



Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό  
Ίδρυμα Θεσσαλονίκης

Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας και  
Τεχνολογίας Τροφίμων & Διατροφής

Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

*«Ισόθερμες προσρόφησης του μπλε του μεθυλενίου σε  
επεξεργασμένους και μη ιστούς του φυτού cactus oruntia»*



**ΛΑΖΑΡΙΔΗΣ ΙΠΠΟΚΡΑΤΗΣ**

**ΣΑΔΑΝΑ ΑΔΑΜΑΝΤΙΑ-ΜΑΡΙΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Μ. ΚΑΠΝΙΣΤΗ**

**ΣΙΝΔΟΣ 2018**

## **Ευχαριστίες**

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Χημείας του τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του Αλεξάνδρειου Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκης, υπό την επίβλεψη της κ. Καπνιστή την οποία και ευχαριστούμε θερμά για την άμεση ανταπόκριση και τη πολύτιμη βοήθειά της, τη στήριξη και κυρίως την υπομονή της κατά τη διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής.

## Πίνακας περιεχομένων

<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>6</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>7</b>
<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	
<b>1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>8</b>
<b>2.ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ</b>	
2.1 Γενικά.....	9
2.2 Κατηγορίες χρωστικών.....	9
2.2.1. Πιγμέντα.....	9
2.2.2 Βαφές.....	9
2.2.3 Σύσταση οργανικών χρωστικών.....	10
2.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον.....	11
2.5 Μέθοδοι απομάκρυνσης.....	11
<b>3.ΜΠΑΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ</b>	
3.1 Περιγραφή.....	12
3.2 Χαρακτηριστικά και εφαρμογές του MB.....	12
3.3 Κίνδυνοι και επιπτώσεις.....	13
<b>4. ΡΟΦΗΣΗ</b>	
4.1 Γενικά.....	14
4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση.....	15
4.2.1 pH.....	15

4.2.2 Η θερμοκρασία.....	15
4.2.3 Δόση προσροφητικού.....	15
4.2.4 Παρουσία άλλων ουσιών.....	16
4.3 Στάδια της προσρόφησης.....	16
4.4 Ισόθερμες προσρόφησης.....	16
4.4.1 Ισόθερμη Langmuir.....	18
4.4.2 Ισόθερμες Freundlich.....	18
<b>5. ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ</b>	
5.1 Γενικά.....	19
5.1.1 Ενεργός άνθρακας.....	19
5.1.2 Άλλα προσροφητικά μέσα.....	20
5.1.3 Βιορροφητικά υλικά.....	20
5.1.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την βιορρόφηση του MB.....	20
<b>6. ΦΡΑΓΚΟΣΥΚΙΑ (<i>Opuntia ficus indica</i>)</b>	
6.1 Χαρακτηριστικά.....	22
6.2 Εφαρμογές της φραγκοσυκιάς στα τρόφιμα.....	23
6.3 Χρήσεις της φραγκοσυκιάς .....	25
6.4 Χρήσεις της φραγκοσυκιάς ως προσροφητικό.....	25
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	
1. Αντιδραστήρια και όργανα.....	26
2. Προσροφητικά υλικά.....	27
3. Προσδιορισμός MB.....	28
4. Προσδιορισμός της τιμής $pH_{pzc}$ .....	30

5. Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR).....	31
6. Παρασκευή διαλυμάτων MB .....	32
7. Προσδιορισμός pH βέλτιστης προσροφητικής ικανότητας.....	32
8.Μελέτη της ισορροπίας- ισόθερμες προσρόφησης.....	33
9. Έλεγχος επίδρασης ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά.....	35
10. Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού.....	35
11.Κινητική μελέτη.....	35

## **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ**

1. Χαρακτηρισμός των υλικών.....	36
2. Επίδραση της τιμής pH.....	37
3. Μελέτη ισορροπίας.....	40
4. Μελέτη επίδρασης ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά.....	43
5. Μελέτη επίδρασης της ποσότητας του προσροφητικού.....	45
6. Κινητική μελέτη.....	46
7. Ανάλυση των φασμάτων FTIR.....	48

## **ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....49**

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....50**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Βιομηχανίες οι οποίες χρησιμοποιούν χρωστικές ουσίες, όπως οι κλωστοϋφαντουργίες, ευθύνονται για την παρουσία συνθετικών χρωστικών στο υδάτινο περιβάλλον. Εφαρμόζονται διάφορες φυσικές και χημικές διεργασίες για την απομάκρυνση των χρωστικών. Μεταξύ των μεθόδων κερδίζει συνεχώς έδαφος η προσρόφηση των ρυπαντών σε διάφορα στερεά προσροφητικά μέσα. Η διαχείριση των στερεών αποβλήτων αποτελεί επίσης πρόκληση για τις επιστήμες του περιβάλλοντος.

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετάται η προσρόφηση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου (MB) σε φυτικούς ιστούς οι οποίοι ελήφθησαν από τα φύλλα (κλαδώδια) του φυτού *Opuntia ficus indica*, κοινώς φραγκοσυκιά. Το φυτό επιλέχθηκε ως φθινό υλικό και άφθονο στη φύση. Οι ιστοί υπέστησαν όξινη κατεργασία με  $\text{HNO}_3$  και  $\text{H}_3\text{PO}_4$  για να μελετηθεί η προσρόφηση σε υλικό χωρίς κατεργασία (cactus-raw) και σε χημικά τροποποιημένα (cactus- $\text{HNO}_3$ , cactus- $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Τα προσροφητικά υλικά μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) και μετρήθηκε το ζ-δυναμικό ώστε να ληφθούν πληροφορίες για το φορτίο της επιφάνειας των υλικών. Κατασκευάστηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης και η μαθηματική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με την προσαρμογή τους στα μοντέλα Langmuir και Freundlich. Η αξιολόγηση της επάρκειας των μαθηματικών μοντέλων έγινε με τη σύγκριση του συντελεστή προσαρμοστικότητας,  $R^2$ . Πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη της προσρόφησης για να βρεθεί ο χρόνος επίτευξης ισορροπίας. Μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων όπως το pH, η ποσότητα του προσροφητικού υλικού και η παρουσία της παρεμποδιστικής ουσίας  $\text{NaNO}_3$ . Η συγκέντρωση του MB μετρήθηκε με φασματοφωτομετρία υπεριώδους –ορατού. Διαπιστώθηκε ότι και τα τρία προσροφητικά υλικά είναι κατάλληλα για την απομάκρυνση του MB από υδατικά διαλύματα, με προσροφητική ικανότητα 67.8 mg/g, 70.2 mg/g και 68.8 mg/g για τα υλικά cactus-raw, cactus- $\text{H}_3\text{PO}_4$  και cactus- $\text{HNO}_3$  αντίστοιχα.

## ABSTRACT

The presence of synthetic dyes in the aquatic environment is due to industries that use dyestuffs such as textiles. Various physical and chemical techniques have been used to remove dyes. Among the methods, adsorption is a conventional process for dye removal from contaminated water. Solid waste management is also a challenge for environmental science.

In the present study, plant tissues of *Opuntia ficus indica* cladodes were used for the removal of methylene blue (MB) from its aqueous solutions as a model compound. The plant was chosen as a cheap and abundant material in nature. The plant tissues were acid treated with HNO<sub>3</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> to study adsorption on cactus-raw material and chemically modified (cactus-HNO<sub>3</sub>, cactus-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). The sorbents were characterized by infrared spectroscopy and ζ-potential measurements were performed to obtain the necessary information for the surface charge of the sorbents.

Batch experiments were performed to construct the sorption isotherms. The experimental data were modeled by the Langmuir and Freundlich equations. The fitting was evaluated according to the correlation coefficient,  $R^2$ . A kinetic study of adsorption was conducted to examine the effect of contact time. The influence of parameters such as the initial pH value, the sorbent dosage and the presence of inhibitory substances with the addition of NaNO<sub>3</sub>, was also studied. MB concentration was measured by UV-Vis spectrophotometry. It was found that the three adsorbents are suitable for the removal of MB from aqueous solutions with sorption capacities 67.8 mg/g, 70.2 mg/g και 68.8 mg/g for cactus-raw, cactus-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and cactus-HNO<sub>3</sub> respectively.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα μεγάλο μέρος των αποβλήτων που οδηγούν στην ρύπανση των υδάτων αφορά τα υγρά απόβλητα τα οποία προέρχονται από βιομηχανίες υφασμάτων, χαρτιού, τροφίμων και καλλυντικών που χρησιμοποιούν χρωστικές για τον χρωματισμό των τελικών προϊόντων τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επιμόλυνση των υδάτων με χρωστικές, οι οποίες είναι επικίνδυνες όταν ιζηματοποιηθούν αφού επηρεάζουν το υδρόβιο οικοσύστημα, οι επιπτώσεις της μόλυνσης του οποίου μπορεί να φτάσει μέχρι τον άνθρωπο διαμέσου της τροφικής αλυσίδας. Η παρουσία αυτών των ουσιών εμποδίζει την διείσδυση του φωτός και επομένως καθυστερεί την φωτοσύνθεση ενώ προκαλείται ευτροφισμός εξαιτίας των περιεχόμενων συστατικών τους.

Έχουν γίνει προσπάθειες για την απομάκρυνση των χρωστικών, με την εφαρμογή μεθόδων όπως η βιο-υποβάθμιση, η βιοσυσσώρευση και η βιορόφηση.

Κατά την βιο-υποβάθμιση (biodegradation) οι μικροοργανισμοί διασπούν κάποιο υλικό με οργανικό υπόστρωμα προκειμένου να το αξιοποιήσουν σαν πηγή άνθρακα και ενέργειας. Με την εφαρμογή αυτής της μεθόδου όμως υπάρχει κίνδυνος να σχηματιστούν παραπροϊόντα με μεγαλύτερη τοξικότητα από τους αρχικούς ρύπους.

Ως βιοσυσσώρευση (bioaccumulation) καθορίζεται η συσσώρευση των ρύπων μέσα στα κύτταρα. Είναι μια χρονοβόρα μέθοδος αφού αρχικά γίνεται προσρόφηση των ρύπων στην επιφάνεια των κυττάρων και στην συνέχεια μετακινούνται στο εσωτερικό τους όπου και συσσωρεύονται.

Η βιορόφηση (biosorption) αποτελεί μια απλή φυσικοχημική μέθοδο που μοιάζει με την συμβατική προσρόφηση. Η διαφορά βρίσκεται στην φύση του προσροφητικού, όπου στην βιορόφηση το υλικό είναι βιολογικής προέλευσης <sup>{1}</sup>.

Ο σκοπός αυτής της εργασίας είναι να μελετηθεί η απομάκρυνση του μπλε του μεθυλενίου με την χρήση των χημικά τροποποιημένων φύλλων (κλαδώδια) του φυτού *Opuntia ficus indica*.



## **2. ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ**

### **2.1 Γενικά**

Η πρόσθετη ουσία που έχει την ικανότητα να χρωματίζει ένα υλικό ή να αλλάζει το υπάρχον χρώμα του, ονομάζεται χρωστική. Οι χρωστικές ουσίες διακρίνονται σε βαφές (χρώματα) «dyes» και πιγμέντα «pigments». Χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανίες χαρτιού, υφασμάτων, φαρμάκων και καλλυντικών, τροφίμων, πλαστικών αλλά και για την παραγωγή μελανιών. Η διαφορά των βαφών από τα πιγμέντα αφορά την ικανότητα διάλυσης τους στο νερό ή άλλα μέσα διάλυσης. Οι βαφές είναι διαλυτές στο υπόστρωμα με το οποίο έρχονται σε επαφή και διαχέονται σε αυτό μέσω των μορίων τους ενώ τα πιγμέντα είναι αδιάλυτα και για την σταθεροποίησή τους στο υπόστρωμα απαιτείται η χρήση ρητινών. Γενικά, οι βαφές έχουν πιο φωτεινές αποχρώσεις σε σχέση με τα πιγμέντα αλλά μειονεκτούν στην διάρκεια και την σταθερότητα <sup>{2,3}</sup>.

### **2.2 Κατηγορίες χρωστικών**

#### **2.2.1 Πιγμέντα**

Τα πιγμέντα αποτελούνται από οργανικά ή ανόργανα στερεά τα οποία είναι αδιάλυτα στο μέσο διάλυσής τους. Συνήθως είναι ανόργανα άλατα και οξείδια, όπως οξείδια χρωμίου και σιδήρου. Κατά την εναπόθεσή τους στο υπόστρωμα διατηρούν την μορφή τους είτε είναι σκόνη είτε κρύσταλλοι, η αλλαγή χρώματος συμβαίνει με επιλεκτική απορρόφηση ή με σκέδαση του φωτός. Είναι ανθεκτικές χρωστικές και ως προς τους διαλύτες αλλά και ως προς την θέρμανση και την εξασθένηση του χρώματος.

#### **2.2.2 Βαφές**

Οι βαφές είναι έγχρωμες ουσίες διαλυτές και ο χρωματισμός του υποστρώματος συμβαίνει με επιλεκτική απορρόφηση του φωτός. Χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, τις φυτικές και τις συνθετικές.

Οι φυσικές χρωστικές προέρχονται από μέρη φυτών όπως οι ρίζες, ο φλοιός, τα φύλλα όπως η κουρκουμίνη από τον κουρκουμά ή η κροκετίνη από τον κρόκο, από μέρη ζώων ή ζουφίων όπως το καρμινικό οξύ που προέρχεται από την πολτοποίηση αποξηραμένων σωμάτων του εντόμου κοχενίλλη (*Dactylopius coccus*) και από έγχρωμα ανόργανα συστατικά ορυκτών όπως το Ultramarine blue.

Οι συνθετικές χρωστικές προέρχονται από τα κλασματικά προϊόντα της ανθρακικής πίσσας όπως το βενζόλιο, η ναφθαλίνη, το ανθρακένιο κλπ. Αυτές οι χρωστικές έχουν την δυνατότητα να παραχθούν σε μεγάλες ποσότητες και προσδίδουν έντονους τόνους χρώματος σε σχέση με τις φυσικές όπου οι αποχρώσεις τους είναι απαλές.

### **2.3 Σύσταση οργανικών χρωστικών**

Η ικανότητα των οργανικών χρωστικών να χρωματίζουν το υπόστρωμα με το οποίο έρχονται σε επαφή στηρίζεται στην επιλεκτική απορρόφηση, δηλαδή στην απορρόφηση τμήματος της ορατής περιοχής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Κάθε χρωστική έχει συγκεκριμένο χρώμα το οποίο καθορίζεται από την χρωμοφόρα ομάδα του ενώ η ένταση του χρώματος και η διαλυτότητά του από την αυξόχρωμη.

Οι χρωμοφόρες και οι αυξόχρωμες ομάδες είναι ακόρεστες ενώσεις που όταν βρίσκονται σε συζυγία, το μόριο εμφανίζεται χρωματισμένο. Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες είναι η καρβοξυλομάδα, η ανθρακική ομάδα η αζω-ομάδα κλπ., ενώ οι αυξόχρωμες είναι οι αμίνες, η μεθυλομάδα, η υδροξυλομάδα κλπ.

Με βάση τη χρωμοφόρα ομάδα τους οι οργανικές χρωστικές ταξινομούνται σε αζωικά χρώματα, χρώματα θείου, νιτρικά χρώματα κλπ., ενώ ανάλογα με την «συγγένεια» που αναπτύσσουν με το υπόστρωμα με το οποίο θα έρθουν σε επαφή διαχωρίζονται σε όξινα χρώματα για υποστρώματα που περιέχουν πρωτεΐνες και πολυαμίδια όπως το νάιλον, το μετάξι, το δέρμα και το μαλλί, χρώματα διασποράς για υδρόφοβα υποστρώματα όπως ο πολυεστέρας, απλά και χρώματα αντιδράσεως για υποστρώματα που περιέχουν κυτταρίνη όπως το χαρτί και βασικά χρώματα που αφορούν ακρυλικά υποστρώματα.

## **2.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον**

Εκτός από τις εμφανείς επιπτώσεις δηλαδή την εμφάνιση έντονης οσμής και την αλλαγή του χρώματος των υδάτων, οι πιο σοβαρές αφορούν την επιμόλυνση όλου του υδάτινου οικοσυστήματος αφού προκαλούν αύξηση του BOD, εμποδίζουν την φωτοσύνθεση και την ανάπτυξη των φυτών, λόγω της εξάτμισής τους αυξάνεται η τοξικότητα του αέρα και τέλος τα συστατικά τους είναι καρκινογόνα και προκαλούν αλλεργίες.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των χρωστικών από τα υγρά απόβλητα, αυτές μπορεί να είναι είτε χημικές είτε φυσικές είτε μικροβιολογικές. Στις χημικές μεθόδους χρησιμοποιείται κάποιος οξειδωτικός παράγοντας όπως το υπεροξειδίο ή το όζον ή μπορεί να εφαρμοστεί UV ακτινοβολία παρουσία υπεροξειδίου. Στις μικροβιολογικές μεθόδους αξιοποιούνται βακτήρια, ζύμες και μύκητες για τον αποχρωματισμό ενώ στις φυσικές μεθόδους ανήκει η προσρόφηση που αποτελεί και την επικρατέστερη, η διήθηση με τη χρήση μεμβρανών, η ιοντοανταλλαγή και τέλος, η ακτινοβολήση.

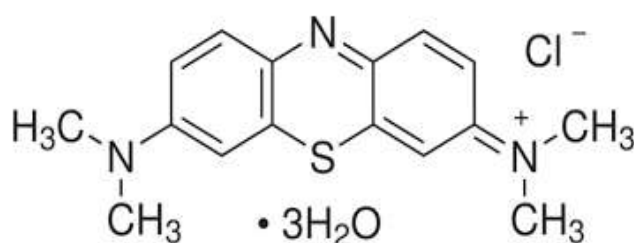
## **2.5 Μέθοδοι απομάκρυνσης**

Για την απομάκρυνση του μπλε του μεθυλενίου προτιμώνται κυρίως φυσικοχημικές μέθοδοι, αφού οι μικροβιολογικές δεν ενδείκνυνται για την απομάκρυνση χρωστικών. Επομένως χρησιμοποιούνται κυρίως κροκιδωτικά, οξειδωτικοί παράγοντες, η υπερδιήθηση και η προσρόφηση. Από τους προαναφερόμενους τρόπους απομάκρυνσης η πιο αποτελεσματική και οικονομική είναι η προσρόφηση.

### 3. ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ

#### 3.1 Περιγραφή

Είναι μια βασική συνθετική χρωστική, αποτελείται από κρυστάλλους ή σκόνη σκούρου πράσινου χρώματος, ενώ σε υδατικά ή αλκοολικά διαλύματα αποκτά βαθύ μπλε χρώμα. Είναι άοσμο και είναι διαλυτό στο νερό, και την αιθανόλη. Έχει σημείο τήξης τους 100° με 110°C. Ανήκει στην κατηγορία των αζω-διφαινολικών χρωμάτων και πιο ειδικά των θειαζινών.



Εικόνα 1: Η δομή του μπλε του μεθυλενίου

#### 3.2 Χαρακτηριστικά και εφαρμογές του MB

Εμποδίζει την οξείδωση των αμινών των πρωτεϊνών και μειώνει την μεθαιμογλοβίνη στα ερυθρά αιμοσφαίρια. Χρησιμοποιείται στην κλωστοϋφαντουργία για την βαφή μάλλινων, μεταξωτών και βαμβακερών και τον χρωματισμό του χαρτιού.

Είναι γνωστό για την ισχυρή προσροφητική του δράση πάνω σε στερεά σώματα και συχνά χρησιμοποιείται ως μοντέλο απομάκρυνσης οργανικών ενώσεων από υδατικά διαλύματα.

Βρίσκει εφαρμογή και στην μικροβιολογία, σαν βακτηριακή χρωστική όπου με την χρώση των βακτηρίων μελετάται η μορφολογία τους. Στην χημεία χρησιμοποιείται σαν δείκτης οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, αφού υποδεικνύει την παρουσία ή την απουσία O<sub>2</sub>. Παρουσία O<sub>2</sub> το διάλυμα που περιέχει μπλε του μεθυλενίου είναι σκούρο μπλε ενώ όταν απομακρυνθεί το O<sub>2</sub> αποχρωματίζεται. Πάνω σε αυτήν την ιδιότητα του, έχει βασιστεί και το Methylene Blue Dye Reduction test, το οποίο αξιολογεί το

νωπό αλλά και το παστεριωμένο γάλα αφού υποδεικνύει το μικροβιακό φορτίο του {4}.

### **3.3 Κίνδυνοι και επιπτώσεις**

Είναι μια τοξική ουσία, επιβλαβής για τον άνθρωπο και τα ζώα. Προκαλεί ερεθισμό στα μάτια και το δέρμα και δυσκολία στην αναπνοή, ενώ κατά την κατάποση παράγεται μια αίσθηση καψίματος και ερεθισμού στο γαστρικό σωλήνα. Επίσης προκαλεί ναυτία, εμετό, διάρροια, σπασμούς και ταχυκαρδία, ενώ αν θερμανθεί εκλύει τοξικά αέρια όπως οξείδια του άνθρακα.

Το μπλε του μεθυλενίου χρησιμοποιείται ευρέως στην ιατρική σε διάφορες θεραπευτικές και διαγνωστικές διαδικασίες αφού χορηγείται για την αντιμετώπιση της μεθαιμογλοβιναιμίας, ως αντίδοτο στη δηλητηρίαση από υδροκυάνιο και CO, χρησιμοποιείται ως αντισηπτικό και απολυμαντικό αλλά και για τη χρώση ιστών. Εξαιτίας των αγχολυτικών και αντικαταθλιπτικών ιδιοτήτων του χορηγείται για τη θεραπεία ψυχιατρικών διαταραχών.

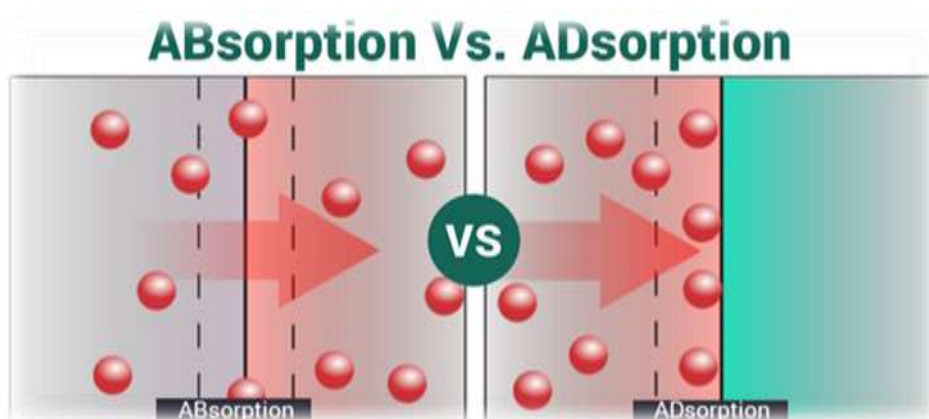
Έρευνες έχουν αποδείξει πως η ελεγχόμενη κατανάλωση του σε μικρές δόσεις οδηγεί στη βελτίωση της απομνημόνευσης και την εξάλειψη των αισθημάτων φόβου.

Στη μικροβιολογία χρησιμοποιείται για τη χρώση βακτηρίων αλλά και για την ανίχνευση των νουκλεϊκών οξέων.

## 4. ΡΟΦΗΣΗ

### 4.1 Γενικά

Η ρόφηση αναφέρεται στην απορρόφηση και στην προσρόφηση. Η διαφορά τους είναι πως η προσρόφηση είναι μια επιφανειακή διεργασία, ενώ αντίθετα στην απορρόφηση συμβαίνει διάλυση μιας ουσίας σε έναν διαλύτη.



**Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της απορρόφησης και της προσρόφησης**

Η προσρόφηση αποτελεί ένα επιφανειακό φαινόμενο κατά το οποίο λαμβάνει χώρα η συσσώρευση ή η συγκέντρωση μιας ουσίας στην επιφάνεια ή διεπιφάνεια μεταξύ δυο φάσεων. Το υλικό στην επιφάνεια του οποία συμβαίνει η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ενώ η ουσία που προσροφάται χαρακτηρίζεται προσροφημένη ουσία. Έτσι, αναπτύσσονται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια των στερεών με τις οποίες μπορούν να συγκρατηθούν ξένα άτομα, μόρια ή ιόντα <sup>{5}</sup>.

Θεωρείται ως μια αποτελεσματική μέθοδος για την ταχεία ελάττωση της συγκέντρωσης των ρύπων όπως τα οργανικά κατάλοιπα, τα μεταλλικά ιόντα και οι χρωστικές. Είναι μια απλή μέθοδος κατά την οποία δεν απαιτείται υψηλή θερμοκρασία, σε αντίθεση με τους περισσότερους φυσικούς και χημικούς αποχρωματισμούς, οι οποίοι έχουν υψηλό κόστος, κίνδυνο σχηματισμού επικίνδυνων υποπροϊόντων και μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις, επίσης δεν ενδείκνυνται για όλους τους τύπους διαλυμάτων. <sup>{6,7}</sup>

## **4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση**

Η προσρόφηση μιας ουσίας στην επιφάνεια ενός στερεού εξαρτάται από το pH και την θερμοκρασία του διαλύματος, την δόση του προσροφητικού μέσου αλλά και την παρουσία άλλων ουσιών που ενδέχεται να εμποδίσουν την διαδικασία. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τόσο την έκταση όσο και την ταχύτητα προσρόφησης της ουσίας στην στερεή επιφάνεια <sup>{5}</sup>.

### **4.2.1 pH**

Η τιμή του pH του διαλύματος είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας στην πορεία της προσρόφησης, καθώς καθορίζει το φορτίο της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού και τα χημικά είδη της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα. Στην προσρόφηση κατιόντων, τα ιόντα υδρογόνου ανταγωνίζονται τα κατιόντα για τις διαθέσιμες θέσεις πρόσδεσης. Το pH είναι αυτό που καθορίζει την πρωτονίωση ή την αποπρωτονίωση των ενεργών ομάδων στην επιφάνεια του υλικού και επομένως επηρεάζει την διαθεσιμότητα των θέσεων.

### **4.2.2 Η θερμοκρασία**

Η θερμοκρασία έχει δυο μεγάλες επιδράσεις στην προσρόφηση. Με την αύξηση της, αυξάνεται ο ρυθμός διάχυσης των προσροφημένων μορίων σε όλη την εξωτερική στιβάδα και τους εσωτερικούς πόρους του προσροφητικού υλικού, που οφείλεται στην μείωση του ιξώδους του διαλύματος. Επίσης με την αλλαγή της θερμοκρασίας αλλάζει και η ικανότητα ισορροπίας του προσροφητικού προς μια συγκεκριμένη προσροφητική ουσία.

### **4.2.3 Δόση του προσροφητικού**

Η δόση του προσροφητικού είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος αφού καθορίζει την χωρητικότητα του για κάποια δεδομένη αρχική συγκέντρωση μορίων της προσροφούμενης ουσίας. Με την αύξηση της δόσης του αυξάνεται απότομα και η απόδοση της προσρόφησης αφού αυξάνονται και οι πιθανές θέσεις πρόσδεσης αλλά και η επιφάνεια του.

#### **4.2.4 Παρουσία άλλων ουσιών**

Καθοριστική σημασία για την εξέλιξη της διαδικασίας έχει η παρουσία άλλων ουσιών που έχουν μεγάλη συνάφεια με το προσροφητικό μέσο και οι οποίες είναι πιθανό να επιβραδύνουν ή ακόμα και να εμποδίσουν την προσρόφηση της ουσίας, αφού μπορούν να καταλάβουν τις διαθέσιμες θέσεις στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου.

#### **4.3. Στάδια της διεργασίας**

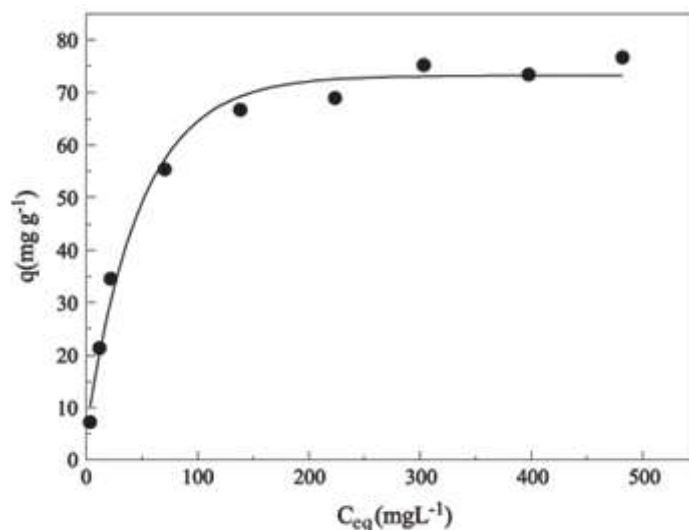
Η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε τέσσερα στάδια. Την μεταφορά της ουσίας προς την διεπιφάνεια, την διάχυση της μέσω της επιφανειακής στιβάδας, την μεταφορά της μέσα στους πόρους του προσροφητικού μέσου και την προσρόφησης της.

Η προσροφημένη ουσία κινείται διαμέσου του ρευστού προς την διεπιφάνεια ρευστού/στερεού. Ο ρυθμός με τον οποίο γίνεται η διάχυση της ουσίας καθορίζεται από τις ιδιότητες της αλλά και από την κατάσταση του ρευστού. Η οργανική ύλη προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού. Οι μηχανισμοί κατακράτησης μπορεί να είναι χημικοί ή φυσικοί και χαρακτηρίζεται ανάλογα φυσική ή χημική προσρόφηση. Στην συνέχεια διαχέεται από την επιφάνεια στους πόρους του στερεού. <sup>{5,8}</sup>

#### **4.4. Ισόθερμες προσρόφησης**

Η πορεία της προσρόφησης μελετάται μέσα από διαγράμματα τα οποία αποκαλούνται ισόθερμες προσρόφησης. Τα διαγράμματα αφορούν την ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που μπορεί να κατακρατηθεί από το προσροφητικό μέσο ανά μονάδα μάζας ή επιφάνειας του προσροφητικού υλικού, μετά την επίτευξη της ισορροπίας, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης της ουσίας που παρέμεινε στην υγρή φάση σε μια σταθερή θερμοκρασία (Εικόνα 3).





**Εικόνα 3: Ισόθερμη προσρόφησης**

Από τις ισόθερμες προσρόφησης αντλούνται ποσοτικές και ποιοτικές πληροφορίες για κάθε διεργασία, που αφορούν το ποσοστό της επικάλυψης της επιφάνειας του στερεού από την ουσία που προσροφάται, το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται, και τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα του υλικού.

Για την μελέτη των ισοθέμων προσρόφησης έχουν προταθεί μοντέλα, τα οποία είναι μαθηματικές εξισώσεις που περιγράφουν με τον καλύτερο δυνατό τρόπο τα πειραματικά δεδομένα. Η πιο απλή εξίσωση είναι αυτή που βασίζεται στον νόμο του Henry και ονομάζεται γραμμική εξίσωση ισόθερμης προσρόφησης.

$$q_e = K_d C_e, \quad \text{όπου}$$

- $C_e$  : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα (mg/L)
- $q_e$  : η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας στην κατάσταση ισορροπίας, ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού (mg/g)
- $K_d$ : η σταθερά αναλογίας, που στην περίπτωση αυτή αποτελεί τον συντελεστή κατανομής της ουσίας μεταξύ του διαλύματος και του προσροφητικού μέσου.

Η ισόθερμη αυτή ισχύει για μικρές συγκεντρώσεις με την προϋπόθεση ότι τα προσροφώμενα σωματίδια δεν αλληλεπιδρούν και ότι δεν προσροφώνται μόρια διαλύτη.

#### 4.4.1 Ισόθερμη Langmuir

Το μοντέλο Langmuir υποστηρίζει πως η προσρόφηση συμβαίνει ομοιόμορφα στη επιφάνεια και πως όταν ένα μόριο προσροφάται σε μια θέση, δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις με τα υπόλοιπα μόρια. Η εξίσωση είναι η ακόλουθη

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$$

Όπου,  $K_L$  είναι ο παράγοντας ισορροπίας Langmuir (L/mg) και  $q_m$  μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (mg/g). Η σταθερά  $q_m$  στην ουσία δίνει την επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας (mg/g ή mol/g) και αντιπροσωπεύει τον συνολικό αριθμό των θέσεων δέσμευσης ανά g του προσροφητή.

Οι σταθερές  $q_{max}$  και  $k_L$  υπολογίζονται από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή αντίστοιχα της γραφικής παράστασης της γραμμικής μορφής της εξίσωσης, η οποία είναι:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$$

#### 4.4.2 Ισόθερμη Freundlich

Το μοντέλο Freundlich υποστηρίζει την ετερογένεια της επιφάνειας και θεωρεί ότι η προσρόφηση συμβαίνει σε θέσεις με διαφορετική ενέργεια προσρόφησης. Η εξίσωση αυτή εφαρμόζεται και σε πολυστρωματικές προσροφήσεις και έχει την μορφή

$$q_e = K_F C_e^{1/n},$$

όπου  $K_F$  είναι η σταθερά Freundlich και  $n$  ο παράγοντας ετερογένειας.

## **5. ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ**

### **5.1 Γενικά**

Η επιλεκτική προσρόφηση χρησιμοποιώντας βιολογικά υλικά, οξείδια μετάλλων, ενεργό άνθρακα ή πολυμερείς ρητίνες έχει κερδίσει έδαφος τα τελευταία χρόνια. Τα προσροφητικά υλικά διαχωρίζονται σε άμορφα όπως ο ενεργός άνθρακας, η αλουμίνα και σε κρυσταλλικά όπως τα μοριακά κόσκινα και τα συνθετικά πολυμερή. Οι παράγοντες που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα ενός προσροφητικού υλικού ώστε να είναι κατάλληλο για την διεργασία προσρόφησης είναι το μέγεθος και η κατανομή των πόρων, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η πολικότητα.

#### **5.1.1 Ενεργός άνθρακας**

Ο ενεργός άνθρακας είναι το προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιείται συνήθως λόγω της ικανότητας του να προσροφά μεγάλη ποικιλία οργανικών συστατικών πχ χρωστικές, βαρέα μέταλλα και φαρμακευτικές ουσίες. Είναι ένα άμορφο υλικό με βάση τον άνθρακα που χαρακτηρίζεται από μεγάλη επιφάνεια. Η έκταση της επιφάνειας, το φορτίο της και η κατανομή μεγέθους των πόρων είναι κάποιες από τις ιδιότητες που επηρεάζουν τη προσρόφηση του και γι' αυτόν τον λόγο υπερέχει σε σχέση με άλλα προσροφητικά υλικά. Ο εμπορικός ενεργός άνθρακας είναι σχετικά περιορισμένος εξαιτίας του υψηλού κόστους που είναι αποτέλεσμα της χρήσης μη ανανεώσιμων πόρων και γι' αυτόν τον λόγο, έχουν γίνει προσπάθειες ώστε να χρησιμοποιηθούν φθηνά και φυσικά προσροφητικά, για να απομακρυνθούν οι προσμίξεις από απόβλητα, όπως γεωργικά και βιομηχανικά υποπροϊόντα τα οποία αποτελούν ένα αχρησιμοποίητο πόρο, είναι διαθέσιμα και φιλικά προς το περιβάλλον επομένως έχουν εξαιρετικές πιθανότητες να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά. Τα υποπροϊόντα βιομηχανιών που έχουν αξιοποιηθεί για την παραγωγή ενεργού άνθρακα είναι κελύφη αμυγδάλων, καρύδας, φουντουκιών, οι ελαιοπυρήνες, οι φλούδες πορτοκαλιού και οι μύστακες αραβόσιτου. Δυο είναι οι μέθοδοι ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγή ενεργού άνθρακα, η φυσική και η χημική ενεργοποίηση. Η φυσική ενεργοποίηση περιλαμβάνει την ανθρακοποίηση του υλικού σε υψηλή θερμοκρασία κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα και κατόπιν γίνεται ενεργοποίησή του, δηλαδή οξειδώνεται, με την χρήση ενός ενεργοποιημένου παράγοντα όπως π.χ. διοξείδιο του άνθρακα, ατμός ή αέρας. Η χημική ενεργοποίηση περιλαμβάνει τον εμποτισμό του υλικού με αφυδατωμένους παράγοντες, όπως τα

υδροξειδία μετάλλων πχ KOH, NaOH ή ένα οξύ δηλαδή φωφορικό οξύ, νιτρικό οξύ, θειϊκό οξύ.<sup>{6,9,10,11,12}</sup>

### 5.1.2 Άλλα προσροφητικά μέσα

Στα άλλα προσροφητικά μέσα ανήκουν μεταξύ άλλων, η αλουμίνα που χρησιμοποιείται σαν ξηραντικό μέσο για υγρά ή αέρια, τα μοριακά κόσκινα που είναι ζεόλιθοι με κρυσταλλική δομή και εφαρμόζονται για την αφαίρεση υγρασίας και τα συνθετικά πολυμερικά υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως για την κατεργασία υδατικών διαλυμάτων.

### 5.1.3 Βιορροφητικά υλικά

Μια άλλη κατηγορία προσροφητικών υλικών τα οποία είναι φθηνά, αποτελεσματικά και άμεσα διαθέσιμα είναι και η αξιοποίηση διαφόρων μικροβιακών καλλιιεργειών, μυκητών, άλγεων και γενικά βιομάζας. Για την απομάκρυνση του MB έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά από τα οποία μέγιστη προσροφητική ικανότητα έχουν η τροποποιημένη μαγιά αρτοποιήσης με 869.6 mg/g και διάφορα είδη άλγεων όπως το *Caulerpa lentillifera* με 417 mg/g, το *Sargassum muticum* με 279.2 mg/g, και το *Enteromorpha spp* με 274 mg/g, τα οποία για την αύξηση της προσροφητικής τους ικανότητας υπόκεινται σε προεπεξεργασία είτε με χημικά είτε με θερμικά μέσα. Άλλα υλικά που εφαρμόστηκαν αλλά διέθεταν μικρότερη προσροφητική ικανότητα είναι τα υδρόβια φυτά *Hydrilla verticillata* με 198 mg/g και *Spirodela polyrrhiza* με 144.93 mg/g σε pH 9 ενώ μόνο 119 mg/g σε pH 7, τα άλγη *Gelidium* με 171 mg/g και *Ulva lactuca* με 40.2 mg/g ενώ τα νεκρά στελέχη του βακτηρίου *Streptomyces rimosus* 34.34 mg/g.<sup>{13}</sup>

### 5.1.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την βιορρόφηση του MB

Μεγάλη εφαρμογή στην απομάκρυνση του κυανού του μεθυλενίου έχει η προσρόφηση και για αυτόν τον λόγο είναι αναγκαίο να μελετηθούν ολοένα και περισσότερα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα. Τα τελευταία χρόνια οι έρευνες για την αναζήτηση πιθανών προσροφητικών υλικών

έχουν επικεντρωθεί στην αξιοποίηση των παραπροϊόντων των βιομηχανιών όπου τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά.

Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει μερικά από τα υλικά που αποτελούν εξαιρετικά προσροφητικά μέσα.

**Πίνακας 1: Υποπροϊόντα που έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση MB**

Προσροφητικό μέσο	Μέγιστη προσροφητική ικανότητα (mg/g)	Βιβλιογραφική πηγή
κέλυφος ρυζιού	40.5833	(14)
φλούδα σκόρδου	82.64 στους 303 K 123.45 στους 313 K 142.86 στους 323 K	(15)
κέλυφος σιταριού	16.56 στους 303 K 20.83 στους 313 K 21.50 στους 323 K	(16)
κέλυφος καρυδιού	315	(17)
φύλλο ινδικής πασχαλιάς ( <i>Azadirachta indica</i> )	19.61	(18)

## 6. ΦΡΑΓΚΟΣΥΚΙΑ (*Opuntia ficus indica*)

### 6.1 Χαρακτηριστικά

Ο κάκτος (*Opuntia spp.*) ανήκει στην οικογένεια των *Cactaceae*. Κατάγεται από τις τροπικές και υποτροπικές περιοχές της Αμερικής, αλλά μεταφέρθηκε στην Ευρώπη από τον Κολόμβο. Σχεδόν 300 είδη του γένους *Opuntia* είναι γνωστά, αλλά το πιο ευρέως καλλιεργούμενο είδος παγκοσμίως είναι το *Opuntia ficus-indica*. Στην Ελλάδα η φραγκοσυκιά είναι συνήθως αυτοφυής, και συναντάται σε παραθαλάσσιες περιοχές του νότου. Οι ρίζες της, είναι ικανές να διαπεράσουν πέτρες επομένως είναι δυνατή η ανάπτυξή τους σε βραχώδη εδάφη. Είναι ανθεκτική στην ξηρασία αφού αποθηκεύει νερό στους ιστούς της <sup>{19,20,21}</sup>.

Ο καρπός της έχει σχήμα ωοειδές, το περίβλημά του είναι κίτρινο ή κοκκινωπό και γεμάτο αγκάθια. Είναι γλυκός, εύγευστος και εύχυμος καρπός. Μπορεί να καταναλωθεί φρέσκος ή σαν πρώτη ύλη για μαρμελάδα, ζελέ, καραμέλες, σάλτσες, σιρόπια, λικέρ, χυμούς και σαν φυσικό γλυκαντικό αφού έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε ζάχαρη. Η περιεκτικότητά του σε διαλυτά στερεά είναι αρκετά υψηλότερη σε σχέση με άλλα φρούτα ιδιότητα που είναι χρήσιμη για την παρασκευή χυμών ή

αφυδατωμένων προϊόντων.

Όσον αφορά τα περιεχόμενα σάκχαρα, ο πολτός περιέχει 54% γλυκόζη και το υπόλοιπο 47% φρουκτόζη. Τα υπόλοιπα συστατικά του πολτού είναι πρωτεΐνη (0.21-1.6%), λίπος (0.09-0.7%), ίνες (0.02-3.15%), και τέφρα (0.4-1%).

Είναι πλούσια σε βιταμίνη C,

φώσφορο και ασβέστιο. Οι χρωστικές που περιέχει -καροτενοειδή και βεταλαΐνες- είναι πολύτιμα αντιοξειδωτικά. Περιέχει πηκτίνη που είναι υπεύθυνη για το ιξώδες και είναι χρήσιμο συστατικό για την παραγωγή μαρμελάδων και ζελέ. <sup>{20,22,23}</sup>



**Εικόνα 4: Τα κλαδώδια και ο καρπός της φραγκοσυκιάς (φραγκόσυκα)**

Τα κλαδώδια είναι βλαστοί παχύφυτων που έχουν αναλάβει εξ' ολοκλήρου τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα του φυτού, αφού τα φύλλα είναι υποτυπώδη, είτε απουσιάζουν (πχ. φραγκοσουκιά), έχουν ελλειψοειδές σχήμα και είναι πεπλατυσμένοι με αγκάθια στην επιφάνειά τους. Αποτελούνται κυρίως από ετεροπολυσακχαρίτες με μοριακό βάρος από  $2.3 \times 10^4$  μέχρι  $3 \times 10^6$  g/mol. Η επιδερμίδα τους έχει δυο στιβάδες, μια με πράσινα κύτταρα που ονομάζεται *χλωρέγχυμα* και μια εσωτερική στιβάδα που αποτελείται από λευκά κύτταρα και ονομάζεται *παρέγχυμα*. Η κύρια λειτουργία τους είναι να αποθηκεύουν σημαντική ποσότητα νερού. Ανάμεσα στους ιστούς τους υπάρχουν κύτταρα που αποθηκεύουν μια κολλώδη ουσία (mucilage). Η κολλώδης ουσία είναι ένα μείγμα από όξινους και ουδέτερους πολυσακχαρίτες, αποτελούμενοι κυρίως από αραβινόζη, γαλακτόζη, γαλακτουρονικό οξύ, ραμνόζη και ξυλόζη. Πολλές χρήσεις έχουν βρεθεί για αυτό το συστατικό, για παράδειγμα ως πηκτικό μέσο, ως γαλακτωματοποιητής, για την απομάκρυνση από το νερό διαφόρων ανεπιθύμητων ουσιών αλλά και αξιοποίηση του ως υλικό εμφάντισης φράουλας ώστε να επιμηκυνθεί η διάρκεια ζωής της. Για την προστασία τους, οι βλαστοί έχουν αγκάθια αλλά και καλύπτονται από κηρώδες στρώμα <sup>{19,20,24,25}</sup>.

## 6.2 Εφαρμογές στα τρόφιμα

Η χρήση του κάκτου στα τρόφιμα δεν περιορίζεται μόνο στα αναψυκτικά αλλά ο καρπός του χρησιμοποιείται σε σιρόπια, χυμούς, μαρμελάδες, ζελέ, καραμέλες ακόμα και σε αλκοολούχα ποτά. Η αξιοποίηση του έχει αρχίσει και στην Ελλάδα και συγκεκριμένα στην Κρήτη, περιοχή στην οποία φύεται κυρίως, όπου παρασκευάστηκε τεκίλα από την απόσταξη φραγκόσουκων με την ονομασία «*Opuntia spirit*» <sup>{26,27}</sup>.



**Εικόνα 5:** Η τεκίλα «*Opuntia Spirit*»

Εκτός από την άμεση εφαρμογή του στα τρόφιμα, ο κάκτος έχει και άλλες χρήσεις στη βιομηχανία τροφίμων, όπως π.χ. με τη δημιουργία κατάλληλου περιβάλλοντος για την ανάπτυξη ενός συγκεκριμένου σκαθαριού, της κοχενίλλης (*Dactylopius coccus*) από το οποίο προέρχεται το καρμινικό οξύ, το οποίο είναι οργανική χρωστική ερυθρού χρώματος. Η παραγόμενη χρωστική (E120), είναι η πιο σταθερή και ασφαλής φυσική χρωστική και η χρήση της έχει επιτραπεί από τους περισσότερους φορείς τροφίμων παγκοσμίως. Προστίθεται σε πολλά τρόφιμα όπως σε γαλακτοκομικά προϊόντα με φρούτα, στο κρέας, σε ποτά, στο παγωτό, σε γλυκίσματα αλλά και φάρμακα ακόμα και σε καλλυντικά. {19,28}



**Εικόνα 6: Το έντομο *Dactylopius coccus* σε κλαδώδια φραγκοσυκιάς**

Τέλος, ευνοεί την μείωση του σωματικού βάρους. Μετά από έρευνα που διεξήχθη, στην οποία χρησιμοποιήθηκαν αφυδατωμένα κλαδώδια, αποδείχθηκε πως όχι μόνο εμποδίζει την απορρόφηση του λίπους που λαμβάνεται με την διατροφή αλλά και βοηθά στην απέκκρισή του.



**Εικόνα 7 : (Αριστερά) Μαρμελάδα (Δεξιά) Μάσκα προσώπου**



### 6.3 Χρήσεις της φραγκοσυκιάς

Εκτός από την αξιοποίηση των κλαδωδίων ως προσροφητικά, μελετάται η χρήση τους ως αντιοξειδωτικό αφού κατά την προσθήκη τους σε αλεύρι όχι μόνο αυξήθηκε η αντιοξειδωτική δράση αλλά επίσης η περιεκτικότητα των εμπλουτισμένων μπισκότων σε φυτικές ίνες, κάλιο, μαγνήσιο και ασβέστιο ήταν αυξημένη σε σχέση με τα απλά μπισκότα. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως με τη χρήση των κλαδωδίων της φραγκοσυκιάς ως πρόσθετο αυξήθηκε η θρεπτική αξία του προϊόντος αλλά και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του. <sup>{31,32}</sup>

Επίσης, οι βλαστοί του κάκτου αποτελούν πιθανό υλικό για την παραγωγή βιοκαυσίμων αφού έχουν δυο πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά την μεγάλη παραγωγή βιομάζας σε κλιματικές συνθήκες που είναι δυσμενείς για τα περισσότερα φυτά και η ικανότητα τους να αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες νερού <sup>{21,22}</sup> .

### 6.4 Χρήση της φραγκοσυκιάς ως προσροφητικό υλικό

Τα κλαδώδια της φραγκοσυκιάς έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό υλικό για τη προσρόφηση καδμίου, χαλκού και μολύβδου από υδατικά διαλύματα, όπου η μέγιστη ποσότητα που προσροφήθηκε είναι 30.42 mg/g, 3.5 mg/g και 98.62 mg/g αντίστοιχα. Κατά τη προσρόφηση ουρανίου από υδατικά διαλύματα τα χημικά ενεργοποιημένα δείγματα με φώσφορο και MnO<sub>2</sub> είχαν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα (107 mg/g και 110 mg/g αντίστοιχα) σε αντίθεση με το ανεπεξέργαστο (62 mg/g). Επίσης, αποδείχτηκε εξαιρετικό υλικό για την απομάκρυνση των χρωστικών *Eriochrome Black T (EBT)* και *Alizarin S (AS)* αφού οι ποσότητες χρωστικών που προσροφήθηκαν είναι 189.83 mg/g, 200.22 mg/g και 118.35 mg/g αντίστοιχα <sup>{7,24,29,30}</sup> .

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### ***1. Αντιδραστήρια και όργανα***

Τα αντιδραστήρια, τα υλικά και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη αυτή είναι τα εξής:

#### **1.1 Υλικά**

- Σιφόνια
- Ογκομετρικές φιάλες
- Κυψελίδα υάλου πάχους 1cm
- Θερμόμετρα

#### **1.2 Αντιδραστήρια**

- Φωσφορικό οξύ  $H_3PO_4$ , 2M
- Νιτρικό οξύ  $HNO_3$ , 2M
- Νιτρικό νάτριο,  $NaNO_3$
- Υδατικά διαλύματα  $HCl$  0,1M και  $NaOH$  0,1M

#### **1.3 Συσκευές**

- Αναλυτικός ζυγός Kern
- pH-μετρο Metrohm 691
- Περιστροφικός αναδευτήρας
- Θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας
- Φυγόκεντρος Hettich EBA 20
- Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού (UV-Vis) της εταιρείας Thermo, μοντέλο Helios
- Φασματοφωτόμετρο FT-IR Nicolet 6700 της Thermo Scientific
- Όργανο Brookhaven ZetPALS

## 2. Προσροφητικά υλικά

### Προετοιμασία του προσροφητικού υλικού

Τα κλαδώδια του κάκτου *Opuntia ficus indica* (φραγκοσυκιά) συλλέχθηκαν από φυτά στην περιοχή της ανατολικής Θεσσαλονίκης. Τοποθετήθηκαν σε κλίβανο με θερμοκρασία 60 °C. Κατόπιν, ακολούθησε κονιορτοποίησή του και στην συνέχεια πέρασε από κόσκινο με διάμετρο οπών 250 μm, ώστε το υλικό να έχει καθορισμένες διαστάσεις. Στη συνέχεια το υλικό χωρίστηκε σε τρία μέρη και στο καθένα έγινε διαφορετική κατεργασία.

1. Πλύσιμο με απιονισμένο νερό.

Ζυγίστηκε 1 g από το υλικό, τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 250mL και προστέθηκαν 100 mL απιονισμένου νερού. Ακολούθησε ανάδευση του για 24 h και στην συνέχεια διήθησή του υπό κενό. Τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο στους 60 °C, κατόπιν λειοτριβήθηκε και κοσκινίστηκε. Από αυτή τη κατεργασία προέκυψε το υλικό *cactus-raw*.

2. Κατεργασία με διάλυμα  $H_3PO_4$  2 M

Ζυγίστηκε 1 g υλικού, τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL όπου προστέθηκαν 100 mL  $H_3PO_4$  μέχρι την χαραγή. Ακολούθησε ανάδευση για 24 h και διήθηση υπό κενό. Στην συνέχεια έγιναν πλύσεις με απιονισμένο νερό ώστε να φύγει το οξύ και κατόπιν έγινε ξήρασή του στο πυριαντήριο στους 60°C, λειοτρίβησή του και τέλος κοσκίνιση. Από αυτή τη κατεργασία προέκυψε το υλικό *cactus- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*.

3. Κατεργασία με διάλυμα  $HNO_3$  2M

Ζυγίστηκε 1 g υλικού και αφού τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL προστέθηκαν σε αυτήν 100 mL  $HNO_3$  μέχρι την χαραγή. Ακολούθησε ανάδευση για 24 h και στην συνέχεια διήθηση υπό κενό. Αφού έγιναν πλύσεις με απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθεί το οξύ, το δείγμα τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο στους 60 °C για την ξήρασή του, μετά λειοτριβήθηκε και στην συνέχεια κοσκινίστηκε. Από αυτή τη κατεργασία προέκυψε το υλικό *cactus-HNO<sub>3</sub>*.

### 3. Προσδιορισμός MB

Η φασματοφωτομετρία είναι το τμήμα της φασματοσκοπίας που ασχολείται με τις ποσοτικές σχέσεις που αφορούν στην ένταση της απορροφούμενης (ή εκπεμπόμενης) ακτινοβολίας και με τους νόμους της απορρόφησης του φωτός. Ο νόμος Beer-Lambert αποτελεί την αρχή της φασματοφωτομετρίας αφού συνδέει την απορρόφηση με την συγκέντρωση, C, του διαλύματος της ουσίας που απορροφά. Η εξίσωση είναι η ακόλουθη

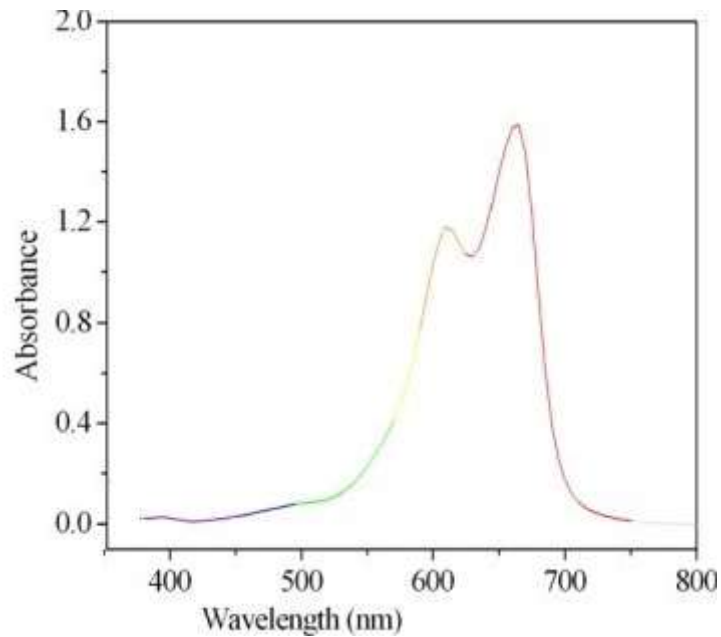
$$A = \varepsilon \cdot C \cdot d,$$

Όπου,  $\varepsilon$  είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης της ουσίας για συγκεκριμένο μήκος κύματος και d το πάχος της κυψελίδας.

Η μέτρηση της απορρόφησης του φωτός και η καταγραφή ενός φάσματος απορρόφησης στην περιοχή υπεριώδους (190-320 nm) και ορατού (400-800 nm) γίνεται με φασματοφωτόμετρα.

Η επιλογή του εύρους που θα έχει το φως το οποίο χρησιμοποιείται στο φασματοφωτόμετρο εξαρτάται από τα μόρια της ουσίας που πρέπει να απορροφηθεί, δηλαδή κάθε ουσία έχει συγκεκριμένη περιοχή απορρόφησης του φωτός η οποία αντιστοιχεί σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Για να προσδιοριστεί η συγκέντρωσή της λοιπόν, πρέπει να είναι γνωστή η συγκεκριμένη περιοχή ώστε να επιλεγεί και το κατάλληλο εύρος.

Το φάσμα απορρόφησης είναι η γραφική απεικόνιση της απορρόφησης ως προς το μήκος κύματος. Από το φάσμα διαπιστώνεται η ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων που υπάρχουν στην ουσία και γενικά η δομή της επομένως αποτελεί μια αξιόπιστη μέθοδο για την ταυτοποίησή της. Στην Εικόνα 8 παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης του μπλε του μεθυλενίου. Το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό απορρόφησης, δηλαδή το μήκος κύματος μέγιστης απορρόφησης παρατηρείται περίπου στα 668 nm και είναι χαρακτηριστικό για το MB.



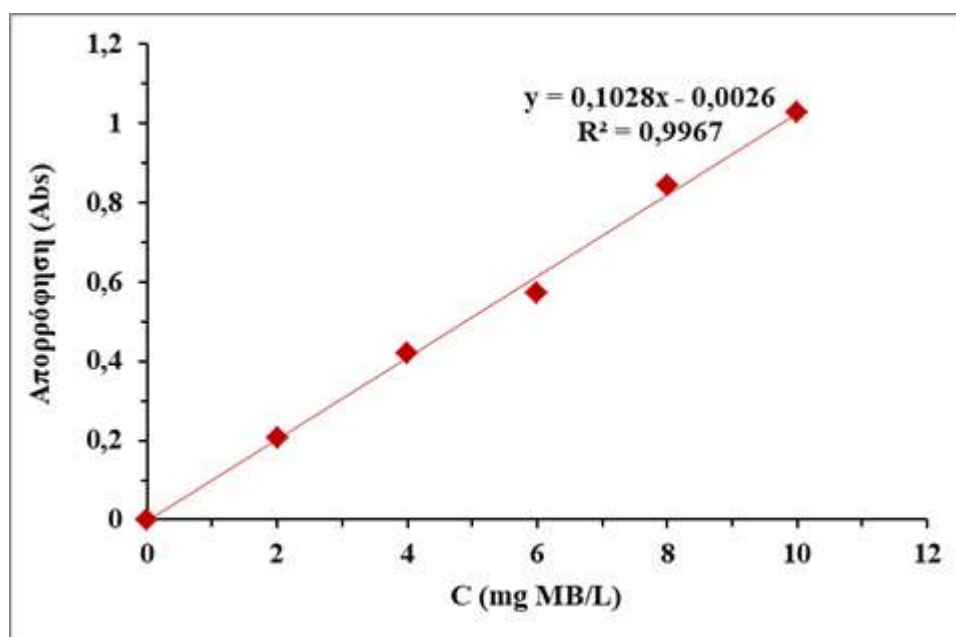
**Εικόνα 8: Φάσμα απορρόφησης του MB**



**Εικόνα 9: Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους- ορατού (UV-Vis) της εταιρείας Thermo, μοντέλο Helios**

Για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Παρασκευάστηκε διάλυμα μπλε του μεθυλενίου (MB) συγκέντρωσης 100 mg/L. Με κατάλληλες αραιώσεις προέκυψαν διαλύματα αναφοράς συγκέντρωσης 2, 4, 6, 8 και 10 mg/L. Στη συνέχεια μετρήθηκε η απορρόφηση των διαλυμάτων στο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 668 nm και κατασκευάστηκε η καμπύλη αναφοράς που είναι το διάγραμμα συγκέντρωσης –απορρόφησης (Σχήμα 1). Σύμφωνα με την εξίσωση Beer-Lambert, η καμπύλη αναφοράς είναι γραμμική και έχει συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9967$ . Η τιμή του συντελεστή  $R^2$  προσεγγίζει τη

μονάδα, έτσι η καμπύλη αναφοράς θεωρείται κατάλληλη για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του MB στα διαλύματα.



**Σχήμα 1 : Καμπύλη αναφοράς για τη μέτρηση της συγκέντρωσης διαλυμάτων μπλε του μεθυλενίου**

#### **4. Προσδιορισμός της τιμής του $pH_{pzc}$ (σημείο μηδενικού φορτίου) με τη μέτρηση του ζ-δυναμικού**

Το ζ-δυναμικό καθορίζει την κίνηση των κolloειδών και τις αλληλεπιδράσεις τους και είναι ανεξάρτητο από τη διάμετρο του στερεού. Προσδιορίζεται με την ηλεκτροφόρηση, όταν ένα σωματίδιο βρίσκεται σε ηλεκτρικό πεδίο αποκτά μια ταχύτητα ισορροπίας μεταξύ της ελκτικής δύναμης και των τριβών λόγω του ιξώδους. Για να αποσταθεροποιηθούν και στην συνέχεια να συσσωματωθούν τα κolloειδή και επομένως να αυξηθούν σε μέγεθος, πρέπει το ζ-δυναμικό να μηδενιστεί αφού κρατά τα κolloειδή σε απόσταση.

Παρασκευάστηκε αραιό αιώρημα (5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) του κάθε υλικού σε υπερκαθαρό νερό. Η ρύθμιση σε κάθε τιμή pH έγινε με αραιό υδατικό διάλυμα HCl 0,01N και NaOH 0,01M. Μετά την επίτευξη ισορροπίας, τα δείγματα μετρήθηκαν στους 25 °C, δείκτη διάθλασης 1.330 για την υδατική φάση και ιξώδες 890 cP.

Από τις μετρήσεις προέκυψε το διάγραμμα ζ – δυναμικού σε σχέση με το pH. Οι τιμές pH είναι στον άξονα χ και στον άξονα ψ η αντίστοιχη τιμή του ζ - δυναμικού. Η τιμή του pH στο ζ - δυναμικό μηδέν είναι το  $pH_{pzc}$ .



**Εικόνα 10: Όργανο Brookhaven ZetPALS**

### **5. Υπέρυθρη φασματοσκοπία (FTIR)**

Η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου εφαρμόζεται για να μελετήσει τη μοριακή σύνταξη και τη ταυτοποίηση οργανικών ενώσεων. Για να απορροφήσει ένα μόριο την ακτινοβολία πρέπει η ενέργειά της να είναι τόση ώστε το μόριο να αρχίσει να δονείται δηλαδή να εκτελεί περιστροφική κίνηση ενώ παράλληλα τα άτομα βρίσκονται σε περιοδική κίνηση και αυτό είναι το χαρακτηριστικό κάθε μορίου ώστε να ταυτοποιείται. Επίσης η συγκεκριμένη μέθοδος δίνει την δυνατότητα για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ενός δείγματος.

Η βασική διαφορά με την φασματοφωτομετρία UV-Vis είναι στην θέση της κυψελίδας όπου στη UV-Vis τοποθετείται μετά τον μονοχρωμάτορα ενώ στην IR τοποθετείται πριν.

Στην φασματοφωτομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier το υπέρυθρο φως περνάει πρώτα στο συμβολόμετρο και μετά στο δείγμα και έπειτα μετρείται το

φάσμα που είναι το συμβολογράφημα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η συγκεκριμένη μέθοδος να δίνει φάσματα υψηλής ποιότητας.



**Εικόνα 11 : Φασματοφωτόμετρο FT-IR Nicolet 6700 της Thermo Scientific**

#### ***6. Παρασκευή διαλυμάτων MB για τη μελέτη της προσρόφησης***

Ζυγίστηκαν 0.5 g κυανό του μεθυλενίου και στην συνέχεια αραιώθηκαν σε 500 mL απιονισμένου νερού. Με αυτόν τον τρόπο παρασκευάστηκε διάλυμα κυανό του μεθυλενίου με συγκέντρωση 1000 mg/L. Από αυτό το διάλυμα παρασκευάστηκαν διαλύματα με συγκεντρώσεις 25 mg/L, 50 mg/L 75 mg/L, 100 mg/L, 125 mg/L και 150 mg/L, 175 mg/L και 200 mg/L.

#### ***7. Προσδιορισμός της τιμής pH βέλτιστης προσροφητικής ικανότητας***

Ζυγίστηκαν 0,025 g Cactus-raw, Cactus-HNO<sub>3</sub> και Cactus-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> και στην συνέχεια προστέθηκαν σε σωλήνες φυγόκεντρου οι οποίοι περιείχαν διάλυμα κυανό του μεθυλενίου σε συγκέντρωση 100 mg/L. Ρυθμίστηκε το pH τους με την βοήθεια αραιών διαλυμάτων HCl 0,01N και NaOH 0,01N και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν στον περιστροφικό αναδευτήρα για 24 ώρες. Μετά την επίτευξη της ισορροπίας μετρήθηκε το pH ισορροπίας (pH<sub>eq</sub>) και η συγκέντρωσή τους.





**Εικόνα 12 : Περιστροφικός αναδευτήρας**

#### **8. Μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης – ισόθερμες προσρόφησης**

Ζυγίστηκαν 0.025 g δειγμάτων Cactus-raw, Cactus-HNO<sub>3</sub> και Cactus-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> . Τοποθετήθηκαν σε σωλήνες φυγοκέντρου και στην συνέχεια προστέθηκαν σε κάθε ένα από αυτά διαλύματα συγκεντρώσεων 25 mg/L, 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 125 mg/L, 150 mg/L και 200 mg/L. Οι σωλήνες φυγοκέντρου κατόπιν τοποθετήθηκαν σε περιστροφικό αναδευτήρα για 24 ώρες (Εικόνα 7). Μετά την ανάδευση, έγινε φυγοκέντρισή τους για 5 min και τελικά μετρήθηκε η συγκέντρωση τους στο φασματοφωτόμετρο στα 668 nm.

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης της προσροφημένης ουσίας γίνεται από την εξίσωση  $q_e = (C_0 - C_e) V / m$  , όπου

$q_e$ , η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο

μετά την ισορροπία (mg/g)

$C_0$ , η αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας (mg/L)

$C_e$ , η τελική συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας (mg/L)

$V$ , ο όγκος του υγρού (L) και

$m$ , η μάζα του προσροφητικού μέσου (g)



**Εικόνα 13:** Φυγόκεντρος HettichEBA 20

Με βάση τα αποτελέσματα της προσρόφησης υπολογίζεται η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας του στερεού προσροφητικού μέσου,  $q_e$  (mg/g):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V, \text{ όπου}$$

$C_0$ , η αρχική συγκέντρωση του φωσφόρου στο διάλυμα, mg/L

$C_e$ , η συγκέντρωση του καδμίου στο διάλυμα μετά την ισορροπία, mg/L

$V$ , ο όγκος του διαλύματος L

$m$ , η μάζα του προσροφητικού υλικού g

Το επί τοις εκατό ποσοστό (%) της προσρόφησης δίνεται από την εξίσωση:

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

### **9. Έλεγχος επίδρασης ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά**

Ζυγίστηκαν 0,085 g NaNO<sub>3</sub> και προστέθηκαν σε σωλήνες φυγοκέντρου οι οποίοι περιείχαν 0,025 g δειγμάτων (Cactus-raw ή Cactus-HNO<sub>3</sub> ή Cactus-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) και διαλυμάτων κυανού του μεθυλενίου σε συγκεντρώσεις 25, 50, 75, 100, 125 και 150 mg/L. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στον περιστροφικό αναδευτήρα για 24 ώρες και στο τέλος μετρήθηκε η συγκέντρωση τους στο φασματοφωτόμετρο.

### **10. Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού**

Ζυγίστηκαν 0,025 g, 0,05 g και 0,075 g Cactus-raw, Cactus-HNO<sub>3</sub> και Cactus-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> και τοποθετήθηκαν σε σωλήνες φυγοκέντρου με διάλυμα κυανό του μεθυλενίου σε συγκεντρώσεις 100, 150, 175 και 200 mg/L. Μετά την ανάδευσή τους, μετρήθηκε το τελικό pH καθώς επίσης και η συγκέντρωση τους.

### **11. Κινητική μελέτη**

Ζυγίστηκαν 0,375g από τα δείγματα Cactus-raw και Cactus-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα συγκέντρωσης 100 mg/L κυανό του μεθυλενίου.

Τοποθετήθηκαν σε ποτήρια και αφού ρυθμίστηκε το pH, στην συνέχεια έγινε δειγματοληψία με ειδική φιλτραρισμένη σύριγγα ανά τακτά χρονικά διαστήματα με το δείγμα σε συνεχή ανάδευση.

Η συγκέντρωση του προσροφημένου ιόντος ανά g υλικού στη χρονική στιγμή  $t$ ,  $q_t$ , δίνεται από τη σχέση:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V, \text{ όπου}$$

$C_0$ , η αρχική συγκέντρωση του φωσφόρου στο διάλυμα,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

$C_t$ , η συγκέντρωση του καδμίου στο διάλυμα μετά την ισορροπία,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

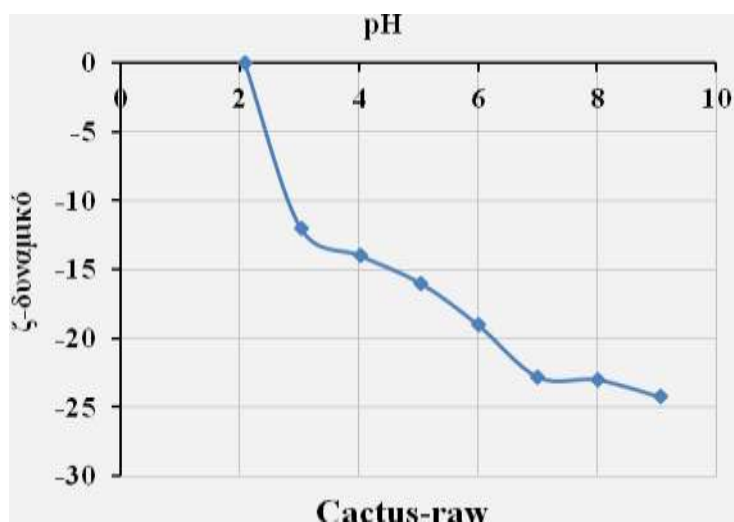
$V$ , ο όγκος του διαλύματος, L

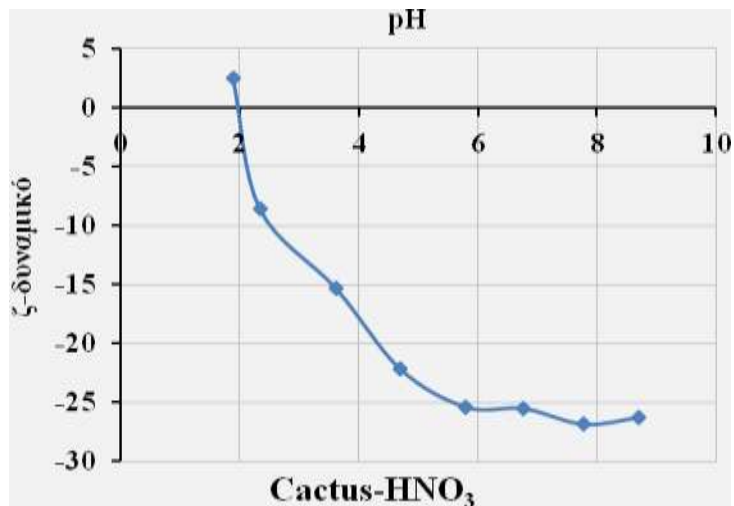
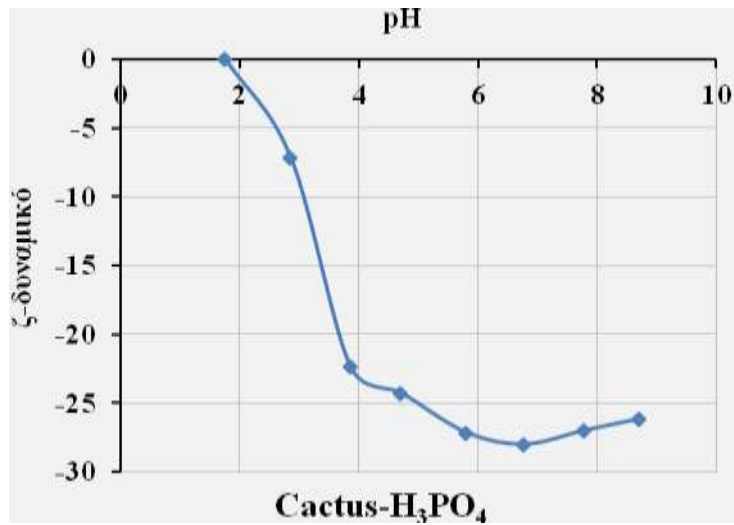
$m$ , η μάζα του προσροφητικού υλικού, g

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 1. Χαρακτηρισμός των υλικών

Η μέτρηση του ζ-δυναμικού σε αραιά αιωρήματα των υλικών έδειξε ότι για τα υλικά Cactus-raw, Cactus-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> και Cactus-HNO<sub>3</sub> η τιμή pH<sub>pzc</sub> είναι 2, 1.7 και 2 αντίστοιχα (Σχήμα 2α-γ). Αυτό σημαίνει ότι αν καθένα από τα υλικά βρεθεί σε διάλυμα με τιμή pH μικρότερη από την τιμή pH<sub>pzc</sub>, η επιφάνειά του φορτίζεται θετικά, με αποτέλεσμα να αποθούνται θετικά φορτισμένα σωματίδια τα οποία βρίσκονται στο διάλυμα. Αν τα υλικά βρεθούν σε διαλύματα με τιμές μεγαλύτερες από την τιμή pH<sub>pzc</sub> τότε η επιφάνειά τους είναι αρνητικά φορτισμένη και έλκονται τα θετικά φορτισμένα ιόντα. Επειδή το μπλε του μεθυλενίου είναι κατιονική χρωστική, η προσρόφησή του στα υπό μελέτη υλικά θα πρέπει να πραγματοποιηθεί σε διαλύματα με τιμές pH μεγαλύτερες από την τιμή pH<sub>pzc</sub> του κάθε υλικού.

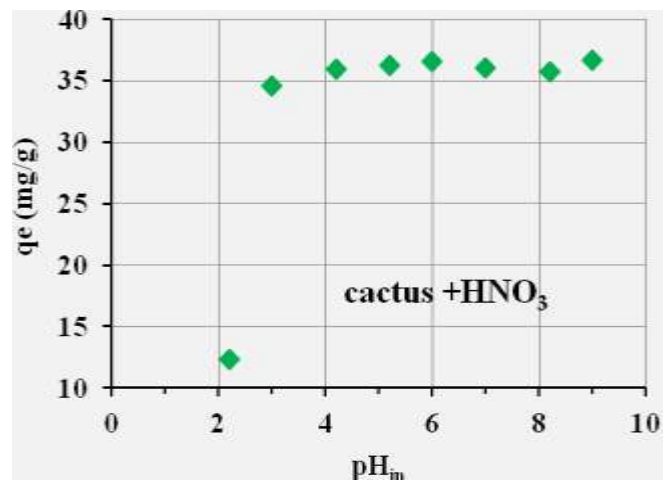
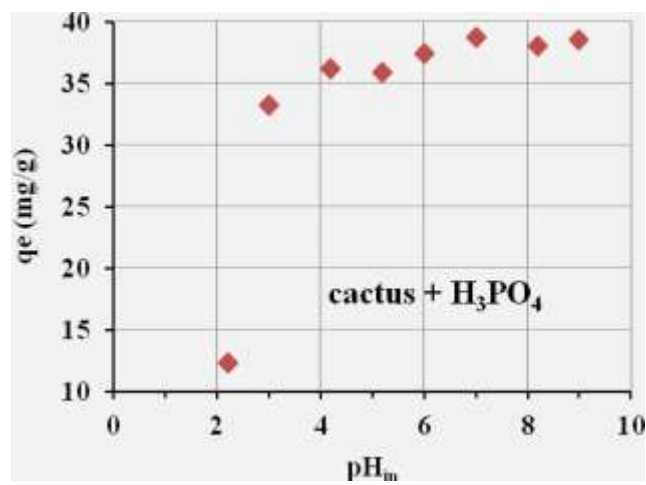
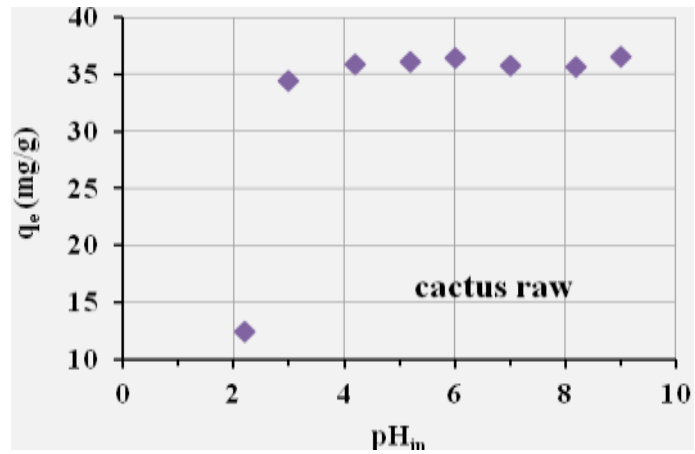




**Σχήμα 2α-γ: Διαγράμματα pH-ζ δυναμικού για τον προσδιορισμό της τιμής  $pH_{pzc}$  των τριών υλικών**

## 2. Επίδραση της τιμής pH στην προσρόφηση

Η μελέτη της επίδρασης του pH των διαλυμάτων στην προσρόφηση έγινε σε τιμές pH μεγαλύτερες του 2, γιατί όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, η επιφάνεια των υλικών είναι αρνητικά φορτισμένη σε τιμές pH μεγαλύτερες του  $pH_{pzc}$ .

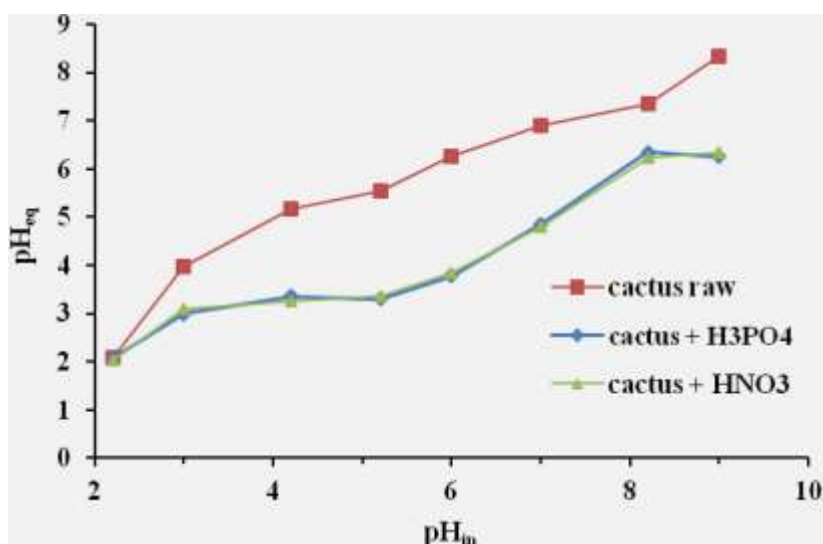


Σχήμα 3α-γ : Επίδραση της αρχικής τιμής pH<sub>in</sub> των διαλυμάτων MB στην προσρόφηση

(C<sub>in</sub>: 100 mg/L, προσροφητικό υλικό: 2.5 g/L, T: 20°C, t: 24 h)

Στο Σχήμα 3α-γ δίνονται το διάγραμμα της επίδρασης της αρχικής τιμής  $pH_{in}$  των διαλυμάτων στην προσρόφηση του MB για συγκέντρωση 100 mg/L και σταθερή αναλογία προσροφητικού υλικού/όγκου διαλύματος 2.5 g/L.

Σε όξινο pH παρατηρείται ότι η προσρόφηση είναι πολύ μικρή. Αυτό οφείλεται στο θετικό φορτίο της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού. Αύξηση της τιμής του pH σε τιμές πάνω από 3, παρατηρείται απότομη αύξηση στην προσροφητική ικανότητα. Η αυξητική τάση διατηρείται μέχρι το ουδέτερο pH και σε αλκαλικές τιμές παραμένει σταθερή. Για τα πειράματα προσρόφησης επιλέχθηκε η τιμή φυσικού pH, η οποία είναι περίπου 6.5.

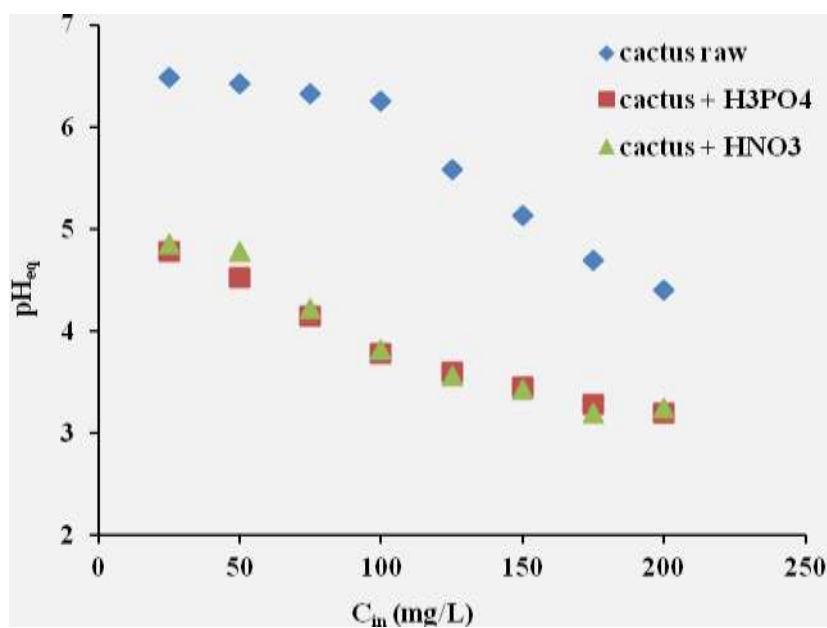


**Σχήμα 4: Εξάρτηση της τιμής του  $pH_{eq}$  από την αρχική τιμή pH των διαλυμάτων MB ( $C_{in}$ : 100 mg/L, προσροφητικό υλικό: 2.5 g/L, T: 20°C, t: 24 h)**

Η τιμή του pH μετά την επίτευξη της ισορροπίας δεν επηρεάζεται στο ακατέργαστο προσροφητικό υλικό, cactus raw. Για τα υλικά που έχουν υποστεί όξινη κατεργασία η τιμή του pH μειώνεται μετά την προσρόφηση. Η μείωση αυτή οφείλεται πιθανόν σε απελευθέρωση ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα κατά την προσρόφηση και συγκράτηση του MB πάνω στις ομάδες της επιφάνειας των υλικών.

Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων MB προκαλεί ελάττωση του  $pH_{eq}$ . Στο υλικό cactus raw η μείωση του pH είναι αμελητέα σε μικρές αρχικές συγκεντρώσεις MB και με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης το pH καταλήγει

σε όξινες τιμές. Για τα άλλα δύο υλικά η μείωση στην τιμή του pH ήδη επέρχεται από την αρχή και η πτώση είναι πιο ομαλή (Σχήμα 5).

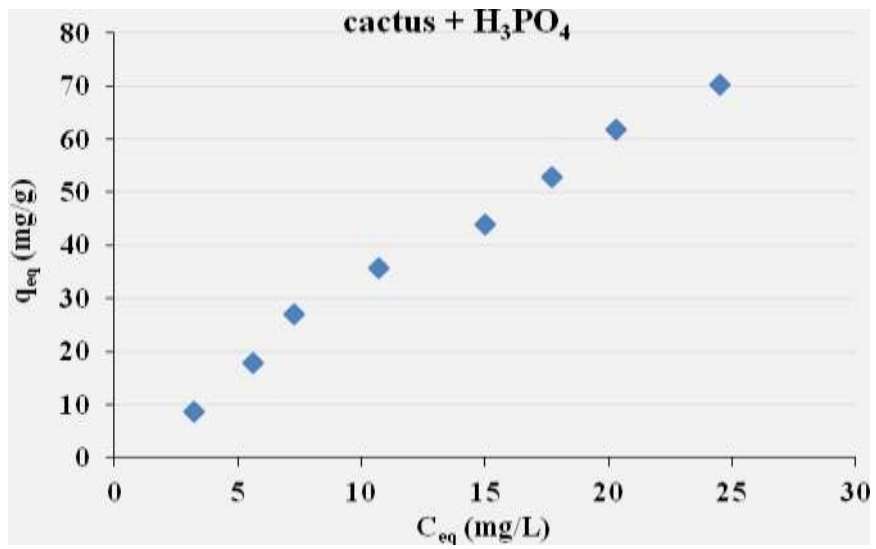
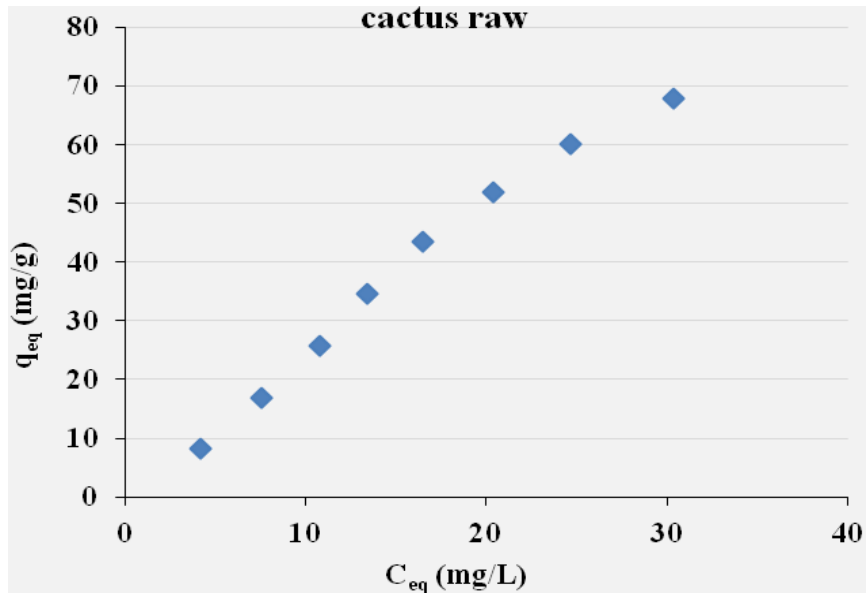


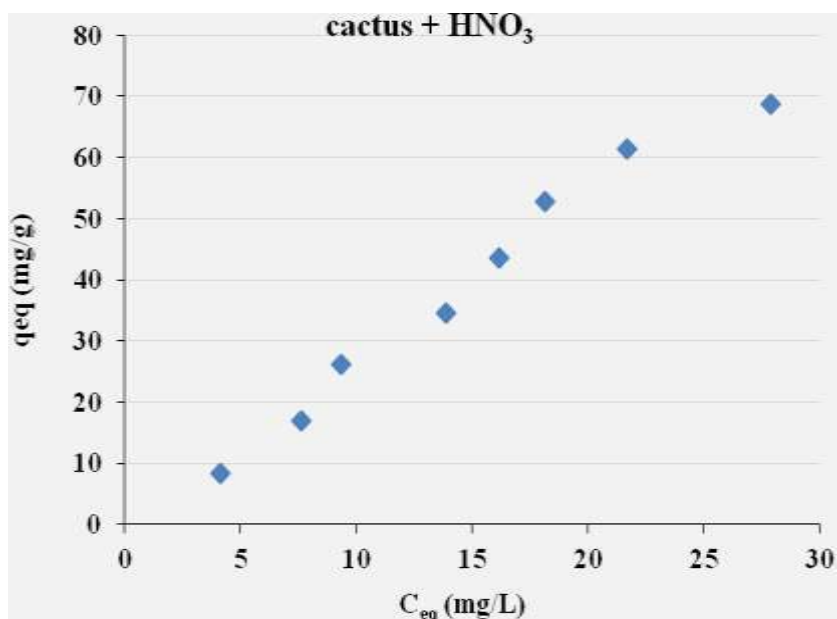
**Σχήμα 5:** Εξάρτηση της τιμής του pH<sub>eq</sub> από την αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων (pH<sub>in</sub>: 6.5, προσροφητικό υλικό: 2.5 g/L, T: 20°C, t: 24 h)

### 3. Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης- Ισόθερμες προσρόφησης

Η ισορροπία της προσρόφησης μελετήθηκε με στατική μέθοδο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε διαλύματα αρχικών συγκεντρώσεων από 25 έως 200 mg/L και ποσότητα προσροφητικού υλικού 25 mg/L. Στο Σχήμα 5α-γ φαίνονται οι ισόθερμες προσρόφησης.







**Σχήμα 5: Ισόθερμες προσρόφησης των τριών προσροφητικών υλικών  
( $pH_{in}$ : 6.5, προσροφητικό υλικό: 2.5 g/L, T: 20°C, t: 24 h)**

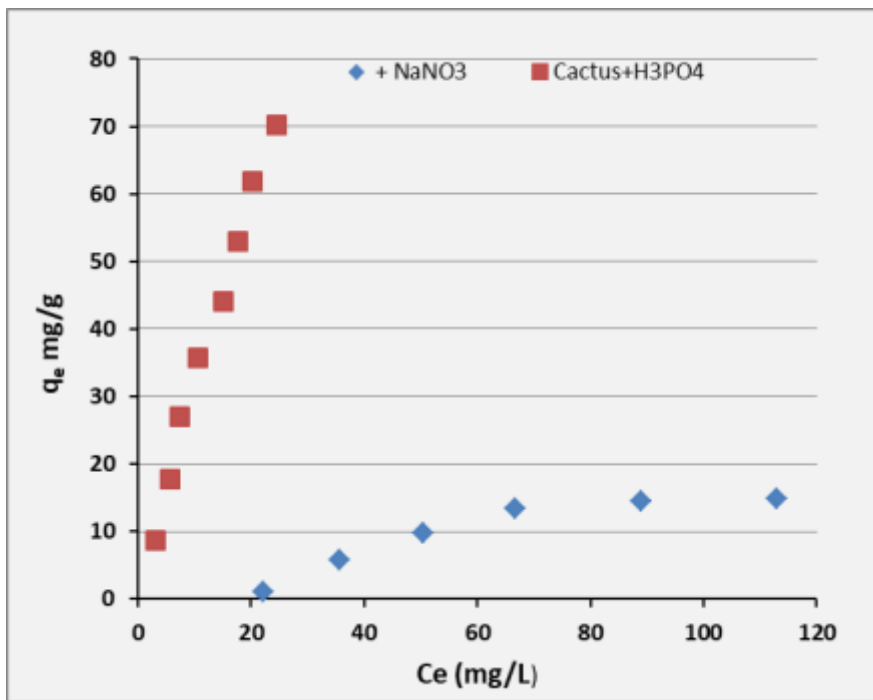
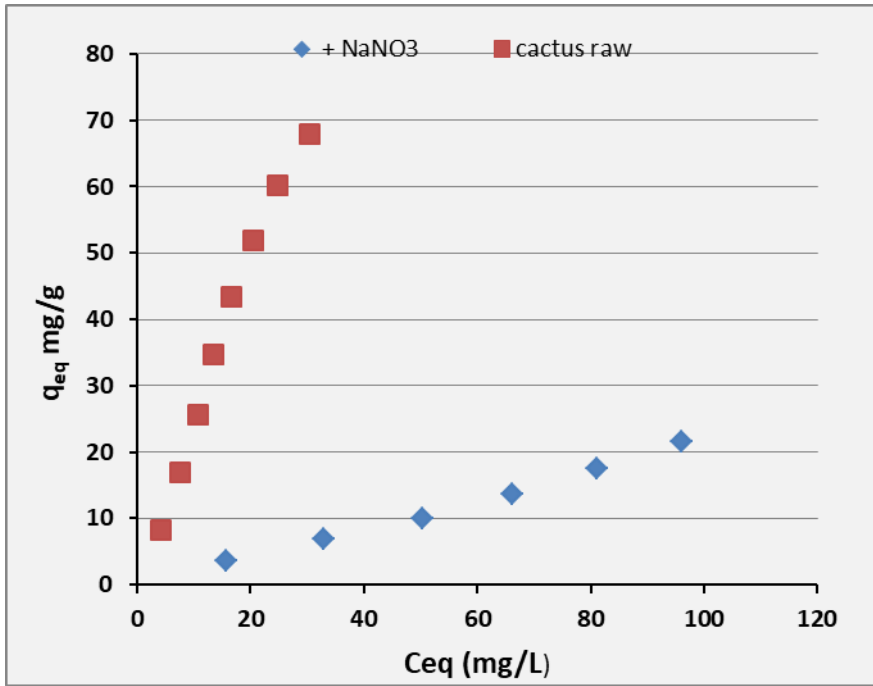
Από τα πειράματα προσρόφησης παρατηρείται ότι και στις τρεις περιπτώσεις η ισόθερμη πλησιάζει περισσότερο στο γραμμικό μοντέλο. Οι πειραματικές τιμές αποκλίνουν κατά πολύ από το μοντέλο Langmuir, για το οποίο οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης,  $R^2$  είναι πολύ μικρές (Πίνακας 2). Ικανοποιητική τιμή του συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  εμφανίζει και η προσαρμογή στην εξίσωση Freundlich, ενώ παράλληλα η τιμή του συντελεστή  $1/n$  πλησιάζει στη μονάδα (1.09, 0.99 και 1.14 για τα υλικά cactus raw, Cactus  $-H_3PO_4$  και Cactus  $-HNO_3$ , αντίστοιχα) επιβεβαιώνοντας τη σύγκλιση στο γραμμικό μοντέλο.

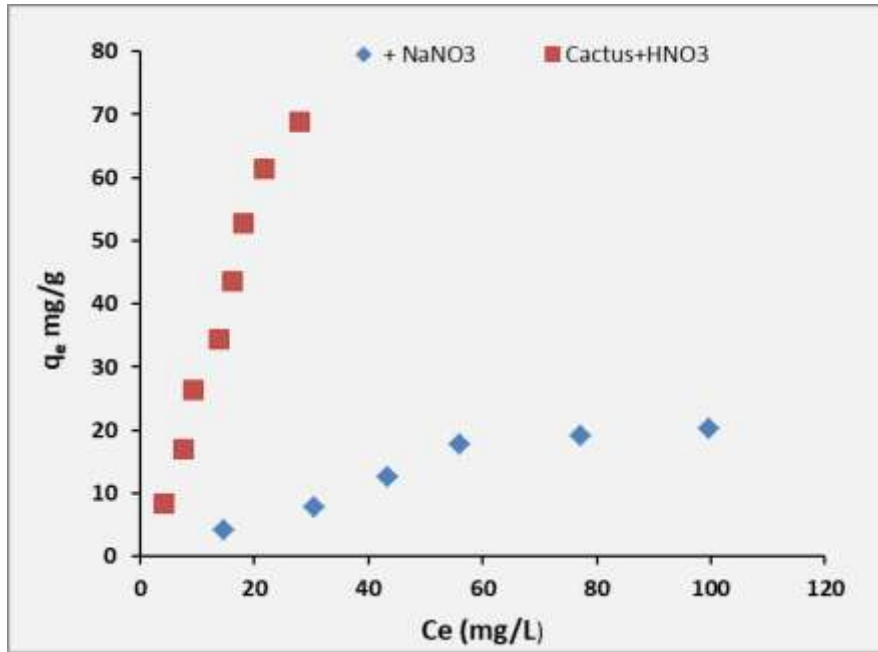
**Πίνακας 2: Παράμετροι των μοντέλων γραμμικό, Langmuir και Freundlich για την προσρόφηση του MB, όπως προκύπτουν από τη γραμμική παλινδρόμηση**

Μοντέλα ισοθέρμων	Langmuir	Freundlich			Γραμμικό	
		$R^2$	$1/n$	$k_F$	$R^2$	$k_D$
<b>Cactus raw</b>	0.1406	1.088	1.88	0.9884	2.4	0.9807
<b>Cactus – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	0.0651	0.988	3.17	0.9810	2.8	0.9879
<b>Cactus- HNO<sub>3</sub></b>	0.303	1.14	1.76	0.9835	2.7	0.973

#### **4. Μελέτη επίδρασης ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά**

Είναι εμφανές από τα Σχήματα 6α-γ πως η πορεία της προσρόφησης έχει επηρεαστεί αρνητικά και για τα τρία υλικά στα οποία προστέθηκε η παρεμποδιστική ουσία NaNO<sub>3</sub>. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο αφού υπήρχε ανταγωνισμός μεταξύ των ιόντων του MB και του NaNO<sub>3</sub> για τις θέσεις πρόσδεσης στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Η μεγάλη επίδραση του NaNO<sub>3</sub> στην προσρόφηση είναι ισχυρή ένδειξη ότι ο μηχανισμός της απομάκρυνσης του MB περιλαμβάνει κυρίως φυσικές δυνάμεις έλξης της προσροφούμενης ουσίας στις λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας του υλικού.<sup>{33}</sup>

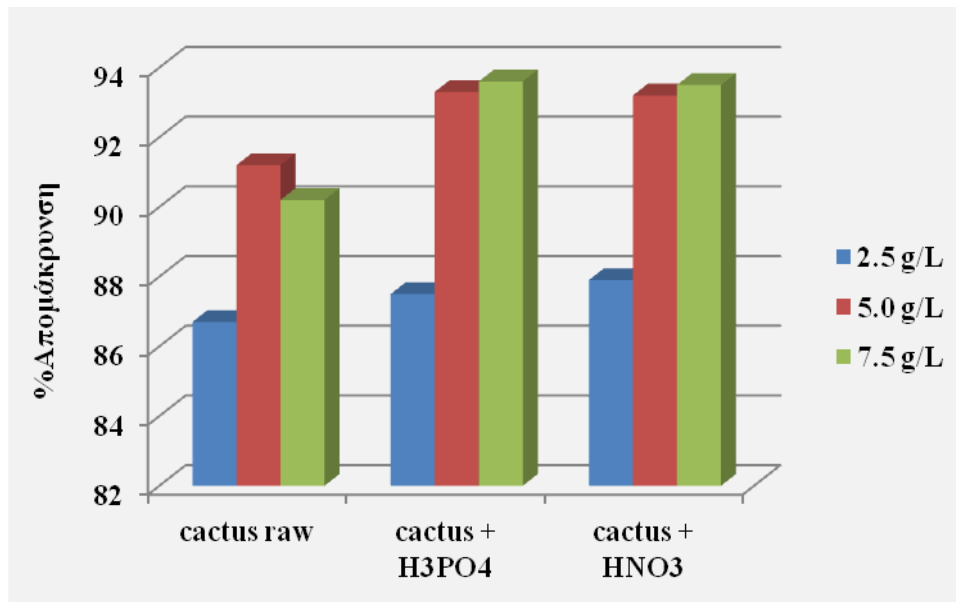




Σχήμα 6α-γ: Επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων στην προσρόφηση του MB ( $pH_{in}$ : 6.5, προσροφητικό υλικό: 2.5 g/L, T: 20°C, t: 24 h)

##### 5. Μελέτη επίδρασης της ποσότητας του προσροφητικού υλικού

Με την αρχική αύξηση της ποσότητας του προσροφητικού από 2.5 mg/L σε 5 mg/L το ποσοστό απομάκρυνσης αυξάνεται απότομα και στα τρία υλικά, το οποίο είναι φυσιολογικό αφού καλύπτονται όλο και περισσότερες θέσεις στην επιφάνεια του. Με την περαιτέρω όμως αύξηση της ποσότητας του προσροφητικού δεν παρατηρείται η ίδια αυξητική τάση, καθώς στα υλικά *cactus-HNO<sub>3</sub>* και *cactus-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>* το ποσοστό απομάκρυνσης παρουσιάζει μια μικρή αύξηση ενώ στο υλικό *cactus-raw* παρατηρείται μείωση. Προκύπτει το συμπέρασμα πως στο υλικό *cactus-raw* οι διαθέσιμες θέσεις γίνονται λιγότερες σε σχέση με τα άλλα δυο υλικά, πιθανόν λόγω συσσωμάτωσης των κόκκων του υλικού όταν αυξάνει η συγκέντρωσή του που μειώνει την ολική διαθέσιμη επιφάνεια.

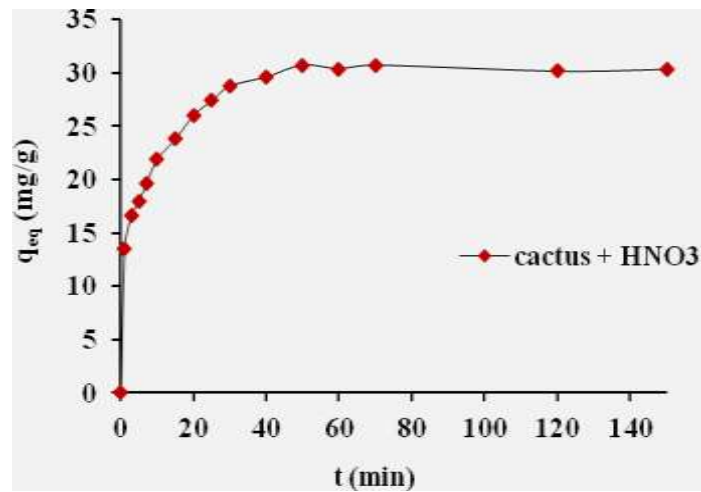
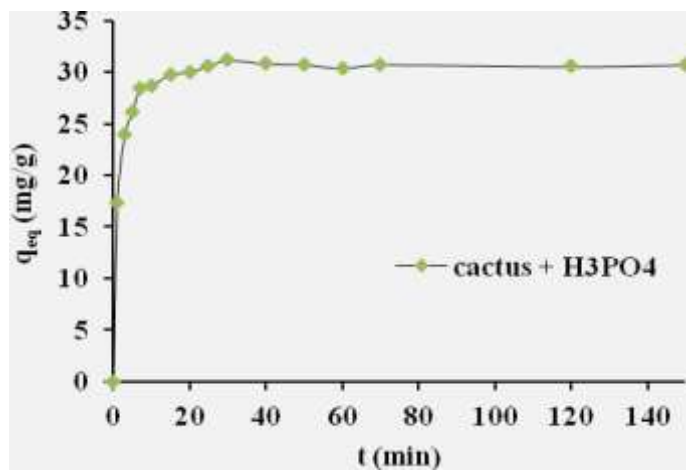
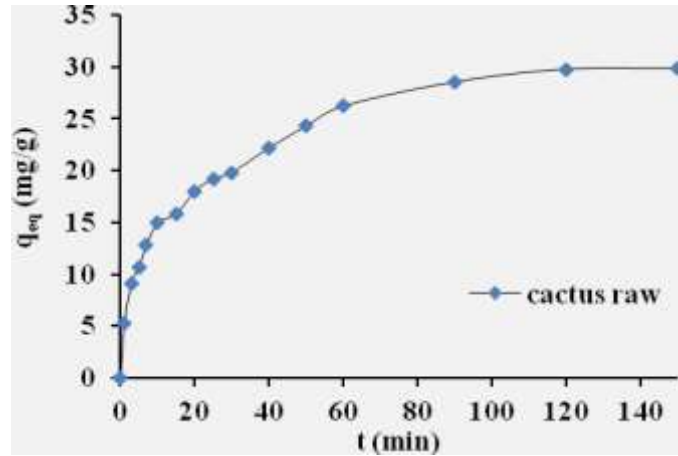


**Σχήμα 7: Επίδραση του λόγου μάζα προσροφητικού υλικού/όγκος διαλύματος στην προσρόφηση του MB. (pH<sub>in</sub>: 6.5, C<sub>in</sub>: 150 mg/L, T: 20°C, t: 24 h)**

## 6. Κινητική μελέτη

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης είναι ουσιώδους σημασίας αφού παρατηρείται αναλυτικά όλος ο μηχανισμός της διεργασίας αλλά και το ακριβές χρονικό σημείο στο οποίο επιτυγχάνεται η ισορροπία επομένως αποτελεί παράγοντα αξιολόγησης του προσροφητικού υλικού.

Στο Σχήμα 8α-γ φαίνεται πως η προσρόφηση για το υλικό *cactus-raw* συμβαίνει αργά και διαρκεί περισσότερο χρόνο με αποτέλεσμα η ισορροπία να επιτυγχάνεται περίπου στα 120 min. Στα υλικά *cactus-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>* και *cactus-HNO<sub>3</sub>* η προσρόφηση γίνεται με γρήγορο ρυθμό εξαιτίας των περισσότερων διαθέσιμων θέσεων που δημιουργήθηκαν από την χημική ενεργοποίηση και η ισορροπία επιτυγχάνεται περίπου στα 60 min.

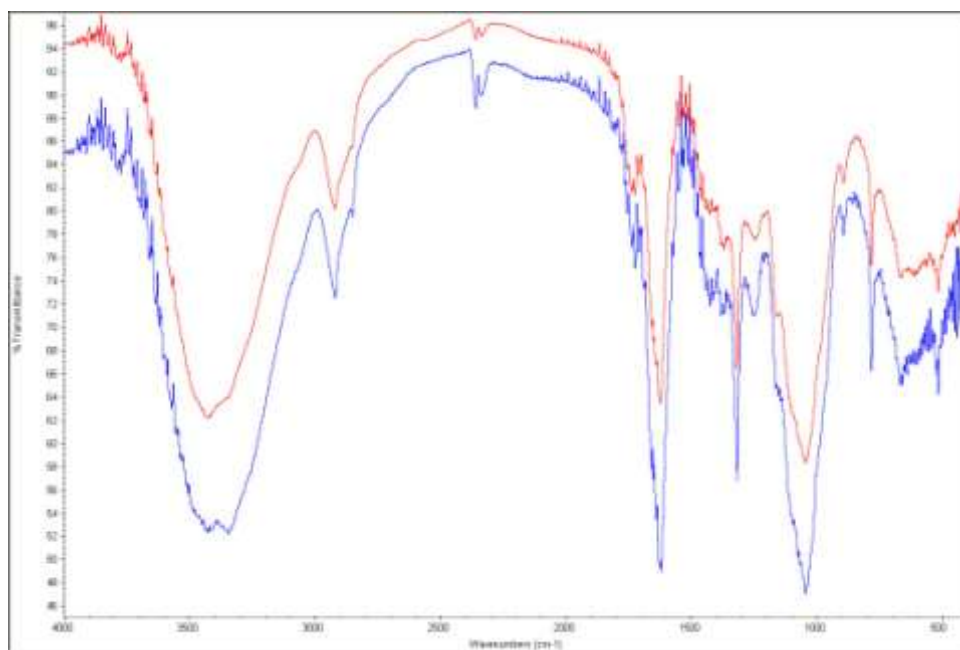


Σχήμα 8α-γ: Διάγραμμα κινητικής της διεργασίας ρόφησης MB  
( $C_{in}$ :100 mg/L,  $pH_{in}$ : 7.5, προσροφητικό υλικό: 2.5 g/L)

## 7. Ανάλυση φασμάτων FTIR

Από το φάσμα προκύπτει πως υπάρχουν απορροφήσεις στην περιοχή 3200 με 4000  $\text{cm}^{-1}$  οι οποίες οφείλονται στις δονήσεις των αλκοολών, η κορυφή 2920  $\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στις δονήσεις των C-H, οι απορροφήσεις στην περιοχή 1726 με 1620  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται στις δονήσεις αλδευδών ή κετονών και C=C και τέλος οι υπόλοιπες απορροφήσεις στην περιοχή 1462 με 43  $\text{cm}^{-1}$  οφείλονται σε δονήσεις των ομάδων C-H, C-O, C-N.

Τα φάσματα των υλικών *cactus-raw* και *cactus-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>* παρουσιάζουν μείωση στο εύρος των απορροφήσεων στις περιοχές δονήσεων των καρβονυλικών ενώσεων σε σχέση με το φάσμα των αποξηραμένων κλαδωδίων του φυτού πριν τη προσρόφηση. Επομένως μπορεί να υποθεθεί ότι σε αυτές οφείλεται η προσρόφηση.



Σχήμα 9: Φάσματα FTIR για τα δείγματα *cactus-raw* *cactus-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα κλαδώδια του φυτού *Opuntia ficus indica* αποτελούν εξαιρετικό προσροφητικό υλικό.
- Η βέλτιστη τιμή pH που θα πρέπει να προσροφάται το κυανό του μεθυλενίου με προσροφητικό υλικό τα κλαδώδη του κάκτου είναι από 6.5.
- Καλύτερη περιγραφή της προσρόφησης δίνεται από το γραμμικό μοντέλο και το μοντέλο Freundlich με μέγιστη προσροφητική ικανότητα 67.8 mg/g, 70.2 mg/g και 68.8 mg/g για τα υλικά cactus-raw, cactus-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> και cactus-HNO<sub>3</sub> αντίστοιχα.
- Η προσθήκη ανταγωνιστικών ουσιών έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της προσροφητικής ικανότητας.
- Η κινητική μελέτη πραγματοποιήθηκε σε σύντομο χρονικό διάστημα και η ισορροπία εμφανίστηκε στα 60 λεπτά για τα υλικά cactus-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> και cactus-HNO<sub>3</sub> , ενώ για το υλικό cactus-raw στα 120 min. Ο ρυθμός απομάκρυνσης της χρωστικής είναι πολύ μεγάλος στα πρώτα λεπτά.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Chojnacka Katarzyna (2010). Biosorption and bioaccumulation-the prospects for practical applications, *Environment International*, 36, 299-307
2. 2. Gürses A., Açıkyıldız M., Güneş K., Gürses M.S. (2016). *Dyes and pigments*, A' edition, Springer International Publishing
3. Δαμάλα Πολυξένη (2014). Διπλωματική εργασία Εξέταση Συστημάτων «Περιβαλλοντικής Διαχείρισης στο πλαίσιο της Ολοκληρωμένης Πολιτικής Προϊόντων για τον κλάδο της κλωστοϋφαντουργίας»
4. De Silva S.A.S.D., Kanugala K.A.N.P., Weerakkody N.S. (2016). Microbiological Quality of Raw Milk and Effect on Quality by Implementing Good Management Practices. *Procedia Food Science*, 6, 92-96
5. Σαμαράς Π. 'Απομάκρυνση οργανικών ενώσεων από το νερό με προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα'
6. Hashemian S., Salari K., Atashi Yazdi Z. (2014). Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 1892-1900.
7. Barka N., Ouzaouit K., Abdennouri M., El Makhfouk M. (2013). Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **44**, 52-60
8. Metcalf & Eddy (2012) *Μηχανική υγρών αποβλήτων Επεξεργασία & επαναχρησιμοποίηση*, Α' τόμος, 4η έκδοση, pp.352-353, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη
9. Tajar F. A., Kaghazchi T., Soleimani M. (2009). Adsorption of cadmium from aqueous solutions on sulfurized activated carbon prepared from nut shells, *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 1159-1164
10. Olorundare F. O., Krause R. W. M., Okonkwo J. O., Mamba B. B. (2012). Potential application of activated carbon from maize tassel for the removal of heavy metals in water *Physics and Chemistry of the Earth*, **50-52**, 104-110
11. Alslaibi M. T., Abustan I., Ahmad A. M., Foul A. A. (2013) Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1**, 589-599

12. Sepulveda E., Saenz C., Aliaga E., Aceituno C. (2007). Extraction and characterization of mucilage in *Opuntia* spp. *Journal of Arid Environments*, **68**, 534- 545
13. Mohd. R., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A, (2009). Adsorption of Methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials*,**177**, 70-80
14. Vadivelan V., Vasanth Kumar K. (2006). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**, 90-100
15. Hameed B.H., Ahmad A. A. (2009). Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass, *Journal of Hazardous Materials*,**164**, 870-875
16. Bulut Y., Aydin H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*,**194**, 259-267
17. Yang J., Qui K. (2010). Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application from methylene blue removal, *Chemical Engineering Journal*, **165**, 209-217
18. Bhattacharyya K.G., Sharma A. (2005) Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes and pigments*,**65**, 51-59
19. <[www.fao.org/docrep/019/a0534e/a0534e.pdf](http://www.fao.org/docrep/019/a0534e/a0534e.pdf)> [26/07/2016]
20. <[www.fragosika.gr/index.php/votaniki-perigrifi](http://www.fragosika.gr/index.php/votaniki-perigrifi)> [28/07/2016]
21. Santos N. T., Dutra D. E., Do Prado G. A., Bezerra Leite F. C.,Rodrigues de Souza R. F., Cordeiro dos Santos D., Moraes de Abreu C. A., Simoes A. D., De Moraes Jr M. A., Cezar Menezes R. S. (2016) Potential for biofuels from the biomass of prickly pear cladodes: challenges for bioethanol and biogas production in dry areas *Biomass and Bioenergy*, **85** , 215-222
22. Yang L., Lu M., Carl S., Mayer A. J., Cushman C. J., Tian E., Lin H. (2015) Biomass characterization of Agave and *Opuntia* as potential biofuel feedstocks *Biomass and Bioenergy* , 76, 43-53
23. Saenz Carmen (2000). Processing technologies: an alternative for cactus pear (*Opuntia* spp.) fruits and cladodes *Journal of Arid Environment*, **46**, 209-225

24. Barka N., Abdennouri M., El Makhfouk M., Qourzal S. (2013) Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes, *J. Environ. Chem. Eng.*, 1, 144-149
25. Sepulveda E., Saenz C., Aliaga E., Aceituno C. (2007). Extraction and characterization of mucilage in *Opuntia* spp. *Journal of Arid Environments*, **68**, 534- 545
26. <[www.herbwisdom.com/herb-prickly-pear-cactus.html](http://www.herbwisdom.com/herb-prickly-pear-cactus.html)> [26/07/2016]
27. <[www.agronews.gr/news/companies/arthro/144132/premiera-stin-agora-gia-tin-kritiki-tekila/](http://www.agronews.gr/news/companies/arthro/144132/premiera-stin-agora-gia-tin-kritiki-tekila/)> [1/06/2016]
28. <[biokipos.blogspot.gr/2016/04/dactylopius-coccus.html](http://biokipos.blogspot.gr/2016/04/dactylopius-coccus.html)> [28/07/2016]
29. Hadjitoffi L., Prodromou M., Pashalidis I. (2014). Activated biochar derived from cactus fibres- Preparation, characterization and application on Cu (II) removal from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, 159, 460-464
30. Prodromou M., Pashalidis I. (2013). Uranium adsorption by non-treated and chemically modified cactus fibres in aqueous solutions, *J Radioanal Nucl Chem*, 298, 1587-1595
31. Msaddak L., Abdelhedi O., Kridene A., Rateb M., Belbahri L., Ammar E., Nasri M., Zouari N. (2017). *Opuntia ficus indica* cladodes as a functional ingredient: bioactive compounds profile and their effect on antioxidant quality of bread, *Lipids Health Dis*, **16**, 32
32. Msaddak L., Siala R., Fakhfakh N., Ayadi M.A., Nasri M., Zouari N. (2015) Cladodes from prickly pear as a functional ingredient : effect on fat retention, oxidative stability, nutritional and sensory properties of cookies, *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 66,851-857
33. Wang Y.Q., Fan Q. H., Li P., Zheng X.B., Xu J.Z., Jin Y.R, Wu W.S. “The sorption of Eu(III) on calcareous soil: effects of pH, ionic strength, temperature, foreign ions and humic acid”, *J Radioanal Nucl Chem*, 287 (2011) 231–237