



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ &
ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη προσροφητικής ικανότητας ζεολίθου και πριονιδιού για την απομάκρυνση χρώματος και ανόργανων συστατικών στην μελάσα.

Study of the adsorption capacity of zeolite and sawdust for removal of color and inorganic compounds.

Αμπατζίδης Σάββας | Τραχαναδάκη Χαραλαμπία

Δεκέμβριος 2014

Εισηγητής: Παπαστεργιάδης Ευθύμης

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν ο αποχρωματισμός και η απομάκρυνση ανόργανου φορτίου, σε δείγματα αποβλήτων μελάσας με τη διεργασία της προσρόφησης. Μελάσσα είναι ένα ιξώδες σκούρο καφέ υγρό παραπροϊόν το οποίο παράγεται κατά τη διαδικασία παραγωγής ζάχαρης με ζαχαροκάλαμο, σταφύλια ή ζαχαρότευτλα. Τα απόβλητα που προκύπτουν από τις βιομηχανίες που χρησιμοποιούν την μελάσα σαν πρώτη υλη προκαλούν μεγάλα προβλήματα στο περιβάλλον. Λόγο της υψηλής συγκέντρωσης COD, ολικού αζώτου και την συνολική περιεκτικότητα σε φωσφορικά άλατα μπορεί να οδηγήσει σε ευτροφισμό των φυσικών υδάτινων πόρων. Η απευθείας διάθεση των αποβλήτων αυτών μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα σε ένα οικοσύστημα και έτσι καθίσταται μείζον πρόβλημα για το περιβάλλον.

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν ο αποχρωματισμός και η απομάκρυνση ανόργανου φορτίου, σε δείγματα αποβλήτων μελάσας με τη διεργασία της προσρόφησης.

Ως προσροφητικά μέσα χρησιμοποιήθηκαν τα εξής υλικά: ζεόλιθος και πριονίδι, ενώ για την διερεύνηση του χρόνου παραμονής του προσροφητικού υλικού στο δείγμα χρησιμοποιήθηκε το biochar. Τα προσροφητικά υλικά κοσκκινίστηκαν σε κλάσματα +125 -180 και χρησιμοποιήθηκαν σε ποσότητες 1, 3 και 5 g.

Το δείγμα της μελάσας αρχικά υπαίσκει φυγοκέντρωση και στη συνέχεια αραιώση 1:100, έτσι ώστε να γίνει εφικτή η περεταίρω ανάλυσή της στο φασματοφωτόμετρο. Για κάθε ανάλυση, τα δείγματα παρέμειναν 24h στην τάρρακτο. Σε κάθε δείγμα μελάσας, έγινε μέτρηση του pH, ώστε να παρακολουθείται η τιμή του και να αποφεύγονται αποκλίσεις.

Οι παράγοντες που μελετήθηκαν, ήταν η ποσότητα του προσροφητικού υλικού σε g (1,3 και 5), το pH (6 και 11) και ο χρόνος παραμονής του δείγματος με biochar για 1, 3 και 7 ημέρες σε σχέση με την ικανότητά τους να προσροφούν, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ο καλύτερος δυνατός αποχρωματισμός της μελάσας.

Λαμβάνοντας υπ' όψη την όλη την έρευνα που διεκπεραιώθηκε, ο ζεόλιθος αποτελεί ένα ικανοποιητικό προσροφητικό μέσο για να επιτευχθεί ο αποχρωματισμός της μελάσας και η απομάκρυνση των ανόργανων συστατικών της, σε σχέση με το πριονίδι. Τέλος, η μέγιστη αποτελεσματικότητα της προσροφητικής ικανότητας των υλικών, παρατηρήθηκε να είναι στις 3 ημέρες και άνω.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	Ошибка! Закладка не определена.
Εισαγωγή.....	4
1. Μελάσα.....	5
1.1 Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μελάσας.....	8
1.2 Μελανοΐδινες.....	11
1.2.1 Σχηματισμός μελανοΐδινες και η δομή τους.....	11
1.2.2 Αντιμικροβιακή δράση των μελανοΐδινών.....	13
1.3 Περιβαλλοντικές συνέπειες αποβλήτων μελάσας.....	14
2. Υγρά απόβλητα.....	15
2.1 Φυσικά χαρακτηριστικά.....	15
2.2 Χημικά χαρακτηριστικά.....	17
2.3.1 Πρωτοβάθμια επεξεργασία.....	18
2.3.2 Πρωτοβάθμια καθίζηση.....	19
2.3.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία.....	19
2.4 Επεξεργασία αποβλήτων μελάσας με φυσικοχημικές μεθόδους.....	20
2.4.1 Προσρόφηση.....	20
2.4.2 Διεργασίες οξειδωσης.....	20
2.4.3 Κροκίδωση και καθίζηση.....	21
2.4.4 Επεξεργασία με μεμβράνες.....	22

2.5 Επεξεργασία αποβλήτων μελάσας με βιολογικές μεθόδους.....	23
2.5.1. Αερόβια επεξεργασία.....	23
2.5.2 Αναερόβια Χώνευση	23
3. Προσροφητικά υλικά.....	24
3.1 Ζεόλιθος.....	24
3.2 Πριονίδι.....	28
3.3 Biochar.....	29
3.3.1 Χρήση του biochar ως προσροφητικό μέσο ανόργανων και οργανικών ρύπων...	30
ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	32
Πειραματικό μέρος.....	33
Υλικά και μέθοδοι.....	33
Αποτελέσματα και συζήτηση	36
Επεξεργασία με πριονίδι.....	36
Επεξεργασία με ζεόλιθο.....	38
Επεξεργασία με biochar για την διαπίστωση καταλληλότερου χρόνου απορρόφησης για μελλοντικές έρευνες.....	46
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	48
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	49

Εισαγωγή

Η μελάσα αποτελεί παραπροϊόν από την παραγωγή ζάχαρης και χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη σε βιομηχανίες ζυμώσεων(ζύμες αρτοποιίας, παράγωγή κιτρικού οξέος, παραγωγή αλκοόλης). Οι βιομηχανίες που χρησιμοποιούν σαν πρώτη ύλη την μελάσα παράγουν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων με ιδιαίτερα υψηλή αντοχή πράγμα που δημιουργεί ιδιαίτερα σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα. Τα απόβλητα που προκύπτουν χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά υψηλή χημική απαίτηση σε οξυγόνο COD (80000-100000 mg/L) και βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο BOD (40000-50000 mg/L). Κατά μέσο όρο 1,5 τόνοι COD την ημέρα παράγονται από μια βιομηχανική μονάδα μεσαίας κλίμακας με δυναμικότητα επεξεργασίας περίπου 50 τόνους μελάσας την ημέρα. Η απευθείας διάθεση των αποβλήτων αυτών μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα σε ένα οικοσύστημα. Ωστόσο, η

ποσότητα και τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων μελάσας μεταβάλλονται ανάλογα με την πρώτη ύλη της παραγωγικής διαδικασίας, καθώς και από το νερό που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του ζυμωτήρα και των συσκευών. Ακόμα, τα απόβλητα της μελάσας χαρακτηρίζονται από σκούρο καφέ χρώμα που οφείλεται κυρίως στις μελανοϊδίνες, καθώς επίσης από το όξινο pH και τις υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών υλών και στερεών.

Έπειτα, εκτός από υψηλό οργανικό φορτίο τα απόβλητα αυτά περιέχουν θρεπτικά συστατικά με την μορφή αζώτου, φωσφόρου και καλίου που μπορεί να οδηγήσει στον ευτροφισμό των υδάτων.

Τέλος, το σκούρο χρώμα των αποβλήτων οδηγεί σε εκτεταμένες ζημιές της υδρόβιας ζωής καθώς εμποδίζει τη διείσδυση του ηλιακού φωτός.

1. Μελάσα.

Μελάσσα είναι ένα ιξώδες σκούρο καφέ υγρό παραπροϊόν το οποίο παράγεται κατά τη διαδικασία παραγωγής ζάχαρης με ζαχαροκάλαμο, σταφύλια ή ζαχαρότευτλα. Η κύρια εφαρμογή της μελάσας είναι η παραγωγή βιοαιθανόλη , η οποία με τη σειρά της παράγει πολλά λύματα, που ονομάζονται λύματα μελάσας αποστακτηρίου (MDWW) ή βινάσσα. Η βιοαιθανόλη χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο ως εναλλακτικό καύσιμο λόγω της υψηλής παγκόσμιας ζήτηση των καυσίμων και την ανάγκη να μειωθούν οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Η παγκόσμια παραγωγή βιοαιθανόλης ανήλθε σε πάνω από 50 δισεκατομμύρια λίτρα το 2007 και πάνω από 60 δισεκατομμύρια λίτρα το 2008, η οποία αντιπροσωπεύει σχεδόν το 4% της παγκόσμιας κατανάλωσης βενζίνης . Η ζήτηση για βιοαιθανόλη προβλέπεται να αυξηθεί πέρα από 120,000 εκατ.

λίτρα το 2020 .Υποθέτοντας ότι το 40% βιοαιθανόλη προήλθε από ζαχαροκάλαμο και τις πηγές ζαχαρότευτλων και 1:10 αναλογία βιοαιθανόλης βινάσας στην παραγωγή, ο κόσμος ζαχαροκάλαμου / τεύτλων μπορεί να υπολογίζεται σε πάνω από 200 εκατομμύρια τόνους το έτος 2007. Η Ινδία, ο τέταρτος μεγαλύτερος παγκόσμιος παραγωγός βιοαιθανόλης, χρησιμοποιεί αποκλειστικά μελάσσα ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης . Το ίδιο ισχύει και για τις περισσότερες χώρες που παράγουν βιοαιθανόλη στις τροπικές περιοχές .Στη Μεσόγειο και σε μέρη της Ευρώπης, τα ζαχαρότευτλα και τα τεύτλα μελάσσα χρησιμοποιούνται επίσης για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Οι πρόσφατες εξελίξεις στην τεχνολογία όπως και η εφαρμογή της επιφανειακής μηχανικής ζυμομυκήτων και ολικού κυττάρου βιοκατάλυσης αναμένεται να αυξήσουν την παραγωγή βιοαιθανόλης στο μέλλον.

Η διάθεση των MDWW είναι προβληματική λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε ρύπων: 50-100 g / l χημική απαίτηση σε οξυγόνο (COD) ,> 50 g / l συνολικά διαλυμένα στερεά (TDS), και την ισχυρή οξύτητα (4-6 pH). Επιπλέον, έχει μια έντονη μυρωδιά και ένα σκούρο καφέ χρώμα. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά, καθώς και το υψηλό ημερήσιο όγκο παραγωγής, θα μπορούσε να προκαλέσει πιθανά περιβαλλοντικά προβλήματα, εκτός εάν γίνει εφαρμογή κατάλληλων μεθόδων προστασίας. Από την άλλη πλευρά, τα MDWW περιέχουν επίσης πολλά θρεπτικά συστατικά: 1000 mg / l ολικού αζώτου, 100 mg / l ολικού φωσφόρου και > 4000 mg / l καλίου , η οποία μπορεί να υποδηλώνει πλεονεκτήματα της MDWW ώστε να χρησιμοποιείται ως γεωργικό λίπασμα. Ωστόσο, αυτή η εφαρμογή είναι αμφισβητήσιμη λόγω του όξινου pH, του ισχυρού σκούρου χρώματος και άλλες χημικές ουσίες που μπορεί να οδηγήσουν σε μόλυνση των υπόγειων υδάτων και του

εδάφους.Επιπλέον, η μελάσα έχει εφαρμοστεί επίσης ως φθηνή πηγή άνθρακα σε λευκή βιοτεχνολογία, για παράδειγμα, η παραγωγή ζύμης ,γαλακτικού οξέος, τις ενδιάμεσων φαρμακευτικών ουσιών και ενζύμων.Αυτές οι διεργασίες παραγωγής παράγουν λύματα με χαρακτηριστικά παρόμοια με τα MDWW .Ως εκ τούτου, η προσπάθεια για την αντιμετώπιση του προβλήματος της MDWW θα είναι επωφελής για αυτές τις βιομηχανίες (Milton M. Arimi. et al,2013).

Η μελάσα είναι μία από τις σημαντικότερες πρώτες ύλες που χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες ζύμωσης λόγω του χαμηλού κόστους και την ευρεία διαθεσιμότητα της. Ωστόσο, με τη χρήση της μελάσας ως πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων ζύμωσης παράγεται ένας μεγάλος όγκος υγρών αποβλήτων υψηλής αντοχής, ο οποίος παρουσιάζει σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Συνεπώς, είναι απαραίτητο να δεχτούν κατάλληλη επεξεργασία. Μετά από μια βιολογική επεξεργασία, η οποία περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια, το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού φορτίου απομακρύνεται. Ωστόσο, το καφέ χρώμα δεν εξαφανίζεται και μπορεί ακόμη και να αυξηθεί λόγω του επαναλαμβανόμενου πολυμερισμού των χρωστικών ενώσεων. Αρκετές μέθοδοι έχουν αξιοποιηθεί για την επεξεργασία, αξιοποίηση και διάθεση των υγρών αποβλήτων μελάσας (Zhang et al., 2009).

1.1 Αναλυτικά χαρακτηριστικά της μελάσας

Η μελάσα των ζαχαρότευτλων αποτελείται περίπου από 65-80% ξηρή ουσία και 20-25% νερό. Το βασικό συστατικό της μελάσας είναι η σακχαρόζη με ποσοστό 44-54% κατά βάρος. Άλλα σάκχαρα (υδατάνθρακες) που μπορεί να βρεθούν σε υψηλότερα ποσοστά, ιμπερτοποιημένα σάκχαρα 0,4-1,5%, ραφινόζη 0,5-2,0 %, κεκτόζη και νεοκεκτόζη 0,6-1,6%. Η ραφινόζη είναι ένα φυσικό μέρος του ζαχαρότευτλου, ενώ η κεκτόζη είναι το αποτέλεσμα της μικροβιακής δράσης κατά την διάρκεια της επεξεργασίας του ζαχαρότευτλου. Άλλα σάκχαρα που περιέχονται στις μελάσες είναι η αραβινόζη, η ξυλόζη και η μανόζη, σε ποσοστά 0,5-1,5%. Όλα τα σάκχαρα (εκτός από την σακχαρόζη) περιλαμβάνονται στις ουσίες μη οργανικού αζώτου της μελάσας. Προϊόντα χημικής και θερμικής αποσύνθεσης της ζάχαρης (μελανοϊδίνες, καραμέλα) και οργανικά οξέα ανήκουν στην ομάδα αυτή. Η καραμέλα αποτελείται από άνυδρη ζάχαρη και χρωστικές. Οι μελανοϊδίνες παράγονται σε θερμό διάλυμα ως αποτέλεσμα τις αντίδρασης μεταξύ των μειωμένων σακχάρων και των αμινοξέων. Εκτός από τις μη πτητικές σακχαρούχες ενώσεις υπάρχουν περίπου σαράντα (40) πτητικές ενώσεις, όπως αλειφατικές, αλδεΐδες, διακετύλιο, ακετόνη οξύ-μεθυλό-φουρφουράλη κ.ά. Τα υπόλοιπα είναι οξαλικό οξύ, κιτρικό οξύ και τρυγικό οξύ. Όλα αυτά μπορούν να αντιδράσουν με το ασβέστιο και να σχηματίσουν αδιάλυτα άλατα τα οποία επηρεάζουν την υγροποίηση και την ανάκτηση των κρυστάλλων του κιτρικού οξέος. Οι μελάσες περιέχουν πτητικά οξέα όπως μυρμηκικό οξύ, οξικό οξύ, προπιονικό οξύ, βουτυρικό οξύ και το βαλεριανικό οξύ. Σχεδόν όλα τα

οργανικά οξέα, πτητικά και μη πτητικά, είναι από κάλιο ή άλατα ασβεστίου. Μελάσες όπου περιέχουν υψηλότερα ποσοστά (πάνω από 1%) των πτητικών οξέων είναι συνήθως πολύ σκούρες για να χρησιμοποιηθούν σαν πρώτη ύλη για τη ζύμωση του κιτρικού οξέος. Οι αζωτούχες ενώσεις που περιέχονται στις μελάσες είναι επί το πλείστον βιταΐνη (περίπου 60-70% του ολικού αζώτου), αμινοξέα (20-30% του αζώτου), πρωτεΐνη (3-4% του αζώτου) και ιχνοστοιχεία αζώτου σε νιτρικό αμμώνιο και αμίδιο. Η περιεκτικότητα της μελάσας σε αμινοξέα εξαρτάται από τις εδαφολογικές και κλιματικές συνθήκες και την καλλιέργεια των τεύτλων. Η βιταΐνη που προέρχεται από τα τεύτλα δεν χρησιμοποιείται από τους μικροοργανισμούς ως πηγή αζώτου. (Beronic M & Legisa M., 2007)

Το pH της μελάσας εξαρτάται από την τεχνολογία εξαγωγής της ζάχαρης. Θεωρείται ότι μία ουδέτερη ή ελαφρώς αλκαλική μελάσα δίνει καλύτερες αποδόσεις του κιτρικού οξέος. Η παραγωγή του κιτρικού οξέος απαιτεί μελάσα με χαμηλή ικανότητα ανάσχεσης, για να μπορέσει να μειωθεί γρήγορα η τιμή του pH κατά τη ζύμωση. (Beronic M & Legisa M., 2007)

Πίνακας 1. Στοιχεία μελάσας.

BRIX(%)	78 - 80
ΟΛΙΚΑ ΣΑΚΧΑΡΑ %	48 - 52 %
ΙΜΒΕΡΤΟΣΑΚΧΑΡΟ (%)	0,150 - 0,500
Ph	7,2 - 8,5
ΤΕΦΡΑ (%)	12 - 14

ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ (gr/cm ³)	1,38 - 1,42
---------------------------------	-------------

Το χρώμα της μελάσας είναι σκούρο καφετί λόγω της παρουσίας των φυσικών χρωστικών ουσιών. Οι φυσικές χρωστικές είναι σε μεγάλη ποικιλία και έχουν καταγραφεί ως εξής: καροτενοειδή, χλωροφύλλη, χρωστικές αίμης, ανθοκυανίνες, betalains, Ριβοφλαβίνες, κινόνες (χρωστικές ουσίες), καραμέλοιδη, μελανοϊδινών, αλκαλική αποικοδόμηση των εξοζών (ADPH) και η μελανίνη. Μεταξύ αυτών των χρωστικών, τα μελανοϊδινών, οι φυτικές πολυφαινόλες, ADPH, και οι καραμέλοιδη έχουν υψηλές πιθανότητες εμφάνισης σε MDWW (Milton M. Arimi. et al, 2013).

Η τυροσινάση των τεύτλων, που ανήκει στις οξειδάσες πολυφενόλης, περιέχει χαλκό στο ενεργό άκρο. Σε επαφή με οξυγόνο μπορεί να προκαλέσει οξείδωση σε πολλές αρωματικές ενώσεις (πυροκατεχόλη, τυροσίνη) και να παραχθεί σκούρος γκρι χρωματισμός. Η αντίδραση αυτή, γνωστή ως σχηματισμός μελανίνης, απαιτεί μόνο οξείδωση με ενζυμική κατάλυση για την πραγματοποίησή της. Οι μελανίνες σπάνια εμφανίζονται στη μελάσα. Εκτός από το σκούρο χρώμα, που αναπτύχθηκε παραπάνω, τα υγρά απόβλητα της επεξεργασίας ζύμης χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD) και υψηλές συγκεντρώσεις ολικού αζώτου και μη βιοδιασπώμενων οργανικών ρύπων (Blonskaja & Zub, 2009, Blonskaja et al., 2006).

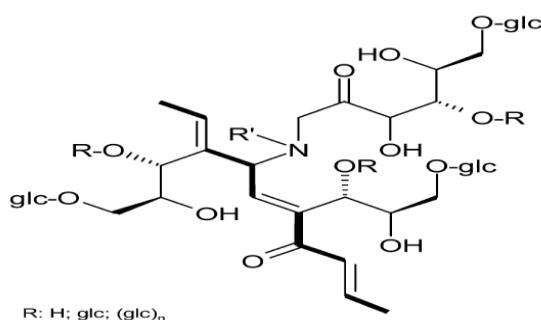
1.2 Μελανοϊδίνες

Οι μελανοϊδίνες και τα προϊόντα αντίδρασης Maillard (MRP) συμβάλλουν στο χρώμα των MDWW και έχουν ποσοστό πάνω από 2% (m / v) στην σύνθεση των MDWW. Οι μελανοϊδίνες είναι πολύπλοκες πολυμερείς ενώσεις καφέ χρώματος. Σχηματίζονται κατά το τελευταίο στάδιο της αντίδρασης Maillard, η οποία λαμβάνει χώρα μη ενζυμικά, ως αποτέλεσμα της θέρμανσης αμινών και σακχάρων. Ο σχηματισμός της μελανοϊδίνης εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε άζωτο, ιδιαίτερα από τα αμινοξέα. Ο χυμός τεύτλων έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο από ό,τι ο χυμός ζαχαροκάλαμου που συνεπάγεται και υψηλότερη περιεκτικότητα σε μελανοϊδίνες στο σχηματισμό. Μερικοί ερευνητές έχουν αποδώσει το χρώμα των MDWW και την αντιμικροβιακή δράση του, στις μελανοϊδίνες.

1.2.1 Σχηματισμός μελανοϊδίνες και η δομή τους

Μελανοϊδίνες σχηματίζονται στις διαδικασίες παραγωγής ζάχαρης μέσω της αντίδρασης Maillard η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του σταδίου καθαρισμού. Αυτή η αντίδραση λαμβάνει χώρα με την παρουσία των σακχάρων και αμινοξέων, η οποία ευνοείται από το υψηλό pH (11-12) και την θερμοκρασία (> 50 °C). Ο σχηματισμός μελανοϊδίνης εμφανίζεται κυρίως κατά τη διάρκεια της εξάτμισης, όπου η θερμοκρασία ανυψώνεται πάνω από 100 °C. Ο σχηματισμός μελανοϊδινών περιλαμβάνει 3 στάδια: Ξεκινά με τον σχηματισμό προϊόντων Amadori από το συμπύκνωση των

μορίων εξόξης και αμινοξέων. Το δεύτερο βήμα περιλαμβάνει την αποικοδόμηση των προϊόντων Amadori σε pH > 7 έως να παράγουν είτε φουρφουράλες ή ενώλες τα οποία υποβάλλονται σε μία αντίδραση πολυμερισμού στο τρίτο στάδιο για να σχηματίθει μελανοΐδινη. Η διαδικασία περιλαμβάνει επίσης άλλες αντιδράσεις που περιλαμβάνουν κυκλοποίηση και αφυδάτωση (Milton M. Arimi. et al, 2013).



Σχήμα 1. Βασική δομή των μελανοΐδινων.

Η δομή και οι βιολογικές ιδιότητες των μελανοΐδινων έχουν αναθεωρηθεί και τεκμηριωθεί αλλού. Δεν υπάρχει ακριβής δομή των μελανοΐδινων και το μέγεθος τους μπορεί να κυμαίνεται από μικρά μόρια έως πολύ μεγάλα πολυμερή. Μια μελέτη για μελανοΐδινων γλυκίνης-γλυκόζης κατέληξε στο συμπέρασμα ότι όλα τα μελανοΐδινων είχαν ένα παρόμοιο βαθμό ενυδάτωσης περίπου 3 μόρια νερού ανά μελανοΐδίνη. Οι μελανοΐδινες έχουν την ικανότητα να ενεργούν ως ανιονικά υδρόφιλα πολυμερή που μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με μέταλλα. Μελανοΐδινες είναι δύσκολο να χαρακτηριστούν επειδή υπάρχουν σε διαφορετικά μεγέθη και ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο της ζάχαρης και των αμινοξέων που εμπλέκονται στην αντίδραση. Μοντέλα μελανοΐδινων μπορούν να παρασκευαστούν με θέρμανση αμινοξέων σε ζάχαρη με παρουσία ανθρακικού νατρίου σε θερμοκρασίες άνω των 100 ° C για

μερικές ώρες. Καθαρή μελανοΐδίνη μπορεί να εξαχθεί με υπερδιήθηση ή με συνδυασμό των διαδικήθησης και τα βήματα υπερδιήθησης (Milton M. Arimi. et al,2013).

1.2.2 Αντιμικροβιακή δράση των μελανοΐδινών.

Μελανοΐδινών από διαφορετικές πηγές έχουν δείξει κάποια αντιμικροβιακή δραστηριότητα έναντι διαφόρων μικροοργανισμών. Μία μελέτη με μελανοΐδίνη που προέρχεται από γλυκόζη και τέσσερα διαφορετικά αμινοξέα έδειξαν ότι μελανοΐδίνη γλυκόζης-λυσίνη είχε την υψηλότερη αντιμικροβιακή δραστηριότητα με την ελάχιστη ανασταλτική συγκέντρωση μικρότερη από 600 mg / l . Μελανοΐδίνες αναφέρθηκαν ότι προκαλέσαν την αναστολή των ενζύμων που συμμετέχουν στη διάσπαση των πρωτεϊνών. Παρατηρήθηκε επίσης ότι το διαλυτό κλάσμα ενός μοντέλου μελανοΐδινής είχε υψηλότερο αντιοξειδωτικό αποτέλεσμα από το αδιάλυτο κλάσμα. Επιπλέον, διαπιστώθηκε επίσης ότι η υψηλού μοριακού βάρους μελανοΐδίνη συμβάλλει περισσότερο για το χρώμα της μελανοΐδινής από του χαμηλού μοριακού βάρους. Από την άλλη πλευρά, τα πτητικά προϊόντα που σχετίζονται με τις αντιδράσεις Maillard έχουν παρατηρηθεί ότι προκαλούν κάποια γενετοξικά αποτελέσματα όταν προσλαμβάνονται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Αυτές οι επιδράσεις ωστόσο δεν βρέθηκαν σε δύο ελαφρά και βαρέα κλάσματα μελανοΐδινής. Μερικές μελέτες έχουν δείξει ότι η ενδεχόμενη γονιδιοτοξικότητα της μελανοΐδινής προέκυψε από την συμπλοκοποίηση μελανοΐδινής-μετάλλου, π.χ. με Cu_2 . Η αντιμικροβιακή δράση της μελανοΐδίνης μπορεί

να βρεθεί σε εκατοντάδες mg / l, που είναι πολύ χαμηλότερη ό,τι οι τυπικές συγκεντρώσεις σχεδόν 2% (w20 g / L) του MDWW. Ως εκ τούτου, οι μελανοϊδίνες θα μπορούσε να είναι μία από τις κύριες πηγές της αντιμικροβιακή δράση του MDWW (Milton M. Arimi. et al,2013).

1.3 Περιβαλλοντικές συνέπειες αποβλήτων μελάσας.

Τα απόβλητα που προκύπτουν από τις βιομηχανίες που χρησιμοποιούν την μελάσα σαν πρώτη υλη προκαλούν μεγάλα προβλήματα στο περιβάλλον. Λόγο της υψηλής συγκέντρωσης COD, ολικού αζώτου και την συνολική περιεκτικότητα σε φωσφορικά άλατα μπορεί να οδηγήσει σε ευτροφισμό των φυσικών υδάτινων πόρων. Τα έντονα σκούρα καφέ απόβλητα που προκύπτουν εμποδίζουν την διείσδυση του φωτός σε ποτάμια, λίμνες ή λιμνοθάλασσες, με αποτέλεσμα την μείωση τόσο της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας ,όσο και την μείωση του διαλυμένου οξυγόνου που επηρεάζουν την υδρόβια ζωή. Παρατηρήθηκε ότι η παρουσία των οργανικών και ανόργανων αλάτων στα απόβλητα παρενέβαιναν στην αναπνοή των ψαριών, καθώς προκαλούσαν την πήξη του βλεννογόνου στα βράγχια προκαλώντας την ασφυξία τους.

Η διάθεση αυτών των αποβλήτων στη γη προκαλεί επίσης σημαντικά προβλήματα κυρίως στην βλάστηση. Από διάφορες έρευνες που έγιναν παρατηρήθηκε μείωση στην αλκαλικότητα του εδάφους και στην διαθεσιμότητα του μαγγανίου, αναστέλλοντας έτσι τη βλάστηση των σπόρων.

2. Υγρά απόβλητα

2.1 Φυσικά χαρακτηριστικά

Το πιο σημαντικό φυσικό χαρακτηριστικό των υγρών αποβλήτων είναι η περιεκτικότητα τους σε ολικά στερεά (total solids). Τα ολικά στερεά είναι το σύνολο των αιωρούμενων και διαλυμένων στερεών και ορίζονται ως το υπόλειμμα ενός δείγματος υγρού αποβλήτου μετά την εξάτμιση και τη ξήρανση του σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (103-105 °C) και εκφράζονται σε mg / L. Τα διαλυμένα στερεά αναφέρονται σε εκείνα που διαπερνούν το φίλτρο και αποτελούνται από κολλοειδή και διαλυμένα στερεά. Το τμήμα των στερεών που απομένει στο φίλτρο αποτελεί τα αιωρούμενα στερεά (Στάμου & Βογιατζής, 1994).

Άλλα σημαντικά φυσικά χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν την θερμοκρασία (temperature), τη θολότητα (turbidity), το χρώμα (color), την πυκνότητα (density), την αγωγιμότητα (conductivity) και την οσμή (odor).

Η θερμοκρασία των υγρών αποβλήτων είναι μεγαλύτερη από εκείνη του πόσιμου νερού γιατί επηρεάζεται από τα θερμά απόβλητα κατοικιών και βιομηχανιών (Στάμου & Βογιατζής, 1994). Η μέτρηση της θολότητας βασίζεται στη σύγκριση της έντασης του φωτός μετά από διάχυση του διαμέσου ενός δείγματος, με το φως που διαχέεται διαμέσου ενός πρότυπου αιωρήματος κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Τα αποτελέσματα των

μετρήσεων θολότητας εκφράζονται σε μονάδες νεφελομετρικής θολότητας (NTU). Το χρώμα είναι ενδεικτικό της ηλικίας των υγρών αποβλήτων. Φρέσκα υγρά απόβλητα έχουν συνήθως ένα ανοιχτό καφέ-γκρί χρώμα, ενώ όσο ο χρόνος μεταφοράς στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αυξάνει και αναπτύσσονται όλο και περισσότερο αναερόβιες συνθήκες, το χρώμα των υγρών αποβλήτων αλλάζει από ανοιχτό σε σκούρο κα εντέλει σε μαύρο. Η πυκνότητα είναι ένα σημαντικό φυσικό χαρακτηριστικό των υγρών αποβλήτων εξαιτίας της δυνατότητας της για σχηματισμό ρευμάτων πυκνότητας στις δεξαμενές καθίζησης και σε άλλες μονάδες επεξεργασίας.

Η πυκνότητα των υγρών αποβλήτων ορίζεται ως η μάζα αυτών ανά μονάδα όγκου, εκφρασμένη σε g/L ή kg/m³. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού αποτελεί ένα μέτρο της ικανότητας ενός διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η μετρηθείσα τιμή αγωγιμότητας χρησιμοποιείται ως αντιπροσωπευτικό μέτρο της συγκέντρωσης των ολικών διαλυμένων στερεών σε ένα δείγμα. Οι οσμές εκτιμάται ότι αποτελούν το χαρακτηριστικό που σχετίζεται με κάποιο τρόπο με τη λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Τα φρέσκα υγρά απόβλητα έχουν μια διακριτική, κάπως δυσάρεστη οσμή, η οποία είναι πολύ λιγότερο ενοχλητική από ότι η οσμή των υγρών αποβλήτων που έχουν υποστεί αναερόβια αποσύνθεση (Metcalf and Eddy, 2003).

2.2 Χημικά χαρακτηριστικά

Τα χημικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ταξινομούνται κυρίως ως ανόργανα και οργανικά. Τα ανόργανα χαρακτηριστικά περιλαμβάνουν το pH, τα χλωριούχα, την αλκαλικότητα, το άζωτο, τον φώσφορο, το θείο, τα μέταλλα και τα αέρια (Metcalf and Eddy, 2003).

Η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου είναι μια σημαντική ποιοτική παράμετρος που χαρακτηρίζει τόσο τα φυσικά νερά, όσο και τα υγρά απόβλητα. Η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου εκφράζεται συνήθως ως pH. Για επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, τα οποία διατίθενται στο περιβάλλον, το επιτρεπτό εύρος pH κυμαίνεται από 6,5 έως 8,5. Τα χλωριούχα αποτελούν σημαντικά συστατικά των υγρών αποβλήτων, καθώς μπορούν να επηρεάσουν τις τελικές χρήσεις των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα είναι συνήθως αλκαλικά και η αλκαλικότητα αυτή συνεισφέρει στην αντίσταση ενάντια στις αλλαγές του pH που προκαλούνται από την προσθήκη οξέων. Τα στοιχεία άζωτο και φώσφορος είναι γνωστά ως θρεπτικά συστατικά. Το άζωτο είναι βασικό συστατικό στη σύνθεση των πρωτεϊνών και είναι απαραίτητη η συλλογή δεδομένων που αφορούν τις συγκεντρώσεις αζώτου, για τη διαδικασία αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας των βιολογικών διεργασιών επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Το θείο είναι απαραίτητο στη σύνθεση των πρωτεϊνών και απελευθερώνεται κατά την αποικοδόμηση τους. Τα θειικά διασπώνται βιολογικά, κάτω από αναερόβιες συνθήκες, σε θειούχα, τα οποία, με τη σειρά τους, αντιδρούν με υδρογόνο και σχηματίζουν υδρόθειο (H_2S). Ίχνη πολλών μετάλλων, όπως το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), ο χαλκός (Cu), ο σίδηρος (Fe), ο μόλυβδος (Pb), το μαγγάνιο (Mn), ο υδράργυρος (Hg), το νικέλιο (Ni) και ο ψευδάργυρος (Zn) αποτελούν σημαντικά συστατικά στα περισσότερα νερά. Η παρουσία οποιουδήποτε μετάλλου από τα παραπάνω

σε μεγάλη ποσότητα επηρεάζει αρνητικά τις περισσότερες χρήσεις του νερού λόγω της τοξικότητας των συγκεκριμένων μετάλλων. Τα αέρια που συναντώνται κυρίως σε ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν τα αέρια άζωτο (N_2), οξυγόνο (O_2), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), υδρόθειο (H_2S), αμμωνία (NH_3) και μεθάνιο (CH_4). Τα πρώτα τρία είναι συνηθισμένα αέρια της ατμόσφαιρας και συναντώνται σε όλα τα ύδατα που είναι εκτεθειμένα στον αέρα. Τα τελευταία τρία προέρχονται από την αποικοδόμηση του οργανικού υλικού των υγρών αποβλήτων και είναι σημαντικά για την υγεία και την ασφάλεια των εργατών (Metcalf and Eddy, 2003).

2.3 Τρόποι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Οι υπάρχουσες μέθοδοι επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων βιομηχανιών τροφίμων εφαρμόζονται στην πράξη, είτε κάθε μια χωριστά, είτε συνήθως σε κατάλληλο συνδυασμό, ανάλογα με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους, τον τελικό αποδέκτη, τις επιθυμητές χρήσεις και τα διαθέσιμα τεχνικά και οικονομικά μέσα (Metcalf and Eddy, 2003).

Απαραίτητα γενικά στοιχεία για κάθε μελέτη επεξεργασίας είναι μεταξύ άλλων η γνώση της παραγωγικής διαδικασίας, ο καθαρισμός των σημείων και του τρόπου δημιουργίας υγρών αποβλήτων, τα βασικά ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά τους, οι δυνατότητες τελικής διαθέσεως τους, καθώς και η δυνατότητα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης τους (Metcalf and Eddy, 2003).

2.3.1 Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Τα βασικά στάδια πρωτογενούς επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που εφαρμόζονται στις βιομηχανίες τροφίμων είναι τα εξής: Εξισορρόπηση ροής, εσχάρωση, εξάμμιση ,ρύθμιση pH, λιποσυλλογή.

2.3.2 Πρωτοβάθμια καθίζηση

Η πρωτοβάθμια καθίζηση γίνεται σε δεξαμενές όπου τα στερεά καθιζάνουν σε συνθήκες ηρεμίας κάτω από την επίδραση της βαρύτητας. Σε αρκετές εγκαταστάσεις η πρωτοβάθμια επεξεργασία είναι το μοναδικό είδος επεξεργασίας που γίνεται, ενώ σε άλλες εγκαταστάσεις, ανάλογα με το είδος της επεξεργασίας που ακολουθεί, μπορεί να παραληφθεί. Στις βιομηχανίες τροφίμων της κατανομής του ρυπαντικού φορτίου των αποβλήτων (αιωρούμενα σωματίδια σε σημαντικό μέγεθος, βάρος και βιολογικό φορτίο) η απόδοση στην μείωση BOD είναι σημαντική (Metcalf and Eddy, 2003).

2.3.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Κατά την δευτεροβάθμια ή βιολογική επεξεργασία, κατάλληλοι επιλεγμένοι μικροοργανισμοί διασπών αερόβια ή αναερόβια τις οργανικές ουσίες των λυμάτων και των αποβλήτων σε τέτοιο βαθμό ώστε η διοχέτευσή τους σε ποτάμια, λίμνες ή θάλασσες να μη ρυπαίνει σημαντικά το υδάτινο περιβάλλον (Metcalf and Eddy, 2003).

Οι παραγόμενοι οργανισμοί στη συνέχεια απομακρύνονται από τα απόβλητα με καθίζηση ή κάποια άλλη διαδικασία. Η βιολογική επεξεργασία μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους που χωρίζονται σε δυο κατηγορίες ανάλογα με το αν οι μικροοργανισμοί βρίσκονται σε αιώρηση μέσα στα απόβλητα (ενεργός ιλύς, λίμνες) ή προσκολλημένοι σε

κάποια επιφάνεια(βιολογικά φίλτρα, βιολογικοί δίσκοι) (Metcalf and Eddy, 2003).

2.4 Επεξεργασία αποβλήτων μελάσας με φυσικοχημικές μεθόδου.

2.4.1. Προσρόφηση

Μεταξύ των φυσικοχημικών μεθόδων επεξεργασίας προσρόφησης, ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ευρέως για την απομάκρυνση του χρώματος και των ειδικών οργανικών ρύπων. Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα πολύ γνωστό προσροφητικό εξαιτίας της εκτεταμένης επιφάνειας του, της μικροπορώδους δομής του, της υψηλής ικανότητας προσρόφησης και του υψηλού βαθμού δραστηριότητας της επιφανείας.

Ερευνήθηκε ο αποχρωματισμός των συνθετικών μελανοϊδίων του ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιείται εμπορικά καθώς και του ενεργού άνθρακα που παράγεται από την βινάσση ζαχαροκάλαμου (Satyawali & Balakrishnan,2007).

2.4.2. Διεργασίες οξείδωσης

Το όζον είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο για το νερό και την επεξεργασία των λυμάτων. Αντιδρά με ένα μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων με δυο διαφορετικούς τρόπους: την άμεση οξείδωση (το μοριακό όζον) ή με έμμεση αντίδραση (το σχηματισμό δευτερογενών οξειδωτικών ειδών) όπως τα ειδή ελεύθερων ριζών και κυρίως των υδροξυλίων. Τόσο το όζον όσο και οι ρίζες του υδροξυλίου είναι ισχυρά οξειδωτικά και είναι σε θέση να οξειδώσουν διαφορές ενώσεις (Kulkarni, 1998).

Από την οξείδωση με όζον θα μπορούσε να επιτευχθεί αποχρωματισμός των αποβλήτων της μελάσας κατά 80% με ταυτόχρονη μείωση του COD κατά 15,25%. Οδήγησε επίσης σε βελτιωμένη βιοδιασπασιμότητα των αποβλήτων. Ωστόσο, το όζον μετατρέπει μόνο τις χρωμοφόρες ομάδες χωρίς να υποβαθμίζει τις σκουρόχρωμες πολυμερείς ενώσεις των αποβλήτων. Το όζον σε συνδυασμό με την UV ακτινοβολία προκαλεί σημαντική υποβάθμιση των αποβλήτων μελάσας ως προς το COD (Kulkarni, 1998).

Ακόμα η τεχνολογία οξείδωσης του αντιδραστηρίου Fenton βασίζεται στην παραγωγή των ριζών του υδροξειδίου (OH), οι οποίες έχουν εξαιρετικά υψηλό δυναμικό οξείδωσης. Το αντιδραστήριο Fenton προκαλεί ομοιόμορφη αντίδραση η οποία είναι περιβαλλοντικά αποδεκτή. Είναι ένα μείγμα υπεροξειδίου του υδρογόνου και αλάτων σιδήρου (Fe^{2+} ή Fe^{3+}) που παράγουν ρίζες υδροξυλίου, όπου τελικά οδηγούν σε αποχρωματισμών των αποβλήτων (Kulkarni, 1998).

Τέλος, άλλη επιλογή είναι η φωτο-οξείδωση που έχει μελετηθεί με την χρήση της ηλιακής ακτινοβολίας και του TiO_2 ως φωτοκαταλύτη (Kulkarni, 1998).

2.4.3. Κροκίδωση και καθίζηση

Πήξη είναι η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών, εξουδετερώνοντας τις δυνάμεις που τα διατηρεί. Κατιονικά κροκιδωτικά μέσα παρέχουν θετικά ηλεκτρικά φορτία για την μείωση των αρνητικών φορτίων των κολλοειδών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, τα σωματίδια να συγκρούονται και να σχηματίζουν μεγαλύτερα σωματίδια (συσσωματώματα).

Κροκίδωση είναι η δράση των πολυμερών ώστε να αποτελέσουν γέφυρες μεταξύ των συσσωματωμάτων, έτσι τα μόρια δεσμεύονται σε μεγάλα συσσωματώματα ή μάζες (Metcalf and Eddy, 2003).

2.4.4. Επεξεργασία με μεμβράνες

Με την προεπεξεργασία των αποβλήτων μελάσας με κεραμικές μεμβράνες πριν την αναερόβια επεξεργασία έχει παρατηρηθεί μείωση κατά το ήμισυ του COD από 36000 σε 1000 mg/L (Vlyssides et al. 1997).

Η ηλεκροδιαπίδυση έχει διερευνηθεί για των αποχρωματισμό των αποβλήτων μελάσας με κατιονικές και ανιοντικές μεμβράνες ανταλλαγής που προκαλούν τη μείωση του περιεχομένου καλίου κατά 50-60% (Vlyssides et al. 1997).

Ο *Vlyssides et al. (1997)*, ερεύνησε την επεξεργασία αποβλήτων των μελασών των ζαχαρότευτλων με την βοήθεια βινασσών με την τεχνική της ηλεκροδιαπίδυση χρησιμοποιώντας καθοδικό ανοξείδωτο χάλυβα, ανοδικό κράμα τιτάνιου και 4%w/v NaCl ως ηλεκτρολυτικό παράγοντα. Επετεύχθητε έως 88% μείωση του COD σε pH 9,5 (Vlyssides et al. 1997).

2.5 Επεξεργασία αποβλήτων μελάσας με βιολογικές μεθόδους

2.5.1. Αερόβια επεξεργασία

Η διεργασία της ενεργούς ιλύος είναι μια αναστέλλουσα ανάπτυξη βιολογικής διαδικασίας επεξεργασία. Η υποβάθμιση των αποβλήτων γίνεται με μικροοργανισμούς, οι οποίοι οξειδώνουν την οργανική ύλη σε αερόβιες συνθήκες, παράγοντας τελικά προϊόντα οξείδωσης (όπως διοξείδιο του άνθρακα, αμμώνια, νιτρικά, φωσφορικά και θειικά άλατα.) και απόβλητα (αποκαλούμενα ως υπόστρωμα). Οι μικροοργανισμοί (μαζί καλούνται μίγμα), εισάγονται στον αντιδραστήρα (συνήθως ονομάζεται δεξαμενή αερισμού) και παραμένουν σε αναστολή, ενώ ο αέρας ή οξυγόνο παρέχεται με διάχυση ή μηχανική ανάδευση. Κατά τη διάρκεια αυτού του χρόνου επαφής πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξείδωσης και ανάπτυξης της καλλιέργειας των μικροβίων. Αφού περάσει ο κατάλληλος χρόνος, τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα και οι μικροοργανισμοί καθιζάνουν στον πυθμένα αποτελώντας τη λάσπη, ενώ τα διευκρινισμένα υγρά απόβλητα απομακρύνονται από τη κορυφή. Η απόδοση σε ελάττωση του BOD₅ των αερόβιων δεξαμενών είναι υψηλή και φθάνει μέχρι 95% (Gulati, N., 2004).

2.5.2 Αναερόβια Χώνευση

Αναερόβια επεξεργασία ή χώνευση είναι η βιολογική επεξεργασία κατά την απουσία οξυγόνου. Η διαδικασία χαρακτηρίζεται από τη μετατροπή των οργανικών συστατικών σε βιοαέριο, ένα μίγμα μεθανίου και

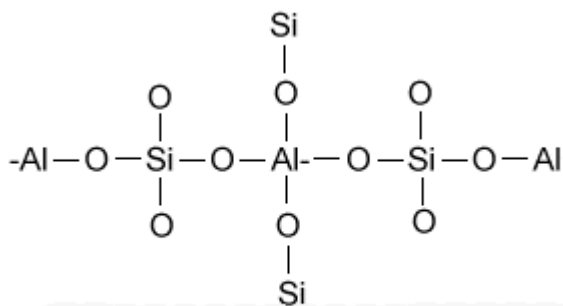
διοξειδίου του άνθρακα που είναι μια πηγή ενεργείας. Ο συντελεστής μεθανίου είναι περίπου 305ml ανά γραμμάριο COD που απομακρύνεται. Η απόδοση των δεξαμενών είναι συνήθως 70% ελάττωση του BOD₅ , ενώ κάτω από ευνοϊκές συνθήκες μπορεί να φθάσει και το 85%(Gulati, N., 2004).

Οι αναερόβιες δεξαμενές σταθεροποίησης χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αποβλήτων με υψηλό COD και υψηλή συγκέντρωση στερεών. Ο μέσος όρος απομάκρυνσης του COD κατά την αναερόβια χώνευση είναι περίπου 93%. Συνήθως η αναερόβια δεξαμενή είναι μια βαθιά φυσική λεκάνη με κατάλληλες σωληνώσεις στην είσοδο και την έξοδο. Για να διατηρηθεί η θερμική ενέργεια και οι αναερόβιες συνθήκες, η αναερόβια δεξαμενή θα πρέπει να έχει βάθος έως 9,1 m. Τα απόβλητα κατά την είσοδο τους στη δεξαμενή κατακάθονται στον πυθμένα της. Τα μερικώς επεξεργασμένα απόβλητα συνήθως προωθούνται σε μια άλλη μονάδα για περαιτέρω επεξεργασία (Gulati, N., 2004).

3. Προσροφητικά υλικά

3.1 Ζεόλιθος

Με τον όρο «φυσικός ζεόλιθος» χαρακτηρίζεται το πέτρωμα που περιέχει ορυκτά της ομάδας των ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι ανακαλύφθηκαν το 1756, όταν ο Cronstedt ανακάλυψε πως κάποια ορυκτά χάνουν νερό όταν θερμαίνονται, χωρίς να αλλάζει η δομή τους. Το όνομά τους προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις ζέον και λίθος, λόγω της τάσης που έχουν να αφρίζουν με τη θέρμανση. Συγκεκριμένα, οι ζεόλιθοι είναι τεκτοπυριτικά ορυκτά, επομένως αναπτύσσονται τρισδιάστατα στο χώρο, στα οποία ο λόγος (Si +Al)/O ισούται με 1/2.



Σχήμα 2. Βασική δομή ζεόλιθου.

Είναι ιζηματογενούς προέλευσης αλλά απαντώνται και σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα, με ποικίλους χρωματισμούς, από ελαφρώς κόκκινοι έως λευκοί ή εντελώς άχρωμοι και διαφανείς (Gottardi & Galli, 1985). Εμφανίζουν τρισδιάστατη δομή η οποία αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς (130 διαφορετικοί σχηματισμοί δομών είναι μέχρι τώρα γνωστοί). Είναι αρνητικά φορτισμένοι με αποτέλεσμα να έλκουν κατιόντα τα οποία και δεσμεύουν στο εσωτερικό τους (Marcus & Cornier, 1999). Σε αντίθεση με άλλα τεκτοπυριτικά ορυκτά οι ζεόλιθοι στη δομή τους φέρουν κενούς χώρους (κοιλότητες ή κανάλια) τα οποία έχουν μέγεθος από 0,3 έως 0,8 nm . Οι μεγάλοι κενοί χώροι στη δομή των ζεόλιθων επιτρέπουν την είσοδο (αλλά και την εύκολη έξοδο και ανταλλαγή) κατιόντων μεγάλων διαστάσεων όπως νατρίου, καλίου, βαρίου, ασβεστίου καθώς και μορίων όπως νερού, αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων.

Λόγω της δομής τους έχουν σχετικά μικρό ειδικό βάρος. Ο όγκος των πόρων στην κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων φτάνει έως και το 50 %

του αφυδατωμένου ορυκτού (Meier και Olson, 1987). Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να απορροφούν και να αποβάλλουν νερό χωρίς να καταστρέφεται η κρυσταλλική δομή τους. Διαφέρουν από τα ορυκτά της αργίλου, παρόλο που η σύνθεση τους είναι παρόμοια αφού τόσο οι ζεόλιθοι όσο και τα ορυκτά της αργίλου είναι αργιλιοπυριτικές ενώσεις. Η διαφορά τους έγκειται στην κρυσταλλική τους δομή. Τα περισσότερα ορυκτά της αργίλου έχουν φυλλώδη κρυσταλλική δομή και κάποια από αυτά υπόκεινται σε συρρίκνωση και διόγκωση όταν υγραίνονται. Αντίθετα, οι ζεόλιθοι έχουν σταθερή τρισδιάστατη, κρυσταλλική δομή (κυψελοειδή) η οποία αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου καθώς και από πόρους και κανάλια που συνδέονται μεταξύ τους. Το νερό διέρχεται ελεύθερα σε αυτά τα κανάλια χωρίς όμως να αλλάζει η δομή και ο σχηματισμός του ζεόλιθου. Ορισμένοι από τους παράγοντες που καθορίζουν τον τύπο του ζεόλιθου που θα σχηματισθεί είναι η σύνθεση του πετρώματος, το pH του περιβάλλοντος στο οποίο σχηματίζεται το ορυκτό, η θερμοκρασία, η πίεση καθώς και η διάρκεια του σχηματισμού (Marcus & Cormier, 1999).

Σήμερα, εκτός από τους φυσικούς ζεόλιθους (περίπου 50), (κλινοπτιλόλιθος, χαβασίτης, χεϋλανδίτης κ.α.) έχουν παρασκευαστεί περισσότερα από 150 είδη συνθετικών ζεόλιθων, κάθε ένας από αυτούς με διαφορετική δομή. Οι πιο συχνά απαντούμενοι συνθετικοί ζεόλιθοι είναι οι ζεόλιθοι τύπου A, X, B, Y και SZM-5 (Virta, 1998).

Οι διαφορές μεταξύ φυσικών και συνθετικών ζεόλιθων είναι:

- Οι συνθετικοί ζεόλιθοι κατασκευάζονται από χημικές ενώσεις με κατανάλωση ενέργειας ενώ οι φυσικοί είναι αποτέλεσμα πολύχρονων φυσικών διεργασιών.
- Στους συνθετικούς ζεόλιθους ο λόγος πυρίτιο / αργίλιο είναι 1 / 1 ενώ στους φυσικούς κυμαίνεται από 5 / 1 έως 2 / 1.
- Η δομή των φυσικών ζεόλιθων είναι σταθερότερη σε όξινο περιβάλλον.

Στη συνέχεια αναφέρονται κάποια χαρακτηριστικά των ζεόλιθων τα οποία είναι αυτά που τους κάνουν να αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον

- Μέσα στους πόρους τους εγκλωβίζονται μόρια και ιόντα, ανάλογα το μέγεθός τους, παρουσιάζουν δηλαδή το φαινόμενο της εκλεκτικής προσρόφησης.
- Έχουν μεγάλη Εναλλακτική Ικανότητα Κατιόντων (C.E.C.),
- Έχουν μικρό ειδικό βάρος, λόγω καναλιών.
- Λειτουργούν ως καλοί καταλύτες.
- Είναι θερμικά πολύ σταθεροί, κάποια είδη αντέχουν σε αρκετά αλκαλικό και κάποια άλλα σε αρκετά όξινο περιβάλλον, ενώ κάποια άλλα είδη είναι ανθεκτικά στη ραδιενέργεια (Marcus & Cormier, 1999).

Οι ζεόλιθοι, φυσικοί και συνθετικοί, έχουν πολλές εφαρμογές σε διάφορους τομείς. Στην απομάκρυνση οσμών και χημικών ενώσεων, για τη βελτίωση υγροτοπικών συστημάτων, την αποσκλήρυνση υδάτων, για τη βελτίωση και τον καθαρισμό του πόσιμου νερού και του νερού άρδευσης, για την απομάκρυνση κατιόντων, βαρέων μετάλλων, αμμωνιακών ιόντων, και ραδιενεργών στοιχείων (Cs⁺, Sr²⁺) από υγρά απόβλητα (Mercer & Ames 1978). Χρησιμοποιούνται επίσης και για την

αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από ραδιενεργά στοιχεία (Valcke et al., 1997).

Επιπλέον, οι φυσικοί ζεόλιθοι δεσμεύουν μέταλλα, και οργανικές ενώσεις από τα υδατικά τους διαλύματα. Το ποσοστό απομάκρυνσης μετάλλων και ραδιονουκλιδίων κυμαίνεται από 20 έως 99 %, ενώ αυτό των οργανικών ενώσεων από 30 έως 53 %. Επίσης, οι φυσικοί ζεόλιθοι ρυθμίζουν το pH των υδάτων προς το ουδέτερο (Misaelides et al., 1995) και με τη χρήση τους ως φυσικά φίλτρα επιτυγχάνεται ικανοποιητική μείωση των τιμών της αλατότητας, της συγκέντρωσης ολικών διαλυμένων στερεών και κατά συνέπεια και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε νερά άρδευσης. Όσον αφορά τα ανιόντα, ο φυσικός ζεόλιθος παρουσιάζει αμελητέα προσροφητική ικανότητα. (Μαρκόπουλος και Τριανταφύλλου, 2003)

3.2 Πριονίδι

Τα υποπροϊόντα των δασικών και γεωργικών βιομηχανιών θα μπορούσαν να θεωρηθούν ότι είναι προσροφητικά χαμηλού κόστους , δεδομένου ότι είναι άφθονα στη φύση , απαιτούν λίγη επεξεργασία και είναι αποτελεσματικά στη χρήση τους (Mane&Babu, 2011).

Το πριονίδι είναι ένα άφθονο υποπροϊόν της βιομηχανίας ξύλου, αποτελούμενο κυρίως από λιγνίνη και κυτταρίνη, που χρησιμοποιείται είτε ως καύσιμο για το μαγείρεμα είτε ως υλικό συσκευασίας .Είναι εύκολα διαθέσιμο και σε αμελητέο κόστος (Argun et al., 2007). Ο ρόλος του πριονιδιού στην απομάκρυνση των ρύπων από υδατικά διαλύματα έχει μελετηθεί πρόσφατα και έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα ελπιδοφόρο αποτελεσματικό υλικό για την απομάκρυνση των διαφόρων χρωστικών.

Διαφορετικά είδη πριονιδιού έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών , όπως πριονίδι από οξιά ,από ξύλο δρυός και ξύλο πεύκου καθώς επίσης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και της ρ-νιτροφαινόλης (Mane & Babu, 2013).

3.3 Biochar

Το biochar (βιο-εξανθράκωμα) είναι το στερεό προϊόν της πυρόλυσης της βιομάζας. Είναι ένα στερεό με υψηλή περιεκτικότητα σε δεσμευμένο άνθρακα (Sanchez, et al., 2009) και με χημική σύσταση που ποικίλει ανάλογα με τις συνθήκες πυρόλυσης και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του πρόδρομου υλικού. Μελέτες αποδεικνύουν την ικανότητα του biochar να προσροφά ανόργανους και οργανικούς ρύπους, με αποτέλεσμα να θεωρείται ένα ελπιδοφόρο προσροφητικό για την διαχείριση του νερού και του εδάφους (Ahmad, et al., 2014).



Σχήμα 3. Biochar

Το biochar παράγεται κατά την πυρόλυση της βιομάζας. Κατά τη διεργασία αυτή πραγματοποιείται διάσπαση οργανικών ενώσεων σε απλούστερες, σε υψηλές θερμοκρασίες και σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου. Επειδή η πλήρης απουσία οξυγόνου είναι αδύνατη, κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης πραγματοποιείται οξείδωση σε μικρό βαθμό. Ο βαθμός οξείδωσης ωστόσο είναι πολύ μικρός συγκρινόμενος με εκείνον της διεργασίας καύσης, με αποτέλεσμα μεγάλο μέρος του άνθρακα να παραμένει στο στερεό και να μην απελευθερώνεται ως CO₂ στην ατμόσφαιρα. Κατά την πυρόλυση της βιομάζας παράγονται τρία είδη προϊόντων. Το αέριο κλάσμα (βιοαέριο), το υγρό κλάσμα (βιο-έλαιο) και το στερεό υπόλειμμα, το οποίο περιέχει άνθρακα και τέφρα. (Πελλέρα, 2011)

3.3.1 Χρήση του biochar ως προσροφητικό μέσο ανόργανων και οργανικών ρύπων.

Τα ανθρακούχα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα ως προσροφητικά υλικά για οργανικούς και ανόργανους ρύπους στο έδαφος και το νερό. (Ahmad, et al., 2014) Ο ενεργός άνθρακας είναι το πιο διαδεδομένο προσροφητικό, η χρήση του ωστόσο χαρακτηρίζεται ιδιαίτερα δαπανηρή. Η αναζήτηση οικονομικότερων μεθόδων έστρεψαν την προσοχή των ερευνητών στο biochar.

Το biochar εμφανίζει παρόμοια δομή με εκείνη του ενεργού άνθρακα, χωρίς να έχει υποστεί κάποια επεξεργασία για την ενεργοποίησή του, ενώ επιπλέον περιέχει ένα μη απανθρακωμένο κλάσμα. Το biochar οφείλει

την προσροφητική του ικανότητα στις πολυάριθμες λειτουργικές ομάδες, που μπορεί να περιέχει, όπως υδροξύλια, καρβοξύλια, φαινολικές ομάδες, καρβονύλια, καθώς επίσης νιτροομάδες και αμινομάδες. (Amonette J.E., Joseph, S., 2009)

Έτσι, η εξαιρετικά ετερογενής επιφάνεια του μπορεί να παρουσιάζει υδρόφιλα και υδρόφοβα τμήματα καθώς και όξινες και βασικές ιδιότητες και συμβάλλει στην ικανότητά του να αντιδρά με ένα ευρύ φάσμα οργανικών και ανόργανων ενώσεων. (Atkinson, et al., 2010) Τα ιδιαίτερα αυτά χαρακτηριστικά του biochar, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών για την ικανότητα του να προσροφά ανόργανους και οργανικούς ρύπους, στο έδαφος και στο νερό.

Η δομή και η χημική σύσταση συμπεριλαμβανομένης και της ειδικής του επιφάνειας, εξαρτώνται από τον συνδυασμό της πρώτης ύλης, σε συνδυασμό με τις συνθήκες πυρόλυσης, ιδιαίτερα τη θερμοκρασία.

Η θερμοκρασία πυρόλυσης μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση του biochar στην προσρόφηση οργανικών και ανόργανων ρύπων. Όταν η βιομάζα πυρολύεται σε υψηλή θερμοκρασία, τότε το παραγόμενο προϊόν είναι πιο αποτελεσματικό για οργανικούς ρυπαντές λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του πορώδους που αναπτύσσει, ενώ χαμηλή θερμοκρασία πυρόλυσης εξασφαλίζει στο biochar, μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε ανόργανες προσμείξεις, λόγω της παρουσίας περισσότερων οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων και της μεγαλύτερης απελευθέρωσης των κατιόντων. Ως εκ τούτου, όλα τα biochars δεν ενδείκνυνται για όλες τις εφαρμογές. (Ahmad, et al., 2014)

Το biochar προσροφά ικανοποιητικά οργανικές ενώσεις από υδατικά διαλύματα, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και του μικροπορώδους του. (Lou, et al., 2011)

Το biochar αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο προσροφητικό μέσο για τα βαρέα μέταλλα, καθώς πολλές εκθέσεις προβάλλουν αξιόπιστα στοιχεία για την πιθανή αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το νερό και την ακινητοποίηση τους στο έδαφος.

Η προσρόφηση ανιόντων όπως τα φθοριούχα, φωσφορικά, νιτρικά και άλλα, στηρίζεται σε ηλεκτροστατικές επιδράσεις μεταξύ ανιόντων και λειτουργικών ομάδων που περιέχουν αλκύλια και ενώσεις αζώτου. Σε σχέση με τα μέταλλα, έχουν γίνει λιγότερες μελέτες σχετικά με την απομάκρυνση ανιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση του biochar.

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης των διαφορετικών ποσοτήτων των προσροφητικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν (ζεόλιθος και πριονίδι) και διαφορετικού pH (6 και 11), στο χρώμα των υγρών αποβλήτων μελάσας. Επίσης έγινε μελέτη της προσροφητικής ικανότητας δείγματος Biochar σε δείγμα αποβλήτων μελάσας, μελετώντας την επίδραση που έχει ο χρόνος στην απορρόφηση, έτσι ώστε να διαπιστωθεί ο καταλληλότερος χρόνος παραμονής του δείγματος στην τάρακτο.

Πειραματικό μέρος

Υλικά και μέθοδοι

Υγρά απόβλητα μελάσας συλλέχθηκαν από βιομηχανία παραγωγής αρτοποιίας. Τα δείγματα μελάσας συλλέχθηκαν από την εκκροή της βάνας εξόδου της βιομηχανίας. Τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία του χρώματός τους και για τη μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των δύο προσροφητικών υλικών που θα αναφερθούν στη συνέχεια.

Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικά υλικά για την επεξεργασία της μελάσας, είναι ο ζεόλιθος και το πριονίδι, τα οποία υπέστησαν τη διαδικασία της κοσκίνησης, καταλήγοντας σε κλάσμα +125 -180.

Συμπληρωματικά, μελετήθηκε ο χρόνος παραμονής της προσροφητικής ουσίας δείγματος κοκάλων σε σκόνη, έτσι ώστε να βρεθεί ο κατάλληλος χρόνος παραμονής του υλικού προσρόφησης στο δείγμα μελάσας, για τη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του. Οι ουσίες αυτές χρησιμοποιήθηκαν σε διαφορετικές ποσότητες, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στο χρώμα του δείγματος.

Αρχικά, στο δείγμα μελάσας έγινε φυγοκέντρωση για δέκα λεπτά στα 25000 rpm (στροφές/δευτερόλεπτο), σε φυγόκεντρο Sorvall evolution RC, εξαιτίας του έντονου σκούρου χρώματος που είχε. Στη συνέχεια, το δείγμα υπέστη αραίωση σε αναλογία 1:10 με απιονισμένο νερό. Συγκεκριμένα, με την βοήθεια σιφωνίου των 50ml, δείγμα 100 ml μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml και η φιάλη συμπληρώθηκε ως τη χαραγή με απιονισμένο νερό.

Σε επόμενη φάση, γίνεται η προσθήκη του εκάστοτε προσροφητικού υλικού ζυγισμένου σε ζυγαριά Kern ABJ, σε διαφορετικές ποσότητες (1g, 3g, 5g), σε ογκομετρικές φιάλες των 100ml με την αραιωμένη μελάσα (100ml). Κατόπιν, έγινε η μέτρηση του pH σε κάθε δείγμα, με pHμετρο HANNA και στη συνέχεια οι ογκομετρικές φιάλες τοποθετήθηκαν σε τάρακτο για 1 μέρα. Μετά την ανάδευση, ξαναμετρήθηκε το pH των δειγμάτων για τυχόν μεταβολές του. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση στα 25000 rpm για 10 λεπτά και αρραίωση σε αναλογία 1/10. Πιο συγκεκριμένα, με την βοήθεια σιφωνίου του 1 ml, δείγμα 1ml μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 10 ml, όπου προστέθηκε μέχρι την χαραγή απιονισμένο νερό.

Τέλος, η μέτρηση της έντασης του χρώματος των δειγμάτων, έγινε σε φάσμα από 200-800nm με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου Helios a Thermo electron corporation. Επίσης, στο ίδιο φάσμα (200-800nm), έγινε και η μέτρηση των δειγμάτων σε pH 6 και 11. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε η μέτρηση της έντασης του χρώματος, φασματοσκοπικά, στα συγκεκριμένα μήκη κύματος των 270 και 380nm για κάθε δείγμα. Στη διαδικασία, χρησιμοποιήθηκε μάρτυρας (λευκό δείγμα), ο οποίος δεν περιείχε προσροφητικό υλικό.

Στο **Σχήμα 4**, απεικονίζονται τα όργανα και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας.



Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση ογκομετρικών φιαλών, ζυγαριάς, σιφωνίων πλήρωσης, φυγοκέντρου, φασματοφωτομέτρου και κυψελίδων χαλαζία.

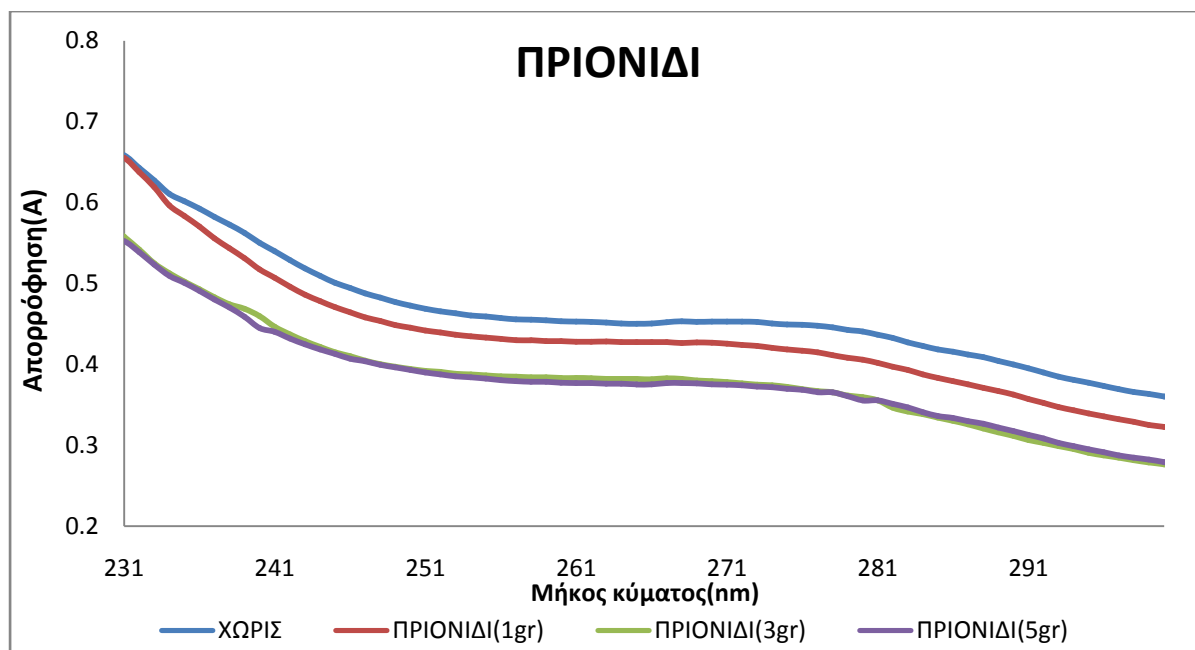
Αποτελέσματα και συζήτηση

Για την διεύρυνση της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων μελάσας με τη χρήση προσροφητικών υλικών, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις πριονιδιού και ζεόλιθου στις εξής ποσότητες του 1g, 3g και 5g.

Επεξεργασία με πριονίδι

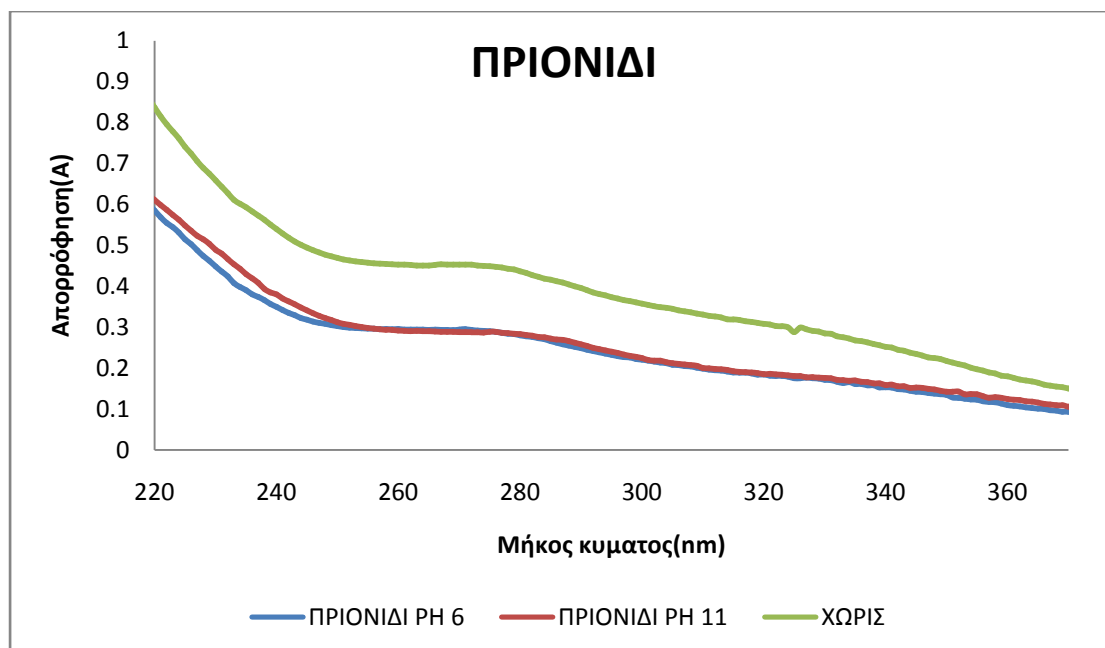
Αρχικά, αφού πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση στο δείγμα της μελάσας και στη συνέχεια αραιώση 1/10, λόγω του έντονου σκούρου χρώματος του διαλύματος, προστέθηκε πριονίδι σε ποσότητες 1g, 3g και 5g, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της ποσότητας του πριονιδιού στο χρώμα του δείγματος. Έπειτα, έγινε εκ νέου φυγοκέντρηση και αραιώση σε αναλογία 1/10, για να ακολουθήσει η φασματομέτρηση. Η μέτρηση του χρώματος έγινε φασματοσκοπικά σε φάσμα από 200 nm έως 800 nm και επιλεκτικά στα εξής μήκη κύματος των 270 nm και 380 nm.

Στο **Σχήμα 5**, παρατηρείται η επίδραση στο χρώμα των αποβλήτων μελάσας σε σχέση με την ποσότητα του πριονιδιού. Συγκεκριμένα, για τις ποσότητες των 3g και 5g δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ τους όσον αφορά την αλλαγή του χρώματος, ωστόσο υπάρχει διαφορά μεταξύ του 1g και των 3g (συνεπώς και 5g).



Σχήμα 5. Επίδραση της ποσότητας του πριονιδιού στο χρώμα του διαλύματος σε φάσμα από 200 nm έως 800 nm.

Στο **Σχήμα 6**, παρουσιάζεται η επίδραση του pH (6 και 11) του διαλύματος της μελάσας, στην προσροφητική ικανότητα του πριονιδιού. Από τα 250 nm έως τα 350 nm το pH δεν επηρεάζει την προσρόφηση, αλλά κάτω από τα 250 nm και πάνω από τα 350 nm, εμφανίζεται διαφορά, όπου το σχετικά ουδέτερο περιβάλλον (pH 6) ευνοεί την προσρόφηση.



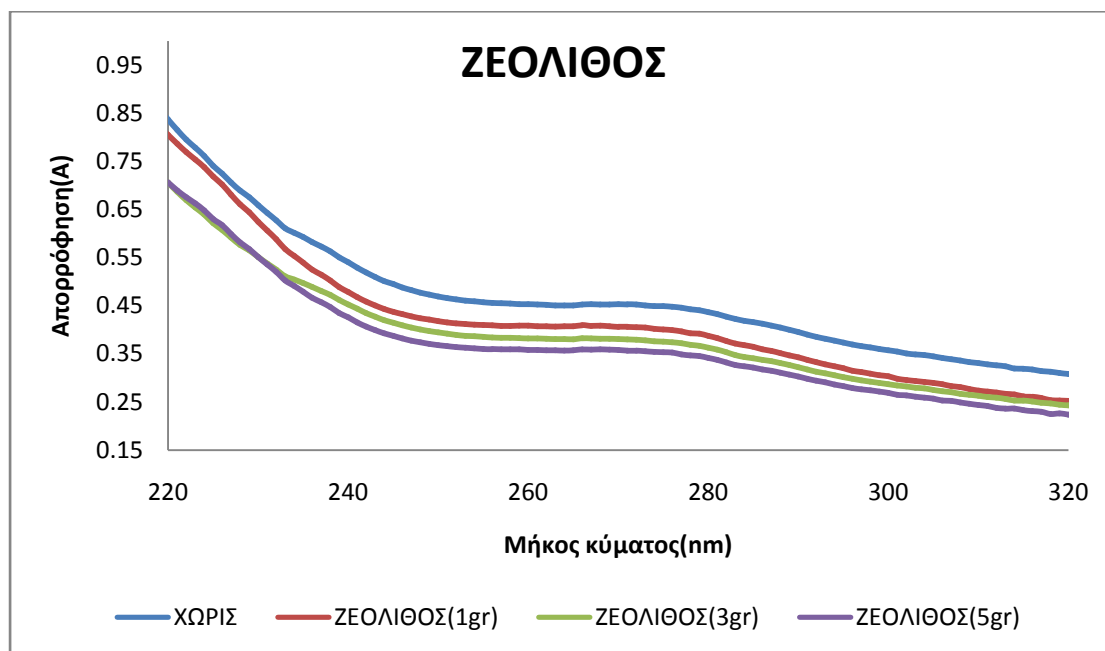
Σχήμα 6. Επίδραση του pH του διαλύματος της μελάσας με προσθήκη πριονιδιού στην αλλαγή του χρώματος.

Επεξεργασία με ζεόλιθο

Αρχικά, αφού πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρηση στο δείγμα της μελάσας και στη συνέχεια αραιώση 1/10, λόγω του έντονου σκούρου χρώματος του διαλύματος, προστέθηκε ζεόλιθος σε ποσότητες 1g, 3g και 5g, ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της ποσότητας του ζεόλιθου στο χρώμα του δείγματος. Έπειτα, έγινε εκ νέου φυγοκέντρηση και αραιώση σε αναλογία 1/10, για να ακολουθήσει η φασματομέτρηση. Η μέτρηση του χρώματος έγινε φασματοσκοπικά σε φάσμα από 200 nm έως 800 nm και επιλεκτικά στα εξής μήκη κύματος των 270 nm και 380 nm.

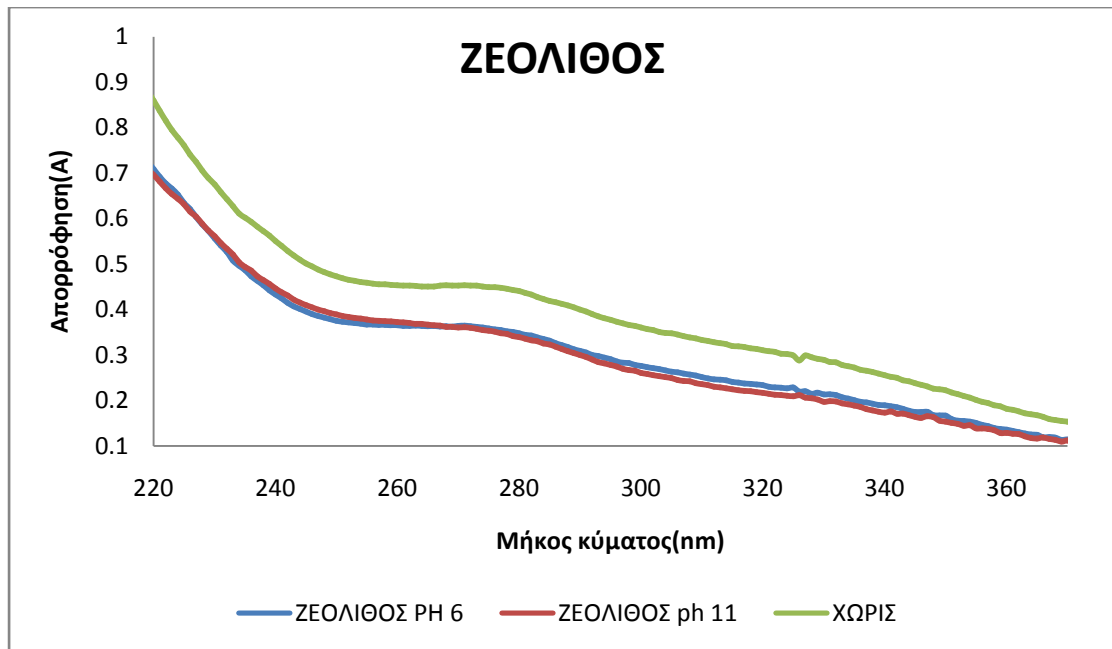
Στο **Σχήμα 7**, παρατηρείται η επίδραση στο χρώμα των αποβλήτων μελάσας σε σχέση με την ποσότητα του ζεόλιθου. Είναι εμφανές ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του ζεόλιθου, τόσο αυξάνεται η προσροφητική του

ικανότητα. Μεγαλύτερη προσρόφηση παρατηρείται στη μέγιστη ποσότητα των 5 g.



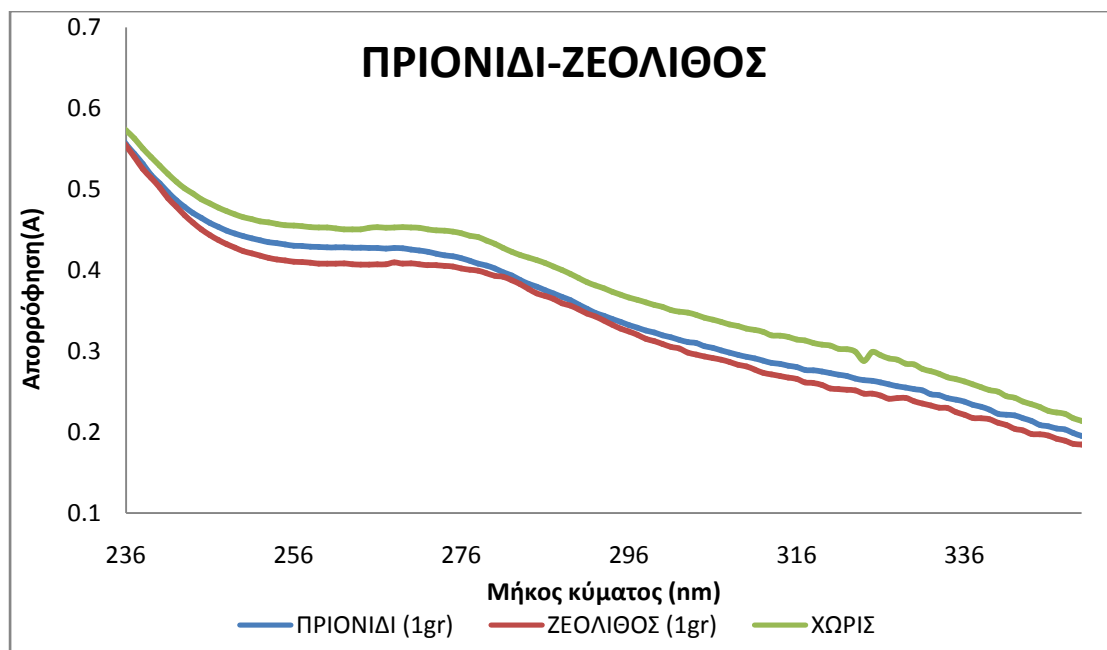
Σχήμα 7. Επίδραση της ποσότητας του ζεόλιθου στο χρώμα του διαλύματος σε φάσμα από 200 nm έως 800 nm.

Στο **Σχήμα 8**, παρουσιάζεται η επίδραση του pH (6 και 11) του διαλύματος της μελάσας, στην προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου. Παρατηρείται μικρή διαφορά στην προσρόφηση μετά από 300 nm, όπου φαίνεται ότι ο ζεόλιθος έχει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε βασικό περιβάλλον (11 pH).



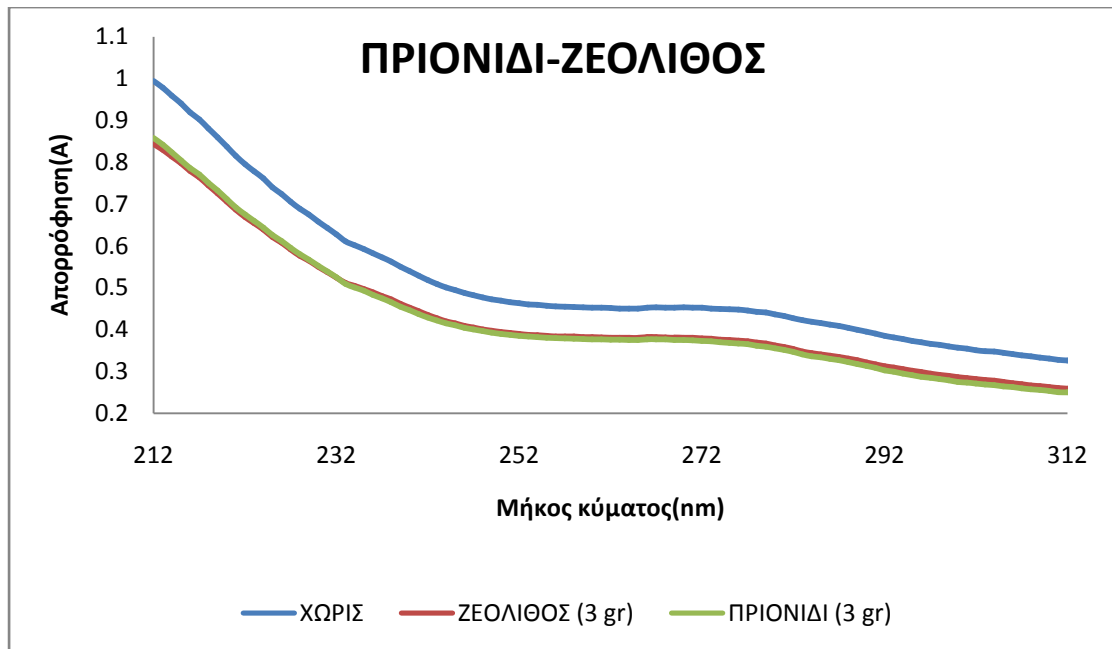
Σχήμα 8. Επίδραση του pH του διαλύματος της μελάσας με προσθήκη πριονιδιού στην αλλαγή του χρώματος.

Στο **Σχήμα 9**, γίνεται σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των δύο υλικών για την ποσότητα του 1g. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι ο ζεόλιθος προσροφά καλύτερα από το πριονίδι στην ποσότητα του 1g.



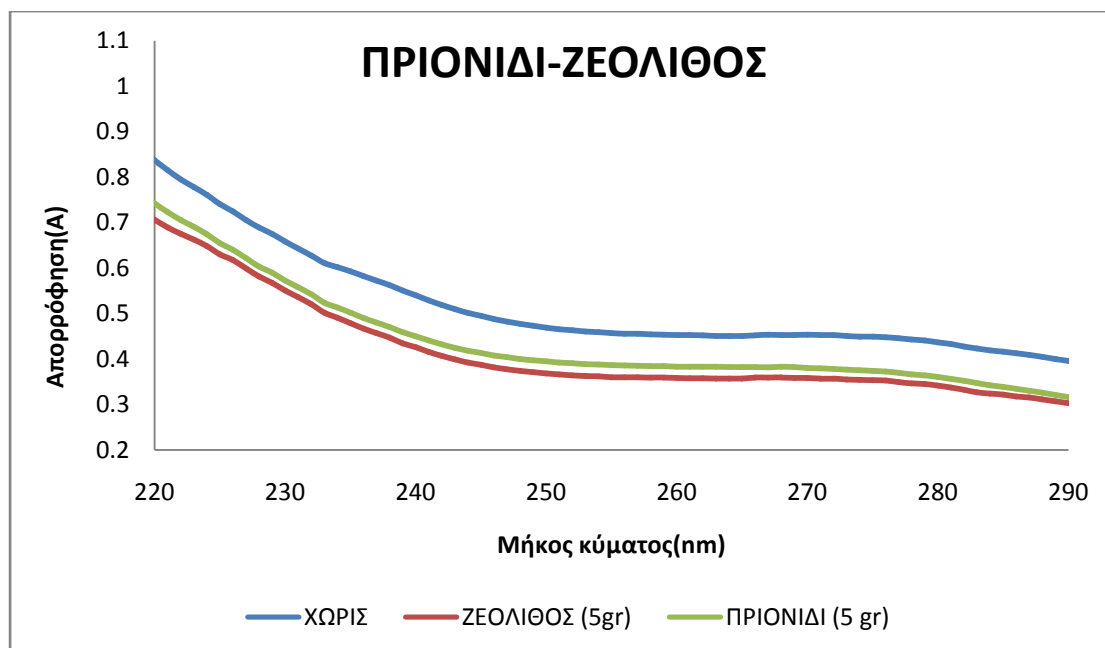
Σχήμα 9. Σύγκριση των δύο προσροφητικών υλικών στην ποσότητα του 1g σε σχέση με την αλλαγή του χρώματος.

Στο **Σχήμα 10**, συγκρίνεται η προσροφητική ικανότητα των δύο υλικών στην ποσότητα των 3g. Δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στην προσροφητικά ικανότητα των δύο υλικών.



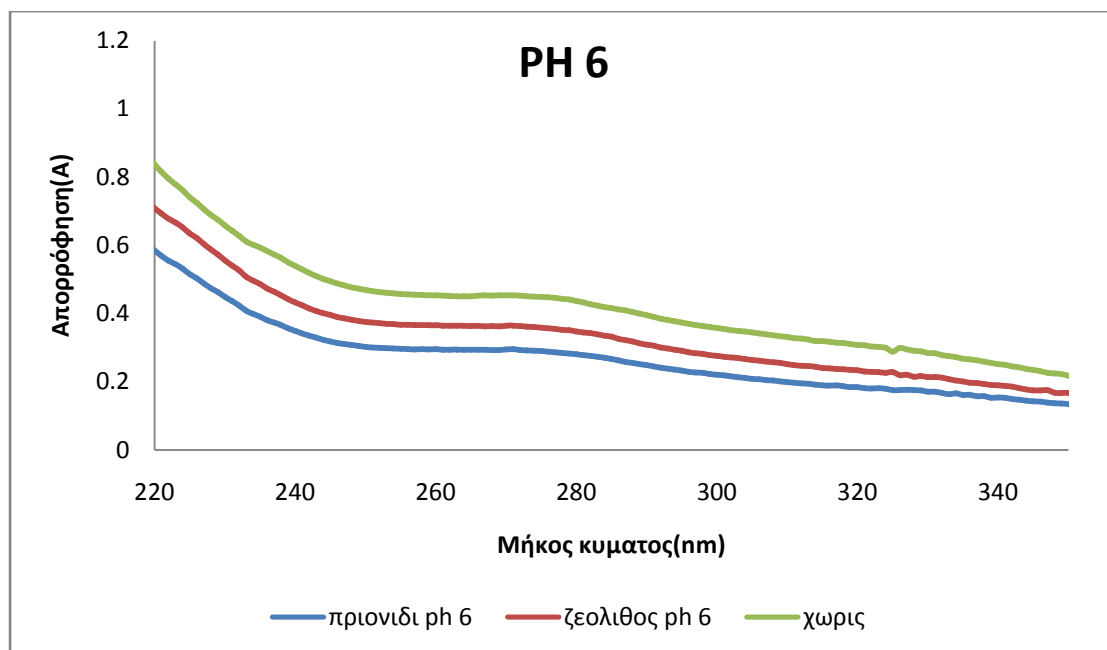
Σχήμα 10. Σύγκριση των δύο προσροφητικών υλικών στην ποσότητα των 3g σε σχέση με την αλλαγή του χρώματος.

Στο **Σχήμα 11**, συγκρίνεται η προσροφητική ικανότητα των δύο υλικών στην ποσότητα των 5g. Για αυτήν την ποσότητα, ο ζεόλιθος έχει καλύτερη προσροφητική ικανότητα από το πριονίδι.



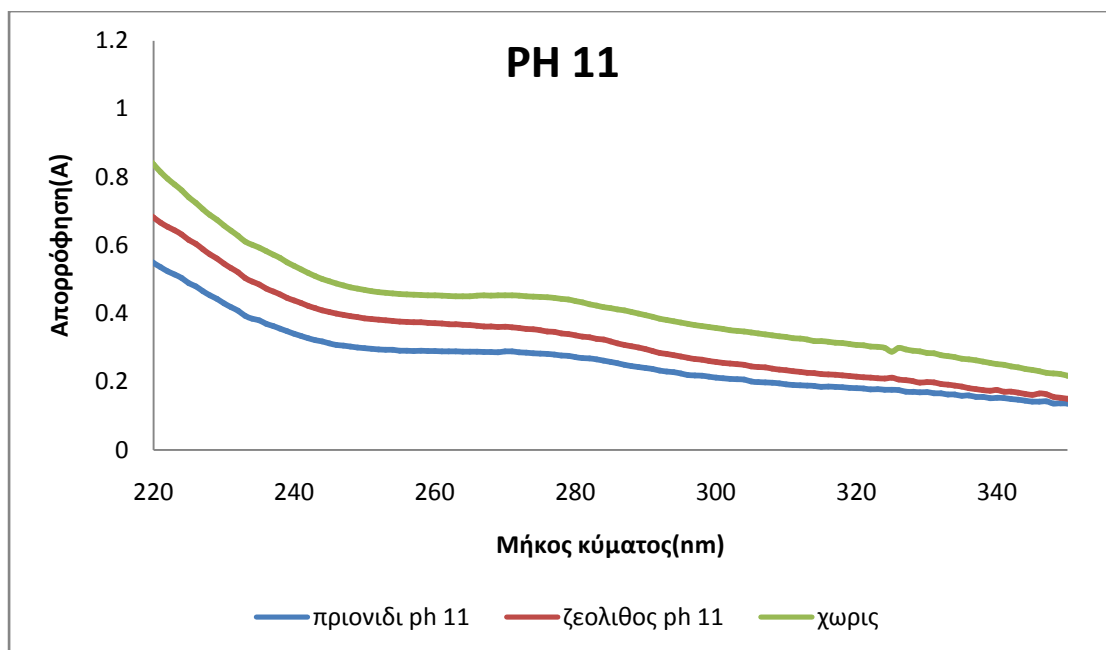
Σχήμα 11. Σύγκριση των δύο προσροφητικών υλικών στην ποσότητα των 5g σε σχέση με την αλλαγή του χρώματος.

Στο **Σχήμα 12** , γίνεται σύγκριση των δύο προσροφητικών υλικών σε pH 6, σε σχέση με την αλλαγή του χρώματος. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι το πριονίδι έχει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από τον ζεόλιθο σε αυτό το pH.



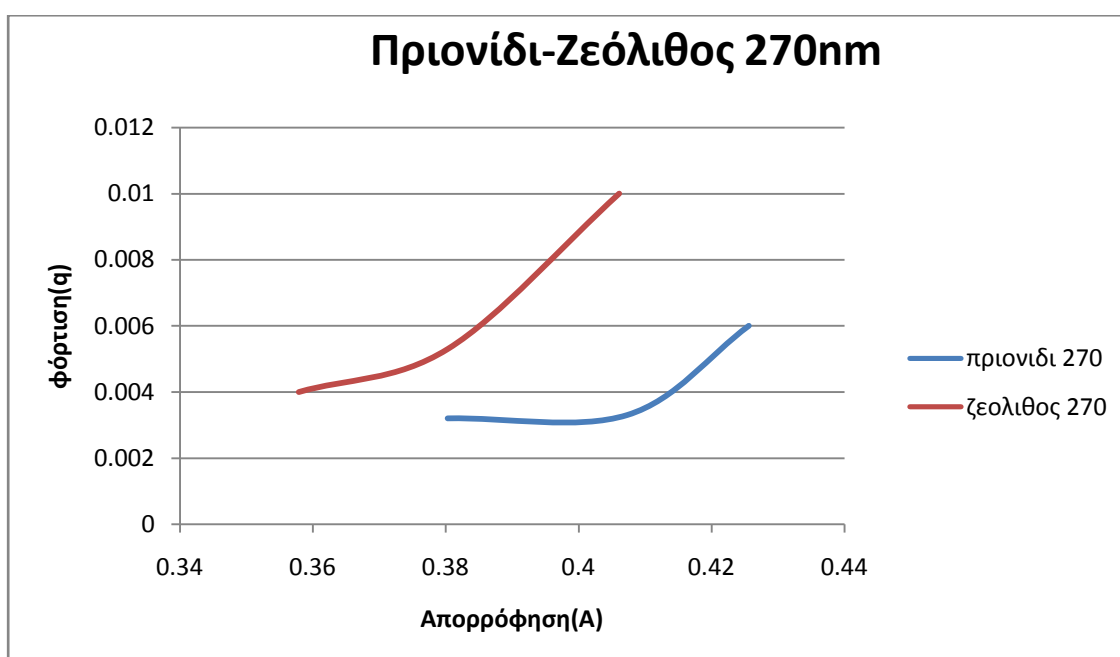
Σχήμα 12. Απορρόφηση των δύο προσροφητικών υλικών σε pH 6.

Στο **Σχήμα 13**, συγκρίνονται τα δύο προσροφητικά υλικά σε pH 11, σε σχέση με την αλλαγή του χρώματος του διαλύματος μελάσας. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται ότι το πριονίδι έχει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από τον ζεόλιθο σε αυτό το pH.



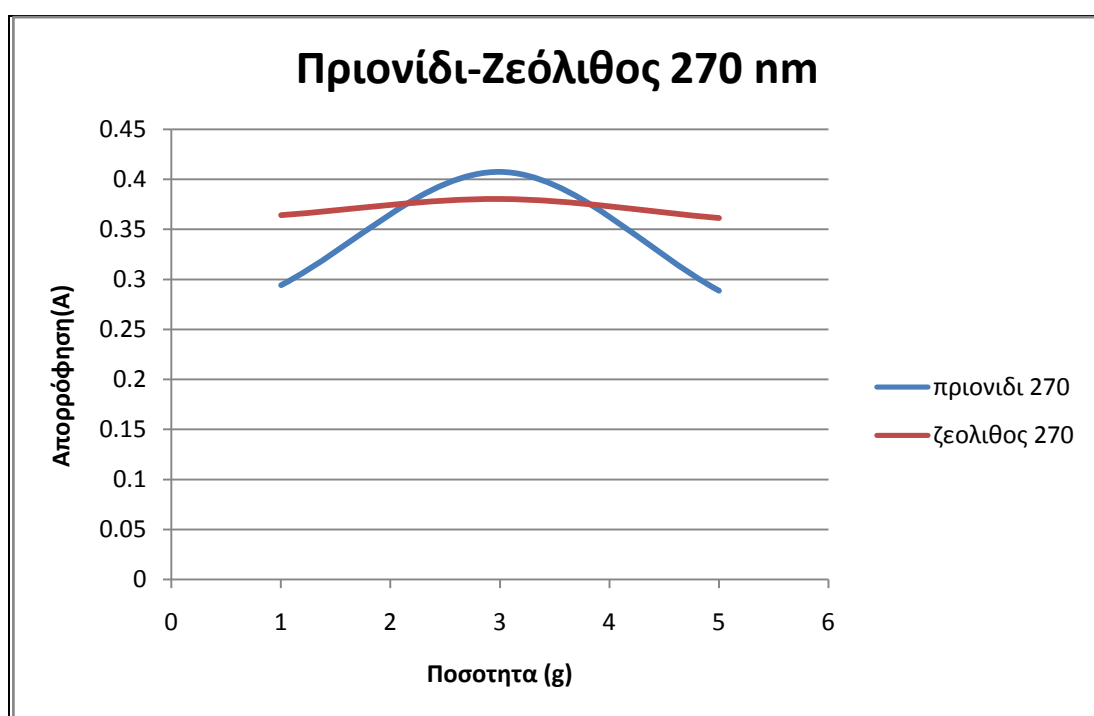
Σχήμα 13. Απορρόφηση των δύο προσροφητικών υλικών σε pH 11.

Στο **Σχήμα 14**, παρατηρείται η ικανότητα προσρόφησης των δύο υλικών, λαμβάνοντας υπ' όψην τη φόρτιση (q), η οποία δείχνει την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης του υλικού και συγκεκριμένα στο παρόν διάγραμμα φαίνεται ότι ο ζεόλιθος προσροφά καλύτερα στα 270 nm.



Σχήμα 14. Σχηματική απεικόνιση της απορρόφησης σε σχέση με τη φόρτιση.

Στο **Σχήμα 15**, παρατηρούμε την απορρόφηση των δύο υλικών σε σχέση με την ποσότητά τους. Το μήκος κύματος του φάσματος είναι στα 270 nm και οι ποσότητές τους σε g είναι 1, 3 και 5. Φαίνεται ότι στο 1g και στα 5g, ο ζεόλιθος έχει μεγαλύτερη απορρόφηση από το πριονίδι, οπότε και μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Ενώ, στα 3g το πριονίδι έχει μεγαλύτερη απορρόφηση, άρα και καλύτερη δράση.



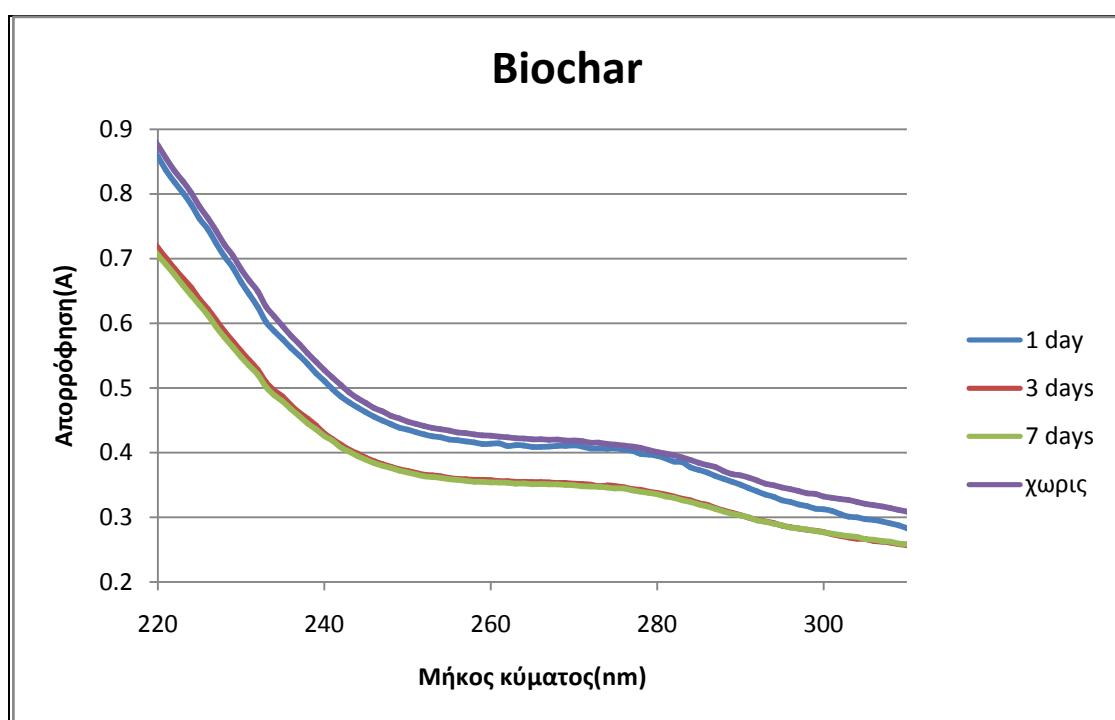
Σχημα 15. Σχηματική απεικόνιση της απορρόφησης των δύο υλικών σε σχέση με την ποσότητά τους.

Επεξεργασία με biochar για την διαπίστωση καταλληλότερου χρόνου απορρόφησης για μελλοντικές έρευνες.

Όπως προαναφέρθηκε στην αρχή του πειραματικού μέρους, έγινε διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας δείγματος Biochar σε δείγμα αποβλήτων μελάσας, μελετώντας την επίδραση που έχει ο χρόνος στην απορρόφηση, έτσι ώστε να διαπιστωθεί ο καταλληλότερος χρόνος

παραμονής του δείγματος στην τάρρακτο και να προταθεί ο χρόνος αυτός για μελλοντικές έρευνες.

Στο **Σχήμα 16**, απεικονίζεται η μεταβολή της απορρόφησης, συγκριτικά με το χρόνο. Φαίνεται ότι στη μία μέρα (1 day) δεν γίνεται επιθυμητή προσρόφηση, ενώ στις τρεις και επτά ημέρες γίνεται καλύτερη προσρόφηση, χωρίς να υπάρχει σημαντική διαφορά ανάμεσα στις δύο αυτές χρονικές περιόδους (3 days, 7 days).



Σχήμα 16. Προσροφητική ικανότητα του Biochar σε σχέση με το χρόνο.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η μεταβολή του χρώματος των υγρων μελάσας με προσρόφηση με πριονίδι και ζεόλιθο, καθώς και σε περιβάλλον pH 6 και 11. Αφού έγινε η διαδικασία που αναφέρεται στο πειραματικό μέρος ώστε τα δείγματα να είναι έτοιμα για ανάλυση, προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Το πριονίδι έχει καλύτερη προσροφητική ικανότητα σε ποσότητες 3g και σχετικά ουδέτερο περιβάλλον (pH 6) για κάποια μήκη κύματος αλλά δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ pH 6 και pH 11.
- Στον ζεόλιθο παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα, τόσο αυξάνεται η προσροφητική του ικανότητα. Η μέγιστη προσρόφηση εντοπίζεται σε ποσότητα 5g. Επίσης ο ζεόλιθος προσροφά καλύτερα σε βασικό περιβάλλον ωστόσο δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ pH 6 και pH 11.
- Το πριονίδι έχει καλύτερη προσροφητική ικανότητα από το ζεόλιθο σε pH 6 και pH 11.
- Καλύτεροι χρόνοι παραμονής του δείγματος στην τάρρακτο ώστε να γίνεται καλύτερη απορρόφηση της μελάσας είναι 3 μέρες και 7 μέρες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη Βιβλιογραφία:

Ahmad Mahtab, Anushka Upamali Rajapaksha, Jung Eun Lim, Ming Zhang, Nanthi Bolan, Dinesh Mohan, Meththika Vithanage, Sang Soo Lee, Yong Sik Ok (2014). « Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water»: A review Article. Chemosphere, Volume 99, March, Pages 19-33

Amonette, J.E., Joseph, S., (2009). «Characteristics of Biochar: Microchemical Properties». In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), Biochar for Environmental Management, Earthscan, London, 33-52.

Blonskaja & Zub, (2009). Possible ways for post – treatment of biologically treated wastewater from yeast factory. Journal of Environmental Engineering and Landscape Management, 17(4), 189-197

Blonskaja & Kamenev & Zub, (2006). Possibilities of using ozone for the treatment of wastewater from the yeast industry. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 55(1), 29-39.

Gottardi, G. and E. Galli, 1985. Natural Zeolites. Springer-Verlag (ed), Berlin.

Gulati, N., (2004). Conservation of resources using evaporation and spray drying technology for distillery and paper industries. In Tewari, P.K. (ed.), Liquid Asset, Proceedings of Indo-EU Workshop on Promoting Efficient Water Use in Agro-Based Industries, pp. 163-166. New Delhi, India: TERI Press.

Kobya M. & Delipinar S., (2008). Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. Journal of Hazardous Materials 154, 1133–1140

Kulkarni, A.K. (1998). Solar assisted photocatalytic oxidation of distillery waste. Indian Chemical Engineer 40 (2): 169-172

Lou, L., Wu, B., Wang, L., Luo, L., Xu, X., Hou, J., Xun, B., Hu, B., Chen, Y., (2011). «Sorption and ecotoxicity of pentachlorophenol polluted sediment amended with rice-straw derived biochar». Bioresour. Technol., 102 pp. 4036–4041]

Marcus, B. K. and W. E. Cornier, 1999. Going green with zeolites. Chemical Engineering Progress, June 1999.

McCabe W., Smith J., Harriot P. (2003). *Βασικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής*, 6η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.

Meier, W.M. and D.H. Olson, 1987. Atlas of zeolite structure types. Butterworths (ed). London.

Mercer, B.W. and L.L.Ames. 1978. Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment. p. 451–462. *In* Sand, L.B., Mumpton, F.A. (ed.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. Pergamon Press, Oxford.

Metcalf & Eddy, (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York

Metcalf & Eddy, (2003). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse*, 4th ed., McGraw-Hill, New York.

Milton M. Arimi et al(2013)Antimicrobial colorants in molasses distillery wastewater and their removal technologies. *International Biodeterioration & Biodegradation* 87 (2014) 34-43

Misaelides, P., A. Godelitsas, and A. Filippidis. 1995. The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions. *Fresenius Environmental Bulletin* 4: 227-231.

Virta, R. L., 1998. Zeolites. *Zeolites-1998*: 1-3.

Sanchez, M. E., Lindao, E., Margaleff, D., Martinez, O., Moran, A., (2009). «Pyrolysis of agricultural residues from rape and sunflowers: Production and characterization of bio-fuels and biochar soil management».

Satyawali, Y., & Balakrishnan, M. (2007). Removal of color from biomethanated distillery spent wash by treatment with activated carbons. *Bioresource Technology* 98: 2629-2635.

Valcke, E., E. Engels, and A. Cremers 1997. The use of zeolites as amendments in radiocaesium- and radiostrontium-contaminated soils: A soil-chemical approach. Part I: Cs-K exchange in clinoptilolite and mordenite. *Zeolites* 18:205-211.

VenkatS.Mane, P.V.VijayBabu (2011). Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-coast NaOH treated saw dust. *Desalination*, **273**, 321-329.

Vlyssides, A.G., Israilides, C.J., Loizidou, M., Karvouni, G., and Mourafeti, V. 1997. Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses. *Water Science and Technology* 36 (2-3): 271-278.

Zhang and Zhao and Zhou and Shi and Wanga and Ni, (2009). A novel UASB–MFC–BAF integrated system for high strength molasses wastewater treatment and bioelectricity generation. *Bioresource Technology* 100, 5687–5693.

Ελληνική Βιβλιογραφία:

Μανασσής Μ. (2001). Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία του νερού. Εκδόσεις Τζιόλα, 2η έκδοση, Θεσσαλονίκη.

Μαρκόπουλος, Θ. & Γ Τριανταφύλλου, 2003. Αξιολόγηση ζεολιθικών τόφφων με στόχο την αποσκλήρυνση νερών. Πρακτικά 4ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 29-31 Μαΐου 2003.

Πελλέρα Φραντζέσκα., (2011). «Χρήση βιο-εξανθρακώματος (biochar) για την αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά .

Στάμου Α.Ι. & Βογιατζή Ζ.Σ. (1994). Βασικές Αρχές και Σχεδιασμός Συστημάτων Επεξεργασίας Αποβλήτων, Έκδοση ΤΕΕ, Αθήνα.

