



Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό
Εκπαιδευτικό Ίδρυμα
Θεσσαλονίκης

Τμήμα Τεχνολογίας
Τροφίμων



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Μελέτη της απομάκρυνσης μπλε του μεθυλενίου από υδατικά
διαλύματα με χημικά τροποποιημένη αλόη.**

ΓΡΗΓΟΡΙΑΔΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

ΚΕΝΤΡΩΤΑ ΕΥΦΡΟΣΥΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Μ. ΚΑΠΝΙΣΤΗ

ΣΙΝΔΟΣ 2016

Ευχαριστίες

Η παρούσα πτυχιακή εργασία ολοκληρώθηκε στο Εργαστήριο Χημείας του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του Α.Τ.Ε.Ι.Θ. Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά την υπεύθυνη καθηγήτρια κ. Μαρία Καπνιστή κυρίως για την εμπιστοσύνη που μας έδειξε και την υπομονή που έκανε κατά τη διάρκεια υλοποίησης της εργασίας. Όπως επίσης και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση της, για την επίλυση διαφόρων θεμάτων.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη.....	5
Abstract.....	6
1.Εισαγωγή.....	7
2. ΓΕΝΙΚΑ.....	8
2.1 ΧΡΩΣΤΙΚΕΣ.....	8
2.2 Επιπτώσεις διάθεσης χρωστικών ουσιών στο περιβάλλον.....	12
2.3 Το κυανό του μεθυλενίου.....	12
2.3.1 Εφαρμογές του μπλε του μεθυλενίου.....	13
2.3.2 Επιπτώσεις- Παρενέργειες.....	14
2.3.4 Μέθοδοι απομάκρυνσης των χρωστικών ουσιών από υγρά απόβλητα	14
2.3.4.1. Βιολογικές μέθοδοι.....	15
2.3.4.2. Φυσικοχημικές μέθοδοι.....	16
2.3.4.3. Τεχνική της προσρόφησης.....	17
3. Βασικές αρχές της ρόφησης.....	18
3.1 Βιορρόφηση.....	19
3.2 Κινητική	20
3.3 Ισόθερμες προσρόφησης.....	21
4. Προσροφητικά υλικά.....	24
5. Aloe Vera.....	25
5.1 Ιστορική αναδρομή.....	25
5.2 Βοτανολογική ταξινόμηση (χαρακτηριστικά).....	26
5.3 Ενεργά συστατικά και ιδιότητες τους.....	28
5.4 Θεραπευτικές ιδιότητες	29
6. Πειραματικό μέρος.....	31

6.1 Προετοιμασία προσροφητικών υλικών.....	32
6.2 Παρασκευή διαλυμάτων.....	33
6.3 Προσδιορισμός της τιμής του ζ-δυναμικού.....	33
6.4 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-vis spectrophotometry).....	34
6.5 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....	36
6.6 Μελέτη της ισορροπίας - Ισόθερμες προσρόφησης.....	36
6.7 Έλεγχος επίδρασης ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά.....	37
6.8 Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού.....	38
6.9 Επίδραση θερμοκρασίας.....	38
6.10 Κινητική μελέτη.....	38
7. Αποτελέσματα και συζήτηση	
7.1 Χαρακτηρισμός των υλικών.....	40
7.2 Ισορροπία της προσρόφησης - Ισόθερμες Προσρόφησης.....	41
7.3 Επίδραση της τιμής pH στην προσρόφηση.....	44
7.4 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων.....	46
7.5 Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού.....	47
7.6 Επίδραση ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά.....	48
7.7 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	50
7.8 Επίδραση του χρόνου επαφής.....	50
7.9 Μορφολογική μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	52
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	53
9. Βιβλιογραφικές αναφορές.....	55

Περίληψη

Η υποβάθμιση των υδάτινων φυσικών πόρων, εξαιτίας της απόρριψης αποβλήτων από βιομηχανίες, έχει προκαλέσει προβληματισμό τα τελευταία χρόνια. Η ύπαρξη χρωστικών σε πολλά βιομηχανικά λύματα είναι μια από τις αιτίες ρύπανσης των υδάτων. Οι χρωστικές χρησιμοποιούνται για τη βαφή υφασμάτων και άλλων προϊόντων. Είναι συνήθως συνθετικές ενώσεις με πολύπλοκη αρωματική δομή που προσδίδουν σταθερότητα και αποικοδομούνται δύσκολα. Έχουν γίνει πολλές έρευνες για να διαπιστωθούν οι αποτελεσματικότερες αλλά και οικονομικότερες μέθοδοι στην απομάκρυνση των χρωστικών από υδατικά διαλύματα.. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν μέρη του φυτού Aloe Vera ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση του μπλε του μεθυλενίου (MB), ουσία που χρησιμοποιείται ως πρότυπο για τη μελέτη των χρωστικών. Από το φυτό ελήφθησαν οι ιστοί που απομένουν μετά τη λήψη του χρήσιμου υλικού. Το παραπροϊόν της αλόης επιλέχθηκε ως φθινό υλικό και φιλικό προς το περιβάλλον και υπέστη όξινη και βασική κατεργασία για να βρεθεί το υλικό με την καλύτερη προσροφητική ικανότητα. Έτσι διεξήχθησαν πειράματα με ασυνεχή διαδικασία για τον προσδιορισμό των ισόθερμων προσρόφησης. Η μαθηματική προσομοίωση των αποτελεσμάτων της προσρόφησης πραγματοποιήθηκε με την προσαρμογή τους στα μοντέλα Langmuir και Freundlich. Για την αξιολόγηση της επάρκειας των μαθηματικών μοντέλων υπολογίστηκε ο συντελεστής προσαρμοστικότητας, R^2 . Ακόμα μελετήθηκε η επίδραση του pH και της συγκέντρωσης των αρχικών διαλυμάτων του MB, της ύπαρξης ουσιών οι οποίες δρουν ανταγωνιστικά, της θερμοκρασίας και της ποσότητας του προσροφητικού υλικού. Παράλληλα πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη της προσρόφησης. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του MB πραγματοποιήθηκε φασματοφωτομετρικά μετρώντας την απορρόφηση στα 620 nm.

Abstract

The degradation of water resources due to the waste disposal from industries, is one of the greatest concerns. The discharge of colored wastewater from these industries into natural streams has caused many significant problems. Dyes usually have a synthetic origin and complex aromatic molecular structures which make them more stable and more difficult to biodegrade. Research has been performed many investigations to find effective and low-cost methods for retention of dyes. In the present study, plant tissues of Aloe Vera left after taking the useful components were used for the removal of methylene blue (MB) from its aqueous solutions as a model compound. This byproduct was selected due to its abundance and the low cost. It was treated with acid and base in order to find the best treatment which gives the better sorption properties. Batch experiments were performed to construct the sorption isotherms. The experimental data were modeled by the Langmuir and Freundlich equations. The correlation coefficient, R^2 , was calculated to assess the quality of the fit. The effect of parameters such as the initial pH value and the concentration of the solutions, the presence of competitive compounds and the amount of the adsorbent were studied. Kinetic analysis was performed. The quantitative determination of MB was performed photometrically by its absorption at 620 nm.

1. Εισαγωγή

Το νερό είναι βασικό συστατικό της ζωής. Αν και η γη είναι ένας πλανήτης που καλύπτεται κατά το μεγαλύτερο μέρος του από νερό, το μεγαλύτερο ποσοστό αυτού υπάρχει σε μορφές που δεν είναι διαθέσιμες στον άνθρωπο. Για παράδειγμα, το 97% του νερού είναι αλμυρό και δεν χρησιμοποιείται για τις βασικές ανθρώπινες ανάγκες αλλά ούτε για βιομηχανικές διεργασίες. Το 2,1% του νερού από την άλλη βρίσκεται εγκλωβισμένο στους πόλους της γης και σε υψηλά βουνά σε μορφή πάγου, με αποτέλεσμα να εμφανίζει μεγάλη δυσκολία ως προς την προσβασιμότητα του. Όπως μπορεί να διαπιστώσει κανείς, η ρύπανση του νερού δημιουργεί ακόμη πιο έντονο το πρόβλημα της εύρεσης και διαχείρισης του.

Επιπλέον, τα τελευταία 50 χρόνια η ρύπανση του περιβάλλοντος και κατ' επέκταση και του νερού έχει αυξηθεί εξαιτίας της ταχείας βιομηχανικής ανάπτυξης, λόγω της αύξησης του πληθυσμού. Η έντονη βιομηχανοποίηση οδηγεί στη συνεχώς αυξανόμενη, άμεση ή έμμεση απόλυση των υδατικών αποβλήτων στο περιβάλλον κυρίως στις αναπτυγμένες χώρες. Ανάμεσα στις περισσότερο επιβλαβείς για το περιβάλλον βιομηχανικές εφαρμογές περιλαμβάνονται τα βυρσοδεψεία, οι χαρτοβιομηχανίες, οι βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλων, χημικές βιομηχανίες παραγωγής λιπασμάτων, χρωμάτων κ.α. Οι βιομηχανίες αυτές επιβαρύνουν τον υδάτινο φορέα με διάφορους ρύπους, όπως τα βαρέα μέταλλα, υδρογονάνθρακες, χρωστικές ουσίες, κ.α.

Για την καλύτερη εξοικονόμηση, εξυγίανση και επαναχρησιμοποίηση του νερού γίνονται προσπάθειες για την απομάκρυνση των ρύπων από τα ύδατα και τα λύματα. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται έχουν κοινό παρονομαστή την αξιοπιστία, την ασφάλεια εφαρμογής, την οικονομία.

Τέτοιες μέθοδοι είναι η προσρόφηση με τη χρήση διαφόρων προσροφητικών υλικών, η χημική αποσύνθεση με οξείδωση, η φωτοαποικοδόμηση, ο μικροβιολογικός αποχρωματισμός κ.ά.¹

Ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι η μελέτη της απομάκρυνσης του μπλε του μεθυλενίου με χρήση χημικά τροποποιημένης αλόης ως προσροφητικό μέσο αφού πρώτα υπέστη μια συγκεκριμένη προεπεξεργασία (ξήρανση κτλ).

2. Γενικά

Η ρύπανση του περιβάλλοντος μπορεί να προέρχεται είτε από διάφορες φυσικές διεργασίες (πυρκαγιές), είτε από ανθρώπινες δραστηριότητες (όπως η αστική ρύπανση, η βιομηχανική ρύπανση και η γεωργική ρύπανση).

Τα υδατογενή απόβλητα ταξινομούνται σε γεωργικά, αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Ως βιομηχανικά απόβλητα είναι τα απόνερα που εξέρχονται προς το περιβάλλον (λίμνες, ποτάμια κτλ), ύστερα από την χρησιμοποίηση του νερού από διάφορες βιομηχανίες και βιοτεχνίες για παραγωγικούς σκοπούς. Σ' αυτά περιέχονται πλήθος διαφορετικών ρυπογόνων ουσιών που επηρεάζουν σημαντικά τη φυσική ισορροπία του υδάτινου συστήματος. Οι ουσίες αυτές ταξινομούνται σε ανόργανες (τα βαρέα μέταλλα) και οργανικές (οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, οι χρωστικές κλπ). Οι ρυπαντές, εκτός από το ότι έχουν την ιδιότητα να προσδίδουν δυσάρεστη οσμή και γεύση στο νερό, δημιουργούν και άλλες πολύ πιο σοβαρές διαταραχές στο οικοσύστημα. Κάποιες ρυπαντικές ουσίες είναι ιδιαίτερα επιβλαβείς για τον άνθρωπο, στην πλειοψηφία τους όμως προκαλούν έμμεσα σοβαρά προβλήματα με την ιδιότητά τους να συσσωρεύονται σε διάφορα σημεία της τροφικής αλυσίδας με συνεχώς αυξανόμενες συγκεντρώσεις. Το φαινόμενο αυτό καλείται *βιοσυσσώρευση* (bioaccumulation). Χημικές ουσίες που προκαλούν τη βιοσυσσώρευση είναι τα βαρέα μέταλλα, ραδιενεργά υλικά, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα φυτοφάρμακα.^{1,2}

2.1 Χρωστικές

Ως χρωστικές ορίζονται οι έγχρωμες οργανικές ουσίες που έχουν την δυνατότητα να προσδίδουν χρώμα σε υλικά είτε αυτούσιες, είτε μετά από χημική τους προκατεργασία. Είναι πολύπλοκες οργανικές ενώσεις που αποτελούνται από τη *χρωμοφόρο ομάδα* (chromophore) και μία *αυζόχρωμη ομάδα* (auxochrome), που συνδέονται μεταξύ τους με συζυγιακούς διπλούς δεσμούς. Οι χρωμοφόρες ομάδες είναι ομάδες-δέκτες ηλεκτρονίων, οι οποίες απορροφούν επιλεκτικά ακτινοβολία μήκους κύματος στην ορατή και εγγύς-υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες δίνονται στον Πίνακα 1.

Ανάλογα με τη χρωμοφόρο ομάδα κατατάσσονται σε διάφορες κατηγορίες όπως νιτροχρώματα, νιτροδοχρώματα, αζωχρώματα, ανθρακινόνες, τριφαινυλενομεθάνια, διφαινυλενομεθάνια, ξανθένια, ακριδίνες, κινοναμίνες, ιντιγκοειδή, κυανίνες.^{3,4}

Πίνακας 1: Οι κυριότερες χρωμοφόρες ομάδες (Στυλίδη Μ., 2004)

Χρωμοφόρες ομάδες			
αζω-ομάδα 	αζωξυ-ομάδα 	αζωαμινο-ομάδα 	νιτροδο-ομάδα
καρβονυλική 	ανθρακική ομάδα 	θειοσουλφονική 	νιτρο-ομάδα
ομάδα άνθρακας-άζωτο 		κινουειδής δομή 	

Η ικανότητα των χρωμάτων να προσβάλλουν και να βάφουν τις ίνες, οφείλεται στην παρουσία των αυξόχρωμων ομάδων στο μόριό τους, οι οποίες έχουν μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους και είναι όξινες ή βασικές, έχουν δηλαδή την ικανότητα να σχηματίζουν άλατα με τα συστατικά των ινών. Οι κυριότερες αυξόχρωμες ομάδες παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Οι κυριότερες αυξόχρωμες ομάδες

Αυξόχρωμες ομάδες		
αμινομάδα -NH ₂	υδροξυλομάδα -OH	αλογονομάδα -Cl, -Br
αλκυλαμινομάδα -NHR	μεθυλομάδα -CH ₃	σουλφονομάδα -SO ₃ H
διαλκυλαμινομάδα -NR ₂	νιτρο-ομάδα -NO ₂	καρβονυλομάδα -COOH

Ανάλογα με τον τρόπο που επικάθονται στα διάφορα προς χρωματισμό υλικά (υποστρώματα), διακρίνονται σε χρωστικές που:

- προσροφούνται ή αντιδρούν με το υπόστρωμα από διάλυμα ή αιώρημα των χρωστικών

- και σε πιγμέντα, δηλαδή έγχρωμα λεπτά αδιάλυτα σωματίδια, τα οποία είτε επιστρώνονται παρουσία υλικών επικαλύψεως σε μορφή αιωρήματος, είτε προστίθενται στη μάζα του υλικού προσδίδοντας το χρώμα τους.

Τα χρώματα μπορούν να ταξινομηθούν σε:

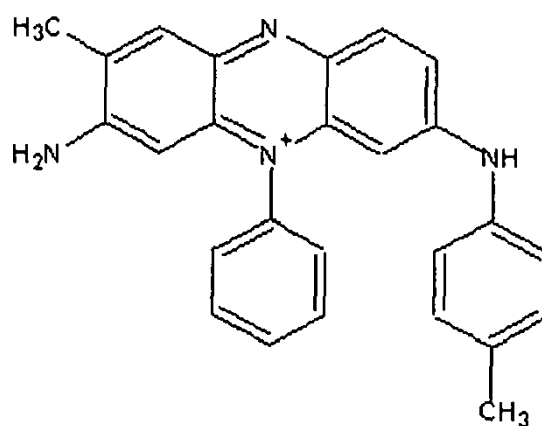
- φυσικά, δηλαδή οργανικές ενώσεις (ζωικής ή φυτικής προέλευσης), όπως η πορφύρα, το ινδικό (λουλάκι)
- σε ορυκτά, δηλαδή ανόργανες ενώσεις (ώχρα) και
- σε συνθετικά, που είναι κυρίως οργανικές ή οργανομεταλλικές ενώσεις (μωβεΐνη).⁵

Τα χρώματα χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να απορροφούν το ορατό φως (400nm (ιώδες) -700nm (κόκκινο)). Όταν μία ένωση απορροφά σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, τότε εμφανίζεται με το χρώμα της ακτινοβολίας που διήλθε από αυτήν και η οποία ονομάζεται συμπληρωματική και το εκάστοτε χρώμα που εμφανίζεται ονομάζεται συμπληρωματικό. Επομένως, κάθε ένωση γίνεται αντιληπτή με το συμπληρωματικό χρώμα αυτού που απορροφά. Η περιοχή του φάσματος στην οποία θα απορροφήσει ένα υλικό εξαρτάται από τη χημική δομή του. Στον Πίνακα 3 δίνονται τα εννέα (9) χρώματα που εμφανίζονται στην ορατή περιοχή του φάσματος. Η πληθώρα των αποχρώσεων που χρησιμοποιούνται στην πράξη παράγονται από μίξη χρωμάτων του φάσματος, είτε προσθετική, είτε αφαιρετική.⁶

Πίνακας 3: Σχέση μεταξύ μήκους κύματος, ακτινοβολίας και παρατηρούμενου χρώματος (Λεοντόπουλος Χ., 2012)

Απορροφούμενη ακτινοβολία λ (nm)	Χρώμα	Συμπληρωματικό χρώμα
400-435	ιώδες	κίτρινο-πράσινο
435-480	μπλε	κίτρινο
480-490	πράσινο-μπλε	πορτοκαλί
490-500	μπλε-πράσινο	κόκκινο
500-560	πράσινο	ερυθρό-ιώδες (πορφυρό)
560-580	κίτρινο-πράσινο	ιώδες
580-595	κίτρινο	μπλε
595-605	πορτοκαλί	πράσινο-μπλε
605-700	κόκκινο	μπλε-πράσινο

Η χρησιμοποίηση των χρωμάτων ανάγεται σε πολύ παλιά εποχή. Τα πρώτα χρώματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν φυσικά χρώματα, που απαντούσαν στη φύση σαν ορυκτά, όπως π.χ. η ώχρα, το κιννάβαρι, η σανδαράχη κ.α. Παράλληλα χρησιμοποιήθηκαν χρώματα φυτικής ή ζωικής προέλευσης, όπως π.χ. η πορφύρα και το ινδικό (λουλάκι). Μέχρι τα μέσα του περασμένου αιώνα χρησιμοποιούνταν αποκλειστικά φυσικά χρώματα. Το πρώτο συνθετικό χρώμα, που χρησιμοποιήθηκε για το βάψιμο του μεταξίου, ήταν το πικρικό οξύ, που παρασκευάστηκε το 1771. Η σύνθεση οργανικών χρωμάτων ξεκίνησε το 1856 με την ανακάλυψη του μωβ (mauve) χρώματος, όταν ο Αγγλος Perkin παρασκεύασε τη μωβεΐνη.



Εικόνα 1: Το πρώτο συνθετικό χρώμα (mauve).

Σήμερα υπάρχουν περισσότερες από 100.000 διαφορετικές, εμπορικά διαθέσιμες χρωστικές και παράγονται. Αυτές, καθώς και σημαντικές ποσότητες νερού χρησιμοποιούνται ευρέως από βιομηχανίες κλωστοϋφαντουργίας, χαρτιού, πλαστικών υλών, βιομηχανίες καλλυντικών, φαρμακευτικών και τροφίμων κ.α. με απώτερο σκοπό τον χρωματισμό των προϊόντων τους. Ένα μεγάλο πρόβλημα των βιομηχανιών είναι ότι συνήθως χρησιμοποιούν επικίνδυνες συνθετικές χρωστικές. Σημαντικό ποσοστό αυτών εξέρχονται μαζί με τα απόβλητα τους σε υδατικούς φορείς. Η απομάκρυνση του χρώματος είναι μία από τις πιο δύσκολες απαιτήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν καθώς το χρώμα στα λύματα θεωρείται ρύπος. Οι επιπτώσεις που προκαλούν στο περιβάλλον και στον άνθρωπο, καθώς και οι τρόποι απομάκρυνσης αυτών θα αναφερθούν εκτενεστέρα παρακάτω.^{3,7}

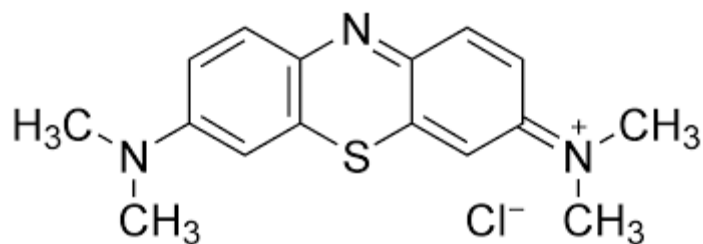
2.2 Επιπτώσεις διάθεσης χρωστικών ουσιών στο περιβάλλον

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σημαντικές ποσότητες χρωστικών ουσιών, περνούν κατά την παραγωγική διαδικασία στα υγρά απόβλητα των μονάδων, και ένα μεγάλο μέρος τους απορρίπτεται απευθείας στο περιβάλλον. Η διάθεση των χρωστικών στα λύματα προκαλεί μεγάλο προβληματισμό εξαιτίας των αρνητικών συνεπειών που δημιουργεί σε πολλές μορφές ζωής, καθώς και των υδρόβιων οικοσυστημάτων, για τους εξής λόγους:

- αυξάνει το οργανικό φορτίο των αποβλήτων
- υποβαθμίζει αισθητικά τον αποδέκτη, καθώς ακόμη και μικρές ποσότητες (κάτω από 1 mg/L) απόρριψης χρωστικών, μπορούν να προκαλέσουν μη φυσιολογικό χρωματισμό που είναι και ο χαρακτηριστικότερος τρόπος για την αναγνώριση μολυσματικών λυμάτων
- τα έγχρωμα απόβλητα μπορούν να προκαλέσουν θολερότητα στα νερά του αποδέκτη, εμποδίζοντας έτσι τη διερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία με αποτέλεσμα να καθίσταται δυσκολότερο το έργο της φωτοσύνθεσης σε ένα φυσικό αποδέκτη διαταράσσοντας έτσι την τροφική αλυσίδα
- εξαιτίας των *σύνθετων αρωματικών δομών τους*, σε υψηλές συγκεντρώσεις οι χρωστικές μπορούν να προκαλέσουν έντονες και μακροχρόνιες επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς ακόμη και τοξικότητα στα ψάρια και στους μικροοργανισμούς.^{8,9,10,11}

2.3 Το κυανό του μεθυλενίου

Το κυανό του μεθυλενίου (methylene blue, MB) είναι μια υδατοδιαλυτή ετεροαρωματική, βασική χρωστική. Όπως όλες οι βασικές χρωστικές χαρακτηρίζονται από κατιοντικές ιδιότητες, οι οποίες προέρχονται από τα θετικά φορτισμένα κέντρα αζώτου ή θείου. Ανήκει στην κατηγορία των αζα-διφαινυλικών χρωμάτων και πιο συγκεκριμένα των θειαζινών. Έχει μοριακό βάρος 373,9 g/mol, και εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση σε μήκος κύματος 668,6 nm. Στην Εικόνα 2 δίνεται η χημική δομή του μορίου του MB.



Εικόνα 2: Χημική δομή του κυανού του μεθυλενίου

Το MB όπως και άλλες παρόμοιες κατιοντικές ουσίες (κυανούν της τολουιδίνης O, θειονίνη, σαφρανίνη, ιώδες του μεθυλίου κ.α.) ονομάζονται μεταχρωματικές χρωστικές. Οι χρωστικές που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία, έχουν την ιδιότητα όταν βρεθούν σε διάλυμα με ορισμένες ουσίες (χρωμότροπες ουσίες), να αντιδρούν και να παράγουν χρώμα διαφορετικού από το αρχικό χρώμα του διαλύματος της αντίστοιχης κάθε φορά χρωστικής. Το φαινόμενο αυτό καλείται “μεταχρωμασία”.⁶

Οι χρωμότροπες ουσίες, που αντιδρούν με την παραπάνω κατηγορίας χρωστικών, είναι ανιοντικά ή αρνητικά φορτισμένα σε υδατικά διαλύματα. Επιπλέον, είναι υψηλού μοριακού βάρους εκτός αν πρόκειται για ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, οι οποίες έχουν την ικανότητα να συνδέονται προς μεγαλύτερες ομάδες υψηλού μοριακού βάρους.

Το γεγονός ότι όλες οι μεταχρωματικές ουσίες είναι κατιοντικές και όλες οι χρωμότροπες ανιοντικές, οδήγησαν στην άποψη ότι βασική προϋπόθεση για την παραγωγή της μεταχρωματικής χροιάς είναι ο σχηματισμός κάποιου άλατος ή πολικής ένωσης μεταξύ μιας χρωστικής ουσίας και μιας χρωμοτροπικής ουσίας.¹²

2.3.1 Εφαρμογές του μπλε του μεθυλενίου

Το κυανό του μεθυλενίου χρησιμοποιείται στη χημεία, στην ιατρική και στην τεχνική της βαφής (βαμβάκι, μαλλί, μετάξι και αλλά). Αυτή η χρωστική χρησιμοποιείται λόγω της ισχυρής ικανότητας προσρόφησης του πάνω σε στερεά και συχνά χρησιμεύει ως πρότυπο για την απομάκρυνση των ρυπαντικών οργανικών ενώσεων και χρωστικών από υδατικά διαλύματα.¹²

Στα τέλη του 19ου αιώνα ο Robert Koch κατόρθωσε να χρωματίσει και να σημαδέψει με κυανό του μεθυλενίου βακτηρίδια φυματίωσης. Αυτό θεωρήθηκε ως αρχή της χημειοθεραπείας. Ο Paul Ehrlich χρησιμοποίησε το κυανό του μεθυλενίου για το χρωματιστό του περιφερειακού νευρικού συστήματος. Χρησιμοποιείται για να

χρωματίζει τους ιστούς για διαγνωστικούς σκοπούς. Το κυανού μεθυλενίου έχει αντισηπτικές ιδιότητες και εμποδίζει την οξειδάση των αμινών στους ιστούς. Ακόμη μειώνει τα επίπεδα της μεθαιμογλοβίνης στα ερυθρά αιμοσφαίρια του αίματος.¹³

2.3.2 Επιπτώσεις- Παρενέργειες

Οι χρωστικές συμπεριλαμβανόμενου και του MB, έκτος από τις δυσμενείς επιπτώσεις που προκαλεί στο περιβάλλον, συγκεκριμένα στον άνθρωπο μπορεί να προκαλέσει τις εξής παρενέργειες:

- προκαλεί εγκαύματα στα μάτια έως και μόνιμη βλάβη.
- πιθανός ερεθισμός στο δέρμα όταν αυτό έρθει επαφή μαζί του.
- κατά την εισπνοή μπορεί να οδηγήσει σε σύντομες περιόδους ταχυκαρδίας ή δύσπνοιας και σπασμούς.
- κατά την κατάποση του παράγει μια αίσθηση καψίματος και μπορεί να προκαλέσει ναυτία, εμετός, έντονη εφίδρωση, διανοητική σύγχυση, επώδυνη ούρησης, διάρροια και μεθαιμοσφαιριναιμία κτλ.^{14,15}

2.3 Μέθοδοι απομάκρυνσης χρωστικών ουσιών από υγρά απόβλητα

Για την απομάκρυνση του χρώματος έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι που διακρίνονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες: βιολογικές και φυσικο-χημικές. Στον Πίνακα 4 συνοψίζονται οι κλασσικές μέθοδοι για την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών με τα υπέρ και τα κατά τους.⁶

Πίνακας 4: Συμβατικές μέθοδοι απομάκρυνσης χρώματος (Λεοντόπουλος X., 2012)

Μέθοδος	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Βιολογικοί μέθοδοι		
<ul style="list-style-type: none"> • αναερόβια αποικοδόμηση 	<ul style="list-style-type: none"> • Μικρός όγκος λάσπης • Σύντομη διαδικασία • Καλή απομάκρυνση χρώματος 	<ul style="list-style-type: none"> • Παράγωγή τοξικών ενδιάμεσων (αρωματικές αμινες)
<ul style="list-style-type: none"> • Αερόβια αποικοδόμηση 	<ul style="list-style-type: none"> • Συμφέρουσα οικονομικά 	<ul style="list-style-type: none"> • Ιδιαίτερα μικρή διάσπαση χρώματος • μεγάλος όγκος λάσπης • χρονοβόρα διαδικασία
Φυσικοχημικές μέθοδοι		
<ul style="list-style-type: none"> • Προσρόφηση σε ενεργού άνθρακα 	<ul style="list-style-type: none"> • Αποτελεσματική απομάκρυνση διαφόρων ειδών χρωστικών 	<ul style="list-style-type: none"> • Δύσκολη αναγέννηση • Αργή διαδικασία • Αυξημένο κόστος
<ul style="list-style-type: none"> • Τεχνολογία μεμβρανών 	<ul style="list-style-type: none"> • Υπερδιήθηση: μη αποτελεσματική • Μικροδιήθηση : μέτρια • Αντιστροφή ώσμωση: μέτρια 	<ul style="list-style-type: none"> • Ακριβή μέθοδος • Δυσκολία καθαρισμού προβλήματα φραξίματος • Προβλήματα διάθεσης
<ul style="list-style-type: none"> • Κροκίδωση-καθίζηση 	<ul style="list-style-type: none"> • Συμφέρουσα οικονομικά 	<ul style="list-style-type: none"> • Επιλεκτικά αποτελεσματική στα διάφορα είδη χρωστικής • Μεγάλη παραγωγή έγχρωμης λάσπης
<ul style="list-style-type: none"> • χλωρίωση 	<ul style="list-style-type: none"> • Ικανοποιητική απομάκρυνση μονο-αζω ανθρακινινών 	<ul style="list-style-type: none"> • Αναποτελεσματική για τις υπόλοιπες κατηγορίες χρωστικές • Δημιουργία παραπροϊόντων

2.3.1 Βιολογικές μέθοδοι

Οι βιολογικές μέθοδοι διακρίνονται σε αερόβιες και μη διεργασίες. Οι μέθοδοι αυτές είναι και οι πιο συνηθισμένες, καθώς είναι περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον, έχουν χαμηλό κόστος λειτουργίας και δεν είναι απαραίτητη η προσθήκη χημικών. Παρόλα αυτά οι περισσότερες μελέτες βιολογικής διάσπασης δίνουν αρνητικά

αποτελέσματα, καθώς τα χρώματα είναι κατασκευασμένα με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να αντέχουν σε τέτοιου είδους διάσπαση. Για παράδειγμα, ανάμεσα σε περισσότερα από 100 αζωχρώματα που έχουν δοκιμαστεί, πολύ λίγα ήταν αυτά που διασπάστηκαν αερόβια. Ο βαθμός σταθερότητας των αζωχρωμάτων κάτω από αερόβιες συνθήκες είναι ανάλογος της πολυπλοκότητας της δομής του μορίου. Κάτω από αναερόβιες συνθήκες, όμως, πολλά βακτήρια διασπούν τον πολύ ηλεκτρονιόφιλο αζωδεσμό στο μόριο του χρώματος και παράγουν άχρωμες αρωματικές αμίνες. Αυτές οι αμίνες είναι σταθερές σε περαιτέρω αναερόβια αποδόμηση και μπορούν να είναι τοξικές και μεταλλακτικές στον έμβιο πληθυσμό.^{6,10}

2.3.2 Φυσικοχημικές μέθοδοι

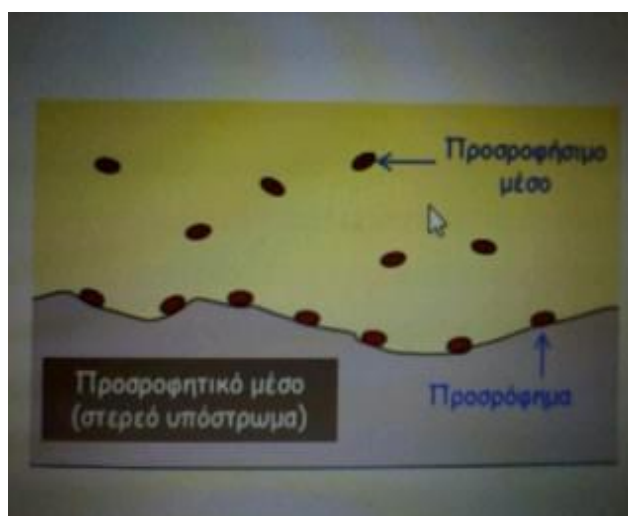
Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με φυσικοχημικούς μεθόδους περιλαμβάνει:

- προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, (που αναφέρθηκε και παραπάνω)
- διήθηση με μεμβράνες,
- χλωρίωση
- κροκίδωση-καθίζηση, κ.ά.

Οι παραπάνω μέθοδοι, παρά το γεγονός ότι απομακρύνουν σε σχετικά ικανοποιητικό βαθμό τις συνθετικές χρωστικές ουσίες, δεν τις εξαλείφουν εντελώς και δημιουργούν μεγάλη ποσότητα λάσπης, άρα και προβλήματα για τη διάθεσή της. Συνεπώς, από μόνες τους, δεν θεωρούνται ικανοποιητικές, διότι κατά ένα μεγάλο μέρος, απλώς μεταφέρουν τους ρύπους από τη μια φάση στην άλλη, χωρίς όμως την ολοκληρωτική καταστροφή τους, δημιουργώντας έτσι δευτερογενούς ρύπανσης. Επιπλέον μερικές από αυτές τις μεθόδους έχουν συνήθως αυξημένο λειτουργικό κόστος. Έτσι, τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται με αυξανόμενους ρυθμούς η μέθοδος της προσρόφησης για την απομάκρυνση των χρωστικών και άλλων ρύπων.

2.3.3 Τεχνική της προσρόφησης

Η προσρόφηση θεωρείται έως τώρα η αποτελεσματικότερη και ελκυστικότερη διαδικασία για την απομάκρυνση των μη βιοαποδομήσιμων ρύπων (συμπεριλαμβανομένων και των βαφών) από τα λύματα.



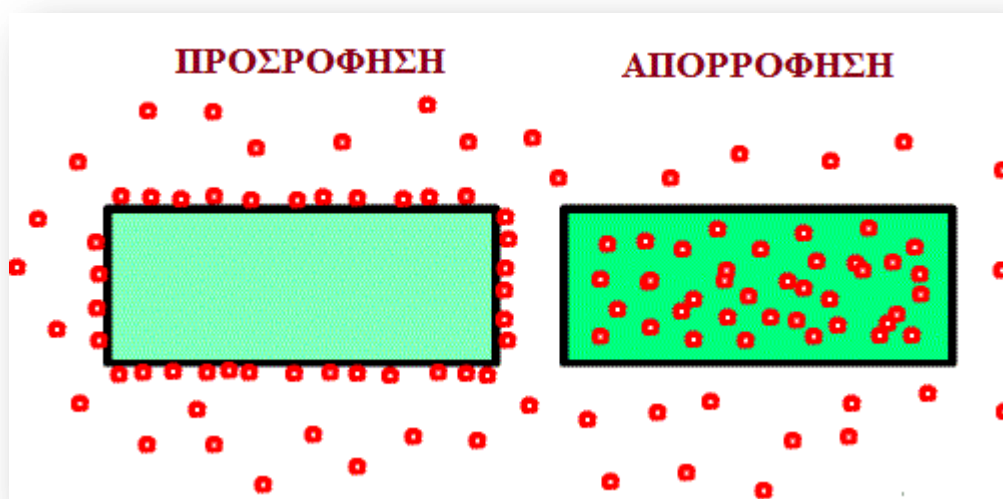
Η συμμετοχή των δυνάμεων van der Waals και της χημειορρόφησης παρουσιάζουν μια ισχυρή πρόσφυση προσροφήματος-προσροφητή. Έτσι, μπορεί να οδηγήσουν στην προσκόλληση μορίων σε συγκεκριμένη λειτουργική ομάδα στην προσροφητική επιφάνεια. Αυτή η τεχνική είναι αρκετά δημοφιλής λόγω της:

- ευελιξίας και απλότητας ως προς τον σχεδιασμό
- απλότητας και ευκολίας στην λειτουργία της,
- χαμηλής αρχικής επένδυσης,
- αποτελεσματικής απόδοσης
- διαθεσιμότητας μεγάλου φάσματος προσροφητικών υλικών.

3. Βασικές αρχές της ρόφησης

Η ρόφηση είναι μια ιδιαίτερα σημαντική διεργασία και επηρεάζει την τύχη και την επίδραση των ουσιών στο περιβάλλον. Σημαίνει κάθε μεταφορά ουσιών από ένα διάλυμα σε μια στερεή φάση. Η αντίστροφη διεργασία ονομάζεται εκρόφηση. Η προς ρόφηση ουσία ονομάζεται προσροφούμενο υλικό (ή προσρόφημα), ενώ η στερεή φάση στην οποία ροφάται ονομάζεται προσροφητικό υλικό (ή προσροφητής).

Ο όρος “ρόφηση” περιλαμβάνει την *απορρόφηση* και την *προσρόφηση*. Ο όρος απορρόφηση περιγράφει το πέρασμα και τη συσσώρευση ιόντων ή μορίων στο εσωτερικό του στερεού υλικού. Αντίθετα, ο όρος προσρόφηση περιγράφει τη συσσώρευση της ουσίας στη διεπιφάνεια σε ένα ετερογενές σύστημα (Εικ.3). Σε πολλές περιπτώσεις έχει φανεί ότι η προσρόφηση συνοδεύεται εν μέρει και από απορρόφηση.



Εικόνα 3: Σχηματική παράσταση προσρόφησης και απορρόφησης

Τα μόρια συνδέονται με την επιφάνεια του προσροφητή με φυσικές ή χημικές δυνάμεις. Ανάλογα με τη φύση των αλληλεπιδράσεων των ιόντων ή των μορίων που φέρουν διαφορετικές λειτουργικές ομάδες μπορεί να πραγματοποιηθεί η ρόφηση στην επιφάνεια μέσω της ηλεκτροστατικής έλξης του αντίθετου φορτίου, οπότε χαρακτηρίζεται συνήθως ως *φυσική προσρόφηση*. Πολλές φορές τελείται στη διεπιφάνεια μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου

χημική αντίδραση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *χημειορρόφηση* ή *χημική προσρόφηση*. Η χημειορρόφηση αναφέρεται επίσης και ως **ειδική προσρόφηση**.

Η διεργασία της ρόφησης εξαρτάται από τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του ροφητικού μέσου, όπως η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των πόρων που μπορεί να έχει, τα φορτία που αναπτύσσονται στην επιφάνεια, η χημική του σύσταση, κλπ. αλλά και του ροφούμενου υλικού, όπως το μέγεθος του μορίου, η πολικότητά του, η χημική του δομή, κ.α. Σημαντικό ρόλο στη ρόφηση έχουν και τα χαρακτηριστικά της υγρής φάσης όταν πρόκειται για διάλυμα, όπως η συγκέντρωση του προσροφούμενου συστατικού, τα χαρακτηριστικά της υγρής φάσης, π.χ. το pH, η θερμοκρασία, η ιοντική ισχύς, η ύπαρξη άλλων ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά και ο χρόνος επαφής των δύο φάσεων.¹⁶

3.1 Βιορρόφηση

Βιορρόφηση είναι η διεργασία απομάκρυνσης διαφόρων ρυπαντικών ουσιών από υδατικά συστήματα με τη χρήση υλικών βιολογικής προέλευσης, όπως μικροοργανισμών και φυτικών προϊόντων.¹⁷ Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται τόσο σε ζωντανά κύτταρα, όσο και στην μη-ζώσα βιομάζα (νεκρή βιομάζα). Η νεκρή βιομάζα είναι μια σύνθετη χημική ουσία, της οποίας πολλές χημικές ενεργές ομάδες έχουν την ιδιότητα να δεσμεύουν χημικές ουσίες από διαλύματα. Γενικά με τον όρο **βιομάζα** εννοούμε τα προϊόντα και τα κατάλοιπα φυτικής, μικροβιακής, ζωικής και δασικής παραγωγής, τα παραπροϊόντα που προέρχονται από τη βιομηχανική επεξεργασία αυτών, τα αστικά λύματα και τα σκουπίδια.

Οι πρώτες μελέτες απομόνωσης μετάλλων από υδατικά συστήματα με τη χρήση υλικών βιολογικής προέλευσης εμφανίζονται στις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Τα τελευταία χρόνια το πεδίο έρευνας της βιορρόφησης έχει σημαντική ανάπτυξη καθώς οι μελέτες εστιάζουν όλο και περισσότερο στη χρήση αυτής της μεθόδου απομάκρυνσης των τοξικών και άλλων ρύπων και χαρακτηρίζεται ως μία χρήσιμη εναλλακτική τεχνολογία για την απομόνωση ανόργανων και οργανικών ουσιών από υδατικά συστήματα.^{2,18}

Η βιομάζα έχει μεγάλες δυνατότητες ως προσροφητικό υλικό λόγω των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του. Οι φωσφορικές, οι καρβοξυλικές, οι αμινικές

και αμιδικές ομάδες οι οποίες εντοπίζονται σε υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια και άλλα βιοπολυμερή των βιολογικών κυττάρων αποτελούν τα ενεργά κέντρα ρόφησης των διαφόρων προσροφούμενων ουσιών.^{19,20}

3.2 Κινητική

Η κινητική ρόφηση ενός συστατικού σε στερεό περιλαμβάνει μία διαδοχική ακολουθία τεσσάρων βημάτων (Εικ. 4):

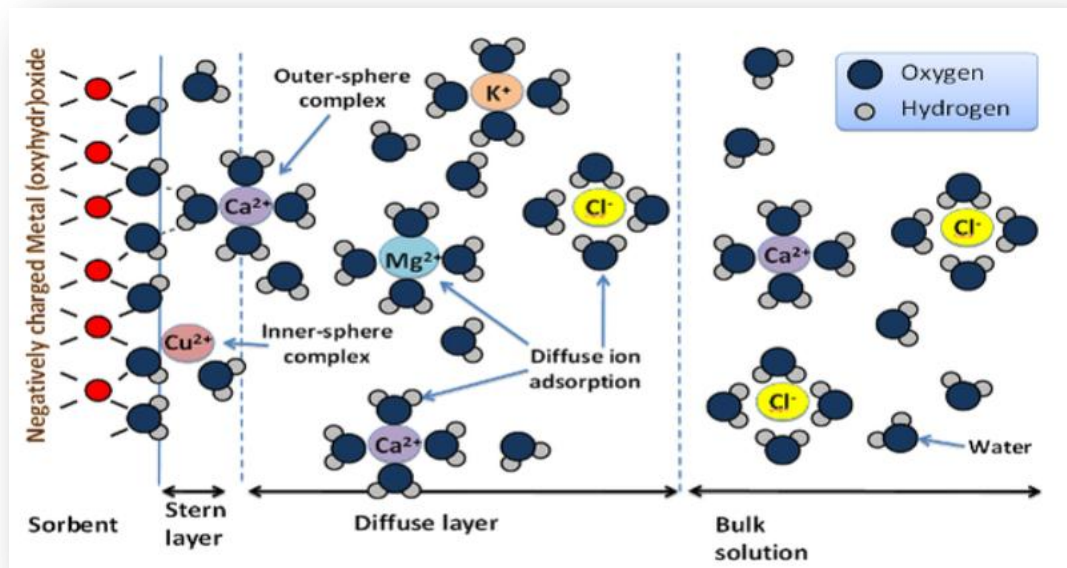
1) διάχυση των ιόντων μέσα στο διάλυμα (bulk solution): Δηλαδή η κίνηση του προσροφημένου υλικού με διάχυση μέσω του κυρίως σώματος του υγρού στο οριακό στρώμα του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ/υμενίου που περιβάλλει τον προσροφητή.

2) διάχυση των ιόντων μέσα από στάσιμο υμένιο που περιβάλλει το στερεό (diffuse layer): Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφημένου υλικού μέσω του σταθερού επιφανειακού στρώματος και την είσοδο στους πόρους του ροφητή.

3) ενδοσωματιδική διάχυση των ιόντων (Stern layer): Πραγματοποιείται μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων, με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης με το υγρό των πόρων και της διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού.

και 4) ρόφηση στη στερεή επιφάνεια (sorbent): Ακολουθεί η σύνδεση του προσροφημένου υλικού στον ροφητή, σε μια θέση προσρόφησης που είναι διαθέσιμη.

Η ενδοσωματιδική διάχυση μπορεί να συμβαίνει εντός του χώρου των πόρων (διάχυση πόρου, pore diffusion) ή κατά μήκος της επιφάνειας του ροφητικού εντός των πόρων (επιφανειακή διάχυση, surface diffusion).



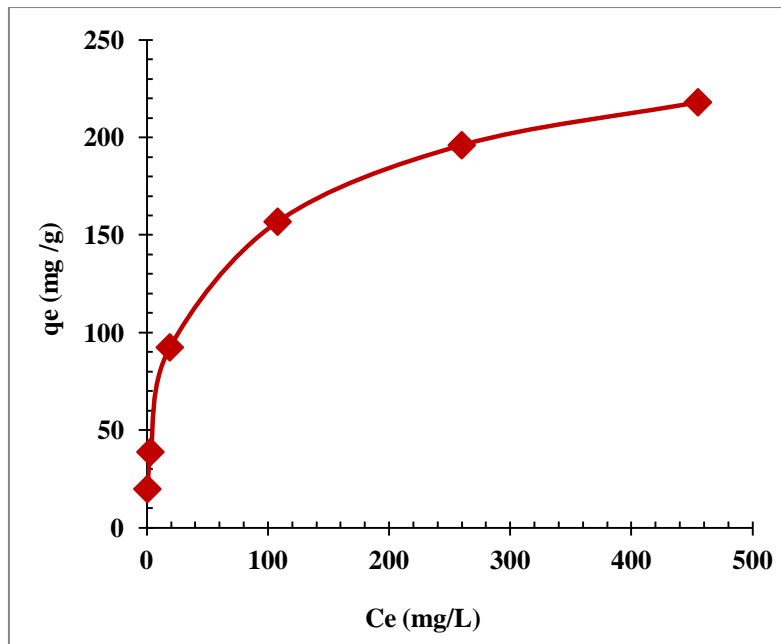
Εικόνα 4: Προσρόφηση ιόντων στην διεπιφάνεια προσροφητικού υλικού
 (<http://www.nature.com/scitable/knowledge/library/introduction-to-the-sorption-of-chemical%20constituents-94841002>)

3.3 Ισόθερμες προσρόφησης

Η ρόφηση είναι μία διεργασία η οποία πραγματοποιείται με κινούσα δύναμη τη διαφορά μεταξύ της ποσότητας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας του ροφητικού υλικού για μία ορισμένη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην υγρή φάση και της ποσότητας που παραμένει στην υγρή φάση.

Η κατάσταση ισορροπίας επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός προσρόφησης γίνει ίδιος με το ρυθμό εκρόφησης.

Η γραφική παράσταση της ποσότητας της προσροφημένης ουσίας, ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου ως συνάρτηση της συγκέντρωσης ισορροπίας της ουσίας στο διάλυμα σε σταθερή θερμοκρασία καλείται **ισόθερμη προσρόφησης** (Εικ.5).



Εικόνα 5: Ισόθερμη προσρόφησης

Για την περιγραφή των φαινομένων προσρόφησης έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα. Έχουν προταθεί διάφορες πειραματικές και θεωρητικές εξισώσεις για την μοντελοποίηση της προσρόφησης, οι οποίες περιλαμβάνουν δύο και περισσότερες παραμέτρους. Από τα μοντέλα αυτά, οι εξισώσεις του Langmuir και του Freundlich βρίσκουν τη μεγαλύτερη εφαρμογή στην πράξη εξαιτίας της απλότητάς τους και της καλύτερης προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων. Για την εφαρμογή κάθε μοντέλου ισχύουν διάφορες προϋποθέσεις:

- Να υπάρχει συγκεκριμένος αριθμός διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού.
- Η ενέργεια προσρόφησης να είναι η ίδια για όλα τα κέντρα προσρόφησης.
- Κάθε ενεργό κέντρο προσρόφησης να μπορεί να συγκρατήσει μόνο ένα ιόν ή μόριο (σχηματισμός μονομοριακού στρώματος).
- Η προσρόφηση να είναι αντιστρεπτή διεργασία.
- Να υπάρχει μία προσροφούμενη ουσία

Το πρότυπο του Langmuir περιγράφεται από τη σχέση:

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e}, \text{ όπου}$$

k_L (L/mg): σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης

q_e : η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (γνωστή ως επιφανειακή συγκέντρωση mg/g ή mol/g).

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της διαλυμένης ουσίας (mg/L ή mol/L).

q_{max} : η σταθερά που αντιπροσωπεύει τη μέγιστη τιμή της προσρόφησης ως προς το προσροφούμενο συστατικό. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. (mg/g ή mol/g). Αντιπροσωπεύει τον συνολικό αριθμό των θέσεων δέσμευσης ανά g του προσροφητή.²¹

Το πρότυπο του **Langmuir** δε διευκρινίζει το μηχανισμό της ρόφησης, εν τούτοις παρέχει πληροφορίες για την ικανότητα πρόσληψης και αντανακλά τη συνήθη συμπεριφορά που συναντάται και στη βιορρόφηση.

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, που είναι:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e$$

Η προσρόφηση τύπου **Freundlich**, δεν προϋποθέτει τη δημιουργία μονομοριακού στρώματος κατά την προσρόφηση και περιγράφει την ισορροπία σε ενεργειακά ετερογενείς επιφάνειες. Εκφράζεται από τη σχέση :

$$q_e = k_F C_e^{1/n}$$

Όπου, οι παράμετροι k_F και $1/n$ σταθερές χαρακτηριστικές του συστήματος. Η k_F σχετίζεται με την ισχύ του δεσμού προσρόφησης και την χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου. Όταν ο συντελεστής k_F λαμβάνει μικρές τιμές, σημαίνει ότι αναπτύσσονται ισχυρές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μόρια της ουσίας και τη στερεή επιφάνεια και η διεργασία είναι μη αντιστρεπτή. Όταν εμφανίζονται υψηλές τιμές του k_F , η συγκέντρωση στη στερεή φάση μεταβάλλεται σημαντικά ακόμα και για μικρές μεταβολές του C_e .

Η σταθερά $1/n$ έχει σχέση με την κατανομή ενεργειών των ενεργών κέντρων του προσροφητικού και δείχνει πόσο αποκλίνει η προσρόφηση από τη γραμμικότητα. Όταν $1/n = 1$, τότε υπάρχει γραμμική εξάρτηση του ποσού της ροφούμενης ουσίας από την συγκέντρωσή της στο διάλυμα. Γραμμική προσρόφηση συνήθως συμβαίνει

σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένης ουσίας και σε χαμηλή φόρτιση του προσροφητή. Η εξίσωση Freundlich είναι μία εμπειρική εξίσωση και δεν δίνει την μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητικού υλικού. Οι παράμετροι της εξίσωσης υπολογίζονται από την γραμμική λογαριθμική της μορφή:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Η γραφική παράσταση του $\ln q_e$ ως προς $\ln C_e$ δίνει ευθεία γραμμή με κλίση $1/n$ και τεταγμένη από την αρχή $\ln k_F$.²²

4. Προσροφητικά υλικά

Η επιλογή του προσροφητικού υλικού παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην όλη διαδικασία. Τα περισσότερα εμπορικά συστήματα χρησιμοποιούν τον ενεργό άνθρακα (AC) ως προσροφητικό μέσο για την επεξεργασία λυμάτων. Διαθέτει μεγάλη πορώδη επιφάνεια με αυξημένη την ικανότητα ρόφησης, με αποτέλεσμα την ικανοποιητική απομάκρυνση μεγάλης ποικιλίας ρύπων, όπως οι βαφές, τα βαρέα μέταλλα, τα παρασιτοκτόνα κ.α. Το βασικό μειονέκτημα της χρήσης του ενεργού άνθρακα είναι το υψηλό κόστος για την παραγωγή του καθώς και η αδυναμία του ως μη ανανεώσιμη πηγή. Για τον λόγο αυτό η έρευνα έχει στραφεί στην εύρεση φθηνότερων, εξίσου αποτελεσματικών εναλλακτικών προσροφητικών υλικών. Έτσι μελετάται η χρήση γεωργικών παραπροϊόντων (βιομάζα), υλικών δηλαδή μη αξιοποιήσιμα με ελάχιστη έως και μηδαμινή οικονομική και εμπορική αξία, όπως ο φλοιός ρυζιού, τα πριονίδια ξύλου, το ενδοκάρπιο καφέ, τα υπολείμματα ζαχαροκάλαμου κ.α. Το κόστος αποτελεί βασική παράμετρο για την επιλογή του κατάλληλου προσροφητικού μέσου. Ένα προσροφητικό υλικό μπορεί να θεωρηθεί χαμηλού κόστους εάν χρειάζεται μικρή επεξεργασία για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί και βρίσκεται άφθονο στη φύση. Πολλά παραπροϊόντα τέτοιου είδους έχουν ερευνηθεί ως προς την ικανότητά τους να απομακρύνουν το MB από υδατικά διαλύματα. Στον Πίνακα 5 αναφέρονται ενδεικτικά κάποια υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη βιορρόφηση του MB.⁷

Πίνακας 5: Ενδεικτική προσροφητική ικανότητα διαφόρων αγροτικών παραπροϊόντων

Υλικό	Χωρητικότητα mg/g	Υλικό	Χωρητικότητα mg/g
Φλοιός ξύλου teak	914	Φλούδες σκόρδου	82,6
Σπόροι παπάγια	555	Φύλλα φοινικιάς	80,9
Κομμένο χορτάρι	457	Πριονίδι καρυδιάς	59,2
Φλοιός ρυζιού	312	Ελαιοπυρήνες	42,3
Φύλλα γκουάβα	295	Πριονίδι κερασιάς	39,8
Φλούδια κολοκυθόσπορου	142	Φλοιός φουντουκιών	38,2
Κελύφη φυστικιών	108	Πριονίδι βελανιδιάς	29,9
Φλοιός καρύδας	99	Πορτοκαλόφλουδες	18,6
Φλοιός καφέ	90,1	Άχυρο σίτου	2,23

5. Aloe Vera

Το φυτό Aloe Vera έχει γίνει γνωστό και χρησιμοποιείται εδώ και αιώνες για την υγεία, την ομορφιά, τα φάρμακα και τη φροντίδα του δέρματος. Το όνομα Aloe vera προέρχεται από την εβραϊκή λέξη “alloe” που σημαίνει “λαμπερή και πικρή ουσία”, ενώ το “Vera” στα λατινικά σημαίνει “αλήθεια”



Εικόνα 6: Aloe Vera

Η Aloe barbadensis Miller, ή αλλιώς κοινώς Αλόη Βέρα (Αλόη η γνήσια), είναι ένα φυτό που ευδοκίμει κυρίως σε θερμές και ξηρές περιοχές, αλλά και σε μέρη όπου οι κλιματικές συνθήκες ευνοούν την ανάπτυξη του, όπως χώρες που βρίσκονται κατά μήκος των ακτών του Ειρηνικού, στην Αφρική, στην Ινδία, στην Αυστραλία, στην Καραϊβική στην Νότια και Κεντρική Αμερική.

5.1 Ιστορική αναδρομή

Η σημαντικότητα του φυτού αυτού ήταν πολύ μεγάλη από τους αρχαίους ακόμη πολιτισμούς, λόγω των των ιδιαίτερων ιδιοτήτων του. Οι αρχαιότερες αναφορές για την χρήση και την εφαρμογή της αλόης, βρίσκονται ήδη στη σφηνοειδή γραφή, στις πήλινες επιγραφές του Ασσύριου βασιλιά Ασουρμπανιπάλ. Στην αρχαία Αίγυπτο ήταν γνωστό και ως “το φυτό της αθανασίας”. Οι βασίλισσες Νεφερτίτη και Κλεοπάτρα το χρησιμοποίησαν ως μέσο φροντίδας της ομορφιάς τους, αλλά και ο Μέγας Αλέξανδρος και ο Χριστόφορος Κολόμβος, για τη θεραπεία πληγών των στρατιωτών τους. Έτσι για πολλά χρόνια χρησιμοποιούνταν ως θεραπευτικό φυτό λόγω της ιδιότητας του να αντιμετωπίζει τα εγκαύματα, τα τσιμπήματα από έντομα, να θεραπεύει τα τραύματα και τους δερματικούς ερεθισμούς. Στις αρχές της δεκαετίας του 1800, η Aloe Vera ήταν σε χρήση ως καθαρτικό στις Ηνωμένες Πολιτείες, αλλά και στα μέσα 1930, μια κρίσιμη καμπή συνέβη όταν είχε χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για τη θεραπεία της χρόνιας και σοβαρές δερματίτιδας.²³

5.2 Βοτανολογική ταξινόμηση (χαρακτηριστικά)

Ομάδα	Angiosperms
Ομοταξία	Monocots
Τάξη	liliiflorae
Οικογένεια	Asphodelaceae (Liliaceae)
Γένος	Aloe

Η αλόη ανήκει στην οικογένεια Λιλιειδές και πρόκειται για ένα αειθαλές, πολυετές, ξηροφυτικό, χυμώδες φυτό που προέρχεται από την Αφρική. Έχει ένα σχετικά μεγάλο ρίζωμα και μικρό βλαστό. Όσον αφορά τη ρίζα του έχει τη μορφή βολβού. Τα σαρκώδη και μεγάλα του φύλλα, φυτρώνουν από το κάτω μέρος του βλαστού και διατάσσονται περιμετρικά από το βλαστό σε σχήμα ροζέτας, καταλήγοντας σε μια συστάδα λουλουδιών χρώματος από κόκκινο έως κίτρινο, ή και λευκό. Τα άνθη του βγαίνουν μία φορά το χρόνο, στα τέλη του χειμώνα έως την άνοιξη (ανάλογα με τον τόπο και το είδος στο οποίο ανήκει το φυτό), φυτρώνουν σε βότρυες (τσαμπιά). Έχουν σωληνοειδές σχήμα, είναι ανθεκτικά, και μοιάζουν πολύ με κρινάκια. η μορφή των φύλλων της, από την άλλη, μοιάζει πολύ με την μορφή σπαθιού, πράσινα με πλατιά βάση, ενώ στις άκρες τους έχουν μια σειρά από αγκάθια. Επιπλέον τα φύλλα της αλόης καταλήγουν σε μία μύτη και έχουν ανθεκτική εξωτερική επιφάνεια. Συνήθως, ένα φυτό *Aloe barbadensis* έχει 12 έως 16 φύλλα, ενώ το ανήλικο φυτό μπορεί να έχει μέχρι και 30 φύλλα. όσον αναφορά το μέγεθος της η ποικιλία παίζει σημαντικό ρολό. Συνήθως, το ύψος του κυμαίνεται μεταξύ 30 εκ. και 2 ή 3 μέτρων και μπορεί να φτάσει έως και τα 6 μέτρα (ανάλογα με τις γεωγραφικές και κλιματικές συνθήκες). Ωστόσο όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του, τόσο πιο ευπαθές είναι καθώς γίνεται πιο ευάλωτο στους δυνατούς ανέμους.

Κάθε φύλλο αποτελείται από τρία στρώματα:

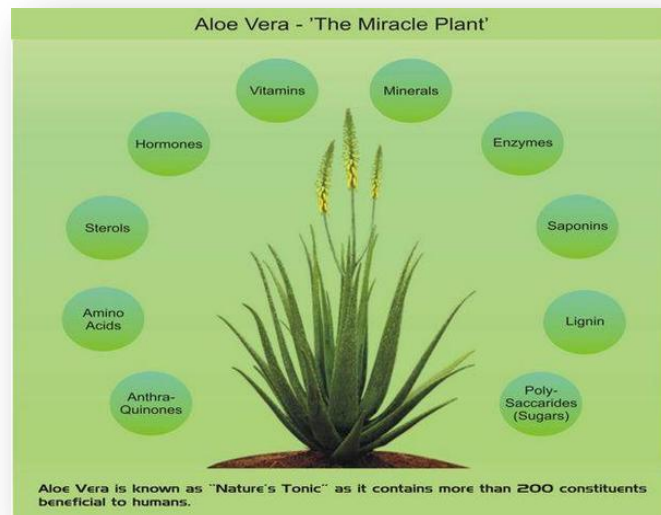
1. το κεντρικό τμήμα του φύλλου που αποτελείται από το ζελέ (τζελ) της αλόης έχει διάφανη, ζελατινοειδή μορφή, έχει χρώμα λευκό-υποκίτρινο. Περιέχει 99% νερό

και το υπόλοιπο αποτελείται από γλυκομαννάνες, αμινοξέα, λιπίδια, στερόλες και βιταμίνες.

2. το μεσαίο στρώμα έχει μία λεπτή επίστρωση, την ρητίνη (ένα υγρό κίτρινου χρώματος) που περιβάλλει το τζελ και περιέχει ανθρακινόνες και γλυκοζίδες. Η ρητίνη είναι η ξηρή ουσία που απομένει μετά από εξάτμιση και την συγκέντρωση εν κενό του ζελέ και του χυμού. Αυτό το συστατικό έχει έντονες καθαρτικές ιδιότητες, και για αυτό δεν πρέπει να καταναλώνεται μόνο του, αλλά να αναμιγνύεται πάντα με άλλα προϊόντα που μετριάζουν την δράση του. Συνεπώς, οι ιδιότητες της ρητίνης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη δόση που χρησιμοποιείται.
3. τον εξωτερικό και ανθεκτικό πράσινο φλοιό με 15-20 κύτταρα (κρούστα) που έχει προστατευτική δράση και συντίθεται από υδατάνθρακες και πρωτεΐνες. Μέσα στο δέρμα υπάρχουν οι αγγειακές δεσμίδες που είναι υπεύθυνες για τη μεταφορά ουσιών όπως νερό (ξύλωμα) και άμυλο (φλοΐωμα).

5.3 Ενεργά συστατικά και ιδιότητες τους

Η Αλόη Βέρα περιέχει 75 δυνητικά ενεργά συστατικά:



Εικόνα 7: Σύσταση αλόης

1. **Σάκχαρα:** Μονοσακχαρίτες (γλυκόζη και φρουκτόζη) και πολυσακχαρίτες (πολυμαννόζη/ γλυκομαννάνες). Αυτά προέρχονται από το στρώμα γλίσχρασμα, μία ζελατινώδης ουσία του φυτού, και είναι γνωστά ως μυκοπολυσακχαρίτες.

Επιπλέον, στο gel της αλόης έχει βρεθεί πρόσφατα η αλπρογένη, μια γλυκοπρωτεΐνη με αντιαλλεργικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες.

2. **Ένζυμα:** Στην αλόη υπάρχουν τα ένζυμα αλιάση, αλκαλική φωσφατάση, αμυλάση, κυτταρινάση, λιπάση, καρβοξυπεπτιδάση, καταλάση, και υπεροξειδάση, τα οποία βοηθούν στη διάσπαση των σακχάρων και των λιπών. Μεγάλη σπουδαιότητα έχει το ένζυμο βραδυκινάση το οποίο μειώνει την εκτεταμένη φλεγμονή στο δέρμα.
3. **Βιταμίνες:** Περιέχει τις βιταμίνες A (β-καροτίνη), C και E, οι οποίες δρουν αντιοξειδωτικά και την βιταμίνη B12, καθώς και φολικό οξύ και χολίνη.
4. **Λιπαρά οξέα:** Παρέχει 4 στεροειδή: χοληστερόλη, καμπεστερόλη, β-σισοστερόλη και λουπεόλη, η οποία εκτός από την αντιφλεγμονώδη δράση που έχουν και τα υπόλοιπα, έχει αντισηπτικές και αναλγητικές ιδιότητες.
5. **Μεταλλικά στοιχεία:** μαγνήσιο, μαγγάνιο, κάλιο, ασβέστιο, χρώμιο, χαλκό, σελήνιο, νάτριο και ψευδάργυρο είναι τα βασικά μεταλλικά στοιχεία της αλόης και συντελούν στην εύρυθμη λειτουργία των διαφόρων συστημάτων των ενζύμων. Κάποια από αυτά δρουν ως αντιοξειδωτικά.
6. **Ανθρακινόνες:** Παρέχει 12 ανθρακινόνες, οι οποίες είναι φαινολικές ενώσεις γνωστές για την καθαρική τους δράση. Η αλοΐνη και η ημοδίνη δρουν ως αναλγητικά, αντιβακτηριακά και αντικά.
7. **Ορμόνες:** Αυξίνες και γιββερελλίνες που βοηθούν στην επούλωση των πληγών και έχει αντιφλεγμονώδη δράση.
8. **Αμινοξέα:** Παρέχει 20 από τα 22 ανθρώπινα αμινοξέα που απαιτούνται και 7 από τα 8 απαραίτητα αμινοξέα.
9. **Άλλα συστατικά:** περιέχει λιγνίνη, μια αδρανή ουσία, η οποία όταν συμπεριλαμβάνεται σε παρασκευάσματα, ενισχύει τη διεισδυτική επίδραση των άλλων συστατικών στο δέρμα. Περιέχει σαλικυλικό οξύ, που έχει αντιφλεγμονώδεις και αντιβακτηριδιακές ιδιότητες και σαπωνίνες, που είναι οι ουσίες σχηματίζουν σαπουνάδα και έχουν καθαριστικές και αντισηπτικές ιδιότητες.²⁴

5.4 Θεραπευτικές ιδιότητες

Η ικανότητα της αλόης, ως ξηρόφιλο φυτό, να αποθηκεύει νερό στο εσωτερικό της, χρησιμεύει για να αντέξει σε μεγάλες περιόδους ζέστης ή ξηρασίας. Επιπλέον προκειμένου να αποφευχθεί η οποιαδήποτε απώλεια νερού από το εσωτερικό της

εξαιτίας τυχόν τραυματισμού των φύλλων της, έχει την ικανότητά να αυτοϊάται σχεδόν αμέσως. Οι θεραπευτικές και οι θρεπτικές ιδιότητες καθώς και τα πλεονεκτήματα ως αποτελεσματικό καλλυντικό προϊόν έχουν αρχίσει να εκτιμώνται διεθνώς και σε επιστημονικό επίπεδο και έχουν συντελέσει στην αύξηση της εμπορικής της εκμετάλλευσης.

Μερικές από τις πολυάριθμες θεραπευτικές ιδιότητες της αλόης είναι η έξης:

1. Προστατεύει από βλάβες του βλεννογόνου του στομάχου.
2. Χρησιμοποιείται σε ασθένειες του εντέρου (νόσος του Κρον, ελκώδης κολίτιδα) λόγω της αντιφλεγμονώδους δράσης της.
3. Προλαμβάνει και θεραπεύει τις αρθρικές φλεγμονές.
4. Μειώνει τα επίπεδα χοληστερόλης και γλυκόζης στο αίμα.
5. Δρα προληπτικά στις περιπτώσεις ιώσεων του αναπνευστικού (γρίπη, κρύωμα, φαρυγγίτιδα).
6. Βοηθά στη θεραπεία των πληγών και των ελκών του στόματος.
7. Έχει αυξημένη ανοσοτροποποιητική και αντιμικροβιακή δράση, ακόμη χρησιμοποιείται και ως μυκητοκτόνο.
8. Δρα ως αντιφλεγμονώδες εξαιτίας των στερολών που περιέχει.
9. Συντελεί στην καλή κυκλοφορία του αίματος διαστέλλοντας τα τριχοειδή αγγεία.
10. Θεραπεύει τον κνησμό.
11. Απομακρύνει τους νεκρούς ιστούς με τη βοήθεια των πρωτεολυτικά ένζυμων που περιέχει, καθαρίζοντας έτσι τα τραύματα του δέρματος.
12. Μειώνει την αιμορραγία.
13. Είναι επουλωτική και ανοσοδιεγερτική, διευκολύνοντας έτσι την θεραπεία και την αναγέννηση των τραυμάτων.
14. Επουλώνει εγκαύματα του δέρματος που δημιουργούνται από την παρατεταμένη έκθεση στην ηλιακή ακτινοβολία.
15. Το τζελ της αλόης ενυδατώνει σε βάθος λόγω της ιδιότητας της λιγνίνης να διεισδύει ης βάθος στις στιβάδες του δέρματος.
16. Εξαφανίζει ένα μέρος των σκούρων κηλίδων στο δέρμα.
17. Μειώνει τα συμπτώματα της ψωρίασης.
18. Σε πόσιμη μορφή αποτελεί τονωτικό που ρυθμίζει και καθαρίζει τα όργανα και βελτιώνει τις λειτουργίες τους.²⁵

6. Πειραματικό μέρος

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

Αντιδραστήρια

- Φωσφορικό οξύ 1.5M
- NaOH 1.5M
- Υδροξείδιο του νατρίου (NaOH 0,01N)
- Υδροχλωρικό οξύ (HCl 0,01N)
- Απιονισμένο νερό (H₂O)
- Νιτρικό νάτριο (NaNO₃ 0,01N)

Υλικά

- Χωνιά διήθησης
- Διηθητικό χαρτί
- Γουδί
- Κόσκινα
- Ογκομετρικές φιάλες
- Σιφόνια
- Κυψελίδα από χαλαζία πάχους 1cm

Συσκευές

- Αναλυτικός Ζυγός Kern
- pH-μετρο Metrohm 691
- Περιστροφικός αναδευτήρας
- Φυγόκεντρος Hettich EBA 20
- Θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας
- Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) της εταιρείας Thermo, μοντέλο Helios
- Όργανο Brookhaven ZetPALS (Brookhaven Instruments Corporation, Brookhaven, Holtsville, NY) για τον προσδιορισμό του ζ-δυναμικού
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

6.1 Προετοιμασία προσροφητικών υλικών

Η συλλογή των φύλλων της αλόης έγινε από την ευρύτερη περιοχή της Θεσσαλονίκης. Πλύθηκαν με απιονισμένο νερό και απομακρύνθηκε το τζελ του φυτού. Οι υπόλοιποι ιστοί τεμαχίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε πυριαντήριο σε θερμοκρασία 70°C. Μετά την ξήρανση, αλέστηκαν σε μύλο και το αλεσμένο υλικό πέρασε από κόσκινο ανοίγματος 300 nm. Μέρη του κοσκινισμένου υλικού υποβλήθηκαν σε διάφορες κατεργασίες ώστε να παρασκευαστεί υλικό με αυξημένες προσροφητικές ικανότητες:

- **Αλόη-H₂O**

Ζυγίστηκαν 5 g αλόης στον αναλυτικό ζυγό. Σε ποτήρι των 250ml προστέθηκε η αλόη με 500 mL απιονισμένο νερό. Στην συνέχεια, το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε στον μαγνητικό αναδευτήρα για 24 ώρες για να πλυθεί η αλόη. Μετά το πέρας των 24 ωρών, έγινε απόχυση του νερού και το ποτήρι τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο για να στεγνώσει η αλόη. Μετά την ξήρανση το υλικό λειοτριβήθηκε και χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω για τα πειράματα προσρόφησης ως “αλόη-H₂O”.

- **Αλόη-NaOH**

Ζυγίστηκαν 5 g αλόης στον αναλυτικό ζυγό. Σε ποτήρι των 250ml προστέθηκε η αλόη με 500 mL διαλύματος NaOH 1.5M. Στην συνέχεια, το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε στον μαγνητικό αναδευτήρα για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, το μίγμα αφέθηκε σε ηρεμία για να κατακαθίσει το στερεό και έγινε απόχυση του υπερκείμενου υγρού. Ακολούθησαν πλύσεις με απιονισμένο νερό μέχρις ότου ξεπλυθεί η περίσσεια του NaOH. Στη συνέχεια το υλικό τοποθετήθηκε στο πυριαντήριο. Μετά την ξήρανση το υλικό λειοτριβήθηκε και χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω για τα πειράματα προσρόφησης ως “αλόη-NaOH”.

- **Αλόη-H₃PO₄**

Η ίδια παραπάνω διαδικασία ακολούθησε και για την “αλόη-H₃PO₄”. Στην περίπτωση αυτή για την κατεργασία του υλικού χρησιμοποιήθηκαν 500 mL διαλύματος H₃PO₄ 1.5M.

6.2 Παρασκευή διαλυμάτων

Αρχικά ζυγίστηκε ποσότητα μπλε του μεθυλενίου ίση με 0,500g και διαλύθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL με απιονισμένο νερό. Έτσι παρασκευάστηκε διάλυμα μπλε του μεθυλενίου με συγκέντρωση 1000 mg/L.

Από το διάλυμα αυτό παρασκευάζονται με αραιώση διαλύματα αρχικών συγκεντρώσεων 10, 25, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 και 200 mg/L.

6.3 Προσδιορισμός της τιμής του ζ-δυναμικού

Η διαφορά δυναμικού μεταξύ του μέσου διασποράς και του σταθερού στρώματος του ρευστού, που συνδέονται με την διασπορά των σωματιδίων ονομάζεται ζ-δυναμικό. Όταν αυτό το ηλεκτρικό δυναμικό προσεγγίζει το μηδέν, τα σωματίδια τείνουν να συσσωματώνονται.

Η μέθοδος βασίζεται στην μέτρηση της ταχύτητας των μελετώμενων σωματιδίων καθώς αυτά κινούνται σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Ο υπολογισμός της ταχύτητας γίνεται με τη μέθοδο της δυναμικής σκέδασης του φωτός (dynamic light scattering), κατά την οποία η υστέρηση της φάσης σκεδαζόμενου φωτός laser λόγω του φαινομένου Doppler καταμετράται (εδώ στις 90°) και συσχετίζεται με την ταχύτητα του σωματιδίου.²⁶

Παρασκευάστηκε αραιό αιώρημα (5 μg/mL) του κάθε υλικού σε υπερκαθαρό νερό. Έγινε ρύθμιση σε κάθε τιμή pH 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.

Έπειτα κατασκευάστηκε το διάγραμμα ζ – δυναμικού σε σχέση με το pH. Στον άξονα χ βρίσκεται το pH και στον άξονα ψ βρίσκεται το ζ - δυναμικό. Η τιμή του pH στο ζ - δυναμικό μηδέν είναι το pH_{pzc} .



Εικόνα 8: Όργανο Brookhaven ZetPALS

6.4 Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis spectrophotometry)

Η Φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού (UV/Vis spectrophotometry) βασίζεται στην αλληλεπίδραση των μορίων μιας ουσίας με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή υπεριώδους-ορατού (190 έως 800nm). Εφαρμόζεται για τον ποσοτικό προσδιορισμό διαφόρων οργανικών και ανόργανων ουσιών. Η μέθοδος στηρίζεται στην μέτρηση της απορρόφησης (A) ή της διαπερατότητας (T) φωτός των διαλυμάτων αφού αυτά πρώτα τοποθετηθούν σε μικρές διαφανείς κυψελίδες οπτικής διαδρομής b cm (πάχος κυψελίδας). Η συγκέντρωση c του προς ανάλυση δείγματος που απορροφά, συνδέεται γραμμικά με την απορρόφηση σύμφωνα με την εξίσωση των Beer-Lambert:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = edc$$

Όπου A= απορρόφηση

T = διαπερατότητα (το κλάσμα του φωτός που διαπερνά το δείγμα $T = P/P_0$)

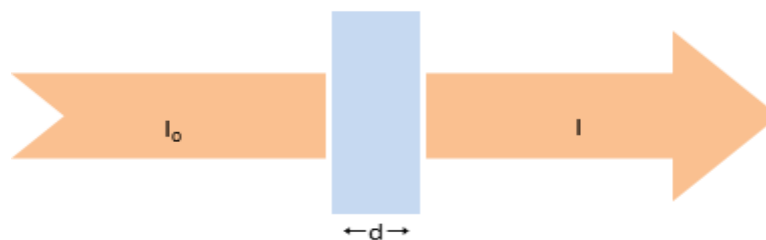
P_0 =αρχική ισχύς ακτινοβολίας (πριν την διέλευση από την κυψελίδα)

P= ισχύς ακτινοβολίας (μετά την διέλευση από την κυψελίδα)

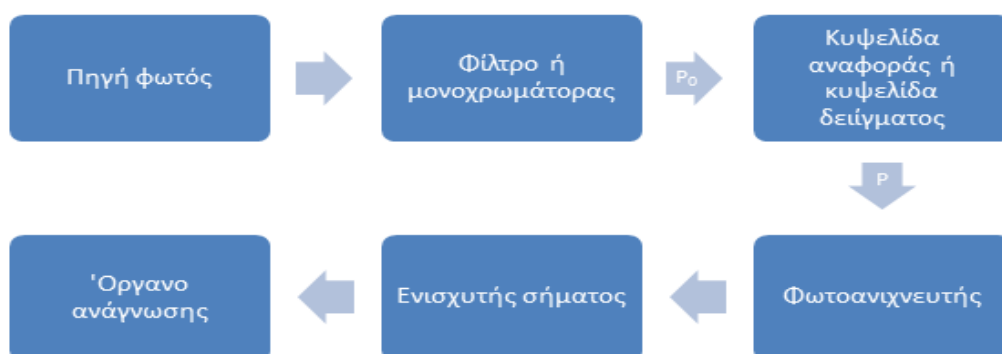
e= η γραμμομοριακή απορροφητικότητα ($\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}\text{L}$)

d= μήκος της οπτικής διαδρομής (το πάχος της κυψελίδας) (cm)

c= συγκέντρωση (M)



Ο νόμος του Beer μπορεί να ερμηνευθεί ως εξής: μια δέσμη παράλληλη μονοχρωματικής ακτινοβολίας ισχύος P_0 προσπίπτει κάθετα σε μια επιφάνεια. Μετά από διαδρομή μήκους d μέσα στο υλικό, η αρχική ισχύς ελαττώνεται στην τιμή P λόγω της απορρόφησης του φωτός από τα μόρια του υλικού. Ο νόμος του Beer εφαρμόζεται για τον ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών με σχετικά μικρές συγκεντρώσεις στα διαλύματά τους.



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

6.5 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Στο σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο η επιφάνεια στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Με αυτή τη διαδικασία λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, φωτόνια φθορισμού, ηλεκτρόνια Auger κ.α. Κατά την αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με το στερεό παράγονται πολλά είδη σημάτων. Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται ελαστικά με ένα άτομο μπορεί είτε να χάσει ενέργεια και να παραμείνει στο στερεό είτε να εξέλθει από την επιφάνεια ως οπισθοσκεδαζόμενο ηλεκτρόνιο. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας και των ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων μέσα στο στερεό, το οποίο οδηγεί στην εκτόξευση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας. Επιπλέον, από τον βομβαρδισμό ενός στερεού με ηλεκτρόνια μπορεί να παραχθούν φωτόνια ακτίνων X.

6.6 Μελέτη της ισορροπίας - Ισόθερμες προσρόφησης

Για τη μελέτη της προσρόφησης αφού έγινε παρασκευή διαλυμάτων μπλε μεθυλενίου γνωστών συγκεντρώσεων τοποθετούνται σε σωλήνες φυγοκέντρου πολυπροπυλενίου. Γίνεται ρύθμιση του pH των διαλυμάτων σε μια συγκεκριμένη τιμή με την προσθήκη αραιών διαλυμάτων HCl 0,01N ή NaOH 0,01N. Έπειτα σε κάθε σωληνάκι προστίθενται 25mg προσροφητικού υλικού Αλόη-H₂O, Αλόη-NaOH και Αλόη-H₃PO₄. Στην συνέχεια, τα σωληνάκια τοποθετούνται στον περιστροφικό αναδευτήρα για 20-24 ώρες.



Εικόνα 10: Περιστροφικός αναδευτήρας.

Μετά την επίτευξη της ισορροπίας, γίνεται μέτρηση του pH ισορροπίας τους (pH_{eq}). Στη συνέχεια τοποθετούνται στη φυγόκεντρο για 5 min για να διαχωριστεί η στερεή φάση.



Εικόνα 11: Συσκευή φυγόκέντρωσης Hettich EBA 20.

Τέλος, μετράται η συγκέντρωση ισορροπίας στο υπερκείμενο διάλυμα φασματοφωτομετρικά σε μήκος κύματος 620 nm. Όπου χρειάζεται γίνεται αραιώση με απιονισμένο νερό.

Με βάση τα αποτελέσματα της προσρόφησης υπολογίζεται η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας του στερεού προσροφητικού μέσου, q_e ($mg\ g^{-1}$):

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

C_0 η αρχική συγκέντρωση του MB διάλυμα, $mg\ L^{-1}$

C_e η συγκέντρωση του MB στο διάλυμα μετά την ισορροπία, $mg\ L^{-1}$

V ο όγκος του διαλύματος, L

m η μάζα του προσροφητικού υλικού, g

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

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

6.7 Έλεγχος επίδρασης ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά

Για την μελέτη της επίδρασης της ιοντικής χρησιμοποιούνται τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν και για τις ισόθερμες προσρόφησης. Τοποθετούνται σε σωλήνες

φυγοκέντρου και προστίθεται γνωστή ποσότητα NaNO_3 . Στο ίδιο σωληνάκι γίνεται προσθήκη γνωστής ποσότητας προσροφητικού υλικού Αλόη- H_2O , Αλόη- NaOH και Αλόη- H_3PO_4 . Η διαδικασία που εκτελέστηκε στη συνέχεια, είναι παρόμοια με αυτή των ισόθερων προσρόφησης.

6.8 Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού

Παρασκευάζεται διάλυμα μπλε του μεθυλενίου συγκέντρωσης 100 mg/L. Ρυθμίζεται το pH στην τιμή 8 και προστίθεται διαφορετική ποσότητα προσροφητικού υλικού σε σωλήνες φυγοκέντρου. Οι ποσότητες που μελετήθηκαν είναι 15, 25, 40 και 55mg για 10 mL διαλύματος. Μετά την ισορροπία μετράται η συγκέντρωση του MB.

6.9 Επίδραση θερμοκρασίας

Πραγματοποιήθηκε ρύθμιση θερμοκρασίας υδρόλουτρου στους 35°C και στους 50°C . Όταν η θερμοκρασία του νερού έφτασε στην επιθυμητή τιμή, τοποθετήθηκε μέσα σε αυτό ποτήρι ζέσεως με διάλυμα MB συγκέντρωσης 100 mg/L με ανάλογη ποσότητα προσροφητικού υλικού αλόη, αλόη- NaOH και αλόη- H_3PO_4 αφού πρώτα είχε ρυθμιστεί το pH του αρχικού διαλύματος στην τιμή 8. Μετά από την επίτευξη της ισορροπίας έγινε μέτρηση της απορρόφησης του υπερκείμενου διαλύματος με το φασματοφωτόμετρο.

6.10 Κινητική μελέτη

Αρχικά ζυγίστηκαν 3,75g από κάθε προσροφητικό υλικό. Ταυτόχρονα παρασκευάστηκαν 3 διαλύματα συγκέντρωσης 75 mg/L μπλε του μεθυλενίου. Τοποθετήθηκαν σε ποτήρια, ρυθμίστηκε το pH στην τιμή 8 και στη συνέχεια ακολούθησε συνεχόμενη ανάδευση (στον αναδευτήρα). Με την χρήση ενός χρονομέτρου άρχισε η χρονομέτρηση από την στιγμή που εισήχθηκε η ποσότητα αλόης που αναφέρθηκε παραπάνω, και με την βοήθεια μιας σύριγγας στην οποία ήταν τοποθετημένο ένα φίλτρο πάρθηκαν σε τακτά χρονικά διαστήματα δείγματα. Τα χρονικά διαστήματα ήταν τα εξής: 1,3,5,7,10,12,15,20,25,30,35,40 min. Τέλος, στα

δείγματα μετρήθηκε η συγκέντρωση του MB. Η συγκέντρωση του προσροφημένου ιόντος, q_t ανά g υλικού στη χρονική στιγμή t , δίνεται από τη σχέση:

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

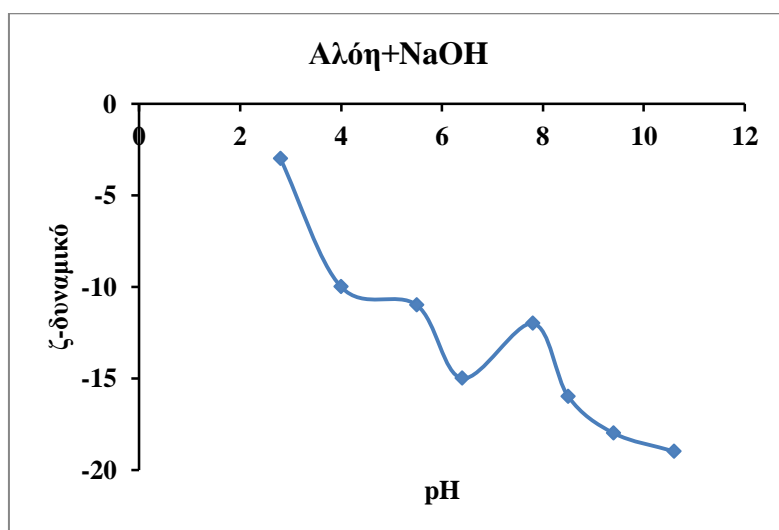
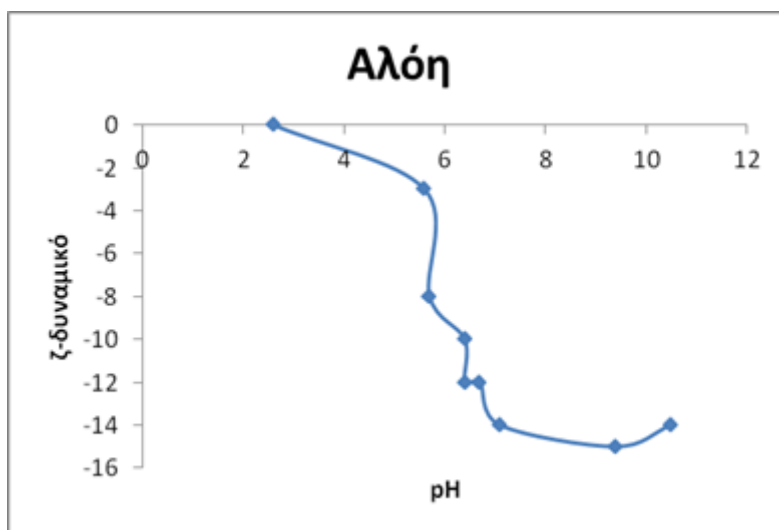
V, ο όγκος του διαλύματος, L

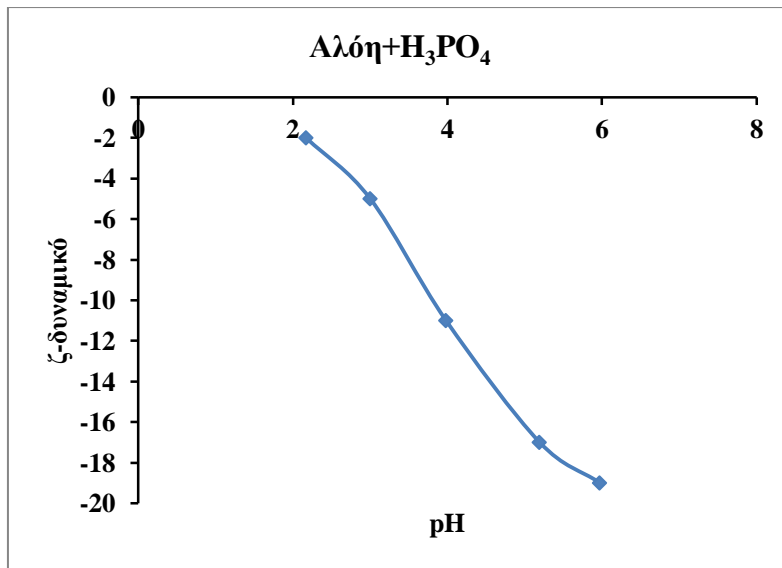
m, η μάζα του προσροφητικού υλικού, g

7. Αποτελέσματα και συζήτηση

7.1 Χαρακτηρισμός των υλικών

Για τα υλικά Αλόη, Αλόη-NaOH και Αλόη-H₃PO₄ η τιμή pH_{pzc} βρέθηκε ίση με 2.8, 2.2 και 1.6 αντίστοιχα (Εικ. 12). Όταν το υλικό βρεθεί σε διάλυμα με τιμή pH μικρότερη από την τιμή pH_{pzc}, τότε η επιφάνειά του είναι θετικά φορτισμένη, ενώ σε τιμές μεγαλύτερες από την τιμή pH_{pzc} έλκονται τα θετικά φορτισμένα ιόντα από την επιφάνεια με αποτέλεσμα να φορτίζονται αρνητικά. Επομένως, η προσρόφηση του μπλε του μεθυλενίου θα πρέπει να πραγματοποιηθεί σε διαλύματα με τιμές pH μεγαλύτερες από την τιμή pH_{pzc} του κάθε υλικού.



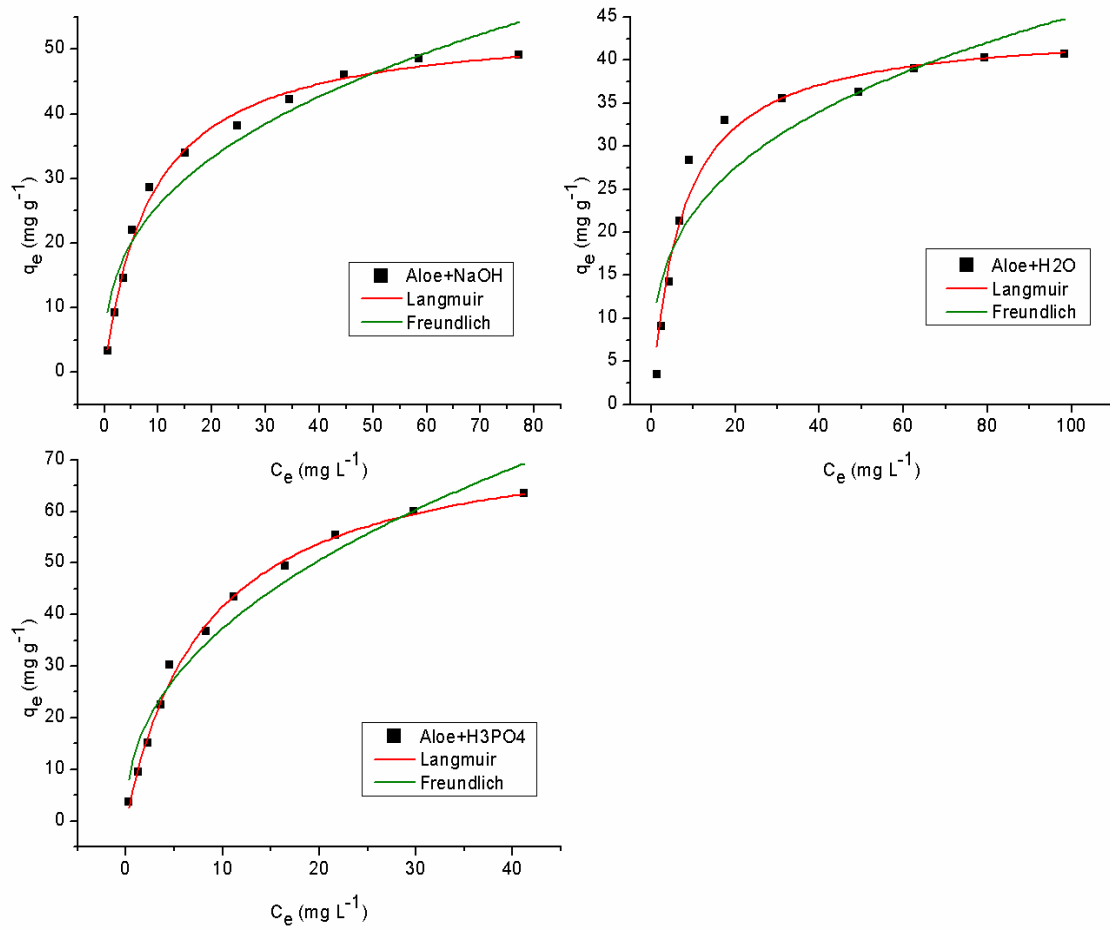


Εικόνα 12: Διαγράμματα pH-ζ δυναμικού για τον προσδιορισμό της τιμής pH_{pzc} .

7.2 Ισορροπία της προσρόφησης - Ισόθερμες Προσρόφησης

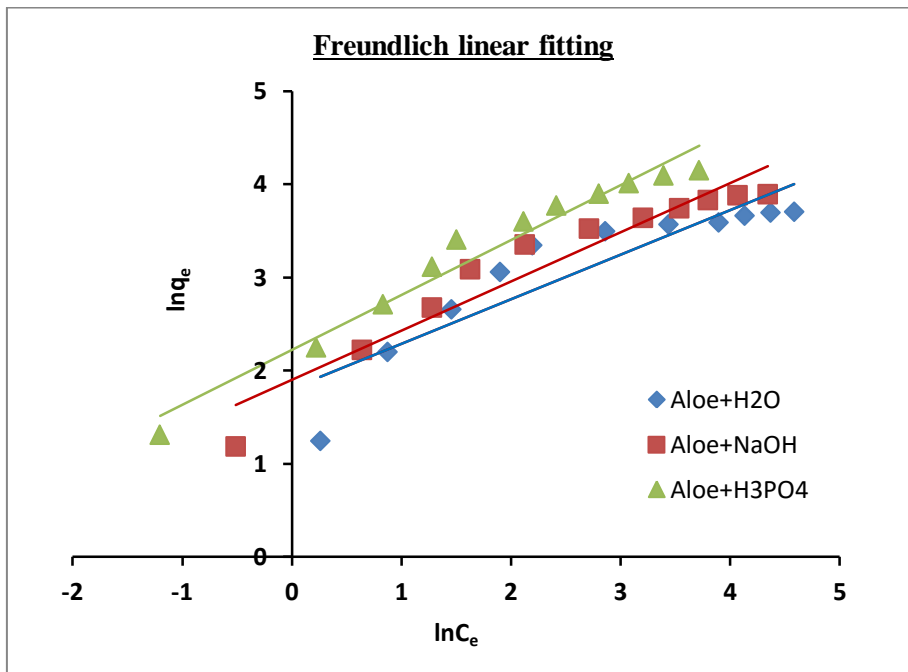
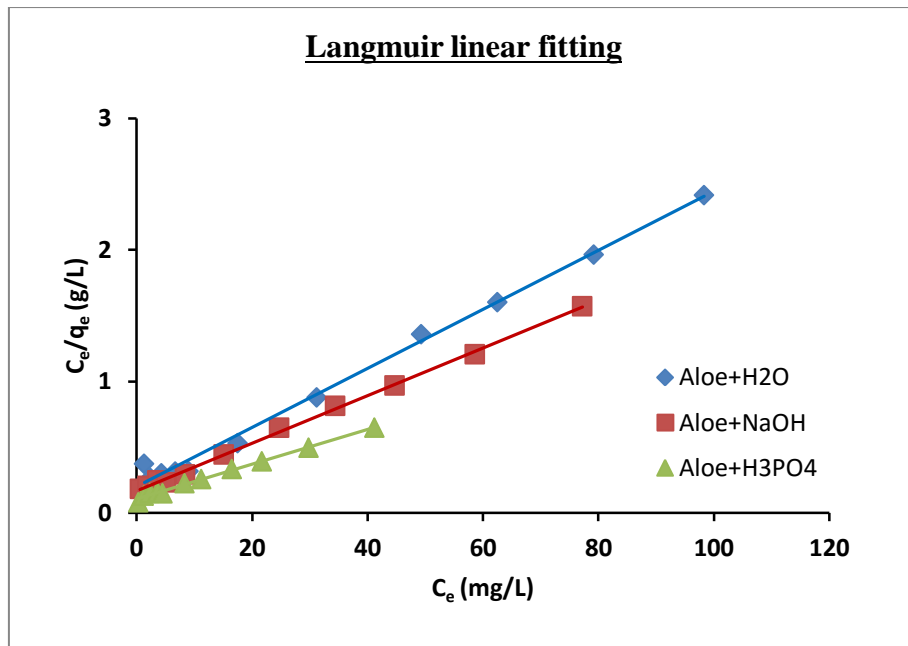
Η μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης πραγματοποιήθηκε στους 20°C με ασυνεχή πειραματική διαδικασία σε διαλύματα MB αρχικών συγκεντρώσεων από 10 έως 200 mg/L και ποσότητα προσροφητικού υλικού 2.5 g/L.

Στην Εικόνα 13 απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης του MB στα προσροφητικά υλικά, όπως προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα, καθώς και η μη γραμμική προσαρμογή τους στις εξισώσεις Langmuir και Freundlich.



Εικόνα 13: Ισόθερμες προσρόφησης του MB στα προσροφητικά υλικά και μη γραμμική προσαρμογή των μοντέλων Langmuir, Freundlich στα πειραματικά δεδομένα (ποσότητα προσροφητικού: 2.5g/L, T: 20°C, t: 24 h, pH_{init} : 8).

Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζεται η προσαρμογή στις γραμμικές εξισώσεις των μοντέλων Langmuir και Freundlich (Εικ. 14 α-β).



Εικόνα 14 α-β: Γραμμική προσαρμογή των υλικών στα μοντέλα Langmuir και Freundlich.

Στον Πίνακα 6 δίνονται οι παράμετροι των δύο εξισώσεων. Σύμφωνα με τον συντελεστή συσχέτισης R^2 η προσρόφηση και στα τρία υλικά αποδίδεται καλύτερα με την εξίσωση Langmuir. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα η παράμετρος q_m , η οποία δείχνει την μέγιστη ικανότητα απορρόφησης, είναι ίση με 44.6, 55.2 και 75.8 mg/g για τα υλικά Αλόη- H_2O , Αλόη- $NaOH$ και Αλόη- H_3PO_4 , αντίστοιχα. Υψηλές τιμές του q_m σχετίζονται με υψηλή

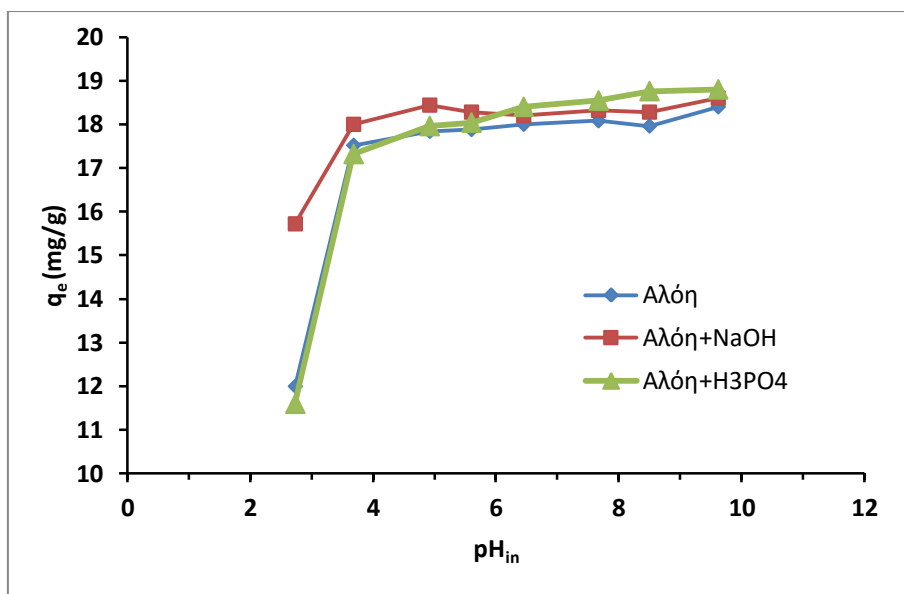
απόδοση. Άρα το επεξεργασμένο με φωσφορικό οξύ υλικό εμφανίζει την υψηλότερη απόδοση.

Πίνακας 6: Παράμετροι των μοντέλων Langmuir και Freundlich κατά την προσρόφηση του MB

Μοντέλα κινητικής	Παράμετροι	Αλόη - H ₂ O	Αλόη - NaOH	Αλόη - H ₃ PO ₄
<i>Langmuir</i>	q_m (mg/g)	44.6	55.2	75.8
	k_L (L/mg)	0.112	0.108	0.125
	R^2	0.9938	0.9993	0.9944
<i>Freundlich</i>	$1/n$	0.477	0.526	0.590
	k_F	6.12	6.70	9.23
	R^2	0.8187	0.9190	0.965

7.3 Επίδραση της τιμής pH στην προσρόφηση

Το αρχικό pH του διαλύματος στο οποίο γίνεται η προσρόφηση αποτελεί σημαντική παράμετρο, επειδή επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την έκταση του φαινομένου ρυθμίζοντας το επιφανειακό φορτίο του προσροφητικού μέσου και το βαθμό ιοντισμού των προσροφούμενων ουσιών. Στην Εικόνα 15 δίνεται το διάγραμμα της επίδρασης της αρχικής τιμής pH, των διαλυμάτων στην προσρόφηση του MB για σταθερή συγκέντρωση 50 mg/L και σταθερή αναλογία προσροφητικού υλικού/όγκου διαλύματος 2.5 g/L.

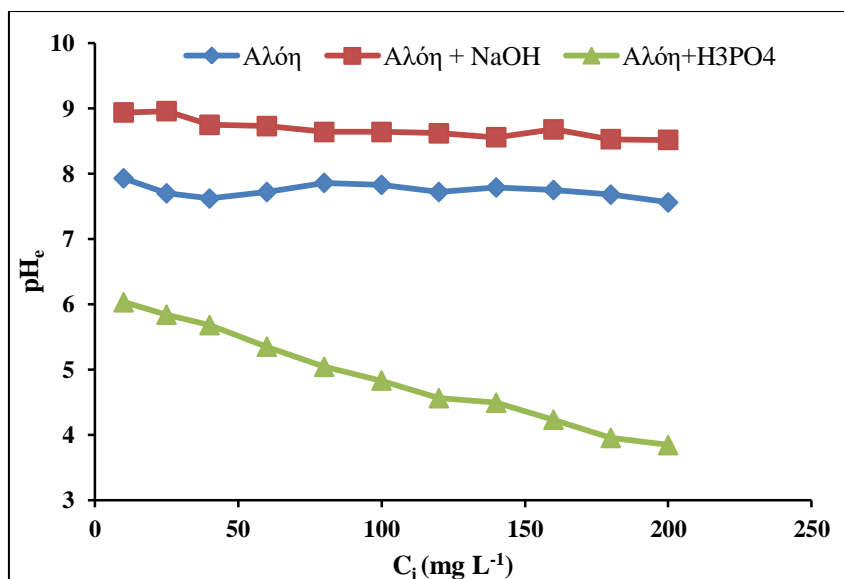


Εικόνα 15: Επίδραση της αρχικής τιμής pH_i των διαλυμάτων MB στην προσρόφηση (C_i: 50 mg/L, προσροφητικό υλικό: 2.5 g/L, T: 20°C, t: 24 h)

Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι σε χαμηλές τιμές pH_i η προσρόφηση του MB είναι μικρή και αυξάνει με την αύξηση του pH_i. Σε τιμές από 6-9 η προσρόφηση είναι σχεδόν σταθερή με μικρή αυξητική τάση. Η αυξημένη προσρόφηση στην αλκαλική περιοχή σχετίζεται με την προτίμηση των κατιόντων της χρωστικής ως προς τις βασικές θέσεις προσρόφησης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση του pH_i επηρεάζει την επιφάνεια των κυτταρινούχων υλικών, οι οποίες είναι κυρίως υδροξυλικές και καρβοξυλικές. Σε όξινο περιβάλλον οι ομάδες αυτές πρωτονιώνονται με αποτέλεσμα να ασκούνται απωστικές δυνάμεις στα μόρια της χρωστικής. Παράλληλα, τα ιόντα υδρογόνου στο διάλυμα, ανταγωνίζονται τα κατιόντα της χρωστικής. Σε υψηλότερες τιμές pH οι ομάδες της επιφάνειας του υλικού φορτίζονται αρνητικά, με αποτέλεσμα να έλκουν τα θετικά φορτισμένα ιόντα της χρωστικής με ηλεκτροστατικές δυνάμεις.

Η αύξηση της προσρόφησης του MB με την αύξηση του pH_i παρατηρείται γενικά σε διάφορα προσροφητικά υλικά, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία ^{27,28, 29}

Μετά την επίτευξη ισορροπίας παρατηρείται αύξηση της τιμής pH_e περίπου στο 9, στο κατεργασμένο με NaOH υλικό. Η τιμή του pH_e παραμένει σχεδόν σταθερή στο ακατέργαστο υλικό, ενώ στο υλικό που έχει υποστεί όξινη κατεργασία με φωσφορικό οξύ η τιμή pH_e μειώνεται στο 6. Με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης παρατηρείται μικρή μείωση στην τιμή του pH_e, η οποία οφείλεται σε απελευθέρωση ιόντων υδρογόνου στο διάλυμα κατά τη δέσμευση του MB, όπως διαπιστώνεται στην Εικόνα 16. Μεγαλύτερη μείωση του pH_e παρατηρείται στο υλικό Αλόη+H₃PO₄ λόγω της απελευθέρωσης ιόντων υδρογόνου από τις φωσφορικές ομάδες.

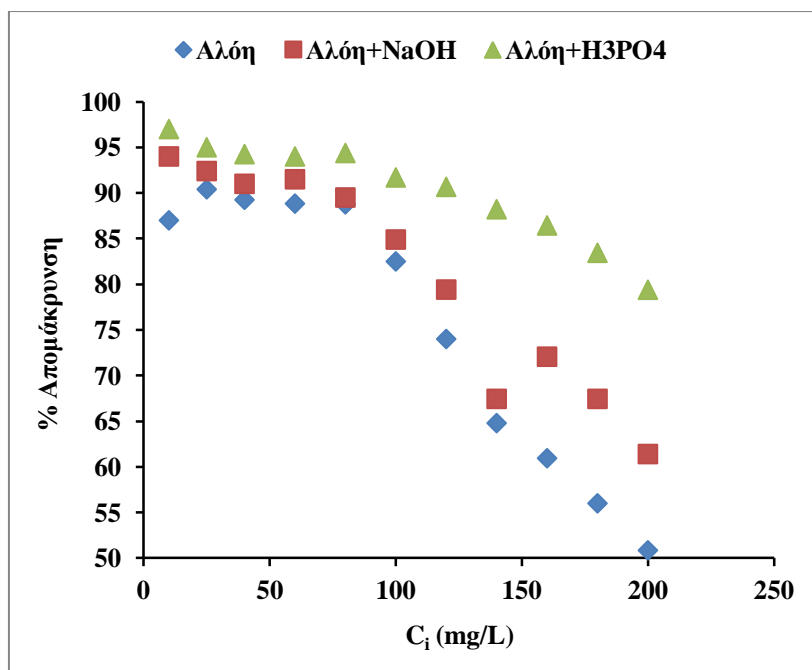


Εικόνα 16: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων MB στην τιμή του pH_e (pH_i : 8.0, προσροφητικό υλικό: 2.5 g/L, T: 20°C, t: 24 h)

7.4 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων

Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων MB είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσροφημένης ποσότητας του MB. Αυτό οφείλεται στη μεταφορά μεγαλύτερου αριθμού ιόντων από το διάλυμα στην επιφάνεια προσρόφησης.

Η % απομάκρυνση όμως μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 17). Η ποσοστιαία απομάκρυνση είναι μεγαλύτερη στο υλικό Αλόη+H₃PO₄, το οποίο εμφανίζει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης ακόμη και σε μεγάλες συγκεντρώσεις MB. Αντίθετα στο ακατέργαστο υλικό το ποσοστό δέσμευσης μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης στο 50% για συγκέντρωση 200 mg/L.

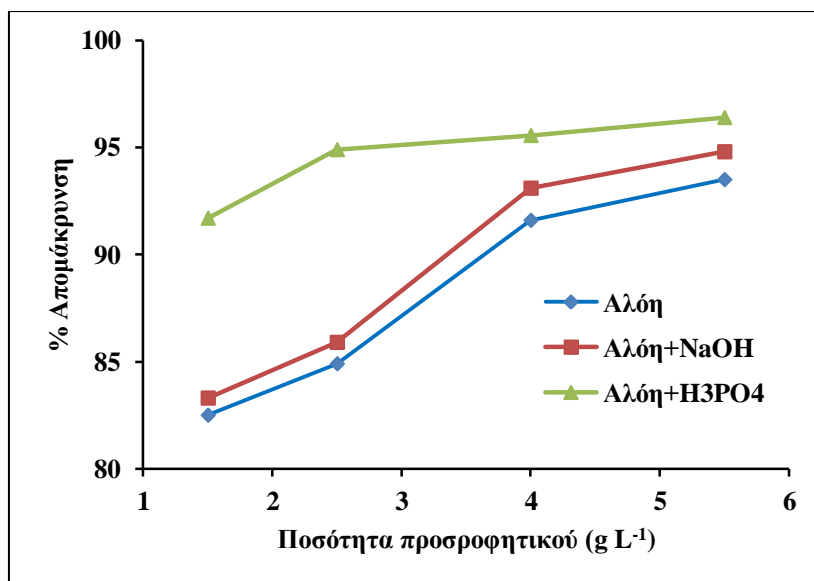


Εικόνα 17: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων στο ποσοστό απομάκρυνσης του MB (ποσότητα προσροφητικού: 2.5 g/L, T: 20°C, pH_{in}: 8, t: 24 h)

7.5 Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού

Η μελέτη της επίδρασης του λόγου της μάζας του προσροφητικού υλικού ως προς τον όγκο διαλύματος έγινε σε σταθερή αρχική συγκέντρωση του MB ίσης με 100 mg/L. Παρατηρείται αρκετά μεγάλη αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης με την αύξηση της ποσότητας των προσροφητικών υλικών για σταθερό όγκο διαλύματος. Η αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του MB οφείλεται στην αυξημένη επιφάνεια στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφιση καθώς και στην αύξηση των ενεργών κέντρων προσρόφισης. Για τα υλικά “Αλόη” και “Αλόη+NaOH” η αύξηση είναι μεγαλύτερη μέχρι της ποσότητας των 40 g/L. Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του υλικού στα 55 g/L προκαλεί μικρότερη αύξηση του ποσοστού δέσμευσης.

Το υλικό “Αλόη+H₃PO₄” εμφανίζει υψηλά ποσοστά δέσμευσης του MB ακόμη και στην ποσότητα των 15 g/L, έτσι η αύξηση στην ποσότητα του υλικού δεν επιφέρει θεαματική αύξηση στην απομάκρυνση του MB (Εικόνα 18).

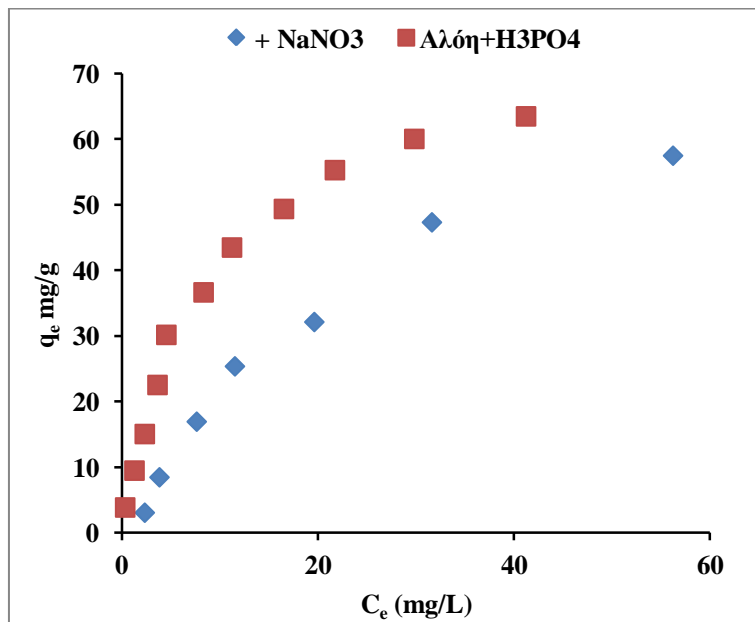
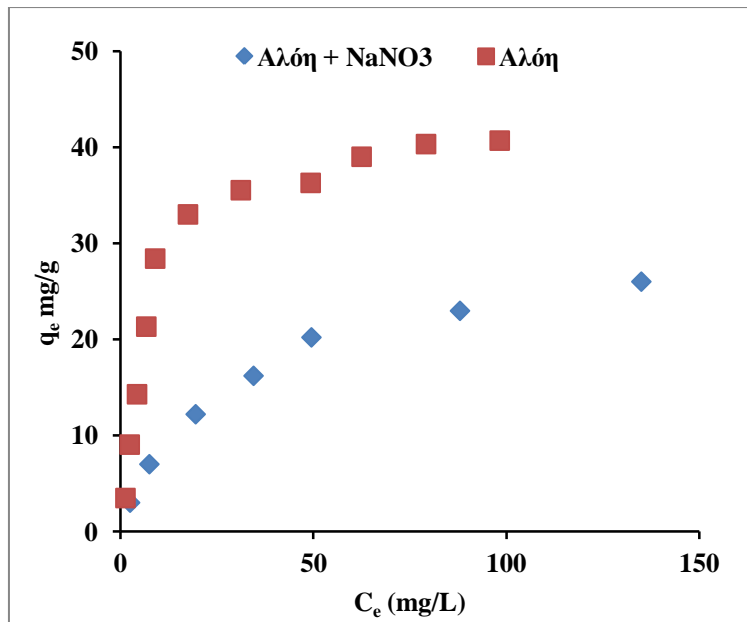


Εικόνα 18: Επίδραση του λόγου (μάζα προσροφητικού υλικού) / (όγκος διαλύματος) στην απομάκρυνση του MB (C_i : 100 mg/L, T: 20°C, pH_i: 8.0, t:24 h).

7.6 Επίδραση ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά

Οι χημικές ουσίες ενός διαλύματος που μπορούν να προσροφηθούν σε ένα υλικό μπορούν να δράσουν ανταγωνιστικά κατά την προσρόφηση του μελετούμενου ιόντος. Η ανταγωνιστική δράση τους εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η χημική συγγένεια τους με το προσροφητικό υλικό, οι συγκεντρώσεις τους στο διάλυμα, το είδος τους και η εκλεκτικότητα του προσροφητικού μέσου ως προς αυτά. Η επίδραση των ανταγωνιστικών ουσιών μελετήθηκε με την προσθήκη NaNO₃ 0.1M στα διαλύματα.

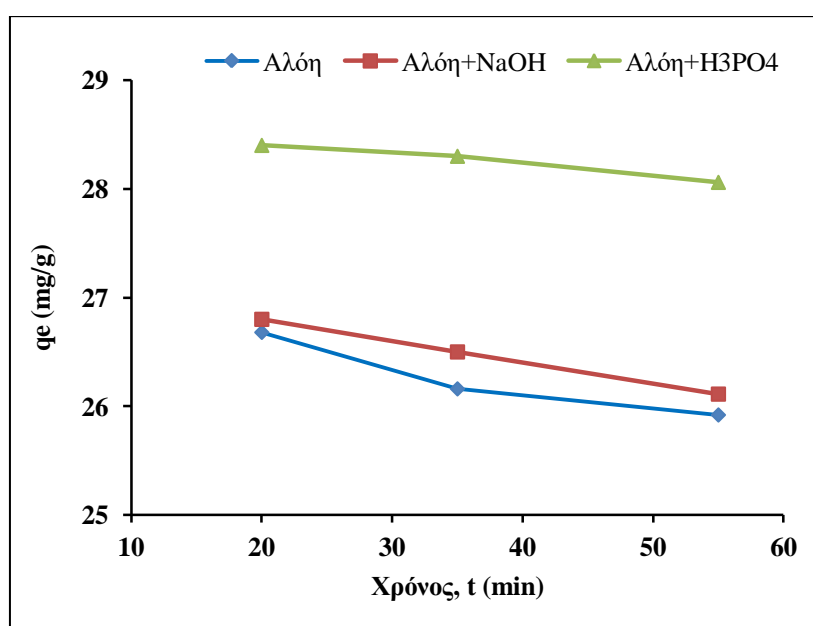
Όπως παρατηρείται στις Εικόνες 19 α-β, η ύπαρξη του NaNO₃ μειώνει σημαντικά την προσροφητική ικανότητα των υλικών.



Εικόνα 19 α-β: Επίδραση των ανταγωνιστικών ουσιών στις ισόθερμες προσρόφησης για τα τρία προσροφητικά υλικά (ποσότητα προσροφητικού: 2.5 g/L, T: 20°C, pH_{in}: 8, t:24 h).

7.7 Επίδραση της θερμοκρασίας

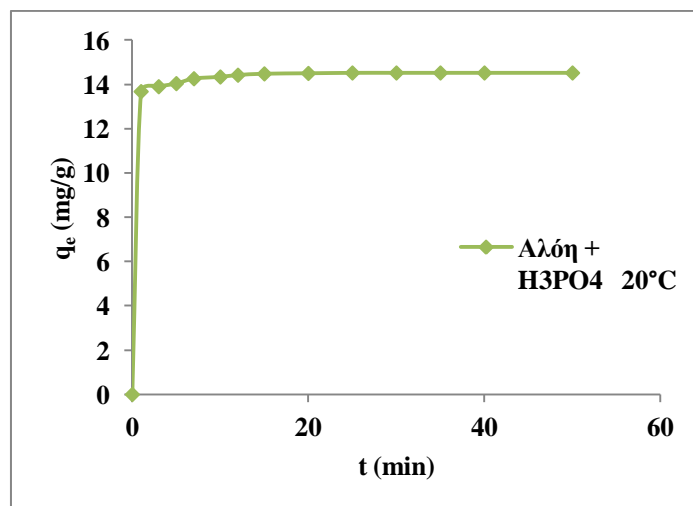
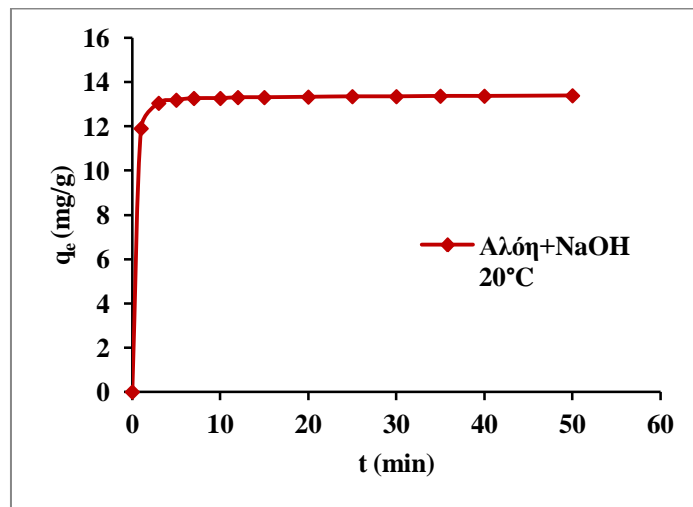
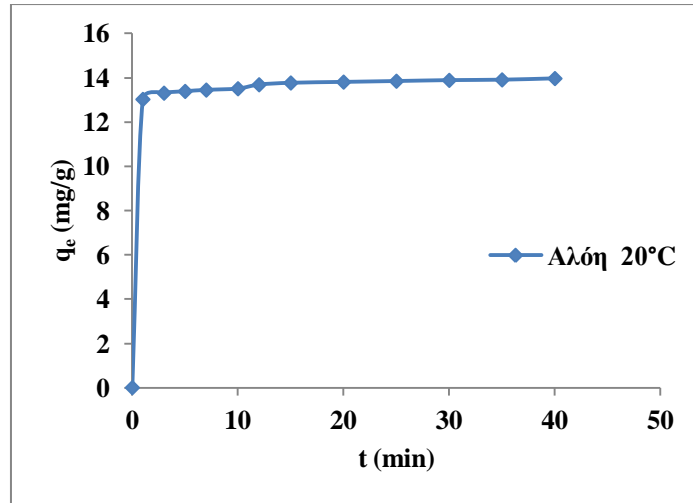
Παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 20 στους 55 °C προκαλεί πολύ μικρή μείωση στην προσροφητική ικανότητα των υλικών. Το ποσοστό της προσρόφησης και για τα τρία υλικά “Αλόη”, “Αλόη-NaOH” και “Αλόη-H₃PO₄”, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα (Εικ. 20) παραμένει σε παρόμοια επίπεδα με ελαφρά μείωση μικρότερη του 1 g/L, δείχνοντας ότι το φαινόμενο είναι ελαφρώς εξώθερμο. Μικρότερη επίδραση παρατηρείται στο υλικό “Αλόη-H₃PO₄”, στο οποίο η προσροφητική ικανότητα πρακτικά μένει ανεπηρέαστη από την αύξηση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 20: Επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση MB

7.8 Επίδραση του χρόνου επαφής

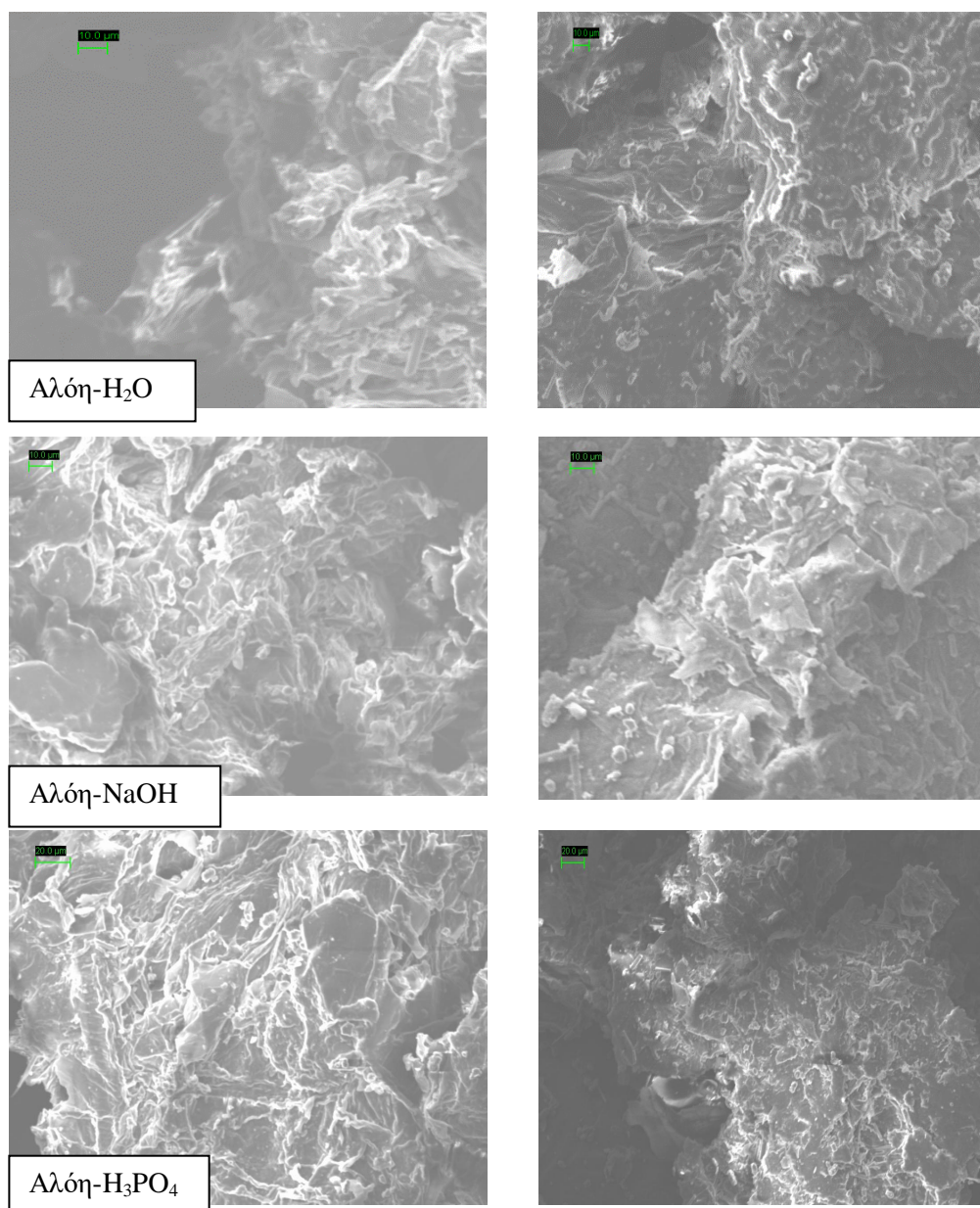
Είναι σημαντική η γνώση της ταχύτητας της διεργασίας για τη χρήση των υλικών ως προσροφητικών μέσων. Η κινητική μελέτη έγινε σε θερμοκρασία 20°C, αρχική συγκέντρωση MB 75 mg/L και pH 8.0. Παρατηρείται από τα αντίστοιχα διαγράμματα (Εικόνα 21 α-γ) ότι η προσρόφηση γίνεται με πολύ μεγάλη ταχύτητα. Ήδη η ισορροπία επέρχεται στα 2-3 πρώτα λεπτά. Στη συνέχεια η συγκέντρωση ισορροπίας δεν αλλάζει.



Εικόνα 21 α-γ: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση (ποσότητα προσροφητικού: 2.5 g/L, C_{init} : 75mg/L, T: 20°C, pH_{in} : 8.0).

7.9 Μορφολογική μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

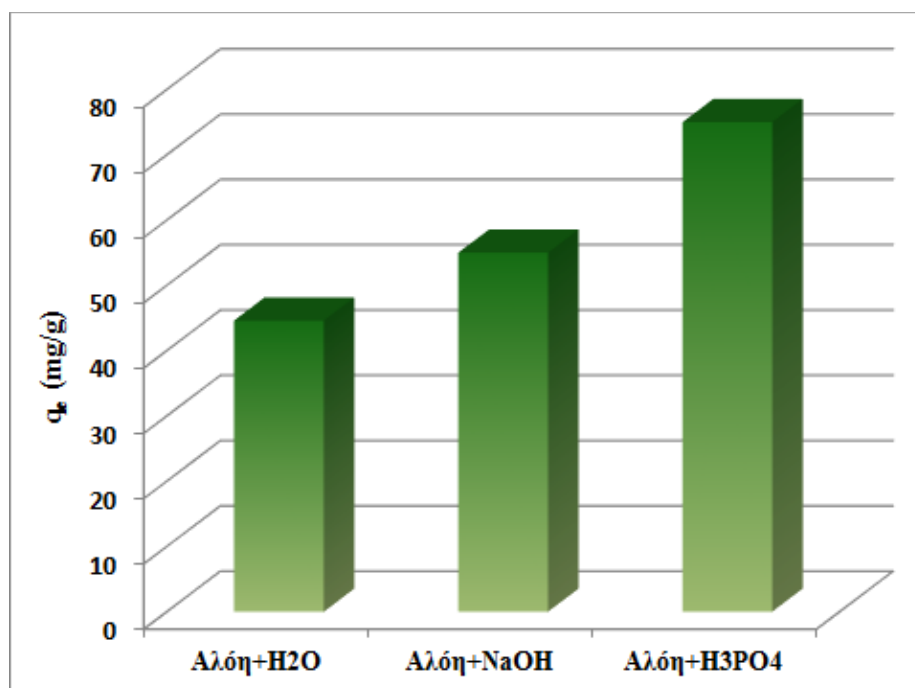
Η μορφολογία των προσροφητικών υλικών εξετάστηκε με μικροφωτογραφίες SEM. Στην Εικόνα 22 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικές φωτογραφίες των υλικών. Η μικροδομή εμφανίζεται παρόμοια σε κάθε υλικό πριν την προσρόφηση του MB, με δαιδαλώδη δομή. Μετά την προσρόφηση όλα τα υλικά εμφανίζουν πιο πυκνή δομή, που οφείλεται στην κάλυψη των πόρων από την προσροφούμενη ουσία.



Εικόνα 22: Μικροφωτογραφίες SEM πριν και μετά την προσρόφηση του MB

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Όλα τα υλικά αποδείχθηκαν πολύ καλά προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση του μπλε του μεθυλενίου.
- Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα q_{max} των υλικών είναι 44.6, 55.2 και 75.8 mg/g για τα υλικά Αλόη-H₂O, Αλόη-NaOH και Αλόη-H₃PO₄, αντίστοιχα. Το υλικό Αλόη-H₃PO₄ εμφανίζει συγκριτικά μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά (Εικ. 22)
- Το υλικό Αλόη-H₃PO₄ απομακρύνει το μπλε του μεθυλενίου σε υψηλά ποσοστά ακόμη και σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Αντίθετα, η Αλόη και η Αλόη+NaOH εμφανίζουν χαμηλό ποσοστό δέσμευσης σε αυξημένες συγκεντρώσεις έως 200 mg/L.
- Η προσρόφηση αποδίδεται καλύτερα και στα τρία υλικά με την εξίσωση Langmuir.
- Η βέλτιστη προσρόφηση εμφανίζεται σε τιμή περίπου pH 8.
- Η ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων, όπως NaNO₃, μειώνει σημαντικά την προσροφητική ικανότητα των υλικών.
- Η κινητική μελέτη έδειξε ότι η προσρόφηση του μπλε μεθυλενίου είναι μία πολύ γρήγορη διαδικασία. Ο ρυθμός απομάκρυνσης του μπλε του μεθυλενίου είναι πολύ μεγάλος και επέρχεται ισορροπία στα 2-3 λεπτά.
- Το ποσοστό της προσρόφησης και για τα τρία υλικά “Αλόη”, “Αλόη-NaOH” και “Αλόη-H₃PO₄”, επηρεάζεται ελάχιστα από την αύξηση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 10: Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας των τριών υλικών για το MB

9. Βιβλιογραφικές αναφορές

- ¹ Γιαλαμουίδης Α.Δ., “Απομάκρυνση τοξικών μετάλλων με βιορόφηση ή βιοσυσσώρευση από υγρά απόβλητα”, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2011
- ² Σαρρή Σ., “Βιορόφηση ουρανίου”, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2009
- ³ Kim S. P., Choi M. Y., “ Photocatalytic activity of SnO₂ nanoparticles in methylene blue degradation”, *Materials Research Bulletin*, Volume 74, February 2016, 85–89
- ⁴ Στυλίδη Μ., “Φωτοκαταλυτική διάσπαση αζωχρωμάτων από βιομηχανικά απόβλητα”, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2004
- ⁵ Ceyhan Ö., Baybaş D., “Adsorption of Some Textile Dyes by Hexadecyltrimethylammonium Bentonite”, *Turkish Journal of Chemistry*, 25 (2001) 193-200
- ⁶ Λεοντόπουλος Χ., “Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας ελληνικού μπεντονίτη”, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών μηχανικών, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2012
- ⁷ Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., “Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review”, *J. Hazard. Mater.* , 177 (2010) 1–3:70–80
- ⁸ Khenifi, A., Bouberka, Z., Sekrane, F., Kameche, M., Derriche, Z., “Adsorption study of an industrial dye by an organic clay”, *Adsorption* (2007) 13: 149–158.
- ⁹ Khenifi, A., Bouberka, Z., Sekrane, F., Kameche, M., Derriche, Z., “Adsorption study of an industrial dye by an organic clay”, *Adsorption* (2007) 13: 149–158.
- ¹⁰ Gök, Ö., Özcan, A.S., Özcan, A., Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 5439–5443
- ¹¹ Li Q., Yue Q.-Y., Su Y., Gao B.-Y., Fu L., “Cationic polyelectrolyte/bentonite prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for Reactive Blue K-GL dye”, *J. Hazard. Mater.*, 147 (2007) 370–380
- ¹² Han R., Zou W., Yu W., Cheng S., Wang Y., Shi J., “Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree’s leaves”, *J. Hazard. Mater* 141 (2007) 156–162
- ¹³ Παταρούδη Σ., Μπατσίλα Μ., “Οξείδωση οργανικών ρύπων σε υδατικά διαλύματα διασποράς με υπερήχους και με συμβατικές μεθόδους”, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2006
- ¹⁴ Cazetta A. L., Vargas A. M.M., Nogami E. M., Kunita M.H., Guilherme M. R., Martins A. C., Silva T.L., Moraes J. C.G., Almeida V.C., “NaOH-activated carbon of high surface area

-
- produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption”, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117–125
- ¹⁵ Hameed B.H., Din A.T.M., Ahmad A.L., “Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies”, *J. Hazard/ Mater.*, (2007) 819–825
- ¹⁶ Καπνιστή Μ, “Σύνθεση χαρακτηρισμός και μελέτη άμορφων και κρυσταλλικών τροποποιημένων προσροφητικών με βάση φωσφορικές ενώσεις του τιτανίου για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων και ραδιονουκλιδίων από υδατικά διαλύματα”, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2015
- ¹⁷ Volesky, B., Holan, Z.R., “Biosorption of heavy metals”. *Biotechnol. Prog.* 11 (1995) 235–250.
- ¹⁸ Βλάχου Αθ., “Συμβολή στη βιορρόφηση ραδιονουκλιδίων και βαρέων μετάλλων: Ρόφηση νεοδυμίου, ουρανίου και καδμίου σε μικροοργανισμούς που ενυπάρχουν στα τρόφιμα”, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2012
- ¹⁹ Nessim R.B., Bassiouny A.R., Zaki H.R., Moawad M.N. and Kandeel K.M., “Biosorption of lead and cadmium using marine algae”. *Chemistry and Ecology.* 27 (2011) 6:579-594
- ²⁰ Volesky B., “Sorption and Biosorption”, BV Sorbex, Inc. Montreal –St. Lambert, Quebec, Canada (2003)
- ²¹ Langmuir I. “The constitution and fundamental properties of solids and liquids”, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 21-95
- ²² Λέκκας Δ.Θ., “Περιβαλλοντική Μηχανική Ι Διαχείριση Υδατικών Πόρων”, Technograph, Αθήνα 1996
- ²³ Vega A., Uribe E., Lemus R., Miranda M., “Hot-air drying characteristics of Aloe vera (*Aloe barbadensis* Miller) and influence of temperature on kinetic parameters” *ScienceDirect, LWT* 40 (2007) 1698–1707
- ²⁴ Surjushe A., Vasani R., Sable DG. “Aloe vera: A short review” *Indian J Dermatol.* 53(2008)4: 163–166.
- ²⁵ <http://www.aloevera-greece.gr/aloe-vera/healing.aspx> (ημερομηνία προσπέλασης: 03/02/2016)
- ²⁶ Sze A., Erickson D., Ren L.Li., D., “Zeta-potential measurement using the Smoluchowski equation and the slope of the current–time relationship in electroosmotic flow”, *J. Colloid Interface Sci.*, 261 (2003) 402–410
- ²⁷ Raymahashay, B.C., 1987. A comparative study of clay minerals for pollution control. *J. Geol. Soc. India* 30, 408–413

-
- ²⁸ Kannan N., Sundaram M.M., 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments* 51, 25-40
- ²⁹ Yasemin B., Haluk, A. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination* 194 (2006) 259–267