



**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΦΥΛΛΑ ΑΛΟΗΣ ΚΑΙ ΣΤΕΜΦΥΛΑ ΓΙΑ
ΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

Παναγιώτα Ανδρούτσου-Βασιλάκη

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Ευαγγελία Κρασακοπούλου

Μυτιλήνη, Φεβρουάριος 2021

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αποφοίτου του Π.Μ.Σ. «Ολοκληρωμένη Διαχείριση Παράκτιων Περιοχών»

Παναγιώτας Ανδρούτσου-Βασιλάκη

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ:

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ ΑΠΟ ΦΥΛΛΑ ΑΛΟΗΣ ΚΑΙ ΣΤΕΜΦΥΛΑ ΓΙΑ
ΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

Τριμελής Επιτροπή Επίβλεψης και Κρίσης της Εργασίας

Υπογραφές

**Ευαγγελία Κρασακοπούλου, Καθηγήτρια, Τμήμα Ωκεανογραφίας
και Θαλασσίων Βιοεπιστημών - Επιβλέπουσα**

**Θωμάς Χασιώτης, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα
Ωκεανογραφίας και Θαλασσίων Βιοεπιστημών**

**Γεώργιος Σταυρουλάκης, Καθηγητής, Τμήμα Ηλεκτρονικών
Μηχανικών, ΕΛΜΕΠΑ**

Ευχαριστίες

Πρωτίστως θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την στήριξη και την βοήθεια κατά την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Ευχαριστώ την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου κα Ευαγγελία (Εύα) Κρασακοπούλου, για την καθοδήγηση, τις σημαντικές πληροφορίες, καθώς και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα θέμα που επιθυμούσα. Επίσης τους κ. Θωμά Χασιώτη και κ. Γιώργο Σταυρουλάκη που ολοκληρώνουν την τριμελή επιτροπή αξιολόγησης, για τις συμβουλές και τις διορθώσεις τους. Ιδιαίτέρως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρονικών Μηχανικών Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου στα Χανιά Γεώργιο Σταυρουλάκη (Μέλος Τομέα Ηλεκτρονικής & Εφαρμογών) για την σημαντική βοήθεια και την παροχή του εργαστηρίου Ελέγχου Ποιότητας Υδατικών & Εδαφικών Πόρων και τους Μύλους Κρήτης για την παροχή του εργαστηρίου του ποιοτικού ελέγχου για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και ενός από τα δυο υλικά που χρησιμοποίησα στη μεταπτυχιακή μου εργασία. Ευχαριστίες εκφράζονται και στην εταιρεία Evercrete Αφοι Αντωνάνκη ΕΠΕ για την παραχώρηση ξηρών φύλλων αλόης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φοιτητές και τις φοιτήτριες του Τμήματος Μηχανικών Φυσικών Πόρων & Περιβάλλοντος για την βοήθεια τους στην προετοιμασία των πειραμάτων αυτής της μελέτης.

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας μελετήθηκε η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων δυο διαφορετικών βιομαζών, με σκοπό τη χρήση τους για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα νερά. Οι βιομάζες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα φύλλα αλόης και τα στέμφυλα (μικρά κλαδάκια, κουκούτσια και φλοιός με ψίχα). Η μέθοδος παραγωγής των βιοεξανθρακωμάτων ήταν η πυρόλυση. Τα δείγματα διαφοροποιήθηκαν κατά την διάρκεια αυτής της διαδικασίας ως προς 2 παραμέτρους: α) την θερμοκρασία και β) την χρονική διάρκεια της πυρόλυσης. Η θερμοκρασία ήταν η μόνη παράμετρος που είχε σημαντική επίδραση στην απόδοση της πυρόλυσης, καθώς διαφορετικές θερμοκρασίες εμφάνισαν διαφορά έως και 33,1%. Η μέγιστη απόδοση που σημειώθηκε ήταν 66,5% και αφορούσε στο βιοεξανθράκωμα από στέμφυλα με πυρόλυση στους 350 °C για 120'.

Επιπλέον, μελετήθηκε η ικανότητα απορρόφησης βαρέων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα από το εκάστοτε βιοεξανθράκωμα. Η μελέτη περιλάμβανε, έκθεση των βιοεξανθρακωμάτων σε διαλύματα που περιείχαν ξεχωριστά το κάθε μέταλλο (Ni, Pb, Cr, Cd), καθώς και έκθεση σε διάλυμα στο οποίο συνυπήρχαν και τα 4 μέταλλα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η απορροφητική ικανότητα των τελικών προϊόντων της πυρόλυσης, των βιοεξανθρακωμάτων και από τα δυο υλικά παρουσίασαν ικανοποιητικά ποσοστά δέσμευσης των μετάλλων, τα οποία κυμάνθηκαν από 22,60% έως 96,00%. Η μέγιστη απορροφητική ικανότητα παρατηρήθηκε για τα μονοστοιχειακά διαλύματα στο βιοεξανθράκωμα από την αλόη με θερμοκρασία πυρόλυσης 550 °C για 20' σε υδατικό διάλυμα με μέσο όρο προσρόφησης 55,60% και για τα πολυστοιχειακά διαλύματα στο βιοεξανθράκωμα από στέμφυλα με μέσο όρο προσρόφησης 96,00% .

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αναδεικνύουν την χρήση του βιοεξανθρακώματος από αγροτικά παραπροϊόντα όπως τα στέμφυλα και τα φύλλα αλόης ως πολλά υποσχόμενη τεχνική για την αντιμετώπιση του σημαντικού περιβαλλοντικού προβλήματος του ρυπασμένου νερού. Η μελέτη και βελτιστοποίηση των παραμέτρων που σχετίζονται με την δημιουργία του βιοεξανθρακώματος (πυρόλυση), φαίνεται ότι μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή ενός αποδοτικού και χρήσιμου προϊόντος.

Abstract

This study evaluates biochars produced from two biomass products, aiming to capture heavy metal contaminants in polluted water. The biochars were produced from grape pomace and aloe leaves using pyrolysis. Products were differentiated based on two production parameters: a) temperature and b) time of pyrolysis. Temperature was the only parameter with significant effect on production efficiency, resulting in efficiency differences as high as 33,1%. The maximum efficiency observed was 66,5% for biochar produced by grape pomace with pyrolysis at 350 °C for 120'.

The absorption efficiency of heavy metal contaminants in water solutions was evaluated for each biochar product. The water solutions used contained different heavy metal contaminants (Ni, Pb, Cr, Cd). The study included biochar exposure to solutions containing a single heavy metal, as well as a solution with a mixture of all the

aforementioned heavy metals. According to the results, the absorption capacity of biochars from both materials showed satisfactory percentages of metal binding, which ranged from 22.60% to 96.00%. The maximum absorption capacity was observed with the use of biochar from aloe with a pyrolysis temperature at 550 ° C for 20' regarding the monoclonal solutions, and the grape pomace biochar for the multicellular solutions, reaching values up to 55.60% and 96.00% respectively. The results of the present study highlight the use of biochar produced from agricultural byproducts like grape pomace and aloe leaves as a promising approach to assess the problem of polluted water. In this direction, studying and fine tuning the parameters associated with biochar production can lead to the production of a sustainable and usable product.

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες	i
Περίληψη	ii
Abstract.....	ii
1. Εισαγωγή.....	1
2. Εννοιολογικό πλαίσιο	2
2.1. Βιομάζα (Ορισμός & Σύσταση)	2
2.2. Παραπροϊόντα αγροτοβιομηχανικής προέλευσης	2
2.2.1. Παραπροϊόντα οινοποιείων	2
2.1.2. Παραπροϊόντα καλλιέργειας αλόης.....	3
2.3. Βιοεξανθράκωμα.....	3
2.3.2 Πυρόλυση και παραγωγή βιοεξανθρακώματος	4
2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν το βιοεξανθράκωμα.....	6
2.4. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης	7
2.5. Προσρόφηση.....	8
2.5.1 Γενικά στοιχεία.....	8
2.5.2 Τεχνολογίες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων	9
2.4.3 Κύριες ισόθερμες προσρόφησης	9
2.6. Σκοπός της παρούσας εργασίας	11
3 Μεθοδολογία	13
3.1 Πυρόλυση για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων	13
3.2 Πειράματα προσρόφησης	14
3.3 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης	15
3.4 Χαρακτηριστικά υλικού	16
4 Αποτελέσματα και συζήτηση	18
4.1 Χαρακτηρισμός υλικών	18
4.2 Απόδοση πυρόλυσης.....	19
4.3 Προσρόφηση βαρέων μετάλλων από τα βιοεξανθρακώματα	19
4.3.1 Πείραμα με Μονοστοιχειακά διαλύματα.....	19

4.3.2	Πείραμα με Πολυστοιχειακά διαλύματα	23
5	Συμπεράσματα	26
6	Βιβλιογραφία.....	29
6.1	Ξένη βιβλιογραφία.....	29
6.2	Ελληνική βιβλιογραφία	32
	Παράρτημα	34
	Πίνακες απόδοσης βιοεξανθρακωμάτων	35
	Πίνακες φυσικών χαρακτηριστικών βιοεξανθρακωμάτων.....	36
	Πίνακες αποτελεσμάτων προσρόφησης	38

1. Εισαγωγή

Το νερό ή οξειδάνιο κατά χημική ονοματολογία, είναι η πιο διαδεδομένη ανόργανη χημική ένωση στην επιφάνεια της Γης αφού καλύπτει το 70,9% του πλανήτη μας. Στη φύση το νερό υπάρχει σε αέρια κατάσταση (υδρατμός), υγρή και στερεή κατάσταση (πάγος) και αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της ύπαρξης ζωής στον πλανήτη. Ωστόσο, παρόλη την φαινομενική αφθονία του, για ένα σημαντικό ποσοστό του παγκόσμιου πληθυσμού το νερό αποτελεί αγαθό πολυτελείας. Συγκεκριμένα, 2.2 δισεκατομμύρια άνθρωποι δεν έχουν πρόσβαση σε επαρκώς καθαρό νερό, ενώ σύμφωνα με εκθέσεις των Ηνωμένων Εθνών, η πρόσβαση σε πόσιμο νερό αποτελεί ένα από τα βασικά ανθρώπινα δικαιώματα. Παράλληλα, υπολογίζεται ότι περίπου το 80% των υγρών λυμάτων, επανεντάσσονται στο φυσικό οικοσύστημα χωρίς κάποια επεξεργασία καθαρισμού, εν ολίγοις υποβαθμίζοντας περαιτέρω το φυσικό περιβάλλον (UNESCO, 2017).

Με βάση τα παραπάνω, είναι προφανές ότι η επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων μπορεί να αποτελέσει ένα χρήσιμο εργαλείο για την αποτελεσματικότερη διαχείριση των υδατικών πόρων, εναρμονισμένη με την λογική της κυκλικής οικονομίας και της αειφόρου ανάπτυξης. Τα εγγενή οφέλη αυτής τη διαδικασίας σχετίζονται άμεσα με την εξοικονόμηση υδατικών πόρων, την προστασία του περιβάλλοντος καθώς και οικονομικό όφελος. Ωστόσο η επαναχρησιμοποίηση λυμάτων απαιτεί έναν ολοκληρωμένο και ορθολογικό σχεδιασμό, που οφείλει να λαμβάνει υπόψη τους ενδεχόμενους κινδύνους και περιορισμούς ([Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας](#)).

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας παραγωγής κατάλληλου και επαρκώς αποδοτικού βιοεξανθρακώματος από αγροτικά παραπροϊόντα. Το προϊόν αυτό προσβλέπει στην χρήση του ως φίλτρο νερού, που θα μπορεί να τοποθετηθεί όπου κρίνεται αναγκαίο για να περιοριστούν οι απορροές επιβαρυσμένων λυμάτων είτε στο υπέδαφος, είτε στη θάλασσα.

Το βιοεξανθράκωμα αποτελεί ένα προϊόν το οποίο εμφανίζει πολλές προοπτικές σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές. Αυτές βασίζονται κυρίως στο γεγονός ότι αποτελεί ένα αποτελεσματικό και φιλικό προς το περιβάλλον απορροφητή. Το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απορρόφηση μετάλλων/μεταλλοειδών και τον καθαρισμό νερού (Agrafioti et al., 2013; Van Vinh et al., 2015; Palansooriya et al., 2020), αλλά και να εφαρμοστεί σε εδάφη ως βελτιωτικό της γονιμότητας του εδάφους και της γενικότερης παραγωγικότητας της καλλιέργειας.

Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα αποτελεί ίσως την κύρια εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος. Η δυνατότητα καθαρισμού βιομηχανικών, αστικών και γεωργικών λυμάτων, μπορεί να συμβάλει σημαντικά τόσο στην πρόληψη όσο και στην αντιμετώπιση της ρύπανσης παράκτιων περιοχών και ευαίσθητων οικοσυστημάτων. Τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος γίνονται ακόμα πιο σημαντικά καθώς οι παραπάνω περιβαλλοντικές εφαρμογές αποκτούν αυξημένη βαρύτητα υπό το πρίσμα της κλιματικής αλλαγής και την επιτακτική ανάγκη της προστασίας του φυσικού περιβάλλοντος.

2. Εννοιολογικό πλαίσιο

2.1.Βιομάζα (Ορισμός & Σύσταση)

Ως βιομάζα ορίζεται οποιοδήποτε προϊόν ή υποπροϊόν ή υπόλειμμα οργανικής προέλευσης. Υπάρχουν δύο είδη βιομάζας, οι υπολειμματικές μορφές και οι ενεργειακές καλλιέργειες (Βάμβουκα, 2009). Η βιομάζα αποτελείται από τρία βασικά δομικά συστατικά, τα οποία είναι : η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη (Mohamed et al., 2010).

Κυτταρίνη : Η ινώδης δομή της κυτταρίνης, με την απαλή επιφάνεια, αποτελεί ένα χαρακτηριστικό της. Όσο αφορά τους πόρους της, αυτοί κατανέμονται ομοιόμορφα, έχοντας μέγεθος που κυμαίνεται από 0,05-0,2 μm. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η κυτταρίνη ακόμα και κατά τη διάρκειά της πυρόλυσης, διατηρεί τη δομή της.

Ημικυτταρίνη : Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη έχει ρωγμές στην επιφάνειά της, ενώ το σχήμα της είναι ακανόνιστο. Οι πόροι της έχουν μέγεθος ακόμα και μικρότερο από 1 μm, όμως μπορεί να αγγίξουν και τα 10 μm. Τέλος, όσον αφορά την πυρόλυση, η ημικυτταρίνη δεν διατηρεί το σχήμα της, αλλά ανομοιόμορφοι πόροι δημιουργούνται στην επιφάνειά της κατά τη διάρκεια αυτής.

Λιγνίνη : Το σχήμα της λιγνίνης είναι ημισφαιρικό. Όπως και η ημικυτταρίνη, η λιγνίνη δεν διατηρεί το σχήμα της κατά τη διάρκειά της πυρόλυσης. Επίσης, κατά τη διάρκειά αυτής της διεργασίας αναπτύσσεται μια επιφάνεια απαλή και λαμπερή. Η λιγνίνη ως ανανεώσιμη πηγή άνθρακα, αποτελεί την πιο άφθονη, μετά την κυτταρίνη.

Αυτά τα τρία δομικά συστατικά πυρολύονται με διαφορετικό ρυθμό, το καθένα ακολουθεί διαφορετική πορεία καύσης. Ο ρυθμός και η έκταση της αποσύνθεσης του κάθε συστατικού εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους της πυρόλυσης. Όπως είναι ο ρυθμός θέρμανσης, το μέγεθος των σωματιδίων, η πίεση κτλ. (Βάμβουκα, 2009).

2.2.Παραπροϊόντα αγροτοβιομηχανικής προέλευσης

Σε επίπεδο διεθνούς βιβλιογραφίας υπάρχει τεράστια ποικιλία από παραπροϊόντα αγροτοβιομηχανίας με σκοπό την παραγωγή βιομάζας. Ως αγροτοβιομηχανικά παραπροϊόντα, περιγράφονται τα υλικά που προέρχονται από τις βιομηχανίες που επεξεργάζονται αγροτικά προϊόντα. Αυτά μπορεί να είναι στερεά, υγρά και αέρια. Πολλές φορές όταν γίνεται αναφορά στα αγροτοβιομηχανικά υπολείμματα χρησιμοποιείται ο όρος υποπροϊόντα αγροτικών βιομηχανιών, αφού αποτελούν υλικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές περιπτώσεις, είτε ως έχουν είτε μετά από κατάλληλη επεξεργασία. Στην εποχή που ζούμε που οι ρυθμοί παραγωγής και κατανάλωσης έχουν φτάσει σε πολύ υψηλά επίπεδα έχοντας ως αποτέλεσμα και την μεγάλη παραγωγή αγροτοβιομηχανικών αποβλήτων. Αυτό το πρόβλημα εξηγεί την όλο και αυξανόμενη μελέτη και έρευνα σχετικά με αυτά τα υλικά καθώς και τους πιθανούς και ωφέλιμους τρόπους αξιοποίησής τους. Όπως προκύπτει λοιπόν, η έρευνα για τις δυνατότητες των αγροτοβιομηχανικών παραπροϊόντων και την χρήση τους σε διαφορετικούς τομείς, έχει γίνει πιο εντατική.

2.2.1. Παραπροϊόντα οινοποιείων

Σύμφωνα με τα στατιστικά στοιχεία του Υπουργείου Γεωργίας για τη πενταετία 2012-2016 η παραγωγή οίνου στην Ελλάδα ήταν 8.959.700 hl (Εκατόλιτρα). Τα στέμφυλα (νωπή πούλπα, γίγαρτα, βόστυχοι) αποτελούν

υποπροϊόντα των οινοποιείων και παρουσιάζουν ενδιαφέρον για την αξιοποίησή τους. Αν λάβουμε υπόψη ότι από 100 kg σταφύλια προς οινοποίηση τα νωπά στέμφυλα είναι περίπου το 27%, αυτό σημαίνει ότι η αξιοποίησή τους αποτελεί μια σημαντική διεργασία. Υπολογίζεται πως από 100kg νωπά στέμφυλα παραλαμβάνονται 30 kg νωπή πούλπα, 25 kg νωπά γίγαρτα και 20 kg βόστρυχοι. Το υπόλοιπο αντιπροσωπεύει απώλειες κυρίως από υγρή μορφή. Αυτά τα υποπροϊόντα δεν αξιοποιούνται βιομηχανικά, παρά μόνο σε πολύ μικρό ποσοστό για ζωοτροφές, και την παραγωγή τσίπουρου. Για καλύτερη αξιοποίηση η πούλπα θα μπορούσε να κομποστοποιηθεί, ύστερα από ανάμειξη με άλλα ανόργανα συστατικά και να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα ή ως αναβαθμισμένη ζωοτροφή κάτι που γίνεται στην Γαλλία.

2.1.2. Παραπροϊόντα καλλιέργειας αλόης

Η Αλόη καλλιεργείται σε αρκετά μέρη της Ελλάδας αν και είναι σχετικά καινούργιο προϊόν για εκτεταμένη καλλιέργεια, για το λόγο αυτό δεν υπάρχουν εκτεταμένα δεδομένα και στατιστικά στοιχεία χρόνων. Τα φυτά φυτεύονται κατά το Μάρτιο ή Σεπτέμβριο, 1200-1300 φυτά/ στρέμμα, Η φυτεία σε πλήρη απόδοση εισέρχεται το 4ο έτος. Τότε μπορούμε από κάθε φυτό να πάρουμε το λιγότερο 4 φύλλα, τρεις έως τέσσερις φορές το χρόνο και συνολικά από ένα στρέμμα 13.000 φύλλα. Επειδή το κάθε φύλλο έχει βάρος από 400 - 800 γραμμάρια, το ένα στρέμμα αποδίδει 7.000 κιλά φύλλων τα οποία περιέχουν περίπου 70- 80% γέλης. Στο 4ο έτος το φυτό βγάζει και το πρώτο του άνθος, ένα κίτρινο λουλούδι, όπου πρόσφατα έχουν ξεκινήσει μελέτες για τις ιδιότητές του με βλέψεις για την επαναχρησιμοποίησή αυτού του παραπροϊόντος.

Τα οφέλη της ανακύκλωσης ή ευρύτερα της εναλλακτικής διαχείρισης των αποβλήτων είναι γνωστά και πλήρως τεκμηριωμένα. Η ανακύκλωση συμβάλλει στη βιώσιμη ανάπτυξη, από οικονομική, περιβαλλοντική και κοινωνική σκοπιά. Αρκετές επιχειρήσεις, μετά την παραλαβή της γέλης, επαναχρησιμοποιούν τα υπολείμματα του φλοιού της αλόης, μέσω της διαδικασίας κομποστοποίησης, είτε για πρόσθετα σε ζωοτροφές, είτε για βιολογικό λίπασμα. Τα τελευταία χρόνια διερευνάται η χρήση των παραπροϊόντων της αλόης σε περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως σε τεχνολογίες καθαρισμού νερού και για την περαιτέρω επεξεργασία και βελτίωση της ποιότητας υγρών αποβλήτων (Giannakoudakis et al., 2018).

2.3. Βιοεξανθράκωμα

Το βιοεξανθράκωμα είναι ένα υλικό πλούσιο σε άνθρακα που παράγεται από οργανικές πρώτες ύλες υπό ορισμένη θερμοκρασία καύσης με περιορισμένο οξυγόνο (Lehmann, 2009). Ως πρώτη ύλη μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα οργανικά απόβλητα, όπως τα γεωργικά αλλά και τα αστικά στερεά απόβλητα. Χαρακτηριστικό του βιοεξανθράκωματος είναι η πλούσια περιεκτικότητά του σε άνθρακα, η υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων καθώς και η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση BET και η σταθερή δομή του (Rizwan et al., 2016).

Η προσρόφηση αποτελεί τον κύριο μηχανισμό για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και των οργανικών ρύπων από υδατικά διαλύματα. Η ικανότητα προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος συνδέεται άμεσα με τις φυσικοχημικές του ιδιότητες όπως η ειδική επιφάνεια, η κατανομή του μεγέθους των πόρων, οι λειτουργικές ομάδες και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Ωστόσο, οι φυσικοχημικές ιδιότητες εμφανίζουν διαφοροποιήσεις ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής του προϊόντος (Ahmad et al., 2012, Mohan et al., 2014, Gai et al., 2014). Έχει παρατηρηθεί ότι τα βιοεξανθρακώματα που παράγονται σε υψηλή θερμοκρασία έχουν υψηλότερη επιφάνεια και περιεκτικότητα σε άνθρακα, κυρίως λόγω της αύξησης του όγκου των μικροπόρων που προκαλείται από την απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων σε υψηλή θερμοκρασία (Chen et al., 2008). Εντούτοις, οι αποδόσεις προσρόφησης τους μειώθηκαν με την αύξηση της θερμοκρασίας (Xu et al., 2015). Ως εκ τούτου, απαιτείται μελέτη σχετικά με την βελτιστοποίηση των αποδόσεων των βιοεξανθρακωμάτων και της ικανότητας απορρόφησης.

Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των βιοεξανθρακωμάτων έχουν συμβάλει σημαντικά στην ευρεία χρήση τους σε ποικίλες περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως η αποκατάσταση του εδάφους, η δέσμευση άνθρακα, η επεξεργασία νερού και η επεξεργασία των λυμάτων. Ωστόσο, αν το βιοεξανθράκωμα παρουσιάζει εκτεταμένη προοπτική εφαρμογής σε περιπτώσεις περιβαλλοντικής αποκατάστασης, το πιθανό περιβαλλοντικό αντίκτυπο της χρήσης του παραμένει ασαφές. Αυτό αφορά μεταξύ άλλων, την πιθανή απελευθέρωση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων και μεταλλικών ιόντων στο περιβάλλον, η οποία οφείλει να διερευνηθεί περαιτέρω πριν προχωρήσει η ευρεία χρήση τέτοιων προϊόντων.

2.3.2 Πυρόλυση και παραγωγή βιοεξανθρακώματος

Η μετατροπή κοινών αποβλήτων σε βιοεξανθράκωμα μπορεί να αποτελέσει σημαντικό βήμα για την περιβαλλοντική βιωσιμότητα. Γενικά, κοινά απόβλητα που περιλαμβάνουν κυρίως γεωργικά υπολείμματα, καλλιέργειες βιομάζας, κοπριά και απορρίμματα ιλύος μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση βιοεξανθρακώματος. Ωστόσο, διαφορετικές πρώτες ύλες έχουν διαφορετικές αναλογίες στοιχείων, διαφορετική δομή και διαφορετικές ιδιότητες. Η σύσταση της πρώτης ύλης επηρεάζει άμεσα το παραχθέν βιοεξανθράκωμα διαφοροποιώντας άμεσα τα εκάστοτε χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του προϊόντος.

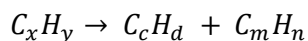
Η πρώτη ύλη μπορεί να μετατραπεί σε άνθρακα χρησιμοποιώντας τις διεργασίες εξανθράκωσης, συμπεριλαμβανομένης της πυρόλυσης, της αεριοποίησης και της υδροθερμικής αποικοδόμησης. Οι συνήθεις διεργασίες εξανθράκωσης για την παρασκευή βιοεξανθρακώματος είναι η πυρόλυση. Η πυρόλυση γίνεται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες χωρίς οξυγόνο σε θερμοκρασία που κυμαίνεται από 300 έως 900 °C (Jin et al., 2016). Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, σχηματίζονται σταδιακά τα στερεά, υγρά και αέρια προϊόντα. Το στερεό και το υγρό στοιχείο αναφέρονται συνήθως ως biochar και bio-oil αντίστοιχα, ενώ τα αέρια αναφέρονται ως syngas και συνήθως περιέχουν διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και οξείδια του αζώτου. Στην πυρόλυση συνήθως ακολουθούνται δυο διαφορετικές διεργασίες, η γρήγορη πυρόλυση και η αργή πυρόλυση. Η επιλογή της διεργασίας εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά τα οποία θα δώσει η κάθε διεργασία. Το τυπικό χαρακτηριστικό της ταχείας πυρόλυσης είναι ότι η πρώτη ύλη προστίθεται στον αντιδραστήρα αφού η θερμοκρασία φτάσει στην επιθυμητή τιμή και ο χρόνος παραμονής συνήθως διαρκεί για μερικά δευτερόλεπτα. Στην βραδεία πυρόλυση, η πρώτη ύλη τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα κατά την έναρξη της πυρόλυσης και ο χρόνος παραμονής κυμαίνεται από τριάντα λεπτά έως μερικές ώρες. Σε σύγκριση με την ταχεία πυρόλυση, η βραδεία πυρόλυση έχει συνήθως υψηλότερες αποδόσεις σχετικά με την παραγωγή βιοεξανθρακώματος (Bridgwater, 2012). Σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους παρασκευής ανθρακούχων υλικών όπως ο γραφίτης, η παρασκευή βιοεξανθρακώματος με πυρόλυση είναι τεχνικά απλούστερη και χαμηλού κόστους.

Διεργασία	Θερμοκρασία	Χρόνος παραμονής	Προϊόν		
			Υγρό (βιοέλαιο)	Στερεό (βιοεξανθράκωμα)	Αέριο (Syngas)
Fast pyrolysis	~ 500°C	μικρός (~ 1 s)	75%	12%	13%
Intermediate Pyrolysis	~ 500°C	μέτριος (10-20 s)	50%	20%	30%
Slow Pyrolysis	~ 400°C	πολύ μεγάλος	30%	35%	35%
Gasification	~ 800°C	πολύ μεγάλος	5%	10%	85%

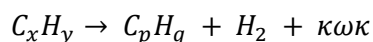
Πίνακας 2.3.2 Πυρόλυση και παράγωγά αυτής.

Η πυρόλυση της βιομάζας μπορεί να περιγραφεί ως η άμεση θερμική αποσύνθεση της οργανικής μήτρας, απουσία οξυγόνου, με αποτέλεσμα την παραγωγή μιας σειράς από στερεά (εξανθράκωμα), υγρά (υδατικά ή κλάσματα πίσσας) και αέρια προϊόντα (Βάμβουκα, 2009). Ως διεργασία παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς είναι αρκετά φιλική προς το περιβάλλον. Συγκρίνοντάς την με άλλες μεθόδους παρασκευής ανθρακούχων υλικών όπως η καύση, έχει πολύ λιγότερες εκπομπές NO_x, SO₂ και βαρέων μετάλλων, και ο έλεγχος τους είναι πιο εύκολος λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο, των χαμηλών θερμοκρασιών και της μειωμένης παροχής αέρα (Li et al., 1999).

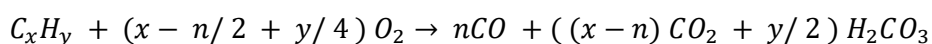
Μιας και η πυρόλυση είναι μία ισχυρά ενδόθερμη διεργασία, η χρήση μιας εξωτερικής πηγής ενέργειας επιβάλλεται. Η πυρόλυση σαν διαδικασία περιλαμβάνει σύνθετες χημικές αντιδράσεις, οι οποίες περιγράφουν τις αλλαγές που υπόκεινται οι οργανικές ενώσεις της πρώτης ύλης. Αρχικά, λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις διάσπασης, κατά τις οποίες τα οργανικά συστατικά που έχουν χαμηλή πτητικότητα μετασχηματίζονται σε περισσότερο πτητικά, όπως φαίνεται παρακάτω στον παρακάτω χημικό τύπο (Beeckmans and Ng, 1971, Mašek et al., 2013):



Συμπυκνώσεις, αφυδρογονώσεις και αντιδράσεις σχηματισμού δακτυλίων, εμπεριέχονται στις αρχικές χημικές αντιδράσεις, κατά τις οποίες οργανικές ενώσεις με χαμηλή πτητικότητα παίρνουν τη μορφή ενός υπολείμματος στερεού και ανθρακούχου ως εξής (Beeckmans and Ng, 1971, Mašek et al., 2013):



Σε περίπτωση παρουσίας οξυγόνου, η αντίδραση οδηγείται στη δημιουργία μονοξειδίου του άνθρακα ως εξής (Beeckmans and Ng, 1971, Mašek et al, 2013):



Τέλος, τόσο το νερό, τα οξείδια του άνθρακα, και άλλα αέρια, όσο ο ξυλάνθρακας, οργανικές ενώσεις, πίσσες αλλά και πολυμερή, αποτελούν κάποια παράγωγα της πυρολυτικής διεργασίας (Βάμβουκα, 2009).

2.3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν το βιοεξανθράκωμα

Όπως έχει αναφερθεί και πρωτίτερα τα εν δυνάμει διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης παράγουν και βιοεξανθράκωμα με διαφορετικές ιδιότητες. Έτσι, κάθε σύνθεση από διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά καθορίζει και την επικείμενη χρήση του τελικού προϊόντος. Για παράδειγμα, κάποια βιοεξανθρακώματα έχουν τέτοια ποιοτικά χαρακτηριστικά που τα καθιστούν καταλληλότερα για χρήση ως λιπάσματα για την ανάπτυξη των καλλιεργειών, ενώ κάποια άλλα είναι καταλληλότερα για απομάκρυνση ρύπων του εδάφους. Η ποσότητα βιοεξανθρακώματος που θα παραχθεί (η απόδοση) από τη διαδικασία της πυρόλυσης όπως και οι ιδιότητες του, φυσικές, χημικές και βιολογικές, εξαρτώνται από το είδος της αρχικής βιομάζας που υπόκειται σε πυρόλυση και από τις διάφορες παραμέτρους της πυρόλυσης, όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας και ο χρόνος παραμονής στο φούρνο πυρόλυσης. Η χημική σύσταση και η δομή της βιομάζας σχετίζονται άμεσα με τη χημική σύσταση και τη δομή του βιοεξανθρακώματος ενώ ταυτόχρονα η έκταση των φυσικών και χημικών μεταβολών που υφίσταται η βιομάζα κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης εξαρτάται από τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται η πυρόλυση. Όμως από τις διάφορες παραμέτρους που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος, την σημαντικότερη επίδραση την έχει η θερμοκρασία πυρόλυσης. Εν γένει, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της πυρόλυσης τόσο μειώνεται η απόδοση, δηλαδή η παράγεται λιγότερο βιοεξανθράκωμα. Τα βιοεξανθρακώματα που παράγονται σε υψηλές θερμοκρασίες αναμένεται να είναι λιγότερο

πολικά, περισσότερο αρωματικά και κατά συνέπεια πιο υδροφοβικά (Cantrell et al., 2012; Wu et al., 2012). Όσον αφορά στο pH των βιοεξανθρακωμάτων, αυτό αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης (Mimmo et al., 2014).

Όπως προκύπτει από τα παραπάνω, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης μπορεί να έχει θετική επίδραση σε κάποια χαρακτηριστικά του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος και αρνητική σε κάποια άλλα. Σύμφωνα με τον Lehmann (2007), λαμβάνοντας υπόψη το pH, την ειδική επιφάνεια, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και την απόδοση του βιοεξανθρακώματος, η βέλτιστη θερμοκρασία πυρόλυσης είναι 450-550°C.

2.4. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες φασματοσκοπικές τεχνικές για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων σε δείγματα υλικών. Στην τεχνική αυτή γίνεται χρήση των δύο βασικών ιδιοτήτων της ύλης, όταν αυτή βρεθεί σε ατομική μορφή στην αέρια κατάσταση. Αρχικά, κατά την αποδιέγερση τους, τα ελεύθερα άτομα των στοιχείων εκπέμπουν φωτόνια, η ενέργεια των οποίων είναι ίση με την ενέργεια των φωτονίων των ακτινοβολιών που απορρόφησαν για να διεγερθούν. Σε συνέχεια, οι ενέργειες των φωτονίων που απορροφώνται ή εκπέμπονται κατά τη διεγερση ή την αποδιέγερση αντίστοιχα των ελεύθερων ατόμων εξαρτώνται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων και είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο.

Σε ένα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης, μία λεπτή δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που αποτελείται από το φάσμα εκπομπής του υπό ανάλυση στοιχείου περνά μέσα από μία κυψελίδα απορρόφησης, η οποία περιέχει το δείγμα σε ατομική κατάσταση. Τα υπό ανάλυση άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση μέσα στην κυψελίδα απορροφούν φωτόνια χαρακτηριστικών μηκών κύματος από την ακτινοβολία της δέσμης, με αποτέλεσμα την εξασθένηση της έντασης της. Η εξασθένηση της έντασης της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα είναι ανάλογη με τον πληθυσμό των ατόμων του υπό ανάλυση στοιχείου στο δείγμα.

Τα βασικά μέρη ενός φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης είναι μία πηγή ακτινοβολίας, μία κυψελίδα ατομοποίησης, ένας μονοχρωμάτορας και ένας ανιχνευτής. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η κυψελίδα ατομοποίησης είναι μία φλόγα αέρα ακετυλενίου, στην οποία ψεκάζεται το διάλυμα του δείγματος σε μορφή σταγονιδίων. Εναλλακτικά, η κυψελίδα ατομοποίησης μπορεί να είναι ένας ανοικτός κύλινδρος από γραφίτη. Η υψηλή θερμοκρασία της φλόγας ή του φούρνου γραφίτη διασπά το δείγμα σε νέφος ατόμων τα οποία βρίσκονται κατά κύριο λόγο στη βασική τους κατάσταση.

Στα άτομα αυτά προσπίπτει ακτινοβολία συγκεκριμένων μηκών κύματος, χαρακτηριστικών για τα υπό ανίχνευση στοιχεία στο δείγμα και έτσι αυτά αν υπάρχουν στο δείγμα μπορούν να απορροφήσουν ενέργεια και να διεγερθούν. Αν και τα διεγερμένα άτομα κατά την αποδιέγερση τους αποβάλλουν φωτόνια ίδιου μήκους κύματος, αυτό συμβαίνει προς όλες τις κατευθύνσεις, με αποτέλεσμα την εξασθένηση της έντασης της δέσμης της ακτινοβολίας κατά μήκος της διαδρομής της. Στο άκρο της οπτικής διαδρομής υπάρχει ένας μονοχρωμάτορας ρυθμισμένος σε συγκεκριμένο μήκος κύματος ο οποίος επιτρέπει μόνο στη συγκεκριμένη ακτινοβολία να φτάσει σε

έναν ανιχνευτή. Η εξασθένηση της έντασης ακτινοβολίας της πηγής που μετράται από τον ανιχνευτή συνδέεται με τον αριθμό των ατόμων του υπό ανάλυση στοιχείου που βρίσκονται στη βασική τους κατάσταση κατά μήκος της οπτικής διαδρομής, και κατά συνέπεια, παρέχει έναν τρόπο μέτρηση της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα.

Η ακτινοβολία που περνά μέσα από την κυψελίδα ατομοποίησης προέρχεται από μία λυχνία ειδική για το υπό ανάλυση στοιχείο και αποτελείται από το γραμμικό φάσμα εκπομπής του στοιχείου αυτού. Συγκεκριμένα περιλαμβάνει ακτινοβολία με μήκη κύματος στα οποία τα άτομα του υπό ανάλυση στοιχείου που βρίσκονται στην κυψελίδα ατομοποίησης απορροφούν, οπότε ο βαθμός εξασθένησης της έντασης της ακτινοβολίας αυτής είναι πολύ μεγαλύτερος σε σχέση με τον βαθμό εξασθένησης ακτινοβολίας λευκού φωτός. Το γεγονός αυτό αποτελεί το βασικό πλεονέκτημα της ατομικής απορρόφησης γιατί έχει σαν αποτέλεσμα υψηλή ευαισθησία, μικρή πιθανότητα φασματικών παρεμποδίσεων και σχετικά μικρό κόστος.

2.5. Προσρόφηση

2.5.1 Γενικά στοιχεία

Η προσρόφηση (adsorption) είναι μία διεργασία ρόφησης κατά την οποία ένα ή περισσότερα συστατικά που περιλαμβάνονται σε ένα υγρό ή αέριο ρεύμα μεταφέρονται εκλεκτικά στην επιφάνεια στερεών σωματιδίων που είναι αδιάλυτα στο ρευστό τροφοδοσίας. Η προσρόφηση είναι επιφανειακό φαινόμενο που παρατηρείται στη διαχωριστική επιφάνεια δύο διαφορετικών μέσων, όπως στην περίπτωση ενός στερεού σώματος που έρχεται σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα. Η προσρόφηση συνοδεύεται από ταυτόχρονη μείωση της ενθαλπίας του συστήματος και απελευθέρωση ορισμένου ποσού θερμότητας. Τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή με διάφορες χημικές δυνάμεις (όπως δεσμούς υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις διπόλων), δυνάμεις Van der Waals και ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης. Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονταλλακτών, όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του προσροφητή από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία. Η προσρόφηση που οφείλεται στις δυνάμεις Van der Waals, ονομάζεται φυσική προσρόφηση, σε αυτή τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης. Εάν το προσρόφημα αντιδρά χημικά με την επιφάνεια προσρόφησης έχουμε τη χημική προσρόφηση (Λέκκας, 1996).

Οι διεργασίες που αφορούν τη μεταφορά μίας ή περισσότερων ουσιών μεταξύ μίας υγρής και μίας στερεής φάσης (ή μεταξύ στερεάς και αέριας φάσης, ή μεταξύ υγρής και αέριας, ή μεταξύ μη αναμίξιμων υγρών) περιγράφονται με τον γενικό όρο ρόφηση (sorption). Οι διεργασίες ρόφησης με τις οποίες μπορεί να γίνει μεταφορά ύλης μεταξύ μιας στερεής και μίας υγρής φάσης είναι η απορρόφηση (absorption), η προσρόφηση (adsorption) και η ιοντοανταλλαγή (ion exchange). Η προσρόφηση ανήκει στην κατηγορία διαχωρισμών μέσω στερεών μέσων, δεδομένου ότι το μέσο αυτό προκαλεί το διαχωρισμό του μίγματος, και είναι συγγενής διεργασία με την ιοντοανταλλαγή και τη χρωματογραφία. Οι διεργασίες αυτές στην πράξη δε λειτουργούν σε μόνιμη κατάσταση και σε συνθήκες ισορροπίας, αλλά είναι από τη φύση τους ασυνεχείς καθώς εμφανίζουν λειτουργικούς

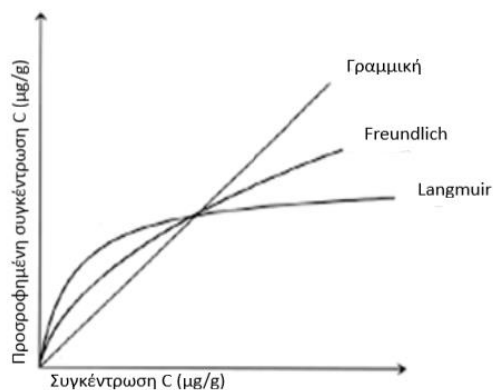
κύκλους που περιλαμβάνουν το στάδιο της επεξεργασίας, της τροφοδοσίας και το στάδιο της αναγέννησης. Προκειμένου να υλοποιηθεί η προσρόφηση είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός κατάλληλου υλικού που χαρακτηρίζεται ως προσροφητικό (adsorbent) και πρέπει να έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει δεσμούς ανάμεσα στην επιφάνειά του και τα μόρια, άτομα ή ιόντα των ουσιών της τροφοδοσίας (adsorbate) που επιζητείται να απομακρυνθούν ή να τις συγκρατεί με ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις. Η δυνατότητα του προσροφητικού υλικού να προσελκύει ορισμένα μόνο συστατικά (πολλές φορές μόνο κάποιο συγκεκριμένο) από ένα ρευστό αλλά όχι τα υπόλοιπα αποτελεί τη βάση για την εφαρμογή του σε μεθόδους διαχωρισμού. Η ύπαρξη πόρων θεωρείται πολύ σημαντική καθώς αυξάνει την επιφάνεια προσρόφησης ανά μονάδα όγκου. Το προσροφητικό υλικό μπορεί να αποτελεί το πληρωτικό υλικό κάποιας στήλης ή να αιωρείται σε κάποιο δοχείο ώστε να επιτευχθεί η ανάμιξή του με το προς επεξεργασία ρευστό.

2.5.2 Τεχνολογίες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων

Διαφόρων ειδών τεχνολογίες υπάρχουν για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα, ή πιο συγκεκριμένα από υγρά απόβλητα. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι είναι η χημική καθίζηση, η ιοντοανταλλαγή, ο διαχωρισμός μεμβρανών και η προσρόφηση. Η χημική καθίζηση εξαρτάται άμεσα από την δυνατότητα ρύθμισης του pH του διαλύματος, διότι είναι αυτό που επηρεάζει τις χημικές διεργασίες που μπορούν να συμβούν και είναι ικανές να απομακρύνουν τις ανεπιθύμητες ουσίες. Η ιοντοανταλλαγή πραγματοποιείται με την χρήση στρωμάτων συνθετικών υλικών. Στα συνθετικά ιονταλλακτικά στρώματα ή ρητίνες όπως λέγονται αλλιώς, ένα ιόν με το οποίο έχει προκορεστεί η ρητίνη εναλλάσσεται με το επιθυμητό ιόν του διαλύματος. Όταν η ιονταλλακτική μεμβράνη δεν έχει περαιτέρω δυνατότητα ιοντοανταλλαγής, ο μηχανισμός σταματά και γίνεται αναγέννησή της μεμβράνης. Η χρήση των ημιπερατών μεμβρανών στην τεχνολογία καθαρισμού του νερού καθιστά δυνατή την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, που δεν απομακρύνονται κατά την διήθηση στρώματος καθώς και την απομάκρυνση χημικών ενώσεων με μεγάλο μοριακό βάρος όπως τα βαρέα μέταλλα.

2.4.3 Κύριες ισόθερμες προσρόφησης

Η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται προσδιορίζεται ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε μια σταθερή θερμοκρασία, δίνοντας μια ισόθερμο καμπύλη η οποία στην ουσία μας δείχνει την ικανότητα προσρόφησης ως προς την συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας. Με άλλα λόγια οι ισόθερμες αποτελούν μαθηματικές σχέσεις κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας και παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την προσροφητική ικανότητα του υλικού ή την απαιτούμενη ποσότητα αυτού, για την απομάκρυνση μιας μονάδας της ουσίας στις συνθήκες του εκάστοτε συστήματος. Οι πιο σημαντικές ισόθερμες συναρτήσεις προσρόφησης που έχουν αναπτυχθεί είναι: η γραμμική, η ισόθερμη του Freundlich, η ισόθερμη του Langmuir και η BET.



Εικόνα 2 Κύριες ισόθερμες

Το μοντέλο Langmuir το οποίο χρησιμοποιείται για την χημική κυρίως ρόφηση βασίζεται στις παρακάτω παραδοχές (Γιδαράκος, 2006):

- Όλες οι θέσεις ρόφησης είναι ενεργειακά ισοδύναμες.
- Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων.
- Ο μηχανισμός ρόφησης είναι ο ίδιος για όλα τα μόρια και κάθε σχηματιζόμενο επιφανειακό σύμπλοκο έχει την ίδια δομή.
- Η έκταση της ρόφησης είναι μονοστοιβαδική. Η ισόθερμος Langmuir περιγράφεται από τη σχέση:

$$q_e = Q \cdot b \cdot C_e / 1 + b \cdot C_e$$

όπου:

q_e : η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας M/M

C_e : η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας M/L3

Q : παράμετρος της ισόθερμης Langmuir που εκφράζει τη μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα ουσίας M/M

b : παράμετρος της ισόθερμης Langmuir που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης ενός προσροφητή L3/M.

Οι υποθέσεις στις οποίες στηρίζεται η εξίσωση Langmuir δεν ισχύουν πάντα σε προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια, π.χ. ο ενεργός άνθρακας. Έτσι προτάθηκε η εξίσωση Freundlich η οποία έχει τη μορφή (Διαμαντόπουλος 2007):

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

όπου:

q_e : η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, M/M

C_e : η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, M/L3

K : ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich που αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί (προσοροφητική ικανότητα), $[(M/M)(M/L)^{-1/n}]$

$1/n$ =: η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich, που αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης.

Η Ισόθερμος BET αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmett, και Teller, ως συνέχεια της ισόθερμου Freundlich, και χρησιμοποιείται σε προσρόφηση με πολλαπλά στρώματα του προσροφήματος πάνω στον προσροφητή. Η εξίσωση αυτή υποθέτει ότι τα στρώματα του προσροφήματος συσσωρεύονται πάνω στη επιφάνεια και ότι σε κάθε στρώμα εφαρμόζεται η εξίσωση Langmuir (Sawyer et.al., 2003). Η ισόθερμος BET εφαρμόζεται κυρίως για αέρια ρευστά και σπάνια για το νερό.

Η εξίσωση BET λοιπόν μοιάζει με την Langmuir και παίρνει τη μορφή:

$$q_e / Q = B \cdot C_e / (C_s - C_e) \cdot [1 + (b - 1) \cdot (C_e / C_s)]$$

όπου :

Q, B : σταθερές

C_s : Συγκέντρωση κορεσμού του προσροφήματος

Η μαθηματική έκφραση της γραμμικής ισόθερμης είναι η εξής :

$$q_e = K_d \cdot C_e$$

όπου :

q_e : η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, M/M

K_d : ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης.

C_e : η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, M/L³.

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που αποτελεί τη γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης. Έτσι, μια γραμμική ισόθερμη με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή K_d . Αντίθετα, μικρή κλίση της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης αντιστοιχεί σε χαμηλή τιμή K_d , υποδηλώνοντας ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει την τάση να παραμείνει στο διάλυμα.

2.6. Σκοπός της παρούσας εργασίας

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων δυο διαφορετικών βιομαζών, με σκοπό τη χρήση τους για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα νερά, με μετέπειτα σκοπό τη δημιουργία φίλτρου για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα υγρά απόβλητα και την αποφυγή της ρύπανσης των υδάτων στα παράκτια οικοσυστήματα. Η έρευνα η οποία διεξήχθη είναι μέρος μιας μεγαλύτερης έρευνας του Εργαστηρίου Ελέγχου Ποιότητας Υδατικών & Εδαφικών Πόρων στο Τμήμα Ηλεκτρονικών Μηχανικών του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστημίου στα Χανιά, με την οποία ερευνάται η

δημιουργία τόσο θεωρητικά όσο και πρακτικά ενός φίλτρου με βιοεξανθράκωμα, το οποίο θα τοποθετηθεί σε δεξαμενή υγρών αποβλήτων σε βιομηχανία παραγωγής και επεξεργασίας ελαιόλαδου για την απομάκρυνση επιβαρυμένων υδάτων αλλά και του χρώματος αυτών. Σύμφωνα με την πρώτη έκθεση για το περιβάλλον που εκπόνησε για το έτος 2008 το Εθνικό Κέντρο Περιβάλλοντος και Αειφόρου Ανάπτυξης, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι «τα εντοπισμένα περιβαλλοντικά προβλήματα στα παράκτια οικοσυστήματα οφείλονται κυρίως στο ότι δέχονται ανεπαρκώς επεξεργασμένα αστικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα και απορροές από γεωργικές περιοχές. Κύρια πηγή αζώτου στα παράκτια οικοσυστήματα είναι οι γεωργικές απορροές που συνεισφέρουν από το 45% (στα νησιά του Αιγαίου) μέχρι 70% (στην ανατολική Πελοπόννησο) του συνολικού φορτίου» (ΕΚΠΑΑ, 2009). Επίσης, μελέτες των τελευταίων χρόνων συγκλίνουν ότι ο ευτροφισμός, τα βαρέα μέταλλα και η τουριστική ανάπτυξη είναι οι κυριότερες απειλές και για λιβάδια Ποσειδωνίας (Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος, 2006).

Οι βιομάζες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα φύλλα αλόης και τα στέμφυλα (μικρά κλαδάκια, κουκούτσια και φλοιός με ψίχα). Τα συγκεκριμένα υλικά επιλέχθηκαν λόγω της αφθονίας τους στην Κρήτη ως αγροτικά παραπροϊόντα, προκειμένου να διερευνηθεί μια εναλλακτική και συνάμα καινοτόμα μέθοδος για την αξιοποίησή τους.

Οι βιομάζες που επιλέχθηκαν (φύλλα αλόης και στέμφυλα) υπέστησαν προξήρανση, πυρόλυση για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων και επεξεργασία ώστε να φτάσουν στην επιθυμητή κοκκομετρία. Η διαδικασία της πυρόλυσης εκτελέστηκε κατ' επανάληψη για διαφορετικές θερμοκρασίες και χρονικά διαστήματα. Έπειτα, για να αξιολογηθεί η απορροφητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων, τα βιοεξανθρακώματα εκτέθηκαν για συγκεκριμένο χρόνο σε διαλύματα με καθορισμένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Οι μετρήσεις των τελικών συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκαν με την χρήση Φασματοφωτόμετρου Ατομικής Απορρόφησης. Τα αποτελέσματα οργανώθηκαν με την μορφή πινάκων, επεξεργάστηκαν και αξιολογήθηκαν με το σχεδιασμό κατάλληλων γραφημάτων στο Microsoft Excel. Η εφαρμογή αυτής της μεθοδολογίας θα επιτρέψει τη σύγκριση των τελικών προϊόντων της πυρόλυσης, ως προς την αποδοτικότητα της διαδικασίας σχετικά με την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος, αλλά και αναφορικά με την απόδοση του εκάστοτε προϊόντος ως προς την απορροφητική του ικανότητα. Αυτές οι δυο παράμετροι είναι κομβικής σημασίας έτσι ώστε να αξιολογηθεί η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων από αγροτικά παραπροϊόντα προς χρήση ως υδατικά φίλτρα σε ρεαλιστικό επίπεδο.

3 Μεθοδολογία

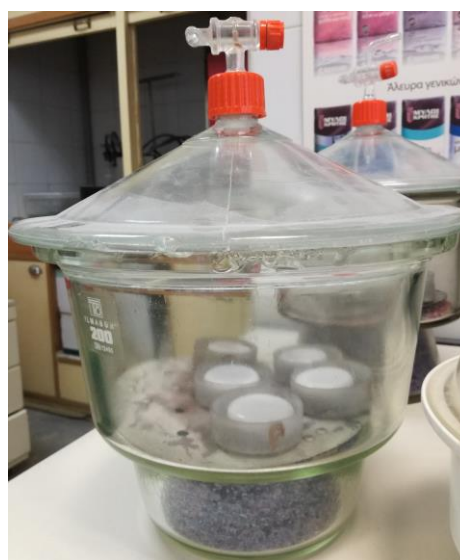
Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκαν βιοεξανθρακώματα από φύλλα αλόης και από στέμφυλα. Τα φύλλα αλόης παραχωρήθηκαν από την εταιρεία Evercrete Αφοι Αντωνάκη ΕΠΕ στις εγκαταστάσεις της οποίας έγινε η ξήρανση σε ξηρό και ηλιόλουστο μέρος. Τα στέμφυλα παραλήφθηκαν σε πλαστικές σακούλες από το εργοστάσιο των «Μύλων Κρήτης» στα Χανιά Κρήτης νωπά. Έπειτα, τα δύο υλικά τοποθετήθηκαν διαδοχικά σε φούρνο ξήρανσης (Heraeus) στους 48°C για 24 ώρες ώστε να χάσουν εντελώς την υγρασία τους. Αποθηκεύτηκαν σε δοχεία μέχρι την περαιτέρω χρήση τους.

3.1 Πυρόλυση για την παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων

Η πυρόλυση έγινε σε ειδικούς φούρνους πυρόλυσης (Garbglite Linear και Heraeus). Για τα φύλλα αλόης η πυρόλυση έγινε στο Χημείο Ελέγχου και Ποιότητας των Μύλων Κρήτης ενώ για τα στέμφυλα η πυρόλυση έγινε στο ΤΕΙ Κρήτης στο Εργαστήριο Ελέγχου Ποιότητας Υδατικών και Εδαφικών Πόρων. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν κοινή και για τα δυο υλικά. Προζυγισμένη ποσότητα του δείγματος τοποθετήθηκε σε πορσελάνινη κάψα, κλείστηκε με καπάκι και μετέπειτα μπήκε στον φούρνο πυρόλυσης. Οι θερμοκρασίες πυρόλυσης που μελετήθηκαν ήταν 350 °C, 550 °C και 600 °C. Οι χρόνοι παραμονής, δηλαδή το χρονικό διάστημα που έμειναν τα δείγματα μέσα στον φούρνο πυρόλυσης μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας, ήταν τα 20, 60 και 120 λεπτά. Μετά το πέρας του επιθυμητού χρόνου παραμονής οι κάψες με το βιοεξανθράκωμα αφαιρούνται από τον φούρνο και τοποθετούνταν στον ξηραντήρα μέχρι να πέσει η θερμοκρασία. Αφού έχουν κρυώσει, ζυγίζονται και αποθηκεύονται για μετέπειτα χρήση.



Εικόνα 3 Φούρνος πυρόλυσης



Εικόνα 4 Ξηραντήρας

Η απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα, υπολογίστηκε ως ο λόγος του βάρους του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος προς το ξηρό βάρος του δείγματος πριν την πυρόλυση:

$$\text{Απόδοση(\%)} = \left(\frac{W_2}{W_1} \right) * 100 \quad (1)$$

Όπου W_1 είναι το ξηρό βάρος πριν τη πυρόλυση και W_2 το βάρος του βιοεξανθρακώματος.

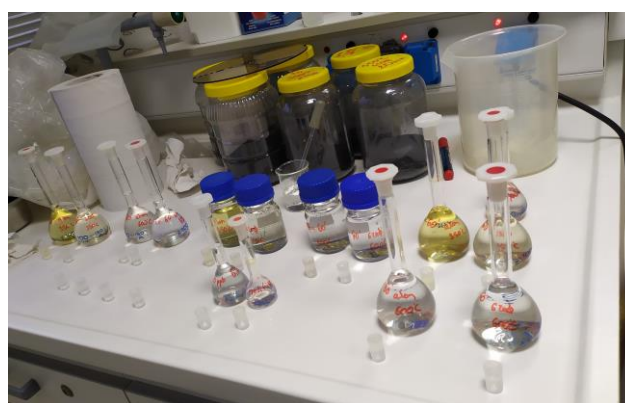
3.2 Πειράματα προσρόφησης

Για τις ανάγκες των πειραμάτων οι αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων σε βαρέα μέταλλα ήταν 200 μg/L για το Ni, 100 μg/L για το Pb, 500 mg/L για το Cr και 50 μg/L για το Cd. Η επιλογή των συγκεκριμένων συγκεντρώσεων έγινε έτσι ώστε να είναι υψηλότερες από τα όρια που θέτει η EPA (USEPA, 2009) και η ΕΕ (Council Directive 98/83/EC) για το πόσιμο νερό. Συγκεκριμένα, τα όρια για το πόσιμο νερό είναι για το Ni 20 μg/L για το Pb, 10 μg/L, για το Cr 50 mg/L και για το Cd 5 μg/L.

Αρχικά φτιάχτηκε το διάλυμα νιτρικού οξέος με το οποίο έγιναν οι αραιώσεις των πυκνών διαλυμάτων των βαρέων μετάλλων. Το διάλυμα αυτό παρασκευάστηκε με πυκνό νιτρικό οξύ 99,5% και υπερκάθαρο νερό. Τα διαλύματα των βαρέων μετάλλων παρασκευάστηκαν με αραιώση από πρότυπα πυκνά διαλύματα συγκέντρωσης 1000 mg/L και νιτρικό οξύ 1%. Έπειτα, τοποθετήθηκαν 150 mL του εκάστοτε διαλύματος σε κωνική φιάλη που εμπεριείχε 1,5 gr βιοεξανθρακώματος. Στη συνέχεια έγινε η ανάδευση του μίγματος σε τράπεζα ανάδευσης (G-SHAKE 50) στα 120 rpm, σε θερμοκρασία δωματίου (~20°C) και για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Τα διαστήματα αυτά ήταν 15, 30, και 60 λεπτά. Μετά την παρέλευση των συγκεκριμένων χρονικών διαστημάτων, το δείγμα διηθούνταν αμέσως με απλά φίλτρα διαμέτρου 34/N και ακολουθούσε δεύτερη διήθηση με αντλία κενού και φίλτρα Whatman (GF/C διαμέτρου 45 mm). Εν συνεχεία, τα διηθήματα συλλέχθηκαν και αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο, μέχρι να λάβει χώρα ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μετάλλων που έχει μείνει στην υγρή φάση. Η ποσότητα του μετάλλου που προσροφήθηκε από τα υλικά, υπολογίστηκε ως η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης και της τελικής συγκέντρωσης του μετάλλου στην υγρή φάση.



Εικόνα 5 Φιλτράρισμα με απλά φίλτρα 34/N



Εικόνα 6 Μέτρηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων

Επιπλέον πραγματοποιήθηκαν πειράματα στα οποία συνυπήρχαν και τα τέσσερα μέταλλα (Ni, Pb, Cr, Cd). Σε αυτά τα πολυστοιχειακά πειράματα, σε κάθε κωνική φιάλη προστέθηκαν 1,5 gr βιοεξανθρακώματος και 37,5 mL από το

διάλυμα κάθε στοιχείου με την ανάλογη συγκέντρωση από βαρέα μέταλλα όπως και στα μονοστοιχειακά. Η συγκέντρωση του κάθε μετάλλου στο διάλυμα είναι διαφορετική σε σχέση με τα μονοστοιχειακά πειράματα και μάλιστα ίση με το 1/4 της συγκέντρωσης των μονοστοιχειακών, παραμένοντας όμως σε υψηλότερες τιμές από τα όρια που έχουν τεθεί για το πόσιμο νερό. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία όπως στα μονοστοιχειακά διαλύματα.

3.3 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης

Η συγκέντρωση των Cd, Pb, Ni και Cr μετρήθηκε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης σε συσκευή ατομικής απορρόφησης AAS700 Perkin Elmer. Για όλα τα βαρέα μέταλλα χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος γραφίτη (Graphite furnace atomic absorption spectroscopy, GFAAS). Ο αριθμός των συνολικών δειγμάτων είναι 138 και πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναληπτικές μετρήσεις του κάθε δείγματος (συνολικά 414 μετρήσεις). Από τις μετρήσεις των τριών επαναλήψεων εξήχθησαν οι μέσοι όροι που παρουσιάζονται στους Πίνακες του Παραρτήματος και χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

Αρχικά, έγινε χρήση πρότυπων διαλυμάτων για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης και τον προσδιορισμό των ορίων ανίχνευσης για καθένα από τα μέταλλα. Ο προσδιορισμός της τιμής απορρόφησης για κάθε δείγμα γίνεται είτε απευθείας, είτε με προηγούμενη αραιώση. Η αραιώση γίνεται με χρήση νιτρικού οξέος που παρασκευάστηκε από πυκνό (95%) διάλυμα HNO_3 με υπερκάθαρο νερό σε αναλογία 1%.

Για να ξεκινήσει η διαδικασία μέτρησης αρχικά, ανάβουμε για να προ ζεστάνουμε το λαμπτήρα με το κατάλληλο μέταλλο που θα μετρήσουμε. Στη συνέχεια ρυθμίζουμε τη βελόνα και τις αποστάσεις που χρειάζονται. Καταχωρούμε στο πρόγραμμα τη λίστα με τα δείγματα και τοποθετούμε στον αυτόματο δίσκο δειγματοληψίας τα φιαλίδια με τα δείγματα μας. Τοποθετείται νιτρικό οξύ 1% στην ειδική θήκη, το οποίο χρησιμοποιεί το μηχάνημα ως λευκό. Αρχικά δημιουργούμε την καμπύλη αναφοράς με πρότυπα διαλύματα και μετά ξεκινάμε τη λειτουργία του αυτόματου δειγματολήπτη.



Εικόνα 7 Φασματοσκόπιο ατομικής απορρόφησης

3.4 Χαρακτηριστικά υλικού

Ο χαρακτηρισμός του βιοεξανθρακώματος περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών του, δηλαδή της υγρασίας, της τέφρας, της πτητικής ύλης και του σταθερού άνθρακα. Στη συνέχεια περιγράφονται αναλυτικά οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των παραπάνω χαρακτηριστικών.

Προξήρανση Δειγμάτων: Η αλόη είναι γνωστό ότι έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία που την καθιστά ακατάλληλη για αποθήκευση. Είναι επομένως απαραίτητο να ξηραθεί στον αέρα για να αποκτήσει σταθερότητα δηλαδή για να αποτραπεί η ανάπτυξη μικροβίων και να σταματήσει η ενζυμική δράση και τις μεταβολές χρώματος (Islam and Flink, 1982, Kim and Toledo, 1987). Το ίδιο ισχύει και για τα στέμφυλα. Ως εκ τούτου, τα φύλλα αλόης κόβονται σε κομμάτια για να διευκολύνουν το στέγνωμα ενώ τα στέμφυλα απλώνονται σε δίσκους και στη συνέχεια οι δίσκοι τοποθετούνται σε φούρνο ξήρανσης (Heraeus) σε 48 °C μέχρι απόκτησης σταθερού βάρους.

Υγρασία: Ο προσδιορισμός της περιεχόμενης υγρασίας των δειγμάτων έγινε βάσει της μεθόδου mod no8.901.00 σε μηχάνημα Rapid moisture tester Hav της εταιρείας Brabender. Σε προζυγισμένη κάψα 11,5 g τοποθετούμε 10 g δείγματος για μια ώρα στους 130 °C.

Μέτρηση pH : Το pH των δειγμάτων μετρήθηκε χρησιμοποιώντας εργαστηριακό pH-μετρο. Η μέτρηση έγινε τρεις φορές για επιβεβαίωση της αρχικής υπόθεσης. Η αρχική υπόθεση ήταν ότι το διάλυμα θα είχε όξινο pH κοντά στο 1- 0,80 αφού έχει χρησιμοποιηθεί για την αραίωση των διαλυμάτων νιτρικό οξύ. Το pH και η θερμοκρασία καταγράφηκαν χρησιμοποιώντας ένα προ-βαθμονομημένο pH-μετρο.

Τέφρα : Ο προσδιορισμός της περιεχόμενης τέφρας των δειγμάτων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM E1534-93. 2g ξηρού δείγματος τοποθετήθηκαν στο φούρνο στους 580- 600°C. Έπειτα αφήνονται να κρυώσουν στον ξηραντήρα και ζυγίζονται. Η καύση, στην ίδια θερμοκρασία επαναλαμβάνεται για περιόδους 30 λεπτών, μέχρι το δείγμα (τέφρα) να αποκτήσει σταθερό βάρος. Το ποσοστό της περιεχόμενης τέφρας υπολογίζεται ως εξής:

$$Τέφρα(\%) = (W1 - W2) * 20 \quad (2)$$

όπου W1 είναι το βάρος (g) της άδειας κάψας και W2 το βάρος (g) της τέφρας.

Πτητική ύλη: Το ποσοστό της πτητικής ύλης της βιομάζας έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στο εγχειρίδιο "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (APHA, AWWA, WPCF, 1992). Ποσότητα ξηρού δείγματος τοποθετείται στο φούρνο στους 500±50 °C για 1 ώρα, έπειτα αφήνεται να κρυώσει στον ξηραντήρα και ζυγίζεται. Η θέρμανση στην ίδια θερμοκρασία επαναλαμβάνεται για 30 λεπτά, έως ότου σταθεροποιηθεί το βάρος του δείγματος. Το ποσοστό της πτητικής ύλης προκύπτει ως εξής:

$$Πτητική\ ύλη(\%) = \left(\frac{W1 - W2}{W1} \right) * 100 \quad (3)$$

όπου W1 είναι το βάρος (g) του αρχικού δείγματος και W2 το βάρος (g) επί ξηρού του δείγματος, μετά την καύση του (Dayton and Foust, 2020)

Σταθερός άνθρακας : Το ποσοστό του περιεχόμενου σταθερού άνθρακα (επί ξηρού) υπολογίστηκε ως εξής:

$$\text{Σταθερός άνθρακας(\%)} = 100 - (\text{Τέφρα(\%)} + \text{Πτητική ύλη(\%)}) \quad (4)$$

4 Αποτελέσματα και συζήτηση

4.1 Χαρακτηρισμός υλικών

Όπως προαναφέρθηκε στις προηγούμενες ενότητες οι πρώτες ύλες από τις οποίες παράγονται τα εκάστοτε βιοεξανθρακώματα επηρεάζουν σημαντικά τις φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Η κατανόηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με τον τύπο του αρχικού υλικού αλλά και τις συνθήκες πυρόλυσης είναι υψηλής σημασίας για τον προσδιορισμό της καταλληλότερης εφαρμογής του παραγόμενου προϊόντος.

Οι φυσικές ιδιότητες των φύλλων αλόης και των στέμφυλων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1. Η υγρασία μετρήθηκε σε μηχάνημα Rapid moisture tester Hav της εταιρείας Brabender σύμφωνα με την μέθοδο mod no8.901.00. Ο προσδιορισμός της τέφρας των δειγμάτων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM E1534-93 και με την Εξίσωση (2). Το ποσοστό της πτητικής ύλης της βιομάζας καθορίστηκε ακολουθώντας τη μέθοδο που περιγράφεται στο εγχειρίδιο “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” και τα αποτελέσματα εξήχθησαν σύμφωνα με την Εξίσωση (3). Τέλος, ο υπολογισμός του σταθερού άνθρακα έγινε με βάση με την Εξίσωση (4).

Πίνακας 4.1 Φυσικές ιδιότητες των βιομαζών

Βιομάζα	Υγρασία (%)*	Τέφρα (%)**	Πτητική Ύλη (%)	Σταθερός Άνθρακας (%)
Φύλλα αλόης	7,8	6,80	7,58	85,56
Στέμφυλα	8,2	3,07	10,59	86,34

*Αφού το προϊόν πέρασε την πρώτη ξήρανση

**Επί ξηρού

Τα υψηλά ποσοστά υγρασίας της βιομάζας αυξάνουν αρκετά την απαιτούμενη ενέργεια για την επίτευξη της θερμοκρασίας της πυρόλυσης όπως και τον χρόνο παραμονής της βιομάζας στο φούρνο αλλά αναστέλλει και το σχηματισμό σταθερού άνθρακα. Συνεπώς τα ποσοστά υγρασίας της βιομάζας κατέχουν σημαντικό ρόλο στην αξιολόγηση της διαδικασίας της πυρόλυσης, διότι για να είναι η διαδικασία οικονομικά και ενεργειακά βιώσιμη πρέπει η βιομάζα να έχει χαμηλή αρχική υγρασία.

Όλα τα φυσικά χαρακτηριστικά επηρεάζουν με τον τρόπο τους και μπορεί να συμβάλλουν είτε θετικά, είτε αρνητικά στην ικανότητα προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος. Για παράδειγμα όταν έχουμε υψηλή θερμοκρασία πυρόλυσης απελευθερώνεται μεγάλη ποσότητα πτητικών υλών αλλά έτσι δημιουργούνται περισσότεροι πόροι στο βιοεξανθράκωμα, κάτι που συνεπάγεται και καλύτερη προσροφητική ικανότητα (Crombie et al., 2013; Tag et al., 2016). Όμως με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε μείωση της απόδοσης και αύξηση της τέφρας. Τα υψηλά ποσοστά τέφρας είναι ανασταλτικός παράγοντας για την προσρόφηση, ενώ στο ποσοστό της τέφρας επιδρά και ο παράγοντας των ανάμεικτων υλικών που υπάρχουν στην πρώτη ύλη.

Ο σταθερός άνθρακας είναι ένα από τα βασικά συστατικά των βιοεξανθρακωμάτων και παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα προσρόφησης των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Τα ποσοστά άνθρακα εξαρτώνται κατά βάση από την πρώτη ύλη και από τις συνθήκες πυρόλυσης. Σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης η διαδικασία της ανθρακοποίησης δίνει υψηλά ποσοστά άνθρακα ενώ μειώνονται τα υδρογόνα (H) και τα οξυγόνα (O) στο βιοεξανθράκωμα. Αυτό συμβαίνει γιατί απομακρύνεται το νερό, οι υδρογονάνθρακες και οι ατμοί πίσσας. Η μείωση του ποσοστού αυτών των στοιχείων ενδέχεται σε ορισμένες περιπτώσεις να επιφέρει μείωση της ικανότητας προσρόφησης του υλικού (Gai et al., 2014). Επίσης, στις υψηλές θερμοκρασίες πετυχαίνουμε αυξημένο πορώδες λόγω του μετασχηματισμού των δεσμών άνθρακα σε αρωματικούς δεσμούς που έχει σαν αποτέλεσμα την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Για αυτό το λόγο πρέπει να είμαστε αρκετά τυπικοί στη διαδικασία της πυρόλυσης.

4.2 Απόδοση πυρόλυσης

Μετά από τη διαδικασία της πυρόλυσης παρήχθησαν τα βιοεξανθρακώματα και παρατηρήθηκε απώλεια μάζας. Στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές απόδοσης, ενώ τα αναλυτικά δεδομένα παρουσιάζονται σε πίνακες που υπάρχουν στο Παράρτημα της παρούσας διπλωματικής. Από τα δεδομένα αυτά παρατηρούμε πως τη μεγαλύτερη απόδοση σε βιοεξανθράκωμα την έχουν τα στέμφυλα στους 350°C με μέσο όρο απόδοσης 66,52% ενώ η μικρότερη απόδοση εμφανίζεται για τα φύλλα αλόης στους 600°C φτάνοντας στο 31,71%. Επίσης, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας και για τα δυο δείγματα συνεπάγεται την μείωση της απόδοσης. Αυτή η μείωση γίνεται με διαφορετικό ρυθμό καθώς στο βιοεξανθράκωμα από τα στέμφυλα φτάνει το 50,2% ποσοστιαία μείωση ενώ για τα φύλλα της αλόης η ποσοστιαία μείωση φτάνει το 20,2%. Αυτή η μεγάλη διαφορά στα ποσοστά απόδοσης ανάλογα με τη αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται στις διαφορετικές φυσικές ιδιότητες της εκάστοτε πρώτης ύλης, και είναι ενδεικτική του πόσο μπορούν αυτές να επηρεάσουν την διαδικασία βελτιστοποίησης της παραγωγής βιοεξανθρακώματος.

Πίνακας 4.2 Απόδοση πυρόλυσης

Βιομάζα	Απόδοση (%)		
	Θερμοκρασίες		
	350°C	550°C	600°C
Φύλλα αλόης	39,76	34,98	31,71
Στέμφυλα	66,52	52,16	33,43

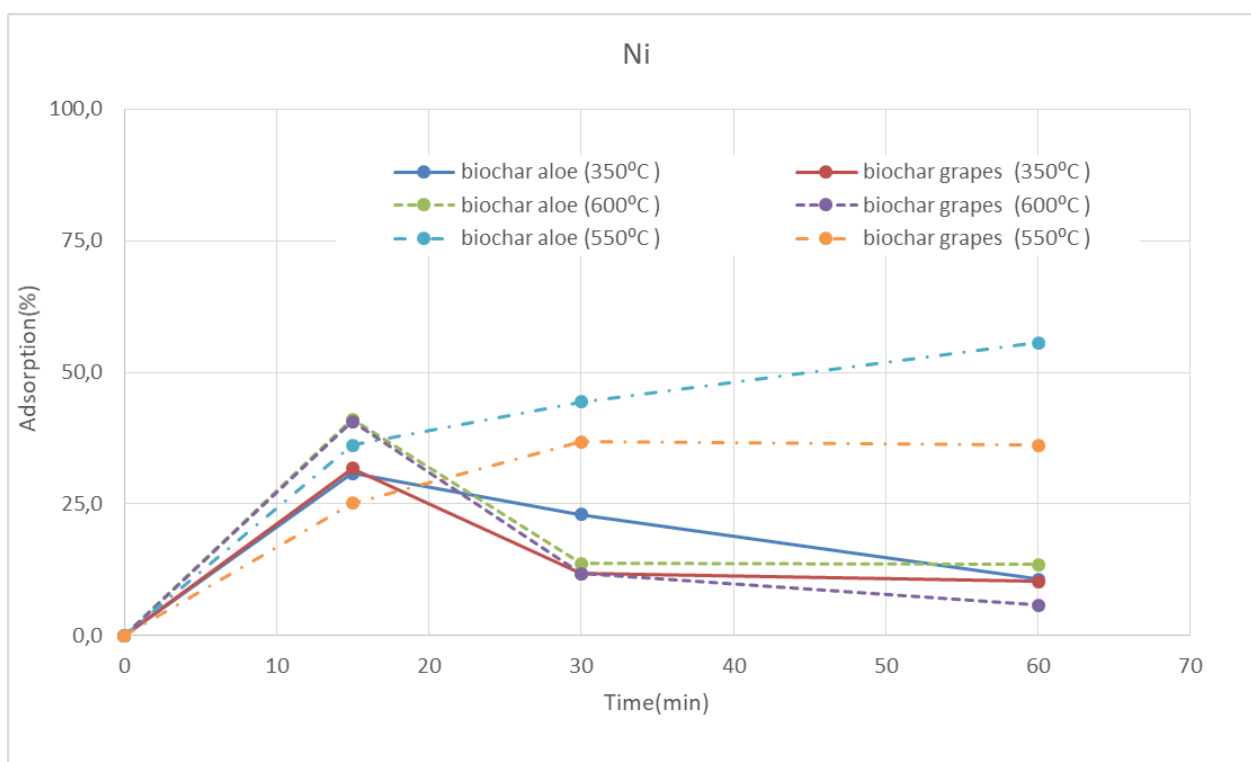
4.3 Προσρόφηση βαρέων μετάλλων από τα βιοεξανθρακώματα

4.3.1 Πείραμα με Μονοστοιχειακά διαλύματα

Τα βιοεξανθρακώματα (προσροφητές) που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από το νερό, ήταν τα αλόης(350), αλόης(550), αλόης(600) και στέμφυλα(350), στέμφυλα(550) και

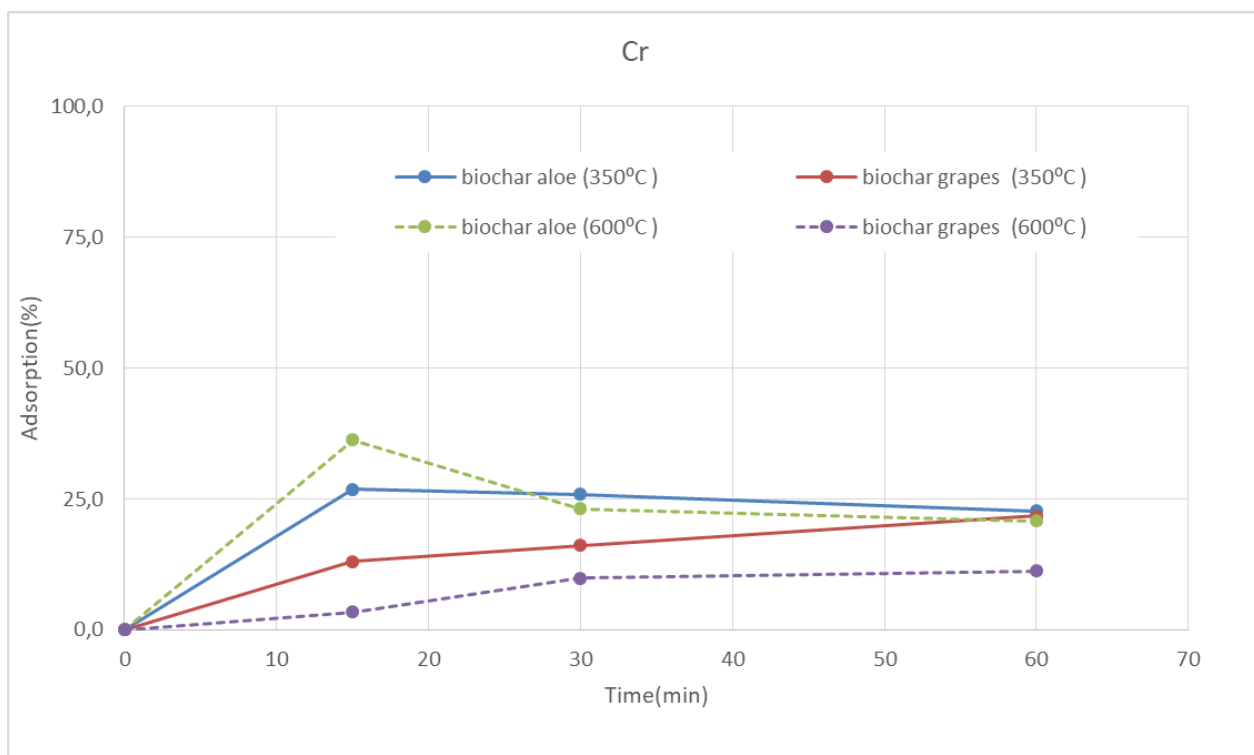
στέμφυλα(600), τα οποία παρήχθησαν με πυρόλυση στους ανάλογους βαθμούς που εμφανίζονται εντός της παρένθεσης. Παρακάτω, παραθέτονται τα γραφήματα προσρόφησης - χρόνου για κάθε ένα από τα διαλύματα βαρέων μετάλλων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την παρούσα μελέτη. Μια πρώτη παρατήρηση, αποτελεί το γεγονός ότι, όπως φαίνεται από το σύνολο των σχημάτων, ο ρυθμός προσρόφησης φαίνεται μέγιστος για όλες τις περιπτώσεις στα αρχικά στάδια της διαδικασίας, ενώ όσο περνάει ο χρόνος ελαττώνεται, λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους, μέχρι το μίγμα να φτάσει σε ισορροπία.

Στο Σχήμα 1 παρατηρείται αρχικά υψηλό ρυθμό προσρόφησης για όλα τα βιοεξανθρακώματα ενώ μετά από τα 15 έως τα 30 λεπτά υπάρχει ένας κορεσμός. Στο επόμενο χρονικό διάστημα, μέχρι να φτάσουν τα 60 λεπτά που έγινε και η τελευταία μέτρηση συγκέντρωσης, παρατηρείται ότι ο ρυθμός προσρόφησης φθίνει. Βάσει της βιβλιογραφίας, υποθέτουμε ότι στην τελευταία μέτρηση που έγινε σε διάρκεια μιας ώρας το πείραμα έχει φτάσει σε ισορροπία (Agrafioti, 2013). Σύμφωνα, λοιπόν, με τα ποσοστά των μέγιστων απομακρύνσεων, όπως παρουσιάζονται στο Παράρτημα, το biochar aloe (550) βρέθηκε να είναι ο πιο αποτελεσματικός προσροφητής για την απομάκρυνση του νικελίου (Ni), σε σχέση με τα υπόλοιπα βιοεξανθρακώματα καθώς απομάκρυνε το 55.61% της συνολικής ποσότητας του μετάλλου. Σε υψηλά επίπεδα αποτελεσματικότητας ήταν και το biochar grapes(550). Η αυξημένη ικανότητα απομάκρυνσης Ni που εμφανίζει το biochar aloe (550), και σε λίγο μικρότερο βαθμό το biochar grapes(550), θα μπορούσε να αιτιολογηθεί σύμφωνα με τον Lehmann (2007) επειδή έχει τη βέλτιστη θερμοκρασία πυρόλυσης που είναι μεταξύ 450-550°C που λαμβάνει υπόψη το pH, την ειδική επιφάνεια, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και την απόδοση του βιοεξανθρακώματος.



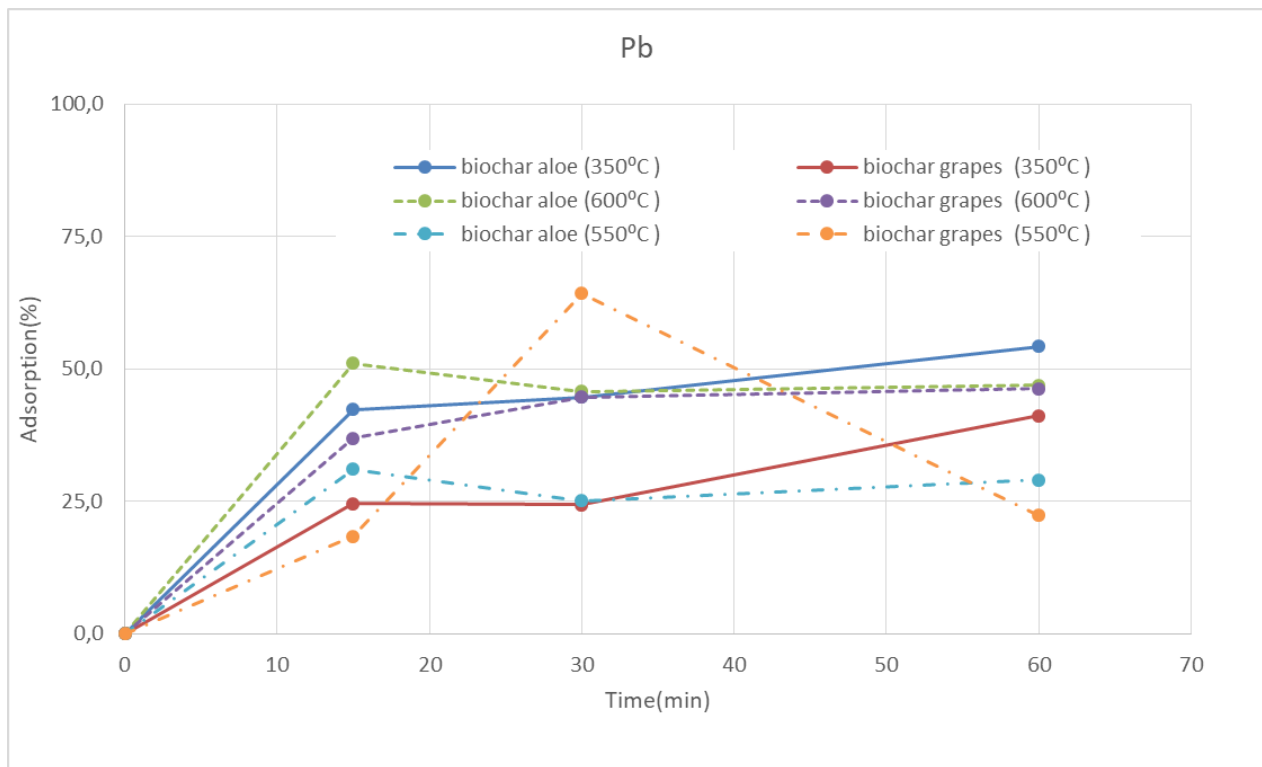
Σχήμα 1: Προσρόφηση (%) νικελίου (Ni) προς το χρόνο σε μονοστοιχειακό διάλυμα.

Το χρώμιο (Cr) ήταν το στοιχείο στο οποίο εμφανίστηκαν τα μικρότερα ποσοστά προσρόφησης σε όλα πειράματα που έγιναν. Σύμφωνα, λοιπόν, με τα ποσοστά των μέγιστων απομακρύνσεων, όπως παρουσιάζονται στους Πίνακες του Παραρτήματος το biochar aloe (350) βρέθηκε να είναι ο πιο αποτελεσματικός προσροφητής για την απομάκρυνση του ολικού Cr, σε σχέση με τα υπόλοιπα βιοεξανθρακώματα καθώς απομάκρυνε περίπου το 22,6% της συνολικής ποσότητας του μετάλλου στην τελική μέτρηση. Το biochar aloe(600) απέδωσε τα μεγαλύτερα ποσοστά προσρόφησης φτάνοντας το 36,3% σε διάστημα 15 λεπτών (Σχήμα 2). Το υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης του Cr από το biochar aloe(350) ενδεχομένως να σχετίζεται με την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ ανιοντικών μορφών του μετάλλου και των θετικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του (Park et al., 2016).

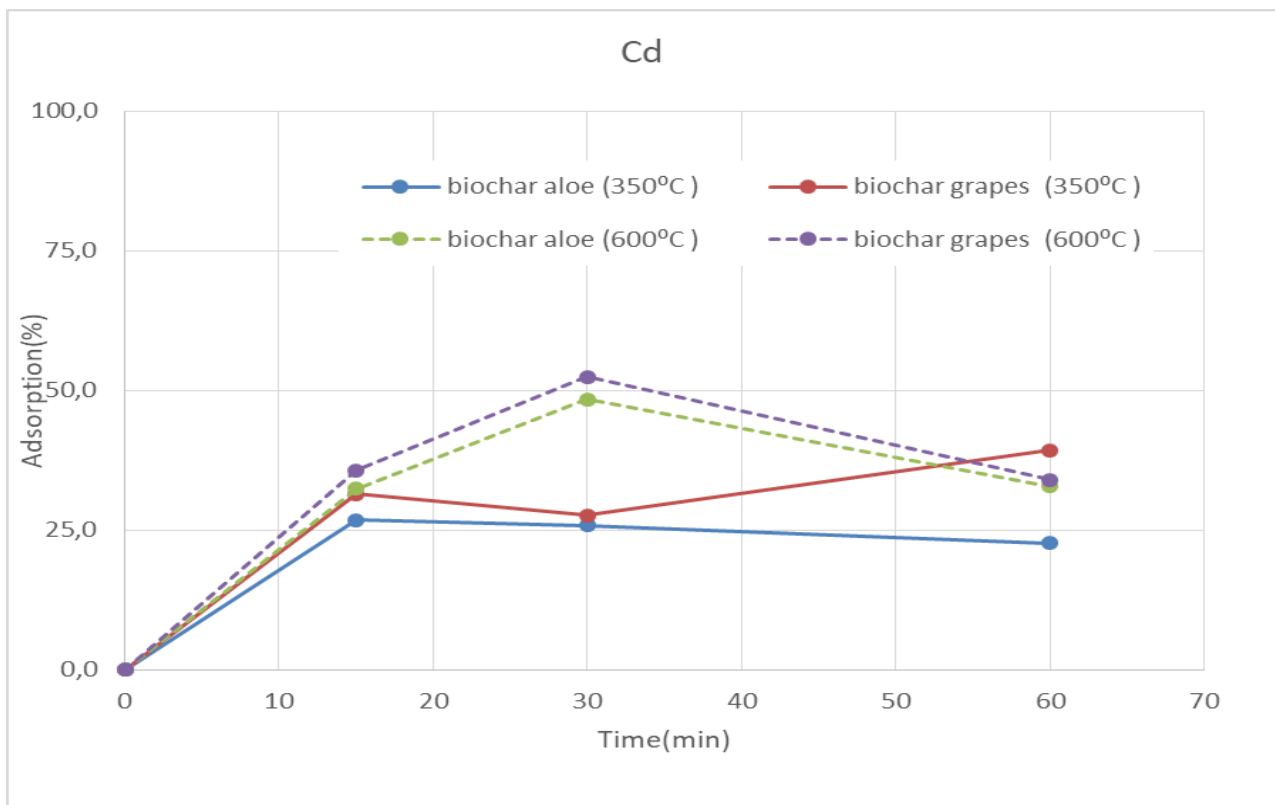


Σχήμα 2: Προσρόφηση (%) χρωμίου (Cr) προς το χρόνο σε μονοστοιχειακό διάλυμα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3 αρχικά παρατηρείται καλός ρυθμός προσρόφησης του μολύβδου (Pb) από τα περισσότερα βιοεξανθρακώματα, ο οποίος όμως στη συνέχεια μειώνεται έως ότου το μίγμα φτάσει σε ισορροπία. Τα biochar grapes(350) και biochar aloe(350) διαφοροποιούνται καθώς παρουσιάζουν μικρή σταδιακή αύξηση της προσρόφησης έως το τέλος του πειράματος. Τα υψηλότερα ποσοστά προσρόφησης μολύβδου στην τελική μέτρηση τα έδωσε το biochar aloe(350) με ποσοστό 54,2% ενώ την μεγαλύτερη τιμή προσρόφησης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας την έδωσε το biochar grapes(550) με ποσοστό 64,3% σε χρόνο 30min. Πιθανόν η σχετικά χαμηλή θερμοκρασία πυρόλυσης να βοήθησε στην πολικότητα του βιοεξανθρακώματος διότι όπως έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία τα βιοεξανθρακώματα που παράγονται σε υψηλές θερμοκρασίες αναμένεται να είναι λιγότερο πολικά, περισσότερο αρωματικά και κατά συνέπεια πιο υδροφοβικά (Cantrell et al., 2012; Wu et al., 2012).



Σχήμα 3: Προσρόφηση (%) Μόλυβδου (Pb) προς το χρόνο σε μονοστοιχειακό διάλυμα.



Σχήμα 4: Προσρόφηση (%) καδμίου (Cd) προς το χρόνο σε μονοστοιχειακό διάλυμα.

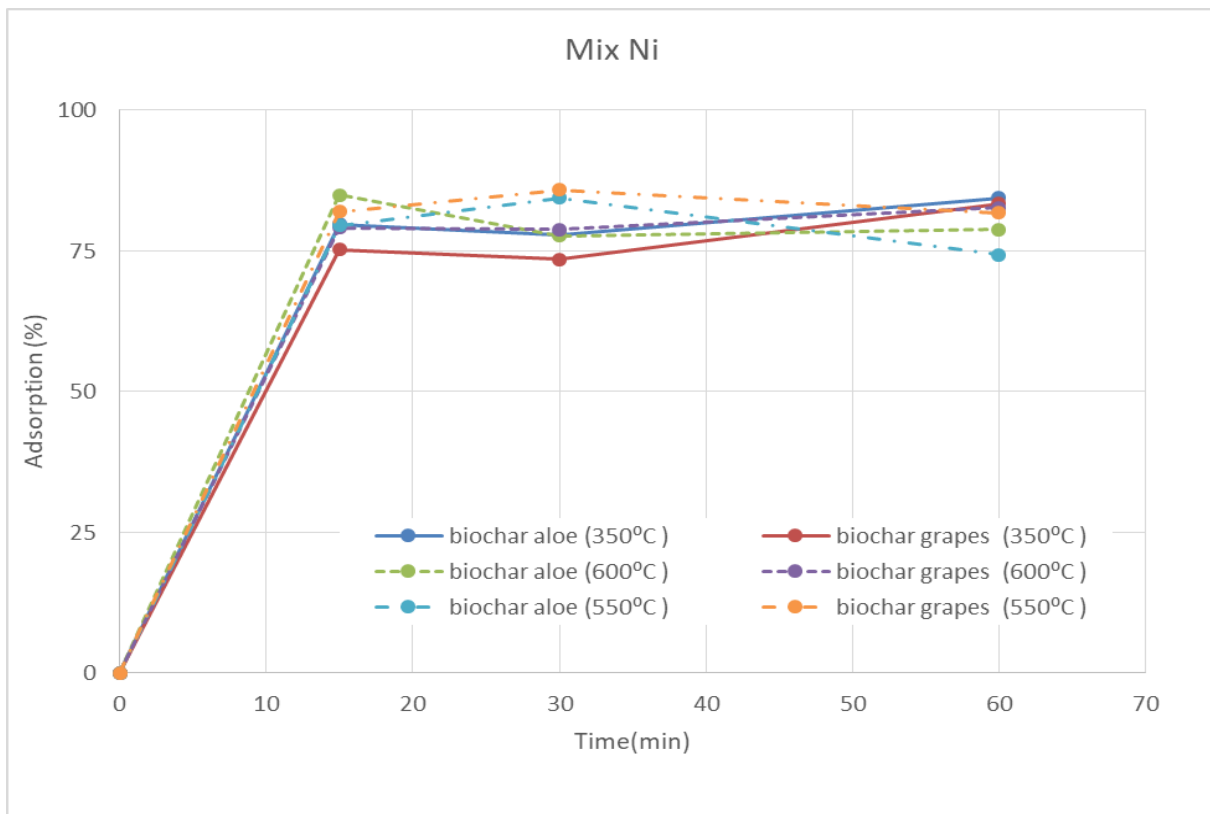
Το τελευταίο μονοστοιχειακό διάλυμα που εξετάστηκε είναι αυτό του καδμίου (Cd). Στο Σχήμα 4 παρατηρείται αρχικά ανοδική πορεία προσρόφησης για όλα τα βιοεξανθρακώματα, ενώ το υψηλότερο ποσοστό στην τελική μέτρηση είναι 39,3% από το biochar grapes(350) ενώ το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης κατά τη διάρκεια του πειράματος παρουσιάζεται από το biochar grapes(600) σε διάστημα 30 λεπτών. Παρατηρούμε ότι στο κάδμιο τα δυο βιοεξανθρακώματα με τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα είναι αυτά των στέμφυλων έτσι μπορούμε να υποθέσουμε ότι το μικτό βιοεξανθράκωμα (κουκούτσια, κλαδιά, φλούδα) έχει καλύτερα χαρακτηριστικά για την προσρόφηση του συγκεκριμένου μετάλλου.

4.3.2 Πείραμα με Πολυστοιχειακά διαλύματα

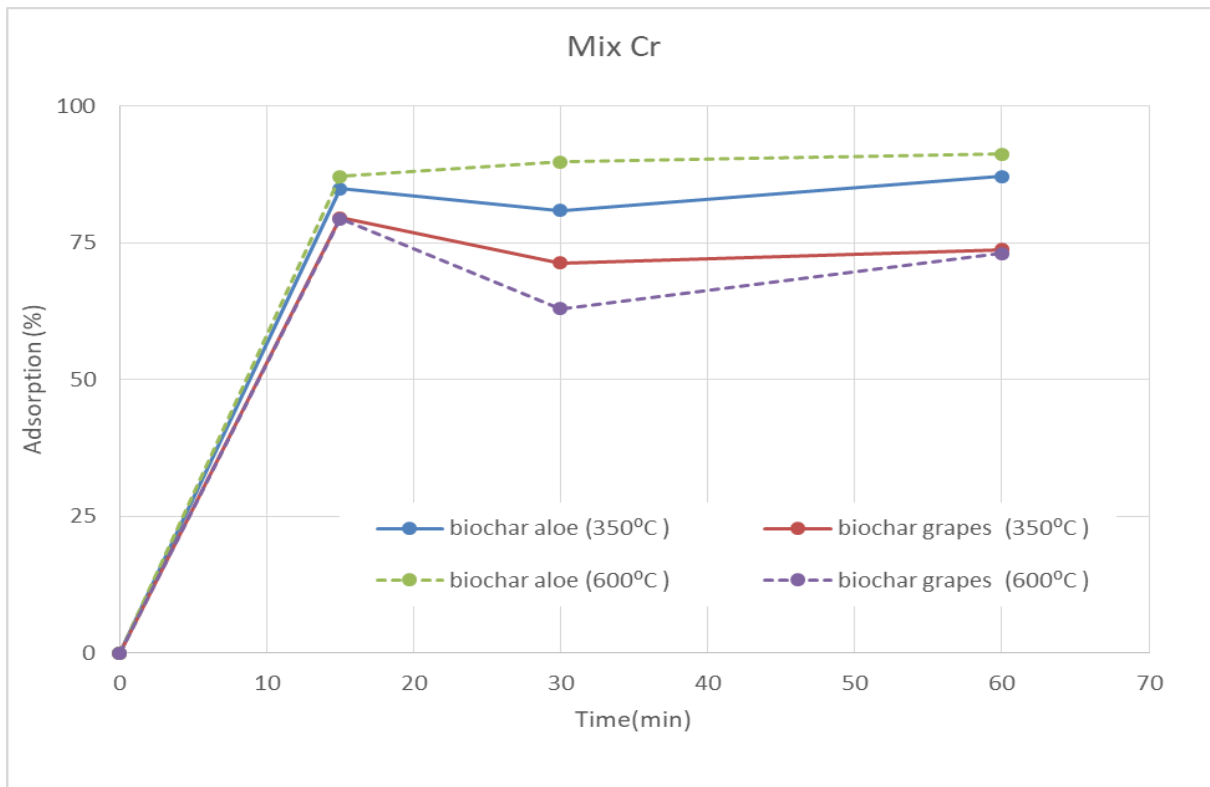
Η διαδικασία της προσρόφησης διαφέρει μεταξύ των μονοστοιχειακών και των πολυστοιχειακών υδατικών διαλυμάτων. Η ικανότητα προσρόφησης έχει να κάνει με τα χαρακτηριστικά της αρχικής βιομάζας, τις συνθήκες της πυρόλυσης, τη φύση και τα χαρακτηριστικά των μετάλλων αλλά και τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος και τέλος, τις ανταγωνιστικές συμπεριφορές και την κινητικότητα των μετάλλων.

Συνήθως σε μελέτες όταν συγκρίνεται η ανταγωνιστική προσρόφηση με τη μονοστοιχειακή τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υπάρχει μεγαλύτερη ικανότητα στα μονοστοιχειακά πειράματα όμως αυτό έχει εκτιμηθεί έμμεσα με δυαδικά πειράματα (Harter et al., 1992). Υπάρχουν πολλές μελέτες σχετικά με την ανταγωνιστική ακολουθία απορρόφησης και εκλεκτικότητας βαρέων μετάλλων που χρησιμοποιούν διάφορους ροφητές όπως τον γκαϊτίτη και τον υδροξυαπατίτη (Harter et al., 1992) αλλά πολύ λίγες που χρησιμοποιούν βιοεξανθράκωμα.

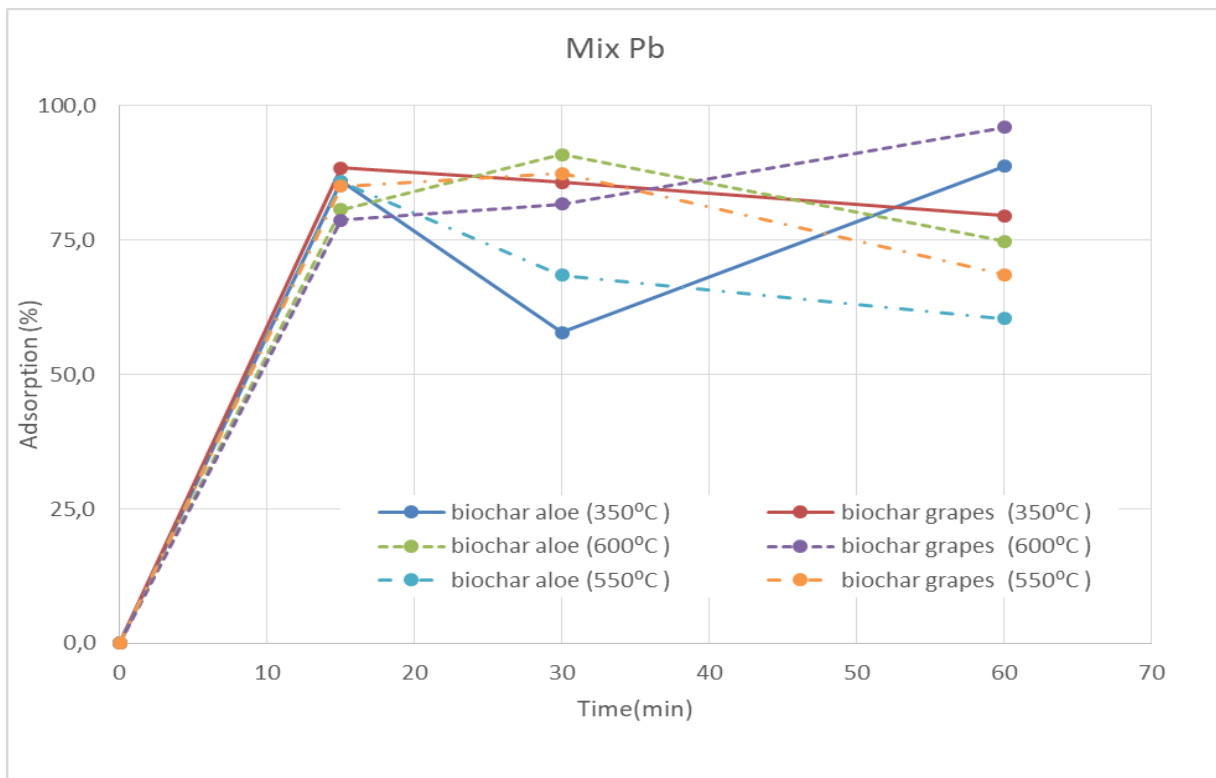
Παρατηρούμε την ίδια μορφή στα γραφήματα, αρχικά εξαιρετικά υψηλό ρυθμό προσρόφησης και έπειτα μια κάμψη της διαδικασίας μέχρι να φτάσει σε ισορροπία και να πάρουμε τα τελικά αποτελέσματα. Διακρίνουμε ότι στο γράφημα του νικελίου (Ni) αλλά και του καδμίου (Cd) (Σχήματα 5 και 8) όλοι οι ροφητές έχουν φτάσει αρκετά κοντά με ένα εύρος τιμών από 75 έως 85% με καλύτερο ροφητή το biochar aloe(350) με 84,4% με ελάχιστα καλύτερα ποσοστά από το biochar grapes(350) με ποσοστό προσρόφησης 83,5%. Για το Cd καλύτερος ροφητής είναι το biochar grapes(350) με ποσοστό 86,3%. Στο μόλυβδο (Pb) εύκολα παρατηρούμε ότι ο καλύτερος προσροφητής είναι το biochar grapes(600) με ποσοστό 96,0%, ενώ πολύ καλά αποτελέσματα παρατηρούμε και για το χρώμιο (Cr) με ποσοστό προσρόφησης 91,2%.



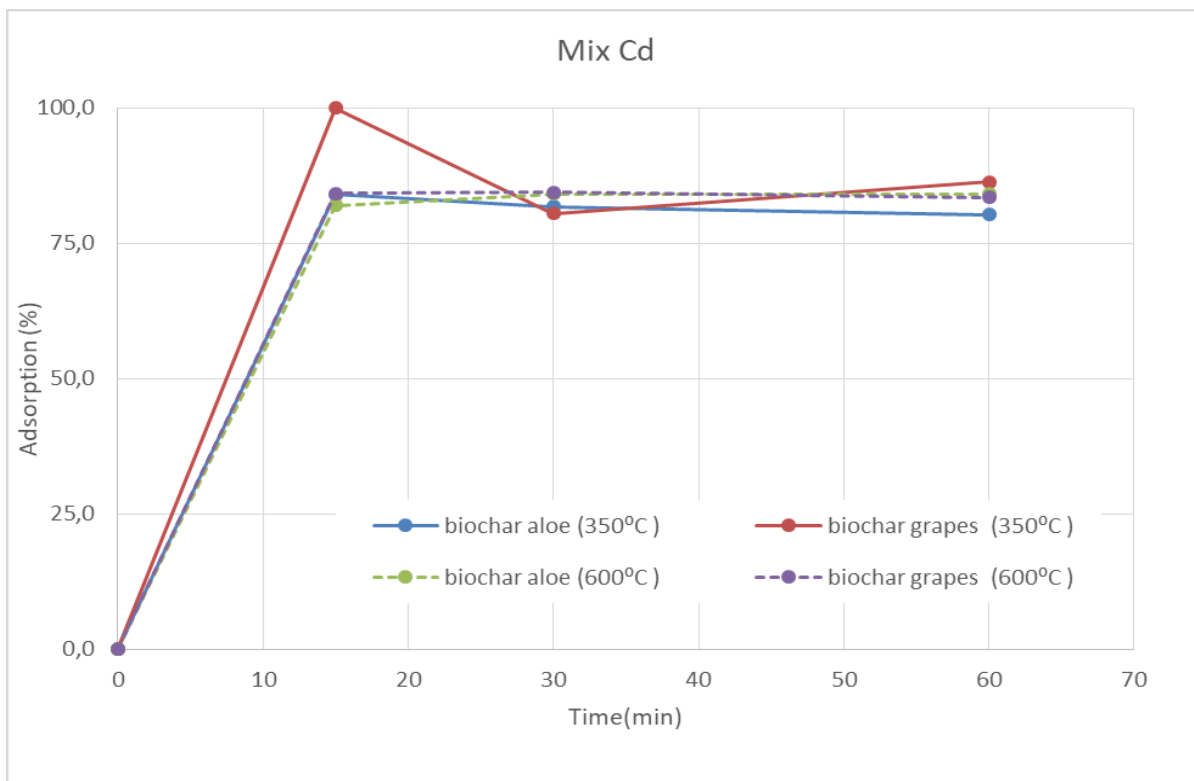
Σχήμα 5: Προσρόφηση (%) νικελίου (Ni) προς το χρόνο σε πολυστοιχειακό διάλυμα.



Σχήμα 6: Προσρόφηση (%) χρωμίου (Cr) προς το χρόνο σε πολυστοιχειακό διάλυμα.



Σχήμα 7: Προσρόφηση (%) Μόλυβδου (Pb) προς το χρόνο σε πολυστοιχειακό διάλυμα.



Σχήμα 8: Προσρόφηση (%) καδμίου (Cd) προς το χρόνο πολυστοιχειακό διάλυμα.

5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων από δύο διαφορετικές βιομάζες με σκοπό τη χρήση τους για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα νερά. Οι βιομάζες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα φύλλα αλόης και τα στέμφυλα. Οι συγκεκριμένες βιομάζες επιλέχτηκαν ως αγροτικά παραπροϊόντα που υπάρχουν σε αφθονία στην Κρήτη στα πλαίσια της εναλλακτικής και βιώσιμης αξιοποίησης των αποβλήτων αυτών. Η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στόχευε στη σύγκριση των τελικών προϊόντων της πυρόλυσης, ως προς την αποδοτικότητα της διαδικασίας σχετικά με την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος, αλλά και αναφορικά με την απόδοση του εκάστοτε προϊόντος ως προς την απορροφητική του ικανότητα. Αυτές οι δυο παράμετροι είναι κομβικής σημασίας έτσι ώστε να αξιολογηθεί η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων από αγροτικά παραπροϊόντα προς χρήση ως υδατικά φίλτρα σε ρεαλιστικό επίπεδο.

Στην πρώτη φάση των πειραμάτων διερευνήθηκε το κατά πόσο δύνανται να επηρεάσουν την απόδοση της πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα οι εξής παράμετροι: η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο πυρόλυσης. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι η θερμοκρασία της πυρόλυσης ήταν η βασική παράμετρος που επηρέασε την απόδοση των βιοεξανθρακωμάτων. Συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε σημαντική μείωση της απόδοσης και στα στέμφυλα αλλά και στην αλόη. Αναφέρεται ότι αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης από τους 350°C στους 600°C προκάλεσε μείωση της απόδοσης της πυρόλυσης για την αλόη στο 20,2% και για τα στέμφυλα στο 50,2%. Το γεγονός αυτό φαίνεται να σχετίζεται άμεσα είτε με τη μεγαλύτερη πρωτογενή αποσύνθεση του αρχικού υλικού είτε με τις δευτερογενείς αντιδράσεις του στερεού υπολείμματος της πυρόλυσης. Όσον αφορά στο χρόνο παραμονής των δειγμάτων στο φούρνο, δεν βρέθηκε να επηρεάζει την απόδοση της πυρόλυσης.

Η δεύτερη φάση των πειραμάτων περιελάμβανε μια σειρά από πειράματα κινητικής προσρόφησης τα οποία πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να διερευνηθεί η ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων να απομακρύνουν βαρέα μέταλλα (Ni, Cr, Pb, Cd) από μονοστοιχειακά και πολυστοιχειακά ρυπασμένα υδατικά διαλύματα. Όλα τα βιοεξανθρακώματα έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Οι τιμές προσρόφησης που επιτεύχθηκαν για κάθε μονοστοιχειακό διάλυμα με φθίνουσα σειρά κατάταξης ήταν:

$$\text{Ni (55,6\%)} > \text{Pb (54,2\%)} > \text{Cd (39,3\%)} > \text{Cr (22,6\%)}$$

Στα πολυστοιχειακά διαλύματα η ικανότητα προσρόφησης εμφάνισε την ακόλουθη κατάταξη:

$$\text{Pb (96,0\%)} > \text{Cr (91,2\%)} > \text{Cd (86,3\%)} > \text{Ni (84,8\%)}$$

Η σειρά κατάταξης με βάση τη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης ακολουθεί την κατάταξη που έχει παρατηρηθεί σε έρευνα για την ανταγωνιστική προσρόφηση βαρέων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα με βιοεξανθράκωμα από φλοιό σουσαμιού (Park et al., 2016), όπως και σε άλλες μελέτες με διαφορετικούς ροφητές (π.χ. Schwettmann and

Taylor, 1989). Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι η άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας με αποτελέσματα άλλων προγενέστερων ερευνών είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί δεδομένου ότι τα βιοεξανθρακώματα που έχουν χρησιμοποιηθεί ελήφθησαν ακολουθώντας διαφορετικά πρωτόκολλα όσον αφορά τη διαδικασία της ξήρανσης, ενώ συχνά έχουν υποστεί χημική ή θερμική επεξεργασία (Giannakoudakis et al., 2018).

Αναφορικά με την απορροφητική ικανότητα των τελικών προϊόντων της πυρόλυσης, τα βιοεξανθρακώματα και από τα δυο υλικά παρουσίασαν ικανοποιητικά ποσοστά δέσμησης των μετάλλων, τα οποία κυμάνθηκαν από 22,60% έως 96,00%. Η μέγιστη απορροφητική ικανότητα παρατηρήθηκε για τα μονοστοιχειακά διαλύματα στο βιοεξανθράκωμα από την αλόη με θερμοκρασία πυρόλυσης 550 °C για 20' σε υδατικό διάλυμα με μέσο όρο προσρόφησης 55,60% και για τα πολυστοιχειακά διαλύματα στο βιοεξανθράκωμα από στέμφυλα με μέσο όρο προσρόφησης 96,00%. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα χαμηλότερα ποσοστά εμφανίστηκαν για τα μονοστοιχειακά διαλύματα στα δείγματα του χρωμίου (Cr) ενώ για τα πολυστοιχειακά στα δείγματα του νικελίου (Ni). Ιδιαίτερη περίπτωση αποτέλεσε το διάλυμα στο οποίο συνυπήρχαν τα 4 μέταλλα. Τα επίπεδα απορρόφησης των επιμέρους μετάλλων στα πειράματα με πολυστοιχειακά διαλύματα έφτασαν το 100%, για το Cd από βιοεξανθράκωμα στέμφυλων που είχε πυρολυθεί στους 350 °C στα πρώτα 15 λεπτά. Αντίστοιχα υψηλά ποσοστά παρατηρήθηκαν για το βιοεξανθράκωμα από τα στέμφυλα στους 600 °C με 96,00% για το μόλυβδο (Pb) και από την αλόη στους 600 °C με 91,20% για το χρώμιο (Cr).

Πίνακας 5 Προσρόφηση βαρέων μετάλλων από τα βιοεξανθρακώματα

Βαρέα Μέταλλα	Βιοεξανθράκωμα	Ποσοστό
Ni	Αλόη (550°C)	55,60%
Cr	Αλόη (350°C)	22,60%
Pb	Αλόη (350°C)	54,20%
Cd	Στέμφυλα (350°C)	39,30%
Ni mix	Αλόη (350°C)	84,40%
Cr mix	Αλόη (600°C)	91,20%
Pb mix	Στέμφυλα (600°C)	96,00%
Cd mix	Στέμφυλα (350°C)	86,30%

Συνοψίζοντας, τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας ενίσχυσαν τον ισχυρισμό ότι η παραγωγή βιοεξανθρακώματος για περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως η εκκαθάριση ρυπασμένου νερού, είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνική. Ωστόσο, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του κάθε βιοεξανθρακώματος το καθιστούν κατάλληλο για συγκεκριμένες μόνο εφαρμογές. Η επιλογή της κατάλληλης βιομάζας και η πυρόλυση υπό κατάλληλες συνθήκες μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων που θα έχουν όλα τα επιθυμητά χαρακτηριστικά για την εκάστοτε εφαρμογή τους.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αναδεικνύουν την χρήση του βιοεξανθρακώματος από αγροτικά παραπροϊόντα όπως τα στέμφυλα και τα φύλλα αλόης ως πολλά υποσχόμενη τεχνική για την αντιμετώπιση του σημαντικού περιβαλλοντικού προβλήματος που προκαλείται από τη διάθεση επιβαρυμένων σε μέταλλα υγρών

αποβλήτων. Η μελέτη και βελτιστοποίηση των παραμέτρων που σχετίζονται με την δημιουργία του βιοεξανθρακώματος (πυρόλυση), φαίνεται ότι μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή ενός αποδοτικού και χρήσιμου προϊόντος. Η σημασία αυτών των μελετών ενισχύεται όταν αφορούν, όπως στην παρούσα περίπτωση, στην αξιοποίηση ενός εικονικά χωρίς αξία παραπροϊόντος, κάτι που συνάδει απόλυτα με τους Ευρωπαϊκούς στόχους για μια κυκλική οικονομία και βιώσιμη ανάπτυξη.

Λαμβάνοντας υπόψη την κατεύθυνση του ενδιαφέροντος της διεθνούς επιστημονικής κοινότητας, η έρευνα που πραγματοποιήθηκε θα μπορούσε να επεκταθεί περαιτέρω μελλοντικά, προκειμένου να καλύψει την παραγωγή βιοεξανθρακώματος χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη ένα μείγμα βιομαζών. Δεδομένου ότι τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος σχετίζονται άμεσα με τις ιδιότητες της αρχικής βιομάζας, η χρήση ενός μείγματος βιομαζών θα μπορούσε να οδηγήσει στην παραγωγή βιοεξανθρακώματος με τέτοιες ιδιότητες που να το καθιστούν κατάλληλο για χρήση σε ένα ευρύτερο φάσμα εφαρμογών.

6 Βιβλιογραφία

6.1 Ξένη βιβλιογραφία

- Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D., Diamadopoulos, E., 2013. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 101, 72-78
- Ahmad, M., Lee, S.S., Dou X., Mohan D., Sung J.K., Yang J.E., Ok Y.S., 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresour. Technol.*, 118, 536-544
- Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Chen, M., 2016. Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater *Bioresour. Technol.*, 214, 836-851
- Beeckmans, J.M. and Ng, P.C., 1971. *Pyrolyzed Sewage Sludge: Its Production and Possible Utility Faculty of Engineering Science.* University of Western Ontario, London, Ontario, Canada, Volume 5, Number 1
- Bridgwater, A.V., 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading *Biomass Bioenergy*, 38,68-94.
- Cantrell, K.B., Hunt, P., G., Uchimiya, M., Novak, J.M., Ro, K.S., 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology.* 107, 419-428.
- Cha, J.S., Park, S.H., Jung, S.-C., Ryu, C., Jeon, J.-K., Shin, M.-C., Park, Y.-K. 2016. Production and utilization of biochar: a review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 40, 1-15.
- Chen B., Zhou D., Zhu L., 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 5137-5143.
- Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption (Drinking Water Directive). *Official Journal L 330, 05/12/1998 P. 0032 - 0054*
- Crombie K, Mašek O, Sohi SP, Brownsort P, Cross A., 2013. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. *Glob Chang Biol Bioenergy* 5, 122–131.
- Dayton, D. C., Foust, T., 2020. *Analytical methods for biomass characterization and conversion.* Elsevier in cooperation with RTI Press. Thomas, B. F. (Ed.) *Emerging Issues in Analytical Chemistry*, Vol. 10
- Gai X, Wang H, Liu J, Zhai L, Liu S, Ren T, Liu H., 2014. Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. *PLoS ONE* 9(12): e113888. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0113888>

- Giannakoudakis, D.A., Hosseini-Bandegharaei, A., Tsafrakidou, P., Triantafyllidis, K.S., Kornaros, M., Anastopoulos, I., 2018. Aloe vera waste biomass-based adsorbents for the removal of aquatic pollutants: A review. *J Environ Manage.* 227, 354-364.
- Harter, R.D., 1992. Competitive sorption of cobalt, copper and nickel ions by a calcium-saturated soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 444–449.
- Ifelebuegu, A., 2012. Removal of Steroid Hormones by Activated Carbon Adsorption - Kinetic and Thermodynamic Studies. *Journal of Environmental Protection*, 3, 469- 475.
- Islam, M. N. and Flink, J. M. 1982. Dehydration of potato. II Osmotic concentration and its effect on air drying behaviour. *Journal of Food Technology.* 17, 387-403.
- Jin, S.C., Park, S.H., Jung, S.C., Ryu, C., Jeon, J.K., Shin, M.C., Park, Y.K., 2016. Production and utilization of biochar: a review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 40, 1-15
- Park, J.H., Ok, Y.S., Kim, S.H., Cho, J.S., Heo, J.S., Delaune, R.D., Seo D.C., 2016. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, 142, 77-83. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.05.093.
- Kambo, H.S. and Dutta, A., 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 45, 359-378.
- Khorram, M.S., Zhang, Q., Lin, D., Zheng, Y., Fang, H., Yu, Y., 2016. Biochar: a review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. *J. Environ. Sci.*, 44, 269-279
- Kim, M.H. and Toledo, R.T. 1987. Effect of osmotic dehydration and high temperature fluidized-bed drying on prosperities of dehydrated rabbit eye blueberries. *Journal of Food Science.* 52: 980-984
- Lehmann, J., 2007. Bio-energy in the black. *Frontiers in the Ecology and the Environment.* 5, 381-387.
- Lehmann, J., 2009. Biochar for environmental management: an introduction *Biochar Environ. Manage. Sci. Technol.*, 25, 15801-15811
- Li, A.M., Li, X.D., Li, S.Q., Ren, Y., Shang, N., Chi, Y., Yan, J.H., Cen, K.F., 1999. Experimental studies on municipal solid waste pyrolysis in a laboratory-scale rotary kiln. *Energy*, 24, 209-218.
- Mašek, O., Brownsort, P., Cross, A., Sohi, S., 2013. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. *Fuel* 103, 151- 156.

- Mimmo, T., Panzacchi, P., Baratieri, M., Davies, C.A., Tonon, G., 2014. Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus x giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. *Biomass and Bioenergy*. 62, 149-157.
- Mohamed, A.R., Mohammadi, M., Darzi, G.N., 2010. Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 1591-1599.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., Pittman, C.U. Jr., 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent--a critical review. *Bioresour. Technol.*, 160, 191-202.
- Palansooriya, K.N., Yang, Y., Tsang, Y.F., Sarkar, B., Hou, D., Cao, X., Meers, E., Rinklebe, J., Kim, K.-H., Ok, Y.S., 2019. Occurrence of contaminants in drinking water sources and the potential of biochar for water quality improvement: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 50(6), 549-611.
- Rizwan, M., Ali, S., Qayyum, M.F., Ibrahim M., Ziaurrehman M., Abbas T., Ok Y.S., 2016. Mechanisms of biochar-mediated alleviation of toxicity of trace elements in plants: a critical review. *Environ Sci Pollut Res* 23, 2230–2248.
- Schwettmann and Taylor, (1989). *Minerals in Soil Environments, Volume 1, (Second Edition) (book)*
- Sohi S.P., Krull, E., Lopez-Capel E., Bol R., 2010. Chapter 2 - A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in Agronomy, Academic Press, vol. 105, pp. 47-82.*
- Tag, A.T., Duman, G., Ucar, S., Yanik, J., 2016. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. *J Anal Appl Pyrol* 120, 200–206.
- Tseng R., Wu P., Wu F., Juang R., 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.
- Van Vinh, N., Zafar, M., Behera, S., Park, H.-S., 2015. Arsenic (III) removal from aqueous solution by raw and zinc-loaded pine cone biochar: equilibrium, kinetics, and thermodynamics studies. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, 1283-1294.
- Wu, W., Yang, M., Feng, Q., McGrouther, K., Wang, H., Lu, H., Chen, Y., 2012. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy*. 47, 268-276
- UNESCO, 2017. *The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource*, Paris, UNESCO. ISBN: 978-92-3-100201-4
- USEPA, 2009. *United States Environmental Protection Agency, Ground Water and Drinking Water, National Primary Drinking Water Regulations (<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>)*

World Health Organization, 2019. Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2017: Special focus on inequalities, 978-92-415-1623-5

Xu G., Yang X., Spinosa L., 2015. Development of sludge-based adsorbents: preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment. J. Environ. Manag., 15,1 221-232.

6.2 Ελληνική βιβλιογραφία

Αγραφιώτη Ευανθία. Πυρόλυση βιομάζας για την παραγωγή εξανθρακώματος. 2010, Χανιά.

Βάμβουκα Δέσποινα, «Βιομάζα, βιοενέργεια και περιβάλλον», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2009

Γιδαράκος Ευάγγελος. Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση – Επεξεργασία – Διάθεση. 2006, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

ΕΚΠΑΑ, 2009. Ελλάδα – Η Κατάσταση του Περιβάλλοντος 2008. Εθνικό Κέντρο Περιβάλλοντος και Αειφόρου Ανάπτυξης, Ιούλιος 2009 (ISBN 978-960- 99033-0- 1).

Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος, 2006. δελτίο τύπου Κοπεγχάγη, Η παράκτια ζώνη της Ευρώπης πλησιάζει στο «σημείο χωρίς επιστροφή» από πλευράς περιβάλλοντος

Καλημέρη Μαρία. 2004. Ποιοτικός έλεγχος των υδάτων των ποταμών Κουλιάρη και Ταυρωνίτη. Πτυχιακή εργασία. Τμήμα Μηχανικών Φυσικών Πόρων & Περιβάλλοντος. ΤΕΙ Κρήτης. Χανιά 2004.

Καρασαββίδης Η. Χαράλαμπος, 2014. Κινητική και Θερμοδυναμική Μελέτη της προσρόφησης χρωστικών από οξειδία του σιδήρου, αργιλοπυριτικά ορυκτά και ανθρακούχα υλικά. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας Σχολή Γεωπονικών Επιστημών Τμήμα Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Βόλος

Λέκκας Δ.Θ (1996) Περιβαλλοντική Μηχανική Ι Διαχείριση Υδατικών Πόρων, Technograph, Αθήνα, σελ 507

Μαγγόλης Αργύρης. Εκρόφηση Φωσφόρου Από Βιοεξανθράκωμα (Biochar). 2014, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εργαστήριο Τεχνολογίας Και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, Χανιά.

Μπούρας Γεώργιος. Πυρόλυση Λυματολάσπης Και Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος. 2012, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εργαστήριο Τεχνολογίας Και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, Χανιά.

Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, Επαναχρησιμοποίηση λυμάτων (<https://ypen.gov.gr/diacheirisi-apovliton/astika-lymata/epanachrisimopoiisi-lymaton/>), τελευταία επίσκεψη: 10 Φεβρουαρίου 2021)

Παράρτημα

Πίνακες απόδοσης βιοεξανθρακωμάτων

Πίνακας III Απόδοση αλόης στους 550°C για 20'

Αλόη 550°C για 20'				
Όνομα	Αρχικό Βάρος	Τελικό Βάρος	Απόδοση	Μέσος Όρος
O	4,2	1,5	35,71	
N	5,1	1,7	33,33	
X	4	1,4	35,00	
Θ	4,1	1,4	34,15	
P	4,2	1,5	35,71	
4	3,8	1,3	34,21	
3	4,8	1,7	35,42	
H	3,5	1,2	34,29	
9	3,6	1,3	36,11	
Z	3,9	1,4	35,90	34,98

Πίνακας II Απόδοση αλόης στους 350°C για 120'

Αλόη 350°C για 120'				
Όνομα	Αρχικό Βάρος	Τελικό Βάρος	Απόδοση	Μέσος Όρος
X	3,6	1,5	41,67	
O	4,8	1,7	35,42	
P	4,4	1,7	38,64	
N	4,9	2,1	42,86	
3	5	1,9	38,00	
9	3,7	1,5	40,54	
4	4	1,6	40,00	
M	3,8	1,5	39,47	
Θ	5,2	2	38,46	
Z	4	1,7	42,50	39,76

Πίνακας I Απόδοση στέμφυλων στους 350°C για 120'

Στέμφυλα 350°C για 120'				
Όνομα	Αρχικό Βάρος	Τελικό Βάρος	Απόδοση	Μέσος Όρος
K1	75	42,3	56,40	
K2	76,3	43,6	57,14	
κ3	43,5	32,6	74,94	
κ4	42,4	32,9	77,59	66,52

Πίνακας IV Απόδοση αλόης στους 600°C για 60'

Αλόη 600°C για 60'				
Όνομα	Αρχικό Βάρος	Τελικό Βάρος	Απόδοση	Μέσος Όρος
11	3,2	1	31,25	
9	3,4	1,1	32,35	
N	4,6	1,5	32,61	
P	3,8	1,2	31,58	
H	3,3	1	30,30	
3	4,7	1,5	31,91	
X	3,5	1,1	31,43	
4	3,5	1,1	31,43	
O	4,3	1,4	32,56	
Θ	4,1	1,3	31,71	31,71

Πίνακας V Απόδοση στέμφυλων στους 550°C για 20'

Στέμφυλα 550°C για 20'				
Όνομα	Αρχικό Βάρος	Τελικό Βάρος	Απόδοση	Μέσος Όρος
K1	74,2	37,6	50,67	
K2	74,8	38,6	51,60	
κ3	42,4	22,5	53,07	
κ4	42,4	22,6	53,30	52,16

Πίνακας VI Απόδοση στέμφυλων στους 600°C για 60'

Στέμφυλα 600°C για 60'				
Όνομα	Αρχικό Βάρος	Τελικό Βάρος	Απόδοση	Μέσος Όρος
K1	77,2	26	33,68	
K2	78,1	26,2	33,55	
κ3	43,9	14,7	33,49	
κ4	42,4	14	33,02	33,43

Πίνακες φυσικών χαρακτηριστικών βιοεξανθρακωμάτων

Πίνακας VII Ποσοστό τέφρα, αλόης

Όνομα	Αρχικό Βάρος	Τελικό Βάρος	Τέφρα	Μέσος όρος
8	21,63	21,98	7,06	
I	17,87	18,21	6,74	
P	19,88	20,22	6,78	6,86

Πίνακας VIII Ποσοστό τέφρας, στέμφυλα

Όνομα	Αρχικό Βάρος	Τελικό Βάρος	Τέφρα	Μέσος όρος
W	19,60	19,76	3,17	
A	18,38	18,55	3,38	
M	22,42	22,55	2,53	3,03

Πίνακας IX Ποσοστό πτητικών υλών αλόης

Όνομα	Αρχικό Βάρος	Τελικό Βάρος	Πτητική Ύλη	Μέσος όρος
8	23,64	22,00	6,94	
I	19,87	18,23	8,29	
P	21,89	20,24	7,52	7,58

Πίνακας X Ποσοστό πτητικών υλών στα στέμφυλα

Όνομα	Αρχικό Βάρος	Τελικό Βάρος	Πτητική Ύλη	Μέσος όρος
H	24,25	21,58	11,03	
T	24,22	21,59	10,84	
Π	25,55	23,02	9,90	10,59

Πίνακας XI Ποσοστό σταθερού άνθρακα αλόης

Όνομα	Σταθερός Άνθρακας	Μέσος όρος
8	86,01	
I	84,97	
P	85,71	85,56

Πίνακας XII Ποσοστό σταθερού άνθρακα στέμφυλων

Όνομα	Σταθερός Άνθρακας	Μέσος όρος
H	85,77	
T	85,76	
Π	87,50	86,34

Πίνακες αποτελεσμάτων προσρόφησης

Πίνακας XIII Πρώτος κύκλος μετρήσεων προσρόφησης

biochar aloe (350°C)									
time	Ni	Pb	Cr	Cd	mix Ni	mix Pb	mix Cr	mix Cd	λευκό
15	136,34	56,76	457,84	37,26	49,76	28,04	81,56	8,60	0
30	154,98	55,12	463,02	30,65	66,52	51,48	146,88	10,0	0
60	184,26	45,65	498,2	25,4	29,66	10,86	82,78	9,80	0

biochar aloe (550°C)					
time	Ni	Pb	mix Ni	mix Pb	λευκό
15	83,52	81,04	31,78	16,04	0
30	101,76	73,74	30,06	32,96	0
60	84,04	74,24	49,52	37,1	0

biochar aloe (600°C)									
time	Ni	Pb	Cr	Cd	mix Ni	mix Pb	mix Cr	mix Cd	λευκό
15	120,42	49,66	360,6	35,45	38,4	21,2	95,18	8,63	0
30	188,34	54,1	458,22	26,32	55,08	18,28	77,94	8,61	0
60	175,48	54,12	436,38	32,48	33,2	21,6	44,8	7,32	0

biochar grapes (350°C)									
time	Ni	Pb	Cr	Cd	mix Ni	mix Pb	mix Cr	mix Cd	λευκό
15	131,28	78,4	499,1	34,86	59,76	16,48	80,28	0	0
30	152,96	84,12	499	36,16	61,86	21,64	177,3	8,88	0
60	174,25	58,45	492,96	32,51	41,02	6,88	161,88	5,76	0

biochar grapes (550°C)					
time	Ni	Pb	mix Ni	mix Pb	λευκό
15	113,3	99,76	29,12	29,9	0
30	117,62	35,19	26,3	11,06	0
60	123,28	73,1	35,52	30,88	0

biochar grapes (600°C)									
time	Ni	Pb	Cr	Cd	mix Ni	mix Pb	mix Cr	mix Cd	λευκό
15	117,26	63,54	500	31,94	47,76	24,42	104,23	8,49	0
30	164,46	42,36	499,4	23,84	45,84	20,48	262,68	8,23	0
60	185,4	54,26	498,6	30,39	42,02	3,04	100,72	8,21	0

Πίνακας XIV Δεύτερος κύκλος μετρήσεων προσρόφησης

biochar aloe (350°C)									
time	Ni	Pb	Cr	Cd	mix Ni	mix Pb	mix Cr	mix Cd	λευκό
15	140,34	58,56	273,7	38,82	31,26	0	69,6	7,38	0
30	153,1	55,46	278,65	32,58	21,7	32,8	44,35	8,24	0
60	173,04	45,93	275,32	27,26	32,6	11,6	45,7	9,94	0

biochar aloe (550°C)					
time	Ni	Pb	mix Ni	mix Pb	λευκό
15	171,7	56,86	50,08	12,21	0
30	120,75	76,13	32,1	30,15	0
60	93,52	67,72	53,09	42,11	0

biochar aloe (600°C)									
time	Ni	Pb	Cr	Cd	mix Ni	mix Pb	mix Cr	mix Cd	λευκό
15	115,43	48,23	276,85	32,16	21,98	17,45	34,05	9,4	0
30	156,68	54,41	310,15	25,28	34,28	0	23,8	7,28	0
60	170,42	52,17	356,2	34,68	51,54	28,88	43,1	8,58	0

biochar grapes (350°C)									
time	Ni	Pb	Cr	Cd	mix Ni	mix Pb	mix Cr	mix Cd	λευκό
15	141,56	72,45	370,45	33,68	39,14	6,63	123,55	0	0
30	200	67,26	339,3	36,16	44,02	6,88	109,2	10,6	0
60	184,48	59,16	289,65	28,22	25,18	34,09	100,65	7,92	0

biochar grapes (550°C)					
time	Ni	Pb	mix Ni	mix Pb	λευκό
15	186,12	63,32	43,12	0	0
30	135,1	36,23	30,4	14,15	0
60	132,31	82,11	37,18	31,9	0

biochar grapes (600°C)									
time	Ni	Pb	Cr	Cd	mix Ni	mix Pb	mix Cr	mix Cd	λευκό
15	120,26	62,54	465,7	32,4	35,92	18,12	101,95	7,32	0
30	188,46	68,39	402,05	23,7	38,96	16,1	108,4	7,36	0
60	191,3	53,13	389,5	35,66	27,32	4,95	168,4	8,34	0

Πίνακας XV Μέσος όρος μετρήσεων προσρόφησης

biochar aloe (350°C)									
time	Ni	Pb	Cr	Cd	mix Ni	mix Pb	mix Cr	mix Cd	λευκό
15	69,17	57,66	73,15	76,08	20,26	14,02	15,12	15,98	0
30	77,02	55,29	74,17	63,23	22,06	42,14	19,12	18,24	0
60	89,33	45,79	77,35	52,66	15,57	11,23	12,85	19,74	0

biochar aloe (550°C)					
time	Ni	Pb	mix Ni	mix Pb	λευκό
15	63,8	68,95	20,46	14,12	0
30	55,62	74,93	15,54	31,55	0
60	44,39	70,98	25,65	39,6	0

biochar aloe (600°C)									
time	Ni	Pb	Cr	Cd	mix Ni	mix Pb	mix Cr	mix Cd	λευκό
15	58,96	48,95	63,75	67,61	15,10	19,33	12,92	18,03	0
30	86,26	54,26	76,84	51,60	22,34	9,14	10,17	15,89	0
60	86,48	53,15	79,26	67,16	21,19	25,24	8,79	15,90	0

biochar grapes (350°C)									
time	Ni	Pb	Cr	Cd	mix Ni	mix Pb	mix Cr	mix Cd	λευκό
15	68,21	75,43	86,96	68,54	24,73	11,56	20,38	0,00	0
30	88,24	75,69	83,83	72,32	26,47	14,26	28,65	19,48	0
60	89,68	58,81	78,26	60,73	16,55	20,49	26,25	13,68	0

biochar grapes (550°C)					
time	Ni	Pb	mix Ni	mix Pb	λευκό
15	74,855	81,54	18,06	14,95	0
30	63,18	35,71	14,175	12,605	0
60	63,8975	77,605	18,175	31,39	0

biochar grapes (600°C)									
time	Ni	Pb	Cr	Cd	mix Ni	mix Pb	mix Cr	mix Cd	λευκό
15	59,38	63,04	96,57	64,34	20,92	21,27	20,62	15,81	0
30	88,23	55,38	90,15	47,54	21,20	18,29	37,11	15,59	0
60	94,18	53,70	88,81	66,05	17,34	4,00	26,91	16,55	0