



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΥΠΟΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΤΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΧΥΜΟΠΟΙΗΣΗΣ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ ΓΙΑ ΤΗ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ
ΝΕΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ



Ονοματεπώνυμο φοιτητή: Χουλιάρος Γεώργιος

Επιβλέπων καθηγητής: Ιωάννου Ζαχαρίας

**Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή : Ιωάννου Ζαχαρίας (Επίκουρος καθηγητής),
Γκατζιώνης Κωσταντίνος (Αναπληρωτής καθηγητής), Σαρρής Δημήτριος
(Επίκουρος καθηγητής)**

ΜΥΡΙΝΑ, ΛΗΜΝΟΣ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2023

Περιεχόμενα

1. Αξιοποίηση υποπροϊόντων χυμοποίησης (σπειροειδή)	6
1.2 Αξιοποίηση ως τροφή και άλλα.....	6
1.2 Επεξεργασία	8
1.2.1 Εξαγωγή/Εκχύλιση.....	8
1.2.2 Ξήρανση.....	9
1.2.3 Βιοενεργά συστατικά	9
1.3 Φλαβονοειδή.....	10
1.4 Λιμονοειδή	10
1.4 Αλκαλοειδή.....	11
1.5 Αιθέριο έλαιο	11
1.6 Πηκτίνη.....	12
1.7 Αντιοξειδωτική δράση.....	13
1.8 Πορτοκάλι.....	14
1.8.1 Εφαρμογές στην Βιομηχανία τροφίμων.....	15
2 Προσρόφηση	15
2.1 Βασικές αρχές.....	16
2.2 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	19
2.2.1 Εξισώσεις προσρόφησης (ισόθερμες).....	19
2.2.2 ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR	20
2.2.3 ΙΣΟΘΕΡΜΗ FREUNDLICH	21
2.2.4 ΙΣΟΘΕΡΜΗ DUBILIN- RADUSHKEVISH(DR)	23
2.2.5.ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ (BET)	23
2.3 ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	24
2.3.1 ΕΞΙΣΩΣΗ ΨΕΥΔΟ - ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ (Pseudo – first order)	25
2.3.2 ΕΞΙΣΩΣΗ ΨΕΥΔΟ – ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ (Pseudo – second order)	25
2.3.3 ΕΞΙΣΩΣΗ ELOVICH	26
2.3.4 ΜΟΝΤΕΛΟ ΕΝΔΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ (Intraparticle diffusion)	26
2.3.5 Μοντέλο ισχύος(Power)	27
3. Πορώδη υλικά.....	28
3.1 Ζεόλιθος	29
3.1.1 Βασικές πληροφορίες και δομή.	29
3.1.2 Κρυστάλλωση	31
3.1.3 Θερμική επεξεργασία.....	31
3.1.4 ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ.....	32
3.1.5 Εφαρμογές κλινοπτιλόλιθου	32

3.2 Ενεργός άνθρακας	33
3.2.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	34
3.2.3 Ενεργοποίηση ενεργού άνθρακα	35
3.2.4 Μορφές άνθρακα	36
4. Πυρόλυση	37
4.1 Πυρόλυση και βιομηχανία τροφίμων.....	38
5. Ασταξανθίνη	39
5.1. Εφαρμογές στην βιομηχανία τροφίμων.	40
6. Σκοπός της εργασίας	41
7. Πειραματικό μέρος.....	44
7.1 Μεθοδολογία/Πειραματικό μέρος.....	44
8. Αποτελέσματα/Συζήτηση	48
8.1 Χαρακτηρισμός Πηκτίνης	48
8.2 Ποσοστιαία μείωση των δειγμάτων μετά την πυρόλυση	51
8.3. Ποσοστιαία προσρόφηση ασταξανθίνης από τα προσροφητικά υλικά	54
8.4 Συγκέντρωση της ασταξανθίνης στο Διάλυμα	56
8.5 Ποσότητα ασταξανθίνης (mg) ανά γραμμάρια προσροφητικού υλικού	58
8.6. Αποτελέσματα εφαρμογής των κινητικών μοντέλων στα πειράματα ρόφησης της ασταξανθίνης από προσροφητικά υλικά.....	61
8.7 Χαρακτηρισμός Ασταξανθίνης	73
8.8, Παρόμοιες έρευνες προσρόφησης ασταξανθίνης από ενεργοποιημένους άνθρακες στην βιομηχανία τροφίμων.....	75
8.9. Μελλοντικές προοπτικές έρευνας και ανάπτυξης νέων τεχνικών και προσροφητικών υλικών.....	77
9. Συμπεράσματα	79
Βιβλιογραφία.....	81

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Είμαι ευγνώμων που είχα την ευκαιρία να πραγματοποιήσω την έρευνά μου σχετικά με τη αξιοποίηση και τον χαρακτηρισμό των υποπροϊόντων χυμοποίησης πορτοκαλιού για τη δημιουργία νέων προσροφητικών μέσων, στο πλαίσιο της ακαδημαϊκής μου διαδρομής στο Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής, Πανεπιστήμιο το Αιγαίο.

Θα ήθελα να εκφράσω την ειλικρινή μου εκτίμηση σε όλους όσους συνέβαλαν στην επιτυχή ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας. Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Κ. Ζαχαρία Ιωάννου, για την ανεκτίμητη βοήθειά του, τη συνεχή καθοδήγησή του, την αμέριστη υποστήριξη και τις ανεκτίμητες συμβουλές του σε όλη τη διαδικασία. Η ενθάρρυνση του ήταν καθοριστική για την πρόοδό μου.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Ph.D. τον υποψήφιο Φωτοδήμα Ιωάννη για την υποστήριξη, τη συνεργασία, τις οξυδερκείς συμβουλές, την απρόσκοπτη επικοινωνία και την εκτεταμένη γνώση στο πεδίο της έρευνάς μου. Οι συνεισφορές του έχουν εμπλουτίσει πολύ την κατανόησή μου για το θέμα.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ρηγόπουλο, τον κ. Γκιαούρη, τον κ. Κουτελιδάκη και την ομάδα τους για την προθυμία τους να βοηθήσουν, παρά τις προκλήσεις που αντιμετωπίσαμε.

Τέλος, είμαι βαθιά υπόχρεος στην οικογένεια, τους φίλους και τους συγγενείς μου για την αμέριστη ηθική και οικονομική υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια, την υπομονή τους και την πίστη τους σε μένα. Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι αφιερωμένη σε αυτούς καθώς έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην επίτευξη των στόχων μου.

Περίληψη

Στην παρούσα ερευνητική εργασία, μελετάται, η αξιοποίηση και ο χαρακτηρισμός υποπροϊόντων της βιομηχανίας χυμοποίησης πορτοκαλιού για την δημιουργία νέων προσροφτικών μέσων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι φλούδες πορτοκαλιού για τον χαρακτηρισμό της πηκτίνης που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων. Έπειτα χρησιμοποιήθηκαν τα κουκούτσια από τα πορτοκάλια (σε μορφή σκόνης) σε συνδυασμό με ζεόλιθο (μορφή σκόνης) είτε ξεχωριστά (Δείγμα A: 100% κουκούτσι w/w και Δείγμα Γ: 100% ζεόλιθο w/w) είτε σε μίγμα (Δείγμα B: 50% κουκούτσι+50% ζεόλιθο w/w) για την δημιουργία ανθρακοποιημένων δειγμάτων μέσω πυρόλυσης. Εν συνεχεία μελετάται η προσρόφηση της ασταξανθίνης στα ανωτέρω ανθρακοποιημένα δείγματα και συγκρίνεται καθώς παρουσιάζονται και εφαρμόζονται τα κινητικά μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξεως, ψευδο-δεύτερης τάξεως, Elovich, ενδοσωματιδιακής διαχύσεως και ισχύος. Από τα αποτελέσματα προκύπτει η σειρά προσροφήσεως των δειγμάτων ως εξής: A(80,28% στα 110 Min)>B(75,02% στα 130 min)>Γ(24,49% στα 133 min). Όσο αναφορά για τα αποτελέσματα στα κινητικά μοντέλα, το Δείγμα A βρέθηκε ότι ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης, το δείγμα B ακολουθεί μικτή κινητική ψευδο-δεύτερης και ψευδο-πρώτης τάξης και το δείγμα Γ το μοντέλο της Elovich. Σύμφωνα με τα μοντέλα που περιεγράφηκαν η προσρόφηση ασταξανθίνης γίνεται με χημικό τρόπο. Τέλος έγινε ο χαρακτηρισμός της ασταξανθίνης. Καταλήγουμε στο ότι τα οφέλη και οι πιθανές εφαρμογές της ασταξανθίνης από υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας, ζεόλιθος και το πορώδες υλικό μας, προσφέρουν καθαρισμό και διαχωρισμό, ανάκτηση και συμπύκνωση, σταθερότητα και προστασία, ελεγχόμενη έκλυση, περιβαλλοντική αποκατάσταση και παράταση διάρκειας ζωής της ασταξανθίνης με αποτέλεσμα την δημιουργία πολύ καλών, νέων προσροφτικών μέσων.

Λέξεις κλειδιά: Χυμοποίηση, Υποπροϊόντα, Προσρόφηση, Χαρακτηρισμός, Ασταξανθίνη, Ενεργός άνθρακας, Κουκούτσι, Ζεόλιθος

Abstract

In this research work, the utilization and characterization of by-products of the orange juice industry for the creation of new adsorbents are studied. In particular, orange peels were used to characterize pectin, which is widely used in the food industry. Then the orange pits (in powder form) were used in combination with zeolite (in powder form) either separately (Sample A: 100% pit w/w and Sample C: 100% zeolite w/w) or in a mixture (Sample B: 50% pith+50% zeolite w/w) to generate carbonized samples through pyrolysis. Subsequently, the adsorption of astaxanthin on the above carbonized samples is studied and compared as pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, intraparticle diffusion and power kinetic models are presented and applied. The results show the order of adsorption of the samples as follows: A(80.28% at 110 min)>B(75.02% at 130 min)>C(24.49% at 133 min). Regarding the kinetic model results, Sample A was found to follow second order kinetics, sample B followed mixed pseudo-second and pseudo-first order kinetics and sample C the Elovich model. According to the models described, the adsorption of astaxanthin takes place in a

chemical way. In the end we characterize astaxanthin. We conclude that the benefits and potential applications of astaxanthin from materials such as activated carbon, zeolite, and our porous material offer purification and separation, recovery and concentration, stability and protection, controlled release, environmental remediation, and life extension of astaxanthin with resulting in the creation of very good, new adsorbents.

Keywords: Juicing, Byproducts, Adsorption, Characterization, Astaxanthin, Activated Carbon, Kernel, Zeolite

1. Αξιοποίηση υποπροϊόντων χυμοποίησης (εσπεριδοειδή).

Εισαγωγή εσπεριδοειδή

Τα εσπεριδοειδή, που ανήκουν στην οικογένεια Rutaceae, είναι από τα πιο άφθονα φρούτα παγκοσμίως και είναι γνωστά για την πλούσια περιεκτικότητά τους σε ωφέλιμους δευτερογενείς μεταβολίτες (Zayed et al., 2021). Με ετήσια παραγωγή άνω των 124 εκατομμυρίων τόνων, ένα σημαντικό μέρος των εσπεριδοειδών υφίσταται επεξεργασία, με αποτέλεσμα τη σημαντική παραγωγή απορριμμάτων (Cui et al., 2020; S. C. Ho & Lin, 2008). Οι φλούδες των εσπεριδοειδών, που αντιπροσωπεύουν σημαντικό ποσοστό του βάρους του καρπού, απορρίπτονται κυρίως χωρίς χρήσιμη επαναχρησιμοποίηση, οδηγώντας σε περιβαλλοντική ρύπανση (Mandalari et al., 2006). Ωστόσο, οι φλούδες εσπεριδοειδών περιέχουν μια ποικιλία από βιοδραστικές ενώσεις, ιδιαίτερα φλαβονοειδή, καθώς και αιθέρια έλαια και πηκτίνη, γεγονός που τις καθιστά πολύτιμη πηγή (Zhang et al., 2019).

Η σύνθεση των φλοιών εσπεριδοειδών έχει βρεθεί ότι παρουσιάζει διάφορες βιολογικές δραστηριότητες, συμπεριλαμβανομένων των αντιοξειδωτικών και αντιφλεγμονωδών ιδιοτήτων, καθιστώντας τις δυνητικά ευεργετικές για την ανθρώπινη υγεία (De Moraes Barros et al., 2012; Y. S. Huang & Ho, 2010). Μελέτες έχουν επίσης προτείνει τον πιθανό ρόλο τους στην πρόληψη των καρδιαγγειακών παθήσεων και στη μείωση του κινδύνου εμφάνισης καρκίνου. Αυτά τα ευρήματα υποδεικνύουν ότι οι φλούδες εσπεριδοειδών δεν πρέπει να θεωρούνται απλώς απόβλητα αλλά πολύτιμοι φυσικοί πόροι.

1.2 Αξιοποίηση ως τροφή και άλλα

Τρόφιμα:

Οι φλούδες εσπεριδοειδών χρησιμοποιούνται ευρέως στην παρασκευή διαφόρων προϊόντων διατροφής. Χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παραγωγή αρτοσκευασμάτων, μαρμελάδων και τουρσιών παγκοσμίως. Στην Ινδία, οι φλούδες εσπεριδοειδών προστίθενται σε τοπικά

πιάτα όπως κρέμες, κάρυ και σάλτσες για να ενισχύσουν τη γεύση και το άρωμα. Οι ευρωπαϊκές χώρες χρησιμοποιούν επίσης φλούδες εσπεριδοειδών στη δημιουργία γλυκών λιχουδιών. Φλούδες λεμονιού, για παράδειγμα, έχουν προστεθεί σε μαγειρεμένα και ξερά λουκάνικα, αποδίδοντας εξαιρετικά αποτελέσματα. Επιπλέον, η ενσωμάτωση φλούδας pomelo (*Citrus grandis* Osbeck) εμπλουτίζει την περιεκτικότητα σε ίνες των νούντλς ρυζιού (Fernández-López et al., 2004; Tocmo et al., 2020; Xiao et al., 2021).

Ζωοτροφή:

Έχουν γίνει προσπάθειες για τη χρήση φλοιών εσπεριδοειδών ως τροφή για βοοειδή και ως φαρμακευτικό συμπλήρωμα για τα ζώα λόγω της θρεπτικής τους αξίας. Μελέτες έχουν δείξει ότι η ενσωμάτωση φλοιών εσπεριδοειδών στις ζωοτροφές μπορεί να μειώσει το κόστος χωρίς να προκαλεί περιβαλλοντική ρύπανση. Ωστόσο, η συνολική ποιότητα του τελικού προϊόντος είναι σχετικά κακή λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες και της υψηλής περιεκτικότητας σε σάκχαρα, τα οποία αποτελούν σημαντικά μειονεκτήματα για την πλήρη ενσωμάτωση της φλούδας εσπεριδοειδών στις ζωοτροφές (Mamma & Christakopoulos, 2014).

Εξόρυξη πηκτίνης:

Η παγκόσμια ζήτηση για πηκτίνη φτάνει περίπου τους 40.000 τόνους ετησίως, με μεγάλες καταναλωτικές χώρες όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Ρωσία και η Ιαπωνία. Οι φλούδες εσπεριδοειδών χρησιμεύουν ως σημαντική πηγή εμπορικής παραγωγής πηκτίνης, με ετήσια παραγωγή που υπερβαίνει τους 124 εκατομμύρια τόνους. Η πηκτίνη που προέρχεται από φλούδες εσπεριδοειδών βρίσκει ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία τροφίμων ως πηκτωματοποιητής, γαλακτωματοποιητής και υποκατάστατο λίπους (Hu et al., 2021).

Σκοποί καυσίμου και βιομετασχηματισμός:

Με το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση της βιομάζας για παραγωγή ενέργειας, τα απόβλητα φλούδας εσπεριδοειδών έχουν κερδίσει την προσοχή ως μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Η πλούσια σε οργανικές ενώσεις σύνθεσή του το καθιστά κατάλληλο για τέτοιους σκοπούς. Διάφορες μελέτες έχουν διερευνήσει την παραγωγή αιθανόλης και μεθανίου από απόβλητα φλούδας εσπεριδοειδών. Επιπλέον, βιοπροσροφητές που προέρχονται από βιομάζα αποβλήτων εσπεριδοειδών έχουν χρησιμοποιηθεί για την αφαίρεση βαρέων μετάλλων, όπως ο μόλυβδος (Pb²⁺) και το κοβάλτιο (Co²⁺), από υδατικά διαλύματα (Bhatti et al., 2010; de la Torre et al., 2019; Fazzino et al., 2021).

1.2 Επεξεργασία

Οι φλούδες εσπεριδοειδών έχουν υποβληθεί σε διάφορες τεχνικές επεξεργασίας για την επέκταση των λειτουργικών ιδιοτήτων και των περιοχών εφαρμογής, οι βασικές τεχνικές είναι η εκχύλιση και η ξήρανση.(N. Liu et al., 2021)

1.2.1 Εξαγωγή/Εκχύλιση

Με τις εξελίξεις στην τεχνολογία εκχύλισης, η αποτελεσματικότητα της εξαγωγής βιοδραστικών συστατικών από φλούδες εσπεριδοειδών βελτιώνεται συνεχώς. Παραδοσιακά, η εκχύλιση αιθέριων ελαίων από φλούδες εσπεριδοειδών πραγματοποιείται με μεθόδους όπως η ψυχρή έκθλιψη και η απόσταξη με ατμό (Tuan et al., 2019). Η ψυχρή έκθλιψη περιλαμβάνει την άσκηση ισχυρής πίεσης στις φλούδες των εσπεριδοειδών, προκαλώντας τη ρήξη των κυττάρων του ελαίου και επιτρέποντας στο αιθέριο έλαιο να ρέει έξω. Το προκύπτον έλαιο φλούδας εσπεριδοειδών ψυχρής έκθλιψης είναι ένα κίτρινο έως κοκκινοκίτρινο υγρό που έχει το φυσικό φρουτένιο άρωμα αλλά περιέχει ακαθαρσίες όπως κεριά και χρωστικές ουσίες(Shaghaleh et al., 2018). Η απόσταξη με ατμό είναι μια άλλη ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την εξαγωγή πτητικού λαδιού λόγω της ευκολίας της. Ωστόσο, αυτές οι παραδοσιακές τεχνικές συχνά αποδίδουν χαμηλότερες αποδόσεις εκχύλισης και έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλότερη ποιότητα προϊόντος (Pragna et al., 2019). Αυτοί οι περιορισμοί οδήγησαν τους ερευνητές να εξερευνήσουν νέες τεχνικές εξόρυξης, συμπεριλαμβανομένης της εξαγωγής νερού υπό κρίσιμο, της εξαγωγής με υπερήχους και της εξαγωγής μικροκυμάτων, που προσφέρουν πλεονεκτήματα όπως μικρότερο μέγεθος εξοπλισμού, έλεγχος διαδικασίας και μειωμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Razzaghi et al., 2019).

Για την εκχύλιση φλαβονοειδών εσπεριδοειδών, χρησιμοποιούνται διάφορες μέθοδοι, συμπεριλαμβανομένης της εκχύλισης με υπερκρίσιμο υγρό, της εκχύλισης με υπερήχους, της εκχύλισης με μικροκύματα και της εκχύλισης με οργανικούς διαλύτες, καθεμία με τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα (Saini et al., 2019). Μεταξύ αυτών, η εκχύλιση με οργανικό διαλύτη είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος λόγω της ευκολίας χρήσης και της αποτελεσματικότητάς της. Ανάλογα με τη δομή και την πολικότητα των φλαβονοειδών, χρησιμοποιούνται κοινοί διαλύτες όπως μεθανόλη, αιθανόλη, ακετόνη, οξικός αιθυλεστέρας και ζεστό νερό για την εξαγωγή φλαβονοειδών από φλούδες εσπεριδοειδών. Έχει παρατηρηθεί ότι η μεθανόλη είναι πιο αποτελεσματική για την εκχύλιση φλαβονοειδών χαμηλού μοριακού βάρους, ενώ η υδατική ακετόνη είναι πιο κατάλληλη για την εκχύλιση φλαβονοειδών υψηλότερου μοριακού βάρους (Sharma et al., 2019).

Επιπλέον, έχουν διερευνηθεί οι μέθοδοι εκχύλισης του φλοιού εσπεριδοειδών ως πρώτης ύλης «ομόλογου φαρμάκου και τροφίμων». Το βράσιμο, το βράσιμο και το μαγείρεμα στον ατμό είναι τρεις κοινά χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για την προετοιμασία φλούδας εσπεριδοειδών για κατανάλωση, με το βράσιμο να είναι η πιο κοινή και απλή προσέγγιση. Όταν οι φλούδες εσπεριδοειδών βυθίζονται σε ζεστό νερό, τα βιοενεργά συστατικά διαλύονται γρήγορα στο τσάι, με αποτέλεσμα ένα γευστικό και αρωματικό ρόφημα (Zhang et al., 2019).

1.2.2 Ξήρανση

Για να αποφευχθεί η αλλοίωση των φρέσκων φλοιών εσπεριδοειδών, είναι απαραίτητο να μειωθεί η περιεκτικότητά τους σε υγρασία. Η ξήρανση είναι η παλαιότερη και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος αφυδάτωσης φρούτων και λαχανικών, παρέχοντάς τους εκτεταμένη διάρκεια αποθήκευσης (Gan et al., 2017). Διάφορες τεχνικές ξήρανσης έχουν χρησιμοποιηθεί για την ξήρανση φλοιών εσπεριδοειδών, συμπεριλαμβανομένης της φυσικής ξήρανσης στον ήλιο, της ξήρανσης με σκιά, της ξήρανσης σε φούρνο, της ξήρανσης σε φούρνο κενού, της ξήρανσης σε φούρνο μικροκυμάτων και της ξήρανσης με κατάψυξη (Xing et al., 2017). Μεταξύ αυτών των τεχνικών, το στέγνωμα στον αέρα και το στέγνωμα σε φούρνο είναι οι πιο δημοφιλείς λόγω της απλότητας και της οικονομικής τους αποδοτικότητας (M. L. Chen et al., 2011)

Πολυάριθμες μελέτες έχουν διερευνήσει την επίδραση των συνθηκών ξήρανσης στα ποιοτικά χαρακτηριστικά της φλούδας των εσπεριδοειδών. Οι Farahmandfar, Tirgarian, Dehghan, & Nematī (2020) ανακάλυψαν ότι η λυοφιλοποίηση ήταν η πιο αποτελεσματική μέθοδος για τη διατήρηση των φυσικών και βασικών ιδιοτήτων του φλοιού πικρού πορτοκαλιού (*Citrus aurantium* L.) σε σύγκριση με άλλες μεθόδους ξήρανσης όπως η ξήρανση στον ήλιο, η ξήρανση σε σκιά, στέγνωμα σε φούρνο, στέγνωμα φούρνου κενού, στέγνωμα σε φούρνο μικροκυμάτων και ξήρανση με κατάψυξη. Οι μέθοδοι ξήρανσης με ζεστό αέρα και υπέρυθρη ακτινοβολία βρέθηκαν να προκαλούν σημαντικές μειώσεις στην απόδοση αιθέριων ελαίων, καθώς και αντιοξειδωτική και αντιβακτηριδιακή δράση, ενώ η φυσική ξήρανση είχε ελάχιστη επίδραση (L. L. Zhang et al., 2018). Η ξήρανση με κατάψυξη και η ξήρανση υπό κενό βρέθηκαν να είναι εξαιρετικά αποτελεσματικές στη διατήρηση των θερμοευαίσθητων πολυφαινολικών συστατικών του φλοιού *Citrus reticulata* (Rafiq et al., 2019). Οι Kuljarachanan, Devahastin και Chiewchan (2009) μελέτησαν τις αλλαγές στα βιοενεργά συστατικά του λεμονοπυρήνα κατά τη διαδικασία ξήρανσης και διαπίστωσαν ότι η θερμοκρασία ξήρανσης έπαιξε καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο της αλλαγής της λιμονίνης, χωρίς να παρατηρείται άμεση σχέση μεταξύ της αλλαγής υγρασίας και της περιεκτικότητας σε λιμονίνη κατά τη διάρκεια της ξήρανσης. Επιπλέον, η ξήρανση σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό προϊόντων αντίδρασης Maillard, τα οποία μπορεί να είναι ή όχι επιθυμητά για τη γεύση των τελικών προϊόντων στην ανάπτυξη του προϊόντος.

1.2.3 Βιοενεργά συστατικά

Οι φυτοχημικές και διατροφικές αναλύσεις έχουν αποκαλύψει ότι οι φλούδες εσπεριδοειδών είναι πλούσιες σε μια ποικιλία λειτουργικών ενώσεων, όπως φλαβονοειδή, λιμονοειδή, αιθέρια έλαια και πηκτίνη, που έχουν πιθανές ιατρικές εφαρμογές (H. S. Hou et al., 2019). Μέχρι σήμερα, οι ερευνητές έχουν εντοπίσει περίπου 140 χημικά συστατικά από φλούδες εσπεριδοειδών. Μεταξύ αυτών, τα φλαβονοειδή αντιπροσωπεύουν την κύρια ομάδα βιοδραστικών ενώσεων, γνωστών για τις ποικίλες βιολογικές τους λειτουργίες (Zhang et al., 2019).

1.3 Φλαβονοειδή

Τα φλαβονοειδή είναι μια κατηγορία φυσικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται από την πολυφαινολική τους δομή και διανέμονται ευρέως σε φρούτα και λαχανικά, ιδιαίτερα στο δέρμα τους (Panche et al., 2016). Στα φυτά εσπεριδοειδών έχουν εντοπιστεί περισσότερα από 60 είδη φλαβονοειδών. Οι φλούδες εσπεριδοειδών περιέχουν δύο κύριες ομάδες φλαβονοειδών: γλυκοσίδες φλαβανόνης (συμπεριλαμβανομένων των C-γλυκοσίδων φλαβονών και O-γλυκοσίδων φλαβονών) και πολυμεθοξυφλαβόνες (PMFs) (Zhang et al., 2019). Οι γλυκοσίδες φλαβανόνης σχηματίζονται με τη σύνδεση γλυκοσιδίων στον βασικό σκελετό βενζο-γ-πυρόνης των φλαβονοειδών και διαθέτουν διάφορα οφέλη για την υγεία, όπως αντικαρκινικές, νευροπροστατευτικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες (Musumeci et al., 2020; Okuyama et al., 2018). Η εσπεριδίνη, μια φλαβονική O-γλυκοσίδη, είναι άφθονη στις φλούδες των εσπεριδοειδών.

Τα PMF είναι φλαβόνες που έχουν δύο ή περισσότερες μεθοξυ ομάδες συνδεδεμένες στη ραχοκοκαλιά τους βενζο-c-πυρόνης, με μια ομάδα καρβονυλίου στη θέση C4 (Z. Gao et al., 2018). Τα PMF έχουν μια σχετικά μη πολική και επίπεδη δομή, η οποία τους επιτρέπει να διασχίζουν εύκολα τις βιολογικές μεμβράνες και να απορροφώνται εύκολα στην κυκλοφορία του αίματος. Ο αριθμός και η θέση των μεθοξυ ομάδων στα PMF επηρεάζουν τις βιολογικές τους δραστηριότητες. Τα PMF με περισσότερες μεθοξυ ομάδες παρουσιάζουν υψηλότερη υδροφοβικότητα, επιτρέποντάς τους να διεισδύουν αποτελεσματικά στα καρκινικά κύτταρα και να ασκούν ισχυρότερα βιολογικά αποτελέσματα (Walle, 2007). Η τανγκερετίνη, η νομπιλετίνη και η 3,5,6,7,8,3',4'-επταμεθοξυφλαβόνη, μαζί με τα 5-υδροξυλιωμένα παράγωγά τους, είναι από τα πιο εκτενώς μελετημένα PMF. Έχει βρεθεί ότι τα υδροξυλιωμένα PMF διαθέτουν ισχυρότερες αντιφλεγμονώδεις και αντικαρκινικές δράσεις σε σύγκριση με τα πλήρως μεθοξυλιωμένα PMF.

Τα PMF έχουν σχετικά χαμηλή διαλυτότητα στο νερό λόγω της παρουσίας μεθοξυ ομάδων, με αποτέλεσμα συνολική διαλυτότητα μικρότερη από 100 µg/mL (S. Li et al., 2009). Η περιορισμένη διαλυτότητά τους μπορεί να επηρεάσει την απορρόφησή τους μετά την από του στόματος χορήγηση. Ωστόσο, τα υδροξυλιωμένα PMF προσφέρουν βελτιωμένη διαλυτότητα λόγω της παρουσίας υδροξυ ομάδων. Τα PMF που εξάγονται από φλούδες εσπεριδοειδών εμφανίζουν ένα ευρύ φάσμα βιολογικών δράσεων, συμπεριλαμβανομένων των ιδιοτήτων κατά της παχυσαρκίας, κατά της αθηροσκλήρωσης, αντικές και αντιοξειδωτικές (W. Gao et al., 2021; Zeng et al., 2020).

Η απομόνωση των PMF συνήθως περιλαμβάνει χρωματογραφία στήλης με βάση γέλη και προπαρασκευαστική υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, ενώ η αναγνώρισή τους βασίζεται σε τεχνικές όπως τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και η φασματομετρική ανάλυση μάζας. Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) χρησιμοποιείται συνήθως για την ακριβή ποσοτικοποίηση της περιεκτικότητας σε PMF (Duan et al., 2017; Nogata et al., 2006).

1.4 Λιμονοειδή

Τα λιμονοειδή είναι μια ομάδα φυσικών τετρακυκλικών τριτερπενοειδών ενώσεων που απαντώνται ευρέως σε φυτά των οικογενειών Meliaceae και Rutaceae (Huang et al., 2019;

Yan et al., 2020). Στα φυτά εσπεριδοειδών, τα λιμονοειδή υπάρχουν σε δύο μορφές: αγλυκόνες και γλυκοσίδες. Οι αγλυκόνες μπορούν περαιτέρω να κατηγοριοποιηθούν σε ουδέτερες διλακτόνες, όξινες μονολακτόνες και δικαρβοξυλικά οξέα. Οι περισσότερες αγλυκόνες στα εσπεριδοειδή έχουν πικρή γεύση και είναι αδιάλυτες στο νερό. Αντίθετα, οι λιμονοειδείς γλυκοσίδες υπάρχουν κυρίως ως όξινες αγλυκόνες 17-β-d-γλυκοπυρανοσίδης, οι οποίες δεν έχουν πικρία και είναι διαλυτές στο νερό (Anula et al., 2016; Zhao et al., 2018).

Τα λιμονοειδή που υπάρχουν στις φλούδες εσπεριδοειδών παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα βιολογικών δράσεων, συμπεριλαμβανομένων των αντιοξειδωτικών, αντιβακτηριακών, αντι-αγγειογενετικών και αντιφλεγμονωδών επιδράσεων (Bautista et al., 2019; G. Yan et al., 2020; Zhao et al., 2018). Αυτές οι δραστηριότητες έχουν μελετηθεί εκτενώς μέσω δοκιμών *in vitro*. Ωστόσο, όταν χορηγούνται από το στόμα, τα λιμονοειδή αντιμετωπίζουν προκλήσεις στην επίτευξη των αναμενόμενων φαρμακολογικών τους δραστηριοτήτων *in vivo* λόγω της αστάθειας και της κακής βιοδιαθεσιμότητάς τους (Bautista et al., 2019).

1.4 Αλκαλοειδή

Οι αποξηραμένες φλούδες εσπεριδοειδών χρησιμοποιούνται εδώ και χιλιάδες χρόνια ως αποτελεσματική θεραπεία για το άσθμα. Πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι το αλκαλοειδές κλάσμα των αποξηραμένων φλοιών εσπεριδοειδών παρουσιάζει σημαντικές αντιασθματικές επιδράσεις. Τα κύρια αλκαλοειδή συστατικά που βρίσκονται στις φλούδες των εσπεριδοειδών είναι η συνεφρίνη και η Ν-μεθυλτυραμίνη. Η συνεφρίνη, ειδικότερα, είναι το πιο άφθονο αλκαλοειδές στις αποξηραμένες φλούδες εσπεριδοειδών (σε συγκέντρωση 0,3829%). Είναι γνωστό ότι συστέλλει τα αιμοφόρα αγγεία, αυξάνει την αρτηριακή πίεση, διαστέλλει την τραχεία και μπορεί επίσης να βελτιώσει το μεταβολισμό και να αυξήσει την κατανάλωση θερμίδων (Fu et al., 2019; Yu et al., 2018).

1.5 Αιθέριο έλαιο

Τα αιθέρια έλαια εσπεριδοειδών είναι πολύτιμες βιολογικά δραστικές ουσίες που βρίσκονται κυρίως στους ελαιώδεις αδένες των φλοιών των εσπεριδοειδών (Hou et al., 2019). Συνήθως αποτελούν περίπου το 0,5-5% του νωπού βάρους της φλούδας των εσπεριδοειδών. Τα αιθέρια έλαια της φλούδας εσπεριδοειδών περιέχουν μια ποικιλία ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων των μονοτερπενικών και σεσκιτερπενικών υδρογονανθράκων και των οξυγονωμένων παραγώγων τους όπως αλδεΐδες, κετόνες, οξέα, αλκοόλες και εστέρες (Flamini, Tebano, & Cioni, 2007). Το λιμονένιο και το γ-τερπινένιο είναι από τα κύρια συστατικά που βρίσκονται στα αιθέρια έλαια φλούδας εσπεριδοειδών και παρουσιάζουν ποικίλες βιολογικές δραστηριότητες όπως αντιμικροβιακές, αντιοξειδωτικές και αντικαρκινικές ιδιότητες (Ambrosio et al., 2019; Weimer et al., 2021).

Λόγω των χαρακτηριστικών τους αρωμάτων και της οικονομικής τους αποδοτικότητας, τα αιθέρια έλαια εσπεριδοειδών έχουν εκτεταμένες εφαρμογές στην αρωματοποιία, τα τρόφιμα και τα φαρμακευτικά προϊόντα (Mahato et al., 2019). Ωστόσο, η χρήση τους περιορίζεται λόγω της υψηλής πτητικότητας και της χαμηλής διαλυτότητάς τους. Για να ξεπεραστούν αυτές

οι προκλήσεις, έχουν εισαχθεί τεχνικές ενθυσάλκωσης για την ενίσχυση της σταθερότητας και της διαλυτότητάς τους (Razola-Díaz et al., 2021).

Πρόσφατα, η ενσωμάτωση αιθέριων ελαίων εσπεριδοειδών σε βρώσιμα φιλμ έχει κερδίσει σημαντική προσοχή, κυρίως λόγω της αντιβακτηριδιακής και αντιοξειδωτικής τους δράσης. Οι βρώσιμες μεμβράνες είναι φιλικές προς το περιβάλλον, αποικοδομούνται εύκολα και διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στη συντήρηση των τροφίμων (Sadeghnezhad et al., 2020; Yerramathi et al., 2021). Μελέτες έχουν δείξει ότι οι σύνθετες βρώσιμες επικαλύψεις χιτοζάνης-αιθέριου ελαίου εσπεριδοειδών μπορούν να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής των ροζ γαρίδων βαθέων υδάτων κατά 15 ημέρες, η οποία είναι σημαντικά μεγαλύτερη σε σύγκριση με τις καθарές μεμβράνες χιτοζάνης (10 ημέρες) ή τις μεμβράνες χωρίς χιτοζάνη (7 ημέρες) (Amjadi et al., 2021). Επιπλέον, η ενσωμάτωση ελαίων λεμονιού σε βιοαποδομήσιμα φιλμ έχει δείξει εξαιρετική αντιβακτηριακή δράση, ιδιαίτερα κατά της *Listeria monocytogenes* (Randazzo et al., 2016). Η ενσωμάτωση αιθέριων ελαίων σε βρώσιμα φιλμ όχι μόνο παρέχει αντιμικροβιακές ιδιότητες αλλά επίσης ενισχύει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, όπως η περιεκτικότητα σε υγρασία και η διαλυτότητα (Mahato et al., 2019; Sadeghnezhad et al., 2020). Επομένως, η αντιμικροβιακή συσκευασία που περιλαμβάνει αιθέρια έλαια εσπεριδοειδών έχει μεγάλες δυνατότητες για διάφορες εφαρμογές τροφίμων.

1.6 Πηκτίνη

Η πηκτίνη είναι ένας πολύπλοκος ανιονικός πολυσακχαρίτης που βρίσκεται στα κυτταρικά τοιχώματα πολλών φρούτων και λαχανικών. Αποτελείται από μεθυλιωμένα υπολείμματα πολυ-(1 → 4)-α-d-γαλακτουρονικού οξέος, που σχηματίζουν τη ραχοκοκαλιά της πηκτίνης (Tuan et al., 2019). Η πηκτίνη μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις κύριες ομάδες: ομογαλακτουρονάνη (HG), ραμνογαλακτουρονάνη I (RG-I) και ραμνογαλακτουρονάνη II (RG-II) (Hu et al., 2021; Yang et al., 2018). Το HG αντιπροσωπεύει περίπου το 65% της πηκτίνης, ενώ τα RG-I και RG-II αποτελούν περίπου το 20-35% και το 2-10% της πηκτίνης, αντίστοιχα.

Στη βιομηχανία τροφίμων, η πηκτίνη χρησιμοποιείται ευρέως ως πολύτιμος παράγοντας πηκτωματοποίησης, σταθεροποίησης και πήξης. Ο βαθμός εστεροποίησης και πολυμερισμού είναι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την εφαρμογή της πηκτίνης. Με βάση τον βαθμό εστεροποίησης, η πηκτίνη μπορεί να ταξινομηθεί ως χαμηλής μεθοξυπηκτίνης (25-50% εστεροποιημένη) ή υψηλής μεθοξυπηκτίνης (50-80% εστεροποιημένη) (Dangi & Yadav, 2020). Η πηκτίνη φλοιού πορτοκαλιού, για παράδειγμα, έχει χαρακτηριστεί ότι έχει βαθμό εστεροποίησης 69,8%, καθιστώντας την μια πηκτίνη με υψηλή περιεκτικότητα σε μεθοξυ. Η υψηλή μεθοξυπηκτίνη σχηματίζει ένα πήκτωμα υπό όξινες συνθήκες pH παρουσία υψηλής συγκέντρωσης σακχάρου (Colodel et al., 2019)

Οι φλούδες των εσπεριδοειδών είναι ιδιαίτερα πλούσιες σε πηκτίνη, με τις φλούδες πορτοκαλιού, γκρέιπφρουτ και μανταρινιού να περιέχουν σημαντικές ποσότητες (Cui et al., 2020b). Οι παραδοσιακές μέθοδοι εξαγωγής πηκτίνης από φλούδες εσπεριδοειδών περιλαμβάνουν όξινη, αλκαλική ή ενζυματική εκχύλιση. Ωστόσο, αυτές οι συμβατικές μέθοδοι είναι χρονοβόρες, εντάσεως εργασίας και μπορούν να προκαλέσουν ρύπανση του περιβάλλοντος. Για την αντιμετώπιση αυτών των ζητημάτων, έχουν προταθεί νέες τεχνικές εκχύλισης, όπως υποβοηθούμενη από μικροκύματα, υποκρίσιμο νερό και εξαγωγές με

υπερήχους για τη βελτίωση της αποτελεσματικότητας και της βιωσιμότητας της εκχύλισης πηκτίνης από φλούδες εσπεριδοειδών (Dranca & Oroian, 2019; Rahmani et al., 2020).

Η πηκτίνη των εσπεριδοειδών έχει μελετηθεί εκτενώς για τα πιθανά οφέλη της για την υγεία. Έχει βρεθεί ότι βελτιώνει την εντερική φλεγμονή, μειώνει τον κίνδυνο καρδιακών παθήσεων και μειώνει τα επίπεδα χοληστερόλης στο αίμα (Z. Hou et al., 2021; Peng et al., 2016; Singh et al., 2019). Ωστόσο, η πηκτίνη εσπεριδοειδών έχει ορισμένους τεχνικούς περιορισμούς, συμπεριλαμβανομένης της τάσης της να σχηματίζει σβώλους όταν διασπείρεται στο νερό και της αντοχής της στην πέψη στον ανθρώπινο πεπτικό σωλήνα λόγω του υψηλού μοριακού βάρους και των δομικών χαρακτηριστικών της. Ως εκ τούτου, η τροποποίηση της πηκτίνης των εσπεριδοειδών είναι συχνά απαραίτητη για την ενίσχυση των λειτουργικών της ιδιοτήτων (J. Chen et al., 2020). Η πηκτίνη των εσπεριδοειδών μπορεί να τροποποιηθεί μέσω επεξεργασίας pH (χαμηλού ή υψηλού), θερμικής επεξεργασίας ή ενζυματικής επεξεργασίας, με την τροποποίηση του pH να είναι η πιο κοινή μέθοδος. Η τροποποίηση του pH της πηκτίνης των εσπεριδοειδών μπορεί να μειώσει το μοριακό της βάρος και να αυξήσει την αναλογία των συνολικών ουδέτερων σακχάρων (Maxwell et al., 2016). Η τροποποιημένη πηκτίνη, σε σύγκριση με την εγγενή πηκτίνη εσπεριδοειδών, έχει ευρύτερες εφαρμογές καθώς μπορεί πιο εύκολα να περάσει από το λεπτό έντερο και να εισέλθει στην κυκλοφορία του αίματος λόγω του χαμηλότερου μοριακού της βάρους (λιγότερο από 15 kDa). Πολυάριθμες μελέτες έχουν δείξει ότι η τροποποιημένη πηκτίνη εσπεριδοειδών μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την έκφραση των προφλεγμονωδών κυτοκινών και να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη θεραπεία των καρκίνων (Cao et al., 2020).

1.7 Αντιοξειδωτική δράση

Οι φλούδες εσπεριδοειδών είναι γνωστό ότι είναι μια πλούσια πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών, συμπεριλαμβανομένων ενώσεων όπως η εσπεριδίνη, η ναριρουτίνη, η νομπιλετίνη, η τανγκεριτίνη και το ασκορβικό οξύ, τα οποία παρουσιάζουν πολλά υποσχόμενη αντιοξειδωτική δράση (Czech et al., 2021). Τα флаβονοειδή, που είναι οι πιο άφθονες ενώσεις στη φλούδα των εσπεριδοειδών, έχουν αναγνωριστεί για την αντιοξειδωτική τους ικανότητα. Οι ερευνητές έχουν εντοπίσει τρεις κύριους μηχανισμούς μέσω των οποίων τα флаβονοειδή ασκούν την αντιοξειδωτική τους δράση: αντιριζικές δραστηριότητες, δραστηριότητες αντι-λιποϋπεροξειδωσης και δραστηριότητες χηλίωσης μετάλλων (Tripoli et al., 2007). Οι φλούδες των εσπεριδοειδών, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε флаβονοειδή, βιταμίνη C και καροτενοειδή, παρουσιάζουν υψηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα σε σύγκριση με τον πολτό. Διάφορες χημικές δοκιμασίες, όπως η αντιοξειδωτική ισχύς μείωσης του σιδήρου (FRAP), η ικανότητα απορρόφησης ριζών οξυγόνου (ORAC) και το 2,2-διφαινυλ-1-πικρυλυδραζύλιο (DPPH) έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξέταση των in vitro αντιοξειδωτικών δράσεων των φλοιών και του πολτού εσπεριδοειδών (X. M. Chen et al., 2017; Liew et al., 2018; Su et al., 2008). Για παράδειγμα, η έρευνα των (Gorinstein et al. (2001) απέδειξε ότι οι φλούδες γκρέιπφρουτ, πορτοκαλιού και λεμονιού έδειξαν υψηλότερο συνολικό δυναμικό καθαρισμού ριζών σε σύγκριση με τα αποφλοιωμένα φρούτα. Επιπλέον, η αντιοξειδωτική ικανότητα μπορεί να ποικίλλει μεταξύ διαφορετικών τύπων φλούδας εσπεριδοειδών, πιθανώς λόγω διακυμάνσεων στη σύνθεση флаβονοειδών. Μεταξύ των φλούδων λάιμ Ταϊτής, λεμονιού,

γλυκού πορτοκαλιού και μανταρινιού, η φλούδα γλυκού πορτοκαλιού παρουσίασε την ισχυρότερη αντιοξειδωτική ικανότητα, ενώ η φλούδα λάιμ έδειξε την πιο αδύναμη δράση (Casquete et al., 2015). Αν και έχει βρεθεί ότι τα φλαβονοειδή της φλούδας των εσπεριδοειδών διαθέτουν υψηλό αντιοξειδωτικό δυναμικό σε σύγκριση με τα αιθέρια έλαια φλούδας, οι αντιοξειδωτικές δραστηριότητες των αιθέρων ελαίων εσπεριδοειδών έχουν επίσης συγκεντρώσει σημαντική προσοχή. Τόσο το γ-τερπινένιο όσο και το τερπινολένιο, που υπάρχουν στα αιθέρια έλαια εσπεριδοειδών, έχουν επιδείξει ισχυρές ικανότητες σάρωσης της DPPH και σημαντικές ανασταλτικές επιδράσεις στην υπεροξειδωση των λιπιδίων (Lu et al., 2019).

Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι *in vitro* δοκιμές προσυμπωματικού ελέγχου μπορεί να μην αντιπροσωπεύουν πλήρως τις αντιοξειδωτικές δραστηριότητες των φλοιών εσπεριδοειδών. Για να εκτιμηθεί η *in vivo* αντιοξειδωτική δράση, διεξήχθη ένα πείραμα με τη χρήση αρσενικών αρουραίων Wistar, όπου δοκιμάστηκαν τα υδατικά εκχυλίσματα φλοιού γλυκού πορτοκαλιού και η βιολογική του ένωση εσπεριδίνη. Η μελέτη αποκάλυψε ότι αυτά τα εκχυλίσματα ήταν σε θέση να μειώσουν το οξειδωτικό στρες του ήπατος και να προστατεύσουν το ήπαρ αρουραίου από βλάβη που προκαλείται από το CCl₄ (S. Y. Chen et al., 2013). Αυτό τονίζει τη δυνατότητα του εκχυλίσματος γλυκού φλοιού πορτοκαλιού να παρουσιάζει αντιοξειδωτικά αποτελέσματα σε έναν ζωντανό οργανισμό.

1.8 Επεξεργασία των υποπροϊόντων βιομηχανίας τροφίμων πορτοκαλιού

Τα υποπροϊόντα που παράγονται από την επεξεργασία του πορτοκαλιού αποτελούν σημαντικό μέρος του βάρους της πρώτης ύλης, με περίπου το 45% να προέρχεται από τη φλούδα, το 6% από τον πολτό και το 3,5% από τη μελάσα εσπεριδοειδών (Manthey & Grohmann, 1996). Κατά συνέπεια, τα πορτοκαλί απόβλητα αντιπροσωπεύουν μία από τις μεγαλύτερες πηγές απορριμμάτων τροφίμων παγκοσμίως (Ravindran & Jaiswal, 2016). Η βιομηχανική επεξεργασία των πορτοκαλιών έχει επίσης ως αποτέλεσμα την παραγωγή λυμάτων, τα οποία περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις βιοδραστικών ενώσεων που προέρχονται από υποπροϊόντα επεξεργασίας πορτοκαλιού (Russo et al., 2015). Δεδομένου του σημαντικού όγκου των απορριμμάτων πορτοκαλιού, είναι σημαντικό να διερευνηθούν βιώσιμες μέθοδοι για την επαναχρησιμοποίηση του πορτοκαλιού, ιδιαίτερα λαμβάνοντας υπόψη τα πολύτιμα συστατικά του όπως οι διαιτητικές ίνες (που περιλαμβάνουν έως και 70-80 τοις εκατό w/w από πορτοκαλόπιθο), το λιμονένιο και οι φαινολικές ενώσεις (Bocco et al., 1998; Güzel & Akpinar, 2019; Y. Liu et al., 2016).

Πολυάριθμες μελέτες έχουν ποσοτικοποιήσει τα φλαβονοειδή στη φλούδα πορτοκαλιού, συμπεριλαμβανομένης της ναρινγίνης, της εσπεριδίνης, της εριοκιτρίνης, της ναριρουτίνης, της ρουτίνης και της τανγκερετίνης (Manthey & Grohmann, 2001; Pereira et al., 2017; Russo et al., 2015). Εκτός από τις ιδιότητες που προάγουν την υγεία, η αντιοξειδωτική δράση των πολυφαινολών πορτοκαλιού μπορεί να προσφέρει τεχνολογικά λειτουργικά οφέλη. Επιπλέον, οι πολυφαινόλες και τα αιθέρια έλαια του πορτοκαλιού εμφανίζουν μια σειρά αντιμικροβιακών δράσεων, οι οποίες συζητούνται σε σχετική έρευνα.

1.8.1 Εφαρμογές στην Βιομηχανία τροφίμων

Οι εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων περιλαμβάνουν διάφορες προσεγγίσεις για την ενσωμάτωση φυτοχημικών πορτοκαλιού σε προϊόντα διατροφής. Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν άμεση προσθήκη φλοιού ή εκχυλίσματος σκόνης, καθώς και πολύπλοκες τεχνολογίες ενθυλάκωσης. Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή των πολυλειτουργικών ιδιοτήτων του φλοιού πορτοκαλιού καταδείχθηκε από τους Sicari et al. (2018), ο οποίος χρησιμοποίησε τη φυσική πηκτίνη στη φλούδα εσπεριδοειδών ως παράγοντα πηκτωματοποίησης στην παρασκευή μαρμελάδων. Επιπλέον, οι ανθοκυανίνες που υπάρχουν στη φλούδα βρέθηκαν να σχετίζονται (R -value = 0,84) με μειωμένη αποικοδόμηση του ασκορβικού οξέος. Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνολογίες ενθυλάκωσης, συμπεριλαμβανομένων απλών γαλακτωμάτων, συμπλεγμάτων εγκλεισμού β-κυκλοδεξτρίνης που προέρχονται από πορτοκαλέλαιο, γαλακτωμάτων Pickering σταθεροποιημένα με λεκιθίνη/χιτοζάνη και στερεών νανοσωματιδίων λιπιδίων που παράγονται με υπερκρίσιμους αντιδιαλύτες (Dammak & José do Amaral Sobral, 2018; Saad et al., 2020). Τα συστήματα ενθυλάκωσης έχουν σχεδιαστεί για να παρέχουν ενώσεις υψηλής καθαρότητας ή περισσότερα ακατέργαστα εκχυλίσματα (Afkhami et al., 2018; Dammak & Sobral, 2018). Επιπλέον, η ενσωμάτωση εκχυλισμάτων πορτοκαλιού σε βρώσιμα φιλμ έχει διερευνηθεί ως μέθοδος για τη φυσική συντήρηση των τροφίμων (Alparslan et al., 2017). Ομοίως, τα αιθέρια έλαια πορτοκαλιού έχουν πρόσφατα διερευνηθεί για τη χρήση τους σε μη βρώσιμα, βιοαποδομήσιμα και κομποστοποιήσιμα πολυμερή (Felix de Andrade et al., 2020). Οι βρώσιμες και βιοαποδομήσιμες μεμβράνες έχουν ιδιαίτερη σημασία υπό το φως των πρόσφατων πρωτοβουλιών βιωσιμότητας που στοχεύουν στη χρήση πορτοκαλί υποπροϊόντων.

2 Προσρόφηση

Τα τελευταία χρόνια, η ραγδαία βιομηχανική ανάπτυξη, η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και ο σύγχρονος τρόπος ζωής είχε τεράστιο όγκο απόρριψης λυμάτων, στον αέρα, το νερό και του εδάφους με αποτέλεσμα να προκαλέσει σοβαρή απειλή για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Σε αυτούς τους ρύπους περιλαμβάνονται τοξικά αέρια, (NO_x, SO_x, NH₃), βαρέα μέταλλα, οργανικές και ανόργανες ουσίες (Elkhider et al., 2020; Zubair et al., 2021). Διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων έχουν διερευνηθεί ευρέως για την απομάκρυνση των λυμάτων από συνθετικά και μολυσμένα νερά που περιλαμβάνουν διαδικασίες προσρόφησης (Elkhider et al., 2020), πήξης (Ayed et al., 2021), φωτοαποικοδόμησης (X. Wang et al., 2020) και βιοαποκατάστασης (Ihsanullah et al., 2020). Η διαδικασία της προσρόφησης έχει προσελκύσει τεράστια προσοχή καθώς προσφέρει τα πλεονεκτήματα του να είναι απλό στη χρήση, φιλικό προς το περιβάλλον και οικονομικά αποδοτικό με εξαιρετική απόδοση και επιλεκτικότητα (Jawad et al., 2022, Ma et al., 2022).

2.1 Βασικές αρχές

Ως προσρόφηση ονομάζεται η διαδικασία προσκόλλησης ή φυσικής σύνδεσης ιόντων ή μορίων σε μια δισδιάστατη επιφάνεια (Sasan Narkesabad et al., 2023). Αναλυτικότερα η προσρόφηση αναφέρεται στη διαδικασία κατά την οποία μια ουσία αυξάνει τη συγκέντρωσή της στη διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων, η οποία μπορεί να περιλαμβάνει συνδυασμούς όπως υγρό σε υγρό, υγρό σε στερεό, αέριο σε υγρό ή αέριο σε στερεό. Η ουσία που συμπυκνώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια αναφέρεται ως προσρόφημα, ενώ η φάση στην επιφάνεια όπου γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητής ή προσροφητικό υλικό. Η διαδικασία προσρόφησης σε στερεά προσροφητικά είναι ιδιαίτερα σημαντική σε περιβαλλοντικά πλαίσια, καθώς μπορούν να εξαλείψουν αποτελεσματικά τους ρύπους που υπάρχουν τόσο σε αέρια όσο και σε υγρή φάση .

Το φαινόμενο της προσρόφησης πραγματοποιείται σε τέσσερα διακριτά βήματα(Διαμαντόπουλος, 2007):

1. Μεταφορά μάζας στο διάλυμα: Η μεταφορά μάζας εντός του διαλύματος αναφέρεται στην κίνηση της οργανικής ύλης προς το σταθερό υγρό φιλμ που περιβάλλει το προσροφητικό. Αυτή η μεταφορά οδηγείται από δυνάμεις διασποράς και διάχυσης (Διαμαντόπουλος, 2007).

2. Διάχυτη μεταφορά στη σταθερή μεμβράνη κοντά στην επιφάνεια προσρόφησης: Η διάχυτη μεταφορά στο φιλμ αναφέρεται στην κίνηση ουσιών μέσω της σταθερής μεμβράνης δίπλα στην επιφάνεια προσρόφησης. Αυτός ο τύπος μεταφοράς μάζας γίνεται μέσω της διάχυσης και εκτείνεται μέχρι την είσοδο των πόρων (Διαμαντόπουλος, 2007).

3. Μεταφορά στους πόρους του προσροφητικού: Η μεταφορά εντός των πόρων περιλαμβάνει την κίνηση του υλικού που πρόκειται να προσροφηθεί μεταξύ των πόρων του προσροφητικού. Αυτή η μεταφορά γίνεται μέσω ενός συνδυασμού μοριακής διάχυσης εντός των υγρών πόρων και διάχυσης κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού (Διαμαντόπουλος, 2007).

4. Προσρόφηση: Η προσρόφηση αναφέρεται στην προσκόλληση του υλικού στην επιφάνεια του προσροφητικού σε κατάλληλες θέσεις προσρόφησης. Η προσρόφηση μπορεί να συμβεί στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού, καθώς και στους μικροπόρους, τους μεσοπόρους και τους μακροπόρους του

Η απόδοση προσρόφησης και εκρόφησης ενός προσροφητικού καθορίζεται από τις χημικές και φυσικές του δομές. Χημικές δομές, κυρίως λειτουργικές ομάδες, καθορίζουν τον τύπο των δυνάμεων προσρόφησης και την ικανότητα εκρόφησης ενός προσροφητικού. Οι φυσικές δομές, κυρίως η ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων, καθορίζουν την προσβασιμότητα ενός προσροφητικού για βαφές. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της προσρόφησης και της εκρόφησης έχουν συζητηθεί με βάση τις βασικές δομές των προσροφητών και συνοψίζονται παρακάτω.

Φυσική απορρόφηση: Συμβαίνει χάρη στις αλληλεπιδράσεις van der Waals: αυτές είναι ελκτικές δυνάμεις λόγω των ασθενών ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων που συμβαίνουν μεταξύ των μορίων. Εάν τα μόρια του προσροφητή χτυπήσουν την επιφάνεια με χαμηλή ενέργεια, αυτή μπορεί να διαλυθεί ως θερμότητα με δόνηση του πλέγματος του στερεού. Ως εκ τούτου, μπορούν να παγιδευτούν στην επιφάνεια. Εάν τα μοριακά σωληνάκια χτυπήσουν την επιφάνεια με υπερβολική ενέργεια, αυτή δεν μπορεί να διαλυθεί από το προσροφητικό και αναπηδούν μακριά (Artioli,2008). Έχει υπολογιστεί ότι σε τυπική θερμοκρασία περιβάλλοντος (περίπου 20 C), η διάρκεια ζωής για φυσικορόφηση είναι περίπου 108 s, και μόνο με πολύ χαμηλή θερμοκρασία (περίπου 170 C) η διάρκεια ζωής είναι της τάξης των δευτερολέπτων. Για το λόγο αυτό, η φυσικορόφηση είναι μια σχετική διαδικασία μόνο σε χαμηλή θερμοκρασία, πάντα κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του προσροφημένου υλικού. Είναι μια διαδικασία που μπορεί να συμβεί σε πολλαπλές στιβάδες (Artioli,2008). Περισσότερα χαρακτηριστικά φαίνονται στον πίνακα (1)

Χημική προσρόφηση: Περιλαμβάνει ισχυρότερες δυνάμεις καθώς σε αυτή την περίπτωση το προσροφητικό σχηματίζει έναν πραγματικό χημικό δεσμό (συνήθως ομοιοπολικό) με την επιφάνεια του προσροφητικού. Η αλλαγή στην ενθαλπία είναι μεγαλύτερη (από 40 σε 400 kJ mol⁻¹, πάντα αρνητική καθώς η προσρόφηση είναι μια αυθόρμητη διαδικασία). Λόγω της υψηλότερης ενθαλπίας, οι δονητικές κινήσεις δεν μπορούν να σπάσουν τους ομοιοπολικούς δεσμούς. Ως εκ τούτου, η διάρκεια ζωής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (20 C) είναι της τάξης των χιλιάδων δευτερολέπτων (δηλαδή, 1 ώρα), και μόνο σε υψηλή θερμοκρασία (100 C) μειώνεται στο 1 s. Η χημική απορρόφηση μπορεί να είναι μια ενεργοποιημένη διαδικασία, δηλαδή απαιτεί το προσροφημένο υλικό να έχει μια ελάχιστη ποσότητα ενέργειας για να απορροφηθεί. Αυτό εξαρτάται από την παρουσία ενός ενεργειακού φραγμού μεταξύ της φυσικής και της χημικής απορροφούμενης κατάστασης. Εάν αυτό το φράγμα είναι υψηλότερο από την ενέργεια των ελεύθερων μορίων, τότε το προσροφητικό θα συνδεθεί χημικά με το προσροφητικό μόνο εάν έχει περισσότερη ενέργεια από το εμπόδιο, διαφορετικά θα εκροφηθεί. Σε περίπτωση που το φράγμα είναι χαμηλότερο από την ενέργεια των ελεύθερων μορίων, όλα τα φυσικορροφημένα μόρια μπορούν γρήγορα να σχηματίσουν έναν χημικό δεσμό με την επιφάνεια του προσροφητή και η χημική απορρόφηση θα συμβεί γρήγορα (Artioli,2008).

Η χημική προσρόφηση μπορεί να ταξινομηθεί σε τέσσερις μορφές (Alvetly, 2005):

Ανταλλαγή ιόντων: Η ανταλλαγή ιόντων συμβαίνει όταν η προσρόφηση καθοδηγείται από ηλεκτροστατικές δυνάμεις έλξης. Σε αυτή την ειδική περίπτωση, γνωστή ως ιοντοανταλλάκτες, το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στη στερεά επιφάνεια μέσω αντίθετων ηλεκτροστατικών φορτίων. Αυτός ο τύπος προσρόφησης αναφέρεται ως ηλεκτροστατική προσρόφηση. Η ευκολία των αντιδράσεων ανταλλαγής επηρεάζεται από τη φύση των εμπλεκόμενων ανόργανων ιόντων.

Πρωτονίωση (υποπερίπτωση ανταλλαγής ιόντων): Η πρωτονίωση παρατηρείται στην προσρόφηση βασικών ενώσεων, όπου οι ενώσεις αποκτούν θετικό φορτίο και απορροφώνται έντονα μέσω μηχανισμών ανταλλαγής ιόντων.

Δεσμοί υδρογόνου: Οι δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται όταν ένα άτομο υδρογόνου γεφυρώνει μεταξύ δύο ηλεκτραρνητικά άτομα. Αυτός ο τύπος προσρόφησης είναι δύσκολο να ταξινομηθεί ως καθαρά φυσικός ή χημικός, αλλά πιστεύεται ότι συνυπάρχει με τη διαδικασία πρωτονίωσης. Η ισχύς του δεσμού υδρογόνου αποδίδεται στη μερική μεταφορά φορτίου, σε αντίθεση με την πρωτονίωση όπου η μεταφορά φορτίου έχει ολοκληρωθεί.

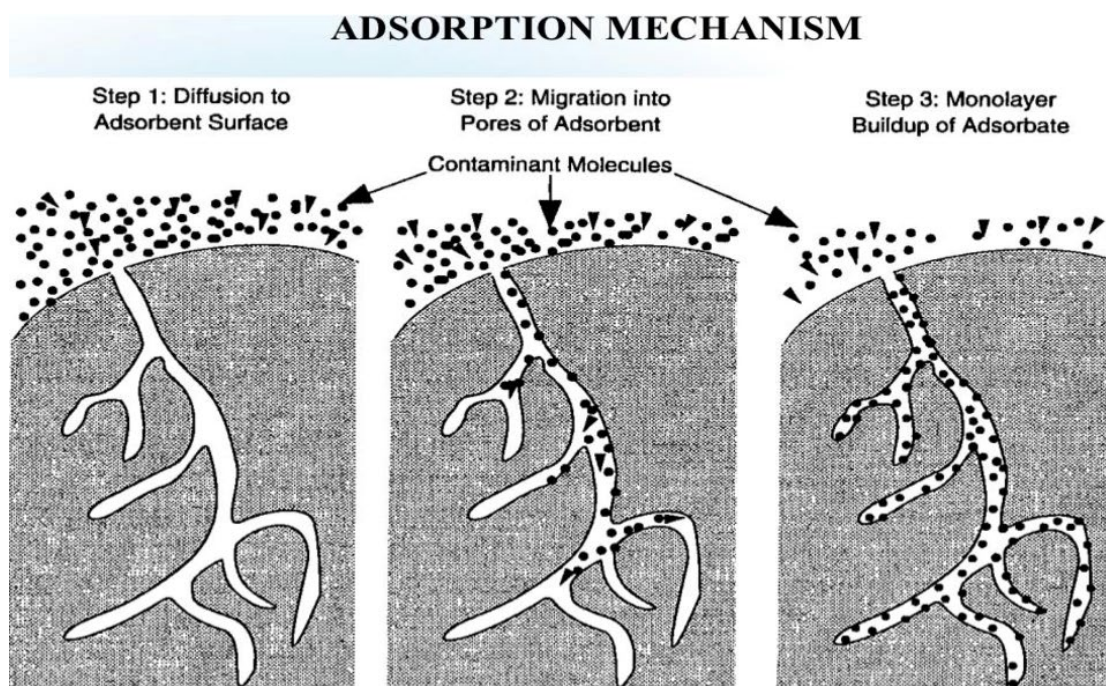
Σχηματισμός σύνθετων ενώσεων: Η προσρόφηση μπορεί επίσης να περιλαμβάνει το σχηματισμό πολύπλοκων ενώσεων. Τα σύμπλοκα σχηματίζονται μέσω αλληλεπιδράσεων μεταξύ υποκαταστημένων δοτών ηλεκτρονίων μεμονωμένων ζευγών και κατιόντων μετάλλων μετάπτωσης που ενεργούν ως δέκτες ηλεκτρονίων. Ο αριθμός και η διάταξη των υποκαταστατών γύρω από το μεταλλικό ιόν εξαρτάται από το συγκεκριμένο μέταλλο και το σχήμα των υποκαταστατών. Υπάρχουν δύο τύποι σύνθετων ενώσεων: ενώσεις εσωτερικής σφαίρας, όπου οι υποκαταστάτες συνδέονται άμεσα με το μεταλλικό ιόν και ενώσεις εξωτερικής σφαίρας, όπου οι υποκαταστάτες δεν συνδέονται άμεσα.

Πίνακας 1: χαρακτηριστικά προσροφήσεων

Χαρακτηριστικά προσροφήσεων	
Φυσική Προσρόφηση	Χημική Προσρόφηση
Η θερμότητα προσροφήσεως αερίου είναι μικρή μικρότερη από 20 kJ mol ⁻¹	Η θερμότητα προσροφήσεως αερίου είναι μεγάλη
Η διεργασία είναι αντιστρεπτή (με θέρμανση ή μείωση της πίεσης) και ταχεία	Η διεργασία είναι μη αντιστρεπτή και σχετικά αργή
Η διεργασία δεν είναι ειδική δηλαδή ότι ένα αέριο προσροφάται σε διάφορα υποστρώματα (υλικά)	Η διεργασία είναι σε μεγάλο βαθμό ειδική, δηλαδή η χημικώς προσροφημένη ουσία προσροφάται επιλεκτικά σε συγκεκριμένα υποστρώματα.
Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων είναι σημαντικός μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες	Ο αριθμός των προσροφημένων μορίων δεν μεταβάλλεται σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών.
Τα προσροφημένα μόρια σχηματίζουν μονοστιβάδες σε χαμηλές συγκεντρώσεις και πολλαπλές στοιβάδες σε υψηλότερες.	Τα προσροφημένα μόρια σχηματίζουν μονοστιβάδα
Δεν υπάρχει μεταφορά ηλεκτρονίων ακόμη και στην περίπτωση που το μόριο του αερίου υποστεί πόλωση από το στερεό.	Έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί στον σχηματισμό χημικού δεσμού αερίου-στερεού
Είναι ασθενής ο δεσμός του μορίου του αερίου με το στερεό. Συνδέονται με δυνάμεις van der Waals.	

Μηχανισμός προσρόφησης

Η διαδικασία προσρόφησης μπορεί να εξηγηθεί χρησιμοποιώντας έναν μηχανισμό τριών σταδίων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1. Στο πρώτο στάδιο, η ουσία διαχέεται από το χύμα ρευστό στη διεπιφάνεια μεταξύ του ρευστού και του προσροφητικού. Ο ρυθμός διάχυσης επηρεάζεται τόσο από τις ιδιότητες της ίδιας της ουσίας όσο και από τις υδροδυναμικές συνθήκες του ρευστού. Για παράδειγμα, η ανάδευση υγρού μπορεί να ενισχύσει τη μεταφορά μάζας της ουσίας. Μετά τη διάχυση, η ουσία υφίσταται προσρόφηση στην επιφάνεια του προσροφητικού και στη συνέχεια διαχέεται στους πόρους του προσροφητικού (δεύτερο στάδιο). Ο ρυθμός διάχυσης μέσα στην πορώδη δομή του προσροφητικού είναι ανεξάρτητος από την υδροδυναμική κατάσταση του ρευστού. Τέλος, στο τρίτο και ταχύτερο στάδιο, σχηματίζεται μια μονοστιβάδα της προσροφημένης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητικού. (Διαμαντόπουλος, 2007).



Εικόνα 1: Μηχανισμός απορρόφησης

2.2 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

2.2.1 Εξισώσεις προσρόφησης (ισόθερμες)

Ο όρος «ισόθερμος» αναφέρεται στη σχέση μεταξύ των συγκεντρώσεων ισορροπίας του προσροφητικού στην υγρή φάση και της ποσότητας προσρόφησης στη στερεά φάση σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (J. Wang & Guo, 2020). Ο όρος "ισόθερμος" υποδηλώνει ότι αναφέρεται συγκεκριμένα σε μια σταθερή θερμοκρασία. Η επιλογή της κατάλληλης ισόθερμης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου του εάν η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε έναν αντιδραστήρα ή στο περιβάλλον, τη συγκέντρωση και

τον αριθμό των προσροφημένων ουσιών, τον τύπο του προσροφητικού, τη φύση του υγρού και άλλες περιβαλλοντικές συνθήκες όπως το pH. Sawyer et al., 2003).

Η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται σε mol ανά g προσροφητή υπολογίζεται από την εξίσωση :

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

όπου C_o (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 (Λέκκας, 1996)

Μπορούμε να μοντελοποιήσουμε τα δεδομένα προσρόφησης ισορροπίας με τις ισόθερμες και να διερευνήσουμε τις πληροφορίες προσρόφησης, όπως τους μηχανισμούς προσρόφησης, τη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης, καθώς και τις ιδιότητες των προσροφητών από τις ισόθερμες (J. Wang & Guo, 2020).

Οι χημικές ισόθερμες περιγράφουν τη διαδικασία προσρόφησης μιας στιβάδας, οι φυσικές ισόθερμες αντιπροσωπεύουν την πολυστρωματική προσρόφηση, ενώ οι ισόθερμες ανταλλαγής ιόντων μπορούν να μοντελοποιήσουν τη διαδικασία προσρόφησης ανταλλαγής ιόντων.

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό υπολογίζεται με βάση την υπολειπόμενη συγκέντρωση (κυρίως σε ppm) στο διάλυμα. Κάθε ισόθερμη προσρόφησης έχει μαθηματικές εξισώσεις για τον υπολογισμό των άλλων παραμέτρων, όπως η ικανότητα προσρόφησης, και για την πρόβλεψη του μηχανισμού. Με βάση την αρχική συγκέντρωση (C_o), την υπολειπόμενη συγκέντρωση (C_t) τη στιγμή t και την υπόλοιπη συγκέντρωση στην ισορροπία (C_e) της χρωστικής στο διάλυμα, οι τιμές τοποθετούνται στις αντίστοιχες μαθηματικές εξισώσεις και το καλύτερα προσαρμοσμένο μοντέλο παρέχει πληροφορίες για μηχανισμούς της προσρόφησης και οι επιφανειακές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού. Πολλά μοντέλα προσρόφησης, συμπεριλαμβανομένων των ισόθερμων Henry, Langmuir, Dubinin Radushkevich, Freundlich, Temkin, Redlich Peterson, Koble Corrigan, Jovanovic και Halsey, έχουν αναπτυχθεί για την προσαρμογή πειραματικών δεδομένων για την πρόβλεψη του μηχανισμού προσρόφησης (μονοστοιβάδα/πολυστοιβάδες ή ομοιογενής/ετερογενής) (Ray et al., 2020).

2.2.2 ΙΣΟΘΕΡΜΗ LANGMUIR

Η ισόθερμος του Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης καθώς δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο υδατικό διάλυμα. Βασίζεται στην υπόθεση του σχηματισμού μιας μονοστιβάδας προσροφητικού ομοιογενώς στο προσροφητικό (Ray et al., 2020). Η διαδικασία προσρόφησης που ακολουθεί το ισόθερμο μοντέλο προσρόφησης Langmuir δείχνει ότι το χρησιμοποιούμενο προσροφητικό παρουσιάζει πεπερασμένο αριθμό πανομοιότυπων ενεργών θέσεων που είναι διαθέσιμες για την αλληλεπίδραση με το προσροφημένο και δεν υπάρχει πλευρική αλληλεπίδραση και

αγώνας λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης μεταξύ των προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια (Mittal & Mishra, 2014; Vijayaraghavan et al., 2006). Επομένως, προκύπτει ότι υπάρχει ομοιογενής κατανομή του προσροφητικού στην επιφάνεια του προσροφητικού, με σταθερή ενθαλπία και ενέργεια ενεργοποίησης προσρόφησης (Kundu & Gurta, 2006). Όταν όλες οι διαθέσιμες θέσεις ενεργής επιφάνειας καταληφθούν από το μόριο/ίον προσροφήματος, δεν θα λάβει χώρα περαιτέρω προσρόφηση στην επιφάνεια (Ray et al., 2020).

Το μοντέλο Langmuir βασίζεται σε πολλές υποθέσεις. Υποθέτει ότι η ενέργεια προσρόφησης παραμένει σταθερή και δεν αλλάζει με την επιφανειακή κάλυψη του προσροφημένου υλικού. Επιπλέον, υποθέτει ότι δεν υπάρχει πλευρική κίνηση του προσροφημένου υλικού κατά μήκος της διεπαφής και ότι η διαδικασία προσρόφησης είναι αναστρέψιμη. Επιπλέον, το μοντέλο Langmuir δεν υποθέτει καμία αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων της προσροφημένης ουσίας (Γεντεκάκης, 2010· Λέκκας, 1996· Sawyer et al., 2003).

Η συνηθέστερη μαθηματική αναπαράσταση της ισόθερμης προσρόφησης Langmuir περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$Q = \frac{QbC_e}{1 + bC_e} \text{ όπου:}$$

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

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

b = Παράμετρος της ισόθερμου Langmuir, l/mg, σχετίζεται με την ενθαλπία

2.2.3 ΙΣΟΘΕΡΜΗ FREUNDLICH

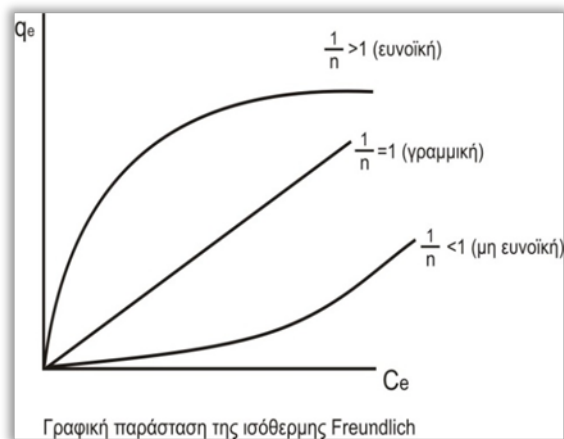
Η ισόθερμη Freundlich είναι ιδιαίτερα αποδεκτή για ετερογενή συστήματα προσρόφησης στα οποία το προσροφητικό παρουσιάζει ανόμοιες ενεργές επιφανειακές θέσεις με ανομοιόμορφη κατανομή ενεργειών (Kumar et al., 2017). Αυτή η ισόθερμη δεν περιορίζεται στην κατασκευή μιας μονοστιβάδας προσροφητικού υλικού πάνω σε προσροφητικό, αλλά ακολουθεί μια πολυστρωματική τάση (Ray et al., 2020). Υποθέτει ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του προσροφητικού στο διάλυμα τόσο αυξάνεται και η συγκέντρωση του προσροφητικού στην επιφάνεια του προσροφητικού και επομένως έχει μια εκθετική έκφραση η οποία είναι :

$$q_e = KC_e^{1/n} \text{ όπου:}$$

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: Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich

Το γράφημα προσρόφησης Freundlich (Εικόνα 1) σχεδιάζεται μεταξύ $\log Q_e$ και $\log C_e$ για να βοηθήσει στον υπολογισμό της ικανότητας προσρόφησης και της έντασης προσρόφησης χρησιμοποιώντας τομή και κλίση, αντίστοιχα (Ray et al., 2020). Μια υψηλότερη τιμή $1/n$ ($1/n > 1$) δείχνει ότι το προσροφητικό λειτουργεί καλά για διαλύματα υψηλής συγκέντρωσης, ωστόσο, η χαμηλή τιμή του $1/n$ ($1/n < 1$) δείχνει τη δυνατότητα της ικανότητας προσρόφησης του προσροφητικού για διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης (H. Yan et al., 2012). Γενικά, τα στρωματοποιημένα υλικά ή τα υβριδικά υλικά ακολουθούν την ισόθερμη προσρόφησης Freundlich, καθώς ένα διαφορετικό μοντέλο ενδοδομής σε υβριδικά υλικά περιορίζει τον σχηματισμό μιας ίδιας μονοστιβάδας προσροφητικού στην επιφάνεια (Ray et al., 2020).

Πιο συγκεκριμένα 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

Η εξίσωση Freundlich έχει ένα σημαντικό μειονέκτημα, το οποίο είναι η αδυναμία της να προβλέψει ένα μέγιστο προσρόφησης. Η παράμετρος K στην εξίσωση σημαίνει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε μια ομοιόμορφη επιφάνεια επηρεάζεται από την επιφανειακή κάλυψη. Οι ερευνητές έχουν συχνά χρησιμοποιήσει τις παραμέτρους K και $1/n$ για να αποκτήσουν γνώσεις σχετικά με τους μηχανισμούς προσρόφησης και έχουν ερμηνεύσει τις πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμότητας ως ενδείξεις διαφόρων θέσεων δέσμευσης. Ωστόσο, αυτά τα ισόθερμα διαγράμματα είναι ανεπαρκή για την περιγραφή των μηχανισμών προσρόφησης στις επιφάνειες των συστατικών του εδάφους (Sawyer et al., 2003).

2.2.4 ΙΣΟΘΕΡΜΗ DUBILIN- RADUSHKEVISH(DR)

Η ισόθερμη προσρόφησης DR είναι εφαρμόσιμη για ετερογενείς επιφάνειες και ο μηχανισμός προσρόφησης εκφράζεται χρησιμοποιώντας την κατανομή ενέργειας Gauss σε ετερογενείς επιφάνειες (Çelebi et al., 2007). Αυτή η ισόθερμη θεωρείται για τα μικροπορώδη προσροφητικά και ακολουθεί έναν μηχανισμό πλήρωσης πόρων (Vijayaraghavan et al., 2006). Είναι επίσης μια ισόθερμη εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία (Günay et al., 2007). Βοηθά στη διάκριση της φυσικής απορρόφησης και της χημειορόφησης του προσροφητικού στο προσροφητικό με τον υπολογισμό της μέσης ελεύθερης ενέργειας (E) : $E = 1/\sqrt{2}\beta$ (Vijayaraghavan et al., 2006). Η τιμή E μικρότερη από 8 kJ/mol ($E < 8$) σημαίνει ότι η προσρόφηση ακολουθείται από φυσικές αλληλεπιδράσεις. Ωστόσο, εάν είναι περισσότερο από 8 kJ/mol ($E > 8$) σημαίνει ότι η προσρόφηση γίνεται με χημειορόφηση.

Η ισόθερμη προσρόφησης DR μετά από κατανομή τύπου Gauss σε ετερογενείς επιφάνειες μπορεί να εκφραστεί με την εξίσωση:

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

$$\text{με } \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \text{ Οπου:}$$

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}

Ακολουθώντας το ισόθερμο γράφημα προσρόφησης DR μεταξύ $\ln Q_e$ και ε^2 , το β μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την κλίση, η οποία μπορεί περαιτέρω να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του μηχανισμού προσρόφησης (Ray et al., 2020).

2.2.5. ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ (BET)

Η ισόθερμη BET πήρε το όνομά της από τους Brunauer, Emmet και Teller, οι οποίοι την εισήγαγαν για να εξηγήσουν την κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού πέρα από ένα μόνο μοριακό στρώμα. Χρησιμοποιείται κυρίως για αέρια ρευστά, η δυνατότητα εφαρμογής της ισόθερμης BET στο νερό είναι περιορισμένη (Διαμαντόπουλος, 2007 ; Sawyer et al., 2003). Η εξίσωση που περιγράφει την ισόθερμη BET είναι η εξής:

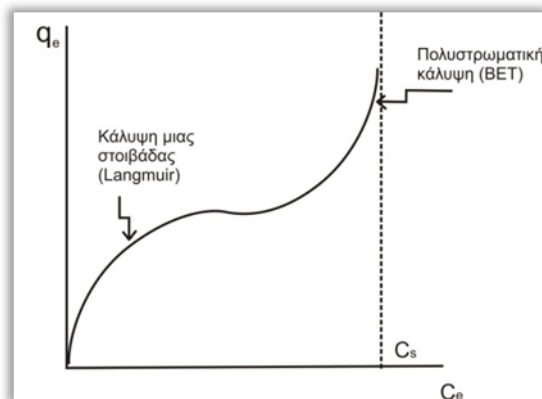
$$\frac{q_e}{Q} = \frac{BC_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (B-1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]}$$

όπου, Q και B: Σταθερές της ισοθέρμου BET που προσδιορίζονται με πειραματικά δεδομένα.

Η γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης BET 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 2: Γραφική αναπαράσταση της ισοθέρμου BET

2.3 ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Για τη διερεύνηση του χημικού ρυθμού προσρόφησης και του βήματος καθορισμού του ρυθμού της διαδικασίας προσρόφησης, διερευνώνται τα μοντέλα χημικής κινητικής των αντιδράσεων. Ένας αριθμός κινητικών μοντέλων έχει προταθεί για τη μελέτη της σειράς αντίδρασης της διαδικασίας προσρόφησης, όπως αναστρέψιμη πρώτης τάξης, αναστρέψιμη δεύτερης τάξης, μη αναστρέψιμη πρώτης τάξης, μη αναστρέψιμη δεύτερης τάξης, ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερη- τάξη, μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης και ούτω καθεξής. Γενικά, τα μοντέλα χημικής κινητικής της προσρόφησης μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: (1) μοντέλα κινητικής αντίδρασης προσρόφησης. και (2) κινητικά μοντέλα διάχυσης προσρόφησης. Τα κινητικά μοντέλα αντίδρασης προσρόφησης προέρχονται από την κινητική της χημικής αντίδρασης. Ωστόσο, τα κινητικά μοντέλα διάχυσης προσρόφησης βασίζονται στα ακόλουθα τρία στάδια: (1) διάχυση υγρού φιλμ ή εξωτερική διάχυση: διάχυση προσροφητικού υλικού κατά μήκος του υγρού φιλμ γύρω από τα προσροφητικά σωματίδια. (2) ενδοσωματιδιακή διάχυση: διάχυση μέσω των πόρων. και (3) διπλό εκθετικό μοντέλο:

κατά συνέπεια προσρόφηση και εκρόφηση μεταξύ του μορίου του προσροφητικού και των ενεργών θέσεων του προσροφητικού (Ray et al., 2020).

Συνήθως, επιλέγονται τρία διαφορετικά μοντέλα για τη μελέτη της χημικής κινητικής της απομάκρυνσης ρύπων από τα λύματα, δηλαδή τα μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδο δευτέρης τάξης και μοντέλα ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Η χημική κινητική χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του σταδίου ελέγχου του ρυθμού, της επιλογής του υλικού ως προσροφητικού και παρέχει επίσης πληροφορίες για το πώς άλλοι παράγοντες, όπως το pH και ο χρόνος επηρεάζουν την αντίδραση (Ray et al., 2020).

2.3.1 ΕΞΙΣΩΣΗ ΨΕΥΔΟ- ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ (Pseudo – first order)

Ο Lagergren πρότεινε ένα ψευδοκινητικό μοντέλο πρώτης τάξης το 1898 το οποίο εφαρμόζεται ευρέως και είναι αποδεκτό για συστήματα στερεών υγρών (Ray et al., 2020) και η εξίσωση μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

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

όπου το Q_e (mg/g) και το Q_t δηλώνουν την ικανότητα προσρόφησης του προσροφητικού σε ισορροπία και χρόνο t (min), αντίστοιχα και k_1 είναι η σταθερά του ρυθμού (min^{-1}). Το k_1 μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση του οικοπέδου μεταξύ $\log(Q_e - Q_t)$ έναντι t . Αυτή η γραφική παράσταση βοηθά επίσης στον έλεγχο του προβλεπόμενου Q_e από την αναχαίτιση.

Η παραπάνω εξίσωση του Lagergren 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 (O. Ifelebuogu, 2012; Tseng et al., 2014). Το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία για την υψηλή συγκέντρωση προσροφητικού στο διάλυμα (Ray et al., 2020).

2.3.2 ΕΞΙΣΩΣΗ ΨΕΥΔΟ – ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ (Pseudo – second order)

Το μοντέλο ψευδο-δευτέρης τάξης έχει το πλεονέκτημα της διερεύνησης της κινητικής προσρόφησης για διαλύματα χαμηλής συγκέντρωσης (Ray et al., 2020). Ο Ho περιέγραψε το ψευδοκινητικό μοντέλο δευτέρης τάξης το 1995 για την προσρόφηση δισθενών μεταλλικών ιόντων στην τύρφη (Y. S. Ho & McKay, 1998). Σε μια αντίδραση ψευδο-δευτέρης τάξης, το στάδιο περιορισμού του ρυθμού είναι η χημειορόφηση και η ικανότητα προσρόφησης εξαρτάται κυρίως από τις ενεργές επιφανειακές θέσεις στο προσροφητικό (Ray et al., 2020). Η διαφορική εξίσωση για το μοντέλο ψευδο-δευτέρης τάξης παριστάνεται ως:

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

όπου k_2 ($gg^{-1} \text{ min}^{-1}$) 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 υποθέτουσα μπορεί να υπολογιστεί η σταθερά K_2 ($gg^{-1} \text{ min}^{-1}$) της ψευδο – δεύτερης τάξης απορρόφησης (O. Ifelebugu, 2012; Tseng et al., 2014). Ο ρυθμός προσρόφησης μολυσματικών ουσιών από λύματα αποβλήτων που περιέχουν μεταλλικά ιόντα χαμηλών ppm και άλλους ρύπους μελετάται με τη χρήση κινητικών ψευδο-δευτερόλεπτων (Ray et al., 2020).

2.3.3 ΕΞΙΣΩΣΗ ELOVICH

Το μοντέλο κινητικής προσρόφησης Elovich ή κινητικό μοντέλο «Roginsky Zeldovich» είναι πιο συμβατό με τη χημειορόφηση και προτάθηκε από τους Roginsky και Zeldovich (Low, 1960). Εφάρμοσαν αυτό το μοντέλο για να εξηγήσουν την προσρόφηση CO στο MgO. Αργότερα, οι Elovich και Zhabrona διερεύνησαν την προσρόφηση αιθυλενίου και υδρογόνου ακολουθώντας την ίδια εξίσωση. Έτσι η εξίσωση Elovich εξηγεί τη χημική φύση της κινητικής της προσρόφησης χωρίς εκρόφηση και μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

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

Οποιαδήποτε διαδικασία προσρόφησης που ακολουθεί το κινητικό μοντέλο Elovich παρέχει μια ευθεία γραμμή για την απεικόνιση των δεδομένων προσρόφησης με Qt έναντι $\ln t$. Η τιμή του β παράγεται από την κλίση του γραφήματος και η τιμή του α μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την τιμή του β και την τομή του γραφήματος (Ray et al., 2020).

2.3.4 ΜΟΝΤΕΛΟ ΕΝΔΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ (Intraparticle diffusion)

Το μοντέλο ρυθμού ενδοσωματιδιακής διάχυσης εφαρμόζεται συνήθως για τα πορώδη υλικά και η διάχυση του προσροφημένου σε πόρους διαφορετικού μεγέθους είναι το φαινόμενο της φυσικοπροσρόφησης (Ray et al., 2020). Το στάδιο περιορισμού του ρυθμού κατά τη μεταφορά μορίων/ιόντων προσροφήματος από το διάλυμα στην προσροφητική στερεή επιφάνεια είναι η διάχυση μέσω ενδοσωματιδιακής διάχυσης (Mckay, 1984). Η διάχυση μέσω του μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης αντιπροσωπεύεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$qt = k_p * t^{1/2} + C$$

Με qt να αντιπροσωπεύει την ποσότητα που προσροφήθηκε σε χρόνο t , C η σταθερά και k_p ($mg/g \text{ min}^{1/2}$) η σταθερά της ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Το μοντέλο της ενδο-μοριακής διάχυσης σχετίζεται με την εξωτερική διάχυση, διάχυση πόρων, επιφανειακή διάχυση της ουσίας στο εσωτερικό της επιφάνειας του προσροφητή .

2.3.5 Μοντέλο ισχύος(Power)

Η εξίσωση του μοντέλου ισχύος εκφράζεται συνήθως ως:

$$q = k * t^n \text{ όπου:}$$

q είναι η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται τη χρονική στιγμή t (ικανότητα προσρόφησης)

k είναι η σταθερά του ρυθμού ή ο συντελεστής ρυθμού προσρόφησης

t είναι ο χρόνος επαφής ή η διάρκεια της προσρόφησης

n είναι ο κινητικός εκθέτης που δείχνει τη σειρά της αντίδρασης ή το βήμα ελέγχου του ρυθμού.

Η εξίσωση του μοντέλου ισχύος υποθέτει μια σχέση ισχύος-νόμου μεταξύ της ικανότητας προσρόφησης και του χρόνου επαφής. Υποδηλώνει ότι η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί μια συνάρτηση ισχύος, με το ρυθμό προσρόφησης να είναι ανάλογος με την η δύναμη του χρόνου.

Οι τεχνικές ανάλυσης μη γραμμικής παλινδρόμησης χρησιμοποιούνται συνήθως για την εκτίμηση των τιμών της σταθεράς ρυθμού (k) και του κινητικού εκθέτη (n) ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγωνικών υπολειμμάτων μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των προβλέψεων του μοντέλου.

Η εξίσωση του μοντέλου ισχύος έχει εφαρμοστεί σε διάφορα συστήματα προσρόφησης και έχει δείξει καλές ικανότητες προσαρμογής για ένα ευρύ φάσμα διαλυμένων ουσιών και προσροφητικών ουσιών..

Ο κινητικός εκθέτης (n) στην εξίσωση του μοντέλου ισχύος χρησιμοποιείται συχνά για να ερμηνεύσει το βήμα ελέγχου του ρυθμού της διαδικασίας προσρόφησης. Για παράδειγμα, εάν ο κινητικός εκθέτης βρεθεί κοντά στο 1, υποδηλώνει ότι η διαδικασία προσρόφησης ελέγχεται κυρίως από εξωτερική μεταφορά μάζας, όπως η διάχυση μορίων διαλυμένης ουσίας από το χύμα διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητή. Από την άλλη πλευρά, εάν ο κινητικός εκθέτης είναι σημαντικά διαφορετικός από το 1, μπορεί να υποδεικνύει ότι άλλοι παράγοντες, όπως η ενδοσωματιδιακή διάχυση ή οι χημικές αντιδράσεις, επηρεάζουν τη διαδικασία προσρόφησης.

Αξίζει να αναφερθεί ότι ενώ η εξίσωση του μοντέλου ισχύος παρέχει έναν απλό και βολικό τρόπο για την περιγραφή της κινητικής της προσρόφησης, μπορεί να μην αποτυπώνει πάντα τους πολύπλοκους μηχανισμούς και συμπεριφορές της προσρόφησης με ακρίβεια. Σε ορισμένες περιπτώσεις, πιο εξελιγμένα μαθηματικά μοντέλα, όπως τα μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξης ή ψευδο-δεύτερης τάξης, μπορεί να απαιτούνται για την καλύτερη αναπαράσταση της κινητικής προσρόφησης.

3. Πορώδη υλικά

Ως επιφανειακή διαδικασία, ένας βασικός παράγοντας για την προσρόφηση είναι η επιφάνεια του προσροφητικού. Το προσροφητικό με μεγαλύτερη επιφάνεια έχει μεγαλύτερη ικανότητα να προσροφήσει ουσίες. Για το λόγο αυτό, τα καλύτερα προσροφητικά είναι οι πορώδεις ουσίες ή γενικότερα αυτές με τη μεγαλύτερη επιφάνεια ανά μονάδα όγκου (π.χ. ενεργός άνθρακας) (Artioli, 2008)

Το πορώδες υλικό μπορεί να οριστεί ως κάθε στερεό ή κυρίως στερεό υλικό που παρουσιάζει πόρους στη δομή του, δίνοντας ορισμένα χαρακτηριστικά σχετικά με το πορώδες του συστήματος, το μέγεθος των πόρων και το κλάσμα του όγκου πόρων που αφορά τον συνολικό όγκο του υλικού (Ishizaki et al, 1998). Οι συμπαγείς πόροι παρουσιάζουν διάφορα σχήματα και μεγέθη, με αποτέλεσμα να ταξινομούνται σε διαφορετικές κατηγορίες. Όσον αφορά την προσβασιμότητα ενός εξωτερικού υγρού, τα σχήματα πόρων χωρίζονται σε τρεις τύπους: κλειστούς πόρους, πόρους ανοιχτούς από το ένα άκρο (γνωστοί και ως τυφλοί πόροι) και πόροι ανοιχτοί και από τα δύο άκρα (Sing, 1985). Με βάση το σχήμα τους, οι πόροι μπορούν να ταξινομηθούν σε κυλινδρικούς, σε σχήμα μπουκαλιού μελανιού ή σε σχήμα χωνιού. Επιπλέον, για να θεωρηθεί μια επιφάνεια πορώδης, πρέπει να εμφανίζει ανωμαλίες όπου το βάθος είναι μεγαλύτερο από το πλάτος, σύμφωνα με τον προαναφερθέντα ορισμό (Sing, 1985).

Η Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας (IUPAC) ταξινομεί τους στερεούς πόρους με βάση τη διάμετρό τους σε τρεις κατηγορίες: μικροπορώδεις (<2 nm), μεσοπορώδεις (2–50 nm) και μακροπορώδεις (>50 nm) (Hess, 2013).

Τα πιο ευρέως αναγνωρισμένα υλικά που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά περιλαμβάνουν:

- Ενεργός άνθρακας
- Ενεργοποιημένη αλουμίνα (ή βωξίτης)
- Πυρίτιο (Silica Gel)
- Μοριακά κόσκινα (όπως ζεόλιθοι με κρυσταλλική δομή)
- Συνθετικά πολυμερή

Αρκετοί βασικοί παράγοντες επηρεάζουν την ικανότητα προσρόφησης ενός προσροφητικού υλικού, και συγκεκριμένα:

- Η ειδική επιφάνεια (SSA)
- Το μέγεθος και η κατανομή των πόρων του
- Πολικότητα.

3.1 Ζεόλιθος

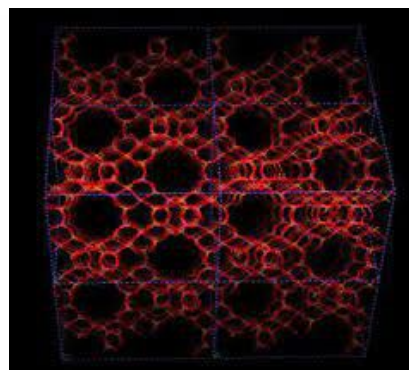
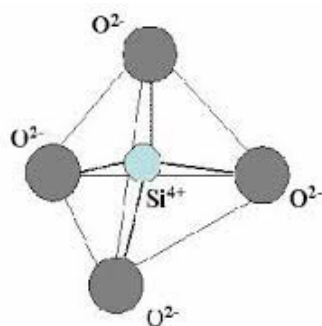
Οι πιο πολλοί φυσικοί ζεόλιθοι δημιουργούνται από ηφαιστειακή δραστηριότητα. Το ηφαιστειο εκρήγνυται και το μάγμα διαπερνάει τον φλοιό της γης καθώς εκρέεται με τη μορφή λάβας μαζί με σκόνη, πυκνή τέφρα και αέρια. Όταν φτάσει στη θάλασσα, η λάβα υφίσταται αντιδράσεις με το αλάτι και το νερό και έτσι κατά το πέρασ χιλιάδων ετών, έχουν οδηγήσει στην παραγωγή κρυσταλλικών στερεών, γνωστών ως ζεόλιθοι (Harpel et al., 2008; Moshoeshoe et al., 2017). Ο ζεόλιθος μπορεί να παραχθεί από φυσικά ορυκτά ή μπορεί να συντεθεί χημικά (Dyer, 1988).

Οι ζεόλιθοι είναι ανόργανοι μικροπορώδεις αργιλοπυριτικοί κρύσταλλοι, οι οποίοι έχουν ευρείες εφαρμογές στον καθαρισμό/μαλάκωμα του νερού, στον διαχωρισμό/αφυδάτωση αερίων, και στις βιομηχανίες πετρελαίου/άνθρακα/χημικής βιομηχανίας (H. Zhang et al., 2023) λόγω της μοναδικής δομής τους, της υψηλής θερμικής σταθερότητας, της ανταλλαγής ιόντων, της εξαιρετικής καταλυτικής δραστηριότητας και εύκολης τροποποίησης-λειτουργικότητας (Feng et al., 2021; C. Li et al., 2018).

3.1.1 Βασικές πληροφορίες και δομή.

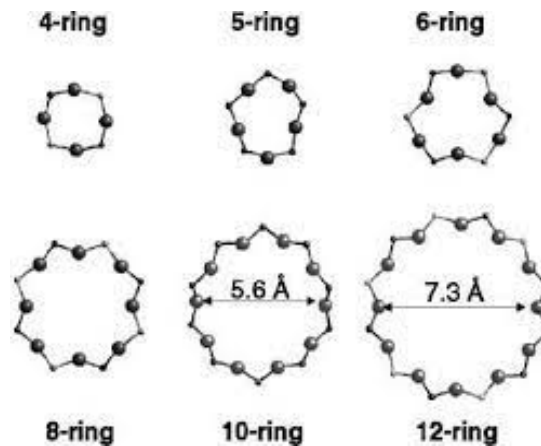
Το 1756 ο ορυκτολόγος Axel Fredrik Cronstedt ανακάλυψε, ότι κατά την απότομη θέρμανση του ορυκτού stilbite, παράγεται μεγάλη ποσότητα ατμού από το νερό, οι οποίες απορροφάτε από το ορυκτό. Σύμφωνα με αυτή την ιδιότητα ονόμασε το ορυκτό ζεόλιθο (der & Jairo Antonio Cubillos Lobo aus El Bagre, 2005).

Το πλαίσιο του ζεόλιθου μπορεί να περιγραφεί από θεμελιώδης δομικές μονάδες κυψελοειδούς μορφής, σχηματιζόμενη από τετράεδρα πυριτίου και οχτάεδρα αργιλίου, οι οποίες αποτελούνται από τετράεδρο Si – O (SiO_4) και Al–O τετράεδρο (AlO_4) συνδεδεμένο μέσω ατόμων O (οξυγόνου) κοινής κορυφής (εικόνα 3,) (H. Zhang et al., 2023). Η αναλογία (Si+Al)/O να ισούται με $\frac{1}{2}$ (Διονυσίου, 2010).



Εικόνα 3: Δομή ζεόλιθου (τετράεδρο πυριτίου και αργιλίου)

Οι ζεόλιθοι μπορούν να ταξινομηθούν σε ζεόλιθους μικρών, μεσαίων, μεγάλων και εξαιρετικά μεγάλων πόρων με βάση τον αριθμό των τετραεδρικών ατόμων που βρίσκονται στο άνοιγμα των πόρων. Οι ζεόλιθοι με μικρούς πόρους περιέχουν 8 άτομα, ενώ αυτοί με μεσαίους και μεγάλους πόρους περιέχουν 10 και 12 άτομα. Οι ζεόλιθοι εξαιρετικά μεγάλου πόρου (ΕΜΠ) περιέχουν περισσότερα από 12 άτομα στο άνοιγμα πόρων (εικόνα 4). Τα ΕΜΠ έχουν μεγάλες δυνατότητες ως προσροφητές και καταλύτες λόγω των μεγάλων διαμέτρων πόρων και της ικανότητας προσρόφησης, και η σύνθεσή τους εξακολουθεί να αποτελεί κινητήρια δύναμη στην ανάπτυξη νέων δομών ζεόλιθου (Raman, 2022).



Εικόνα 4: Ταξινόμηση ζεόλιθων με βάση των τετραδικών ατόμων.

Τα ορυκτά αυτά έχουν την ικανότητα να ελκύουν και να δεσμεύουν στο εσωτερικό τους κατιόντα λόγω του αρνητικού τους φορτίου (Delkash et al., 2015; Huang et al., 2015). Η δομή του ζεόλιθου εμφανίζει κοιλότητες (2-7nm), οι οποίες καταλαμβάνονται από ιόντα και μόρια νερού. Αυτά παρουσιάζουν αξιόλογη ελευθερία κινήσεων, με αποτέλεσμα να οδηγούνται στο φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής και της αφυδάτωσης, τα οποία παρουσιάζουν αντιστρεπτότητα (Patdhanagul et al., 2012). Ουσιαστικά πρόκειται για ένυδρα κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά άλατα στοιχείων των ομάδων των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών, όπως είναι το νάτριο (NA), το κάλιο (KA), το μαγνήσιο (Mg) και το ασβέστιο (Ca) (Patdhanagul et al., 2012).

Συχνή ανταλλαγή εντός των καναλιών του πλέγματος των ζεόλιθων, είναι η αντικατάσταση του Ca από K και Na και αντίθετα. Ανάλογα με το είδος του ζεόλιθου, έχουμε λιγότερες ή περισσότερες υποκαταστάσεις Si από Al. Ο λόγος Si/Al παίζει κεντρικό ρόλο στην απόδοση προσρόφησης ζεόλιθου (Gerrard et al., 2004). Η μεγαλύτερη αναλογία οδηγεί σε υψηλότερη θερμική και φυσική σταθερότητα δηλαδή όσο περισσότερες υποκαταστάσεις Si από Al έχουμε, τόσο ασθενέστεροι γίνονται οι δεσμοί άρα το υλικό γίνεται όλο και πιο δραστικό (δεδομένου ότι οι δεσμοί Si-O είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Al-O) (Περράκης, 2007). Παρόλα αυτά, οι ζεόλιθοι με χαμηλότερο λόγο Si/Al παρουσιάζουν υψηλότερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων επειδή όσο περισσότερο αλουμίνιο στη δομή τόσο περισσότερες κατιονικές θέσεις θα δημιουργηθούν (Delkash et al., 2015b).

Η ποσότητα του προσροφημένου νερού στους διαύλους (ζεολιθικό νερό) κυμαίνεται από 10 – 25 % του αφυδατωμένου μέλους. Το νερό αυτό αποβάλλεται συνεχώς με θέρμανση πάνω από 100 °C και μπορεί να ξανά προσροφηθεί με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας. (Πετρίδης & Καρασαββίδης, 2012 ; Περράκης, 2007).

Γενικά οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένες ιδιότητες :

- 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

3.1.2 Κρυστάλλωση

Κρυστάλλωση λέγεται η απομάκρυνση ενός συστατικού από ένα διάλυμα με τη μορφή στερεών κρυσταλλικών σωματιδίων. Η διαδικασία κρυστάλλωσης του ζεόλιθου χωρίζεται σε δύο στάδια: αυτό της πυρήνωσης και της ανάπτυξης (Blaser & Federsel, 2010). Στο στάδιο της πυρήνωσης, τα είδη της πρώτης ύλης και οι παράγοντες που κατευθύνουν τη δομή σχηματίζονται ή αναδιατάσσονται για να δημιουργήσουν έναν πυρήνα με κρίσιμο μέγεθος, μετά τον οποίο ο πυρήνας εξελίξεται γρήγορα στο στάδιο ανάπτυξης για να δημιουργήσει μακροσκοπικούς κρυστάλλους σε κλίμακα νανο ή micron. Το στάδιο πριν την δημιουργία του πυρήνα αναφέρετε ως περίοδος επαγωγής (Zhang et al., 2023). Με μικρές αλλαγές στην χημική σύνθεση των πρώτων υλών, η θερμοκρασία και ο χρόνος κρυστάλλωσης θα αλλάξουν και θα παραχθούν ζεόλιθοι με διαφορετικούς πόρους.

3.1.3 Θερμική επεξεργασία

Οι ζεόλιθοι σχηματίζονται από τη σκληρή λάβα είτε κατά τη διαγένεση της ταφρικής μεταμόρφωσης του σωρού της λάβας είτε κατά την υδροθερμική αλλοίωση στην θάλασσα (Weisenberger, 2009).

Η θέρμανση ή η αφυδάτωση των ζεόλιθων έχει ως αποτέλεσμα υψηλούς όγκους κενών, οι οποίοι προσδίδουν στον ζεόλιθο το λεγόμενο «μοριακό κόσκινο» και απορροφητικές ιδιότητες (Moshoeshoe et al., 2017). Τα μοριακά κόσκινα επιτρέπουν μόνο σε μόρια συγκεκριμένου μεγέθους (ίσου ή μικρότερου από το μέγεθος των πόρων) να διασχίσουν τα κανάλια εισόδου, ενώ τα μόρια που είναι μεγαλύτερα από το μέγεθος των πόρων εξαιρούνται. Μόλις αφυδατωθούν, τα μόρια αερίου ή υγρού που είναι αρκετά μικρά για να περάσουν από τα ανοίγματα των καναλιών μπορούν να απορροφηθούν στην εσωτερική δομή του ζεόλιθου, ενώ τα μεγαλύτερα μόρια αποκλείονται (Bygarr & Yoshimura, 2001).

Η θερμική επεξεργασία με ζεόλιθο βελτιώνει την απόδοσή του στη μοριακή προσρόφηση όπως οι πτητικές οργανικές ενώσεις και προσρόφησης της αμμωνίας, επειδή θα εξατμιστεί το νερό και άλλα πτητικά μόρια που υπήρχαν στους πόρους και τις κοιλότητες του ζεόλιθου καθώς για παράδειγμα θα εκκενωθεί χώρος για τη δέσμευση περισσότερων ρύπων (Delkash et al., 2015a; Ohgushi & Nagae, 2003). Η θερμική ενεργοποίηση θα πρέπει να

πραγματοποιείται υπό ελεγχόμενες συνθήκες, λόγο του ότι η ακραία θερμική επεξεργασία μπορεί να διαλύσει τη δομή του ζεόλιθου και να ελαχιστοποιήσει τις διαθέσιμες θέσεις πρόσδεσης και προσρόφησης (Akdeniz & Ülkü, 2007; Delkash et al., 2015a).

Η υδροθερμική σταθερότητα, όσον αφορά τις καταλυτικές εφαρμογές είναι ιδιαίτερα σημαντική. Σε σύγκριση με τα μεσοπορώδη στερεά, οι ζεόλιθοι διαθέτουν εξαιρετική υδροθερμική σταθερότητα (Corma, 1997) Οι περισσότεροι ζεόλιθοι με πυκνή δομή αποδείχθηκε ότι είναι σχετικά σταθεροί υπό επεξεργασία για 72 ώρες σε θερμοκρασίες έως 513 K, χάνοντας το πολύ 20% της κρυσταλλικότητας τους. Από τη άλλη μεριά, οι περισσότεροι ζεόλιθοι ανοιχτής δομής παρουσιάζουν ισχυρότερη αποικοδόμηση, με απώλεια κρυσταλλικότητας έως και 80%. Επίσης, είναι γνωστό ότι το αλουμίνιο πλαισίου μπορεί να αφαιρεθεί από το πλέγμα ζεόλιθου παρουσία ατμού, σχηματίζοντας είδη αλουμινίου εκτός πλαισίου (Van Donk et al., 2003). Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Al, οι ζεόλιθοι επηρεάζονται περισσότερο από τον ατμό (Hess, 2013).

Η θερμική σταθερότητα εξαρτάται κατά πολύ από το πάχος του τοιχώματος και τον πρόδρομο πυριτίου. Από την άλλη η υδροθερμική σταθερότητα επηρεάζεται από το πάχος του τοιχώματος, τον βαθμό πολυμερισμού, καθώς και τη δομή των πόρων (Hess, 2013).

3.1.4 ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ

Ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος από την οικογένεια heulandite (HEU) μαζί με τον μορτενίτη έχουν δείξει πολύ θετικές και αποτελεσματικές επιδόσεις αφού είναι οι πιο συνηθισμένοι ζεόλιθοι στην Ελλάδα, με ποσοστό που κυμαίνεται από 23-79% (Διονυσίου, 2010). Ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος με αναλογία Si/Al 4-5 και χημικό τύπο: $(Ca, Mg, Na, K)_6(Al_6Si_3 O_{72})_{20}H_2O$ παρουσιάζει πολύ υψηλή φυσικοχημική αντοχή και σχετικά υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων με άφθονα κοιτάσματα σε όλο τον κόσμο (Gedik & Imamoglu, 2008).

Ο κλινοπτιλόλιθος χαρακτηρίζεται ως μικρή, κοκκώδης, ομοιογενής μάζα με κρυστάλλους που έχουν κοφτερές ακμές και είναι τελείως καθαροί χωρίς ορατές προσμίξεις. Οι κρύσταλλοί αυτοί όπως όλοι οι ζεόλιθοι αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά μόρια οξυγόνου, παρασκευάζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς (H. Zhang et al., 2023).

Η δομή του εμφανίζει μικρούς και μεγάλους κενούς χώρους με κανάλια τα οποία παρουσιάζουν μέγεθος από 0.44 – 0.72 nm, οι οποίοι καταλαμβάνονται από μόρια νερού αλλά και από εναλλακτικά κατιόντα, κυρίως Ca^{2+} , Na^+ , K^+ τα οποία εναλλάσσονται 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 ανιόντα από υδατικά διαλύματα, όπως χρωμικά, νιτρικά, θειικά και ιόντα σεληνίου αλλά και οργανικές ενώσεις έχουν αποδειχθεί ότι μπορούν να προσροφήσουν από κλινοπτιλόλιθο (με χημική μετατροπή) (Διονυσίου, 2010)

3.1.5 Εφαρμογές κλινοπτιλόλιθου

Εφαρμόζεται ως χημικό κόσκινο, πρόσθετο ζωοτροφών και τροφίμων, καθώς και ως απορροφητής αερίων και οσμών. Είναι κατάλληλο για τέτοιες εφαρμογές λόγω της μεγάλης

ποσότητας πόρων, της υψηλής αντοχής του σε ακραίες θερμοκρασίες και της ουδέτερης βασικής δομής του (Karaca, 2004).

Λόγω των καλών ιδιοτήτων ανταλλαγής ιόντων που προκύπτουν από το αρνητικό φορτίο του πλαισίου και το καθορισμένο μέγεθος των πόρων, ο κλινοπιλόλιθος έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως καθαριστής για νερό και αέριο (Khosravi et al., 2021). Ωστόσο, πριν από τη χρήση τους ως καθαριστές, ο φυσικός ζεόλιθος πρέπει να θρυμματιστεί σε πολύ λεπτές σκόνες (Liu et al., 2023). Αυτοί οι ζεόλιθοι μπορούν να διασπάσουν τα βαριά μόρια (π.χ. ασφάλτενα) μέσα στην ασφάλτο των πετρελαιοειδών σε ελαφρύτερα κλάσματα πιο αποτελεσματικά από εναλλακτικές διεργασίες, όπως η θερμική θραύση ή η πυρόλυση με ζεόλιθο (Moshoeshoe et al., 2017).

Επίσης προτείνεται για την προσρόφηση ραδιενεργών στοιχείων (Sr^{2+} , Cs^{+}) από υγρά απόβλητα, αλλά και για αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από ραδιενεργά στοιχεία. Συνηθίζεται να χρησιμοποιείται για χρήση αζωτούχων λιπασμάτων σε εδάφη που έχουν μειωμένο άζωτο στην γεωργία. Πέρα από το άζωτο ελευθερώνει με αργό ρυθμό κατιόντα δεσμεύοντας βαρέα μέταλλα και τοξικά στοιχεία με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό. Τέλος, έχει χρησιμοποιηθεί ως συμπλήρωμα διατροφής στην κτηνοτροφία έτσι ώστε να απομακρυνθεί η αμμωνία από τα ζωικά απόβλητα και να περιοριστούν οι οσμές στις εγκαταστάσεις (Διονυσίου, 2010 ; Κιτσατόγλου, 2013)

3.2 Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας είναι ένας στερεός προσροφητής, ευρέως χρησιμοποιούμενος με εκτεταμένη εσωτερική ειδική επιφάνεια, εξελιγμένη μικροπορώδη δομή και διαθέσιμα ενεργά κέντρα, με ιδιότητα προσρόφησης οργανικών ουσιών. Η δομή του αποτελείται από παράλληλα γραφιτικά επίπεδα με εξαγωνικά τοποθετημένα άτομα άνθρακα και από αλλά ετεροατόμα όπως (S, O, H, N) που δημιουργούν λειτουργικές ομάδες στην περιφέρεια των επιπέδων. Οι λειτουργικές αυτές ομάδες εμποδίζουν τον προσανατολισμό των επιπέδων σε παράλληλη διάταξη δημιουργώντας έτσι μια ακανόνιστη διευθέτηση των επιπέδων (Διονυσίου, 2010).

Τα άτομα του εξαγωνικού δακτυλίου και ο προσανατολισμός των δακτυλίων είναι αυτά που διαφοροποιούν τον ενεργό άνθρακα από τον γραφίτη. Έτσι ενώ στο γραφίτη έχουμε μόνο άτομα άνθρακα, στον ενεργοποιημένο άνθρακα έχουμε επιπλέον και κάποια ξένα άτομα τα οποία ενώνονται στο δακτύλιο και δημιουργούν ένα σύστημα ετεροκυκλικών δακτυλίων (functional groups). Τα βασικά χαρακτηριστικά του ενεργού άνθρακα φαίνονται στον πίνακα (Λαζαρίδης, 2012)

Χαρακτηριστικά ενεργού άνθρακα	
1)	Διάμετρος πόρων: 2 – 500 Å
2)	Μορφές: κόκκους, σκόνη, πελλέτες και χάντρες
3)	Πυκνότητα: ~515 kg/m ³
4)	Ειδική επιφάνεια: 200 - 2000 m ² /gr
5)	Εσωτερικό πορώδες: 0,6 - 0,85

Πίνακας 2: χαρακτηριστικά ενεργού άνθρακα

3.2.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Τα συνήθη καθημερινά απόβλητα όπως τα γεωργικά υποπροϊόντα είναι πιθανές πρόδρομες πηγές για παραγωγή ενεργού άνθρακα (Ko et al., 2004). Οποιαδήποτε υλικά χαμηλού κόστους, υψηλά σε περιεκτικότητα άνθρακα, με χαμηλή αποικοδόμηση κατά την αποθήκευση, ευκολία ενεργοποίησης και χαμηλή περιεκτικότητα σε ανόργανη ύλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρόδρομες ουσίες για την παραγωγή ενεργού άνθρακα (Kushwaha et al., 2013; Saleem et al., 2019). Οργανικές πρόδρομες ουσίες πλούσιες σε άνθρακα, κυρίως λιγνοκυτταρινικά υλικά (ξύλο, κέλυφος ξηρών καρπών, κουκούτσια φρούτων), τύρφη, άνθρακας, λιγνίτης, πίσσα, οπτάνθρακας και άλλες πηγές βιομάζας χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή εμπορικού ενεργού άνθρακα (Kushwaha et al., 2013). Τα λιγνινοκυτταρινικά υλικά αντιπροσωπεύουν περίπου το 47 wt% της συνολικής πρώτης ύλης αλλά υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφόρων τύπων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν (Roque-Malherbe, 2007). Η πορώδης δομή ενός ενεργού άνθρακα είναι συνάρτηση του προδρόμου που χρησιμοποιείται στην παρασκευή του, της μεθόδου ενεργοποίησης που ακολουθείται και της έκτασης της ενεργοποίησης. Αυτός είναι ο κύριος λόγος για τον οποίο η επιφάνεια και ο όγκος των πόρων του ενεργού άνθρακα μπορεί να διαφέρουν τόσο πολύ από το ένα είδος στο άλλο (Rodriguez-Reinoso & Silvestre-Albero, 2016).

Η παγκόσμια παραγωγή ενεργού άνθρακα το 2014 εκτιμήθηκε ότι ήταν πάνω από 1,5.000.000 τόνους ετησίως, με αναμενόμενη αύξηση σε πάνω από 2,1.000.000 τόνους ετησίως έως το 2018 (Rodriguez-Reinoso & Silvestre-Albero, 2016). Η περιεκτικότητα σε τέφρα και η σύνθεσή της ποικίλλουν ευρέως ανάλογα με τον πρόδρομο που χρησιμοποιείται στην παραγωγή ενεργού άνθρακα. Η περιεκτικότητα σε τέφρα μπορεί να κυμαίνεται από λιγότερο από 1 wt% για ενεργούς άνθρακες που παρασκευάζονται από σχετικά καθαρό πρόδρομο έως περισσότερο από 10 wt% όταν παρασκευάζεται από άνθρακα. Η περιεκτικότητα σε τέφρα σε ενεργούς άνθρακες που παρασκευάζονται από λιγνοκυτταρινικά υλικά κυμαίνεται από 1-3 wt% (Rodriguez-Reinoso & Silvestre-Albero, 2016).

3.2.3 Ενεργοποίηση ενεργού άνθρακα

Η προετοιμασία της πρώτης ύλης, η κονιορτοποίηση(μορφή σκόνης) , η ανθρακοποίηση ή πυρόλυση και η ενεργοποίηση είναι οι διαδικασίες που πραγματοποιούνται για την παραγωγή ενεργοποιημένου άνθρακα. Η προετοιμασία της πρώτης ύλης και η κονιορτοποίηση αποτελούν την ξήρανση και το σπάσιμο του υλικού στο επιθυμητό μέγεθος και σχήμα. Η πυρόλυση 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(Hassan et al., 2020).

Η έντονη θερμική επεξεργασία στη διαδικασία της ενανθράκωσης αφήνει ορισμένους πόρους φραγμένους με αποδιοργανωμένο άνθρακα. Η διαδικασία ενεργοποίησης αφαιρεί τον αποδιοργανωμένο άνθρακα, ενισχύει την κατανομή των πόρων και μπορεί επίσης να διευρύνει τους ήδη ανεπτυγμένους πόρους (Hassan et al., 2020). Οι ενεργοί άνθρακες παρασκευάζονται με μεθόδους φυσικής ή χημικής ενεργοποίησης (Mohamed et al., 2022).

Φυσική ενεργοποίηση

Η φυσική ενεργοποίηση πραγματοποιείται με δύο διαφορετικά και ξεχωριστά στάδια. Αυτά είναι η πυρόλυση ή ενανθράκωση του προδρόμου και η ελεγχόμενη αεριοποίηση του προκύπτοντάς άνθρακα. Η πυρόλυση περιλαμβάνει την απομάκρυνση των μη ανθρακούχων ειδών και την παραγωγή μάζας σταθερού άνθρακα (απανθρακώματος) με υποτυπώδη πορώδη δομή. Οι πειραματικές συνθήκες πυρόλυσης πραγματοποιούνται σε περιστροφικούς κλιβάνους ή πολυεστιακούς κλιβάνους. Ο ρυθμός θέρμανσης, η τελική θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής, παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση της διαδικασίας αλλά δεν επηρεάζουν πολύ την πορώδη υφή του ξυλάνθρακα. Ως αποτέλεσμα της αποσύνθεσης και της εναπόθεσης της πίσσας οι πόροι γεμίζουν μερικώς ή φράσσονται από αποδιοργανωμένο άνθρακα. Έτσι προκύπτει χαμηλή ικανότητα προσρόφησης που πρέπει να ενισχυθεί με ενεργοποίηση μέσω μερικής ελεγχόμενης αεριοποίησης με ατμό, διοξείδιο του άνθρακα ή μείγματα και των δύο(Hassan et al., 2020; Rodriguez-Reinoso & Silvestre-Albero, 2016).

Όσο αναφορά τον κοκκώδη ενεργό άνθρακα η διαφορά είναι ότι ο πρόδρομος συνθλίβεται και κοσκινίζεται στο δεδομένο μέγεθος σωματιδίων πριν από την ενανθράκωση. Επίσης η μπρικετοποίηση πριν από τη σύνθλιψη και η οξείδωση στον αέρα ακολουθούμενη από την αφαίρεση πτητικών είναι πρόσθετα στάδια για να εισαχθεί πριν από την ενεργοποίηση. Για τον σφαιροποιημένο ενεργό άνθρακα, ο πρόδρομος (ή κάρβουνο) αναμινύεται με ένα συνδετικό και θερμαίνεται για να δώσει μια ρέουσα μάζα που εξωθείται ή σχηματίζεται ασυνεχώς σε κυλινδρική πρέσα. Τα σφαιρίδια στη συνέχεια ανθρακώνονται και ενεργοποιούνται(Rodriguez-Reinoso & Silvestre-Albero, 2016).

Χημική ενεργοποίηση

Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται συνήθως όταν ο πρόδρομος είναι λιγνοκυτταρινικής προέλευσης. Ένα συμπυκνωμένο διάλυμα μιας αφυδατικής χημικής ουσίας φωσφορικού οξέος ή χλωριούχου ψευδαργύρου(τυπικά) εμποτίζεται στο αλεσμένο υλικό για την παραγωγή της αποικοδόμησης του κυτταρινικού υλικού. Το μείγμα ξηραίνεται και

υποβάλλεται σε θερμική επεξεργασία στους 400–700 °C. Οι χημικές ουσίες βοηθούν στην αφυδάτωση πριν από την αποικοδόμηση και τον επακόλουθο επαναπολυμερισμό, μειώνοντας τον σχηματισμό πίσσας και άλλων πτητικών προϊόντων, με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης του άνθρακα. για να αφαιρεθεί το υπόλοιπο χημικό από τον άνθρακα το προϊόν πλένεται καλά, στεγνώνει και ταξινομείται στο εύρος των μεγεθών που απαιτείται (Hassan et al., 2020; Rodriguez-Reinoso & Silvestre-Albero, 2016).

Φυσική έναντι χημικής ενεργοποίησης.

Η χημική ενεργοποίηση προτιμάται σε σύγκριση με τη φυσική ενεργοποίηση όσον αφορά τις χαμηλές θερμοκρασίες και τον σύντομο χρόνο για ενεργοποίηση (Gad & El-Sayed, 2009). Η φυσική ενεργοποίηση λαμβάνει χώρα με θερμά αέρια ως παράγοντες ενεργοποίησης όπως το διοξείδιο του άνθρακα και ο ατμός (Subhashini Thangamuthu & Darul Ridzuan, 2014). Από την άλλη πλευρά, η απόδοση άνθρακα αυξάνεται με τη χρήση χημικών παραγόντων που δρουν ως αφυδατωτικοί παράγοντες που συμβάλλουν στην πυρολυτική αποσύνθεση και εμποδίζουν την παραγωγή πίσσας (Gad & El-Sayed, 2009). Επίσης με τη μέθοδο χημικής ενεργοποίησης σχηματίζονται οξυγονωμένες επιφάνειες ενεργού άνθρακα (Subhashini Thangamuthu & Darul Ridzuan, 2014).

Αν και η χημική ενεργοποίηση παράγει μεγαλύτερες επιφάνειες, απαιτεί μικρότερο χρόνο και πιο προσεκτικό έλεγχο του μικροπορώδους με αποτέλεσμα να είναι πιο ακριβή και ρυπογόνος (Pena et al., 2020).

Ένα μεγάλο πρόβλημα επίσης είναι η μεγάλη επένδυση που χρειάζεται για τη μονάδα ανάκτησης εμποτισμού (Hassan et al., 2020). Η φυσική ενεργοποίηση έχει αναφερθεί ως πιο ωφέλιμη λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας, των υψηλότερων αποδόσεων και της εξαιρετικά ανεπτυγμένης πορώδους δομής (Saleem et al., 2019).

3.2.4 Μορφές άνθρακα

Για άνθρακες εμπορικής ποιότητας, οι τιμές των επιφανειών κυμαίνονται τυπικά στην περιοχή μεταξύ 500 και 1500 m²/g ή ακόμη και έως 3000 m²/g (Ostawa et al., 1993). Περαιτέρω μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κατηγορίες σύμφωνα με τις εφαρμογές τους σε αέρια φάση και υγρή φάση. Στην αέρια φάση βρίσκονται συνήθως άνθρακες με μικροπορώδη δομή και σε κοκκώδη μορφή (2,36–0,833 mm, ή 8/ 20 σε μέγεθος ματιών). Στην υγρή φάση βρίσκονται συνήθως άνθρακες με μεσοπορώδους δομή σε μορφή σκόνης (0,150–0,043 mm, ή 100/325) (Kushwaha et al., 2013). Αναλυτικότερα οι ενεργοποιημένοι άνθρακες μπορούν να εμφανιστούν με τέσσερις μορφές: κόκκους, σκόνη, χάντρες (σφαιρίδια), πελλέτες (εξωθημένος) όπου χρησιμοποιούνται ευρέως στις προσροφητές διαδικασίες (Pena et al., 2020)

Ενεργός άνθρακας σε σκόνη (PAC)

Ο ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης έχει μέση διάμετρο που κυμαίνεται από 0,15 έως 0,25 mm (Abbas et al., 2007). Η μικρή αυτή διάμετρος παρέχει μεγάλη ειδική επιφάνεια και μικρές αποστάσεις διάχυσης, γεγονός που καταλήγει σε πολύ υψηλούς ρυθμούς προσρόφησης αλλά χαμηλούς ρυθμούς διάχυσης (Pena et al., 2020). Χρησιμοποιείται συχνά σε εφαρμογές

προσρόφησης υγρής φάσης και παρέχει χαμηλότερο κόστος επεξεργασίας και λειτουργική ευελιξία. Επίσης είναι πιο εύκολο στο χειρισμό και συνήθως διαρκεί περισσότερο από τον ενεργό άνθρακα σε σκόνη καθώς μπορούν επίσης να ανακυκλωθούν και να χρησιμοποιηθούν ξανά, ενώ προσφέρουν επίσης αυξημένη αντοχή (σκληρότητα) (Bimal,2023).

Κοκκώδης Ενεργός Άνθρακα (GAC)

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες με την μορφή κόκκων έχουν συνήθως μέση διάμετρο κόκκων μεγαλύτερη από 1 mm.(Pena et al., 2020). Έχουν σχετικά μεγαλύτερα σωματίδια σε σύγκριση με τον πρώτο τύπο, και αυτό οδηγεί στο να έχουν μικρότερη εξωτερική επιφάνεια και υψηλότερους ρυθμούς διάχυσης(Abbas et al., 2007). Οι κοκκώδεις ενεργοί άνθρακες μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο σε εφαρμογές αερίου όσο και σε υγρή φάση (Bimal,2023). Τόσο οι κοκκώδεις όσο και οι κονιοποιημένοι ενεργοί άνθρακες έχουν αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικοί στην επεξεργασία λυμάτων στην οποία οι ενεργοί άνθρακες παίζουν σημαντικό ρόλο στον αποχρωματισμό, την αφαίρεση οσμών και την ανάκτηση μετάλλων καθώς και στην προσρόφηση οργανικών ουσιών(Kushwaha et al., 2013).

Σφαιροειδής ενεργός άνθρακας (BAC)

Ο ενεργός άνθρακας έχει τη μορφή σφαιριδίων με διάμετρο (0,35-0,8) mm και παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας το στρώμα πετρελαίου. Έχουν τη μορφή μικρών δίσκων και έχουν χαμηλή αλλαγή πίεσης και περιεκτικότητας σε σκόνη με υψηλή μηχανική αντοχή, γεγονός που τους καθιστά ιδιαίτερα προτιμητέους σε εφαρμογές ζωής όπως ο καθαρισμός νερού(Abbas et al., 2007).

Εξωθημένος ενεργός άνθρακας

Ο εξωθημένος ενεργός άνθρακας είναι βαρέως τύπου ως αποτέλεσμα της διαδικασίας εξώθησης και συνήθως χρησιμοποιούνται σε αντιδράσεις αέριας φάσης. Το μέγεθός τους κυμαίνεται από 1 mm έως 5 mm (Bimal,2023).

4. Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι μια διαδικασία θερμικής αποσύνθεσης που περιλαμβάνει τη διάσπαση οργανικών υλικών σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου. Η διαδικασία συνήθως περιλαμβάνει θέρμανση του υλικού σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 300 έως 900°C, γεγονός που προκαλεί τη διάσπασή του σε μικρότερα μόρια. Αυτή η διαδικασία έχει χρησιμοποιηθεί για πολλά χρόνια ως τρόπος μετατροπής της βιομάζας και άλλων οργανικών υλικών σε πολύτιμα προϊόντα όπως βιοκαύσιμα, χημικά και ανθρακούχα υλικά (Abnisa et al., 2016).

Η πυρόλυση είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που περιλαμβάνει μια σειρά από διαφορετικές χημικές αντιδράσεις. Οι κύριοι τύποι αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης περιλαμβάνουν τον αποπολυμερισμό, την αφυδάτωση, την αποκαρβοξυλίωση και την αφυδρογόνωση. Ο αποπολυμερισμός περιλαμβάνει τη διάσπαση μεγαλύτερων μορίων σε μικρότερα, ενώ η αφυδάτωση περιλαμβάνει την απομάκρυνση του νερού από το υλικό. Η αποκαρβοξυλίωση περιλαμβάνει την απομάκρυνση των καρβοξυλικών ομάδων από

οργανικές ενώσεις και η αφυδρογόνωση περιλαμβάνει την απομάκρυνση των ατόμων υδρογόνου από το υλικό (Bridgwater, 2012).

Ένας από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της πυρόλυσης είναι ο ρυθμός θέρμανσης. Οι γρήγοροι ρυθμοί θέρμανσης μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλότερες αποδόσεις ελαφρύτερων προϊόντων, ενώ οι πιο αργοί ρυθμοί θέρμανσης μπορούν να οδηγήσουν σε υψηλότερες αποδόσεις βαρύτερων προϊόντων (Abnisa et al., 2016). Η επιλογή της θερμοκρασίας και του ρυθμού θέρμανσης θα εξαρτηθεί από το συγκεκριμένο υλικό που θα πυρολυθεί και το επιθυμητό τελικό προϊόν.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται για την πυρόλυση, συμπεριλαμβανομένων των αντιδραστήρων σταθερής κλίνης, των αντιδραστήρων ρευστοποιημένης κλίνης και των αντιδραστήρων παρασυρόμενης ροής. Κάθε τύπος αντιδραστήρα έχει τα δικά του πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και η επιλογή του αντιδραστήρα θα εξαρτηθεί από παράγοντες όπως ο τύπος της πρώτης ύλης, το επιθυμητό τελικό προϊόν και η κλίμακα της λειτουργίας (Bridgwater, 2012).

4.1 Πυρόλυση και βιομηχανία τροφίμων

Η πυρόλυση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συστήματα διαχείρισης απορριμμάτων στη βιομηχανία τροφίμων. Υποβάλλοντας οργανικά απόβλητα που παράγονται από την επεξεργασία τροφίμων, όπως υπολείμματα καλλιεργειών ή υπολείμματα τροφίμων, σε πυρόλυση, μπορούν να ληφθούν πολύτιμα προϊόντα όπως βιοκαύσιμα ή χημικές ουσίες. Αυτό όχι μόνο παρέχει ένα μέσο διάθεσης αποβλήτων αλλά προσφέρει επίσης ευκαιρίες για ανάκτηση πόρων και παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας (H. Huang et al., 2018).

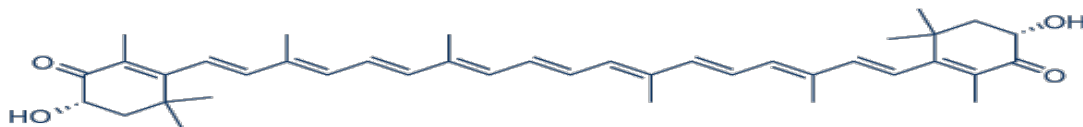
Επίσης μπορεί να συμβάλει στη βιομηχανία τροφίμων με τη χρήση παραπροϊόντων πυρόλυσης, όπως ο βιοξυλάνθρακας, σε γεωργικές πρακτικές. Το Biochar, ένα πλούσιο σε άνθρακα υλικό που παράγεται μέσω πυρόλυσης βιομάζας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως τροποποίηση του εδάφους για τη βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους, της κατακράτησης νερού και της διαθεσιμότητας θρεπτικών ουσιών. Με την ενσωμάτωση του βιοξυλάνθρακα σε γεωργικά εδάφη, η διαδικασία της πυρόλυσης βοηθά στη δέσμευση του άνθρακα και στη βελτίωση της υγείας του εδάφους, προωθώντας τελικά τη βιώσιμη παραγωγή τροφίμων (Rajendran et al., 2016).

Ενώ η άμεση εφαρμογή της πυρόλυσης στην επεξεργασία τροφίμων είναι περιορισμένη, η χρήση της για την παραγωγή βιοαπανθράκων για γεωργικούς σκοπούς και τη διαχείριση απορριμμάτων δείχνει τις δυνατότητές της για βιώσιμες πρακτικές στη βιομηχανία τροφίμων.

5. Ασταξανθίνη

Η ασταξανθίνη προέρχεται από το κετο-καροτενοειδές παράγωγο της κανθαξανθίνης σε μια ομάδα χημικών ενώσεων γνωστών ως τερπένια και είναι μια πορτοκαλοκόκκινη χρωστική ουσία που βρίσκεται στα πράσινα φύκια, στα κόκκινα φύκια και βακτήρια (Ambati et al., 2014; Ngamwonglumlert & Devahastin, 2018).

Περίπου 600 διαφορετικοί τύποι καροτενοειδών βιοσυντίθενται σε βρύα, φυτά, φύκια, βακτήρια και μύκητες (Schoefs, 2002). Τα περισσότερα καροτενοειδή διαμορφώνονται από 40 άτομα άνθρακα συνδεδεμένα με διπλούς δεσμούς (εικόνα 5.1) (Christaki et al., 2013; Lemoine & Schoefs, 2010). Αυτά γενικά ομαδοποιούνται σε καροτίνες και ξανθοφύλλες. Οι ξανθοφύλλες είναι οξυγονωμένα παράγωγα που μπορεί να έχουν υδροξυομάδες (π.χ. ζεαξανθίνη), κετοομάδες (π.χ. κανθαξανθίνη) ή συνδυασμούς ομάδων (π.χ. ασταξανθίνη, φουκοξανθίνη, βιολαξανθίνη) ενώ τα καροτένια αποτελούνται μόνο από άτομα άνθρακα και υδρογόνου (Nair et al., 2023).



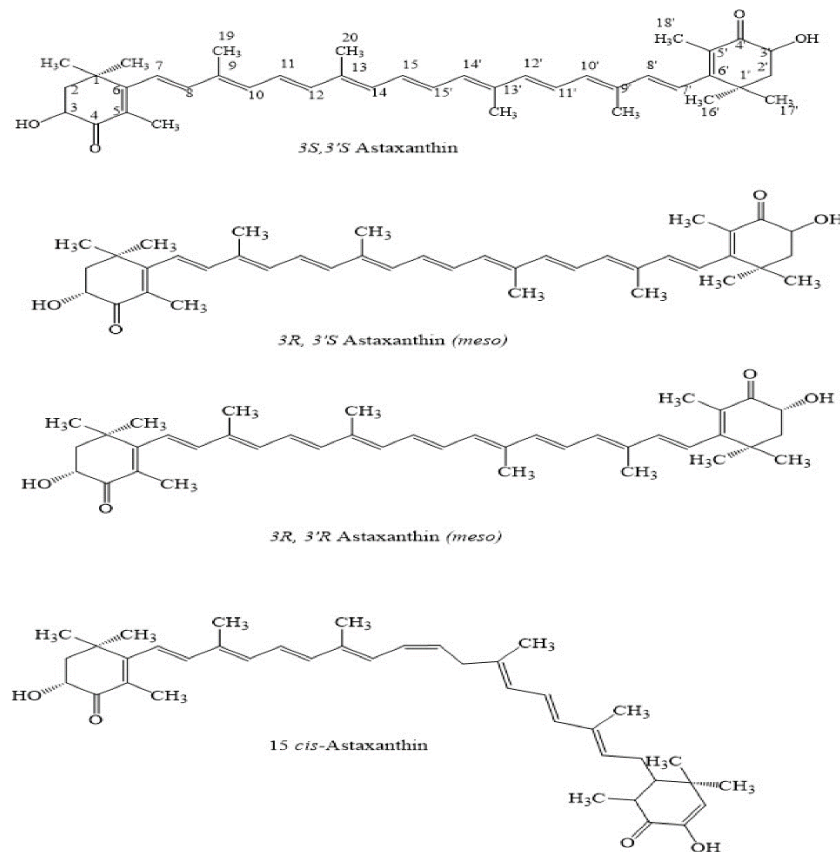
Εικόνα 5.1: Ασταξανθίνη διαμορφωμένη από 40 άτομα άνθρακα συνδεδεμένα με διπλούς δεσμούς

Μεταξύ των καροτενοειδών, η ασταξανθίνη (3,3'-διυδροξυ-β, β'-καροτένιο-4,4'-διόνη) καταλαμβάνει ιδιαίτερη θέση λόγω του έντονου κόκκινου χρώματος και των αντιοξειδωτικών ικανοτήτων της που είναι περίπου 20-50 φορές υψηλότερη από τη συνθετική ασταξανθίνη, αλλά οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες της ελεύθερης και εστεροποιημένης ασταξανθίνης εξακολουθούν να συζητούνται (Nair et al., 2023; Régnier et al., 2015).

Η ασταξανθίνη χαρακτηρίζεται από ένα σύστημα πολυενίου που επιτρέπει στα μόρια να υπάρχουν σε cis- και trans-ισομερείς μορφές (εικόνα 5.2) (Nair et al., 2023). Επίσης η ασταξανθίνη έχει χειρόμορφο άνθρακα στις θέσεις C3 και C3', επιτρέποντας την ύπαρξη δύο εναντιομερών (3R, 3'R και 3S, 3'S) και μιας μεσοδιάταξης (3R, 3'S) (Εικόνα 2). Ένας άλλος τύπος χημικής τροποποίησης της ασταξανθίνης είναι η εστεροποίηση με ένα ή δύο λιπαρά οξέα (Lemoine, 2008). Συνολικά, αυτές οι χημικές ιδιαιτερότητες προσδίδουν στα καροτενοειδή τυπικές μοριακές διαμορφώσεις που μπορεί να

επηρεάσουν τις ιδιότητες απορρόφησης, την χημική σταθερότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα (Nair et al., 2023).

Η αντικατάσταση της συνθετικής ασταξανθίνης από φυσική ασταξανθίνη δεν είναι οικονομικά αποδοτική και ως εκ τούτου απαιτεί στρατηγικές και τεχνικές για την αύξηση της παραγωγής ασταξανθίνης για τη μείωση του κόστους παραγωγής της (Nair et al., 2023). Ο κύριος παραγωγός ασταξανθίνης (περίπου 4% του ξηρού βάρους) που καλλιεργείται σε βιομηχανική κλίμακα είναι απο το *Haematococcus lacustris*.



Εικόνα 5.2 Ισομερείς μορφές

5.1. Εφαρμογές στην βιομηχανία τροφίμων.

Οι εφαρμογές της ασταξανθίνης στη βιομηχανία τροφίμων είναι ποικίλες. Χρησιμοποιείται συνήθως ως φυσικός χρωστικός παράγοντας τροφίμων, παρέχοντας μια ελκυστική κοκκινωπή απόχρωση σε ένα ευρύ φάσμα προϊόντων όπως ποτά, γαλακτοκομικά προϊόντα, είδη ζαχαροπλαστικής και σάλτσες (Ambati et al., 2014). Η σταθερότητα και η αντοχή του στην υποβάθμιση το καθιστούν μια ευνοϊκή επιλογή για τους κατασκευαστές που αναζητούν σταθερά και μακροχρόνια χρωματικά εφέ.

Πέρα από τις χρωστικές της ικανότητες, η ασταξανθίνη προσφέρει επίσης οφέλη για την υγεία. Ως ισχυρό αντιοξειδωτικό, μπορεί να βοηθήσει στην προστασία των

τροφίμων από οξειδωτική βλάβη και να παρατείνει τη διάρκεια ζωής τους (Guerin et al., 2003). Επιπλέον, η ασταξανθίνη έχει κερδίσει την προσοχή για τις πιθανές ιδιότητες που προάγουν την υγεία στον άνθρωπο. Πιστεύεται ότι έχει αντιφλεγμονώδη, ανοσορυθμιστικά και καρδιαγγειακά προστατευτικά αποτελέσματα (Fassett & Coombes, 2011). Συνεπώς, χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο σε λειτουργικά τρόφιμα και σε θρεπτικά σκευάσματα για να ενισχύσει το διατροφικό τους προφίλ και τα οφέλη για την υγεία.

Η ασταξανθίνη μπορεί να ενσωματωθεί σε προϊόντα διατροφής σε διάφορες μορφές, συμπεριλαμβανομένης της σκόνης, του λαδιού και των ενθυλακωμένων μορφών. Η επιλογή της μορφής εξαρτάται από τις συγκεκριμένες απαιτήσεις της εφαρμογής και τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος. Για παράδειγμα, το έλαιο ασταξανθίνης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή καψουλών ή να προστεθεί απευθείας σε ποτά, ενώ η σκόνη ασταξανθίνης μπορεί να ενσωματωθεί σε σκευάσματα ξηρής τροφής (Ambati et al., 2014).

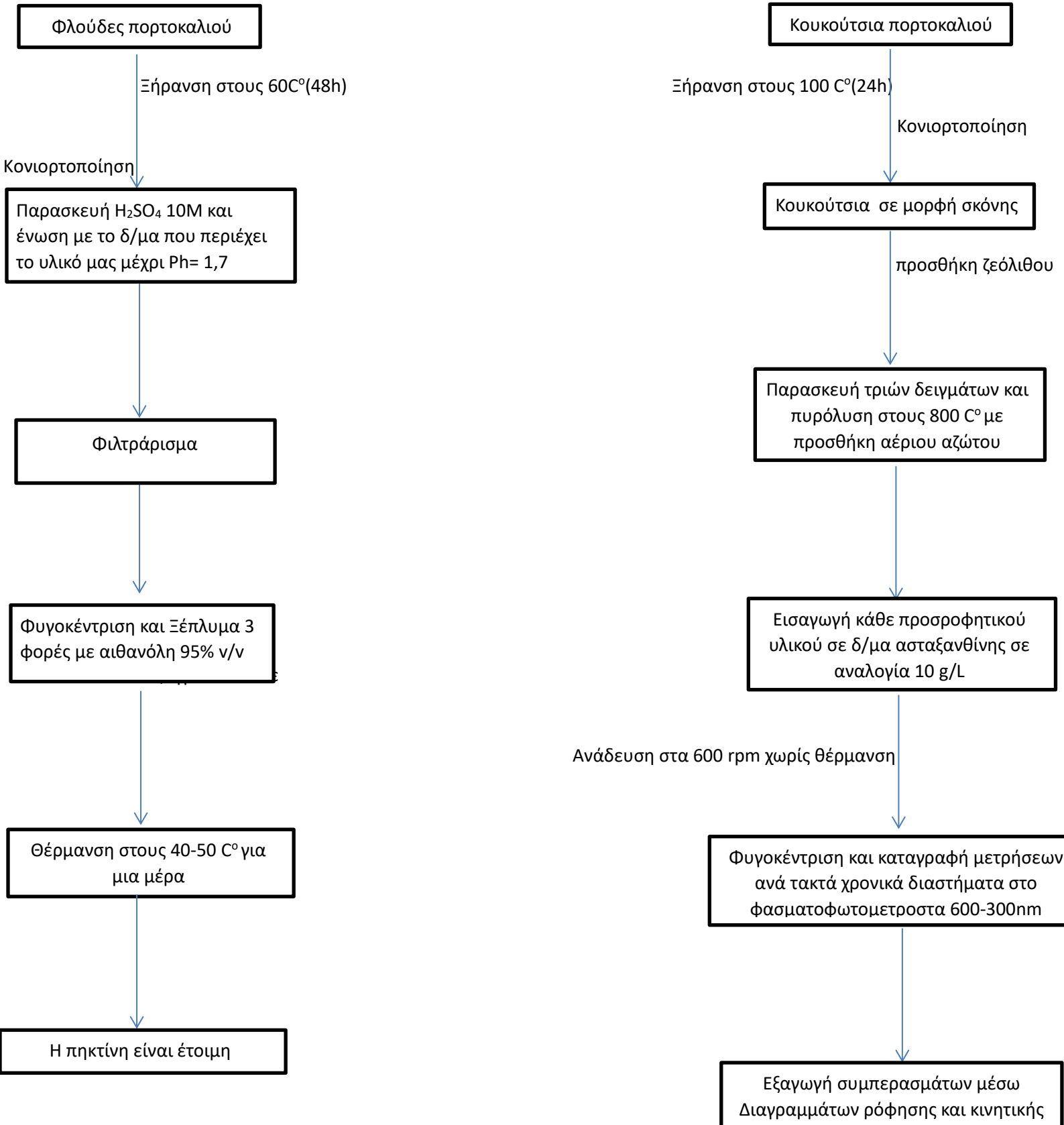
6. Σκοπός της εργασίας

Τα τελευταία χρόνια, η ραγδαία βιομηχανική ανάπτυξη, η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και ο σύγχρονος τρόπος ζωής είχε τεράστιο όγκο απόρριψης λυμάτων, στον αέρα, το νερό και του εδάφους με αποτέλεσμα να προκαλέσει σοβαρή απειλή για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Σε αυτούς τους ρύπους περιλαμβάνονται τοξικά αέρια, (NO_x, SO_x, NH₃), βαρέα μέταλλα, οργανικές και ανόργανες ουσίες (Elkhider et al., 2020; Zubair et al., 2021). Διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας λυμάτων έχουν διερευνηθεί ευρέως για την απομάκρυνση των λυμάτων από συνθετικά και μολυσμένα νερά που περιλαμβάνουν διαδικασίες προσρόφησης (Elkhider et al., 2020), πήξης (Ayed et al., 2021), φωτοαποικοδόμησης (X. Wang et al., 2020) και βιοαποκατάστασης (Ihsanullah et al., 2020). Η διαδικασία της προσρόφησης έχει προσελκύσει τεράστια προσοχή καθώς προσφέρει τα πλεονεκτήματα του να είναι απλό στη χρήση, φιλικό προς το περιβάλλον και οικονομικά αποδοτικό με εξαιρετική απόδοση και επιλεκτικότητα (Jawad et al., 2018c, Jawad et al., 2022, Ma et al., 2022).

Από την άλλη μεριά οι φλούδες των εσπεριδοειδών, που αντιπροσωπεύουν σημαντικό ποσοστό του βάρους του καρπού, απορρίπτονται κυρίως χωρίς χρήσιμη επαναχρησιμοποίηση, οδηγώντας σε περιβαλλοντική ρύπανση (Mandalari et al., 2006). Ωστόσο, οι φλούδες εσπεριδοειδών περιέχουν μια ποικιλία από βιοδραστικές ενώσεις, ιδιαίτερα φλαβονοειδή, καθώς αιθέρια έλαια και πηκτίνη, γεγονός που τις καθιστά πολύτιμη πηγή (Zhang et al., 2019). Η σύνθεση των φλοιών εσπεριδοειδών έχει βρεθεί ότι παρουσιάζει διάφορες βιολογικές δραστηριότητες, συμπεριλαμβανομένων των αντιοξειδωτικών και αντιφλεγμονωδών ιδιοτήτων, καθιστώντας τις δυνητικά ευεργετικές για την ανθρώπινη υγεία (De Moraes Barros et al., 2012; Huang and Ho, 2010). Μελέτες έχουν επίσης προτείνει τον πιθανό ρόλο τους στην πρόληψη των καρδιαγγειακών παθήσεων και στη μείωση του

κινδύνου εμφάνισης καρκίνου. Αυτά τα ευρήματα υποδεικνύουν ότι οι φλούδες εσπεριδοειδών δεν πρέπει να θεωρούνται απλώς απόβλητα αλλά πολύτιμοι φυσικοί πόροι.

Για τους παραπάνω λόγους, στην παρούσα ερευνητική εργασία, μελετάται η αξιοποίηση και ο χαρακτηρισμός υποπροϊόντων της βιομηχανίας χυμοποίησης πορτοκαλιού για την δημιουργία νέων προσροφητικών μέσων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι φλούδες πορτοκαλιού για τον χαρακτηρισμό της πηκτίνης που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων λόγω των ευέλικτων λειτουργικών της ιδιοτήτων, σε μαρμελάδες και ζελέ, χυμούς φρούτων, στη Ζαχαροπλαστική και αρτοποιεία, στα Γαλακτοκομικά προϊόντα, στα συμπληρώματα διατροφής, στη Συσκευασία μέσω νανουλικών ακόμα και στην υγεία γενικότερα. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν τα κουκούτσια από τα πορτοκάλια είτε ξεχωριστά είτε σε συνδυασμό με ζεόλιθο για την δημιουργία ανθρακοποιημένων δειγμάτων (μέσο πυρόλυσης) ως προσροφητικά μέσα αλλά για τον έλεγχο προσροφητικότητας της ασταξανθίνης σε αυτά. Θα διαπιστωθεί και θα συγκριθεί η προσροφητική ικανότητα των παραπάνω υλικών με διαφορετικές αναλογίες κάθε φορά έτσι ώστε να διεξαχθούν βασικά συμπεράσματα για τον ρόλο που διαδραματίζουν. Έγινε επίσης χαρακτηρισμός της ασταξανθίνης. Τα οφέλη και οι πιθανές εφαρμογές της ασταξανθίνης από υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας, ζεόλιθος και το πορώδες υλικό μας, προσφέρουν καθαρισμό και διαχωρισμό, ανάκτηση και συμπύκνωση, σταθερότητα και προστασία, ελεγχόμενη έκλυση, περιβαλλοντική αποκατάσταση και παράταση διάρκειας ζωής της ασταξανθίνης.

Πειραματική Διαδικασία

7. Πειραματικό μέρος

7.1 Μεθοδολογία/Πειραματικό μέρος

Υλικά/αντιδραστήρια

- Φλούδες και κουκούτσια από Citrus Sinensis
- Ζεόλιθος
- Απεσταγμένο νερό
- Ασταξανθίνη
- αιθανόλη 95% v/v
- H₂SO₄
- Αέριο άζωτο

Υλικά/εργαλεία

- Φούρνος
- Φούρνος μικροκυμάτων
- Μηχανική μικροπιπέτα μεταβλητού όγκου 1-5mL
- Αποστειρωμένα ρύγχια (tips) μικροπιπέτων
- Κόσκινο
- Ποτήρια ζέσεως
- Ηλεκτρικός ζυγός ακριβείας
- Διηθητικό χαρτί(whatman No-1)
- 4 φιαλίδια των 32 ml
- Φυγόκεντρος
- Πιπέτα
- Falcon των 50 ml
- Κωνικές φιάλες των 500ml
- Γυάλινα χωνιά
- Στατώ δοκιμαστικών σωλήνων

- Αναλυτικός ζυγός “Kern & Sohn GmbH”, Type: ABJ 220- 4M
- Φυγόκεντρος “Hermle Labortechnik GmbH”, “Hermle Z383”
- Οριζόντιος επιτραπέζιος ανακινητήρας
- Ηλεκτρονικό πεχάμετρο “Consort C931”
- Φασματοφωτόμετρο UV “LamdaTM 25 UV/Vis Spectrometer”
- Bortex
- Πουάρ
- Σιφώνια 10ml, 5ml
- Κυψελίδες
- οριζόντιος κυλινδρικός σωληνωτός φούρνος

Αξιοποίηση φλούδων από πορτοκάλι για δημιουργία ξηράς πηκτίνης.

Έγινε κοπή των φλούδων σε μικρότερα κομμάτια και αποξήρανση στους 60°C μέχρι αποξηραθούν πλήρως.



Ακολούθησε Άλεσμα της αποξηραμένης βιομάζας, και κοσκίνισμα.



Έπειτα η βιομάζα αποθηκεύτηκε σε σκιερό μέρος και έγινε παρασκευή H_2SO_4 10M (αραίωση). Στην συνέχεια βάλουμε 5 γρ. φλούδας και 100ml απ. Νερό (Για κάθε 1γρ. φλούδας χρησιμοποιούμε 20 ml νερού) σε ένα ποτήρι ζέσεως και ρίξαμε από το δ/μα στο ποτήρι ζέσεως μέχρι το Ph να φτάσει στο 1,7. Ακολούθως έγινε θέρμανση στο φούρνο μικροκυμάτων στους $80^{\circ}C$ για 2 λεπτά. Όταν πήρε θερμοκρασία περιβάλλοντος ακολούθησε φιλτράρισμα με διηθητικό χαρτί (whatman No-1) και ξέπλυμα 3 φορές με αιθανόλη 95% v/v. Στην συνέχεια έγινε Φυγοκέντριση για 10 λεπτά στις 7000 στροφές. Τέλος διαχωρίσαμε το ίζημα από το διάλυμα και το τοποθετήσαμε σε ξηραντήρα στους $40-50^{\circ}C$ για όσο χρειαστεί (2 μέρες) επειδή υπάρχει υγρασία. Η στερεά πηκτική μας είναι έτοιμη (Prakash Maran et al., 2013).

Αξιοποίηση κουκουτσιών και πυρόλυση με ζεόλιθο

Αρχικά έγινε συλλογή των κουκουτσιών από τα πορτοκαλιά καθώς και αποξήρασή τους στους $100^{\circ}C$. Ακολούθησε σύνθλιψη με μπλέντερ και με γουδί, κοσκινίστηκαν και έπειτα αποθηκεύτηκαν σε σκιερό μέρος στους $20^{\circ}C$ (τελ.βάρους=5 γρ). Στην συνέχεια δημιουργήθηκαν τρία υλικά/μείγματα :

Δείγμα Α \rightarrow 100% κουκούτσι= 3γρ.,

Δείγμα Β \rightarrow 50% κουκούτσι και 50% ζεόλιθος \rightarrow 2γρ. κουκούτσι + 2 γρ.ζεόλιθου= 4 γρ

Δείγμα Γ \rightarrow 100% ζεόλιθος= 4 γρ.

Το μείγμα των υποπροϊόντων απορριμμάτων κουκουτσιών και καταλύτη ζεόλιθου τοποθετήθηκε σε σωλήνα χαλαζία, μέσα σε κεραμικό βαρκάκι σε φούρνο πυρολύσεως. Εισάγουμε αδρανές αέριο άζωτο και ανεβάζουμε σταδιακά την θερμοκρασία στο $800^{\circ}C$. Τα δείγματα ζυγίστηκαν μετά την πυρόλυση και αποθηκεύτηκαν σε ειδικά φιαλίδια falcon.

Διαδικασία προσρόφησης ασταξανθίνης

Εισάγουμε κάθε προσροφητικό υλικό (0,1 γρ) σε διάλυμα ασταξανθίνης συγκεντρώσεως 0,032 γρ/λίτρο με αναλογία 10 γρ προσροφητικού υλικού /λίτρο. Τα δείγματα υπέστησαν ανάδευση στα 600 rpm χωρίς θέρμανση. Ανα διαστήματα παίρναμε το υπερκείμενο διάλυμα υλικό και κάναμε φυγοκέντριση στα 9000 rpm για 2 λεπτά. Στη συνέχεια έγινε μέτρηση στο φασματόμετρο στα 600-300 nm και ακολουθήσε η επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Κινητική ανάλυση της προσρόφησης

Για την διερεύνηση του μηχανισμού της προσρόφησης χρησιμοποιούνται πέντε βασικά κινητικά μοντέλα.

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

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

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 y βρίσκουμε το q_e .

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

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

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

Η εξίσωση του *Elovich* εκφράζεται από τον παρακάτω τύπο :

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

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

Η εξίσωση της *Ενδοσωματιδιακής* διάχυσης είναι η ακόλουθη :

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

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).

Η εξίσωση του μοντέλου ισχύος εκφράζεται συνήθως ως:

$$q = k * t^n \text{ όπου:}$$

q είναι η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας που προσροφάται τη χρονική στιγμή t (ικανότητα προσρόφησης)

k είναι η σταθερά του ρυθμού ή ο συντελεστής ρυθμού προσρόφησης

t είναι ο χρόνος επαφής ή η διάρκεια της προσρόφησης

n είναι ο κινητικός εκθέτης που δείχνει τη σειρά της αντίδρασης ή το βήμα ελέγχου του ρυθμού.

Η εξίσωση του μοντέλου ισχύος υποθέτει μια σχέση ισχύος-νόμου μεταξύ της ικανότητας προσρόφησης και του χρόνου επαφής. Υποδηλώνει ότι η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί μια συνάρτηση ισχύος, με το ρυθμό προσρόφησης να είναι ανάλογος με την n η δύναμη του χρόνου

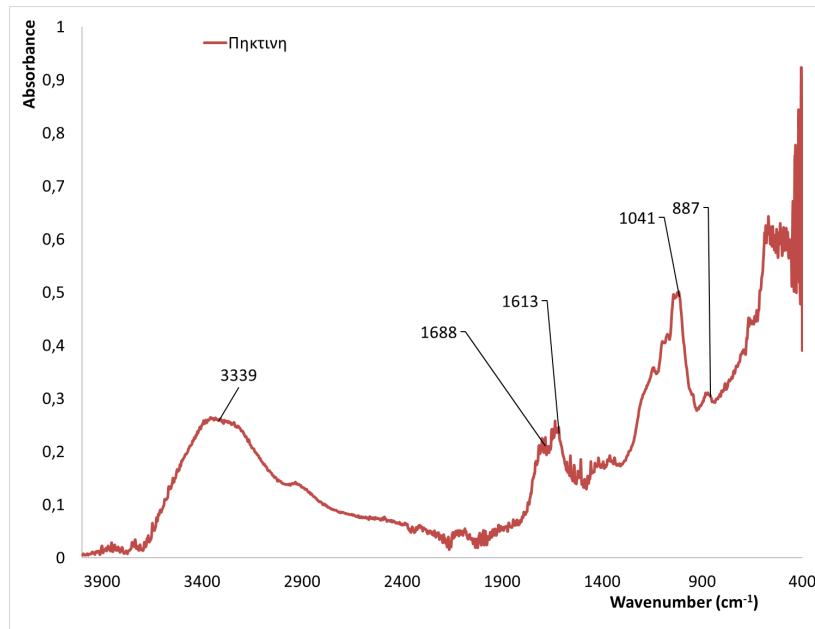
8. Αποτελέσματα/Συζήτηση

Με την διεκπεραίωση του πειραματικού πρωτοκόλλου καταλήξαμε σε βασικά συμπεράσματα που αφορούν τόσο τον χαρακτηρισμό της πηκτίνης και της ασταξανθίνης όσο και την προσρόφηση δηλαδή πόσο μειώνονται τα ποσοστά, την ποσοστιαία προσροφητική ικανότητα, τα υλικά(γρ) ασταξανθίνης που προσροφούνται στα υλικά αλλά και τα κινητικά μοντέλα των τριών δειγμάτων (Α,Β,Γ).

8.1 Χαρακτηρισμός Πηκτίνης

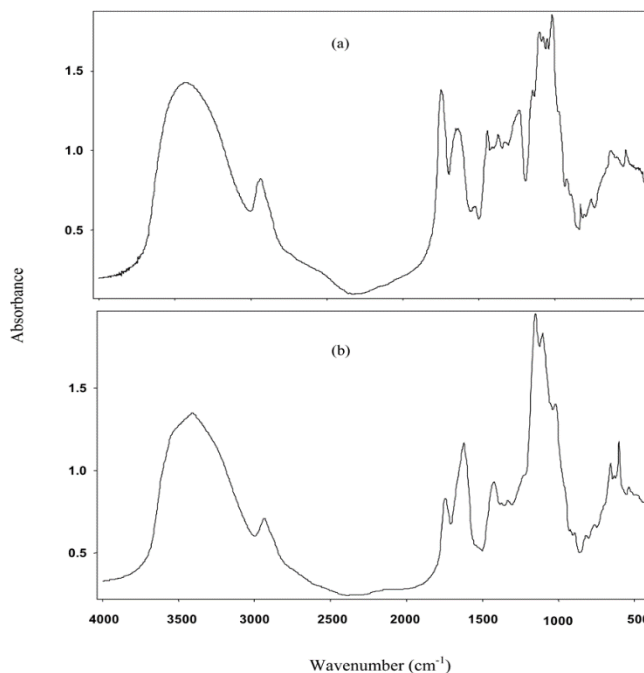
Προκειμένου να επιβεβαιωθεί ο χαρακτηρισμός του εκχυλίσματος πηκτίνης πορτοκαλιού, το δείγμα αναλύθηκε με Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Στην

εικόνα 8.1 φαίνεται η πηκτίνη που δημιουργήσαμε με ευδιάκριτες κορυφές μιας τυπικής πηκτίνης στα 3339 cm^{-1} , 1688 cm^{-1} , 1613 cm^{-1} , 1041 cm^{-1} και 887 cm^{-1} .



Εικόνα 8.1: Φάσμα Ftir πηκτίνης με ευδιάκριτες κορυφές.

Το φάσμα CHP συγκρίθηκε με ένα εμπορικό πρότυπο πηκτίνης βάση βιβλιογραφίας (εικόνα 8.2)(Urias-Orona et al., 2010). Η ανάλυση FTIR της πηκτίνης παρείχε πολύτιμες πληροφορίες για τη μοριακή δομή και τις λειτουργικές της ομάδες. Αρκετές χαρακτηριστικές κορυφές παρατηρήθηκαν στο φάσμα FTIR, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε συγκεκριμένους χημικούς δεσμούς και δονήσεις μέσα στο μόριο της πηκτίνης. Διαπιστώθηκε ότι τα φάσματα του πορτοκαλιού παρουσίαζαν ομοιότητες στο μοτίβο απορρόφησής του με αυτό των εμπορικών προτύπων πηκτίνης.



Εικόνα 8.2: Φάσματα FTIR πηκτίνης μήλου (α) και πηκτίνης φλοιού ρεβιθιού(β)

Αναλυτικότερα, όσο αναφορά τα φάσματα Ftir μας(7.1), εμφανίζουν απορροφήσεις στα 3339-3253,δονησεις τάσεως O-H των μονάδων ραχοκοκαλιάς του δακτυλίου που αλληλοεπιδρούν με τους δεσμούς υδρογόνου. Επιπλέον, η κορυφή στα 2903 cm^{-1} σχετίζεται με τη δόνηση τάνυσης των δεσμών C-H σε αλειφατικούς υδρογονάνθρακες. Στην περίπτωση της πηκτίνης, αυτή η κορυφή υποδεικνύει την παρουσία αλειφατικών ομάδων, όπως οι ομάδες μεθυλίου (-CH₃) ή μεθυλενίου (-CH₂-). Αυτές οι αλειφατικές ομάδες μπορεί να προέρχονται από τις πλευρικές αλυσίδες των υπολειμμάτων σακχάρου ή άλλων οργανικών συστατικών που υπάρχουν στην πηκτίνη. Κορυφές στην περιοχή $1688\text{-}1613\text{ cm}^{-1}$ συνδέονται τυπικά με τη δόνηση τάνυσης των καρβονυλικών (C=O) ομάδων σε εστερικούς δεσμούς. Στην πηκτίνη, αυτές οι κορυφές μπορούν να αποδοθούν στο τέντωμα του εστέρα καρβονυλίου των μονάδων γαλακτουρονικού οξέος. Η παρουσία αυτών των κορυφών υποδηλώνει την παρουσία εστεροποιημένων καρβοξυλομάδων (-COOR) εντός του μορίου της πηκτίνης, όπου το R αντιπροσωπεύει έναν υποκαταστάτη. Η κορυφή απορρόφησης στα 1041 cm^{-1} αντιπροσωπεύει τους κραδασμούς που σχετίζονται με τους σκελετικούς δακτυλίους των μονομερών σακχάρου του μακρομορίου της πηκτίνης. Συνδέεται συνήθως με τη δόνηση τάνυσης των δεσμών C-O στους γλυκοσιδικούς δεσμούς των πολυσακχαριτών. Στο πλαίσιο της πηκτίνης, αυτή η κορυφή μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις τάνυσης C-O εντός των υπολειμμάτων σακχάρου, όπως η γαλακτόζη και η αραβινόζη. Υποδεικνύει την παρουσία συστατικών πολυσακχαρίτη στη δομή της πηκτίνης. Τέλος η Κορυφή στα 887 cm^{-1} συνδέεται συχνά με την τεντωτική δόνηση των γλυκοσιδικών συνδέσεων (C-O-C) στους πολυσακχαρίτες. Στην περίπτωση της πηκτίνης, αντιστοιχεί στη δόνηση τάνυσης των δεσμών C-O-C στους γλυκοσιδικούς δεσμούς μεταξύ των μονάδων σακχάρου. Αυτή η κορυφή υποδηλώνει την παρουσία των υπολειμμάτων σακχάρου στο μόριο της πηκτίνης, όπως η γαλακτόζη και η αραβινόζη ((Gnanasambandam & Proctor, 2000 ; L. Li et al., 2022; B. Liu et al., 2023).

Η παρουσία και η ένταση αυτών των χαρακτηριστικών κορυφών στο φάσμα FTIR της πηκτίνης υποδηλώνουν μια καλά καθορισμένη μοριακή δομή και την παρουσία βασικών λειτουργικών ομάδων. Αυτά τα δομικά χαρακτηριστικά συμβάλλουν στις διάφορες λειτουργικές ιδιότητες

που παρουσιάζει η πηκτίνη σε εφαρμογές τροφίμων, όπως η ικανότητά της να σχηματίζει γέλες, να σταθεροποιεί γαλακτώματα και να παρέχει βελτίωση της υφής.

Ερχόμαστε στο συμπέρασμα ότι οι ομοιότητες του φλοιού με τα τυπικά φάσματα πηκτίνης στην περιοχή «δακτυλικών αποτυπωμάτων» υποδηλώνουν ότι το εκχύλισμα από πορτοκαλί είναι αποτελεσματικά πηκτίνη σε συνδυασμό και από την παρατήρησης της εικόνας 8.1.

Γενικά η πηκτίνη χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων λόγω των ευέλικτων λειτουργικών της ιδιοτήτων. Βρίσκει εφαρμογές σε διάφορα προϊόντα διατροφής για την ικανότητά του να σχηματίζει τζελ, να σταθεροποιεί γαλακτώματα και να παρέχει βελτίωση της υφής. Μερικές κοινές χρήσεις της πηκτίνης στη βιομηχανία τροφίμων περιλαμβάνουν (Chandan,2016 ; Garti & Sato, 2015 ; Sarkar, 2017):

- Μαρμελάδες και ζελέ
- Χυμοί φρούτων και ποτά
- Ζαχαροπλαστική και αρτοποιεία
- Γαλακτοκομικά προϊόντα
- Συμπληρώματα διατροφής
- Συσκευασία μέσω νανουλικών

8.2 Ποσοστιαία μείωση των δειγμάτων μετά την πυρόλυση

Για την ποσοστιαία μείωση των υλικών χρησιμοποιήθηκε ο τύπος $[(B0 - B) / B0] * 100$, που αντιπροσωπεύει έναν μαθηματικό τύπο που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ποσοστιαίας μεταβολής ή της ποσοστιαίας μείωσης μεταξύ δύο τιμών, B0 και B(πριν και μετά.

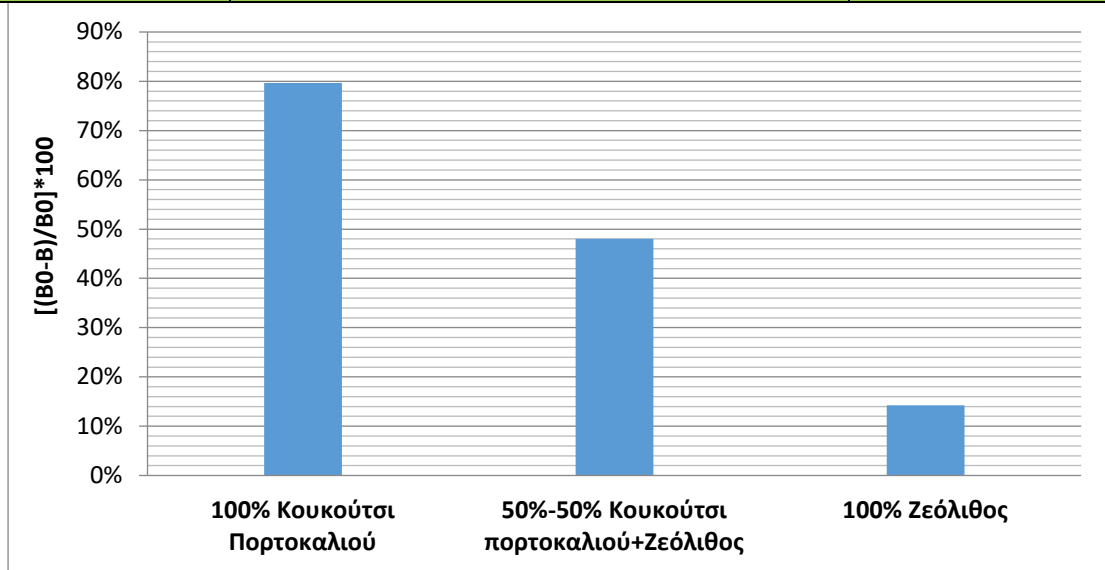
- Το B0 αναφέρεται στην αρχική ή αρχική τιμή.
- Το B αντιπροσωπεύει τη νέα ή ενημερωμένη τιμή.

Πιο συγκεκριμένα :

- Δείγμα Α (100% κουκούτσι): 3 γρ. (πριν) → 0,61 γρ. (μετά)
- Δείγμα Β (50%κουκουτσι+ 50% ζεόλιθος): 4 γρ. (πριν) → 2,08 γρ. (μετά)
- Δείγμα Γ (ζεόλιθος): 4 γρ. (πριν) → 3,43 γρ. (μετά)

Η ποσοστιαία μείωση των υλικών φαίνεται στο διάγραμμα 8.3.

100% Κουκούτσι Πορτοκαλιού	50%-50% Κουκούτσι πορτοκαλιού+Ζεόλιθος	100% Ζεόλιθος	$[(B_0-B)/B_0]*100$
80%	48%	14,25%	



Διάγραμμα 8.3: Ποσοστιαία μείωση των υλικών

Σημαντικό είναι να αναφέρουμε ότι η ποσοστιαία μείωση υποδεικνύει την έκταση της συρρίκνωσης ή απώλειας μεγέθους και όγκου των δειγμάτων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ψησίματος. Η ποσοστιαία μείωση που παρατηρήθηκε στα πυρωμένα δείγματα παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τη συμπεριφορά πυρόλυσης και τις αλλαγές διαστάσεων που συμβαίνουν κατά τη θερμική επεξεργασία. Τα ληφθέντα αποτελέσματα δείχνουν σημαντικές διακυμάνσεις στην ποσοστιαία μείωση μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων.

Ακόμα είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η ακριβής συμβολή κάθε παράγοντα στην ποσοστιαία μείωση θα εξαρτηθεί από τις συγκεκριμένες συνθήκες πυρόλυσης, συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας, του ρυθμού θέρμανσης και της διάρκειας. Επιπλέον, άλλοι παράγοντες όπως η σύνθεση και οι ιδιότητες του πυρήνα, καθώς και η παρουσία ακαθαρσιών ή προσθέτων, μπορούν επίσης να επηρεάσουν την έκταση της μείωσης που παρατηρείται.

Δείγμα Α (100% κουκούτσι)

Παρουσίασε την υψηλότερη ποσοστιαία μείωση με τιμή 80%, υποδηλώνοντας σημαντική συρρίκνωση και απώλεια μεγέθους σε σύγκριση με τις αρχικές του διαστάσεις. Αυτή η σημαντική μείωση μπορεί να αποδοθεί στη μοναδική σύνθεση και χαρακτηριστικά του Δείγματος Α, τα οποία μπορεί να είχαν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη ευαισθησία στη θερμική συστολή κατά την πυροδότηση.

Πιο συγκεκριμένα φαίνεται ότι επειδή το υλικό ήταν 100% κουκούτσι Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πυρόλυσης, η εφαρμοζόμενη θερμότητα μπορεί να προκάλεσε την εξάτμιση και την απομάκρυνση της υγρασίας που υπάρχει μέσα στο δείγμα καθώς και ένας λόγος παραπάνω, ήταν από κουκούτσι πορτοκαλιού. Καθώς η υγρασία αποτελεί σημαντικό μέρος του βάρους του πυρήνα, η απώλεια της θα οδηγούσε σε μείωση του μεγέθους και του όγκου του δείγματος (Brennan, 1990 ; Kiranoudis et. al., 1997)

Επίσης οι υψηλές θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται κατά το ψήσιμο μπορεί να οδηγήσουν στην αποσύνθεση της οργανικής ύλης που υπάρχει στον πυρήνα. Οι οργανικές ενώσεις, όπως οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια, μπορούν να υποστούν θερμική αποικοδόμηση ή καύση, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση πτητικών αερίων και τη διάσπαση πολύπλοκων μοριακών δομών. Επιπλέον η θερμική επεξεργασία κατά την πυροδότηση μπορεί να προκαλέσει διάφορες δομικές αλλαγές στον πυρήνα, όπως μετασχηματισμούς φάσης, κρυστάλλωση και ανακρυστάλλωση. Τέλος μπορεί να προκαλέσει το κλείσιμο των πόρων και των κενών μέσα στον πυρήνα. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, τα σωματίδια εντός του δείγματος μπορεί να υποστούν πυροσυσσωμάτωση, όπου τα γειτονικά σωματίδια συνδέονται μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τη μείωση του πορώδους (Brennan, 1990 ; Sadek & Abdel-Mongy, 2018)

Δείγμα Γ (100% ζεόλιθος)

Αντίθετα το Δείγμα Γ παρουσίασε τη χαμηλότερη ποσοστιαία μείωση μεταξύ των δειγμάτων που δοκιμάστηκαν, με τιμή 14,25%. Αυτή η σχετικά χαμηλότερη μείωση δείχνει ότι το δείγμα C παρουσίασε ελάχιστη συρρίκνωση κατά τη διάρκεια της πυροδότησης, υποδηλώνοντας υψηλότερο βαθμό σταθερότητας διαστάσεων. Η σύνθεση και οι φυσικές ιδιότητες του δείγματος Γ μπορεί να συμβάλλουν στην αντοχή του σε σημαντικές αλλαγές στο μέγεθος και τον όγκο υπό τις συνθήκες ψήσιματος που εφαρμόζονται σε αυτή τη μελέτη.

Αναλυτικότερα Ο ζεόλιθος είναι γνωστός για την υψηλή θερμική του σταθερότητα και την αντοχή του στις δομικές αλλαγές σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε αντίθεση με τα οργανικά υλικά ή άλλα συστατικά που υφίστανται αποσύνθεση ή δομικούς μετασχηματισμούς κατά την πυροδότηση, ο ζεόλιθος μπορεί να διατηρήσει τη δομή και την ακεραιότητά του σε μεγαλύτερο βαθμό. Επίσης έχει συνήθως χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και η απώλεια υγρασίας είναι ένας από τους σημαντικούς παράγοντες που συμβάλλουν στη μείωση του μεγέθους και του βάρους κατά την ψήσιμο (Feng et al., 2021; C. Li et al., 2018).

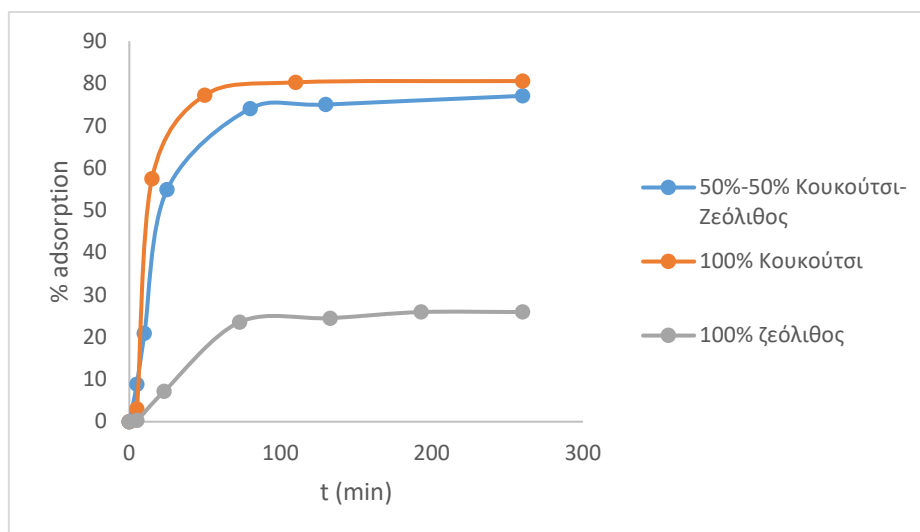
Όσο αναφορά την πυροσυσσωμάτωση και τη μείωση του πορώδους κατά τη διάρκεια της πυροδότησης, οδηγεί σε μείωση του μεγέθους του δείγματος, αλλά στην περίπτωση του ζεόλιθου, η πρόσκρουση μπορεί να είναι σχετικά μέτρια σε σύγκριση με άλλα υλικά με υψηλότερο πορώδες. Τέλος Η απουσία οργανικής ύλης στον ζεόλιθο εξαλείφει την πιθανότητα σημαντικής απώλειας μάζας που σχετίζεται με την αποσύνθεση τέτοιων ενώσεων (Karge et. al.,2008).

Δείγμα Β (50% κουκούτσι - 50% ζεόλιθος)

Εμφάνισε μια μέτρια ποσοστιαία μείωση 48%, υποδηλώνοντας ένα μέτριο επίπεδο συρρίκνωσης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πυροδότησης. Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι το δείγμα Β παρουσίασε ένα μέτριο επίπεδο αλλαγών διαστάσεων, πιθανώς λόγω της σύνθεσης και των δομικών ιδιοτήτων που είναι εγγενείς σε αυτό το δείγμα. Η παρατηρούμενη μείωση μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση σε έναν συνδυασμό διαφόρων παραγόντων όπως αναφερθήκαμε παραπάνω, όπως η παρουσία συγκεκριμένων ορυκτών ή ενώσεων, η θερμική αγωγιμότητα και η κρυσταλλική δομή του Δείγματος Β.

8.3. Ποσοστιαία προσρόφηση ασταξανθίνης από τα προσροφητικά υλικά

Παρακάτω ακολουθεί η % προσρόφηση της ασταξανθίνης για τα 3 δείγματα (Α,Β,Γ,) συναρτήσει του χρόνου. Όσον αφορά την σύγκριση των διαγραμμάτων προσρόφηση 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. Στην εικόνα 8.4. φαίνεται ότι η προσρόφηση για το δείγμα Α (100% κουκούτσι) ότι είναι 80,59% και παρατηρείται μετά από 110 min, για το δείγμα Β (50% κουκούτσι και 50% ζεόλιθος) η μέγιστη προσρόφηση παρατηρείται μετά από 130 min και είναι ίση με 77,08%. Αντίστοιχα για το δείγμα Γ (100% ζεόλιθος) η μέγιστη είναι 25,93 % μετά το πέρασμα των 133 min.



Διάγραμμα 8.4: Προσρόφηση ασταξανθίνης στα τρία δείγματα

Σύμφωνα με τον συγκεντρωτικό πίνακα (8.5) μέγιστης % προσρόφησης ασταξανθίνης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το ποσοστό προσρόφησης ασταξανθίνης στα δείγματα A, B και Γ σε συνάρτηση με το χρόνο δείχνουν γενικότερα την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας προσρόφησης.

Δείγματα	Μέγιστη % προσρόφηση MB	t(min)
A	80,59 %	110
B	77,08 %	130
Γ	25,93 %	133

Πίνακας 8.5: Συγκεντρωτικός πίνακας της μέγιστης % προσρόφησης ασταξανθίνης των δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου

Αναλυτικότερα το δείγμα A, έδειξε υψηλή ικανότητα προσρόφησης, με καταγεγραμμένη τιμή 80,59% σε 110 λεπτά. Αυτό το υψηλό και σημαντικό ποσοστό προσρόφησης υποδηλώνει ότι ο πυρήνας του πορτοκαλιού έχει ισχυρή συγγένεια με την ασταξανθίνη. Ο πυρήνας του πορτοκαλιού είναι γνωστό ότι περιέχει διάφορες φυσικές ενώσεις, όπως φαινολικές ενώσεις και φλαβονοειδή, οι οποίες διαθέτουν ιδιότητες προσρόφησης λόγω της χημικής δομής και των λειτουργικών τους ομάδων.

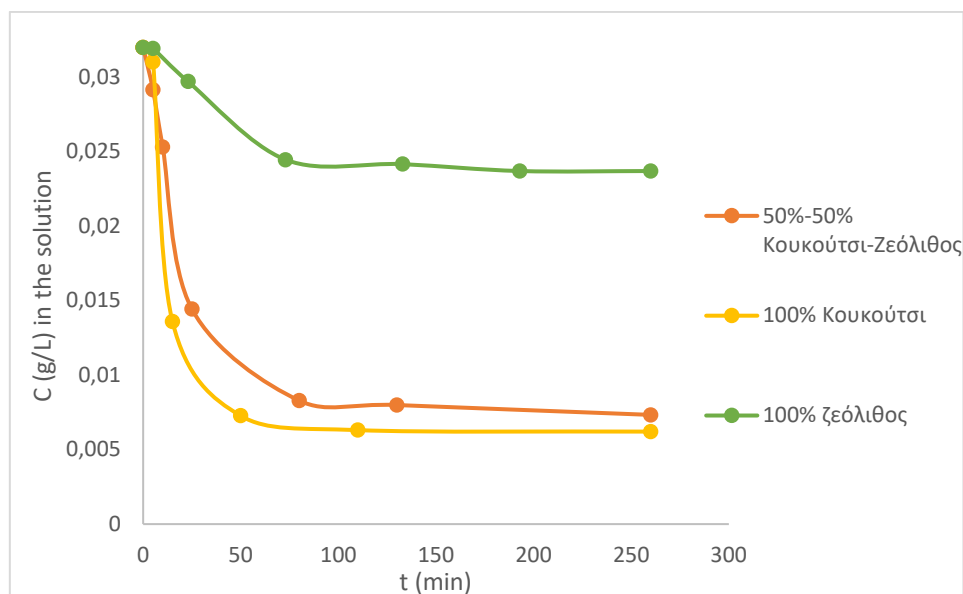
Αντίθετα το δείγμα Γ εμφάνισε τη χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης μεταξύ των τριών δειγμάτων. Στα 133 λεπτά η προσρόφηση της ασταξανθίνης στο δείγμα Γ μετρήθηκε σε 25,93%. Αυτό το αποτέλεσμα υποδηλώνει ότι ο ζεόλιθος από μόνος του έχει περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης για την ασταξανθίνη. Αν και ο ζεόλιθος έχει υψηλή επιφάνεια και δομή πόρων ευνοϊκή για προσρόφηση, μπορεί να μην έχει συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες απαραίτητες για ισχυρές αλληλεπιδράσεις με την ασταξανθίνη. Ως αποτέλεσμα, η προσρόφηση της ασταξανθίνης στον ζεόλιθο είναι σχετικά χαμηλότερη σε σύγκριση με τις φυσικές ενώσεις που υπάρχουν στον πυρήνα του πορτοκαλιού (Y. Li et al., 2023).

Τέλος το δείγμα B εμφάνισε ελαφρώς χαμηλότερη απόδοση προσρόφησης σε σύγκριση με το δείγμα A. Στα 130 λεπτά χρόνου πυρόλυσης, η προσρόφηση ασταξανθίνης στο δείγμα B μετρήθηκε σε 77,08%. Η συμπερίληψη του ζεόλιθου στο μείγμα μπορεί να έχει επηρεάσει την ικανότητα προσρόφησης. Ο ζεόλιθος είναι ένα πορώδες υλικό με μεγάλη επιφάνεια, παρέχοντας πρόσθετες θέσεις προσρόφησης για την ασταξανθίνη. Ωστόσο, η παρουσία ζεόλιθου μπορεί να έχει εισαγάγει κάποιο ανταγωνισμό για θέσεις προσρόφησης μεταξύ της ασταξανθίνης και άλλων συστατικών που υπάρχουν στη δομή του ζεόλιθου, όπως είδαμε και παραπάνω για το δείγμα Γ. Αυτός ο ανταγωνισμός θα μπορούσε ενδεχομένως να συμβάλει στην ελαφρώς χαμηλότερη απόδοση προσρόφησης που παρατηρείται στο δείγμα B σε σύγκριση με το δείγμα A.

Συνοπτικά, τα αποτελέσματα προσρόφησης υποδεικνύουν ότι το δείγμα Α, που αποτελείται από 100% πυρήνα πορτοκαλιού, εμφάνισε την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης ασταξανθίνης. Η συμπερίληψη του ζεόλιθου στο δείγμα Β οδήγησε σε ελαφρώς χαμηλότερη απόδοση προσρόφησης, πιθανότατα λόγω του ανταγωνισμού για θέσεις προσρόφησης. Το δείγμα C, που περιλαμβάνει 100% ζεόλιθο, έδειξε τη χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης, υποδηλώνοντας ότι ο ζεόλιθος από μόνος του μπορεί να μην είναι τόσο αποτελεσματικός στην προσρόφηση της ασταξανθίνης όσο οι φυσικές ενώσεις που υπάρχουν στον πυρήνα του πορτοκαλιού. Έτσι καταλήγουμε με σειρά καλύτερης ποσοστιαίας προσρόφησης: A>B>Γ.

8.4 Συγκέντρωση της ασταξανθίνης στο Διάλυμα

Σύμφωνα με το διάγραμμα 8.6 παρατηρούμε ότι στο δείγμα Α, η αρχική συγκέντρωση της ασταξανθίνης στο διάλυμα είναι 0,03 g/L και μειώνεται σε 0,007 g/L μέσα στα πρώτα 50 min και έπειτα στα 0,006 στα 110 min όπου έπειτα σταθεροποιείται (ισορροπία). Επίσης στο δείγμα Β η αρχική συγκέντρωση της ασταξανθίνης στο διάλυμα είναι 0,03 g/L και μειώνεται σε 0,008 g/L μέσα στα πρώτα 80 min και έπειτα στα 0,007 g/L στα 130 min καθώς φαίνεται να σταθεροποιείται (ισορροπία) αργότερα. Όσο αναφορά για το δείγμα Γ, η αρχική του συγκέντρωση της ασταξανθίνης στο διάλυμα είναι 0,03 g/L και μειώνεται σε 0,02 g/L μέσα στα πρώτα 133 min όπου έπειτα σταθεροποιείται στα 193 min. Παρατηρούμε ότι όταν βλέπουμε ισορροπία μας προϊδεάζει ότι θα ακολουθήσει η εκρόφιση.



Διάγραμμα 8.6: Συγκέντρωση της ασταξανθίνης στο Διάλυμα

Σύμφωνα με τον συγκεντρωτικό πίνακα (8.7) μέγιστης % προσρόφησης ασταξανθίνης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το ποσοστό προσρόφησης ασταξανθίνης στα δείγματα Α, Β και Γ σε συνάρτηση με το χρόνο δείχνουν γενικότερα την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας προσρόφησης.

Δείγματα	Συγκέντρωση ασταξανθίνης(g/L)	t(min)
A	0,006 g/L	110
B	0,008 g/L	130
Γ	0,02 g/L	193

Πίνακας Συγκεντρωτικός πίνακας συγκέντρωσης ασταξανθίνης(g/L) των δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου

Πιο συγκεκριμένα η παρατήρηση της σταθεροποίησης ή της ισορροπίας στα προφίλ συγκέντρωσης υποδεικνύει μια ισορροπία μεταξύ των διεργασιών προσρόφησης και εκρόφησης. Όταν επιτευχθεί ισορροπία, υποδηλώνει ότι οι θέσεις προσρόφησης στα υλικά είναι κορεσμένες και ότι περαιτέρω προσρόφηση είναι απίθανη. Σε αυτό το σημείο, η πιθανότητα εκρόφησης γίνεται πιο εμφανής.

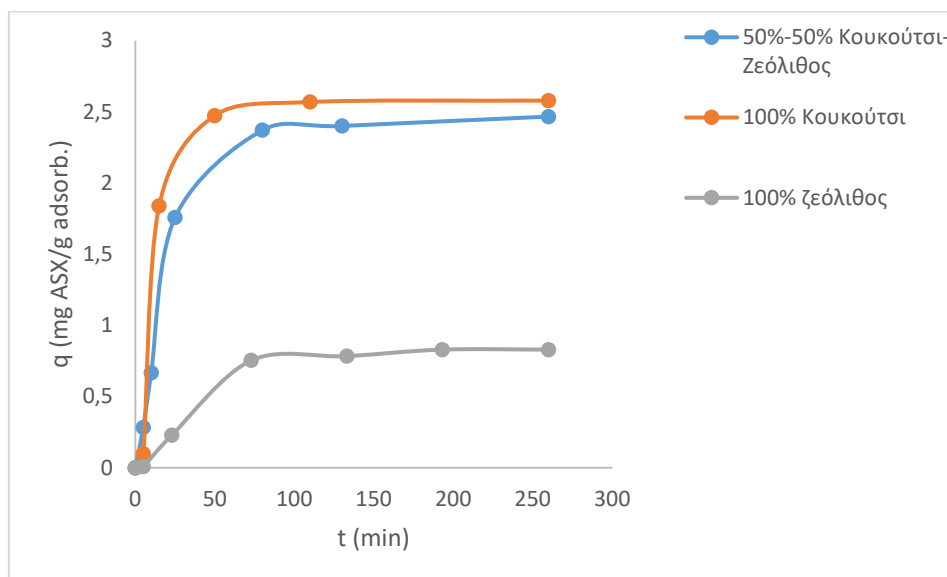
Αξίζει να σημειωθεί ότι το δείγμα Α, το οποίο αποτελούνταν αποκλειστικά από κουκούτσι πορτοκαλιού, παρουσίασε την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης, όπως υποδεικνύεται από τη χαμηλότερη συγκέντρωση ασταξανθίνης στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτό υποδηλώνει ότι ο πυρήνας του πορτοκαλιού έχει ευνοϊκές ιδιότητες για την προσρόφηση ασταξανθίνης. Η προσθήκη ζεόλιθου στο δείγμα Β είχε ως αποτέλεσμα ελαφρώς υψηλότερη συγκέντρωση στην ισορροπία, υποδεικνύοντας μειωμένη ικανότητα προσρόφησης σε σύγκριση με το δείγμα Α. Το δείγμα Γ, που αποτελείται αποκλειστικά από ζεόλιθο, εμφάνισε σχετικά υψηλότερη συγκέντρωση στην ισορροπία, υποδεικνύοντας χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης σε σύγκριση με τα δύο δείγματα Α και Β.

Συνολικά, αυτά τα ευρήματα υπογραμμίζουν το ρόλο των διαφορετικών υλικών στην προσρόφηση ασταξανθίνης και παρέχουν πληροφορίες για την κινητική προσρόφησης και τη συμπεριφορά ισορροπίας της ασταξανθίνης στα δείγματα που μελετήθηκαν. Έτσι καταλήγουμε με σειρά καλύτερης συγκέντρωσης ασταξανθίνης στο διάλυμα: Α>Β>Γ.

8.5 Ποσότητα ασταξανθίνης (mg) ανά γραμμάρια προσροφητικού υλικού

Στο διάγραμμα 8.8 παρουσιάζεται η ποσότητα της ασταξανθίνης που προσροφάται στα δείγματα συναρτήσει του χρόνου .

Για το δείγμα Α παρατηρούμε ότι στα πρώτα 50 min προσροφούνται 2,4 mg ασταξανθίνης και στα 110 προσροφάται η μέγιστη ποσότητα στα 2,5 mg από το προσροφητικό υλικό . Στα επόμενα λεπτά επέρχεται ισορροπία καθώς σταθεροποιείται προσρόφηση ασταξανθίνης στο υλικό . Στο δείγμα Β βλέπουμε ότι στα πρώτα 80 min προσροφούνται 2,3mg ασταξανθίνης και στα 130 προσροφάται η μέγιστη ποσότητα ασταξανθίνης στα 2,4 mg από το προσροφητικό υλικό . Στα επόμενα λεπτά επέρχεται ισορροπία καθώς σταθεροποιείται προσρόφηση ασταξανθίνης στο υλικό. Τέλος Στο προσροφητικό δείγμα Γ παρατηρούμε ότι στα πρώτα 73 min προσροφούνται 0,7mg ασταξανθίνης και μέγιστη προσρόφηση ασταξανθίνης στα 193 προσροφάται 0,8 mg από το προσροφητικό υλικό . Έπειτα επέρχεται ισορροπία καθώς σταθεροποιείται προσρόφηση ασταξανθίνης στο υλικό.



Διάγραμμα 8.8: Ποσότητα ασταξανθίνης που προσροφάται στα δείγματα συναρτήσει του χρόνου

Δείγματα	q (mg ασταξανθίνης / g προσροφητικού)	t(min)
A	2,5 mg	110
B	2,3 mg	130
Γ	0,8 mg	193

Πίνακας 8.9 Συγκεντρωτικός πίνακας ποσότητας ασταξανθίνης (mg) ανά γραμμάρια προσροφητικού υλικού συναρτήσει του χρόνου

Η συμπεριφορά προσρόφησης της ασταξανθίνης στα δείγματα Α, Β και Γ διερευνήθηκε και τα αποτελέσματα υποδεικνύουν διακυμάνσεις στην ικανότητα προσρόφησης και την κινητική μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων.

Το δείγμα Α, αποτελούμενο από 100% πυρήνα πορτοκαλιού, εμφάνισε την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης για ασταξανθίνη, με μέγιστη προσρόφηση 2,5 mg που παρατηρήθηκε στα 110 λεπτά.

Το δείγμα Β, που περιείχε ένα μείγμα από 50% πυρήνα πορτοκαλιού και 50% ζεόλιθο, έδειξε ελαφρώς χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης σε σύγκριση με το δείγμα Α καθώς στα 130 λεπτά, η μέγιστη προσρόφηση που επιτεύχθηκε ήταν 2,4 mg.

Αντίθετα, το δείγμα C, που περιλαμβάνει 100% ζεόλιθο, εμφάνισε τη χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης μεταξύ των τριών δειγμάτων καθώς παρουσιάζει μέγιστη προσρόφηση των 0,8 mg που επιτεύχθηκε στα 193 λεπτά.

Η διαφορά στην ικανότητα προσρόφησης μεταξύ του δείγματος Α και του δείγματος Γ μπορεί επίσης να αποδοθεί στις αντίστοιχες κινητικές και χρόνους ισορροπίας τους. Το δείγμα Α φτάνει σε ισορροπία στα 110 λεπτά, ενώ το δείγμα Γ φτάνει σε ισορροπία στα 193 λεπτά. Επίσης παρατηρούμε ότι το δείγμα Β φτάνει ελαφρώς πιο αργά από το Α σε παρόμοια ποσοστά ασταξανθίνης και πιο γρήγορα από το δείγμα Γ. Αυτό υποδηλώνει ότι η διαδικασία προσρόφησης της ασταξανθίνης στο υλικό του πορτοκαλιού πυρήνα είναι ταχύτερη και φτάνει τη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης της νωρίτερα σε σύγκριση με το υλικό ζεόλιθου.

Αυτά τα ευρήματα υποδεικνύουν ότι η παρουσία πυρήνα πορτοκαλιού στο προσροφητικό υλικό (δείγματα Α και Β) ενίσχυσε σημαντικά την ικανότητα προσρόφησης για ασταξανθίνη σε σύγκριση με τον ζεόλιθο μόνο του (δείγμα C). Ο πυρήνας του πορτοκαλιού πιθανότατα διαθέτει ενεργές θέσεις ή λειτουργικές ομάδες που διευκολύνουν ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις με μόρια ασταξανθίνης, με αποτέλεσμα υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης. Επιπλέον, ο συνδυασμός πυρήνα πορτοκαλιού με ζεόλιθο στο δείγμα Β έδειξε ακόμα βελτιωμένη προσρόφηση σε σύγκριση με τον ζεόλιθο μόνο, υποδηλώνοντας συνεργιστική επίδραση μεταξύ των δύο υλικών.

Η επίτευξη ισορροπίας και στα τρία δείγματα σημαίνει ότι η διαδικασία προσρόφησης φτάνει σε μια σταθερή κατάσταση, όπου η προσρόφηση της ασταξανθίνης στο υλικό εξισορροπείται με την εκρόφηση. Σε κατάσταση ισορροπίας, η ικανότητα προσρόφησης σταθεροποιείται, υποδεικνύοντας ότι το προσροφητικό υλικό έχει φτάσει στη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης ασταξανθίνης.

Συμπερασματικά, η προσρόφηση της ασταξανθίνης στα προσροφητικά υλικά (πυρήνας πορτοκαλιού και ζεόλιθος) έδειξε διακυμάνσεις στην ικανότητα προσρόφησης και στην κινητική. Η ενσωμάτωση πυρήνα πορτοκαλιού στο προσροφητικό υλικό οδήγησε σε υψηλότερες ικανότητες προσρόφησης, ενώ ο ζεόλιθος από μόνος του παρουσίαζε χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης. Αυτά τα ευρήματα υπογραμμίζουν τη σημασία της σύνθεσης του υλικού στον επηρεασμό της απόδοσης προσρόφησης για την απομάκρυνση της

ασταξανθίνης. Έτσι καταλήγουμε με σειρά καλύτερης ποσότητας ασταξανθίνης (mg) ανά γραμμάρια προσροφητικού υλικού: A>B>Γ.

Εξήγηση των παραπάνω αποτελεσμάτων προσρόφησης για το κουκούτσι πορτοκαλιού και τον ζεόλιθο

Οι ενώσεις που βρίσκονται στο κουκούτσι πορτοκαλιού έχουν λειτουργικές ομάδες, όπως ομάδες υδροξυλίου (-OH) και καρβονυλίου (C=O), οι οποίες μπορούν να σχηματίσουν αλληλεπιδράσεις με την ασταξανθίνη μέσω δεσμών υδρογόνου και δυνάμεων Van der Waals. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ενισχύουν την ικανότητα προσρόφησης του πορτοκαλιού πυρήνα, οδηγώντας σε υψηλότερο ποσοστό αφαίρεσης ασταξανθίνης (Osete-Alcaraz et al., 2021).

Επίσης το κουκούτσι πορτοκαλιού μπορεί να έχει σημαντική επιφάνεια και πορώδες, παρέχοντας μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής για τα μόρια ασταξανθίνης να αλληλεπιδρούν με το προσροφητικό υλικό. Η πορώδης δομή επιτρέπει την καλύτερη προσβασιμότητα της ασταξανθίνης στις ενεργές θέσεις στην επιφάνεια των σωματιδίων του πυρήνα του πορτοκαλιού, διευκολύνοντας τη διαδικασία προσρόφησης (Osete-Alcaraz et al., 2021).

Τέλος η διάρκεια της διαδικασίας πυρόλυσης μπορεί επίσης να επηρεάσει την ικανότητα προσρόφησης του δείγματος A. Μεγαλύτεροι χρόνοι πυρόλυσης θα μπορούσαν να οδηγήσουν στην ανάπτυξη μιας πιο πορώδης δομής ή αλλαγές στη χημεία της επιφάνειας του πορτοκαλιού πυρήνα, ενισχύοντας την ικανότητα προσρόφησης για ασταξανθίνη.

Από την άλλη μεριά οι ζεόλιθοι έχουν μια μοναδική δομή πλαισίου που αποτελείται από διασυνδεδεμένα κανάλια και κοιλότητες. Αυτά τα κανάλια παρέχουν θέσεις για προσρόφηση, επιτρέποντας στα μόρια να εισέλθουν και να αλληλεπιδράσουν με την επιφάνεια του ζεόλιθου. Η υψηλή επιφάνεια και ο όγκος των πόρων των ζεόλιθων παρέχουν μεγάλο αριθμό ενεργών θέσεων για την προσρόφηση ασταξανθίνης (Feng et al., 2021; Y. Li et al., 2023).

Επίσης ο μηχανισμός προσρόφησης του ζεόλιθου περιλαμβάνει φυσική προσρόφηση, όπου τα μόρια ασταξανθίνης έλκονται στην επιφάνεια του ζεόλιθου μέσω διαμοριακών δυνάμεων όπως οι δυνάμεις van der Waals, οι δεσμοί υδρογόνου και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Η επιφανειακή χημεία του ζεόλιθου, συμπεριλαμβανομένης της κατανομής φορτίου και της πολικότητας του, παίζει επίσης ρόλο στη διαδικασία προσρόφησης. Ο ζεόλιθος έχει αρνητικό φορτίο τις περισσότερες φορές (Delkash et al., 2015a).

Αξίζει να σημειωθεί ότι απαιτείται περαιτέρω έρευνα και ανάλυση για την απόκτηση συνολικής κατανόησης της συμπεριφοράς προσρόφησης της ασταξανθίνης στους ζεόλιθους και των ειδικών παραγόντων που επηρεάζουν το ποσοστό προσρόφησης.

Αυτά τα ευρήματα παρέχουν πληροφορίες για τη συμπεριφορά προσρόφησης της ασταξανθίνης σε διαφορετικές συνθέσεις δειγμάτων και μπορεί να είναι πολύτιμα για το σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση των διαδικασιών προσρόφησης που στοχεύουν στην απομάκρυνση της ασταξανθίνης χρησιμοποιώντας πυρήνα πορτοκαλιού και υλικά με βάση τον ζεόλιθο. Επίσης συμβάλλουν στην κατανόηση της συμπεριφοράς προσρόφησης της ασταξανθίνης και παρέχουν πολύτιμες γνώσεις για την ανάπτυξη αποτελεσματικών συστημάτων προσρόφησης σε διάφορες εφαρμογές, όπως η επεξεργασία τροφίμων και η φαρμακευτική βιομηχανία. Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για τη διερεύνηση και τη

βελτιστοποίηση των συνθηκών και των μηχανισμών προσρόφησης προκειμένου να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης και η συνολική απόδοση των προσροφητών.

8.6. Αποτελέσματα εφαρμογής των κινητικών μοντέλων στα πειράματα ρόφησης της ασταξανθίνης από προσροφητικά υλικά.

Διάφορα κινητικά μοντέλα έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση του μηχανισμού προσρόφησης. Συνολικά 5 διαφορετικά μοντέλα χρησιμοποιήθηκαν για κάθε δείγμα. Αυτά τα μοντέλα περιλαμβάνουν μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης, εξίσωση Elovich, ενδοσωματιδιακή διάχυση και ισχύος (power).

Για την ανάλυση του ψευδοκινητικού μοντέλου πρώτης τάξης, δημιουργήθηκε μια γραφική παράσταση $\log(q_e - q_t)$ έναντι του χρόνου t (σε λεπτά), όπου q_e και q_t αντιπροσωπεύουν τις ποσότητες της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα προσροφητικού (σε $\mu\text{mol g}^{-1}$) στην ισορροπία και τη χρονική στιγμή t , αντίστοιχα. Δεδομένου ότι τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη είναι σύνθετα υλικά, οι κινητικές εξισώσεις εφαρμόστηκαν σε συγκεκριμένες περιοχές του χρόνου προσρόφησης ($q-t$) για κάθε δείγμα.

Για τη δημιουργία του διαγράμματος ψευδο-δεύτερης τάξης, χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι t/q_t και χρόνος t (σε λεπτά). Εδώ, το t/q_t αντιπροσωπεύει την αναλογία του χρόνου t προς την ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα προσροφητικού (σε $\mu\text{mol g}^{-1}$) τη χρονική στιγμή t .

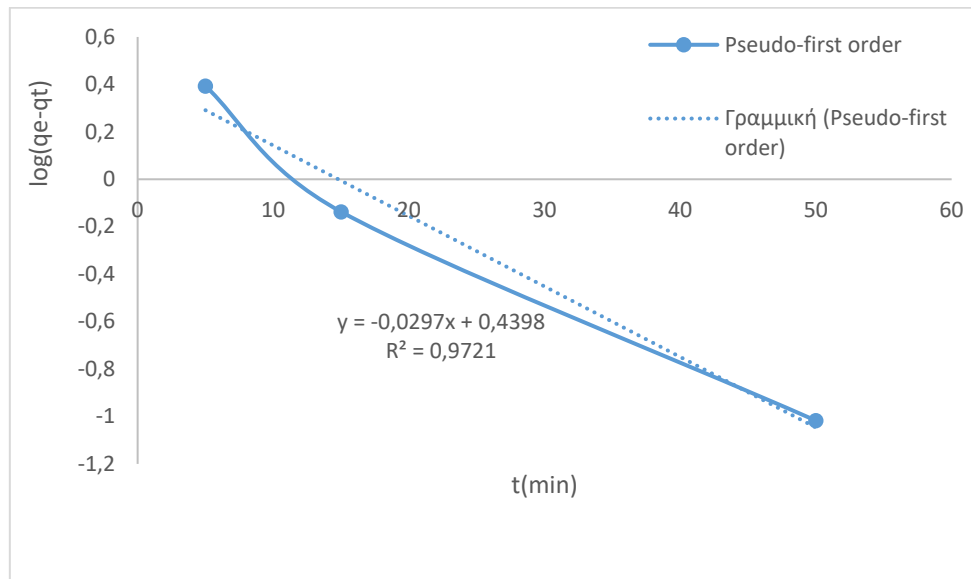
Το διάγραμμα της εξίσωσης Elovich, από την άλλη πλευρά, κατασκευάστηκε σχεδιάζοντας το q_t ως συνάρτηση του $\ln t$, όπου το q_t αντιπροσωπεύει την ποσότητα της απορροφούμενης ουσίας ανά μονάδα προσροφητικού (σε $\mu\text{mol g}^{-1}$) και το $\ln t$ αντιστοιχεί στον λογάριθμο του Ναπερίου του χρόνος t (σε λεπτά). Στην εξίσωση Elovich, παρατηρήθηκαν δύο συντελεστές, m και p . Ο συντελεστής m (σε g/g min) συσχετίζεται με τον αρχικό ρυθμό προσρόφησης, ενώ το p σχετίζεται με την έκταση της επιφανειακής κάλυψης και την ενέργεια ενεργοποίησης για τη διαδικασία χημικής απορρόφησης.

Επιπλέον, το διάγραμμα ενδοσωματιδιακής διάχυσης δημιουργήθηκε με γραφική παράσταση q_t ως συνάρτηση του $t^{1/2}$. Σε αυτή την περίπτωση, η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας q_t σε μια δεδομένη χρονική στιγμή t είναι ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου επαφής κατά την προσρόφηση. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι εάν το σχεδιαζόμενο γράφημα τέμνει την αρχή (αρχή των αξόνων), υποδηλώνει ότι η διαδικασία ρόφησης καθοδηγείται αποκλειστικά από την ενδοσωματιδιακή διάχυση. Ωστόσο, εάν το γράφημα αποκλίνει από την αρχή, υποδηλώνει την εμπλοκή ενός άλλου μηχανισμού εκτός από την ενδοσωματιδιακή διάχυση.

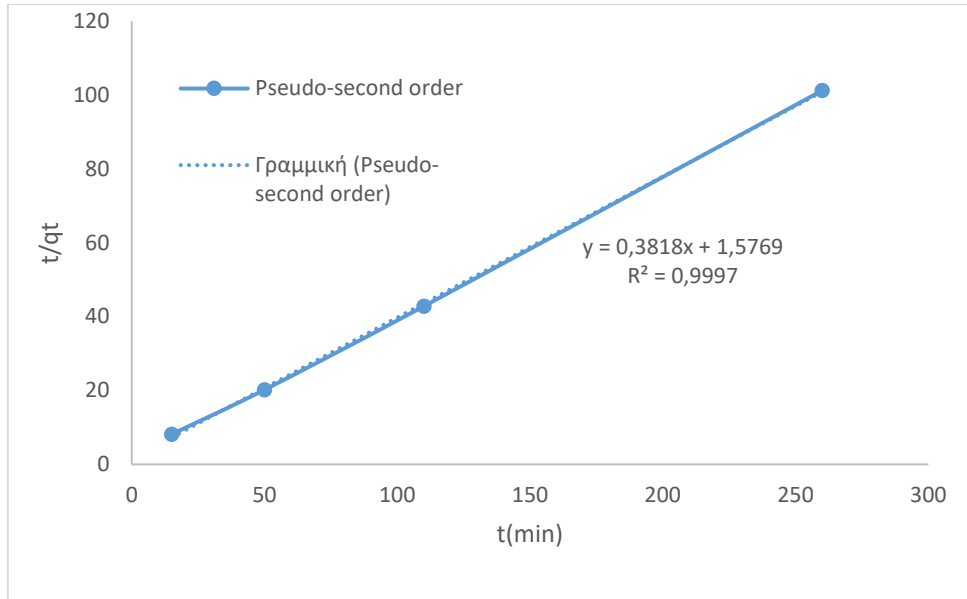
Τέλος το μοντέλο ισχύος σχεδιάστηκε με μετασχηματισμένες μεταβλητές. Η τυπική προσέγγιση περιλαμβάνει τη γραφική παράσταση q_t/t έναντι t^{1-n} για να επιτευχθεί μια γραμμική σχέση. Αυτός ο μετασχηματισμός βοηθά στον προσδιορισμό των τιμών των n και k_2 . Η κλίση της γραμμής γραμμικής παλινδρόμησης αντιστοιχεί στη σειρά αντίδρασης, n , ενώ η τομή αντιπροσωπεύει τη σταθερά ταχύτητας, k_2 .

Παρακάτω θα παρατίθενται τα κινητικά μοντέλα των δειγμάτων . Γενικώς, τα κινητικά μοντέλα έχουν χρησιμοποιηθεί για να διερευνηθεί ο μηχανισμός προσρόφησης.

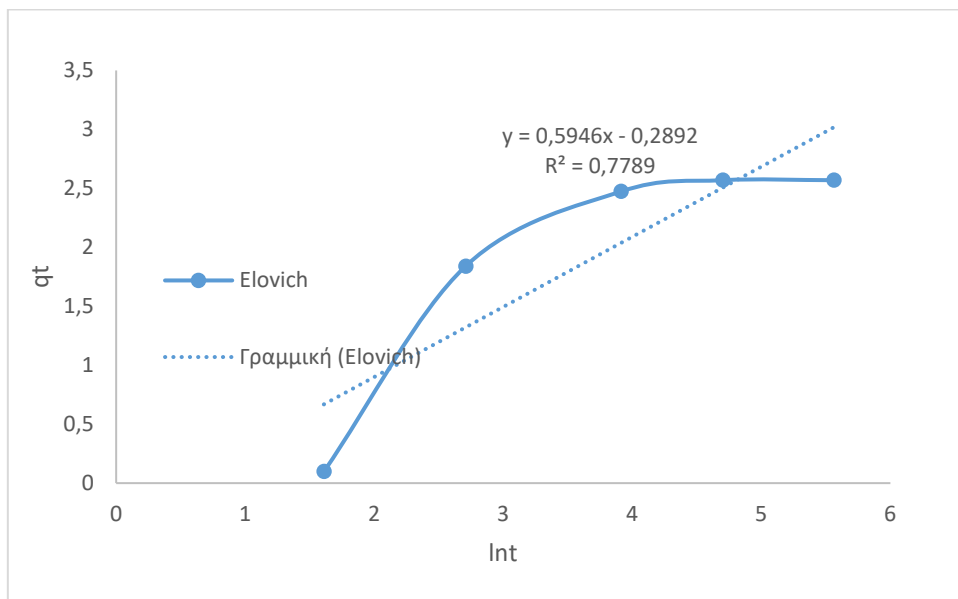
Δείγμα Α: 100% κουκούτσι



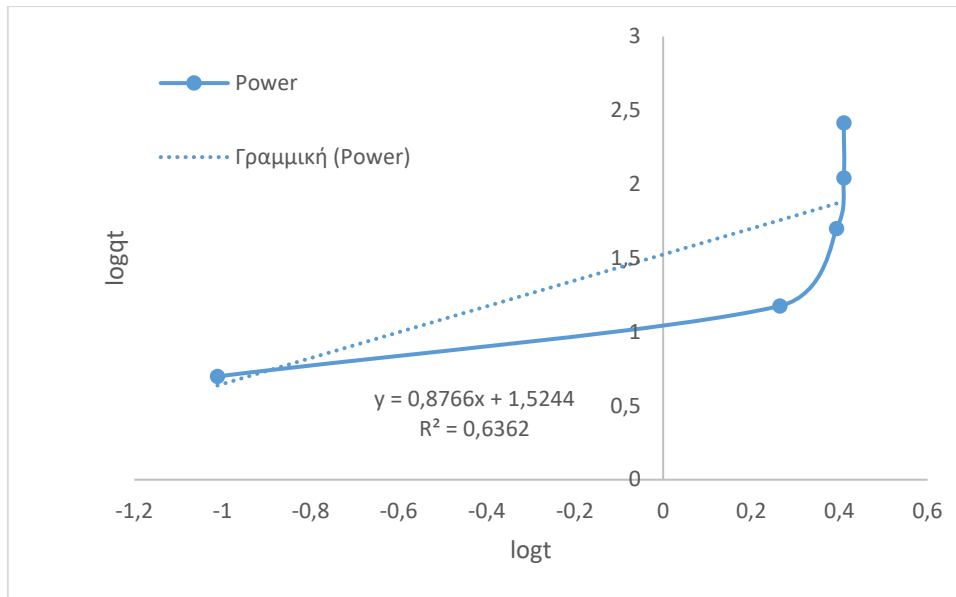
Διάγραμμα 8.10 μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης



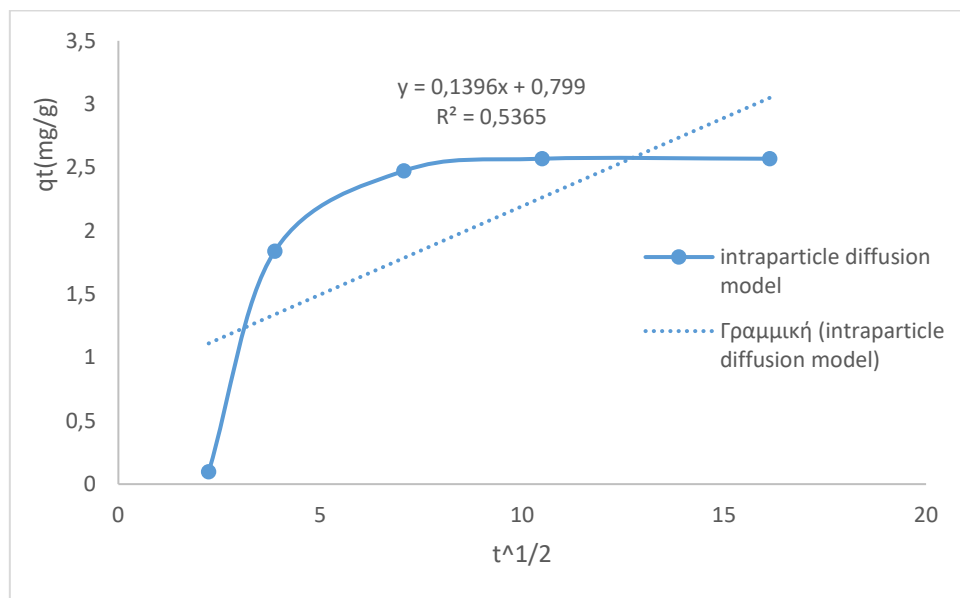
Διαγραμμα 8.11: Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης



Διαγραμμα 8.12: Μοντέλο Elovich

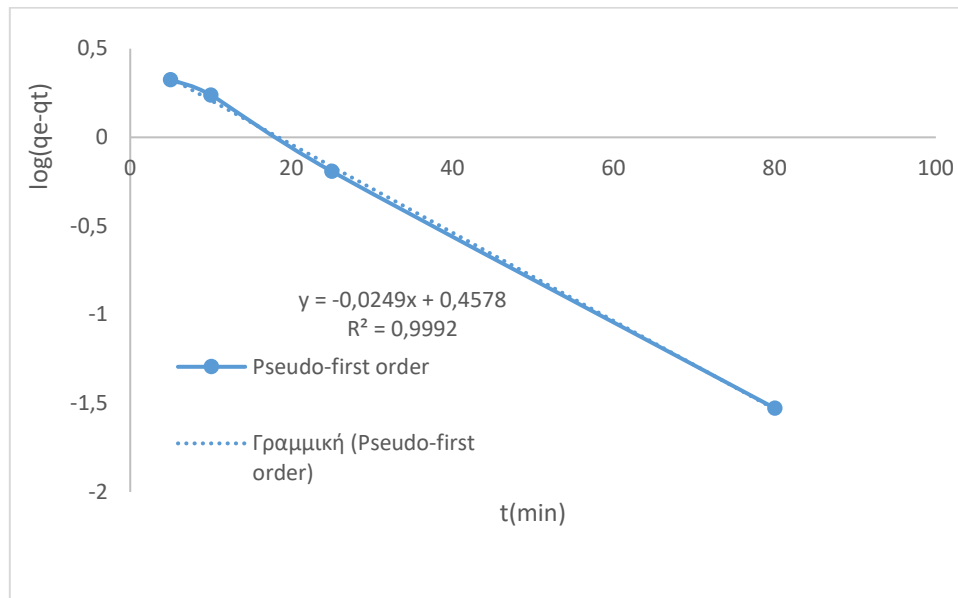


Διαγραμμα 8.13: Ισχύος (power)

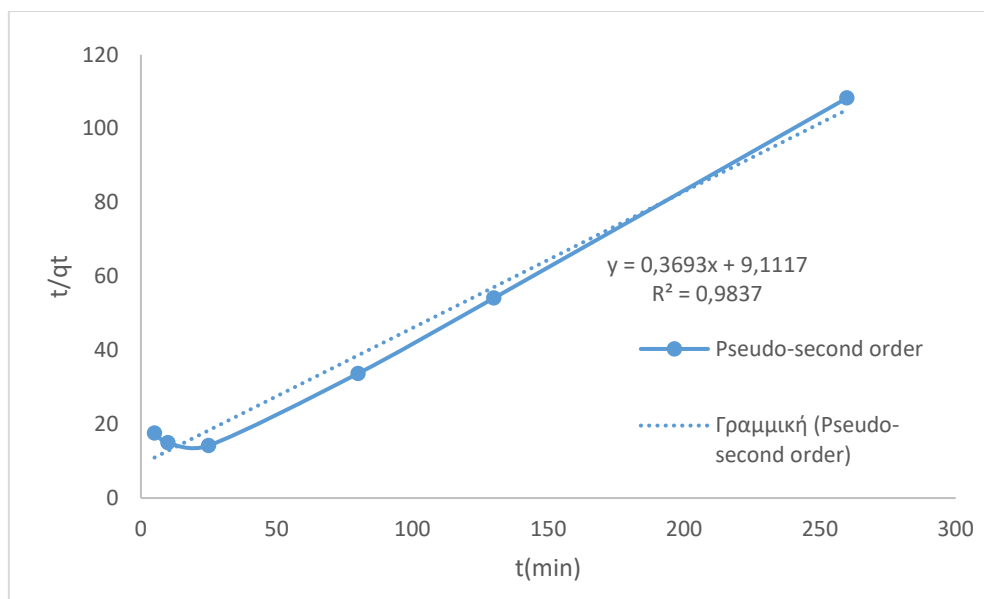


Διάγραμμα 8.14: Ενδοσωματιδιακή διάχυση

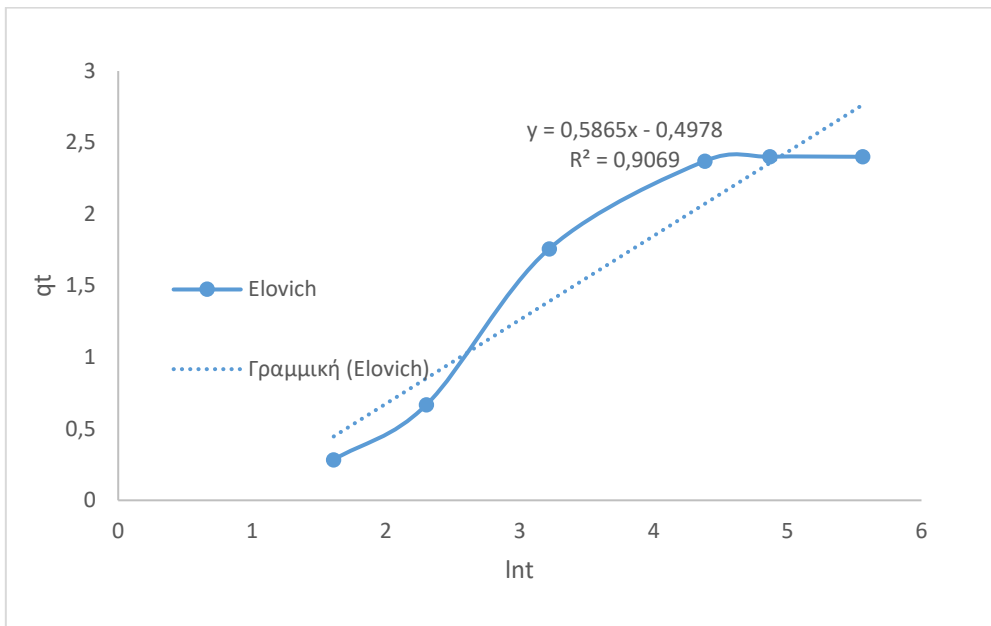
ΔΕΙΓΜΑ Β: 50% ΚΟΥΚΟΥΤΣΙ 50 % ΖΕΛΙΘΟΣ



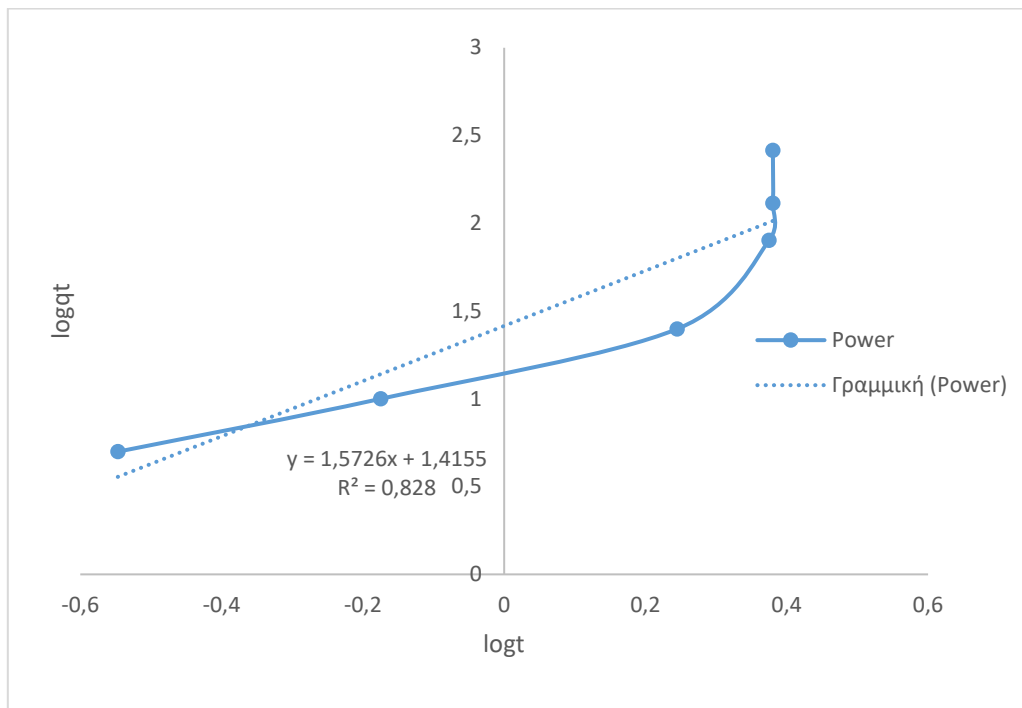
Διάγραμμα 8.15 μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης



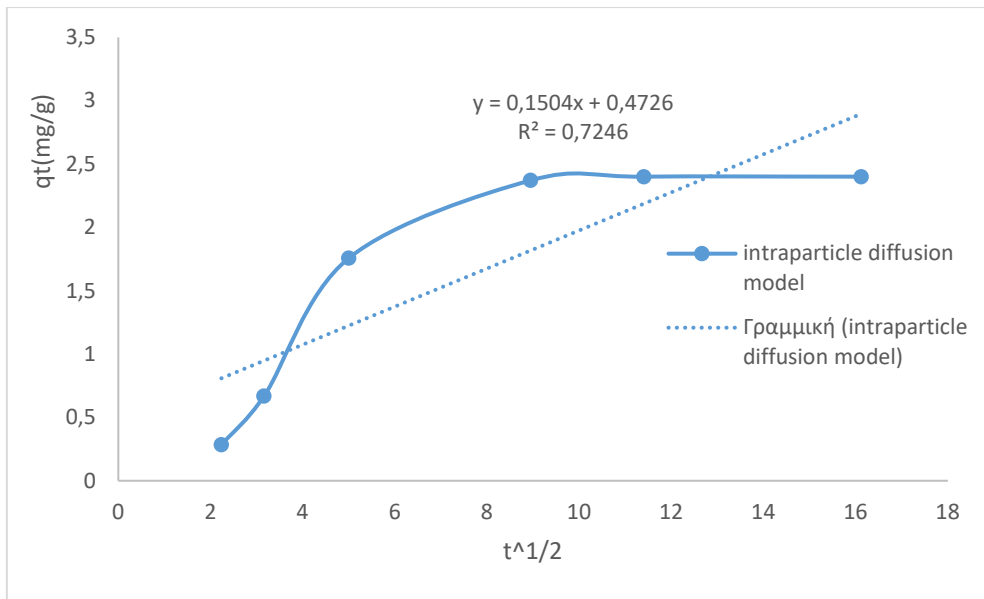
Διάγραμμα 8.16: Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης



Διαγραμμα 8.17: Μοντέλο Elovich

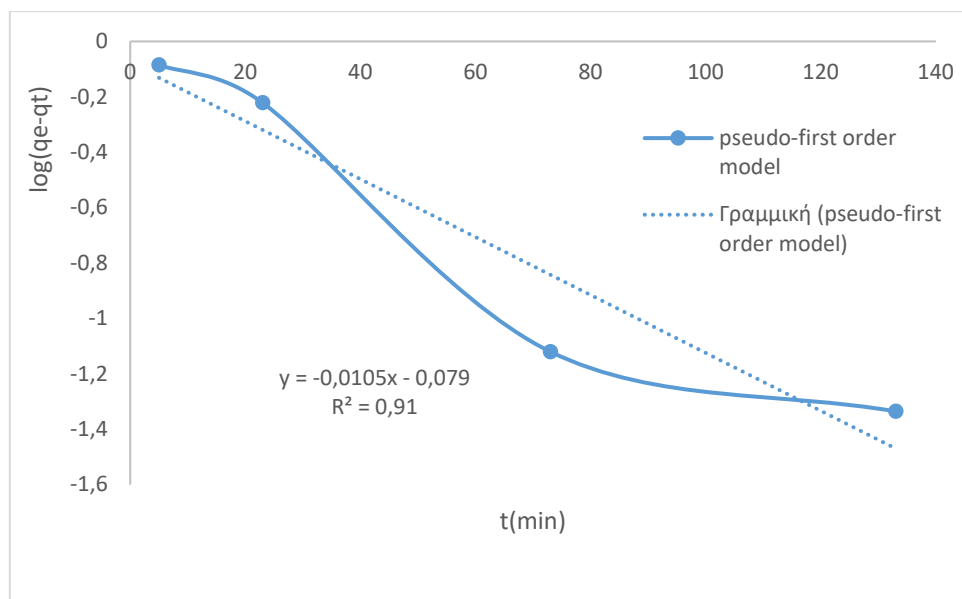


Διάγραμμα 8.18: Ισχύος (power)

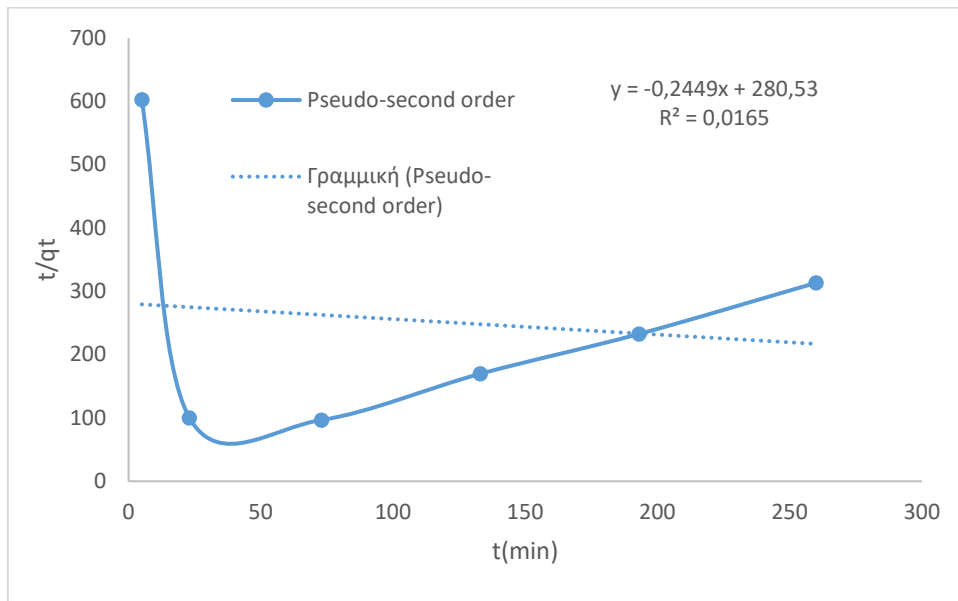


Διάγραμμα 8.19: Ενδοσωματιδιακή διάχυση

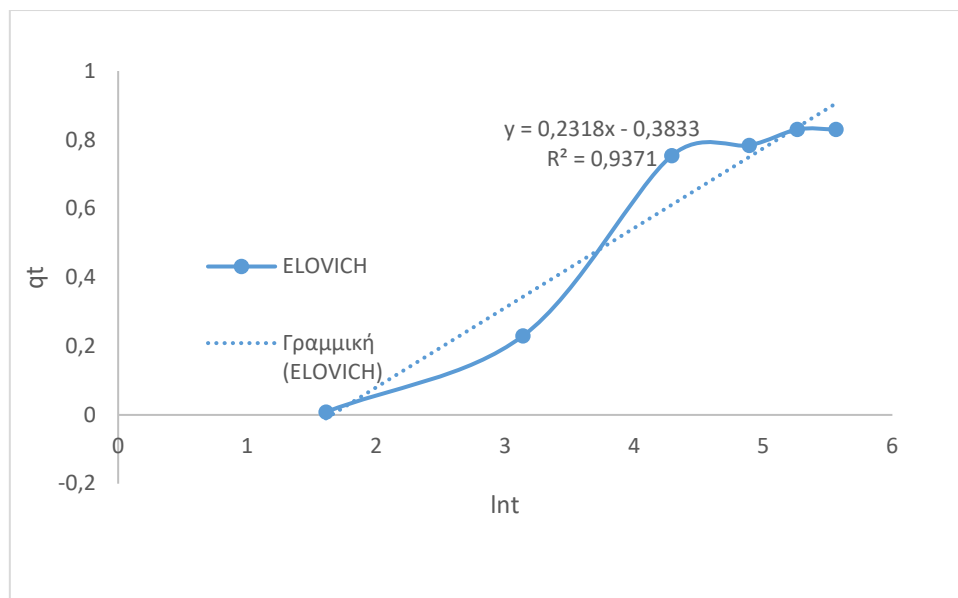
ΔΕΙΓΜΑ Γ: 100% ΖΕΟΛΙΘΟΣ



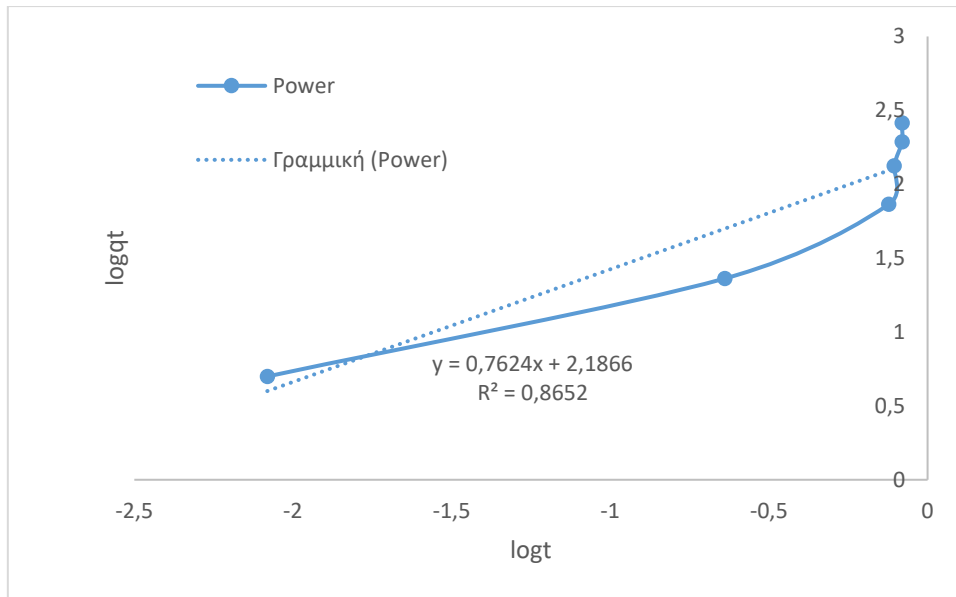
Διάγραμμα 8.20: Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης



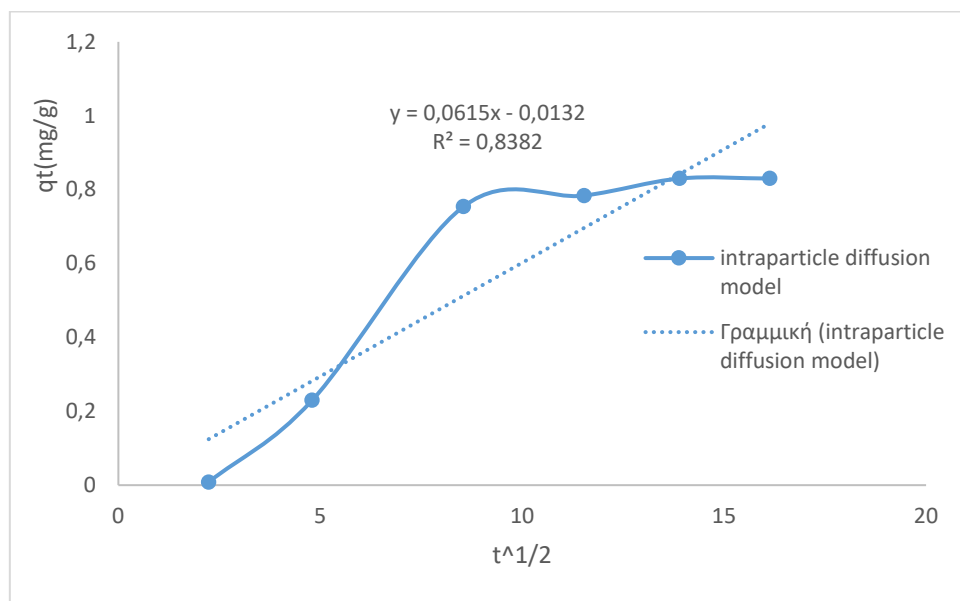
Διάγραμμα 8.21: Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης



Διάγραμμα 8.22: Μοντέλο Elovich



Διάγραμμα 8.23: Ισχύος (power)



Διάγραμμα 8.24: Ενδοσωματιδιακή διάχυση

Αξίζει να σημειωθεί ότι έγινε σύγκριση μεταξύ των πειραματικών τιμών (q_{exp}) και των θεωρητικών τιμών (q_{th}) για τον εντοπισμό τυχόν ανισοτήτων. Η θεωρητική τιμή (q_{th}) προκύπτει λύνοντας τις ψευδο-πρώτης και δεύτερης τάξης εξισώσεις, ενώ η πειραματική τιμή

(q_{exp}) προκύπτει από την κάθετη γραμμή που λαμβάνεται από τον άξονα y ' στο διάγραμμα που αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση μάζας της ασταξανθίνης ανά μονάδα μάζα του προσροφητικού σε συνάρτηση με το χρόνο t . Αυτή η πειραματική τιμή χρησιμεύει ως αναπαράσταση της πραγματικής παρατηρούμενης τιμής κατά τη διάρκεια του πειράματος. 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

Επίσης 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 .

Παρακάτω φαίνεται ο συγκεντρωτικός πίνακας (7.21) αποτελεσμάτων των κινητικών μοντέλων :

Δείγμα α	$q_{e,exp}$	Ενδοσωματιδιακή		Ψευδοπρώτης		Ψευδοδεύτερης			Elovich			Ισχύος		
		K_D	R^2	K_L	R^2	K_{SE}	$q_{e,theor.}$	R^2	m	p	R^2	α	n	R^2
A	2,5691	0,140	0,5365	0,048	0,9721	$9,244 \times 10^{-2}$	2,619	0,9997	0,36	1,68	0,78	33,45	10,876	0,64
B	2,4008	0,150	0,7246	0,040	0,9992	$1,497 \times 10^{-2}$	2,708	0,9837	0,25	1,70	0,91	26,03	1,5726	0,28
Γ	0,83	0,062	0,8382	0,017	0,91	$2,138 \times 10^{-4}$	4,083	0,0165	0,04	4,31	0,94	153,7	0,7624	0,86

Πίνακας 8.25: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων των κινητικών μοντέλων

Συνεπώς, όσον αφορά την κινητική ανάλυση των δειγμάτων, παρατηρούμε ότι για το δείγμα A, το οποίο αποτελείται από 100% w/W κουκούτσι (πυρήνας), η Ψευδο-δεύτερη τάξης είναι ο καλύτερος μηχανισμός προσρόφησης της ασταξανθίνης, καθώς ο συντελεστής συσχέτισης $R^2=0,9997$ είναι πιο κοντά στην μονάδα. Αυτό υποδηλώνει ότι η προσρόφηση της ασταξανθίνης στο προσροφητικό υλικό ακολουθεί μια αντίδραση δεύτερης τάξης, όπου ο ρυθμός προσρόφησης είναι ευθέως ανάλογος με το τετράγωνο της υπολειπόμενης συγκέντρωσης ασταξανθίνης. Το κινητικό μοντέλο της Ψευδο-δεύτερης τάξεως υποδηλώνει ότι η ρόφηση είναι χημική δηλαδή, έχουμε χημειορόφηση στο σύνολο της προσροφητικής διαδικασίας. Επίσης παρατηρούμε ότι η πειραματική ικανότητα προσρόφησης ($q_{e,exp}$) στο

δείγμα A (2,561 mg/g) είναι ελαφρώς χαμηλότερη από τη θεωρητική ικανότητα προσρόφησης (qe theor.) (2,619 mg/g), υποδεικνύοντας ότι η πραγματική ικανότητα προσρόφησης πλησίασε το θεωρητικό μέγιστο. Αυτό υποδεικνύει ευνοϊκή συμπεριφορά προσρόφησης στο δείγμα A, με υψηλό βαθμό συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικών τιμών.

Εν συνεχεία, παρατηρούμε ότι το δείγμα B το οποίο αποτελείται από 50% w/W κουκούτσι + 50% w/W ζεόλιθο εμφανίζει μικτή συμπεριφορά κινητικής προσρόφησης. Αναλυτικότερα εδώ το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης παρέχει μια εύλογα καλή εφαρμογή ($R^2=0,9837$), υποδεικνύοντας ότι η διαδικασία προσρόφησης περιλαμβάνει χημειορρόφηση και περιορίζεται εν μέρει ως προς τον ρυθμό από τις αλληλεπιδράσεις προσροφητικού-προσοροφητικού. Επιπλέον, το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης δείχνει επίσης σχετικά καλή εφαρμογή. Επίσης πρέπει να ανέρθει ότι δεν υπήρχαν πολλά σημεία για να βγάλουμε ένα πιο έγκυρο αποτέλεσμα για την κινητική που ακολουθείται προς το τέλος της ψευδοπρώτης τάξεως και ίσως για αυτό να οφείλεται το R^2 πολύ κοντά στην μονάδα. Η πειραματική ικανότητα προσρόφησης (qe exp) στο δείγμα B (2,4008 mg/g) είναι χαμηλότερη από τη θεωρητική ικανότητα προσρόφησης (qe theor.) (2,708 mg/g). Αυτό δείχνει ότι η πραγματική ικανότητα προσρόφησης στο δείγμα B δεν μπόρεσε να φτάσει τη μέγιστη θεωρητική ικανότητα, υποδηλώνοντας πιθανούς περιορισμούς στη διαδικασία προσρόφησης.

Από την άλλη μεριά στο δείγμα Γ, οι κινητικές της προσρόφησης περιγράφονται καλύτερα από το κινητικό μοντέλο Elovich. Το μοντέλο Elovich προτείνει ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα μέσω ενός μηχανισμού χημικής απορρόφησης με πεπερασμένο ρυθμό προσρόφησης, πιθανώς λόγω περιορισμένων ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού. Ο χαμηλότερος συντελεστής συσχέτισης ($R^2=0,937$) σε σύγκριση με τα δείγματα A και B υποδηλώνει σχετικά φτωχότερη προσαρμογή του μοντέλου Elovich στα πειραματικά δεδομένα. Η πειραματική ικανότητα προσρόφησης (qe exp) στο δείγμα C (0,83 mg/g) είναι σημαντικά χαμηλότερη από τη θεωρητική ικανότητα προσρόφησης (qe theor.) (4,083 mg/g), γεγονός που δείχνει ότι η πραγματική ικανότητα προσρόφησης που επιτεύχθηκε στο δείγμα C απέχει πολύ από τις μέγιστες δυνατότητές του. Αυτό υποδηλώνει ότι η προσρόφηση ασταξανθίνης στο υλικό ζεόλιθου στο δείγμα C είναι λιγότερο αποτελεσματική, πιθανώς λόγω περιορισμένων επιφανειακών αλληλεπιδράσεων και χαμηλότερων ενεργών θέσεων που είναι διαθέσιμες για προσρόφηση.

Συνολικά, τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το δείγμα A, που περιέχει 100% πορτοκαλί πυρήνα, παρουσιάζει την πιο ευνοϊκή συμπεριφορά προσρόφησης με υψηλό βαθμό συσχέτισης με το ψευδοκινητικό μοντέλο δεύτερης τάξης. Το δείγμα B, ένα μείγμα πυρήνα πορτοκαλιού και ζεόλιθου, δείχνει μια μικτή συμπεριφορά προσρόφησης με λογικές προσαρμογές τόσο στα ψευδο-δεύτερης τάξης όσο και στα ψευδο-πρώτης τάξης κινητικά μοντέλα. Το δείγμα C, που αποτελείται από 100% ζεόλιθο, παρουσιάζει χαμηλότερη απόδοση προσρόφησης και περιγράφεται καλύτερα από το κινητικό μοντέλο Elovich. Αυτά τα ευρήματα υποδηλώνουν ότι η παρουσία πυρήνα πορτοκαλιού στο προσροφητικό υλικό ενισχύει την ικανότητα προσρόφησης και την αποτελεσματικότητα για την ασταξανθίνη, ενώ ο ζεόλιθος από μόνος του έχει περιορισμούς στις ικανότητες προσρόφησης του.

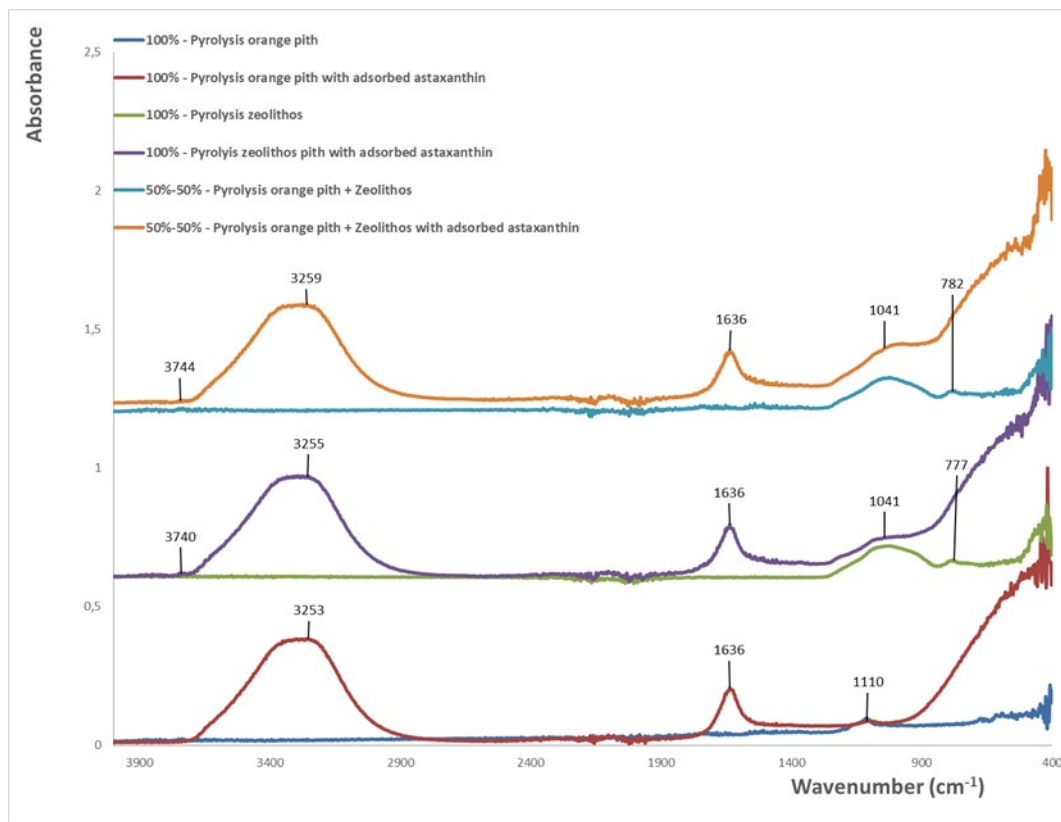
Συμπερασματικά όταν η ασταξανθίνη προσροφάται από προσροφητικά υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας, οι ζεόλιθοι και άλλα πορώδη υλικά, προσφέρει πολλά οφέλη και πιθανές εφαρμογές. Εδώ είναι μερικές από τη χρησιμότητα της ασταξανθίνης όταν προσροφάται από αυτά τα υλικά:

- Καθαρισμός και διαχωρισμός: Η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, ζεόλιθους ή άλλα πορώδη υλικά επιτρέπει τον καθαρισμό και τον διαχωρισμό της ασταξανθίνης από σύνθετα μείγματα. Αυτά τα προσροφητικά μπορούν να συλλάβουν επιλεκτικά μόρια ασταξανθίνης, επιτρέποντας την απομάκρυνση των ακαθαρσιών ή των ανεπιθύμητων ενώσεων που υπάρχουν στο διάλυμα. Αυτή η διαδικασία βοηθά στη λήψη μιας συμπυκνωμένης και καθαρής μορφής ασταξανθίνης.
- Ανάκτηση και συμπύκνωση: Τα προσροφητικά υλικά παρέχουν ένα αποτελεσματικό μέσο ανάκτησης και συμπύκνωσης της ασταξανθίνης από αραιά διαλύματα ή ρεύματα αποβλήτων. Η υψηλή ικανότητα προσρόφησης αυτών των υλικών επιτρέπει την εκχύλιση ασταξανθίνης, με αποτέλεσμα αυξημένη συγκέντρωση και βελτιωμένη χρήση αυτής της πολύτιμης ένωσης.
- Σταθερότητα και προστασία: Η προσρόφηση σε ορισμένα υλικά μπορεί να ενισχύσει τη σταθερότητα και την προστασία της ασταξανθίνης. Η ασταξανθίνη είναι ευαίσθητη στην αποικοδόμηση από παράγοντες όπως το φως, η θερμότητα και η οξείδωση. Τα προσροφητικά υλικά μπορούν να προστατεύσουν τα μόρια της ασταξανθίνης από αυτές τις δυσμενείς συνθήκες, διατηρώντας την ποιότητα και τη βιοδραστικότητά τους για μεγαλύτερες περιόδους.
- Ελεγχόμενη έκλυση: Η προσροφημένη ασταξανθίνη μπορεί να απελευθερωθεί από το προσροφητικό υλικό υπό συγκεκριμένες συνθήκες, επιτρέποντας την ελεγχόμενη και στοχευμένη χορήγηση. Αυτή η ιδιότητα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε εφαρμογές όπως συστήματα χορήγησης φαρμάκων ή λειτουργικές συνθέσεις τροφίμων όπου είναι επιθυμητή η παρατεταμένη απελευθέρωση ασταξανθίνης.
- Περιβαλλοντική αποκατάσταση: Η προσρόφηση της ασταξανθίνης από υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας και οι ζεόλιθοι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περιβαλλοντικούς σκοπούς αποκατάστασης. Αυτά τα προσροφητικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αφαίρεση της ασταξανθίνης από τα λύματα ή τα μολυσμένα περιβάλλοντα, μετριάζοντας τις πιθανές οικολογικές επιπτώσεις και βελτιώνοντας την ποιότητα του νερού.

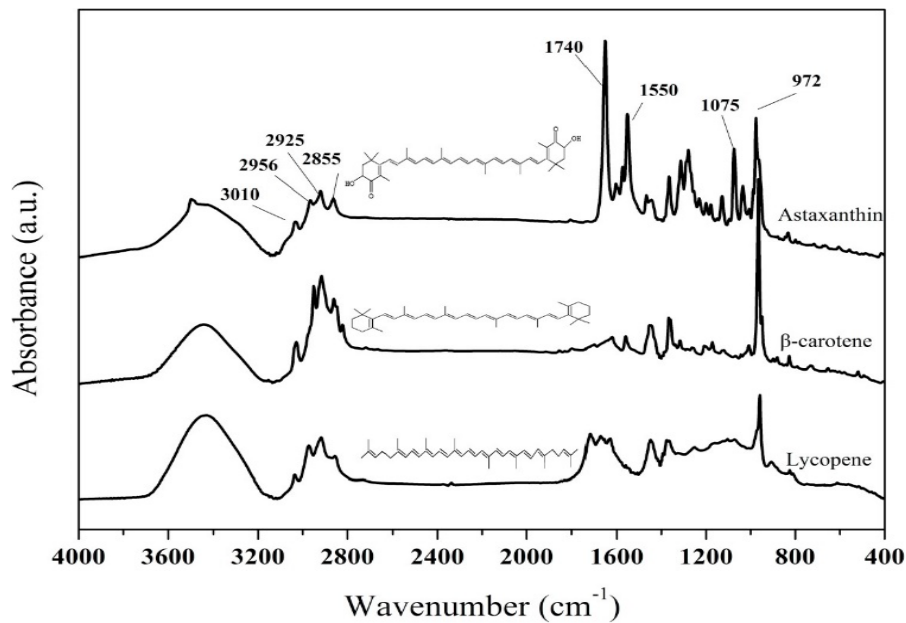
- Παράταση διάρκειας ζωής: Η ενσωμάτωση προσροφημένης ασταξανθίνης σε τρόφιμα, καλλυντικά ή φαρμακευτικά προϊόντα μπορεί να παρατείνει τη διάρκεια ζωής τους. Τα προσροφητικά υλικά λειτουργούν ως φορείς, προστατεύοντας την ασταξανθίνη από την αποικοδόμηση και ενισχύοντας τη σταθερότητά της κατά την αποθήκευση και τη μεταφορά.

8.7 Χαρακτηρισμός Ασταξανθίνης

Προκειμένου να επιβεβαιωθεί ο χαρακτηρισμός της ασταξανθίνης τα δείγματα μετά την πυρόλυση και την προσρόφηση της ασταξανθίνης αναλύθηκαν με Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Στο διάγραμμα 8.26 φαίνεται η ασταξανθίνη με ευδιάκριτες κορυφές μιας τυπικής ασταξανθίνης στα $3744\text{-}3253\text{ cm}^{-1}$, 1636 cm^{-1} , $1110\text{-}1041\text{ cm}^{-1}$ και $782\text{-}777\text{ cm}^{-1}$ καθώς είναι παρόμοια με την ανάλογη βιβλιογραφία όπως φαίνεται και στην εικόνα 8.27 (J. Liu et al., 2019b).



Διάγραμμα 8.26: Ftir ασταξανθίνης υλικών και χαρακτηρισμός της με τις ευδιάκριτες κορυφές.



Εικόνα 8.27: Ftir παρόμοιας ασταξανθίνης

Αυτές οι κορυφές παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τις λειτουργικές ομάδες και τους χημικούς δεσμούς που υπάρχουν στην ασταξανθίνη.

Αναλυτικότερα οι κορυφές στα 3744-3253 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάνυσης των ομάδων υδροξυλίου (-OH). Η παρουσία αυτών των κορυφών υποδηλώνει την παρουσία υδροξυλομάδων στην ασταξανθίνη. Οι ομάδες υδροξυλίου βρίσκονται συνήθως σε οργανικές ενώσεις και είναι ενδεικτικές αλκοολών ή φαινολών. Στην περίπτωση της ασταξανθίνης, αυτές οι κορυφές υποδηλώνουν την παρουσία υδροξυλομάδων στη μοριακή της δομή (J. Liu & Huang, 2016)

Επίσης το FTIR αποκάλυψε μια χαρακτηριστική ισχυρή κορυφή απορρόφησης στα 1636 cm^{-1} δόνηση τάσεως C=O (τεντωτική δόνηση) καθαρής ασταξανθίνης που μπορεί να σχετίζεται με τη μετατόπιση της κορυφής C=O από 1740 cm^{-1} σε χαμηλή συχνότητα λόγω του συζευγμένου (Felix de Andrade et al., 2020) συστήματος και κυρίως της παρουσίας δεσμών υδρογόνου στο διμερές. Επίσης μια μείωση της απορρόφησης από τα 1740 στα 1636 cm^{-1} υποδηλώνει ότι η βιοσύνθεση των πρωτεϊνών, της ασταξανθίνης και των λιπιδίων αναστέλλεται από τους αναστολείς καρτενογένεσης, τη νικοτίνη και τη διφαινυλαμίνη. Πιο συγκεκριμένα η παρουσία αυτής της κορυφής υποδηλώνει την παρουσία μιας καρβονυλικής λειτουργικής ομάδας στην ασταξανθίνη. Η καρβονυλική ομάδα βρίσκεται συνήθως σε διάφορες οργανικές ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων των κετόνων, των αλδεΐδων και των καρβοξυλικών οξέων. Στην ασταξανθίνη, η καρβονυλική ομάδα συνδέεται τυπικά με την κεντρική της δομή χρωμοφόρου (Felix de Andrade et al., 2020; J. Liu et al., 2019a; J. Liu & Huang, 2016).

Οι Κορυφές στα 1110-1041 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δονήσεις τάνυσης των δεσμών C-O. Η παρουσία αυτών των κορυφών υποδηλώνει την παρουσία αιθερικών ή εστερικών ομάδων

στην ασταξανθίνη. Οι αιθερικές και εστερικές ομάδες είναι κοινές λειτουργικές ομάδες σε οργανικές ενώσεις και συχνά εμπλέκονται σε διάφορες βιολογικές και χημικές διεργασίες (J. Liu et al., 2019b).

Οι Κορυφές στα $782-777\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχούν στις δονήσεις κάμψης 'out of plane' των αρωματικών δεσμών C-H. Η παρουσία αυτών των κορυφών υποδηλώνει την παρουσία αρωματικών δακτυλίων στην ασταξανθίνη. Οι αρωματικοί δακτύλιοι είναι χαρακτηριστικό των ενώσεων που περιέχουν συζευγμένους διπλούς δεσμούς και συμβάλλουν στο χρώμα και τη σταθερότητα της ασταξανθίνης (Felix de Andrade et al., 2020).

Συνολικά, οι παρατηρούμενες κορυφές στο φάσμα FTIR της ασταξανθίνης επιβεβαιώνουν την παρουσία χαρακτηριστικών λειτουργικών ομάδων και χημικών δεσμών που σχετίζονται με τη μοριακή δομή της ασταξανθίνης. Οι κορυφές σε συγκεκριμένους κυματικούς αριθμούς παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την παρουσία υδροξυλομάδων, καρβονυλικών ομάδων, δεσμών C-O και αρωματικών δακτυλίων, που είναι όλα σημαντικά συστατικά της ασταξανθίνης. Η ανάλυση FTIR χρησιμεύει ως χρήσιμο εργαλείο για την επιβεβαίωση της παρουσίας και του χαρακτηρισμού της ασταξανθίνης στα δείγματα μετά από διεργασίες πυρόλυσης και προσρόφησης.

8.8, Παρόμοιες έρευνες προσρόφησης ασταξανθίνης από ενεργοποιημένους άνθρακες στην βιομηχανία τροφίμων

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. Με την πρόοδο των βιομηχανικών διεργασιών, η χρήση οργανικών βαφών σε διάφορες εφαρμογές όπως η εκτύπωση, τα υφάσματα, τα πλαστικά, τα τρόφιμα και τα καλλυντικά έχει οδηγήσει σε σημαντικές ανησυχίες για την υγεία και το περιβάλλον.

Μια νέα μελέτη παρουσιάζει μια καινοτόμο και βιώσιμη προσέγγιση για την παραγωγή ενεργού άνθρακα (AC) χρησιμοποιώντας μη συμβατικά γεωργικά απόβλητα, ειδικά φύλλα ζαχαρότευτλου (LSB), μέσω μιας διαδικασίας θερμοχημικής ενεργοποίησης. Αυτή η μέθοδος όχι μόνο παρέχει μια πρακτική λύση για τη χρήση του LSB, αλλά προσφέρει επίσης μια φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική λύση στον εμπορικά διαθέσιμο ενεργό άνθρακα. Ειδικότερα η διαδικασία θερμοχημικής ενεργοποίησης διεξήχθη σε σταθερή θερμοκρασία 550°C για 2 ώρες, χρησιμοποιώντας διάφορες αναλογίες $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{LSB}$ (0,5:1, 1:1, 2:1 και 3:1 αναλογίες β/β). Το συντιθέμενο AC σε αναλογία 2:1 εμφάνισε εξαιρετικά χαρακτηριστικά, όπως άμορφη δομή, πορώδη φύση, υψηλό εμβαδόν επιφάνειας BET ($700,7\text{ m}^2/\text{g}$) και ευνοϊκή επιφανειακή χημεία, καθιστώντας το ανώτερο προσροφητικό για το πορτοκαλί μεθυλίου (MO) και το μπλε του μεθυλενίου (MB) σε συστήματα παρτίδων υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες. Οι κινητικές έρευνες έδειξαν ότι τα δεδομένα ρόφησης περιγράφηκαν καλά από την εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας τη συμμετοχή της χημικής προσρόφησης. Επιπλέον, η προσρόφηση των χρωστικών δεν διέπεται αποκλειστικά από τη διάχυση εντός των σωματιδίων. Τα δεδομένα προσρόφησης για τις χρωστικές που διερευνήθηκαν ταίριαξαν καλύτερα με τη γραμμική εξίσωση Langmuir σε σύγκριση με την εξίσωση Freundlich,

αποκαλύπτοντας μια διαδικασία προσρόφησης μονοστρωματικού στην επιφάνεια AC(2:1) με ισοενεργειακές ενεργές θέσεις. Οι μέγιστες ικανότητες απομάκρυνσης (q_{max}) προσδιορίστηκαν να είναι 185,2 mg/g για MB και 140,8 mg/g για MO, επιβεβαιώνοντας την ομοιογένεια των προσροφημένων ιόντων στην επιφάνεια AC. Επιπλέον, οι μηχανισμοί προσρόφησης και των δύο χρωστικών δεν αποδίδονταν μόνο στην ηλεκτροστατική έλξη αλλά περιλάμβαναν επίσης σημαντικές συνεισφορές από τις δυνάμεις υδρόφοβων δεσμών υδρογόνου (A. M. Zayed et al., 2023).

Επίσης (Dou et al., 2012) ανέπτυξαν μια υδρογέλη με βάση το C2-συμμετρικό βενζόλιο, που διαθέτει μια χαρακτηριστική δομή σε στρώματα που μοιάζει με ενεργό άνθρακα. Αυτή η υδρογέλη επέδειξε αξιοσημείωτες ικανότητες στην επιλεκτική απορρόφηση συγκεκριμένων οργανικών χρωστικών, συγκεκριμένα του κυανού του μεθυλενίου και του ιώδους μεθυλίου 2B, με αποτελεσματικότητες προσρόφησης που κυμαίνονται από 97% έως 99% σε εξαιρετικά σύντομο διάστημα δύο λεπτών. Η διαδικασία προσρόφησης ακολούθησε το ισόθερμο μοντέλο προσρόφησης Langmuir, υποδεικνύοντας μια ευνοϊκή ισορροπία μεταξύ του προσροφητικού και του προσροφητικού. Οι ιδιότητες προσρόφησης της υδρογέλης αποδείχθηκαν περαιτέρω ότι είναι ελεγχόμενες με χειρισμό του pH του περιβάλλοντος μέσου. Η υδρογέλη εμφάνισε γρήγορη, εξαιρετικά αποτελεσματική και επαναχρησιμοποιήσιμη προσρόφηση οργανικών βαφών, προσφέροντας σημαντική δυνατότητα όχι μόνο για την απομάκρυνση τοξικών χρωστικών από τα λύματα αλλά και ως πιθανό φορέα για μικρά μόρια φαρμάκου σε εφαρμογές χορήγησης φαρμάκων.

Επιπρόσθετα σε μια έρευνα αναλύθηκαν δύο τύποι υλικών οξειδίου του γραφενίου (GO) και διερευνήθηκε η αποτελεσματικότητά τους ως προσροφητικά για κοινές ιοντικές βαφές. Τα GO παρουσίασαν αξιοσημείωτες διακυμάνσεις στα μεγέθη νιφάδων, που αναφέρονται ως Smaller Flake GO (SFGO) και Larger Flake GO (LFGO). Οι μελέτες προσρόφησης που χρησιμοποιούν κατιονικό μπλε του μεθυλενίου (MB) και ανιονικό πορτοκαλί μεθυλίου (MO) αποκάλυψαν ότι τόσο η κινητική όσο και η ισόθερμη συμπεριφορά ακολούθησαν κινητικές δεύτερης τάξης και ισόθερμες μονοστιβάδας Langmuir, αντίστοιχα, για όλες τις περιπτώσεις. Στην περίπτωση του MB, οι ικανότητες προσρόφησης ήταν 526,3 mg/g (SFGO) και 384,6 mg/g (LFGO), με την ηλεκτροστατική έλξη να είναι ο κύριος μηχανισμός αλληλεπίδρασης. Το μικρότερο μέγεθος νιφάδων του SFGO, το οποίο παρείχε μεγαλύτερη επιφάνεια, είχε ως αποτέλεσμα σημαντικά υψηλότερη προσρόφηση. Από την άλλη, η προσρόφηση του MO ήταν χαμηλότερη, με χωρητικότητες 113,6 mg/g (SFGO) και 149,3 mg/g (LFGO). Παρά το γεγονός ότι ήταν ηλεκτροστατικά απωθητικό, η προσρόφηση έλαβε χώρα μέσω αλληλεπιδράσεων π-π και δεσμών υδρογόνου, με το LFGO να παρουσιάζει πιο ευνοϊκή χημεία επιφάνειας. Παρατηρήθηκε συσσωμάτωση και των δύο GO όταν διασκορπίστηκαν στις βαφές και η παρουσία θεικών αλάτων νατρίου (Na^+) ή μαγνησίου (Mg^{2+}) είχε δυσμενή επίδραση στην προσρόφηση. Για το SFGO, η προσρόφηση του MB μειώθηκε κατά 5,1% (Na^+) και 32,4% (Mg^{2+}), ενώ για το LFGO μειώθηκε κατά 7% (Na^+) και 17,3% (Mg^{2+}). Οι ανταγωνιστικοί μηχανισμοί περιλάμβαναν την προσρόφηση Mg^{2+} σε κενές θέσεις δέσμευσης και την εξουδετέρωση φορτίου. Αυτά τα ευρήματα υπογραμμίζουν τις δυνατότητες του εμπορικού GO για αφαίρεση και διαχωρισμό χρωστικών ουσιών, ιδιαίτερα σε εφαρμογές βιομηχανικών λυμάτων (Exley et al., 2023).

Σε μια άλλη ερευνητική μελέτη, οι ενεργοποιημένοι άνθρακες προήλθαν από κελύφη κάσιους μέσω χημικής ενεργοποίησης με χλωριούχο ψευδάργυρο. Το δείγμα που υποβλήθηκε σε ενεργοποίηση σε αναλογία 1,5:1 ($ZnCl_2$ /κελύφη) εμφάνισε την υψηλότερη ικανότητα

προσρόφησης λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας, του μεγαλύτερου όγκου πόρων και της υψηλότερης συγκέντρωσης βασικών ομάδων επιφανειών. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ομάδων αζώτου της χρωστικής κυανού του μεθυλενίου (MB) και των φαινολικών ομάδων του υλικού άνθρακα πιθανότατα διευκόλυνε την προσκόλληση μορίων βαφής μέσω αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου. Επιπλέον, η θερμοκρασία ενανθράκωσης έπαιξε σημαντικό ρόλο, καθώς μια θερμοκρασία 500°C είχε ως αποτέλεσμα αυξημένη ικανότητα προσρόφησης 476 mg χρωστικής ανά γραμμάριο προσροφητικού. Επιπλέον, με βάση πειραματικά δεδομένα, το ψευδοκινητικό μοντέλο δεύτερης τάξης παρείχε μια καλύτερη περιγραφή της κινητικής προσρόφησης των δειγμάτων [3].

Τέλος βάση των Gong et al., (2015) καθιερώθηκε μια εύκολη προσέγγιση για την προετοιμασία των πορώδη νανοφύλλα άνθρακα PCNS με την ενανθράκωση μικτών απορριμμάτων πλαστικών του πραγματικού κόσμου σε οργανικά τροποποιημένο μοντοριλλονίτη και την επακόλουθη ενεργοποίηση ΚΟΗ. Διερευνήθηκε η μορφολογία, η μικροδομή, η υφή, η δομή φάσης, η σύνθεση επιφανειακών στοιχείων και η θερμική σταθερότητα των PCNS. Τα PCNS έδειξαν υψηλή ειδική επιφάνεια (2315 m² g⁻¹) και μεγάλο όγκο πόρων (3,319 cm³ g⁻¹) με υψηλή καθαρότητα (>99,6%). Το πιο σημαντικό, τα PCNS εμφάνισαν γρήγορη προσρόφηση (περίπου το 95% του μπλε του μεθυλενίου (MB) αφαιρέθηκε κατά τα πρώτα 10 λεπτά της προσρόφησης), μια πρωτοφανής ικανότητα προσρόφησης 769,2 mg g⁻¹ (υψηλότερη από τα περισσότερα αναφερόμενα προσροφητικά) και εξαιρετική δυνατότητα ανακύκλωσης (μετά από δέκα κύκλους, μια ικανότητα προσρόφησης 692,0 mg g⁻¹ παρέμεινε και το 90 wt% του PCNS ανακτήθηκε) για MB από λύματα. Αυτό αποδόθηκε στην υψηλή ειδική επιφάνεια και τον μεγάλο όγκο πόρων του PCNS και λόγω πολλαπλών μηχανισμών προσρόφησης, συμπεριλαμβανομένης της πλήρωσης πόρων, του δεσμού υδρογόνου και των π-π και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ MB και PCNS. Πιστεύεται ότι αυτή η εργασία όχι μόνο παρέχει έναν νέο πιθανό τρόπο χρήσης απορριμμάτων πλαστικών, αλλά παρουσιάζει επίσης μια εύκολη βιώσιμη προσέγγιση για τη σύνθεση PCNS, που θα είναι ιδανικός υποψήφιος για διάφορες εφαρμογές(Gong et al., 2015).

8.9. Μελλοντικές προοπτικές έρευνας και ανάπτυξης νέων τεχνικών και προσροφητικών υλικών

Η παρούσα μελέτη σχετικά με την προσρόφηση οργανικών χρωστικών (ασταξανθίνη) με χρήση διαφόρων προσροφητικών υλικών έχει προσφέρει πολύτιμες γνώσεις και πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετές οδοί για περαιτέρω εξερεύνηση και ανάπτυξη που μπορούν να συμβάλουν στην πρόοδο των τεχνικών προσρόφησης και στο σχεδιασμό νέων προσροφητικών υλικών.

Υπάρχει μια τεράστια ποικιλία υλικών που μπορεί δυνητικά να παρουσιάσουν εξαιρετική ιδιότητες προσρόφησης. Οι ερευνητές μπορούν να διερευνήσουν τη χρήση νανουλικών, σύνθετων υλικών και υλικών βιολογικής βάσης ως πιθανών προσροφητικών (Oviedo et al., 2023). Αυτά τα υλικά μπορούν να προσφέρουν μοναδικά χαρακτηριστικά όπως υψηλή επιφάνεια, συντονιζόμενο πορώδες και συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες, επιτρέποντας βελτιωμένη απόδοση προσρόφησης (Rajendran et. all., 2022).

Επίσης η προσαρμογή των ιδιοτήτων προσροφητικού μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την ικανότητα προσρόφησης και την επιλεκτικότητά τους (Garcia et al., 2023). Οι ερευνητές μπορούν να εξερευνήσουν διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης, τροποποιήσεις επιφάνειας και λειτουργικοποιήσεις για να βελτιστοποιήσουν την απόδοση προσρόφησης των υλικών (Brown and Johnson, 2022). Προσαρμόζοντας την κατανομή μεγέθους πόρων, τη χημεία της επιφάνειας και το επιφανειακό φορτίο, τα προσροφητικά μπορούν να σχεδιαστούν ειδικά για την απομάκρυνση των στόχων ρύπων ή ρύπων.

Επιπλέον ο ακριβής χαρακτηρισμός των προσροφητικών είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση των μηχανισμών προσρόφησης τους και τη βελτιστοποίηση της απόδοσής τους. Οι προηγμένες αναλυτικές τεχνικές όπως η *in situ* φασματοσκοπία, η μικροσκοπία και η επιφανειακή ανάλυση μπορούν να παρέχουν λεπτομερείς πληροφορίες για τις θέσεις προσρόφησης, τις επιφανειακές αλληλεπιδράσεις και τις δομικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της διαδικασίας προσρόφησης. Η ενσωμάτωση αυτών των τεχνικών με την υπολογιστική μοντελοποίηση μπορεί να βελτιώσει περαιτέρω την κατανόησή μας για τα φαινόμενα προσρόφησης σε μοριακό επίπεδο (Poster et. all., 2018).

Όσο αναφορά την ανάπτυξη ολοκληρωμένων κινητικών και θερμοδυναμικών μοντέλων μπορεί να διευκολύνει την πρόβλεψη και τη βελτιστοποίηση των διαδικασιών προσρόφησης. Ενσωματώνοντας πειραματικά δεδομένα με μαθηματικά μοντέλα, οι ερευνητές μπορούν να αποκτήσουν γνώσεις για την κινητική της προσρόφησης, τη συμπεριφορά ισορροπίας και τους μηχανισμούς μεταφοράς μάζας. Αυτή η γνώση μπορεί να καθοδηγήσει το σχεδιασμό αποτελεσματικών συστημάτων προσρόφησης και να βοηθήσει σε διαδικασίες κλιμάκωσης για βιομηχανικές εφαρμογές (Günay et al., 2007; Ray et al., 2020).

Βιωσιμότητα και αναγέννηση: Η ανάπτυξη βιώσιμων διαδικασιών προσρόφησης και ανανεώσιμων προσροφητικών ουσιών έχει αυξανόμενη σημασία. Οι ερευνητές θα πρέπει να διερευνήσουν φιλικές προς το περιβάλλον μεθόδους αναγέννησης, όπως η ηλεκτροχημική αναγέννηση, η θερμική αναγέννηση και η εκρόφιση χρησιμοποιώντας πράσινους διαλύτες. Επιπλέον, η χρήση αποβλήτων υλικών ή παραπροϊόντων ως προσροφητικών μπορεί να συμβάλει στην κυκλική οικονομία και να μειώσει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Lee et al., 2023).

Εκτός από τις μελλοντικές εξελίξεις στην προετοιμασία και την επεξεργασία των προσροφητικών υλικών, είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη διάφοροι παράγοντες που επηρεάζουν την ικανότητα προσρόφησης, όπως το pH, η θερμοκρασία διεργασίας και οι ποσότητες και οι συγκεντρώσεις του προσροφητικού και της χρωστικής (Zhou et al., 2019). Η βελτιστοποίηση αυτών των συνθηκών όχι μόνο ενισχύει την εφαρμογή των τεχνικών προσρόφησης, αλλά παρέχει επίσης πληροφορίες για τους υποκείμενους μηχανισμούς προσρόφησης. Το pH του διαλύματος παίζει σημαντικό ρόλο, επηρεάζοντας το επιφανειακό φορτίο και τον ιονισμό των προσροφητών. Γενικά, σε χαμηλό pH, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης για τις κατιονικές βαφές μειώνεται, ενώ για τις ανιονικές βαφές αυξάνεται. Αντίθετα, σε υψηλό pH, ο ρυθμός απομάκρυνσης των ανιονικών βαφών μειώνεται, ενώ αυξάνεται για τις κατιονικές χρωστικές (Zhou et al., 2019).

Η θερμοκρασία είναι ένας άλλος κρίσιμος παράγοντας που πρέπει να διερευνηθεί, καθώς καθορίζει εάν η προσρόφηση είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη. Εάν η ικανότητα προσρόφησης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, υποδηλώνει μια ενδόθερμη διαδικασία. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ενισχυμένη κινητικότητα των μορίων της χρωστικής και στην αύξηση των ενεργών θέσεων στα προσροφητικά. Από την άλλη πλευρά, εάν η προσρόφηση

χαρακτηρίζεται ως εξώθερμη, η απόδοση απομάκρυνσης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας(Zhou et al., 2019).

Η ποσότητα του προσροφητικού που χρησιμοποιείται επηρεάζει επίσης την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της βαφής. Καθώς η ποσότητα του προσροφητικού αυξάνεται, οι ενεργές θέσεις απορρόφησης αυξάνονται, οδηγώντας σε υψηλότερη απόδοση απομάκρυνσης. Η κατανόηση της σχέσης μεταξύ της ικανότητας απορρόφησης και της δοσολογίας του προσροφητικού παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για την αφαίρεση μιας συγκεκριμένης ποσότητας βαφής με ελάχιστη χρήση προσροφητικού, αξιολογώντας έτσι την πρακτική εφαρμογή και τα οικονομικά οφέλη (Daneshvar et al., 2017).

Τέλος μια σημαντική πτυχή για μελλοντική έρευνα είναι η διερεύνηση του μηχανισμού εκρόφησης, ο οποίος περιλαμβάνει την αναστρέψιμη διαδικασία της προσρόφησης. Η εκρόφηση των βαφών μπορεί να επιτευχθεί μέσω ανταλλαγής ιόντων χρησιμοποιώντας οικονομικά αποδοτικά ανόργανα και οργανικά οξέα και βάσεις, όπως το οξικό οξύ και το αραιό NaOH, ως διαλύματα έκλουσης. Ένα αποτελεσματικό μέσο έκλουσης θα πρέπει να αφαιρεί πλήρως τη βαφή από το προσροφητικό χωρίς να προκαλεί βλάβη στη δομή και στις λειτουργικές ομάδες του. Θα πρέπει να διερευνηθεί ο αντίκτυπος της συγκέντρωσης του εκλούσματος στην αποτελεσματικότητα της εκρόφησης. Τελικά, μέσω της ολοκληρωμένης μελέτης και της προόδου των τεχνικών εκρόφησης χρωστικών, μπορεί να επιτευχθεί η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση των προσροφητικών υλικών, ελαχιστοποιώντας την ποσότητα των χρωστικών που υπάρχουν στα ρεύματα αποβλήτων.

Συμπερασματικά, η μελέτη της προσρόφησης και η ανάπτυξη νέων τεχνικών και προσροφητικών υλικών προσφέρουν υποσχόμενες λύσεις για την αντιμετώπιση διαφόρων περιβαλλοντικών προκλήσεων. Εξερευνώντας νέα υλικά, προσαρμόζοντας τις ιδιότητες προσροφητικού, χρησιμοποιώντας προηγμένες τεχνικές χαρακτηρισμού, αναπτύσσοντας προσεγγίσεις μοντελοποίησης, εφαρμόζοντας τεχνικές προσρόφησης σε σενάρια πραγματικού κόσμου και εστιάζοντας στη βιωσιμότητα και την αναγέννηση, οι ερευνητές μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά στο πεδίο. Αυτές οι μελλοντικές προοπτικές μπορούν να ανοίξουν το δρόμο για την εφαρμογή αποτελεσματικών, οικονομικά αποδοτικών και φιλικών προς το περιβάλλον διαδικασιών προσρόφησης σε ποικίλες εφαρμογές, που κυμαίνονται από την επεξεργασία νερού και λυμάτων έως τον έλεγχο της ρύπανσης και την ανάκτηση πόρων.

9. Συμπεράσματα

Υπενθύμιση: Δείγμα Α: 100% κουκούτσι, Δείγμα Β: 50% κουκούτσι +50% ζεόλιθο και Δείγμα Γ: 100% ζεόλιθο

Από την παρούσα πτυχιακή εργασία προκύπτουν τα κάτωθι συμπεράσματα:

- Επιτυχής χαρακτηρισμός πηκτίνης από φλούδες πορτοκαλιού με χαρακτηρίστηκες κορυφές στα 2903 cm^{-1} , $1688\text{-}1613\text{ cm}^{-1}$, 1041 cm^{-1} και 887 cm^{-1} για μετέπειτα αξιοποίηση της στην βιομηχανία τροφίμων
- Δημιουργία ανθρακοποιημένων προσροφητικών μέσων από κουκούτσια πορτοκαλιών σε συνδυασμό με ζεόλιθο είτε όχι, με ποσοστιαία μείωση των δειγμάτων μετά την πυρόλυση ,για το δείγμα A= 80%, για το δείγμα B=48% και για το δείγμα Γ =14,25%
- Τα αποτελέσματα προσρόφησης υποδεικνύουν ότι το δείγμα A, εμφάνισε την υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης ασταξανθίνης καθώς ο πυρήνας πορτοκαλιού έχει ισχυρή συγγένεια με την ασταξανθίνη.. Η συμπερίληψη του ζεόλιθου στο δείγμα B οδήγησε σε ελαφρώς χαμηλότερη απόδοση προσρόφησης, πιθανότατα λόγω του ανταγωνισμού για θέσεις προσρόφησης. Το δείγμα Γ έδειξε τη χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης, υποδηλώνοντας ότι ο ζεόλιθος από μόνος του μπορεί να μην είναι τόσο αποτελεσματικός στην προσρόφηση της ασταξανθίνης όσο οι φυσικές ενώσεις που υπάρχουν στον πυρήνα του πορτοκαλιού. Έτσι καταλήγουμε με σειρά καλύτερης προσρόφησης: $A>B>Γ$.
- Όσο αναφορά τα αποτελέσματα των κινητικών μοντέλων ,το Δείγμα A βρέθηκε ότι ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης, το δείγμα B ακολουθεί μικτή κινητική ψευδο-δεύτερης και ψευδο-πρώτης τάξης και το δείγμα Γ το μοντέλο της Elovich. Παρατηρούμε ότι σύμφωνα με τα μοντέλα που περιεγράφηκαν η προσρόφηση ασταξανθίνης γίνεται με χημικό τρόπο.
- Επιτυχής Χαρακτηρισμός ασταξανθίνης καθώς βρέθηκε η χαρακτηριστική ισχυρή κορυφή απορρόφησης στα 1636 cm^{-1} δόνηση τάσεως $C=O$ (τεντωτική δόνηση), καθαρής ασταξανθίνης που το αποδεικνύει.
- Συνολικά, η προσρόφηση της ασταξανθίνης σε προσροφητικά υλικά παρέχει ένα μέσο για την αποτελεσματική αξιοποίηση των ευεργετικών της ιδιοτήτων καθώς, επιτρέπει τον καθαρισμό, τη συγκέντρωση, τη βελτίωση της σταθερότητας, την ελεγχόμενη απελευθέρωση και την περιβαλλοντική αποκατάσταση, ανοίγοντας διάφορες ευκαιρίες για τη χρήση του σε βιομηχανίες τροφίμων και βιομηχανίες όπως τα φαρμακευτικά προϊόντα, τα θρεπτικά προϊόντα, τα καλλυντικά και η επεξεργασία λυμάτων.

Βιβλιογραφία

- Γεντεκάκης, Ι. (2010). Φυσικές Διεργασίες: Ανάλυση και Σχεδιασμός, Εκδόσεις Κλειδαριθμός, Χανιά.
- Διαμαντόπουλος, Ε. (2007). Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2007
- Διονυσίου, Ο.Ν (2010) Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του τροποποιημένου ζεόλιθου ως μέσο απορρόπησης υδάτων άρδευσης , Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη
- Λέκκας, Δ.Θ. (1996) «Περιβαλλοντική Μηχανική Ι Διαχείριση Υδατικών Πόρων», Technograph, Αθήνα,
- Κιτσατόγλου, Α. (2013), Προσδιορισμός απομάκρυνσης μετάλλων (Cd,Zn) μέσω πειραμάτων στήλης με χρήση ζεόλιθου, πυρηνόξυλου και κοσμόστ, Διπλωματική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- Λαζαρίδης, Μ. (2012) Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Αέρα, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Περράκης Θ. (2007) Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα 108-123, 160-179
- Πετρίδης, Π., Καρασαββίδης, Χ., (2012) Ζεόλιθος: Μια συνοπτική προσέγγιση, Διεύθυνση Αγροτικής Οικονομίας και Κτηνιατρικής, Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας Καστοριά
- Abbas, A. M., Firas, I., Abdulrazzak, H., Sabbar, W. J., Abdul, R., & Faraj, S. (2007). Adsorption of dyes by activated carbon surfaces were prepared from plant residues, A Review. In *J. Mater. Environ. Sci* (Vol. 2020, Issue 12). <http://www.jmaterenvironsci.com>!
- Abnisa, F., Arami-Niya, A., Daud, W. M. A. W., & Sahu, J. N. (2016). A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, 115, 178-187
- Afkhami, R., Goli, M., & Keramat, J. (2018). Functional orange juice enriched with encapsulated polyphenolic extract of lime waste and hesperidin. *International Journal of Food Science and Technology*, 53(3), 634–643. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13638>
- Akdeniz, Y., & Ülkü, S. (2007). Microwave effect on ion-exchange and structure of clinoptilolite. *Journal of Porous Materials*, 14(1), 55–60. <https://doi.org/10.1007/s10934-006-9008-z>
- Alparslan, Y., Sitki, M., Üiversity, K., Hasanhocaoğlu, H., & Üniversitesi, Y. M. (2017). *Combined effect of orange peel essential oil and gelatin coating on the quality and shelf life of shrimps*. <https://doi.org/10.2376/0003-925X-68-69>
- Alvetly S. B., “Physical Chemistry”, Wiley, New York, 4th Edition (2005)
- Ambati, R. R., Moi, P. S., Ravi, S., & Aswathanarayana, R. G. (2014). Astaxanthin: Sources, extraction, stability, biological activities and its commercial applications - A review. In *Marine Drugs* (Vol. 12, Issue 1, pp. 128–152). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/md12010128>
- Ambrosio, C. M. S., Ikeda, N. Y., Miano, A. C., Saldaña, E., Moreno, A. M., Stashenko, E., Contreras-Castillo, C. J., & Da Gloria, E. M. (2019). Unraveling the selective antibacterial activity and chemical composition of citrus essential oils. *Scientific Reports*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-54084-3>
- Amjadi, S., Almasi, H., Ghadertaj, A., & Mehryar, L. (2021). Whey protein isolate-based films incorporated with nanoemulsions of orange peel (*Citrus sinensis*) essential oil: Preparation and

- characterization. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(2).
<https://doi.org/10.1111/jfpp.15196>
- Artioli, Y. (2008). Adsorption, Encyclopedia of Ecology (pp.60-65) , University of Padua, Italy,
 DOI:10.1016/B978-008045405-4.00252-4
- Avula, B., Sagi, S., Wang, Y. H., Wang, M., Gafner, S., Manthey, J. A., & Khan, I. A. (2016). Liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry analysis of limonoids and flavonoids in seeds of grapefruits, other citrus species, and dietary supplements. *Planta Medica*, 82(11–12), 1058–1069. <https://doi.org/10.1055/s0042-107598>.
- Ayed, L., Ksibi, I. El, Charef, A., & Mzoughi, R. El. (2021). Hybrid coagulation-flocculation and anaerobic-aerobic biological treatment for industrial textile wastewater: pilot case study. *Journal of the Textile Institute*, 112(2), 200–206. <https://doi.org/10.1080/00405000.2020.1731273>
- Bautista, G. F. M., Vidallon, M. L. P., Salamez, K. C., & Rodriguez, E. B. (2019). Nanodelivery system based on zein-alginate complexes enhances in vitro chemopreventive activity and bioavailability of pomelo [*Citrus maxima* (Burm.) Merr.] seed limonoids. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 54. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101296>
- Bhatti, H. N., Bajwa, I. I., Hanif, M. A., & Bukhari, I. H. (2010). Removal of lead and cobalt using lignocellulosic fiber derived from *Citrus reticulata* waste biomass. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27(1), 218–227. <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0325-1>
- Bocco, A., Cuvelier, M.-E., Richard, H., & Berset, C. (1998). *Antioxidant Activity and Phenolic Composition of Citrus Peel and Seed Extracts*.
- Bimal, R. (2023, January 15). Activated Carbon: Preparation, Properties, and 10 Reliable Uses. CHEMIST NOTES. <https://chemistnotes.com/physical/activated-carbon-preparation-properties-and-10-reliable-uses/>
- Brennan, J. G. (1990). Determination of moisture content. In *Food Analysis* (3rd ed., pp. 95-115). Springer.
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94.
- Byrappa, K. and Yoshimura, M. 2001. Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites (ADVANCED STRUCTURE STUDIES) in Handbook of Hydrothermal Technology. pp 315 – 414.
- Cao, J., Yang, J., Yue, K., & Wang, Z. (2020). Preparation of modified citrus pectin (MCP) using an advanced oxidation process with hydroxyl radicals generated by UV-H₂O₂. *Food Hydrocolloids*, 102. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105587>
- Casquete, R., Castro, S. M., Martín, A., Ruiz-Moyano, S., Saraiva, J. A., Córdoba, M. G., & Teixeira, P. (2015). Evaluation of the effect of high pressure on total phenolic content, antioxidant and antimicrobial activity of citrus peels. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 31, 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.07.005>
- Çelebi, O., Üzümlü, Ç., Shahwan, T., & Erten, H. N. (2007). A radiotracer study of the adsorption behavior of aqueous Ba²⁺ ions on nanoparticles of zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 761–767. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.122>
- Chandan, R. C. (2016). Dairy-Based Ingredients. In *Functional Foods and Nutraceuticals* (pp. 131-153). CRC Press.

- Chen, J., Niu, X., Dai, T., Hua, H., Feng, S., Liu, C., McClements, D. J., & Liang, R. (2020). Amino acid-amidated pectin: Preparation and characterization. *Food Chemistry*, 309. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125768>
- Chen, M. L., Yang, D. J., & Liu, S. C. (2011). Effects of drying temperature on the flavonoid, phenolic acid and antioxidative capacities of the methanol extract of citrus fruit (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) peels. *International Journal of Food Science and Technology*, 46(6), 1179–1185. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2011.02605.x>
- Chen, S. Y., Chyau, C. C., Chu, C. C., Chen, Y. H., Chen, T. H., & Duh, P. Der. (2013). Hepatoprotection using sweet orange peel and its bioactive compound, hesperidin, for CCl₄-induced liver injury in vivo. *Journal of Functional Foods*, 5(4), 1591–1600. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2013.07.001>
- Chen, X. M., Tait, A. R., & Kitts, D. D. (2017). Flavonoid composition of orange peel and its association with antioxidant and anti-inflammatory activities. *Food Chemistry*, 218, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.016>
- Christaki, E., Bonos, E., Giannenas, I., & Florou-Paneria, P. (2013). Functional properties of carotenoids originating from algae. In *Journal of the Science of Food and Agriculture* (Vol. 93, Issue 1, pp. 5–11). <https://doi.org/10.1002/jsfa.5902>
- Colodel, C., Vriesmann, L. C., & Lucia de Oliveira Petkowicz, C. (2019). Rheological characterization of a pectin extracted from ponkan (*Citrus reticulata* blanco cv. ponkan) peel. *Food Hydrocolloids*, 94, 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.025>
- Corma, A. (1997). *From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis*.
- Cui, J., Ren, W., Zhao, C., Gao, W., Tian, G., Bao, Y., Lian, Y., & Zheng, J. (2020a). The structure–property relationships of acid- and alkali-extracted grapefruit peel pectins. *Carbohydrate Polymers*, 229. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115524>
- Cui, J., Ren, W., Zhao, C., Gao, W., Tian, G., Bao, Y., Lian, Y., & Zheng, J. (2020b). The structure–property relationships of acid- and alkali-extracted grapefruit peel pectins. *Carbohydrate Polymers*, 229. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115524>
- Czech, A., Malik, A., Sosnowska, B., & Domaradzki, P. (2021). Bioactive Substances, Heavy Metals, and Antioxidant Activity in Whole Fruit, Peel, and Pulp of Citrus Fruits. *International Journal of Food Science*, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/6662259>
- Dammak, I., & José do Amaral Sobral, P. (2018). Formulation optimization of lecithin-enhanced pickering emulsions stabilized by chitosan nanoparticles for hesperidin encapsulation. *Journal of Food Engineering*, 229, 2–11. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.11.001>
- Dammak, I., & Sobral, P. J. do A. (2018). Effect of different biopolymers on the stability of hesperidin-encapsulating O/W emulsions. In *Journal of Food Engineering* (Vol. 237, pp. 33–43). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.05.004>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.119>
- Dangi, N., & Yadav, B. S. (2020). Characterization of partial acid hydrolysates of citrus pectin for their pasting, rheological and thermal properties. *Journal of Food Science and Technology*, 57(7), 2681–2692. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04304-w>

- de la Torre, I., Martin-Dominguez, V., Acedos, M. G., Esteban, J., Santos, V. E., & Ladero, M. (2019). Utilisation/upgrading of orange peel waste from a biological biorefinery perspective. In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 103, Issue 15, pp. 5975–5991). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-09929-2>
- De Moraes Barros, H. R., De Castro Ferreira, T. A. P., & Genovese, M. I. (2012). Antioxidant capacity and mineral content of pulp and peel from commercial cultivars of citrus from Brazil. *Food Chemistry*, 134(4), 1892–1898. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.090>
- Delkash, M., Ebrazi Bakhshayesh, B., & Kazemian, H. (2015a). Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. In *Microporous and Mesoporous Materials* (Vol. 214, pp. 224–241). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.039>
- Delkash, M., Ebrazi Bakhshayesh, B., & Kazemian, H. (2015b). Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. In *Microporous and Mesoporous Materials* (Vol. 214, pp. 224–241). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.039>
- der, V., & Jairo Antonio Cubillos Lobo aus El Bagre, Ms.-I. (2005). *Heterogeneous asymmetric epoxidation of cis-ethyl cinnamate over Jacobsen's catalyst immobilized in inorganic porous materials*.
- Dou, X., Li, P., Zhang, D., & Feng, C. L. (2012). C 2-symmetric benzene-based hydrogels with unique layered structures for controllable organic dye adsorption. *Soft Matter*, 8(11), 3231–3238. <https://doi.org/10.1039/c2sm06927j>
- Dranca, F., & Oroian, M. (2019). Ultrasound-Assisted Extraction of Pectin from *Malus domestica* 'Fälticeni' Apple Pomace. *Processes*, 7(8). <https://doi.org/10.3390/PR7080488>
- Duan, L., Dou, L. L., Yu, K. Y., Guo, L., Bai-Zhong, C., Li, P., & Liu, E. H. (2017). Polymethoxyflavones in peel of *Citrus reticulata* 'Chachi' and their biological activities. *Food Chemistry*, 234, 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.018>
- Dyer, A. (1988). *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Willey and Sons Press, London, 1988.
- Elkhider, K. H. A., Ihsanullah, I., Zubair, M., Manzar, M. S., Mu'azu, N. D., & Al-Harhi, M. A. (2020). Synthesis, Characterization and Dye Adsorption Performance of Strontium Ferrite decorated Bentonite-CoNiAl Magnetic Composite. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 45(9), 7397–7408. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-04544-0>
- Exley, J. M., Hunter, T. N., Pugh, T., & Tillotson, M. R. (2023). Influence of flake size and electrolyte conditions on graphene oxide adsorption of ionic dyes. *Powder Technology*, 421. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118387>
- Farahmandfar, R., Tirgarian, B., Dehghan, B., & Nemat, A. (2020). Comparison of different drying methods on bitter orange (*Citrus aurantium* L.) peel waste: changes in physical (density and color) and essential oil (yield, composition, antioxidant and antibacterial) properties of powders. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 14(2), 862–875. <https://doi.org/10.1007/s11694-019-00334-x>
- Fassett, R. G., & Coombes, J. S. (2011). Astaxanthin: A potential therapeutic agent in cardiovascular disease. *Marine Drugs*, 9(3), 447-465.
- Fazzino, F., Mauriello, F., Paone, E., Sidari, R., & Calabrò, P. S. (2021). Integral valorization of orange peel waste through optimized ensiling: Lactic acid and bioethanol production. *Chemosphere*, 271. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129602>

- Felix de Andrade, M., Diego de Lima Silva, I., Alves da Silva, G., David Cavalcante, P. V., Thayse da Silva, F., Bastos de Almeida, Y. M., Vinhas, G. M., & Hecker de Carvalho, L. (2020). A study of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/orange essential oil films for application in active antimicrobial packaging. *LWT*, *125*. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109148>
- Feng, C., E, J., Han, W., Deng, Y., Zhang, B., Zhao, X., & Han, D. (2021). Key technology and application analysis of zeolite adsorption for energy storage and heat-mass transfer process: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 144). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110954>
- Fernández-López, J., Fernández-Ginés, J. M., Aleson-Carbonell, L., Sendra, E., Sayas-Barberá, E., & Pérez-Alvarez, J. A. (2004). Application of functional citrus by-products to meat products. *Trends in Food Science and Technology*, *15*(3–4), 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2003.08.007>
- Fu, M., Zou, B., An, K., Yu, Y., Tang, D., Wu, J., Xu, Y., & Ti, H. (2019). Anti-asthmatic activity of alkaloid compounds from Pericarpium Citri Reticulatae (: Citrus reticulata 'Chachi'). *Food and Function*, *10*(2), 903–911. <https://doi.org/10.1039/c8fo01753k>
- Gad, H. M. H., & El-Sayed, A. A. (2009). Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, *168*(2–3), 1070–1081. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.155>
- Gan, S. H., Ng, M. X., Tham, T. C., Chua, L. S., Aziz, R., Baba, M. R., Chuah Abdullah, L., Ong, S. P., & Law, C. L. (2017). Drying characteristics of Orthosiphon stamineus Benth by solar-assisted heat pump drying. *Drying Technology*, *35*(14), 1755–1764. <https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1275673>
- Gao, W., Li, Z., Liu, T., & Wang, Y. (2021). Production of high-concentration fermentable sugars from lignocellulosic biomass by using high solids fed-batch enzymatic hydrolysis. *Biochemical Engineering Journal*, *176*. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108186>
- Gao, Z., Gao, W., Zeng, S. L., Li, P., & Liu, E. H. (2018). Chemical structures, bioactivities and molecular mechanisms of citrus polymethoxyflavones. In *Journal of Functional Foods* (Vol. 40, pp. 498–509). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.11.036>
- Garti, N., & Sato, K. (2015). Gels: Composition, Properties, and Structure. In *Emulsion Formation and Stability* (pp. 349-399). CRC Press.
- Gedik, K., & Imamoglu, I. (2008). Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite: Influence of pretreatment and regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, *155*(1–2), 385–392. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.101>
- Gong, J., Liu, J., Chen, X., Jiang, Z., Wen, X., Mijowska, E., & Tang, T. (2015). Converting real-world mixed waste plastics into porous carbon nanosheets with excellent performance in the adsorption of an organic dye from wastewater. *Journal of Materials Chemistry A*, *3*(1), 341–351. <https://doi.org/10.1039/c4ta05118a>
- Gorinstein, S., Martí n-Belloso, O., Park, Y.-S., Haruenkit, R., Lojek, A., ^ i, M. C., Caspi, A., Libman, I., & Trakhtenberg, S. (n.d.). *Comparison of some biochemical characteristics of different citrus fruits*. www.elsevier.com/locate/foodchem
- Guerin, M., Huntley, M. E., & Olaizola, M. (2003). Haematococcus astaxanthin: Applications for human health and nutrition. *Trends in Biotechnology*, *21*(5), 210-216.
- Günay, A., Arslankaya, E., & Tosun, I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, *146*(1–2), 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.034>

- Güzel, M., & Akpınar, Ö. (2019). Valorisation of fruit by-products: Production characterization of pectins from fruit peels. *Food and Bioproducts Processing*, *115*, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.03.009>
- Harpel, C. J., Kyle, P. R., & Dunbar, N. W. (2008). Englacial tephrostratigraphy of Erebus volcano, Antarctica. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *177*(3), 549–568. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.06.001>
- Hassan, M. F., Sabri, M. A., Fazal, H., Hafeez, A., Shezad, N., & Hussain, M. (2020). Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications—A comparative review. In *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (Vol. 145). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104715>
- Hess, C. (2013). Ordered Mesoporous and Microporous Materials with Heteroatoms. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications* (Vol. 7, pp. 231–245). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00732-4>
- Ho, S. C., & Lin, C. C. (2008). Investigation of heat treating conditions for enhancing the anti-inflammatory activity of citrus fruit (*Citrus reticulata*) peels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *56*(17), 7976–7982. <https://doi.org/10.1021/jf801434c>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Chemical Engineering Journal ELSEVIER Sorption of dye from aqueous solution by peat. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 70).
- Hou, H. S., Bonku, E. M., Zhai, R., Zeng, R., Hou, Y. L., Yang, Z. H., & Quan, C. (2019). Extraction of essential oil from Citrus reticulata Blanco peel and its antibacterial activity against *Cutibacterium acnes* (formerly *Propionibacterium acnes*). *Heliyon*, *5*(12). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02947>
- Hou, Z., Chen, S., & Ye, X. (2021). High pressure processing accelerated the release of RG-I pectic polysaccharides from citrus peel. *Carbohydrate Polymers*, *263*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118005>
- Hu, W., Chen, S., Wu, D., Zhu, K., & Ye, X. (2021). Physicochemical and macromolecule properties of RG-I enriched pectin from citrus wastes by manosonication extraction. *International Journal of Biological Macromolecules*, *176*, 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.216>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.06.039>
- Huang, H., Yao, W., Li, R., Ali, A., Du, J., Guo, D., Xiao, R., Guo, Z., Zhang, Z., & Awasthi, M. K. (2018). Effect of pyrolysis temperature on chemical form, behavior and environmental risk of Zn, Pb and Cd in biochar produced from phytoremediation residue. *Bioresource Technology*, *249*, 487–493. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.020>
- Huang, Y. S., & Ho, S. C. (2010). Polymethoxy flavones are responsible for the anti-inflammatory activity of citrus fruit peel. *Food Chemistry*, *119*(3), 868–873. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.092>
- Ihsanullah, I., Jamal, A., Ilyas, M., Zubair, M., Khan, G., & Atieh, M. A. (2020). Bioremediation of dyes: Current status and prospects. In *Journal of Water Process Engineering* (Vol. 38). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101680>
- Ishizaki, K., Komarneni, S., & Nanko, M. (1998). Porous materials. Materials Technology Series. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5811-8>

- Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S., Kashi, E., Yaseen, Z. M., ALOthman, Z. A., & Khan, M. R. (2022). Cross-Linked Chitosan-Glyoxal/Kaolin Clay Composite: Parametric Optimization for Color Removal and COD Reduction of Remazol Brilliant Blue R Dye. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(1), 164–178. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02188-1>
- Karaca, Mehmet. (2004). Use of Natural Zeolite (Clinoptilolite) in Agriculture. *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*. 12. 183-189.
- Karge, H. G., & Weitkamp, J. (Eds.). (2008). *Zeolites in industrial separation and catalysis*. Wiley-VCH.
- Khosravi, M., Cathey, H. E., & Mackinnon, I. D. R. (2021). Comprehensive mineralogical study of Australian zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 312. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110753>
- Kiranoudis, C. T., Maroulis, Z. B., & Marinou-Kouris, D. (1997). Modeling moisture diffusion in foods: The effect of temperature-dependent moisture diffusivity. *Journal of Food Engineering*, 32(3), 271-289.
- Ko, D. C. K., Mui, E. L. K., Lau, K. S. T., & McKay, G. (2004). Production of activated carbons from waste tire - Process design and economical analysis. *Waste Management*, 24(9), 875–888. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.03.006>
- Kuljarachanan, T., Devahastin, S., & Chiewchan, N. (2009). Evolution of antioxidant compounds in lime residues during drying. *Food Chemistry*, 113(4), 944–949. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.026>
- Kumar, N., Reddy, L., Parashar, V., & Ngila, J. C. (2017). Controlled synthesis of microsheets of ZnAl layered double hydroxides hexagonal nanoplates for efficient removal of Cr(VI) ions and anionic dye from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1718–1731. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.03.014>
- Kundu, S., & Gupta, A. K. (2006). Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chemical Engineering Journal*, 122(1–2), 93–106. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.002>
- Kushwaha, S., Soni, H., Ageetha, V., & Padmaja, P. (2013). An insight into the production, characterization, and mechanisms of action of low-cost adsorbents for removal of organics from aqueous solution. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(5), 443–549. <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.604263>
- Lee, J., Cho, H., & Kim, J. (2023). Techno-economic analysis of on-site blue hydrogen production based on vacuum pressure adsorption: Practical application to real-world hydrogen refueling stations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(2). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109549>
- Lemoine, Y., & Schoefs, B. (2010). Secondary ketocarotenoid astaxanthin biosynthesis in algae: A multifunctional response to stress. In *Photosynthesis Research* (Vol. 106, Issues 1–2, pp. 155–177). Kluwer Academic Publishers. <https://doi.org/10.1007/s11120-010-9583-3>
- Lemoine, Yves & Rmiki, N.E. & CREACH, Anne & Rachidi, Jahta & Schoefs, Benoît. (2008). Cytoplasmic accumulation of astaxanthin by the green alga
- L. Gerrard, P. Henry, M. Weller, A. (2004) Ahmed, *Studies in Surface Science and Catalysis*. 154 1341-1348.
- Li, C., Moliner, M., & Corma, A. (2018). Synthese von Zeolithen aus vorkristallisierten Bausteinen: Architektur im Nanomaßstab. *Advanced Materials*, 130(47), 15554–15578. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201711422>

- Li, L., Wang, B., Wang, Y., & Liu, J. (2022). Effect of drying methods on the characterisation of pectin extracted from dried hawthorn fruit. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 16(5), 3670–3681. <https://doi.org/10.1007/s11694-022-01485-0>
- Li, S., Pan, M. H., Lo, C. Y., Tan, D., Wang, Y., Shahidi, F., & Ho, C. T. (2009). Chemistry and health effects of polymethoxyflavones and hydroxylated polymethoxyflavones. *Journal of Functional Foods*, 1(1), 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2008.09.003>
- Li, Y., Zhang, L., Liao, M., Huang, C., & Gao, J. (2023). Removal of Fluoride from Aqueous Solution Using Shrimp Shell Residue as a Biosorbent after Astaxanthin Recovery. *Molecules*, 28(9). <https://doi.org/10.3390/molecules28093897>
- Liew, S. S., Ho, W. Y., Yeap, S. K., & Bin Sharifudin, S. A. (2018). Phytochemical composition and in vitro antioxidant activities of Citrus sinensis peel extracts. *PeerJ*, 2018(8). <https://doi.org/10.7717/peerj.5331>
- Liu, B., Ye, H. bin, Liang, Q. yan, Jiang, L. liang, Chen, M. miao, & Yang, S. bin. (2023). Development and characterization of pectin and chitosan films incorporated with a new cross-linking agent. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 103(4), 1964–1973. <https://doi.org/10.1002/jsfa.12395>
- Liu, J., Chen, X., Yang, X., Chen, J., & Qi, Z. (2019a). Astaxanthin accumulation in Haematococcus pluvialis observed through Fourier-transform infrared microspectroscopy imaging. *Journal of Molecular Structure*, 1182, 119–122. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.01.026>
- Liu, J., Chen, X., Yang, X., Chen, J., & Qi, Z. (2019b). Astaxanthin accumulation in Haematococcus pluvialis observed through Fourier-transform infrared microspectroscopy imaging. *Journal of Molecular Structure*, 1182, 119–122. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.01.026>
- Liu, J., & Huang, Q. (2016). Screening of Astaxanthin-Hyperproducing Haematococcus pluvialis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) and Raman Microspectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 70(10), 1639–1648. <https://doi.org/10.1177/0003702816645605>
- Liu, N., Li, X., Zhao, P., Zhang, X., Qiao, O., Huang, L., Guo, L., & Gao, W. (2021). A review of chemical constituents and health-promoting effects of citrus peels. In *Food Chemistry* (Vol. 365). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130585>
- Liu, Y., Wang, L., Liu, F., & Pan, S. (2016). Effect of Grinding Methods on Structural, Physicochemical, and Functional Properties of Insoluble Dietary Fiber from Orange Peel. *International Journal of Polymer Science*, 2016. <https://doi.org/10.1155/2016/6269302>
- Low, M.J.D. (1960) Kinetics of Chemisorption of Gases on Solids. *Chemical Reviews*, 60, 267-312. <https://doi.org/10.1021/cr60205a003>
- Lu, Q., Huang, N., Peng, Y., Zhu, C., & Pan, S. (2019). Peel oils from three Citrus species: volatile constituents, antioxidant activities and related contributions of individual components. *Journal of Food Science and Technology*, 56(10), 4492–4502. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03937-w>
- Mahato, N., Sharma, K., Koteswararao, R., Sinha, M., Baral, E. R., & Cho, M. H. (2019). Citrus essential oils: Extraction, authentication and application in food preservation. In *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* (Vol. 59, Issue 4, pp. 611–625). Taylor and Francis Inc. <https://doi.org/10.1080/10408398.2017.1384716>
- Mamma, D., & Christakopoulos, P. (2014). Biotransformation of Citrus By-Products into Value Added Products. In *Waste and Biomass Valorization* (Vol. 5, Issue 4, pp. 529–549). Kluwer Academic Publishers. <https://doi.org/10.1007/s12649-013-9250-y>

- Mandalari, G., Bennett, R. N., Bisignano, G., Saija, A., Dugo, G., Lo Curto, R. B., Faulds, C. B., & Waldron, K. W. (2006). Characterization of flavonoids and pectins from bergamot (*Citrus bergamia* Risso) peel, a major byproduct of essential oil extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *54*(1), 197–203. <https://doi.org/10.1021/jf051847n>
- Manthey, J. A., Grohmann, K. (1996). Concentrations of hesperidin and other orange peel flavonoids in citrus processing by-products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *44*: 811–814.
- Manthey, J. A., & Grohmann, K. (2001). Phenols in citrus peel byproducts. Concentrations of hydroxycinnamates and polymethoxylated flavones in citrus peel molasses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *49*(7), 3268–3273. <https://doi.org/10.1021/jf010011r>
- Maxwell, E. G., Colquhoun, I. J., Chau, H. K., Hotchkiss, A. T., Waldron, K. W., Morris, V. J., & Belshaw, N. J. (2016). Modified sugar beet pectin induces apoptosis of colon cancer cells via an interaction with the neutral sugar side-chains. *Carbohydrate Polymers*, *136*, 923–929. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.09.063>
- Mckay, G. (1984). The Adsorption of Dye-stuffs from Aqueous Solutions Using the Activated Carbon Adsorption Model to Determine Breakthrough Curves. In *The Chemical Engineering Journal* (Vol. 28).
- Mittal, H., & Mishra, S. B. (2014). Gum ghatti and Fe₃O₄ magnetic nanoparticles based nanocomposites for the effective adsorption of rhodamine B. *Carbohydrate Polymers*, *101*(1), 1255–1264. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.045>
- Mohamed, F., Shaban, M., Zaki, S. K., Abd-Elsamie, M. S., Sayed, R., Zayed, M., Khalid, N., Saad, S., Omar, S., Ahmed, A. M., Gerges, A., El-Mageed, H. R. A., & Soliman, N. K. (2022). Activated carbon derived from sugarcane and modified with natural zeolite for efficient adsorption of methylene blue dye: experimentally and theoretically approaches. *Scientific Reports*, *12*(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22421-8>
- Moshoeshoe, M., Silas Nadiye-Tabbiruka, M., & Obuseng, V. (2017). A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *American Journal of Materials Science*, *2017*(5), 196–221. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20170705.12>
- Musumeci, L., Maugeri, A., Cirmi, S., Lombardo, G. E., Russo, C., Gangemi, S., Calapai, G., & Navarra, M. (2020). Citrus fruits and their flavonoids in inflammatory bowel disease: an overview. In *Natural Product Research* (Vol. 34, Issue 1, pp. 122–136). Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/14786419.2019.1601196>
- Nair, A., Ahirwar, A., Singh, S., Lodhi, R., Lodhi, A., Rai, A., Jadhav, D. A., Harish, Varjani, S., Singh, G., Marchand, J., Schoefs, B., & Vinayak, V. (2023). Astaxanthin as a King of Ketocarotenoids: Structure, Synthesis, Accumulation, Bioavailability and Antioxidant Properties. *Marine Drugs*, *21*(3), 176. <https://doi.org/10.3390/md21030176>
- Ngamwonglumlert, L., & Devahastin, S. (2018). *Carotenoids*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814026-0.21608-9>
- Nogata, Y., Sakamoto, K., Shiratsuchi, H., Ishii, T., Yano, M., & Ohta, H. (2006). Flavonoid Composition of Fruit Tissues of Citrus Species. In *Biosci. Biotechnol. Biochem* (Vol. 70, Issue 1).
- O. Ifelebuegu, A. (2012). Removal of Steroid Hormones by Activated Carbon Adsorption—Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Environmental Protection*, *03*(06), 469–475. <https://doi.org/10.4236/jep.2012.36057>
- Ohgushi, T., & Nagae, M. (2003). Quick Activation of Optimized Zeolites with Microwave Heating and Utilization of Zeolites for Reusable Desiccant. In *Journal of Porous Materials* (Vol. 10).

- Okuyama, S., Yamamoto, K., Mori, H., Sawamoto, A., Amakura, Y., Yoshimura, M., Tamanaha, A., Ohkubo, Y., Sugawara, K., Sudo, M., Nakajima, M., & Furukawa, Y. (2018). Neuroprotective effect of Citrus kawachiensis (Kawachi Bankan) peels, a rich source of naringin, against global cerebral ischemia/reperfusion injury in mice. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, 82(7), 1216–1224. <https://doi.org/10.1080/09168451.2018.1456320>
- Osete-Alcaraz, A., Gómez-Plaza, E., Martínez-Pérez, P., Weiller, F., Schückel, J., Willats, W. G. T., Moore, J. P., Ros-García, J. M., & Bautista-Ortín, A. B. (2021). The influence of hydrolytic enzymes on tannin adsorption-desorption onto grape cell walls in a wine-like matrix. *Molecules*, 26(3). <https://doi.org/10.3390/molecules26030770>
- Otowa T, Tanibata R, Itoh M (1993) Production and adsorption characteristics of MAXSORB: high-surface-area active carbon. *Gas Sep Purif* 7:241–245. [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(93\)80024-Q](https://doi.org/10.1016/0950-4214(93)80024-Q)
- Oviedo, L. R., Oviedo, V. R., Dalla Nora, L. D., & da Silva, W. L. (2023). Adsorption of organic dyes onto nanozeolites: A machine learning study. *Separation and Purification Technology*, 315. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123712>
- Panche, A. N., Diwan, A. D., & Chandra, S. R. (2016). Flavonoids: An overview. In *Journal of Nutritional Science* (Vol. 5). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/jns.2016.41>
- Patdhanagul, N., Rangsiwatananon, K., Siriwong, K., & Hengrasmee, S. (2012). Combined modification of zeolite NaY by phenyl trimethyl ammonium bromide and potassium for ethylene gas adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 153, 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.12.007>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105435>
- Peng, H., Chen, S., Luo, M., Ning, F., Zhu, X., & Xiong, H. (2016). Preparation and self-assembly mechanism of bovine serum albumin-citrus peel pectin conjugated hydrogel: A potential delivery system for Vitamin C. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(39), 7377–7384. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b02966>
- Pereira, R. M. S., López, B. G.-C., Diniz, S. N., Antunes, A. A., Moreno Garcia, D., Rocha Oliveira, C., & Marcucci, M. C. (2017). Quantification of Flavonoids in Brazilian Orange Peels and Industrial Orange Juice Processing Wastes. *Agricultural Sciences*, 08(07), 631–644. <https://doi.org/10.4236/as.2017.87048>
- Pragna, C. H., Ranjitha Gracy, T. K., Mahendran, R., & Anandharamakrishnan, C. (2019). Effects of Microwave and Cold Plasma Assisted Hydrodistillation on Lemon Peel Oil Extraction. *International Journal of Food Engineering*. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2019-0093>
- Poster, Dianne & Tsinas, Zois & Robertson, Joseph & Pazos, Ileana & Catterton, Devyn & Postek, Michael & Al-Sheikhly, Mohamad & Kasianowicz, John. (2018). Radiation-induced synthesis and modification of soft nanomaterials for medical applications. 54. 10.1117/12.2500428.
- Prakash Maran, J., Sivakumar, V., Thirugnanasambandham, K., & Sridhar, R. (2013). Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel. *Carbohydrate Polymers*, 97(2), 703–709. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.052>
- Rafiq, S., Singh, B., & Gat, Y. (2019). Effect of different drying techniques on chemical composition, color and antioxidant properties of kinnow (Citrus reticulata) peel. *Journal of Food Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03722-9>

- Rahmani, Z., Khodaiyan, F., Kazemi, M., & Sharifan, A. (2020). Optimization of microwave-assisted extraction and structural characterization of pectin from sweet lemon peel. *International Journal of Biological Macromolecules*, *147*, 1107–1115. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.079>
- Rajendran, S., Priya, A. K., Senthil Kumar, P., Hoang, T. K. A., Sekar, K., Chong, K. Y., Khoo, K. S., Ng, H. S., & Show, P. L. (2022). A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review. *Chemosphere*, *303*(Pt 2), 135146. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135146>
- Raman, G. (2022). Identifying Extra-Large Pore Structures in Zeolites with a Machine Learning Approach and its Deployment into Production. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4264353>
- Randazzo, W., Jiménez-Belenguier, A., Settanni, L., Perdonés, A., Moschetti, M., Palazzolo, E., Guarrasi, V., Vargas, M., Germanà, M. A., & Moschetti, G. (2016). Antilisterial effect of citrus essential oils and their performance in edible film formulations. *Food Control*, *59*, 750–758. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.06.057>
- Ravindran, R., & Jaiswal, A. K. (2016). Exploitation of Food Industry Waste for High-Value Products. In *Trends in Biotechnology* (Vol. 34, Issue 1, pp. 58–69). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.10.008>
- Ray, S. S., Gusain, R., & Kumar, N. (2020). Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics. In *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification* (pp. 101–118). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821959-1.00005-2>
- Razola-Díaz, M. del C., Guerra-Hernández, E. J., García-Villanova, B., & Verardo, V. (2021). Recent developments in extraction and encapsulation techniques of orange essential oil. *Food Chemistry*, *354*. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129575>
- Razzaghi, S. E., Arabhosseini, A., Turk, M., Soubrat, T., Cendres, A., Kianmehr, M. H., Perino, S., & Chemat, F. (2019). Operational efficiencies of six microwave based extraction methods for orange peel oil. *Journal of Food Engineering*, *241*, 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.07.018>
- Régnier, P., Bastias, J., Rodriguez-Ruiz, V., Caballero-Casero, N., Caballo, C., Sicilia, D., Fuentes, A., Maire, M., Crepin, M., Letourneur, D., Gueguen, V., Rubio, S., & Pavon-Djavid, G. (2015). Astaxanthin from *Haematococcus pluvialis* prevents oxidative stress on human endothelial cells without toxicity. *Marine Drugs*, *13*(5), 2857–2874. <https://doi.org/10.3390/md13052857>
- Rodriguez-Reinoso, F., & Silvestre-Albero, J. (2016). Activated Carbon and Adsorption. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.02289-x>
- Roque-Malherbe, R.M.A. (2007). *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420046762>
- Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Vaggetti, 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
- Russo, M., Bonaccorsi, I., Inferrera, V., Dugo, P., & Mondello, L. (2015). Underestimated sources of flavonoids, limonoids and dietary fiber: Availability in orange's by-products. *Journal of Functional Foods*, *12*, 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2014.11.008>
- Saad, S., Ahmad, I., Kawish, S. M., Khan, U. A., Ahmad, F. J., Ali, A., & Jain, G. K. (2020). Improved cardioprotective effects of hesperidin solid lipid nanoparticles prepared by supercritical

- antisolvent technology. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 187. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.110628>
- Sadek, E. M., & Abdel-Mongy, H. H. (2018). Thermal degradation kinetics of food components: A review. *International Journal of Food Properties*, 21(1),
- Sadeghnezhad, Z., Amiri, S., Rezazadeh-Bari, M., & Almasi, H. (2020). Physical and Morphological Characteristics of Edible Composite Film of Sodium Caseinate/Pectin/Zedo Gum Containing Poulk (*Stachys schtschegleevii*) Extract: Optimizing Bioactivity and Physicochemical Properties. *Journal of Packaging Technology and Research*, 4(2), 187–203. <https://doi.org/10.1007/s41783-020-00094-w>
- Saini, A., Panesar, P. S., & Bera, M. (2019). Comparative study on the extraction and quantification of polyphenols from citrus peels using maceration and ultrasonic technique. *Current Research in Nutrition and Food Science*, 7(3), 678–685. <https://doi.org/10.12944/CRNFSJ.7.3.08>
- Saleem, J., Shahid, U. Bin, Hijab, M., Mackey, H., & McKay, G. (2019). Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. In *Biomass Conversion and Biorefinery* (Vol. 9, Issue 4, pp. 775–802). Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00473-7>
- Sarkar, A. (2017). Food Polysaccharides: Starches, Gums and Pectins. In *Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems* (pp. 93-125). Academic Press.
- Sasan Narkesabad, Z., Rafiee, R., & Jalilnejad, E. (2023). Experimental study on evaluation and optimization of heavy metals adsorption on a novel amidoximated silane functionalized *Luffa cylindrica*. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-30634-8>
- Sawyer C., McCarty P., Parkin G., *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, McGraw-Hill, Fifth Edition, New York, 2003
- Shaghaleh, H., Xu, X., Al-Azem, M., & Alhaj Hamoud, Y. (2018). Investigation on the Utilization Possibility of Orange (*Citrus sinensis* var. Valencia) Oil Extracted by Microwave Pretreatment-Improved Steam Distillation as Natural Flavoring Agent Based on its Characteristics Analysis. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*, 21(2), 298–316. <https://doi.org/10.1080/0972060X.2018.1467283>
- Sharma, K., Mahato, N., & Lee, Y. R. (2019). Extraction, characterization and biological activity of citrus flavonoids. *Reviews in Chemical Engineering*, 35(2), 265–284. <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0027>
- Schoefs, Benoît. (2002). Chlorophyll and carotenoid analysis in food products. Properties of the pigments and methods of analysis. *Trends in Food Science & Technology*. 13. 361-367. [10.1016/S0924-2244\(02\)00182-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00182-6).
- 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)
- Singh, V., Yeoh, B. S., Walker, R. E., Xiao, X., Saha, P., Golonka, R. M., Cai, J., Bretin, A. C. A., Cheng, X., Liu, Q., Flythe, M. D., Chassaing, B., Shearer, G. C., Patterson, A. D., Gewirtz, A. T., & Vijay-Kumar, M. (2019). Microbiota fermentation-NLRP3 axis shapes the impact of dietary fibres on intestinal inflammation. *Gut*, 68(10), 1801–1812. <https://doi.org/10.1136/gutjnl-2018-316250>
- Su, M. S., Shyu, Y. T., & Chien, P. J. (2008). Antioxidant activities of citrus herbal product extracts. *Food Chemistry*, 111(4), 892–896. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.05.002>
- Subhashini Thangamuthu, by, & Darul Ridzuan, P. (2014). *Development of Activated Carbon Derived from Banana Peel for Carbon Dioxide Removal*.

- Tocmo, R., Pena-Fronteras, J., Calumba, K. F., Mendoza, M., & Johnson, J. J. (2020). Valorization of pomelo (*Citrus grandis* Osbeck) peel: A review of current utilization, phytochemistry, bioactivities, and mechanisms of action. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(4), 1969–2012. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12561>
- Tripoli, E., Guardia, M. La, Giammanco, S., Majo, D. Di, & Giammanco, M. (2007). Citrus flavonoids: Molecular structure, biological activity and nutritional properties: A review. *Food Chemistry*, 104(2), 466–479. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.11.054>
- Tseng, R. L., Wu, P. H., Wu, F. C., & Juang, R. S. (2014). A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. *Chemical Engineering Journal*, 237, 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.013>
- Tuan, N. T., Dang, L. N., Huong, B. T. C., & Danh, L. T. (2019). One step extraction of essential oils and pectin from pomelo (*Citrus grandis*) peels. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 142. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107550>
- Urias-Orona, V., Rascón-Chu, A., Lizardi-Mendoza, J., Carvajal-Millán, E., Gardea, A. A., & Ramírez-Wong, B. (2010). A novel pectin material: Extraction, characterization and gelling properties. *International Journal of Molecular Sciences*, 11(10), 3686–3695. <https://doi.org/10.3390/ijms11103686>
- Van Donk, S., Janssen, A. H., Bitter, J. H., & De Jong, K. P. (2003). Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts. In *Catalysis Reviews - Science and Engineering* (Vol. 45, Issue 2, pp. 297–319). <https://doi.org/10.1081/CR-120023908>
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T. V. N., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006). Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1–3), 304–308. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.016>
- Walle, T. (2007). Methoxylated flavones, a superior cancer chemopreventive flavonoid subclass? In *Seminars in Cancer Biology* (Vol. 17, Issue 5, pp. 354–362). <https://doi.org/10.1016/j.semcan.2007.05.002>
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. In *Chemosphere* (Vol. 258). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- Wang, X., Wang, Q., Jermsittiparsert, K., Hosseinzadeh, R., & Hosseinzadeh, G. (2020). Innovative synthesis of graphene/Pd-doped TiO₂ nanocomposite by combination of sonochemical and freeze-drying methods with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 10(5), 1581–1589. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01317-x>
- Weimer, P., Lisboa Moura, J. G., Mossmann, V., Immig, M. L., de Castilhos, J., & Rossi, R. C. (2021). Citrus aurantiifolia (Christm) Swingle: Biological potential and safety profile of essential oils from leaves and fruit peels. *Food Bioscience*, 40. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.100905>
- Weisenberger, T. 2009. Zeolite in fissures of crystalline basement rocks. PhD thesis, University of Freiburg. Freiburg im Breisgau, Germany. In http://www.freidok.unifreiburg.de/volltexte/6757/pdf/Dissertation_Tobias
- Xiao, L., Ye, F., Zhou, Y., & Zhao, G. (2021). Utilization of pomelo peels to manufacture value-added products: A review. In *Food Chemistry* (Vol. 351). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129247>

- Xing, Y., Lei, H., Wang, J., Wang, Y., Wang, J., & Xu, H. (2017). Effects of different drying methods on the total phenolic, rosmarinic acid and essential oil of purple perilla leaves. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*, 20(6), 1594–1606. <https://doi.org/10.1080/0972060X.2017.1413957>
- Yan, G., Li, J., Chen, S., Liu, Y., Wu, J. L., Zhu, X. M., & Li, N. (2020). New limonoids from the fruits of *Melia toosendan* and their autophagic activities. *Phytochemistry Letters*, 35, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2019.10.012>
- Yan, H., Yang, L., Yang, Z., Yang, H., Li, A., & Cheng, R. (2012). Preparation of chitosan/poly(acrylic acid) magnetic composite microspheres and applications in the removal of copper(II) ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 229–230, 371–380. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.06.014>
- Yerramathi, B. B., Kola, M., Annem Muniraj, B., Aluru, R., Thirumanyam, M., & Zyryanov, G. V. (2021). Structural studies and bioactivity of sodium alginate edible films fabricated through ferulic acid crosslinking mechanism. *Journal of Food Engineering*, 301. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110566>
- Yu, X., Sun, S., Guo, Y., Liu, Y., Yang, D., Li, G., & Lü, S. (2018). Citri Reticulatae Pericarpium (Chenpi): Botany, ethnopharmacology, phytochemistry, and pharmacology of a frequently used traditional Chinese medicine. In *Journal of Ethnopharmacology* (Vol. 220, pp. 265–282). Elsevier Ireland Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2018.03.031>
- Zayed, A., Badawy, M. T., & Farag, M. A. (2021). Valorization and extraction optimization of Citrus seeds for food and functional food applications. *Food Chemistry*, 355. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129609>
- Zayed, A. M., Metwally, B. S., Masoud, M. A., Mubarak, M. F., Shendy, H., Petrounias, P., & Abdel Wahed, M. S. M. (2023). Facile synthesis of eco-friendly activated carbon from leaves of sugar beet waste as a superior nonconventional adsorbent for anionic and cationic dyes from aqueous solutions. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(8). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104900>
- Zeng, S.-L., Li, S.-Z., Xiao, P.-T., Cai, Y.-Y., Chu, C., Chen, B.-Z., Li, P., Li, J., & Liu, E.-H. (2020). *Citrus polymethoxyflavones attenuate metabolic syndrome by regulating gut microbiome and amino acid metabolism*. <http://advances.sciencemag.org/>
- Zhang, H., Cui, J., Tian, G., DiMarco-Crook, C., Gao, W., Zhao, C., Li, G., Lian, Y., Xiao, H., & Zheng, J. (2019). Efficiency of four different dietary preparation methods in extracting functional compounds from dried tangerine peel. *Food Chemistry*, 289, 340–350. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.063>
- Zhang, H., Wang, B., & Yan, W. (2023). The structure-directing role of heterologous seeds in the synthesis of zeolite. In *Green Energy and Environment*. KeAi Publishing Communications Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2023.02.005>
- Zhang, L. L., Lv, S., Xu, J. G., & Zhang, L. F. (2018). Influence of drying methods on chemical compositions, antioxidant and antibacterial activity of essential oil from lemon peel. *Natural Product Research*, 32(10), 1184–1188. <https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1320791>
- Zhao, X. J., Xing, T. T., Li, Y. F., Jiao, B. N., & Jiang, D. (2018). Efficient analysis of phytochemical constituents in the peel of Chinese wild citrus Mangshanju (*Citrus reticulata* Blanco) by ultra high performance liquid chromatography–quadrupole time-of-flight-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 41(9), 1947–1959. <https://doi.org/10.1002/jssc.201701023>
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. In *Environmental Pollution* (Vol. 252, pp. 352–365). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>

Zubair, M., Aziz, H. A., Ahmad, M. A., Ihsanullah, I., & Al-Harhi, M. A. (2021). Adsorption and reusability performance of M-Fe (M = Co, Cu, Zn and Ni) layered double hydroxides for the removal of hazardous Eriochrome Black T dye from different water streams. *Journal of Water Process Engineering*, 42. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102060>