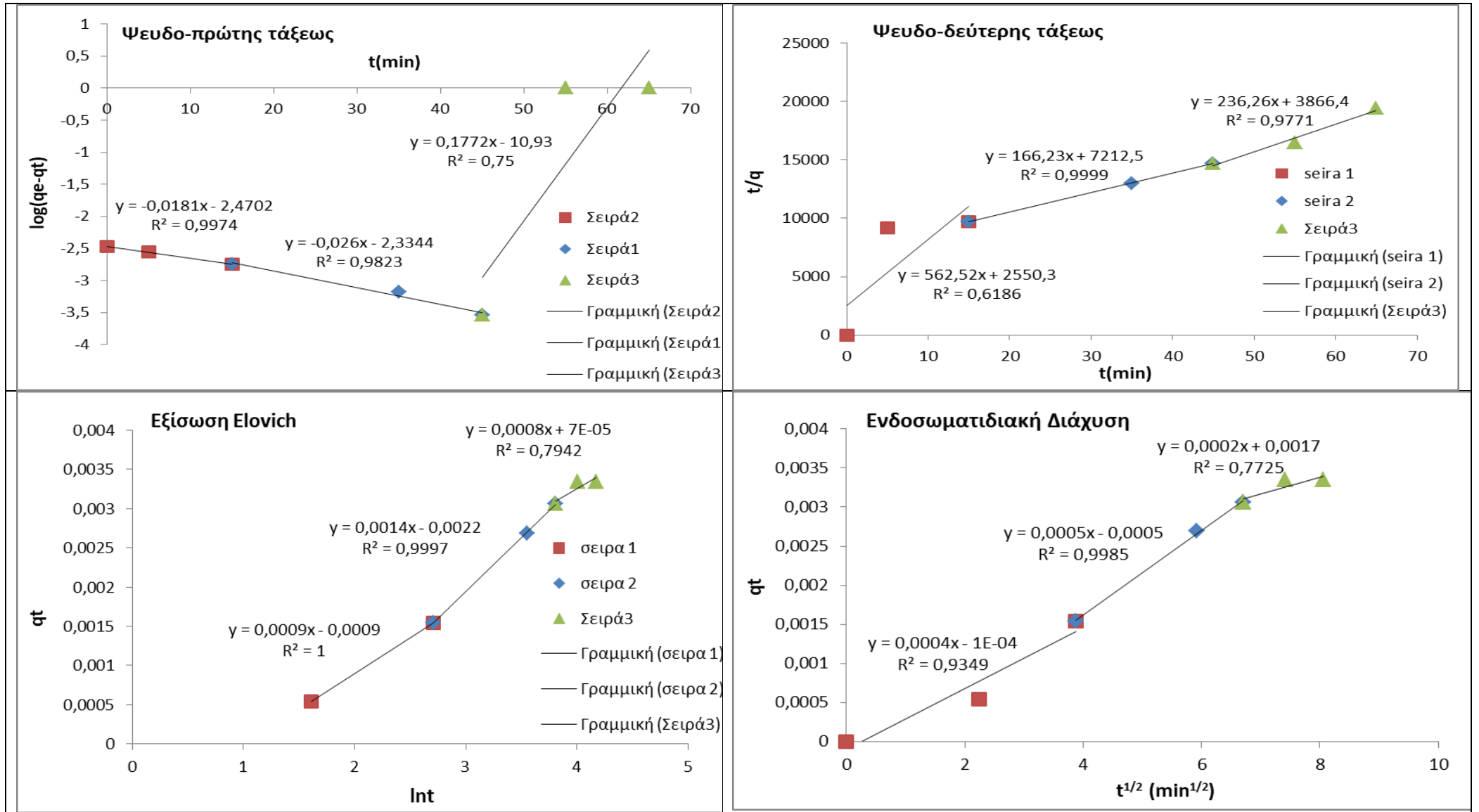
Σχήματα 5.4.1.4: Δείγμα Δ (φλούδα 100% w/w) ενεργοποιημένο σε διάλυμα HCL 4M



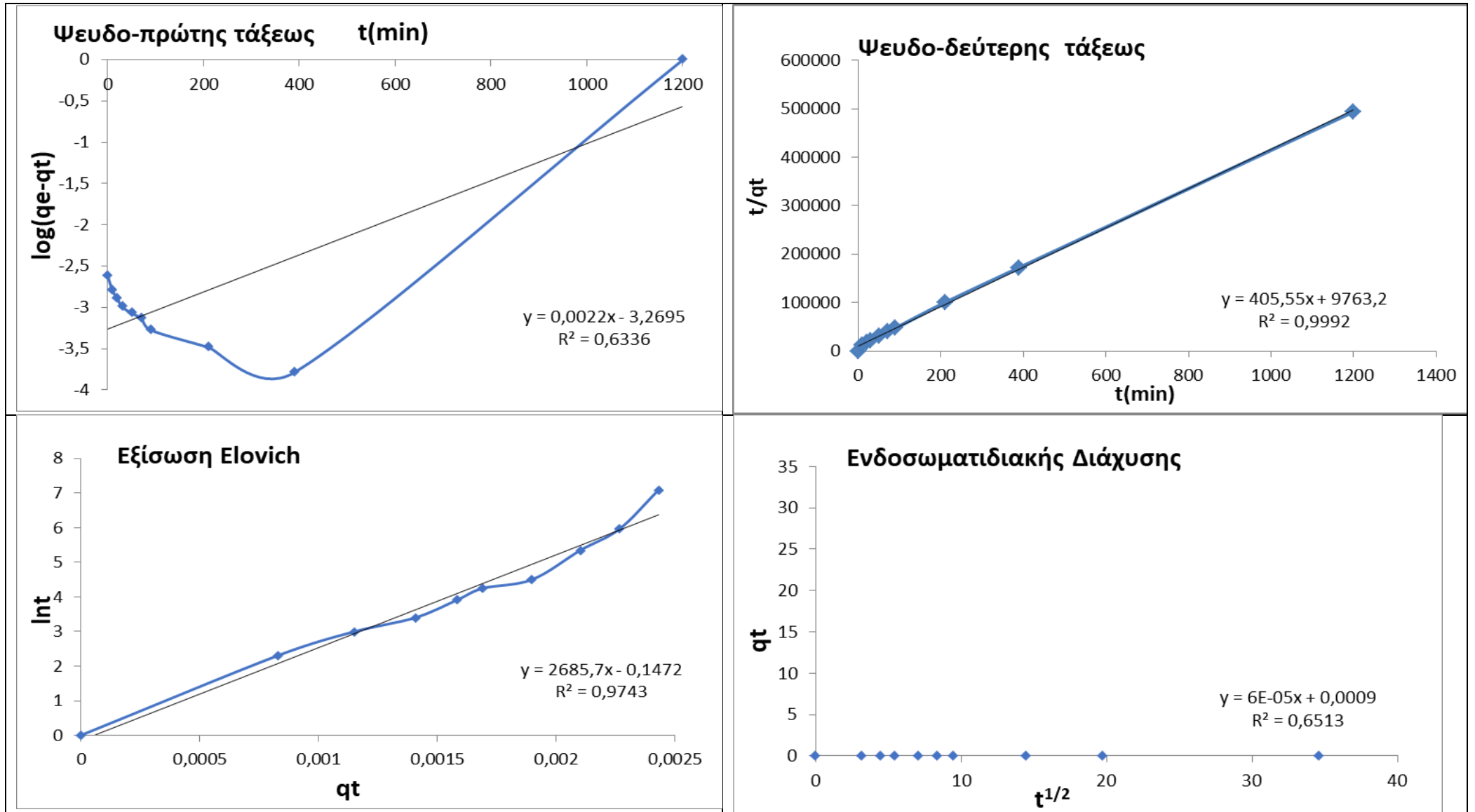
Σχήματα 5.4.1.5.: Δείγμα Ε (φλούδα 50% w/w + ζεόλιθος 50% w/w) ενεργοποιημένο σε διάλυμα HCl 4M



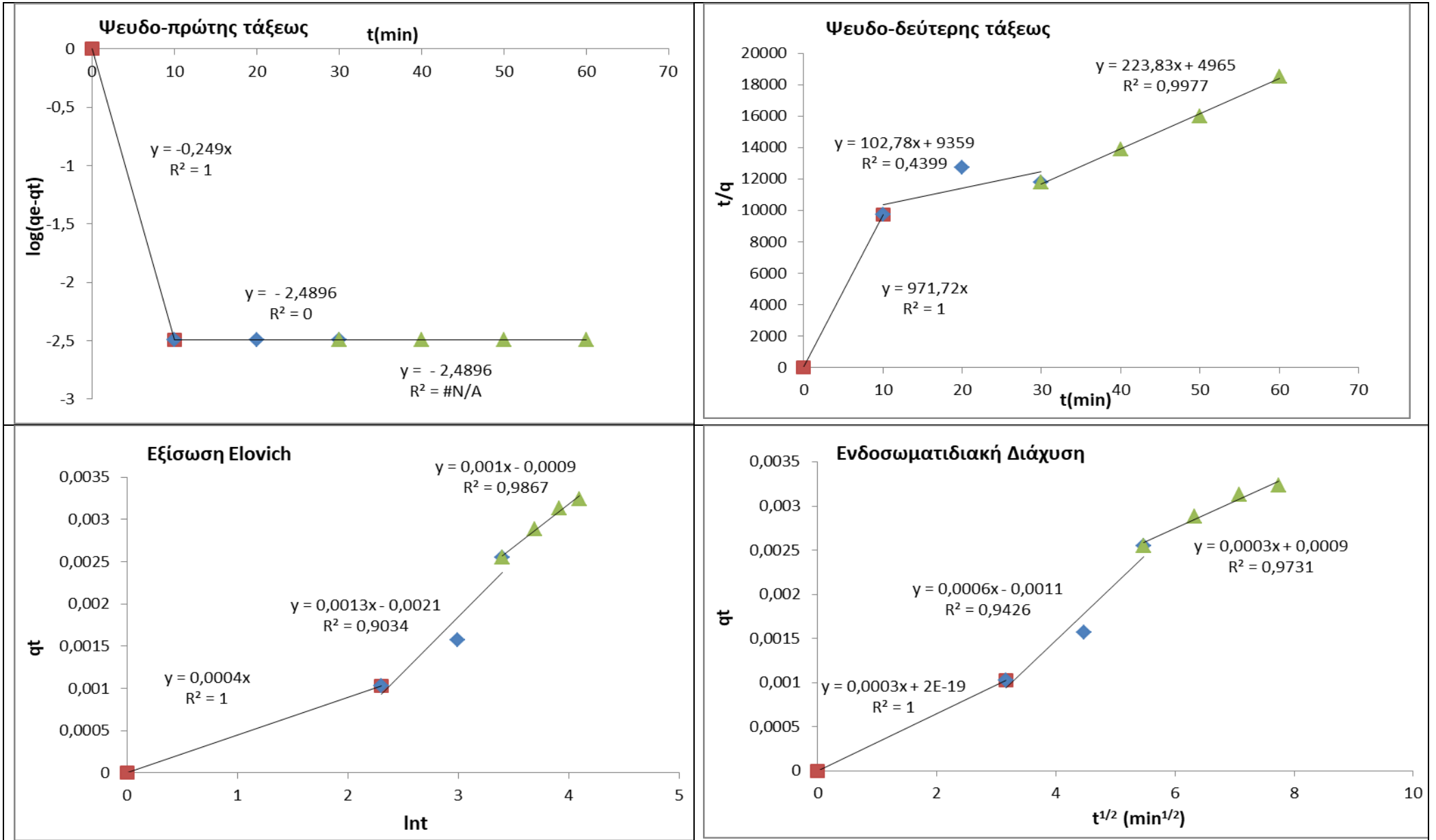
Σχήματα 5.4.1.6. : Δείγμα Z (φλούδα 20% w/w + ζεόλιθος 80% w/w) ενεργοποιημένο σε διάλυμα HCL 4M



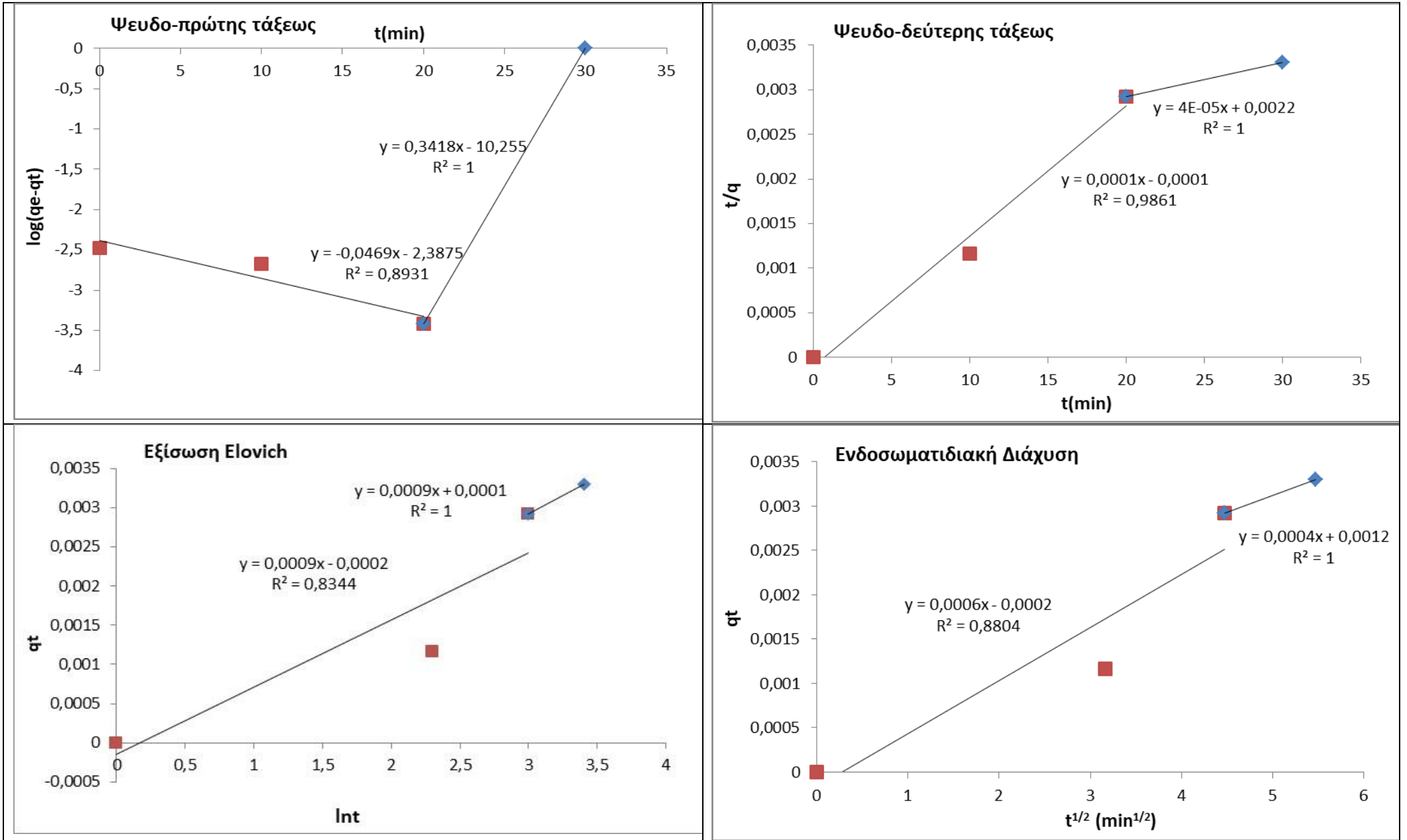
Σχήματα 5.4.1.7. : Δείγμα Α (κουκούτσι 100% w/w) ενεργοποιημένο σε διάλυμα HCL 6M



Σχήματα 5.4.1.8 : Δείγμα Β (κουκούτσι 50% w/w + ζεόλιθος 50% w/w) ενεργοποιημένο σε διάλυμα HCl 6M



Σχήματα 5.4.1.9. : Δείγμα Γ (κουκούτσι 20% w/w + ζεόλιθος 80% w/w) ενεργοποιημένο σε διάλυμα HCl 6M



5.4.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΑ ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΣΕ HCL 4M, 6M

5.4.2.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΨΕΥΔΟ-ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ ΚΑΙ ΕΝΔΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΕ HCL 4M.

Δείγματα	Εξίσωση Ψευδο-πρώτης τάξεως					
	A		B		C	
	$K_L(\text{min}^{-1})$	R^2	$K_L(\text{min}^{-1})$	R^2	$K_L(\text{min}^{-1})$	R^2
*a Δείγμα Α	*b	0.856	-	-	-	-
Δείγμα Β	*b	1.000	*b	0.965	0.206	0.434
Δείγμα Γ	0.573	1.000	-	-	-	-
*a Δείγμα Δ	0.009	0.151	-	-	-	-
Δείγμα Ε	*b	0.943	*b	0.884	0.869	1.000
Δείγμα Ζ	*b	0.997	*b	0.982	0.408	0.750
Εξίσωση Ενδοσωματιδιακής Διαχύσης						
	K_D ($\text{gg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	R^2	K_D ($\text{gg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	R^2	K_D ($\text{gg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$)	R^2
*a Δείγμα Α	5514.9	0.667	-	-	-	-
Δείγμα Β	0.0001	1.000	0.0007	0.987	0.0004	0.974
Δείγμα Γ	0.001	1.000	*b	0.807	-	-
*a Δείγμα Δ	2795.1	0.104	-	-	-	-
Δείγμα Ε	9×10^{-5}	0.999	0.0015	0.985	0.0002	1.000
Δείγμα Ζ	0.0004	0.934	0.0005	0.998	0.0002	0.772

	A				B				C			
	$K_{SE}^{-1} \text{be}^{-2}(\text{gg}^{-1}\text{min}^{-1})$	$b_{\text{etheo}}(\text{gg}^{-1})$	$K_{SE}(\text{gg}^{-1}\text{min})$	R^2	$K_{SE}^{-1} \text{be}^{-2}(\text{gg}^{-1}\text{min}^{-1})$	$b_{\text{etheo}}(\text{gg}^{-1})$	$K_{SE}(\text{gg}^{-1}\text{min})$	R^2	$K_{SE}^{-1} \text{be}^{-2}(\text{gg}^{-1}\text{min}^{-1})$	$b_{\text{ethe}}(\text{gg}^{-1})$	$K_{SE}(\text{gg}^{-1}\text{min})$	R^2
*a Δείγμα Α	7665.8	0.002	125×10^6	0.994	-	-	-	-	-	-	-	-
Δείγμα Β	5×10^{-12}	0.0003	3703703703 7	1.000	30706	*b	*b	0.811	7943.8	0.005	8×10^6	0.992
Δείγμα Γ	6×10^{-13}	0.003	37037037,04	1.000	*b	0.003	3.7×10^9	0.999	-	-	-	-
*a Δείγμα Δ	*b	0.002	125×10^6	1.000	-	-	-	-	-	-	-	-
Δείγμα Ε	3344	0.0003	3703703703	0.9538	87892	*b	*b	0.861	3231.7	0.004	15625000	1.000

			7									
Δείγμα Ζ	2550.3	0.001	10 ⁹	0.6186	7212.5	0.006	3.830	0.9999	3866.4	0.004	15625000	0.977

5.4.2.3 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ ΣΕ HCL 4M.

5.4.2.4 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΙΣΩΣΗ ΕΛΟΝΙΧ ΣΕ HCL 4M.

	A			B			C		
	ln(mp)/p (gg ⁻¹ min)	1/p(gg ⁻¹)	R ²	ln(mp)/p (gg ⁻¹ min)	1/p(gg ⁻¹)	R ²	ln(mp)/p (gg ⁻¹ min)	1/p(gg ⁻¹)	R ²
*a Δείγμα A	*b	0.0005	0.817	-	-	-	-	-	-
Δείγμα B	0	0.0002	1.000	*b	0.001	0.956	*b	0.001	0.986
Δείγμα Γ	0	0.001	1.000	0.003	*b	0.746	-	-	-
*a Δείγμα Δ	*b	1325.7	0.413	-	-	-	-	-	-
Δείγμα E	*b	0.0001	0.997	*b	0.003	0.972	0.0004	0.0007	1.000
Δείγμα Ζ	*b	0.0009	1.000	*b	0.001	0.999	*b	0.0008	0.794

Σημείωση για τους πίνακες:

*a Τα δείγματα A και Δ είναι 100% πυρήνας και φλούδα οπότε είναι ομοιόμορφα και το κάθε κινητικό μοντέλο εφαρμόζεται σε όλη την περιοχή των πειραματικών τιμών

*b Αρνητικές τιμές των παραμέτρων των μοντέλων

5.4.2.5 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΨΕΥΔΟ-ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ ΚΑΙ ΕΝΔΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΣΕ HCL 6M.

Δείγματα	Εξίσωση Ψευδο-πρώτης τάξεως					
	A		B		C	
	K _L (min ⁻¹)	R ²	K _L (min ⁻¹)	R ²	K _L (min ⁻¹)	R ²
*a Δείγμα A	0.005	0.633	-	-	-	-
Δείγμα B	*b	1.000	-	-	-	-
Δείγμα Γ	*b	0.893	0.787	1.000	-	-

Εξίσωση Ενδοσωματιδιακής Διαχύσης						
	K_D ($gg^{-1}min^{-1/2}$)	R^2	K_D ($gg^{-1}min^{-1/2}$)	R^2	K_D ($gg^{-1}min^{-1/2}$)	R^2
* ^a Δείγμα Α	6×10^{-5}	0.651	-	-	-	-
Δείγμα Β	0.0003	1.000	0.0006	0.942	0.0003	0.973
Δείγμα Γ	0.0006	0.880	0.0004	1.000	-	-

5.4.2.6 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΕΩΣ ΣΕ HCL 6M.

	Α				Β				C			
	$K_{SE}^{-1} be^{-2}$ ($gg^{-1}min^{-1}$)	$b_{etheo}(gg^{-1})$	K_{SE} ($gg^{-1}min$)	R^2	$K_{SE}^{-1} be^{-2}$ ($gg^{-1}min^{-1}$)	$b_{etheo}(gg^{-1})$	K_{SE} ($gg^{-1}min$)	R^2	$K_{SE}^{-1} be^{-2}$ ($gg^{-1}min^{-1}$)	$b_{etheo}(gg^{-1})$	K_{SE} ($gg^{-1}min$)	R^2
* ^a Δείγμα Α	9763.2	0.002	125×10^6	0.999	-	-	-	-	-	-	-	-
Δείγμα Β	0	0.001	0	1.000	9356	0.009	1371742,112	0.439	4965	0.004	15625000	0.9977
Δείγμα Γ	* ^b	0.001	10^{-12}	0.9861	0.002	25000	6.4×10^{-14}	1.000	-	-	-	-

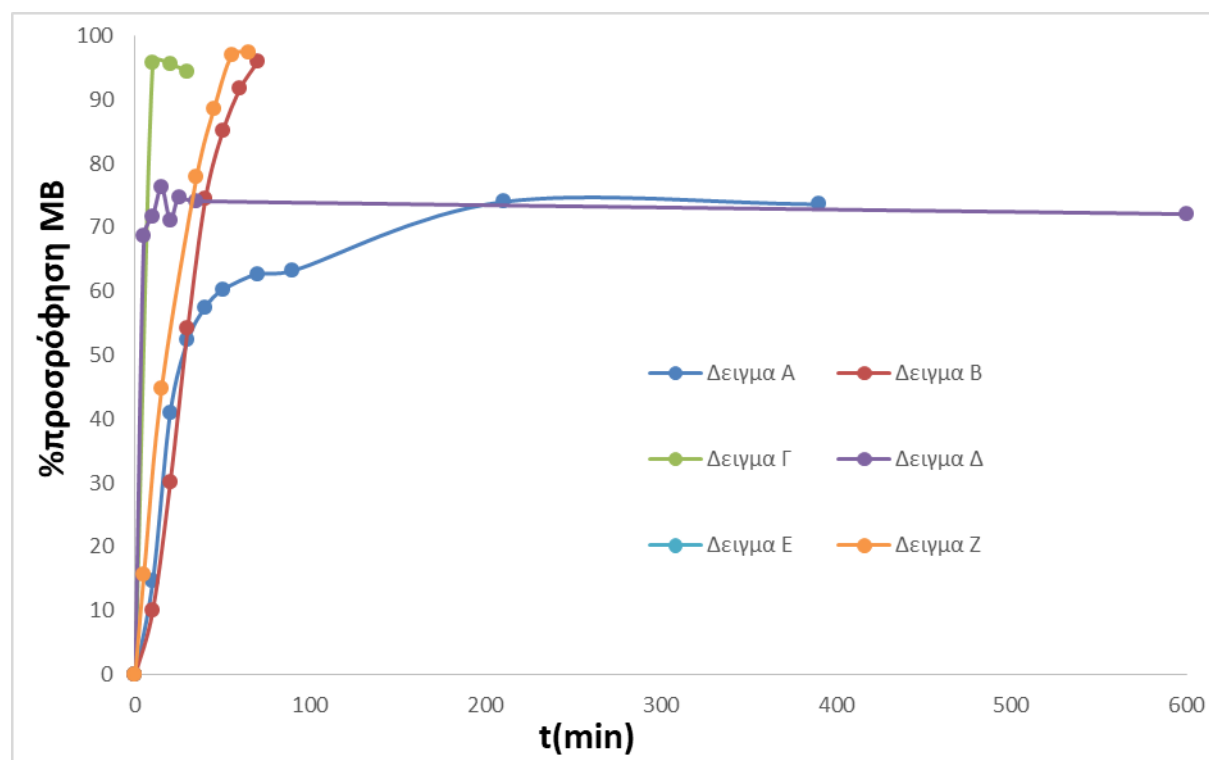
5.4.2.7 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΙΣΩΣΗ ΕΛΟΝΙΧΗ ΣΕ HCL 6M.

	Α			Β			C		
	$\ln(mp)/p$ ($gg^{-1}min$)	$1/p$	R^2	$\ln(mp)/p$ ($gg^{-1}min$)	$1/p$	R^2	$\ln(mp)/p$ ($gg^{-1}min$)	$1/p$	R^2
* ^a Δείγμα Α	* ^b	2685.7	0.974	-	-	-	-	-	-
Δείγμα Β	0	0.0004	1.000	* ^b	0.001	0.903	* ^b	0.001	0.986
Δείγμα Γ	0	0.0005	1.000	0.0001	0.0009	1.000	-	-	-

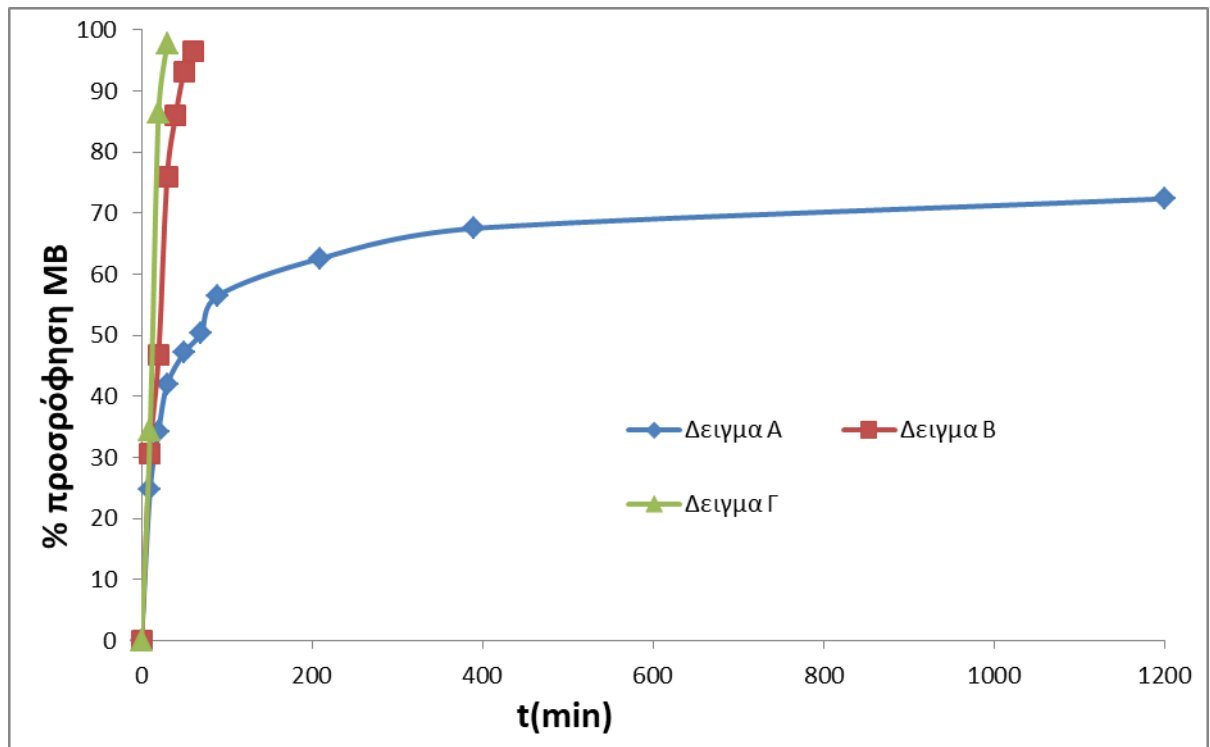
5.4.3 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ

Ακολουθεί η παρουσίαση των διαγραμμάτων που αφορούν την % προσρόφηση της χρωστικής χρησιμοποιώντας HCL οξύ συγκέντρωσης 4 M για τα 6 δείγματα (Α,Β,Γ,Δ,Ε,Ζ) και 6M για τα δείγματα (Α,Β,Γ) συναρτήσει του χρόνου. Όσον αφορά την σύγκριση των διαγραμμάτων ρόφησης αυτή πραγματοποιήθηκε ως προς το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης που σημειώθηκε σε κάθε δείγμα λαμβάνοντας ταυτόχρονη υπόψη και τον χρόνο που απαιτήθηκε ως την επίτευξη αυτού του ποσοστού. Στο Σχήμα 5.4.3.1. η μέγιστη προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου για το δείγμα Α είναι 73,99% και παρατηρείται μετά από 210min, για το δείγμα Β η μέγιστη προσρόφηση παρατηρείται μετά από 70min και είναι ίση με 95,95% αντίστοιχα για το δείγμα Γ η μέγιστη είναι 95,55% μετά το πέρασμα των 20min. Το δείγμα Δ παρουσίασε μέγιστη προσρόφηση της χρωστικής ίση με 76,23% μετά από 15min, το δείγμα Ε είχε 95,55% προσροφητικότητα του κυανού του μεθυλενίου μετά από 55min και τέλος το δείγμα Ζ παρουσίασε μέγιστη προσρόφηση ίση με 97,36% σε χρόνο ίσο με 65min.

Στο Σχήμα 5.4.3.2 ομοίως παρουσιάζεται η % προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου συναρτήσει του χρόνου για τα δείγματα Α,Β,Γ χρησιμοποιώντας HCL οξύ συγκέντρωσης 6M. Το δείγμα Α παρουσίασε μέγιστη προσρόφηση ίση με 72,34% μετά από το δείγμα Β είχε προσρόφηση της τάξεως του 96,50% ύστερα από 60min και τέλος το δείγμα Γ έφτασε το ποσοστό 97,65% μετά από μόλις 30min.



Σχήμα 5.4.3.1. Διάγραμμα % προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου συναρτήσει του χρόνου σε συγκέντρωση HCL οξέως 4M



Σχήμα 5.4.3.2. Διάγραμμα % προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου συναρτήσει του χρόνου σε συγκέντρωση HCL οξέως 6M

5.5 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Με την διεκπεραίωση του πειράματος καταλήξαμε σε βασικά συμπεράσματα που αφορούν τόσο την κινητική ανάλυση των 6 δειγμάτων, έτσι ώστε να κατανοηθεί η διαδικασία ρόφησης που ακολουθεί κάθε δείγμα με διαφορετικές αναλογίες προσροφητικών μέσων κάθε φορά όσο και την προσροφητική ικανότητα που ανέπτυξαν.

Όσον αφορά την κινητική ανάλυση των δειγμάτων τέσσερα είναι τα βασικά μοντέλα ρόφησης που χρησιμοποιήθηκαν, το μοντέλο της Ψευδο-πρώτης και Δεύτερης-τάξης, Ενδωσωματιδιακής διάχυσης και η εξίσωση Elovich. Για κάθε δείγμα κατασκευάστηκε η αντίστοιχη καμπύλη που αφορά την εκάστοτε ρόφηση. Η σύγκριση των διαγραμμάτων μεταξύ των διάφορων κινητικών μοντέλων που ακολουθήθηκε σε κάθε διαδικασία ρόφησης έγινε βάση της τιμής του R^2 .

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε σύγκριση της $q_{e,πειραματικό}$ και της $q_{e,θεωρητικό}$ βάση του διαγράμματος συγκέντρωσης κυανού του μεθυλενίου ανά μάζα προσροφητή συναρτήσει του χρόνου, φέρνοντας μια υποτυπώδες παράλληλη και καταγράφοντας την τιμή του q_e το οποίο αποτελεί την πειραματική τιμή. Παρατηρείται ότι, όσο μικρότερη είναι η μεταξύ τους απόκλιση, τόσο υψηλότερο είναι το R^2 και συνεπώς το δείγμα ακολουθεί εκείνο το κινητικό μοντέλο που παρουσιάζει αναλογία $q_{e,πειραματικό}/q_{e,θεωρητικό}$ πλησιέστερο στην μονάδα

Παρατηρείται ότι για όλα τα δείγματα, τα μοντέλα που ακολουθήθηκαν είναι αυτά της Ψευδο-δεύτερης τάξης και της Ενδοσωματιδιακής διάχυσης και της εξίσωσης Elovich. Η Ψευδο-πρώτης τάξης και η εξίσωση Elovich παρουσιάζουν σχετικά χαμηλές τιμές συντελεστή συσχέτισης, γεγονός που καταδεικνύει την ακαταλληλότητά τους στο να αναλύσουν τα δεδομένα της παρούσης πειραματικής διαδικασίας. Τέλος παρατηρείται ότι, τα δείγματα Α,Β,Γ στα οποία χρησιμοποιήθηκε οξύ υψηλότερης συγκέντρωσης 6M, δεν παρουσιάζουν αλλαγή της διαδικασίας ρόφησης.

Παράλληλα βασικά συμπεράσματα προκύπτουν και από τον παρακάτω συγκεντρωτικό πίνακα 5.5.3 όπου παρουσιάζεται η μέγιστη προσροφητική ικανότητα που ανέπτυξαν τα 6 δείγματα. Συγκεκριμένα τα δείγματα Β,Γ,Ε,Ζ φέρουν παρόμοιες προσροφήσεις της τάξεως του 95%-97%. Ωστόσο το δείγμα Γ το οποίο αποτελείται από (20% κουκούτσι + 80% ζεόλιθος) πετυχαίνει την μέγιστη αυτή προσρόφηση σε μικρότερο χρόνο ίσο με 30min σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα. Συγκεκριμένα, τα δείγματα Β,Ε έχουν παρόμοιες προσροφήσεις αλλά το δείγμα Ε (50% φλούδα + 50% ζεόλιθος) χρειάστηκε λιγότερο χρόνο για να φτάσει αυτό το ποσοστό. Το δείγμα Ζ παρατηρείται ότι έχει το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης ίσο με 97,36% μετά από 65min. Τέλος, τα δείγματα Α,Δ παρουσίασαν τα μικρότερα ποσοστά προσρόφησης της χρωστικής ίσα με 73,99%, 73,23% αντίστοιχα. Συνεπώς η κατάταξη διαμορφώνεται ως η εξής : Γ>Ε>Ζ>Β>Δ>Α

Πίνακας 5.5.3 :Συγκεντρωτικός πίνακας της μέγιστης % προσρόφησης του MB των δειγμάτων συναρτήσει του σε HCL 4M

Δείγματα	Μέγιστη % προσρόφηση MB	t(min)
A	73,99%	210min
B	95,95%	70min
Γ	95,55%	30min
Δ	76,23%	15min
Ε	95,55%	55min
Ζ	97,36%	65min

Πίνακας 5.5.4 :Συγκεντρωτικός πίνακας της μέγιστης % προσρόφησης του MB των δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου σε HCL 6M

Δείγματα	Μέγιστη % προσρόφηση MB	t(min)
A	72,34%	1200min
B	96,50%	60min
Γ	97,65%	30min

Από τους δύο παραπάνω πίνακες καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το δείγμα Γ (20% κουκούτσι + 80% ζεόλιθος) φέρει τα καλύτερα αποτελέσματα σε συγκέντρωση HCL οξέος 4M,6M. Σε συγκέντρωση 6M HCL οξέος παρουσιάζει μεγαλύτερη %προσρόφηση (97,65%) σε σχέση με 4M συγκέντρωσης (95,55%) στον ίδιο ωστόσο χρόνο (30 min).Παράλληλα, το δείγμα Β και στις δύο περιπτώσεις διαφορετικής συγκέντρωσης HCL παρουσιάζει παρόμοιες προσροφήσεις στον ίδιο περίπου χρόνο, ενώ το δείγμα Α παρουσιάζει την μικρότερη % προσρόφηση σε οξύ συγκέντρωσης 4M, 6M. Να σημειωθεί ότι, επιλέχθηκαν

τα δείγματα Α,Β,Γ για να εφαρμοστεί ξανά το πείραμα καθώς το δείγμα Α αποτελούμενο από 100% w/w κουκούτσι ,σε συγκέντρωση HCL οξέως 4M δεν εμφάνισε καλά αποτελέσματα, συγκεκριμένα είχε πολύ χαμηλή % προσρόφηση MB (73,99%) σε πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα (210min). Συνεπώς, επαναλήφθηκε το πείραμα για να ελέγξουμε αν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση HCL οξέως 6M θα εμφάνιζε καλύτερα αποτελέσματα. Ωστόσο παρατηρούμε ότι σε μεγαλύτερη συγκέντρωση οξέως παραμένει αρκετά χαμηλή η προσροφητική του ικανότητα, χαμηλότερη (72,34%) και σε περισσότερο χρόνο (1200 min). Το δείγμα Β το οποίο αποτελείται από 50% w/w ζεόλιθο και 50% w/w κουκούτσι εμφάνισε καλύτερα αποτελέσματα σε υψηλότερη συγκέντρωση οξέος 6M ,καθώς η προσροφητική του ικανότητα αυξήθηκε κατά 0,55% σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Συνεπώς, ενδείκνυται η χρήση υψηλότερης συγκέντρωσης οξέος για να επιτευχθούν υψηλότερες αποδόσεις. Τέλος ,το δείγμα Γ το οποίο αποτελείται από 80% w/w ζεόλιθο και 20% w/w κουκούτσι παρουσίασε την υψηλότερη % προσρόφηση MB σε ποσοστό 97,65% με χρήση οξέος συγκέντρωσης 6M. Παρατηρούμε ότι αυξήθηκε κατά 2,1% η προσρόφηση του MB ,ποσοστό αρκετά αξιόλογο. Συμπερασματικά, παρατηρούμε ότι σε υψηλότερη συγκέντρωση HCL οξέος 6M τα δείγματα Α,Β φέρουν καλύτερα αποτελέσματα σε μικρότερος χρόνους. Αντίθετα, το δείγμα Α παρουσίασε παρόμοια ποσοστά προσρόφησης MB σε συγκέντρωση οξέος 4M,6M .

6. ΕΡΕΥΝΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΥΑΝΟΥ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ ΑΠΟ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥΣ ΑΝΘΡΑΚΕΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΑ

Πολλές έρευνες έχουν λάβει χώρα, με απώτερο σκοπό τόσο την μελέτη της προσροφητικότητας διαφόρων ενεργοποιημένων ανθράκων προερχόμενων από βιομηχανικά παραπροϊόντα τα οποία χαρακτηρίζονται ως φθηνές πρώτες ύλες όσο και την εξεύρεση εναλλακτικών προσροφητικών μέσων, ικανών να αφαιρούν αποτελεσματικά χρωστικές και έγχρωμες οργανικές ουσίες πριν ακόμα διοχετευτούν στο περιβάλλον.

Ένα βιομηχανικό παραπροϊόν που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή ενεργού άνθρακα για την προσρόφηση MB από υδατικά διαλύματα είναι το κέλυφος φιστικιού (peanut hull). Το κέλυφος φιστικιού αφυδατώθηκε με θειικό οξύ και εξετάστηκαν οι επιδράσεις διαφόρων παραμέτρων όπως οι αρχικές συγκεντρώσεις MB, η θερμοκρασία, τα μεγέθη σωματιδίων με σκοπό να προσδιοριστούν οι βέλτιστες πειραματικές συνθήκες. Αποδείχτηκε ότι οι ικανότητες απορρόφησης των DPH (αφυδατωμένο κέλυφος) αυξήθηκαν με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης MB έως 400 mg dm⁻³. Οι αποδόσεις βρέθηκαν να είναι 92,0%, 95,0%, 97,5% και 98,6% σε συγκέντρωση 100 mg dm⁻³ αρχικής MB για 25, 30, 40 και 50 ° C αντίστοιχα, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν χαμηλότερες αποδόσεις απορρόφησης λόγω του κορεσμού των θέσεων προσρόφησης. Η ικανότητα απορρόφησης αυξήθηκε με αύξηση της θερμοκρασίας από 25 έως 50 ° C . Αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να αποδοθεί στη μεγέθυνση των πόρων ή στη δημιουργία μερικών νέων ενεργών θέσεων στην προσροφητική επιφάνεια λόγω ρήξης του δεσμού. Είναι σαφές ότι η αύξηση της μάζας του DPH οδήγησε σε μείωση των τιμών q_{max} παρά το γεγονός ότι η πρόσληψη MB αυξήθηκε. Η απόδοση προσρόφησης μειώθηκε από 84% σε 49,85% για την δεδομένη δόση προσροφητή μέσα σε 720min. Τέλος, η γραμμικοποιημένη μορφή του μοντέλου ψευδο-δεύτερης σειράς παρουσιάζει τιμές του συντελεστή συσχέτισης πολύ υψηλές, με τις θεωρητικές τιμές να είναι πολύ κοντά στις πειραματικές. [1]

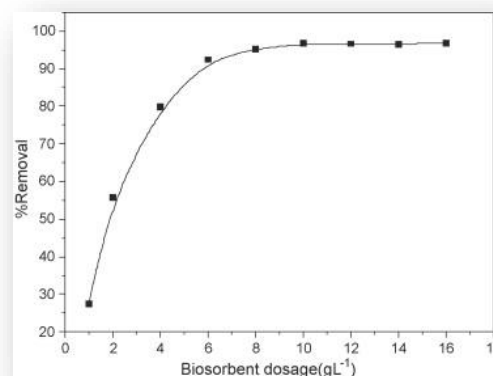
Πίνακας 6.1 : Αποδόσεις απορρόφησης που λαμβάνονται σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες με συνθήκες: 0,1 dm³ MB διάλυμα, pH 3,5 και DPH: 1 g dm⁻³) [1]

C_0 (mg dm ⁻³)	25 °C		30 °C		40 °C		50 °C	
	q_{eq} (mg g ⁻¹)	Adsorption (%)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	Adsorption (%)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	Adsorption (%)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	Adsorption (%)
100	92.0	92.0	95.0	95.0	97.5	97.5	98.6	98.6
150	93.3	62.2	108.3	72.2	122.7	81.8	126.8	84.5
200	96.0	48.0	110.2	55.1	136.4	68.2	143.0	71.5
250	102.0	40.8	115.8	46.3	141.5	56.6	153.0	61.2
300	103.5	34.5	117.3	39.1	143.1	47.7	159.0	53.0
350	105.0	30.0	120.1	34.3	145.2	41.5	157.5	45.0
400	108.0	27.0	122.0	30.5	148.0	37.0	158.1	39.5

Το yellow passion fruit (YFPW) είναι ένα στερεό απόβλητο σε μορφή σκόνης, που χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση του MB. Ποσότητα YFPW ίση με (0.100-1.00 g) τοποθετήθηκε σε φιάλη που περιείχε 50.0 ml διαλύματος βαφής (5.0-600.0 mg l⁻¹) σε pH που κυμαίνεται από 2.0 έως 11. Πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση της χρωστικής και διαπιστώθηκε ότι, η απομάκρυνση του MB αυξήθηκε σημαντικά με την αύξηση του pH που κυμαίνονταν από 2,0 έως 7,0. Για τιμές pH υψηλότερες από 7,0 και μικρότερες από 10,0 η ποσότητα απομάκρυνσης χρωστικής διατηρήθηκε πρακτικά σταθερή. Για τιμές pH υψηλότερες από 10 παρατηρήθηκε μείωση κατά 5,8% του ποσοστού απομάκρυνσης χρωστικής, που θα μπορούσε να αποδοθεί στη διαλυτοποίηση οργανικών ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνεια του βιοσυσσωρευτή. Η απομάκρυνση της χρωστικής αυξήθηκε σε δόση βιοσυσσωρευτή 10,0 g L⁻¹ καθώς αυξήθηκε η περιοχή προσροφητικής επιφάνειας, η οποία με την σειρά της αύξησε τη διαθεσιμότητα περισσότερων θέσεων προσρόφησης.

Εικόνα 6.2 : Επιδράσεις της δοσολογίας προσρόφησης στην απομάκρυνση MB από YFPW με χρόνο ανατάραξης 48 ώρες, συγκέντρωση MB 28,7 mg l⁻¹, θερμοκρασία 25 ° C και pH 8,0 [2]

Όσον αφορά την κινητική μελέτη των YFPW, το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης ήταν κατάλληλο σε σύγκριση με τα άλλα τρία κινητικά μοντέλα. Τέλος, η μέγιστη ικανότητα απορρόφησης του κυανού μεθυλενίου από YFPW ήταν 44,70 mg g⁻¹. [2]



Σε άλλη μελέτη, ενεργοποιημένοι άνθρακες παρασκευάστηκαν από το κέλυφος cashew χημικά ενεργοποιημένο με χλωριούχο ψευδάργυρο. Το δείγμα που ενεργοποιήθηκε σε αναλογία 1,5: 1 (ZnCl₂/ κελύφη) και έδειξε την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα καθώς, ήταν πρώτο σε μέγεθος επιφάνειας, όγκο των πόρων και την ποσότητα των βασικών επιφανειακών ομάδων. Πιθανόν, τα μόρια της χρωστικής προσκολλούνται στον άνθρακα μέσω αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου μεταξύ των ομάδων αζώτου του MB και των φαινολικών ομάδων του υλικού. Παράλληλα, σημαντική είναι η επίδραση της θερμοκρασίας ανθρακοποίησης στους 500°C ,καθώς οδήγησε στην αύξηση της προσροφητικής χωρητικότητας με 476mg προσροφημένης χρωστικής ανά γραμμάριο προσροφητή. Τέλος, σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα η ψευδο-δεύτερης τάξης είναι περιγράψει καλύτερα την κινητική μελέτη των δειγμάτων.[3]

Το κέλυφος βραζιλιάνικου φρούτου (*Araucaria angustifolia*) είναι ένα υπόλειμμα τροφίμων, το οποίο χρησιμοποιήθηκε σε φυσικές και ανθρακούχες μορφές ως προσροφητικά χαμηλού κόστους για την απομάκρυνση του μπλε του μεθυλενίου (MB) από υδατικά διαλύματα. Η χημική επεξεργασία του κελύφους βραζιλιανών φρούτων (PW), με 25,0 mL θειικό οξύ, παρήγαγε ένα μη ενεργοποιημένο ανθρακούχο υλικό (C-PW) και παρατηρήθηκε ότι τόσο το PW όσο και το C-PW απεδέχθησαν ιδανικά προσροφητικά υλικά χαμηλού κόστους για την απομάκρυνση της χρωστικής. Το (C-PW) οδήγησε σε αύξηση της επιφανειακής περιοχής, του πορώδους όγκου του προσροφητικού υλικού συγκριτικά με την PW. Σε περιοχή pH=8.5 η προσρόφηση του MB ήταν αρκετά ευνοϊκή. Οι επιδράσεις του αρχικού pH στην ικανότητα προσρόφησης της βαφής MB χρησιμοποιώντας (PW) και (C-PW) αξιολογήθηκαν σε pH 2-10. Η απομάκρυνση του MB αυξήθηκε σημαντικά με αυξήσεις των διαλυμάτων pH που κυμαίνονται από 2,0 έως 8,0 για τα PW και C-PW, αντίστοιχα. Παράλληλα, παρατηρήθηκε ότι επιτεύχθηκε υψηλότερη ποσότητα απομάκρυνσης χρωστικής (252 και 529 mg g⁻¹) σε ποσότητες προσροφητικού υλικού ίσο με 60,0 mg για (PW) και (C-PW) αντίστοιχα. [4]

Μια άλλη μελέτη επικεντρώθηκε στα κουκούτσια του Mango, που αποτελούν ένα άφθονο υπόλειμμα της βιομηχανίας τροφίμων και το οποίο αποδείχθηκε εναλλακτική πηγή ενεργού άνθρακα. Στόχος και για αυτή την μελέτη ήταν η ικανοποιητική προσρόφηση της χρωστικής MB συναρτήσει του αρχικό pH διαλύματος, της αρχικής συγκέντρωσης χρωστικής ουσίας ,του χρόνου επαφής και της θερμοκρασία. Αποδείχτηκε ότι το προφίλ κινητικής πρόσληψης περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. και η μέγιστη ικανότητα απορρόφησης του MB ήταν ίση με 277,8 mg g⁻¹. Συνεπώς, η μελέτη αυτή κατέδειξε τη δυνατότητα χρήσης αποβλήτων φλούδας μάνγκο ως φτηνών και αποδοτικών πρώτων υλών για την παραγωγή ενεργού άνθρακα για απομάκρυνση MB.[5]

7. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΝΕΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η παρουσία βαφών στις εκροές των βιομηχανιών αποτελεί βασική ανησυχία λόγω των δυσμενών επιπτώσεών τους, εις βάρους του περιβάλλοντος. Για τον σκοπό αυτό , οι τεχνικές προσρόφησης οδήγησαν σε έρευνες για εναλλακτικά μη συμβατικά και χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά. [7] Υψηλή ικανότητα προσρόφησης ρύπων έχει επιτευχθεί με την τροποποίηση των πρώτων υλών σε προσροφητικό ενεργού άνθρακα (AC). Οι τεχνικές θέρμανσης είναι αυτές που επηρεάζουν σημαντικά τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά

των (AC). [8] Ο (AC) αποτελείται από λειτουργικές ομάδες συνδεδεμένες με συντηγμένους αρωματικούς δακτυλίους, οι οποίοι έχουν χημικές ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες των αρωματικών υδρογονανθράκων. Οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες στον άνθρακα άνθρακα μπορούν να υποβληθούν σε επεξεργασία και να ρυθμιστούν με θερμικές, υδροθερμικές ή χημικές επεξεργασίες για συγκεκριμένες λειτουργίες. Για παράδειγμα, η πυρολυτική υδροθερμική απανθράκωση, παρουσία ΚΟΗ αύξησε την επιφάνεια από 10m² / g σε 1200m² / g, κυρίως λόγω της απομάκρυνσης όξινων πλευρικών αλυσίδων που θα εμπόδιζαν την πρόσβαση των πόρων, ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε προσρόφηση κατιόντων μετάλλων από υδατικά διαλύματα (π.χ. Cu και Cd).

Γενικώς, οι φυσικές και χημικές ενεργοποιήσεις είναι κοινές τεχνικές για την προετοιμασία (AC)s. Η χημική ενεργοποίηση προτιμάται συνήθως λόγω της απλότητας, του βραχύτερου χρόνου ενεργοποίησης, της υψηλότερης απόδοσης, της χαμηλότερης θερμοκρασίας και της καλύτερης ανάπτυξης της πορώδους δομής. Πρόσφατα, η ενεργοποίηση με μικροκύματα (MW) γίνεται μια βιώσιμη εναλλακτική λύση σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους παρασκευής των AC, κυρίως λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών της, όπως η γρήγορη, επιλεκτική, ομοιόμορφη και ογκομετρική θέρμανση, ο στιγμιαίος και ακριβής έλεγχος, η μη άμεση επαφή μεταξύ της πηγής θέρμανσης θερμαινόμενα υλικά. Η θερμότητα MW αυξάνει την απόδοση του άνθρακα, βελτιώνει την ποιότητα εναλλασσόμενου ρεύματος, παρέχει υψηλή ενεργειακή απόδοση, ελαχιστοποιεί τους σχηματισμούς και τις εκπομπές επικίνδυνων υλικών, καθιστώντας έτσι την τεχνική φιλική προς το περιβάλλον. [7]

Ωστόσο, δεν παρέχονται λεπτομερείς συγκρίσεις της ενεργοποίησης με (MW) και των συμβατικών τεχνικών καθώς επίσης οι έρευνες που επικεντρώνονται στην προετοιμασία των ACs με (MW) σε αντιδραστήρες μικρής κλίμακας παρέχουν ελάχιστες πληροφορίες σχετικά με τον τρόπο με τον οποίο θα επεκταθεί αυτή η τεχνολογία και σε μεγαλύτερης κλίμακα αντιδραστήρες. Συνεπώς, ένα αξιόπιστο σύστημα προετοιμασίας εναλλασσόμενου ρεύματος υπό ακτινοβολία (MW) χρήζει περισσότερη μελέτη.

Τα τελευταία χρόνια, η ικανότητα προσρόφησης των αργίλων και των σύνθετων υλικών τους για την αφαίρεση χρωστικών έχει διερευνηθεί εκτενώς. Ωστόσο, η πρακτική εφαρμογή τους περιορίζεται λόγω αρκετών αδυναμιών. Μια από αυτές αποτελεί το γεγονός ότι, οι άργιλοι έχουν αρνητικό φορτίο, περιορίζοντας την προσρόφηση όξινων χρωστικών. Επιπλέον, η χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα και οι υδρόφιλες επιφάνειες του έχουν περιορίσει την αποτελεσματικότητα της απορρόφησης μη ιοντικών οργανικών χρωστικών στο νερό. Είναι δύσκολο να ανακυκλωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν λόγω της υψηλής διασποράς τους, για αυτό μέθοδοι τροποποίησης όπως η κατεργασία με οξύ και αλκάλια και η ανταλλαγή ιόντων χρησιμοποιούνται για να ενισχυθεί η απόδοση της προσρόφησης. Οι μελλοντικές μελέτες προσρόφησης οργανικών αργίλου μπορούν να προσανατολιστούν στην βελτίωση της διαθεσιμότητας των επιφανειοδραστικών ουσιών και της διαθεσιμότητας άνθρακα όπου αποτελεί βασικό ζήτημα για την ενίσχυση τους. Επιπρόσθετες επεξεργασίες και κατάλληλοι μέθοδοι προεπεξεργασίας αξίζει να διερευνηθούν όπως επίσης και η εφαρμογή τους συστήματα όπως (μεικτοί οργανικοί ρύποι, μείγμα χρωστικών ουσιών, μείγμα χρωστικών και μεταλλικών ιόντων ή μείγμα ιόντων βαρέων μετάλλων κ.λπ.). Να σημειωθεί ότι, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ενώσεων αυτών μπορούν να ενισχύσουν αμοιβαία (συνεργιστική δράση) ή να αναστείλουν (ανταγωνιστική επίδραση) την προσρόφηση. Συνεπώς, θα πρέπει να μελετηθεί η

παρεμπόδιση όσον αφορά την ανταγωνιστική και την συνεργιστική επίδραση των ρύπων στην προσρόφηση μιας χρωστικής ουσίας. [8,11,13]

Ένα ακόμα αναδυόμενο προσροφητικό υλικό είναι η παρασκευή μεμβρανών με βάση το βιοπολυμερές χιτοζάνης. [12] Η βιοσυμβατότητα, η βιοδιασπασιμότητα, η μη τοξικότητα και η ικανότητα σχηματισμού φιλμ και ινών είναι μερικά σημαντικά πλεονεκτήματα αυτών των μεμβρανών. Ωστόσο, η πρακτική εφαρμογή τους περιορίζεται λόγω της χαμηλής μηχανικής αντοχής και της παραμόρφωσης τους μετά από ξήρανση ,για αυτό τον λόγο μελλοντικές μελέτες θα πρέπει να επικεντρωθούν στην βελτίωση της μηχανικής αντοχής και σε τεχνικές που θα επιτρέπουν την επαναχρησιμοποίηση τους .[9] Γενικότερα, μελλοντική μελέτη βασιζόμενη στην ανακάλυψη νέων προσροφητικών υλικών από ενεργό άνθρακα θα πρέπει να επικεντρωθεί στην ανάπτυξη νέων τεχνικών προετοιμασίας, διερεύνηση διαφόρων μεθόδων ενεργοποίησης και σύγκριση διαφορετικών παραγόντων ενεργοποίησης. Παράλληλα , η βελτίωση της ικανότητας προσρόφησης με τροποποίηση του προσροφητικού υλικού, της επεξεργασίας μιγμάτων πολυ-συστατικών χρωστικών και η ανάκτηση περίσσειας ιόντων του ενεργοποιητή είναι ακόμα μερικά σημεία που θα πρέπει μελλοντικά να διερευνηθούν .[8,12]

Πέρα από την μελλοντική ανάπτυξη νέων τεχνικών προετοιμασίας και επεξεργασίας προσροφητικών υλικών θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή και σε παράγοντες που ρυθμίζουν την προσροφητική ικανότητα των υλικών όπως το pH, η θερμοκρασία διεργασίας, οι ποσότητες και η συγκέντρωση του προσροφητή και της χρωστικής αντίστοιχα. [13] Η βελτιστοποίηση αυτών των συνθηκών βοηθούν τόσο στην εφαρμογή όσο και στην κατανόηση του μηχανισμού της προσρόφησης. Αρχικά, το pH του διαλύματος είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες καθώς με την μεταβολή του pH μπορεί να επηρεαστεί το επιφανειακό φορτίο και ο βαθμός ιονισμού των προσροφητικών ουσιών. Γενικά, σε χαμηλό pH, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης για μια κατιονική χρωστική μειώνεται, ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης για τις ανιονικές αυξάνεται. Αντίθετα, σε υψηλό pH, το ποσοστό αφαίρεσης των ανιονικών χρωστικών μειώνεται και αυξάνεται για τις κατιονικές. Η αποτελεσματικότητα της απορρόφησης εξαρτάται και από τη σχέση μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης χρωστικής και των διαθέσιμων θέσεων σε μια προσροφητική επιφάνεια. Γενικά, εάν οι θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητή είναι κορεσμένες, το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης χρωστικής. Ενώ, αν οι θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητή είναι ακόρεστες, το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης χρωστικής διότι η υψηλή αρχική συγκέντρωση χρωστικής παρέχει υψηλή κινητήρια δύναμη μεταφοράς απορρόφησης. Η θερμοκρασία είναι ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας που πρέπει να μελετάται σε πειράματα καθώς έτσι χαρακτηρίζεται η προσρόφηση ως εξωθερμική ή ενδοθερμική. Αν η ικανότητα προσρόφησης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, η προσρόφηση είναι μια ενδοθερμική διαδικασία. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην αύξηση της κινητικότητας των μορίων χρωστικής και στον αριθμό των δραστικών θέσεων των προσροφητικών. Αντίθετα, η προσρόφηση χαρακτηρίζεται ως μια εξώθερμη διαδικασία. Όσον αφορά, την ποσότητα του προσροφητή ,η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης χρωστικών αυξάνεται με την αυξανόμενη ποσότητα του ,επειδή οι ενεργές θέσεις απορρόφησης αυξάνονται. Η σχέση μεταξύ της ικανότητας απορρόφησης και της προσροφητικής δοσολογίας παρέχει πληροφορίες για την απομάκρυνση συγκεκριμένης

ποσότητας χρωστικής με τη μικρότερη δυνατή ποσότητα προσροφητικού, η οποία αξιολογεί την πρακτική της εφαρμογή και το οικονομικό όφελος χρησιμοποίησης της. [10]

Αξίζει να σημειωθεί ότι, η σταθερότητα διαφόρων προσροφητικών είναι υψίστης σημασίας επειδή δεν μας παρέχει πληροφορίες μόνο για τον βαθμό μηχανικής αντοχής, αλλά και για το αν τα προσροφητικά υλικά είναι σταθερά κάτω από διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες όπως ισχυρά οξέα, αλκάλια υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Υπάρχουν λίγες πληροφορίες για τις μεθόδους μέτρηση του βαθμού σταθερότητας, για αυτό τον λόγο απαιτούνται περισσότερες προσπάθειες για να διερευνηθεί και να αξιολογηθεί η σταθερότητα διαφόρων προσροφητικών υλικών.

Τέλος, «τροφή» για μελλοντική έρευνα είναι η μελέτη του μηχανισμού της εκρόφησης που αποτελεί την αντιστρεπτή διαδικασία της προσρόφησης. Η εκρόφηση χρωστικών μπορεί να επιτευχθεί με ανταλλαγή ιόντων χρησιμοποιώντας φθηνά ανόργανα, οργανικά οξέα και βάσεις όπως το οξικό οξύ και το αραιωμένο NaOH, τα οποία αποτελούν τα διαλύματα έκλουσης. Ένα αποτελεσματικό υγρό έκλουσης πρέπει να εκροφήσει πλήρως τη βαφή από το προσροφητή χωρίς να καταστρέφει τη δομή και τις λειτουργικές του ομάδες. Η επίδραση της συγκέντρωσης των διαλυμάτων έκλουσης στην αποδοτικότητα της εκρόφησης θα πρέπει να διερευνηθεί. Συμπεραίνεται, ότι με την εκτενής μελέτη και την ανάπτυξη τεχνικών εκρόφησης χρωστικών επιτυγχάνεται η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση των προσροφητικών υλικών ελαχιστοποιώντας, τις ποσότητες χρωστικών στα απόβλητα. [10]

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα πτυχιική εργασία προκύπτουν τα κάτωθι συμπεράσματα:

- Η σειρά προσροφήσεως των δειγμάτων που ενεργοποιήθηκαν με HCL 4M αυξάνεται ως εξής: Γ (20% κουκούτσι + 80% ζεόλιθος) > E(50% φλούδα + 50% ζεόλιθος) > Z(20% φλούδα + 80% ζεόλιθος) > B (50% κουκούτσι + 50% ζεόλιθος) > Δ(100% φλούδα) > A (100% κουκούτσι).
- Αντίστοιχη είναι και η σειρά αυξήσεως της προσρόφησης του MB σε δείγματα που ενεργοποιήθηκαν στα 6M δηλαδή Γ(20% κουκούτσι + 80% ζεόλιθος) > B(50% κουκούτσι + 50% ζεόλιθος) > A(100% κουκούτσι).
- Συγκρίνοντας τα δείγματα στις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις HCL παρατηρούμε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του οξέος οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης του MB από τα υλικά.
- Από τα αποτελέσματα της κινητικής ανάλυσης που εφαρμόστηκαν στα πειραματικά δεδομένα παρατηρούμε ότι τα δείγματα A (100% κουκούτσι), Δ (100% φλούδα) και Γ (20% κουκούτσι + 80% ζεόλιθος) ακολουθούν κινητική δεύτερης τάξεως που σημαίνει ότι η προσρόφηση του MB στα υλικά γίνεται με χημικό τρόπο, το δείγμα Z (20% φλούδα + 80% ζεόλιθος) ακολουθεί αρχικά ενδοσωματιδιακή διάχυση ή/και ψευδο-δεύτερης τάξεως και εν συνεχεία κινητική ψευδο-δεύτερης τάξεως, το δείγμα B (50% κουκούτσι + 50% ζεόλιθος) ακολουθεί αρχικά ενδοσωματιδιακή διάχυση και εν συνεχεία κινητική

ψευδοδεύτερης τάξεως και το E (50% φλούδα + 50% ζεόλιθος) ακολουθεί το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διαχύσεως ή/και την κινητική της Elovich.

- Αντίστοιχα κινητικά αποτελέσματα παρουσιάζονται και για την προσρόφηση του MB σε δείγματα που ενεργοποιήθηκαν στα 6M HCL.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

1. Özer, D.; Dursun, G. & Özer, A. (2007), 'Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull', *Journal of Hazardous Materials* **144**(1), 171 - 179.
2. Pavan, F. A.; Lima, E. C.; Dias, S. L. P. & Mazzocato, A. C. (2008), 'Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste', *Journal of Hazardous Materials* **150**(3), 703 – 712
3. Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Vaghetti, J. C. P.; Simon, N. M.; Calvete, T. & Veses, R. C. (2009), 'Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study', *Journal of Hazardous Materials* **164**(2), 1213 – 1222
4. Spagnoli, A. A.; Giannakoudakis, D. A. & Bashkova, S. (2017), 'Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters', *Journal of Molecular Liquids* **229**, 465 – 471
5. Ali H. Jawada,b*, N.F. Hanani Mamatb, Mohd Fauzi Abdullahb, Khudzir Ismaila (2017) 'Adsorption of methylene blue onto acid-treated mango peels: kinetic, equilibrium and thermodynamic study', *Desalination and Water Treatment* www.deswater.com, 59 (2017) 210–219 January
6. 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), 954 – 964
7. Ao, W.; Fu, J.; Mao, X.; Kang, Q.; Ran, C.; Liu, Y.; Zhang, H.; Gao, Z.; Li, J.; Liu, G. & Dai, J. (2018), 'Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **92**, 958 – 979
8. Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R. & Ahmad, A. (2010), 'Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review', *Journal of Hazardous Materials* **177**(1), 70 - 80.
9. Salehi, E.; Daraei, P. & Shamsabadi, A. A. (2016), 'A review on chitosan-based adsorptive membranes', *Carbohydrate Polymers* **152**, 419 – 432
10. Daneshvar, E.; Vazirzadeh, A.; Niazi, A.; Kousha, M.; Naushad, M. & Bhatnagar, A. (2017), 'Desorption of Methylene blue dye from brown macroalga: Effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling', *Journal of Cleaner Production* **152**, 443 - 453.

11. Shen, T. & Gao, M. (2019), 'Gemini surfactant modified organo-clays for removal of organic pollutants from water: A review', *Chemical Engineering Journal* 375, 121910.
12. Crini, G. & Badot, P.-M. (2008), 'Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature', *Progress in Polymer Science* 33(4), 399 - 447.
13. Zhou, Y.; Lu, J.; Zhou, Y. & Liu, Y. (2019), 'Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review', *Environmental Pollution* 252, 352 – 36.

