



Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό
Εκπαιδευτικό Ίδρυμα
Θεσσαλονίκης
Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Μελέτη της ισορροπίας ρόφησης βαρέων μετάλλων
σε βιοεξανθρακώματα από υδατικά διαλύματα**

ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΥ ΕΙΡΗΝΗ

ΤΑΪΡΗ ΣΤΥΛΙΑΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΚΑΠΝΙΣΤΗ ΜΑΡΙΑ

ΣΙΝΔΟΣ 2018

Ευχαριστίες

Η παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο της Χημείας Τροφίμων του τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του Αλεξάνδρειου Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Θεσσαλονίκης.

Μετά την ολοκλήρωση της πτυχιακής θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια μας κα. Καπνιστή Μαρία η οποία μας βοήθησε στην πραγματοποίηση των πειραμάτων, στην καθοδήγηση για την συγγραφή της εργασίας αλλά και στην στήριξη της από την ανάθεση μέχρι και την ολοκλήρωση αυτής της πτυχιακής εργασίας.

Ακόμη, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τις οικογένειες μας για την ενθάρρυνση, την ηθική συμπαράσταση και την υποστήριξη για την ολοκλήρωση των προπτυχιακών μας σπουδών.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	5
ABSTRACT	6
1. Εισαγωγή	7
2. Βαρέα μέταλλα	10
2.1 Γενικά	10
2.2 Εκπομπή βαρέων μετάλλων	10
2.3 Έκθεση στα βαρέα μέταλλα και επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία- Βιοσυσσώρευση	12
2.4 Δηλητηρίαση και τοξικότητα βαρέων μετάλλων	13
2.5 Κάδμιο	14
2.6 Μόλυβδος	15
2.7 Μαγγάνιο	16
2.8 Μέθοδοι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων	17
3. Αρχές της ρόφησης	21
3.1 Προσρόφηση και απορρόφηση	21
3.2 Φυσική και χημική προσρόφηση	21
3.3 Παράγοντες που επιδρούν στη ρόφηση	22
3.4 Ισόθερμες προσρόφησης	24
4. Προσροφητικά μέσα	26
5. Βιοεξανθρακώματα (biochars)	28
5.1 Εισαγωγή	28
5.2 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος	29
5.3 Χρήση βιοεξανθρακωμάτων ως προσροφητικά υλικά	30
6. Πειραματική Διαδικασία	33
6.1 Αντιδραστήρια και όργανα	33
6.2 Παρασκευή διαλυμάτων	34
6.3 Προσροφητικά υλικά	34

6.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR).....	35
6.5 Προσδιορισμός πορώδους και ειδικής επιφάνειας (BET).....	37
6.6 Προσδιορισμός της τιμής του pH μηδενικού φορτίου (pH_{pzc} -point of zero charge).....	38
6.7 Προσδιορισμός του Pb, Cd, Mn με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAAS).....	40
6.8 Μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης - Ισόθερμες προσρόφησης	41
6.9 Επίδραση της αρχικής τιμής pH των διαλυμάτων.....	43
6.10 Έλεγχος επίδρασης ανταγωνιστικών ιόντων.....	43
6.11 Έλεγχος επίδρασης ποσότητας υλικού.....	44
6.12 Μαθηματική επεξεργασία ισόθερμων.....	44
7. Αποτελέσματα και συζήτηση	47
7.1 Χαρακτηρισμός των υλικών.....	47
7.2 Μελέτη επιφανειακών ομάδων με φασματοσκοπία υπερύθρου.....	48
7.3 Επίδραση της τιμής pH στην προσρόφηση	52
7.4 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων.....	55
7.5 Επίδραση ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά.....	65
7.6 Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού.....	66
8. Συμπεράσματα.....	68
Βιβλιογραφικές αναφορές.....	69

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν σοβαρό πρόβλημα ρύπανσης του περιβάλλοντος καθώς δεν αποικοδομούνται αλλά αντιθέτως συσσωρεύονται σε αυτό, με αποτέλεσμα την αρνητική επίδραση στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία. Η απομάκρυνσή τους από τους υδάτινους φορείς θεωρείται επιτακτική ανάγκη, γι' αυτό το λόγο η επιστήμη επικεντρώνει την ερευνητική της δραστηριότητα σε νέες καινοτόμες μεθόδους επεξεργασίας αποβλήτων. Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό υλικό βιοεξανθρακώματα από ενεργό ιλύ.

Τα βιοεξανθρακώματα παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης (350, 450 και 800 °C) και σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης (25 και 50 °C/min) του αρχικού υλικού. Έγινε χαρακτηρισμός των υλικών με διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού, όπως με τον προσδιορισμό του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας με την μέθοδο BET, με τη μέτρηση του ζ-δυναμικού της επιφάνειας σε διαφορετικές τιμές pH, με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) με την οποία μελετάται η μορφολογία και η δομή των δειγμάτων και με φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR). Η μελέτη της ισορροπίας προσρόφησης έγινε σε υδατικά διαλύματα καδμίου, μόλυβδου και μαγγανίου μεταβάλλοντας τις συνθήκες pH, θερμοκρασίας, ποσότητας προσροφητικού υλικού και ανταγωνιστικών ιόντων.

Η μέτρηση της συγκέντρωσης ισορροπίας των μεταλλικών ιόντων στα διαλύματα μετά την προσρόφηση πραγματοποιήθηκε με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAAS).

Η μαθηματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προσρόφησης πραγματοποιήθηκε με γραμμική προσαρμογή στα μαθηματικά μοντέλα των Langmuir και Freundlich. Με τον υπολογισμό του συντελεστή προσαρμοστικότητας, R^2 , αξιολογήθηκε η επάρκεια αυτών των δύο μαθηματικών μοντέλων.

ABSTRACT

Heavy metals cause one of the most serious environmental pollution problems as they are not biodegradable but they accumulate, causing many problems in human health and the environment. Therefore, their removal from sewage is of great concern. For this reason, research is focused on new innovative waste treatment methods. In the present work, the removal of heavy metals using biochar obtained by pyrolysis of activated sludge has been studied.

Biochar samples were prepared by slow pyrolysis, at different temperatures (350, 450 και 800 °C) and different heating rates (25 και 50 °C/min) of the raw material. The sorbents were characterized by measuring the BET specific surface area and porosity, the estimation of surface charge by measuring the ζ-potential in different pH values, by scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (FTIR). The sorption process was studied in cadmium, lead and manganese aqueous solutions. The effect of solutions pH, sorbent dose and counter-ions on adsorption was evaluated.

Equilibrium concentration of heavy metals in the solutions was measured using atomic flame absorption spectrometry (FAAS).

The sorption data were fitted to mathematical models like Langmuir and Freundlich equations. The adequacy of the models was evaluated considering the coefficient of adaptability R^2 .

1. Εισαγωγή

Το πρόβλημα της ρύπανσης του περιβάλλοντος γίνεται όλο και πιο έντονο με την ανάπτυξη της τεχνολογίας και την αύξηση του πληθυσμού. Ιδιαίτερα, η ρύπανση των υδάτων αυξάνεται συνεχώς λόγω της απόρριψης λυμάτων από τις βιομηχανίες. Ένας τρόπος διαχείρισης αλλά και εύρεσης νέων υδατικών πόρων είναι η επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων. Υπάρχουν αρκετές τεχνολογίες αποκατάστασης διαθέσιμες, οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν για την επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων.

Η απόρριψη των ρυπασμένων λυμάτων στους υδάτινους φορείς αυξάνεται εδώ και δεκαετίες εξαιτίας της αστικοποίησης, της εκβιομηχάνισης, και διαφόρων γεωργικών πρακτικών. Οι κύριες επιπλοκές που σχετίζονται με την ανεπαρκή διαχείριση των λυμάτων είναι ανθρώπινες ασθένειες και τα περιβαλλοντικά προβλήματα. Επιπλέον, οι ερευνητές και οι κυβερνήσεις επικεντρώθηκαν στην προώθηση εφικτών τεχνολογιών για την εξάλειψη ρύπων από τα λύματα. Γενικά, τα λύματα ταξινομούνται σε οικιακά λύματα και σε βιομηχανικά απόβλητα. Η απελευθέρωση των μη επεξεργασμένων αποβλήτων από τις βιομηχανίες είναι η κύρια πηγή της ρύπανσης των υδάτων. Τα απόβλητα που προέρχονται από τις βιομηχανίες περιέχουν μεγάλη συγκέντρωση ρύπων και απορρίπτονται στα ποτάμια ή σε άλλους υδάτινους πόρους. Προέρχονται είτε από τη διαδικασία παραγωγής γενικά, ή από διεργασίες με χημικές ουσίες ή ακόμα μπορεί να προέρχονται και από τον πύργο ψύξης, τον λέβητα, τη γραμμή παραγωγής, κλπ. Έτσι, η σύνθεση και ο συνδυασμός ρύπων στα βιομηχανικά απόβλητα διαφέρει. Τα οικιακά λύματα αποτελούνται κυρίως από μίγμα οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Οι οργανικές ενώσεις αποτελούν το 60-80% του υλικού.

Πολλά περιβαλλοντικά προβλήματα συνδέονται με την απόθεση της ιλύος που παράγεται από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων. Η ιλύς είναι απόβλητο δύσκολα ανακυκλώσιμο. Για τον λόγο αυτό αναζητούνται νέες λύσεις για τη διαχείρισή της. Η παραγωγή βιοεξανθρακώματος από ενεργό ιλύ έχει χρησιμοποιηθεί παλαιότερα, με εφαρμογή κυρίως στη γεωργία ως εδαφοβελτιωτικό. Στη δεκαετία του 1980 ανανεώθηκε το ενδιαφέρον για την παραγωγή

βιοεξανθρακώματος από ενεργό ιλύ ως μέθοδος για καλύτερη διαχείριση του όγκου της ιλύος, ενώ είναι δυνατή η χρήση του βιοεξανθρακώματος ως προσροφητικό υλικό (Hwang et al., 2007).

Βιολογικές, φυσικές και χημικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία των οργανικών ρύπων. Αλλά αυτές οι μέθοδοι δεν είναι κατάλληλες για τους ανόργανους ρύπους όπως τα βαρέα μέταλλα. Λόγω των ιδιοτήτων τους όπως η διαλυτότητα, τα χαρακτηριστικά οξειδώσεως-αναγωγής και ο σχηματισμός συμπλόκων, η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων αποτελεί αντικείμενο ιδιαίτερων ερευνών. Βαρέα μέταλλα όπως Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, Hg, κλπ. είναι υπεύθυνα για περιβαλλοντικά προβλήματα με βάση την τοξικότητά τους και ανάλογα με τη συγκέντρωση την οποία βρίσκονται. Η συσσώρευση των βαρέων μετάλλων προκαλεί σοβαρούς κινδύνους στην υγεία και στο περιβάλλον. Βιομηχανίες όπως βιομηχανίες χαρτιού, φυτοφαρμάκων, βυρσοδεψία, βιομηχανίες επιμετάλλωσης, εξορυκτικές εργασίες κ.λπ., απορρίπτουν απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον. Ορισμένα βαρέα μέταλλα αντικαθιστούν βασικά συστατικά που απαιτούνται από ζωντανούς οργανισμούς σε μικρές ποσότητες για μεταβολικές δραστηριότητες, και μπορούν να είναι τοξικά για τα ζωτικά όργανα. Για να περιοριστεί το επίπεδο μόλυνσης των υδάτων, η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (ΠΟΥ) και η Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος έχουν θέσει μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο απόρριψης βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον.

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνολογίες για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, με αντίστοιχα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η ιονανταλλαγή, η εκχύλιση υπερκρίσιμου υγρού, η προσρόφηση, η διήθηση, η ηλεκτροδιάλυση, η καθίζηση, η ηλεκτροχημική οξείδωση και οι βιοαντιδραστήρες μεμβράνης είναι οι πιο δημοφιλείς τεχνικές για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων.

Μεταξύ των μεθόδων απομάκρυνσης των μετάλλων, σημαντική τεχνική είναι η προσρόφηση. Η χρήση χαμηλού κόστους προσροφητικών ουσιών έχει διερευνηθεί ως αντικατάσταση στις τρέχουσες δαπανηρές μεθόδους απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων. Φυσικά υλικά ή στερεά απορρίμματα από βιομηχανίες με υψηλή ικανότητα απορρόφησης σε βαρέα μέταλλα μπορούν να ληφθούν και να χρησιμοποιηθούν με χαμηλό κόστος.

Γενικά, ένα ροφητικό υλικό μπορεί να θεωρηθεί ως "χαμηλού κόστους" εάν δεν απαιτείται μεγάλη επεξεργασία για τη χρήση του, είναι άφθονο στη φύση ή είναι υποπροϊόν ή απόβλητα από άλλο κλάδο. Έχει ήδη διεξαχθεί έρευνα σε μεγάλη ποικιλία ροφητικών υλικών. Μερικά από αυτά είναι τα παρακάτω:

- ⊕ Υλικά από φλοιό/τανίνη
- ⊕ Λιγνίνη
- ⊕ Χιτίνη/χιτοζάνη
- ⊕ Νεκρή βιομάζα
- ⊕ Φύκια/άλγη/άλας αλγινικού οξέος
- ⊕ Πηλός
- ⊕ Τέφρα
- ⊕ Τροποποιημένο βαμβάκι

(Femina et al., 2017)

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της ισορροπίας ρόφησης βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα από βιοεξανθρακώματα παραγόμενα από ενεργό ιλύ. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η προσρόφηση του Cd^{2+} , του Pb^{2+} και του Mn^{2+} από υδατικά διαλύματα. Μελετήθηκαν βιοεξανθρακώματα τα οποία παρασκευάστηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (350 °C, 450 °C και 800 °C) με κοκκομετρία μικρότερη από 100 μm και μεγαλύτερη από 100 μm . Μελετήθηκε επίσης η επίδραση παραμέτρων όπως το pH και η αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων και η ύπαρξη ανταγωνιστικών ουσιών στην προσρόφηση.

2. Βαρέα μέταλλα

2.1 Γενικά



Τα μέταλλα απαντώνται στο φυσικό φλοιό της γης και η περιεκτικότητά τους στο περιβάλλον μπορεί να ποικίλλει μεταξύ διαφορετικών περιοχών. Η κατανομή των μετάλλων στο περιβάλλον εξαρτάται από τις ιδιότητες του μετάλλου και την επίδραση των περιβαλλοντικών παραγόντων. Από τα 92 μέταλλα που απαντώνται στη φύση, τα 30 περίπου είναι δυνητικά τοξικά για τον άνθρωπο, όπως: Be, B, Li, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, As, Se, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, W, Pt, Au, Hg, Pb και Bi (Simone, 2012).

Με τον όρο βαρέα μέταλλα περιγράφονται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 6 g/cm^3 , είτε έχουν γενικά μεγαλύτερη πυκνότητα από το σίδηρο (7.87 g/cm^3) είτε μεγαλύτερη σχετική ατομική μάζα από το ασβέστιο (40). Πολλά από τα βαρέα μέταλλα είναι τοξικά ακόμη και σε ίχνη, και πολλές φορές αναφέρονται ως τοξικά βαρέα μέταλλα, άσχετα από την πυκνότητα ή τη σχετική ατομική τους μάζα, ώστε να διακρίνονται από τα υπόλοιπα μη τοξικά μέταλλα. Στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων περιλαμβάνονται ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd), ο ψευδάργυρος (Zn), ο υδράργυρος (Hg), το αρσενικό (As), ο άργυρος (Ag), το χρώμιο (Cr), ο χαλκός (Cu), ο σίδηρος (Fe) και τα στοιχεία της ομάδας του λευκόχρυσου (Duruibe, 2007).

2.2 Εκπομπή βαρέων μετάλλων

Τα βαρέα μέταλλα εμφανίζονται ως φυσικά συστατικά του φλοιού της γης και χαρακτηρίζονται ως επίμονες περιβαλλοντικές μολυσματικές ουσίες, καθώς δεν μπορούν να αποικοδομηθούν. Εισέρχονται στο περιβάλλον με φυσικά και ανθρωπογενή μέσα. Τέτοιες πηγές περιλαμβάνουν: φυσικές και καιρικές συνθήκες του φλοιού της γης, εξόρυξη, διάβρωση εδάφους, βιομηχανική απόρριψη, αστικές απορροές, απόβλητα λυμάτων, παράγοντες επιβλαβών οργανισμών ή παραγόντων καταπολέμησης ασθενειών που εφαρμόζονται στα φυτά, ατμοσφαιρική ρύπανση και

ορισμένοι άλλοι. Αν και ορισμένα άτομα εκτίθενται κυρίως σε αυτούς τους ρυπαντές στο χώρο εργασίας τους, για τους περισσότερους ανθρώπους η κύρια οδός έκθεσης σε αυτά τα τοξικά στοιχεία είναι η διατροφή (τροφή και νερό). Παρόλο που η τοξικότητα και η επακόλουθη απειλή για την ανθρώπινη υγεία οποιασδήποτε μολυσματικής ουσίας είναι φυσική συνάρτηση της συγκέντρωσης, είναι γνωστό ότι η χρόνια έκθεση σε βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή σε σχετικά χαμηλά επίπεδα μπορεί να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις. (Duruibe, 2007), (Simone, 2012).

Ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο υδράργυρος και το αρσενικό είναι ευρέως διασκορπισμένα στο περιβάλλον. Θεωρούνται τα πιο τοξικά για τον άνθρωπο και τα ζώα και κατ'επέκταση οι δυσμενείς επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι ποικίλες και περιλαμβάνουν νευροτοξικές, καρκινογόνες και άλλες δράσεις. Συγκεκριμένα, το κάδμιο απελευθερώνεται ως παραπροϊόν διύλισης του ψευδαργύρου (περιστασιακά και του μολύβδου). Επίσης, ο μόλυβδος εκπέμπεται κατά τη διάρκεια δραστηριοτήτων εξόρυξης και τήξης μετάλλων, από τα καυσαέρια αυτοκινήτων (με καύση πετρελαϊκών καυσίμων με τετρα-αιθυλοπροπυλένιο) και από χρώματα μολύβδου. Ο υδράργυρος εκπέμπεται από την απαέρωση του φλοιού της γης. Γενικά, εκπέπονται κατά τις δραστηριότητες εξόρυξης και επεξεργασίας (Duruibe, 2007), (Simone, 2012).

Η ρύπανση του περιβάλλοντος με βαρέα μέταλλα είναι πολύ σημαντική στις περιοχές των μεταλλείων και των παλαιών μεταλλείων και ελαττώνεται με αυξανόμενη απόσταση από τα ορυχεία. Τα μέταλλα ξεπλένονται από τις επιβαρυνμένες περιοχές, μεταφέρονται με όξινο νερό ή διαφεύγουν στη θάλασσα. Μέσω των ποταμών και των ρευμάτων, τα μέταλλα μεταφέρονται ως διαλυμένα είδη στο νερό ή ως αναπόσπαστο μέρος των ιζημάτων (τα διαλυμένα είδη στο νερό έχουν τη μεγαλύτερη δυνατότητα πρόκλησης των πιο επιβλαβών επιδράσεων). Τα κοιτάσματα που βρίσκονται κοντά σε ορυχεία έχει αναφερθεί ότι περιέχουν βαρέα μέταλλα σε επίπεδα που υπερβαίνουν τα κριτήρια για το πόσιμο νερό (Duruibe, 2007).

2.3 Έκθεση στα βαρέα μέταλλα και επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία-Βιοσυσσώρευση

Η ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτινων πηγών από βαρέα μέταλλα έχει ως αποτέλεσμα σημαντική ρύπανση του εδάφους. Όταν τα γεωργικά εδάφη είναι μολυσμένα, τα μέταλλα απορροφώνται από τα φυτά και συσσωρεύονται στους ιστούς. Τα ζώα που τρέφονται με τα επιβαρυμένα φυτά και πίνουν από ρυπασμένα ύδατα συσσωρεύουν επίσης βαρέα μέταλλα στους ιστούς τους και κατ'επέκταση στο γάλα τους. Τα μέταλλα δε αποβάλλονται από τα ζώα αλλά αντιθέτως συσσωρεύονται στα εσωτερικά όργανα, στο δέρμα, τα μαλλιά και τα οστά. Επίσης, τα ψάρια συσσωρεύουν μέταλλα από το νερό στο οποίο ζουν καθώς και από οργανισμούς που καταναλώνουν. Τα φύκια συσσωρεύουν μέταλλα από το νερό του περιβάλλοντος καθώς και τα ιζήματα στα οποία αναπτύσσονται. Οι άνθρωποι με την σειρά τους, εκτίθενται σε βαρέα μέταλλα καταναλώνοντας τα αντίστοιχα φυτικά και ζωικά προϊόντα.

Η συσσώρευση χημικών ουσιών σε έναν οργανισμό καλείται **βιοσυσσώρευση**. Οι τροφοδότες στο κάτω μέρος της τροφικής αλυσίδας είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στην βιοσυσσώρευση των μετάλλων, καθώς μπορούν να απορροφήσουν ιζήματα με μέταλλα. Υπάρχει ένας μικρός αριθμός φυτών που απορροφούν εύκολα υψηλά επίπεδα μετάλλων από το έδαφος του περιβάλλοντος. Αυτοί ονομάζονται υπερσυσσωρευτές. Εάν αυτά τα φυτά συλλέγονται για ανθρώπινη χρήση, μπορεί να συμβεί έκθεση σε επιβλαβή επίπεδα μετάλλων. Η πρόσληψη των μετάλλων από τα φυτά εξαρτάται από την οξύτητα του εδάφους (pH). Όσο μεγαλύτερη είναι η οξύτητα, τόσο πιο διαλυτά και ευκίνητα είναι τα μέταλλα και τόσο πιο πιθανό είναι να συσσωρευτούν στα φυτά.

Τα φυτά μπορεί να αποτελούν σημάδι προσβολής από μέταλλα. Παρατηρούνται ασυνήθιστες αλλαγές στο χρώμα ή στο μοτίβο ανάπτυξης των φυτών ως δείκτη ενός δύσκολου αναπτυξιακού περιβάλλοντος (όπως ξηρασία) σε συνδυασμό με τις υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στο έδαφος. Σε αυτού του είδους τις συνθήκες, είναι πιο πιθανό τα φυτά να βιοσυσσωρεύουν μέταλλα. Έλλειψη μεταλλικών στοιχείων στο φυτό (όπως χαμηλό επίπεδο ψευδαργύρου) μπορεί να αυξήσει την πιθανότητα να συσσωρεύσει μέταλλα.

Πέρα από την κατάποση μετάλλων μέσω της τροφής, υπάρχουν διάφοροι τρόποι έκθεσης σε βαρέα μέταλλα, όπως τα βιομηχανικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται από τον άνθρωπο. Η έκθεση στον Hg μπορεί να γίνει μέσω απολυμαντικών, αντιμυκητιακών παραγόντων και καλλυντικών. Η έκθεση στο Cd μπορεί να προέλθει από μπαταρίες νικελίου, καδμίου και χρωμάτων. Pb περιέχουν τα υαλώματα σε πορσελάνινα σκεύη, τα κρυστάλλινα σκεύη, οι μπαταρίες και χρώματα. Τα βρέφη είναι πιο ευαίσθητα στις επικίνδυνες επιπτώσεις της έκθεσης σε βαρέα μέταλλα (Duruibe, 2007). Έκθεση σε βαρέα μέταλλα γίνεται ακόμη από εισπνοή μολυσματικών ουσιών από την καύση φυτικών υλικών (όπως καπνός ή ζιζάνια), από την εξάτμιση ρύπων (μετατροπή σε αέριο) σε κλειστούς χώρους (π.χ. χώροι εργασίας), από επαφή με το δέρμα με υλικά που τα περιέχουν, καθημερινή χρήση φυτικών υλικών ως τονωτικών για την βελτίωση της υγείας, αν δεν έχουν προηγουμένως ελεγχθεί για τη συγκέντρωση σε βαρέα μέταλλα (Sabine & Wendy, 2009).

2.4 Δηλητηρίαση και τοξικότητα βαρέων μετάλλων

Ορισμένα βαρέα μέταλλα (όπως ο Fe, Zn, Ca και Mg) έχουν βιολογική σημασία για τον άνθρωπο και οι συνιστώμενες ημερήσιες φαρμακευτικές και διαιτητικές απαιτήσεις τους ποικίλλουν ανάλογα με την ηλικία και το φύλο του ανθρώπου. Ωστόσο, μερικά άλλα βαρέα μέταλλα (όπως As, Cd και Pb) δεν έχουν γνωστή βιολογική σημασία στην βιοχημεία και φυσιολογία του ανθρώπου και η κατανάλωση τους ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξική. Όμως, ακόμη και για εκείνα τα μέταλλα που έχουν βιολογική σημασία, οι διαιτητικές προσλήψεις πρέπει να διατηρηθούν σε κανονικά επίπεδα, καθώς οι υπερβολικές ποσότητες θα οδηγήσουν σε δηλητηρίαση ή τοξικότητα.

Οι τοξικές επιδράσεις των βαρέων μετάλλων αναφέρονται στις επιβλαβείς επιδράσεις τους στο σώμα με κατανάλωση πάνω από τα συνιστώμενα όρια. Ωστόσο, μεμονωμένα μέταλλα εμφανίζουν συγκεκριμένα σημάδια τοξικότητας και έχουν αναφερθεί ότι σχετίζονται με δηλητηριάσεις, όπως Cd, Pb, As, Hg: διαταραχές του γαστρεντερικού συστήματος, διάρροια, στοματίτιδα, τρόμος, αιμοσφαιρινουρία,

αταξία, παράλυση, εμετό και σπασμούς, κατάθλιψη και πνευμονία όταν εισπνέονται πτητικοί ατμοί και αναθυμιάσεις. Η φύση των επιδράσεων μπορεί να είναι τοξική (οξεία, χρόνια ή υποχρονική), νευροτοξική, καρκινογόνος, μεταλλαξιογόνος ή τερατογόνος (Duruibe, 2007).

2.5 Κάδμιο



Το κάδμιο είναι ένα πολύ τοξικό μέταλλο ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η χρήση του από τον άνθρωπο είναι σχετικά πρόσφατη και μόνο με την αυξανόμενη τεχνολογική χρήση του τις τελευταίες δεκαετίες έχει δοθεί σοβαρή προσοχή στο κάδμιο ως πιθανός ρυπαντής. Το κάδμιο είναι φυσικά παρόν στο περιβάλλον, στον αέρα, στα εδάφη, στα ιζήματα και στο θαλασσινό νερό. Εκπέμπεται στον αέρα από ορυχεία, μεταλλουργικές βιομηχανίες και βιομηχανίες που χρησιμοποιούν ενώσεις καδμίου για κράματα, μπαταρίες, χρωστικές και πλαστικά. (Sabine & Wendy, 2009), (Simone, 2012).

Τα αέρια του καπνού είναι από τις μεγαλύτερες μεμονωμένες πηγές έκθεσης σε κάδμιο στον άνθρωπο. Ο καπνός περιέχει σημαντικές ποσότητες μετάλλου. Σε αντίθεση με τα ιόντα μολύβδου και υδραργύρου, τα ιόντα του καδμίου απορροφώνται εύκολα από τα φυτά. Επίσης, το κάδμιο συσσωρεύεται στο ζωικό γάλα και στους λιπώδεις ιστούς. Επιπλέον, τα θαλασσινά όπως τα μαλάκια και τα οστρακοειδή, μπορούν επίσης να αποτελέσουν πηγή καδμίου (Simone. 2012).

Η τοξικολογία του καδμίου είναι πολύπλοκη επειδή προσβάλλει πολλά συστήματα. Μετά την εισπνοή εισέρχεται στους πνεύμονες και σημειώνεται κατακράτηση 25-30%, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος και τη διαλυτότητα των σωματιδίων που περιέχουν το κάδμιο. Το κάδμιο σχηματίζει σύμπλοκα με την μεταλλοθειονίνη, μια πρωτεΐνη χαμηλού μοριακού βάρους, η οποία περιέχει θείο-αμινοξέα που η λειτουργία τους είναι να ρυθμίζουν στους ιστούς τα επίπεδα των ουσιωδών μετάλλων, ειδικά δε του ψευδαργύρου και του χαλκού. Το κάδμιο εισέρχεται στο μόριο της μεταλλοθειονεΐνης, επειδή ο μεταβολισμός του είναι παρόμοιος με εκείνον

του ψευδαργύρου. Το σύμπλεγμα καδμίου - μεταλλοθειονίνης μεταφέρεται στους νεφρούς με την κυκλοφορία, όπου και προκαλεί καταστροφή των σωληναρίων, όταν η συγκέντρωση του καδμίου υπερβεί τα 200 mg/ kg βάρος.

Σχετίζεται ακόμη με προβλήματα στα οστά όπως οστεομαλακία, οστεοπόρωση και αυθόρμητα κατάγματα, καθώς και με αυξημένη αρτηριακή πίεση και μυοκαρδιακές δυσλειτουργίες. Η ασθένεια itai-itai εμφανίστηκε μεταξύ ηλικιωμένων πολυτόκων γυναικών στην Ιαπωνία και η αιτία της αποδόθηκε στην κατανάλωση ρυζιού, το οποίο είχε μολυνθεί με κάδμιο από νερό που είχε περάσει μέσα από περιοχές ορυχείων καδμίου. Η ασθένεια είναι επώδυνη και οφείλεται στην οστεομαλακία. Η σοβαρή και προχωρημένη έκθεση μπορεί να οδηγήσει σε πνευμονικό οίδημα ακόμη και θάνατο. (Duruibe, 2007), (Simone. 2012).

Η επιτροπή του οργανισμού τροφίμων και γεωργίας και του παγκόσμιου οργανισμού υγείας συνέστησε ως προσωρινά ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη την ποσότητα των 0.007mg/kg σωματικού βάρους για το κάδμιο. Το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο ρυπαντών για το κάδμιο στο πόσιμο νερό είναι 0.005mg/L, ενώ ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας υιοθέτησε ως προσωρινά κατευθυντήρια γραμμή την ποσότητα των 0,003mg/L (Simone. 2012) .

2.6 Μόλυβδος



Ο μόλυβδος έχει εισέλθει στο περιβάλλον από τον άνθρωπο παρά τη χαμηλή γεωχημική κινητικότητα του. Οι ποσότητες μολύβδου σε βαθιά νερά των ωκεανών είναι περίπου 0,01-0,02 μg/L αλλά στα ύδατα της επιφάνειας των ωκεανών είναι περίπου 0,3 μg/L. Ο μόλυβδος εξακολουθεί να έχει ορισμένες σημαντικές χρήσεις σήμερα, από την παραγωγή μπαταριών, πυρομαχικών μέχρι μεταλλικών προϊόντων όπως σωλήνες.

Η τροφή είναι μία από τις σημαντικότερες πηγές έκθεσης του μολύβδου, ακολουθούν ο αέρας (κυρίως ο μόλυβδος από τη βενζίνη) και το πόσιμο νερό. Στους ανθρώπους απορροφάται περίπου το 20-50% του εισπνεόμενου μολύβδου. Οι ενώσεις του μολύβδου επηρεάζουν το κεντρικό νευρικό σύστημα, το περιφερειακό νευρικό σύστημα, τη γαστρεντερική οδό, τα οστά, στις αρθρώσεις και τα δόντια. Ιδιαίτερα τα παιδιά είναι πολύ ευαίσθητα εξαιτίας του ταχύτερου ρυθμού ανάπτυξης και του

μεταβολισμού, με κρίσιμη επίδραση στο αναπτυσσόμενο νευρικό σύστημα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την κακή ανάπτυξη της φαιάς ουσίας του εγκεφάλου, οδηγώντας έτσι σε φτωχό επίπεδο νοημοσύνης (IQ). Η απορρόφηση του μολύβδου στο σώμα ενισχύεται από ανεπάρκεια του Ca και Zn. Οι οξείες και χρόνιες επιδράσεις του μολύβδου οδηγούν σε ψύχωση (Duruibe, 2007), (Simone. 2012) .

Η μεικτή επιτροπή εμπειρογνομόνων του οργανισμού τροφίμων και γεωργίας και της παγκόσμιας οργάνωσης υγείας για τα πρόσθετα τροφίμων, καθόρισε προσωρινά ανεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη για τον μόλυβδο ως 0,025mg/kg σωματικού βάρους. Η προσωρινά κατευθυντήρια γραμμή του παγκόσμιο οργανισμού υγείας του 0,01mg/L έχει υιοθετηθεί ως πρότυπο για το πόσιμο νερό (Simone. 2012).

2.7 Μαγγάνιο



Το μαγγάνιο απαντάται στο έδαφος, στο νερό και στα τρόφιμα. Για τον άνθρωπο και τα ζώα, το μαγγάνιο είναι ένα απαραίτητο θρεπτικό συστατικό που παίζει σημαντικό ρόλο στον μεταβολισμό των πρωτεϊνών και την απελευθέρωση ενέργειας, στην ρύθμιση του μεταβολισμού, στην προστασία των κυττάρων από επιβλαβή είδη των ελεύθερων ριζών και στον σχηματισμό γλυκοζαμινογλυκανών (Wedler, 1994). Επίσης, το μαγγάνιο δρα ως συστατικό μεταλλοενζύμων και ως ενεργοποιητής ενζύμου. Τα ένζυμα αυτά που περιέχουν μαγγάνιο περιλαμβάνουν αργινάση, πυροσταφυλική καρβοξυλάση και δισμουτάση υπεροξειδίου μαγγανίου. Το μαγγάνιο με την ικανότητα ενεργοποίησης που διαθέτει μπορεί να δεσμευτεί είτε σε ένα υπόστρωμα (όπως τριφωσφορική αδενοσίνη, ATP), είτε σε μια πρωτεΐνη άμεσα, προκαλώντας έτσι αλλαγές διαμόρφωσης. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι το μαγγάνιο ενεργοποιεί πολυάριθμα ένζυμα που εμπλέκονται είτε με καταλυτική είτε με ρυθμιστική λειτουργία (π.χ., τρανσφεράσες, αποκαρβοξυλάσες, υδρολάσες). Αν και το μαγγάνιο αποτελεί ένα βασικό θρεπτικό συστατικό, η έκθεση σε υψηλά επίπεδα μέσω εισπνοής ή κατάποσης μπορεί να προκαλέσει ορισμένες αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία.

Έχει αποδειχθεί ότι οι επιδράσεις στην υγεία και συγκεκριμένα οι νευρολογικές επιδράσεις σχετίζονται με την ποσότητα κατανάλωσης του μαγγανίου. Αυτό σημαίνει ότι ήπια αποτελέσματα μπορεί να προκληθούν ακόμη και από χαμηλές ποσότητες μαγγανίου οι οποίες όμως μπορεί να αποδειχθούν υπερβολικές για τον ανθρώπινο οργανισμό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της σοβαρότητας ανάλογα με το επίπεδο και τη διάρκεια της έκθεσης του ανθρώπου στο μαγγάνιο. Είναι σαφές ότι η χρόνια έκθεση στο μαγγάνιο σε πολύ υψηλά επίπεδα οδηγεί σε μόνιμη νευρολογική βλάβη, όπως συμβαίνει με τους πρώην ανθρακωρύχους και τους μεταλλουργούς. Η χρόνια έκθεση σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα μαγγανίου (όπως συμβαίνει με τις επαγγελματικές εκθέσεις) έχει συνδεθεί με ελλείμματα στην ικανότητα ταχείας χειρονακτικής κίνησης και μερική απώλεια συντονισμού και ισορροπίας, καθώς και αύξηση της εμφάνισης ήπιων συμπτωμάτων όπως η κατάχρηση, το άγχος ή αυπνία (Williams et. al, 2012).

2.8 Μέθοδοι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων

Πολλές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των ιόντων των βαρέων μετάλλων περιλαμβάνουν την χημική κατακρήμιση, ανταλλαγή ιόντων, προσρόφηση, διαχωρισμό με μεμβράνες, τεχνολογίες ηλεκτροχημικής επεξεργασίας κλπ. Στη συνέχεια, ακολουθεί συνοπτική περιγραφή των τεχνικών αυτών :

1. Χημική καθίζηση

Η χημική καθίζηση είναι μία αποτελεσματική διεργασία στη βιομηχανία λόγω της σχετικά απλής και φθηνής λειτουργίας της. Στις διαδικασίες καθίζησης, οι χημικές ουσίες αντιδρούν με ιόντα βαρέων μετάλλων για να σχηματίσουν αδιάλυτα ιζήματα. Τα σχηματιζόμενα ιζήματα μπορούν να διαχωριστούν από το νερό με καθίζηση ή διήθηση. Κατόπιν το επεξεργασμένο νερό μεταγγίζεται και εκκενώνεται κατάλληλα ή επαναχρησιμοποιείται. Οι συμβατικές διαδικασίες χημικής καθίζησης περιλαμβάνουν καθίζηση με υδροξείδιο και καταβύθιση σουλφιδίου.

2. Ιοντοανταλλαγή (ανταλλαγή ιόντων)

Οι μέθοδοι ανταλλαγής ιόντων έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από λύματα χάριν των πολλών πλεονεκτημάτων τους, όπως υψηλή ικανότητα επεξεργασίας, υψηλή απόδοση απομάκρυνσης και ταχεία κινητική αντίδραση. Η ιοντοαλλακτική ρητίνη, είτε συνθετική είτε φυσική στερεή ρητίνη, έχει την ιδιαίτερη ικανότητα να ανταλλάσει τα κατιόντα της με τα μέταλλα στα λύματα. Μεταξύ των υλικών που χρησιμοποιούνται στις διεργασίες ιοντοανταλλαγής, οι συνθετικές ρητίνες επιλέγονται συνήθως καθώς είναι αποτελεσματικές για την σχεδόν εξ ολοκλήρου απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το διάλυμα.

3. Διήθηση με μεμβράνες

Οι τεχνολογίες διαχωρισμού μεμβρανών με διαφορετικούς τύπους μεμβρανών δίνουν μεγάλη υπόσχεση στο άμεσο μέλλον για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, για την υψηλή τους απόδοση, την εύκολη λειτουργία και την εξοικονόμηση χώρου. Οι διαδικασίες διήθησης μεμβράνης που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση μετάλλων από τα λύματα είναι η υπερδιήθηση, η αντίστροφη όσμωση, η νανοδιήθηση και η ηλεκτροδιάλυση.

4. Πήξη και κροκίδωση

Η πήξη και η κροκίδωση ακολουθούμενες από την καθίζηση και την διήθηση, χρησιμοποιούνται επίσης για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα λύματα. Η πήξη είναι η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών εξουδετερώνοντας το φορτίο των σωματιδίων. Πηκτικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται ευρέως στις

συμβατικές διεργασίες επεξεργασίας λυμάτων είναι το θεικό αργίλιο, ο θεικός σίδηρος και χλωριούχος σίδηρος

Για την κροκιδωση χρησιμοποιούνται πολυμερή να δεσμευτούν τα σωματίδια σε μεγάλα συσσωματώματα. Εφόσον, τα σωματίδια κροκιδωθούν μπορούν στη συνέχεια να απομακρυνθούν με διήθηση, στράγγιση ή επίπλευση. Τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται είναι θεικό πολυφωσφορικό (PES) και πολυακρυλαμίδιο (PAM). Ωστόσο, με τη μέθοδο αυτή η είναι σχεδόν ανέφικτο να απομακρυνθούν πλήρως τα βαρέα μέταλλα από τα λύματα.

5. Επίπλευση

Η επίπλευση έχει βρει σήμερα εκτεταμένη χρήση στην επεξεργασία λυμάτων. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό των βαρέων μετάλλων από μία υγρή φάση χρησιμοποιώντας την συνένωση φυσαλίδων η οποία προέρχεται από την επεξεργασία ορυκτών. Η επίπλευση διαλυμένου αέρα, η επίπλευση ιόντων και η επίπλευση ιζημάτων αποτελούν τις κύριες διαδικασίες επίπλευσης για την απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από το διάλυμα.

6. Ηλεκτροχημική επεξεργασία

Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν την επιμετάλλωση μεταλλικών ιόντων σε μία επιφάνεια καθόδου και μπορούν να ανακτήσουν μέταλλα στην κατάσταση του στοιχειακού μετάλλου. Ωστόσο, απαιτούν μεγάλες επενδύσεις κεφαλαίου και μεγάλη κατανάλωση ηλεκτρικού ρεύματος. Για αυτούς τους δύο βασικούς λόγους δεν έχουν εφαρμοστεί ευρέως αυτές οι τεχνικές (Fenglian & Wang, 2010).

7. Προσρόφηση

Η προσρόφηση αναγνωρίζεται πλέον ως μία αποτελεσματική και οικονομική μέθοδος επεξεργασίας των βαρέων μετάλλων των λυμάτων. Η διαδικασία της προσρόφησης προσφέρει ευελιξία σχεδιασμού και λειτουργίας και σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να παράγει επεξεργασμένα απόβλητα υψηλής ποιότητας. Επιπλέον, επειδή η προσρόφηση είναι μερικές φορές αντιστρέψιμη, τα προσροφητικά μέσα μπορούν να αναγεννηθούν με κατάλληλη διαδικασία εκρόφησης.

Στον Πίνακα 1 παρατίθενται συνοπτικά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των σύγχρονων τεχνικών για την απομάκρυνση των ιόντων των βαρέων μετάλλων (Carolin et al. 2017) :

Πίνακας 1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τεχνικών απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από τα λύματα.

Τεχνικές	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Πήξη και κροκίδωση	<ul style="list-style-type: none"> · Κόστος αποτελεσμάτων · Αφυδάτωση 	<ul style="list-style-type: none"> · Παραγωγή ιλύος · Χρήση χημικών ουσιών
Διαχωρισμός με μεμβράνες	<ul style="list-style-type: none"> · Υψηλός βαθμός απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων · Μικρή απαίτηση σε χώρο 	<ul style="list-style-type: none"> · Υψηλό κόστος · Ρύπανση από μεμβράνες · Πολύπλοκη διαδικασία
Προσρόφηση	<ul style="list-style-type: none"> · Εύκολη λειτουργία · Μικρότερη παραγωγή ιλύος · Χρήση προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους 	<ul style="list-style-type: none"> · Εκρόφηση
Ηλεκτροχημική επεξεργασία	<ul style="list-style-type: none"> · Ιδανική για την απομάκρυνση σημαντικών μεταλλικών ιόντων · Χαμηλή χρήση χημικών ουσιών 	<ul style="list-style-type: none"> · Υψηλό κόστος αρχικών επενδύσεων · Υψηλή παροχή ηλεκτρικού ρεύματος
Ηλεκτροδιάλυση	<ul style="list-style-type: none"> · Υψηλός διαχωρισμό μετάλλων 	<ul style="list-style-type: none"> · Απόφραξη και απώλεια ενέργειας
Ιοντοανταλλαγή	<ul style="list-style-type: none"> · Υψηλή μετατροπή συστατικών 	<ul style="list-style-type: none"> · Απομάκρυνση μόνο περιορισμένων μεταλλικών ιόντων · Υψηλό λειτουργικό κόστος
Φωτοκατάλυση	<ul style="list-style-type: none"> · Εξάλειψη ταυτόχρονα μεταλλικών ιόντων και οργανικών ρύπων 	<ul style="list-style-type: none"> · Παρατεταμένος χρόνος για την απομάκρυνση μετάλλων
Βιολογική μέθοδος	<ul style="list-style-type: none"> · Ευεργετική μέθοδος για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων 	<ul style="list-style-type: none"> · Απαραίτητη η περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής
Οξείδωση	<ul style="list-style-type: none"> · Λειτουργία χωρίς απαίτηση σε ηλεκτρική ενέργεια 	<ul style="list-style-type: none"> · Εμφάνιση σκουριάς στο σύστημα λόγω της οξείδωσης

3. Αρχές της ρόφησης

Ο όρος ρόφηση περιγράφει τη μεταφορά ουσιών από ένα διάλυμα σε μία στερεή φάση. Το αντίστροφο ονομάζεται εκρόφηση. Σε ένα σύστημα ρευστών-στερεών η διαχωριστική επιφάνεια που ονομάζεται *διεπιφάνεια* αποτελεί ιδιαίτερη φάση. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται *προσρόφημα* ή *προσροφημένη ουσία* ενώ η φάση στην επιφάνεια της οποίας γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται *προσροφητικό υλικό* ή *προσροφητής*.

3.1 Προσρόφηση και απορρόφηση

Οι δύο βασικές ορολογίες της ρόφησης είναι η *προσρόφηση* και η *απορρόφηση*. Η προσρόφηση είναι μια διεργασία αντιστρεπτή τις περισσότερες φορές κατά την οποία αυξάνεται η συγκέντρωση μία ουσίας σε μία διεπιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων με αποτέλεσμα την κατανομή των μορίων μεταξύ στερεού και ρευστού. Η επιφάνεια διαθέτει λειτουργικές ομάδες, οι οποίες μπορούν να συγκρατούν ισχυρά μόρια άλλων ουσιών.

Σε αντίθεση με την προσρόφηση, η απορρόφηση, πραγματοποιείται όταν το προσροφούμενο υλικό εισέρχεται στον όγκο του προσροφητικού μέσου. Μερικές φορές τα δύο είδη της ρόφησης συσχετίζονται ενώ άλλες όχι.

3.2 Φυσική και χημική προσρόφηση

Η συγκράτηση των ουσιών στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου μπορεί να γίνεται είτε με φυσικές είτε με χημικές ελκτικές δυνάμεις. Έτσι η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσική και χημική.

Η **φυσική προσρόφηση** (μη ειδική) λαμβάνει χώρα λόγω των ελκτικών μοριακών δυνάμεων Van der Waals, χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια και συναντάται κυρίως στις χαμηλές θερμοκρασίες. Στη φυσική προσρόφηση τα μόρια που προσροφούνται κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού χωρίς να έχουν κάποιο συγκεκριμένο σημείο δέσμευσης και η συγκράτηση είναι αντιστρεπτή. Δηλαδή, όταν η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα

μειωθεί, τα προσροφημένα μόρια αποδεσμεύονται από την επιφάνεια που είχαν συσσωρευτεί και επιστρέφουν στην υδατική φάση.

Χημική προσρόφηση (ειδική) παρατηρείται όταν δημιουργούνται χημικοί δεσμοί μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας προσρόφησης (δεσμοί υδρογόνου και αλληλεπίδρασης διπόλων). Η χημική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια, παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι μη αντιστρεπτή. Έτσι, για να γίνει εκρόφηση είναι απαραίτητο να αλλάξει η θερμοκρασία στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Ουσιαστικά αυτό που συμβαίνει είναι μία χημική αντίδραση μεταξύ των ομάδων της επιφάνειας του στερεού υλικού και της προσροφούμενης ουσίας.

Η φυσική και η χημική προσρόφηση δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους γιατί τις περισσότερες φορές πρώτα πραγματοποιείται η φυσική προσρόφηση και μετά ακολουθεί η χημική. Δηλαδή στην αρχή λόγω των δυνάμεων Van der Waals η ουσία προσροφάται και στη συνέχεια συσσωρεύεται στην επιφάνεια του στερεού λόγω των δεσμών που σχηματίζονται. (Noll et al.,1992)

3.3 Παράγοντες που επιδρούν στη ρόφηση

Αρκετοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν στη ρόφηση. Μερικοί από αυτούς είναι οι παρακάτω:

- Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του προσροφητικού υλικού
- Φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά της προσροφούμενης ουσίας
- Τα χαρακτηριστικά του διαλύματος (pH, θερμοκρασία, αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας)

ΦΥΣΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

Η ειδική επιφάνεια, ο όγκος και το σχήμα των πόρων καθώς και το μέγεθος των σωματιδίων του προσροφητή είναι μερικές ιδιότητες που επηρεάζουν την ρόφηση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η προσροφητική ικανότητα να αυξάνει με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας, ενώ σε περιπτώσεις μη πορωδών υλικών να αυξάνει με την μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του.

Οι χημικές ιδιότητες του προσροφητή που επηρεάζουν την έκταση της προσρόφησης έχουν σχέση με τις λειτουργικές μονάδες που υπάρχουν στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Η προσροφημένη ουσία αναπτύσσει ισχυρούς δεσμούς με τις λειτουργικές αυτές ομάδες και οδηγούν στη χημειορόφηση.

ΦΥΣΙΚΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΗΣ ΟΥΣΙΑΣ

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της προσροφημένης ουσίας που επηρεάζουν σημαντικά την έκταση της προσρόφησης περιγράφονται παρακάτω:

- Εάν μία ουσία θα είναι όξινη ή βασική καθώς και αν μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκα ή δεσμούς υδρογόνου εξαρτάται από τη φύση των ενεργών ομάδων της προσροφημένης ουσίας.
- Η κινητικότητα των μορίων στην επιφάνεια του προσροφητή επηρεάζεται σημαντικά από τη μορφή και το σχήμα καθώς και το μέγεθος των μορίων το οποίο επηρεάζει σημαντικά την έκταση της ρόφησης. Μείωση της έκτασης της ρόφησης παρατηρείται όταν υπάρχουν μεγάλα σωματίδια τα οποία καταλαμβάνουν περισσότερες από μία θέσεις προσρόφησης.

ΤΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

Η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα καθώς και η παρουσία άλλων συστατικών που δρουν ανταγωνιστικά είναι μερικοί παράγοντες του διαλύματος που επηρεάζουν την προσρόφηση.

- **pH:** Η συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου επηρεάζει τα χημικά είδη της προσροφούμενης ουσίας (speciation), ιδιαίτερα στην περίπτωση των μετάλλων και διαμορφώνει το φορτίο της επιφάνειας με τον ιονισμό των λειτουργικών ομάδων. Τα ιόντα υδρογόνου μπορεί να μειώσουν την προσρόφηση κατιόντων καθώς καταλαμβάνουν θέσεις στην επιφάνεια του στερεού.
- **Θερμοκρασία:** Η προσρόφηση μπορεί να είναι είτε ενδόθερμη είτε εξώθερμη. Οπότε ο βαθμός προσρόφησης αυξάνει με ελάττωση ή αύξηση της θερμοκρασίας αντίστοιχα.

- **Αρχική συγκέντρωση** της προσροφούμενης ουσίας: Όταν η συγκέντρωση αυξάνεται μειώνεται η ποσοστιαία προσρόφιση λόγω του κορεσμού των ενεργών κέντρων. (Λαναράς, 2017)

3.4 Ισόθερμες προσρόφισης

Έχει παρατηρηθεί πως στην προσρόφιση διαλυμένων ουσιών η συγκέντρωση της ουσίας που προσροφάται πάνω στην επιφάνεια αυξάνεται μέχρι μία τιμή. Αν η προσρόφιση συνεχίζεται παρατηρείται ότι τα ήδη προσροφημένα μόρια αποδεσμεύονται. Στην ουσία υπάρχει μία δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσης της στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Όταν επικρατούν συνθήκες ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητή (q_{eq}), και της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας που έχει απομείνει στο διάλυμα (C_{eq}), ονομάζεται ισόθερμη προσρόφισης.

Η ισορροπία αυτή περιγράφεται από την σχέση:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m}$$

q_{eq} = Η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται στην ισορροπία (mg/g)

C_0 = Η αρχική συγκέντρωση ισορροπίας της ουσίας που προσροφάται στο διάλυμα (mg/L)

C_{eq} = Η τελική συγκέντρωση της ουσίας που προσροφάται στο διάλυμα (mg/L)

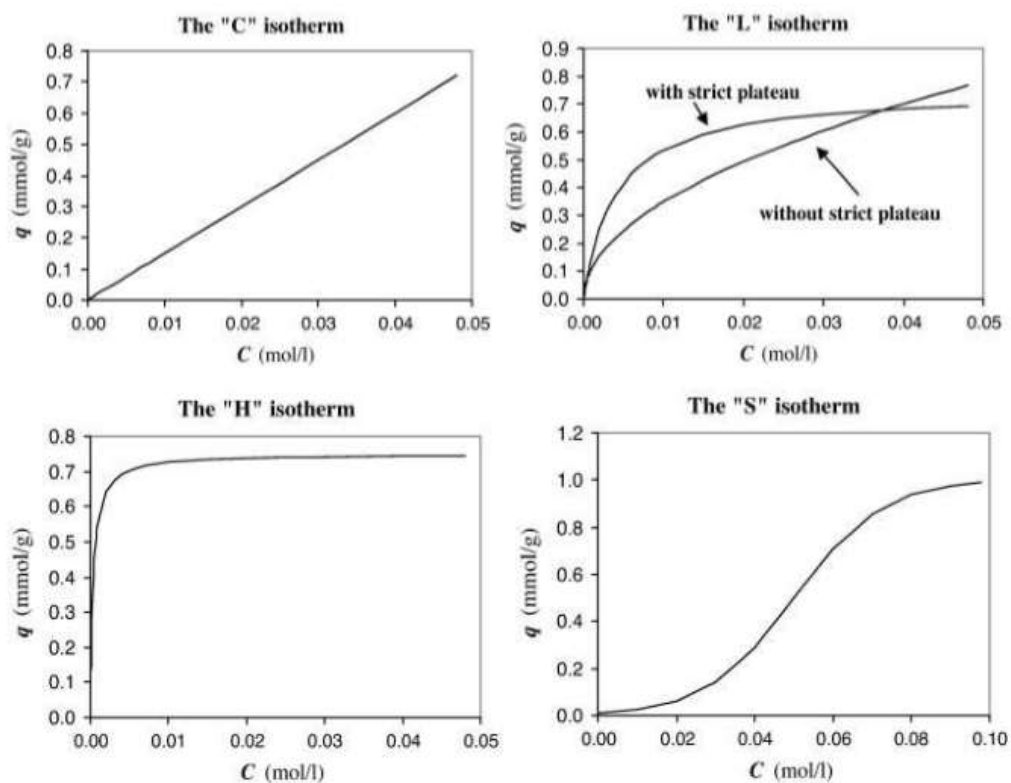
V = Ο όγκος του διαλύματος (L)

m = Η μάζα του προσροφητικού υλικού (g)

Για να περιγραφούν τα πειραματικά δεδομένα προσρόφισης έχουν αναπτυχθεί και ομαδοποιηθεί οι εξής πρότυπες καμπύλες:

- Καμπύλη τύπου S (σιγμοειδής) : Με την αύξηση της συγκέντρωσης του ιόντος παρατηρείται μικρή αύξηση στην κλίση της ευθείας, η οποία όμως σιγά σιγά ελαττώνεται και φτάνει σε σημείο μηδενισμού αφού οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφισης καλύπτονται.

- Καμπύλη τύπου L (Langmuir): Η κλίση της μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης και μπορεί να υπολογιστεί το μέγιστο ποσό προσρόφησης.
- Καμπύλη τύπου C (γραμμική) : Η αναλογία μεταξύ της συγκέντρωσης της ουσίας που παραμένει στο διάλυμα και της ποσότητας που προσροφά το στερεό ανά μονάδα μάζας είναι σταθερή για όλες τις συγκεντρώσεις.
- Καμπύλη τύπου H (ισχυρής σχέσης): Είναι μία ιδιαίτερη περίπτωση της ισόθερμης καμπύλης τύπου "L". Η διαφορά με τις υπόλοιπες είναι ότι η προσροφούμενη ουσία παρουσιάζει υψηλή συγκέντρωση με τον προσροφητή, τόσο ώστε η αρχική κλίση δεν διακρίνεται από το άπειρο.



Εικόνα 1: Οι γενικοί τύποι των ισόθερμων ρόφησης.

4. Προσροφητικά μέσα

Εφόσον η προσρόφηση είναι μία διεργασία επιφάνειας, ένα σημαντικό χαρακτηριστικό που πρέπει να διαθέτει ένα προσροφητικό υλικό είναι η πορώδης δομή που έχει ως αποτέλεσμα μεγάλη επιφάνεια προσρόφησης. Επιπλέον, ο χρόνος που απαιτείται για την ισορροπία της προσρόφησης θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση προσμίξεων σε μικρότερο χρόνο. Επομένως, για την απομάκρυνση των ρύπων μία ματιά σε προσροφητικά υλικά με μεγάλη επιφάνεια και πορώδες αποτελεί βοηθητική προσέγγιση. Μερικά από τα σημαντικότερα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται γενικά στη βιομηχανία και για τον έλεγχο ρύπανσης είναι τα εξής:

- **Αλουμίνα & Βωξίτης**

Η αλουμίνα είναι ένα συνθετικό κρυσταλλικό πορώδες υλικό το οποίο είναι διαθέσιμο με την μορφή κόκκων διαφόρων μεγεθών με ειδική επιφάνεια 200-300 m^2g^{-1} και χρησιμοποιείται σε για την απομάκρυνση νερού από ρεύματα αερίων, τον αποχρωματισμό και την αναμόχλευση πετρελαϊκών ελαίων και κηρών. Ο βωξίτης είναι μία φυσική πορώδης κρυσταλλική αλουμίνα με каолинίτη και οξειδία σιδήρου σε ποικίλες αναλογίες, ανάλογα με τον τόπο προέλευσης. Χρησιμοποιείται ευρέως ως υποκατάστατο της αλουμίνας. Η επιφάνεια του κυμαίνεται από 25-250 m^2g^{-1} .

- **Πηκτή πυριτίου (silica gel)**

Παρασκευάζεται με την πήξη του κολλοειδούς διαλύματος του πυριτικού οξέος, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό πορωδών και μη κρυσταλλικών κόκκων διαφόρων μεγεθών. Η επιφάνεια του είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή της αλουμίνας και κυμαίνεται από 250-900 m^2/g . Η πηκτή πυριτίου θεωρείται καλό προσροφητικό υλικό νερού και χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανίες για την ξήρανση υγρών και αερίων, τον καθαρισμό υδρογονανθράκων και άλλα.

- **Ζεόλιθοι και ρητίνη ανταλλαγής ιόντων**

Οι ζεόλιθοι είναι σημαντικά μικροπορώδη προσροφητικά υλικά τα οποία απαντώνται στη φύση και επίσης παρασκευάζονται συνθετικά. Επιπλέον θεωρούνται ως εκλεκτικά προσροφητικά μέσα και εμφανίζουν ιδιότητες ανταλλαγής ιόντων καθώς

και μοριακής προσρόφησης. Οι ζεόλιθοι προκύπτουν ως αποτέλεσμα της κρυστάλλωσης του άλατος του αλουμινίου και αποτελούνται από τετραεδρικά γραμμομόρια τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με άτομα οξυγόνου. Η ειδική επιφάνεια ορισμένων συνθετικών ζεόλιθων μπορεί να φτάσει τα $700\text{m}^2\text{g}^{-1}$.

- **Ενεργός άνθρακας**

Ο ενεργός άνθρακας είναι το παλαιότερο γνωστό προσροφητικό υλικό και παρασκευάζεται από αρχικό υλικό όπως άνθρακα, λιγνίτη και ξύλο χρησιμοποιώντας μία από τις δύο βασικές μεθόδους ενεργοποίησης.

1) Φυσική ενεργοποίηση. Αυτή είναι μία διαδικασία στην οποία η πρόδρομη ένωση συνήθως υποβάλλεται σε ενανθράκωση που ακολουθείται από ενεργοποίηση. Η ανθρακοποίηση είναι το πρώτο στάδιο όπου η πρόδρομη ένωση πυρολύεται στους $600\text{-}900^\circ\text{C}$ σε αδρανή ατμόσφαιρα (N_2 , Ar) με αποτέλεσμα το σχηματισμό του άνθρακα, ο οποίος είναι κανονικά μη πορώδης. Η ενεργοποίηση είναι μία διαδικασία στην οποία το υλικό εκτίθεται σε οξειδωτικές συνθήκες ατμόσφαιρας (CO_2 , O_2 , ατμός) συνήθως στους $600\text{-}1200^\circ\text{C}$ με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μιας καλά αναπτυγμένης πορώδους δομής, οδηγώντας σε μεγάλη επιφάνεια του προσροφητικού υλικού.

2) Χημική ενεργοποίηση. Αυτή είναι μία άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του ενεργού άνθρακα και περιλαμβάνει τον εμπλουτισμό με χημικές ουσίες όπως H_3PO_4 , KOH , NaOH , ο οποίος ακολουθείται από θέρμανση του αερίου (συνήθως N_2), στους $450\text{-}900^\circ\text{C}$. Θεωρείται ότι τα στάδια ανθρακοποίησης και ενεργοποίησης εκτελούνται ταυτόχρονα στην χημική ενεργοποίηση. Η χημική ενεργοποίηση προτιμάται έναντι της φυσικής λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας και του μικρότερου χρόνου που απαιτείται για την ενεργοποίηση του υλικού (Gupta et al. 2009).

5. Βιοεξανθρακώματα (biochars)

5.1 Εισαγωγή

Η εξάντληση των ορυκτών καυσίμων, η αύξηση της τιμής του πετρελαίου και η αύξηση των παγκοσμίων περιβαλλοντικών προβλημάτων απαιτούν την ανάπτυξη εναλλακτικών πηγών ενέργειας για την αντικατάσταση των συμβατικών ορυκτών καυσίμων. Οργανικά υλικά που προέρχονται από ζωντανή ύλη ή σύμπλοκα οργανικών και ανόργανων υλικών από τις εν λόγω πηγές αναφέρονται συλλογικά ως “βιομάζα”. Η βιομάζα δεν περιλαμβάνει μόνο ζωντανούς οργανισμούς όπως φυτά και ζώα, αλλά και περιττώματα ζώων, ενεργή ιλύ και απόβλητα ξύλου. Οι διεργασίες θερμοχημικής αποσύνθεσης μετατρέπουν τη βιομάζα σε βιοαέριο, βιοέλαιο και βιοεξανθρακώματα (biochars), τα οποία θεωρούνται εναλλακτικές επιλογές για τα ορυκτά καύσιμα και διεξάγεται εκτεταμένη έρευνα για τη διαμόρφωση, αναβάθμιση και εφαρμογή τους.



Εικόνα 2: Βιοεξανθράκωμα

Το απανθράκωμα είναι το στερεό υλικό που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της θερμοχημικής αποσύνθεσης της βιομάζας και ορίζεται από τη Διεθνή Πρωτοβουλία Βιοεξανθρακώματος ως ένα στερεό υλικό το οποίο λαμβάνεται από την ανθρακοποίηση της βιομάζας. Δεδομένου ότι το βιοεξανθράκωμα είναι φθηνό υλικό, φιλικό προς το περιβάλλον και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διάφορους σκοπούς όπως η αποκατάσταση του εδάφους, η διαχείριση αποβλήτων, η μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου και την παραγωγή ενέργειας, έχουν αναπτυχθεί αρκετές έρευνες για την ανάπτυξη νέων εφαρμογών βιομάζας. Αν και το κύριο στοιχείο του βιοεξανθρακώματος είναι ο C, περιέχει επίσης H, O, τέφρα, N και S. Η στοιχειακή

σύνθεση του βιοεξανθρακώματος ποικίλλει ανάλογα με το ακατέργαστο υλικό βιομάζας από το οποίο παράγεται αλλά και τα χαρακτηριστικά της ανθρακοποίησης (Cha J.S. et al., 2016).

Μία βασική χρήση του βιοεξανθρακώματος είναι χρήση του ως εδαφοβελτιωτικό. Επιδιώκει να αυξήσει τη γονιμότητα του εδάφους και συνεπώς την απόδοση των καλλιεργειών (Lehmann and Joseph, 2009). Έχει συνήθως αλκαλικό pH και μπορεί να βελτιώσει το pH ενός όξινου εδάφους. Αυξάνει τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών, τη μικροβιακή δραστηριότητα, την οργανική ύλη του εδάφους και την κατακράτηση νερού. Επιπλέον, ενισχύει τις αποδόσεις των καλλιεργειών στα εδάφη, μειώνει τις ανάγκες σε λιπάσματα, την απόπλυση θρεπτικών συστατικών και τη διάβρωση (Mohan et al., 2014) . Αυξάνει ακόμη την ειδική επιφάνεια του και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των απαραίτητων μικροοργανισμών στο έδαφος. Αυτοί οι μικροοργανισμοί λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας του εδάφους δρουν σε αυτήν και έτσι αυξάνεται η ποσότητα του αέρα της υγρασίας και του χρόνου παραμονής των ιχνοστοιχείων και θρεπτικών συστατικών στο έδαφος.

Με την παραγωγή και χρήση βιοεξανθρακωμάτων επιτυγχάνεται επίσης η διαχείριση των στερεών αποβλήτων, η οποία αποτελεί σημαντικό κεφάλαιο της περιβαλλοντικής πολιτικής. (Lehmann and Joseph, 2009).

Τα βιοεξανθρακώματα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως και ως προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση διαφόρων ρύπων από απόβλητα. Τα χαρακτηριστικά απορρόφησης των βιοεξανθρακωμάτων εξαρτώνται από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του με αποτέλεσμα να παράγονται βιοεξανθρακώματα με παρόμοιες ιδιότητες προσρόφησης με αυτών του ενεργού άνθρακα.

5.2 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την αξιοποίηση της βιομάζας χωρίζονται σε μεθόδους βιοχημικής και θερμοχημικής επεξεργασίας. Αναφορικά με τις μεθόδους βιοχημικής μετατροπής της βιομάζας, μέσω της ενζυματικής δράσης μικροοργανισμών ή διάφορων χημικών διεργασιών, η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη μετατρέπονται σε σάκχαρα και ακολούθως ζυμώνονται σε αιθανόλη. Σε αυτή την μέθοδο η βιομάζα που χρησιμοποιείται έχει υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες

και υγρασία. Διεργασίες όπως η αναερόβια χώνευση, η υδρόλυση και η ζύμωση περιλαμβάνονται στην βιοχημική μέθοδο επεξεργασίας της βιομάζας. Αντίθετα, στις τεχνικές θερμοχημικής επεξεργασίας η βιομάζα που χρησιμοποιείται χαρακτηρίζεται ως ξηρή και είναι κυρίως βιομάζα με πολύ μικρό ποσοστό σε υγρασία. Στην θερμοχημική μέθοδο επεξεργασίας της βιομάζας περιλαμβάνονται τεχνικές όπως η πυρόλυση, αεριοποίηση, υδρογόνωση και υγροποίηση. Οι θερμοχημικές μέθοδοι υπερτερούν σε πλεονεκτήματα έναντι των βιοχημικών μεθόδων λόγω του εύκολου ελέγχου της διεργασίας, της ευρείας χρησιμοποίησης διαφόρων τύπων βιομάζας ανεξαρτήτων χαρακτηριστικών και της μεγάλης παραγωγικής δυνατότητας.

Οι συνηθέστερες τεχνικές που κυριαρχούν για την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος είναι οι παρακάτω :

- Πυρόλυση
- Ξήρανση
- Αεριοποίηση
- Υδροθερμική απανθράκωση

(Cha J.S. et al., 2016).

5.3 Χρήση βιοεξανθρακωμάτων ως προσροφητικά υλικά

Αναφορικά με το βιοεξανθράκωμα, έχει ποικίλες χρήσεις σε διάφορους τομείς που πρόκειται να διευρυνθούν στο άμεσο μέλλον. Οι κυριότερες εφαρμογές του περιλαμβάνουν τη χρήση του ως :

- ➔ Προσροφητικό υλικό, για την απομάκρυνση ρύπων
- ➔ Εδαφοβελτιωτικό, με την εφαρμογή του στο έδαφος
- ➔ Βιοδιωλυστήριο

- **Εδαφοβελτιωτικό**

Το βιοεξανθράκωμα έχει αλκαλικό pH συνήθως και μπορεί να βελτιώσει το pH ενός όξινου εδάφους. Επίσης, όπως προαναφέρθηκε έχει πολλές λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του οι οποίες αντιδρούν με τα ελεύθερα ιόντα H^+ του εδάφους και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του pH.

Όπως μελετήθηκε, το βιοεξανθράκωμα στην στοιχειακή του σύνθεση αποτελείται από τέφρα, ιχνοστοιχεία και θρεπτικά συστατικά τα οποία μέσω φαινομένων ιονανταλλαγής μεταφέρονται από το έδαφος και λαμβάνονται από τα φυτά. Ακόμη, το βιοεξανθράκωμα με αυτό τον τρόπο αυξάνει την ειδική επιφάνεια του και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των απαραίτητων μικροοργανισμών στο έδαφος. Αυτοί οι μικροοργανισμοί λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας του εδάφους δρουν σε αυτήν και έτσι αυξάνεται η ποσότητα του αέρα, της υγρασίας και του χρόνου παραμονής των ιχνοστοιχείων και θρεπτικών συστατικών στο έδαφος (Cha et.al 2016).

- **Βιοδυλιστήρια**

Η παραγωγή διαφόρων ενώσεων μέσω της υδροθερμικής απανθράκωσης (HTC) αποτελεί καινοτόμο τεχνολογία. Σε μία τέτοιου είδους διαδικασία, η βιομάζα που αναμιγνύεται με το νερό τοποθετείται σε κλειστό αντιδραστήρα και η θερμοκρασία αυξάνεται μετά από ορισμένο χρόνο για σταθεροποίηση. Ανάλογα με τη θερμοκρασία και κάτω από κορεσμένη πίεση, η βιομάζα, το βιολογικό έλαιο και τα αέρια προϊόντα όπως CO , CO_2 , CH_4 και H_2 αποτελούν τα κύρια προϊόντα κάτω από $250^\circ C$, $250-400^\circ C$ και πάνω από $400^\circ C$ αντιστοίχως (Funke and Ziegler, 2010).

- **Προσροφητικό υλικό**

Ο ενεργός άνθρακας έχει γενικά μεγάλη ειδική επιφάνεια και μέγεθος πόρων αλλά και λειτουργικές ομάδες O_2 και αρωματικές ενώσεις στην επιφάνεια του. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν τον ενεργό άνθρακα ως ένα προσροφητικό υλικό ευρέως διαδεδομένο για την προσρόφηση διαφόρων ειδών ρύπων. Επίσης, τα χαρακτηριστικά προσρόφησης των βιοεξανθρακωμάτων εξαρτώνται από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του με αποτέλεσμα να παράγονται

βιοεξανθρακώματα με παρόμοιες ιδιότητες προσρόφησης με αυτών του ενεργού άνθρακα (Cha et.al 2016).

Στον Πίνακα 2 δίνονται παραδείγματα χρήσης βιοεξανθρακωμάτων στην προσρόφηση διαφόρων βαρέων μετάλλων.

Πίνακας 2: Προσροφητική ικανότητα βαρέων μετάλλων σε παράγωγα λυματολάσπης

Προσροφητικά υλικά	Βαρέα μέταλλα	Προσροφητική ικανότητα (mg/g)	Βιβλιογραφία
Λάσπη	Pb	30,9	Lu et al 2012
Ενεργός άνθρακας	Pb	2,95	Teles de Vasconcelos and Gonzalez Beca 1994
Διαυγής λάσπη	Cr	26,31	Mohan et al 2008
Λάσπη αποβλήτων	Cu	77-83	Rio et al 2008
Ίλυ απόσταξης	Cr	5,7	Selvaraj et al 2003
Λάσπη υψηλής πυρόλυσης	Pb Cu Cr Cd Zn	64,17-79,87 16,07-23,66 9,55-16,05 6,74-10,15 4,25-9,65	Lopez Delgado et al 1998

6. Πειραματική Διαδικασία

6.1 Αντιδραστήρια και όργανα

Τα αντιδραστήρια και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την διεκπαιρέωση του πειραματικού μέρους της πτυχιακής εργασίας παρατίθενται παρακάτω :

Αντιδραστήρια

- ➔ Νιτρικό κάδμιο, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, ($M_r= 236.42 \text{ g/mol}$) της εταιρίας Sigma Aldrich, για την παρασκευή των διαλυμάτων Cd^{+2} που χρησιμοποιήθηκαν
- ➔ Νιτρικός μόλυβδος, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ($M_r=331,21$) της εταιρείας Sigma Aldrich για την παρασκευή διαλυμάτων
- ➔ Χλωριούχο μαγγάνιο MnCl_2 ($M_r= 197,91 \text{ g/mol}$) της εταιρείας Sigma Aldrich για την παρασκευή διαλυμάτων
- ➔ Υδροχλωρικό οξύ 1N, HCl , ($M_r= 36.46 \text{ g/mol}$) της εταιρίας Sigma Aldrich, για την ρύθμιση του pH των διαλυμάτων.
- ➔ Υδροξείδιο του νατρίου 1N, NaOH , ($M_r= 40 \text{ g/mol}$) της εταιρίας Sigma Aldrich, για την ρύθμιση του pH των διαλυμάτων

Όργανα

- ➔ Αναλυτικός ζυγός Kern
- ➔ Σωλήνες φυγοκέντρωσης
- ➔ Περιστροφικός αναδευτήρας
- ➔ Συσκευή φυγοκέντρωσης Hettich EBA 20
- ➔ Δοκιμαστικοί σωλήνες
- ➔ pH-μετρο Metrohm 691

6.2 Παρασκευή διαλυμάτων

Παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα Cd όγκου 250 mL και συγκέντρωσης 1000 mg/L διαλύοντας $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ σε απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν διαλύματα Cd συγκεντρώσεων 10, 25, 50, 75, 100, 120, 140, 160, 180 και 200 mg/L με τις κατάλληλες αραιώσεις από το αρχικό stock διάλυμα Cd των 1000 mg/L.

Επιπλέον, η παρασκευή των διαλυμάτων μολύβδου πραγματοποιήθηκε με διάλυση νιτρικού μολύβδου σε απιονισμένο νερό. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε διάλυμα Pb συγκέντρωσης 1000 mg/L και από αυτό με κατάλληλες αραιώσεις παρασκευάστηκαν διαλύματα Pb συγκεντρώσεων 25, 50, 75, 100, 150 και 175 mg/L.

Για τη μελέτη προσρόφησης του μαγγανίου παρασκευάστηκε διάλυμα Mn συγκέντρωσης 1000 mg/L και έπειτα από αυτό με διαδοχικές αραιώσεις παρασκευάστηκαν διαλύματα Mn συγκεντρώσεων 10, 25, 50, 75, 100 και 125 mg/L.

6.3 Προσροφητικά υλικά

Για την παρασκευή των προσροφητικών υλικών χρησιμοποιήθηκε ενεργός ιλύς (λυματολάσπη-active sludge) από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων. Η λυματολάσπη ξηράνθηκε σε πυριαντήριο στους 80°C μέχρι σταθερού βάρους, λειοτριβήθηκε και πέρασε από κόσκινο οπών 100μm. Το υλικό χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό με την ονομασία «Ξ.Ι.».

Για την διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας βιοεξανθρακώματος (biochar) από την λυματολάσπη και τις βέλτιστες συνθήκες παραγωγής του, μέρος της ξηράς ιλύος υποβλήθηκε σε πυρόλυση σε διαφορετικές θερμοκρασίες και με διαφορετικό ρυθμό θέρμανσης (25° C/min και 50 °C/min). Ως φέρον αέριο της πυρόλυσης χρησιμοποιήθηκε άζωτο (N_2), με ροή αερίου 3.5 L/min. Τα παραγόμενα υλικά λειοτριβήθηκαν και ακολούθησε κοσκίνιση από κόσκινο 100 μm. Χρησιμοποιήθηκαν για σύγκριση και τα δύο κλάσματα της κοσκίνισης, <100 μm και >100μm. Στον Πίνακα 3 δίνονται οι συνθήκες πυρόλυσης και η κωδικοποίηση των προσροφητικών υλικών. (Λαναράς, 2017)

Πίνακας 3: Κωδικοποίηση των δειγμάτων

	A (25°C/min)	B (50°C/min)
Ξηρά ιλύς (Ξ.Ι)		
350 °C	1-A	1-B
450 °C	2-A	2-B
800 °C	3-A	3-B

Χαρακτηρισμός των υλικών και της επιφάνειάς τους έγινε με φασματοσκοπία υπερύθρου, μέτρηση του ζ-δυναμικού, του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας των υλικών.

6.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου χαρακτηρίζεται ως μία φασματοσκοπική τεχνική μοριακής δόμησης καθώς η ακτινοβολία προκαλεί διέγερση των μορίων σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ανήκει στην κατηγορία τεχνικών αναλύσεων οι οποίες δίνουν πληροφορίες σχετικά με τις χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται στο μόριο αλλά και για τον προσανατολισμό τους στο χώρο. Στην φασματοσκοπία υπερύθρου μελετάται η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα δείγμα συναρτήσει της συχνότητας.

Στην μέθοδο αυτή προσδιορίζεται το ποσοστό απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από το εξεταζόμενο δείγμα. Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα και διακρίνεται σε τρεις περιοχές :

- ◆ Εγγύς υπέρυθρο (Near infrared NIR) φάσμα που κυμαίνεται από 0,8 μm -2,5 μm και αντιστοιχεί σε κυματάρια 14.000-4.000 cm^{-1} .
- ◆ Το μέσο υπέρυθρο (Mead Infrared MIR) φάσμα που κυμαίνεται από 2,5 μm -25 μm και αντιστοιχεί σε κυματάρια 4.000-400.000 cm^{-1} .
- ◆ Το άπω υπέρυθρο (Far Infrared FIR) φάσμα που κυμαίνεται από 25 μm -1000 μm και αντιστοιχεί σε κυματάρια 400 - 10 cm^{-1} .

Ένα μόριο για να απορροφήσει υπέρυθη ακτινοβολία, πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής ροπής του ως αποτέλεσμα της δονητικής ή της περιστροφικής κίνησής του. Όσο μεγαλύτερη η μεταβολή της διπολικής ροπής τόσο μεγαλύτερη η χαρακτηριστική απορρόφηση στο IR.

Οι μοριακές δονήσεις μπορούν να διακριθούν σε δύο βασικές κατηγορίες:

Δονήσεις τάσης (stretching vibrations): συμβαίνουν όταν δύο άτομα μεταβάλουν συνεχώς την απόσταση τους κατά μήκος του δεσμού τους, με συμμετρικό ή αντισυμμετρικό τρόπο.

Δονήσεις κάμψης (bending vibrations): μεταβάλλεται η γωνία ανάμεσα σε δύο δεσμούς συνδεδεμένους με ένα σταθερό άτομο. Το επίπεδο που ορίζεται από τις θέσεις των δύο δεσμών σε κατάσταση ισορροπίας και το κεντρικό άτομο ονομάζεται επίπεδο ισορροπίας (inplane).

Οι δονήσεις κάμψης λαμβάνουν χώρα με τέσσερεις διαφορετικούς τρόπους: ψαλιδοειδής (scissoring), λικνιζόμενη (rocking), παλλόμενη (wagging), ή συστρεφόμενη δόνηση (twisting).

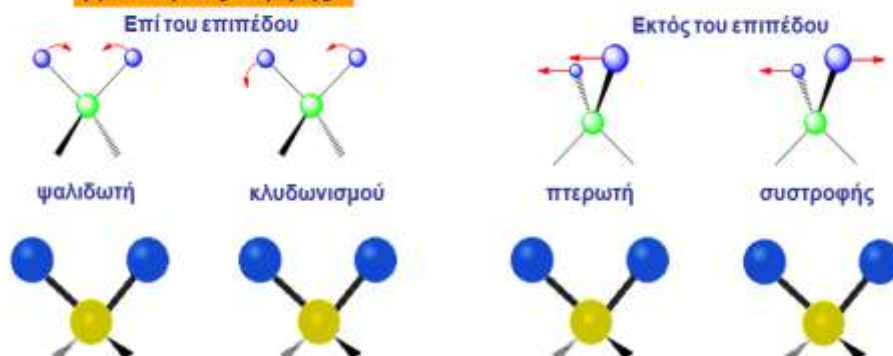
ΤΥΠΟΙ ΔΟΝΗΣΕΩΝ

Υπάρχουν δύο τύποι μοριακών δονήσεων των δεσμών:

α) Δονήσεις τάσης



β) Δονήσεις κάμψης



Εικόνα 3: Τύποι μοριακών δονήσεων των δεσμών

6.5 Προσδιορισμός πορώδους και ειδικής επιφάνειας (BET)

Η ειδική επιφάνεια ενός προσροφητικού υλικού και τα πορώδη χαρακτηριστικά του αποτελούν σημαντικές ιδιότητες που καθορίζουν την ικανότητα προσρόφησης του υλικού. Αναφορικά με την ειδική επιφάνεια η οποία είναι κυρίως η επιφάνεια των εσωτερικών πόρων, ορίζεται ως η επιφάνεια του στερεού ανά μονάδα μάζας και εκφράζεται συνήθως σε τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο (m^2/g). Ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους πραγματοποιείται με την μέθοδο BET, η αρχή λειτουργίας της οποίας βασίζεται στη φυσική προσρόφηση ενός χημικά αδρανούς αερίου στην επιφάνεια του υλικού. Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιείται συνήθως είναι το άζωτο και η προσρόφηση επιτυγχάνεται στους 77 K σε όργανα που ονομάζονται ποροσίμετρα.

Η ισόθερμη προσρόφησης που προκύπτει αποτελεί την ποσοτική σύνδεση μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού υλικού. Μετά την αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ των δύο φάσεων (αέριας και στερεής), η ποσότητα του αερίου (n) που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας στερεού εξαρτάται από την θερμοκρασία T , την πίεση του αερίου P και τη φύση των μορίων αερίου και στερεού που σχετίζονται με ισχύ της αλληλεπίδρασης των μορίων μεταξύ των :

$$n = f(P, T, \text{αέριο}, \text{στερεό})$$

Σε σταθερή θερμοκρασία και για συγκεκριμένο ζεύγος στερεού αερίου η παραπάνω εξίσωση έχει ως εξής :

$$n = f(P/P_0)_T$$

Επίσης, με γνωστή την διατομή του μορίου του αζώτου και τον αριθμό των μορίων που απαιτούνται για την μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας ενός πορώδους υλικού μπορεί να υπολογιστεί η επιφάνεια από τη σχέση X:

$$A_s = n_m^a * N_a * a_m$$

A_s = επιφάνεια του υλικού

n_m^a = χωρητικότητα μονομοριακού στρώματος η οποία αναφέρεται ως η ποσότητα του προσροφημένου αερίου που απαιτείται για την πλήρη κάλυψη της επιφάνειας με ένα μονόστρωμα μορίων

N_a = σταθερά του Avogadro

a_m = επιφάνεια η οποία καταλαμβάνεται από ένα προσροφημένο μόριο στο εμβαδόν διατομής του μορίου.

Η ειδική επιφάνεια των προσροφητικών υλικών μετρήθηκε με το ποροσίμετρο Surfer Thermo Scientific του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΑΤΕΙΘ και με τη βοήθεια των λογισμικών SURFER Calculation program και Advanced Data Processing (ADP 6). Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε απαέρωση για την απομάκρυνση υγρασίας και λοιπών πτητικών συστατικών, σε θερμοκρασία 160 °C υπό κενό για 24 h στον απαερωτή GEFTRAN 800P.



**Εικόνα 3: Ποροσίμετρο Surfer Thermo Scientific
(Ερευνητικό Εργαστήριο του Τμήματος
Τεχνολογίας Τροφίμων του Α.Τ.Ε.Ι.Θ)**

6.6 Προσδιορισμός της τιμής του pH μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}-point of zero charge)

Όταν ένα στερεό υλικό έρθει σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα αναπτύσσεται ένα φορτισμένο στρώμα ιόντων στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού εξαιτίας των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ του υγρού και των λειτουργικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια του στερεού υλικού. Αντίθετα φορτισμένα σωματίδια μετακινούνται από το διάλυμα προς τις φορτισμένες ομάδες και προσροφώνται στην επιφάνεια, με

αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα φορτισμένο στρώμα ιόντων γύρω από τα σωματίδια το οποίο αποτελείται από δύο μέρη: το εσωτερικό μέρος ονομάζεται στρώμα Stern και αποτελείται από ιόντα ισχυρά συνδεδεμένα με τα σωματίδια ενώ το εξωτερικό μέρος δημιουργείται από διάχυση των ασθενέστερα συνδεδεμένων ιόντων του διαλύματος. Έτσι, αναπτύσσεται μία ηλεκτρική διπλοστοιβάδα που αποτελείται από τη συμπαγή και τη διάχυτη στοιβάδα μαζί, λόγω της θερμικής κίνησης και των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, η οποία και εξηγεί τα ηλεκτροκινητικά φαινόμενα που εμφανίζονται. Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται στην διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ των δύο στρωμάτων ονομάζεται *δυναμικό ζ*. Η τιμή του δυναμικού ζ συνδέεται ποσοτικά με το φορτίο στην επιφάνεια των σωματιδίων.

Ως σημείο μηδενικού φορτίου ορίζεται η τιμή pH ενός αιωρήματος για την οποία η επιφάνεια εμφανίζει συνολικό φορτίο ίσο με μηδέν. Σε τιμές $pH < pH_{pzc}$ η επιφάνεια φορτίζεται θετικά ενώ για τιμές $pH > pH_{pzc}$ φορτίζεται αρνητικά.

Για την μέτρηση του ζ-δυναμικού της επιφάνειας των προσροφητικών υλικών χρησιμοποιήθηκε

το όργανο Brookhaven ZetaPALS της Brookhaven Instruments Corporation, Brookhaven, Holtsville, που βρίσκεται στο Ερευνητικό Εργαστήριο του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του Α.Τ.Ε.Ι.Θ.



Εικόνα 4: Brookhaven ZetaPALS της Brookhaven Instruments Corporation, Brookhaven, Holtsville, για τη μέτρηση του ζ-δυναμικού (Ερευνητικό Εργαστήριο του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του Α.Τ.Ε.Ι.Θ)

6.7 Προσδιορισμός του Pb, Cd, Mn με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAAS)

Η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) είναι από τις πιο σημαντικές μεθόδους για τον προσδιορισμό μετάλλων. Μία βασική διεργασία της μεθόδου αυτής είναι η ατομοποίηση του στοιχείου που πρόκειται να προσδιοριστεί και μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση φούρνου γραφίτη ή φλόγας. Η τεχνική της ατομοποίησης με φλόγα πραγματοποιείται σε χαμηλές τιμές θερμοκρασίας προκειμένου να γίνει η ατομοποίηση και καλύπτει συγκεντρώσεις μέχρι δεκάδες mg/L. Αναφορικά με τη χρήση ηλεκτρικά θερμαινόμενου φούρνου μπορούν να ικανοποιηθούν συγκεντρώσεις μικρότερων του 1mg/L. Τα όρια ανίχνευσης στην φασματομετρία ατομικής απορρόφησης εξαρτώνται από τον τύπο του ατομοποιητή και της χημικής συμπεριφοράς του δείγματος.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην μέτρηση απορρόφησης της ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα των στοιχείων που βρίσκονται στην θεμελιώδη κατάσταση.

Ένα όργανο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από :

- πηγή ακτινοβολίας
- σύστημα ατομοποίησης (φλόγα ή φούρνος γραφίτη)
- οπτικό σύστημα
- σύστημα μέτρησης και καταγραφής της απορρόφησης ακτινοβολίας

Για τον προσδιορισμό του ποσού της απορρόφησης χρησιμοποιείται ο νόμος του Beer που περιγράφεται παρακάτω :

$$A = \log(P/P_0) = k_v * C$$

A = Απορρόφηση

P₀ = Ισχύς της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο νέφος των ατόμων

P = Ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας μετά την διόδο από το νέφος

k_v = Συντελεστής ατομικής απορρόφησης ο οποίος είναι ανάλογος προς τον αριθμό των ατόμων που απορροφούν την ακτινοβολία συχνότητας ν

C = Συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου στο εισαγόμενο διάλυμα.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ιόντων Cd²⁺ στα διαλύματα μετά την προσρόφηση από τα προσροφητικά υλικά πραγματοποιήθηκε με φασματοφωτόμετρο ατομικής

απορρόφησης φλόγας Perkin Elmer Analyst 300 του Εργαστηρίου Χημείας του ΑΤΕΙΘ. Η ατομοποίηση των στοιχείων έγινε σε φλόγα αέρα-ακετυλενίου σε αναλογία 3:10. Για τη μέτρηση χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία μήκους κύματος 228.8nm για το κάδμιο, 283.3nm για τον μόλυβδο και 279.5nm για το μαγγάνιο η οποία εκπέμπεται από αντίστοιχη καθοδική λυχνία με διόρθωση υποβάθρου.



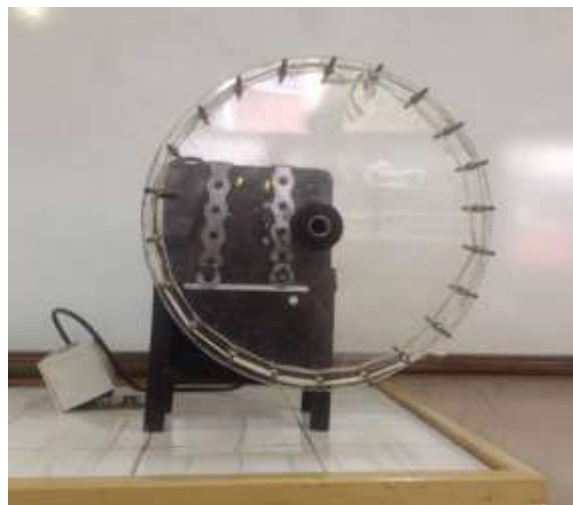
Εικόνα 5: Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης φλόγας Perkin Elmer Analyst 300 του Εργαστηρίου Χημείας του Α.Τ.Ε.Ι.Θ.

6.8 Μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης - Ισόθερμες προσρόφησης

Η μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης πραγματοποιήθηκε με ασυνεχή πειράματα (batch experiments) σε σωλήνες φυγοκέντρου πολυπροπυλενίου των 15 mL. Κάθε πείραμα προσρόφησης έγινε εις διπλούν και λήφθηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων.

- 1) Ποσότητα 10mL από τα διαλύματα των ιόντων μεταφέρθηκε στους σωλήνες φυγοκέντρωσης.
- 2) Ρυθμίστηκε η τιμή του pH με κατάλληλες ποσότητες διαλυμάτων HCl ή NaOH.
- 3) Σε κάθε σωλήνα μεταφέρθηκαν 50 mg από κάθε προσροφητικό υλικό ζυγισμένα σε αναλυτικό ζυγό.

- 4) Οι σωλήνες τοποθετήθηκαν στον περιστροφικό αναδευτήρα για περίπου 24h (Εικόνα 6).
- 5) Ακολούθησε φυγοκέντριση των δειγμάτων για 10 min στους 3500rpm (Εικόνα 7)
- 6) Στο υπερκείμενο υγρό μετρήθηκε η τιμή του pH μετά την ισορροπία (pH_{eq}) και η συγκέντρωση ισορροπίας του μετάλλου (C_{eq}) με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAAS).



Εικόνα 6: Περιστροφικός αναδευτήρας.



Εικόνα 7: Συσκευή φυγοκέντρωσης Hettich EBA 20.

Από τις μετρήσεις υπολογίζεται η ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του στερεού προσροφητικού υλικού :



Όπου,

q_{eq} : Ποσότητα προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg/g)

C_0 : Αρχική συγκέντρωση του μεταλλικού ιόντος στο διάλυμα (mg/L)

C_{eq} : Συγκέντρωση του μεταλλικού ιόντος στο διάλυμα μετά την ισορροπία (mg/L)

V : Όγκος του διαλύματος (L)

m : Μάζα προσροφητικού υλικού (g)

6.9 Επίδραση της αρχικής τιμής pH των διαλυμάτων

Τα προσροφητικά υλικά είναι δυνατόν να διαθέτουν ασθενείς όξινες ή βασικές λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά τους. Όταν τα υλικά βρεθούν σε υδατικό περιβάλλον, οι ομάδες ιονίζονται. Ο ιονισμός των ομάδων αυτών εξαρτάται άμεσα από την τιμή pH του διαλύματος. Έτσι, ανάλογα με την τιμή pH το φορτίο της επιφάνειας μεταβάλλεται. (Nurchi & Villaescusa, 2011).

Η τιμή του pH ενός διαλύματος επηρεάζει ακόμη τα χημικά είδη των μετάλλων. Τα διαγράμματα στα οποία φαίνεται η κατανομή των χημικών ειδών του Cd, Pb και Mn κατασκευάστηκαν με το υπολογιστικό πρόγραμμα MEDUSA.

Η επίδραση της αρχικής τιμής του pH στην προσροφητική ικανότητα των υλικών πραγματοποιήθηκε σε διαλύματα συγκέντρωσης 50 mg/L. Η τιμή του pH ρυθμίστηκε με την προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων διαλυμάτων NaOH ή HCl.

6.10 Έλεγχος επίδρασης ανταγωνιστικών ιόντων

Τα φυσικά νερά και τα απόβλητα περιέχουν πλήθος άλλων ουσιών, όπως διαφορετικών ιόντων, οργανικών ουσιών κλπ, οι οποίες μπορεί να ανταγωνίζονται τις θέσεις ρόφησης και να παρεμποδίζουν την προσρόφηση. Η επίδραση ανταγωνιστικών

ιόντων μελετήθηκε με την προσθήκη NaNO_3 σε συγκεντρώσεις 0.1, 0.15 και 0.2 M στα διαλύματα των μετάλλων. Ο έλεγχος έγινε για τα υλικά που εμφάνισαν τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Έτσι, ως προσροφητικά χρησιμοποιήθηκαν τα υλικά με κοκκομετρία $<100\mu\text{m}$ σε διαλύματα Cd συγκέντρωσης 100 mg/L. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν δύο φορές και υπολογίστηκε ο μέσος όρος.

6.11 Έλεγχος επίδρασης ποσότητας υλικού

Η επίδραση της μάζας του υλικού μελετήθηκε διατηρώντας τη θερμοκρασία, το pH, τον όγκο του διαλύματος, τον χρόνο και την ταχύτητα ανάδευσης σταθερά και μεταβάλλοντας μόνο την ποσότητα του προσροφητικού υλικού. Ο έλεγχος έγινε στα υλικά που είχαν τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Χρησιμοποιήθηκαν ποσότητες 0.02, 0.035, 0.05 και 0.065 g υλικού για όγκο διαλύματος 10 mL.

6.12 Μαθηματική επεξεργασία ισόθερμων

Ισόθερμη Langmuir

Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης. Έχει παρατηρηθεί ότι δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο υδατικό διάλυμα. Η βασική παραδοχή που χρησιμοποιεί το μοντέλο αυτό είναι ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε επίπεδες επιφάνειες με πανομοιότυπες θέσεις προσρόφησης οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο με αποτέλεσμα η προσρόφηση να είναι περιορισμένη σε μία μόνο στιβάδα. Σαν συνέπεια θεωρείται πως υπάρχει περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης, η οποία ελαχιστοποιείται όταν έχει προσροφηθεί τόση ποσότητα ώστε να καλυφθεί η στιβάδα αυτή. Η συνηθέστερη μορφή της εξίσωσης του Langmuir είναι :

$$q_{eq} = \frac{k_L q_{\max} C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}}$$

q_{eq} : η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, mg/g

C_{eq} : η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα, mg/L

k_L : η σταθερά ισορροπίας που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης

q_{max} : αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση, mg/g

Η q_{max} αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. Συχνά η εξίσωση χρησιμοποιείται με την γραμμικοποιημένη της μορφή, για τον προσδιορισμό των σταθερών k και b μέσω της ευθείας ελάχιστων τετραγώνων που προκύπτει από πειραματικά δεδομένα:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{k_L q_{max}} + \frac{C_{eq}}{q_{max}}$$

(Μακρίδου, 2011)

Ισόθερμη Freundlich

Η εξίσωση Freundlich θεωρεί ότι το προσροφούμενο υλικό προσροφάται σε ετερογενή επιφάνεια αποτελούμενη από θέσεις οι οποίες έχουν διαφορετικές δυνατότητες προσρόφησης. Θεωρείται ότι η ενέργεια που κατανέμεται σε μία θέση προσρόφησης φθίνει εκθετικά. Αρχικά καταλαμβάνονται οι θέσεις προσρόφησης που εμφανίζουν μεγαλύτερη συγγένεια, με την ισχύ των δεσμών προσρόφησης να ελαττώνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός πλήρωσης των ενεργών θέσεων. Η μη γραμμική και γραμμική μορφή της εξίσωσης Freundlich είναι:

$$q_{eq} = k_F C_{eq}^{1/n} \quad \text{και} \quad \ln q_{eq} = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq}$$

Όπου,

q_{eq} : η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί, mg/g

C_{eq} : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, mg/L

K_F : η σταθερά ισορροπίας Freundlich

$1/n$: εκθέτης Freundlich. Σταθερά προσρόφησης που ποικίλλει ανάλογα με την ετερογένεια του στερεού προσροφητικού υλικού.

Η σταθερά k_F αφορά την χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου και την ισχύ του δεσμού προσρόφησης. Όταν το k_F έχει χαμηλές τιμές, η συγκέντρωση της ουσίας στη στερεά φάση παραμένει σταθερή και δεν επηρεάζεται από την μεταβολή της συγκέντρωσης C_{eq} . Όταν συμβαίνει αυτό εμφανίζονται ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της ουσίας και της στερεής επιφάνειας. Εδώ η προσρόρηση είναι μη αντιστρεπτή. Όταν η k_F έχει υψηλές τιμές, η συγκέντρωση στη στερεή φάση μεταβάλλεται σημαντικά ακόμα και για μικρές μεταβολές του C_{eq} .

Η σταθερά $1/n$ επηρεάζει την κατανομή ενεργειών των ενεργών κέντρων του στερεού και δείχνει την απόκλιση της προσρόφησης από τη γραμμικότητα.

Όταν $1/n = 0$ τότε η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.

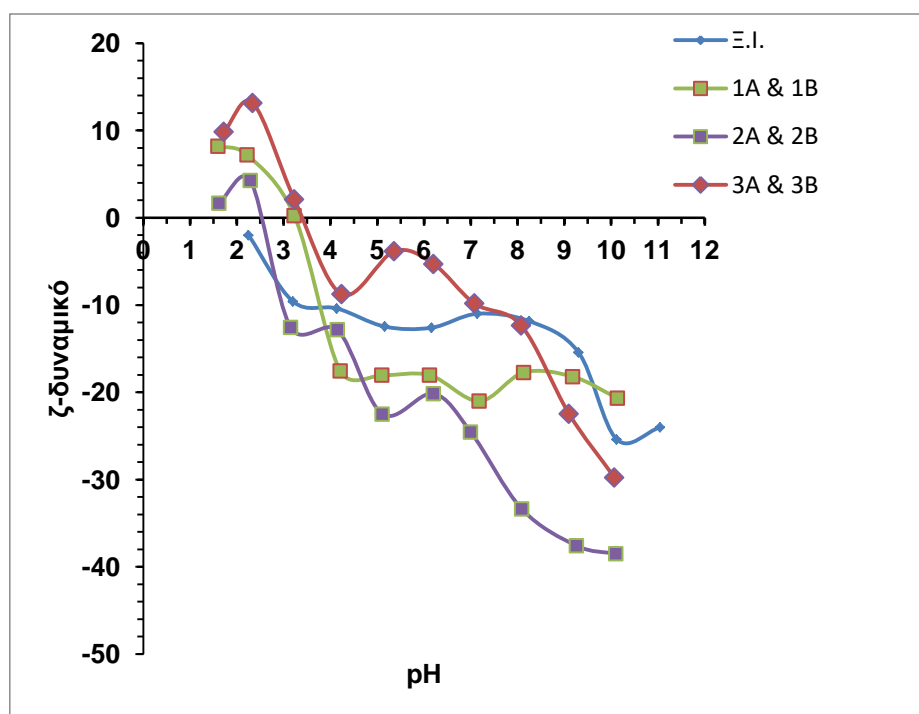
Όταν $1/n = 1$ η ισόθερμη είναι γραμμική.

Όταν $1/n < 1$ η ισόθερμη είναι ευνοϊκή και εμφανίζει ισχυρό δεσμό μεταξύ του προσροφητή και της προσροφούμενης, ενώ όταν $1/n > 1$ η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή (Λέκκας, 1996).

7. Αποτελέσματα και συζήτηση

7.1 Χαρακτηρισμός των υλικών

Στο διάγραμμα του σχήματος 1 απεικονίζεται η εξάρτηση του ζ-δυναμικού από την τιμή pH για τα προσροφητικά υλικά. Παρατηρείται ότι το φορτίο της επιφάνειας των υλικών γίνεται μηδενικό σε τιμές pH (point of zero charge) στην όξινη περιοχή. Έτσι, το pH_{pzc} για την ξηρά ιλύ είναι 2, για τα 1A και 1B είναι 3.3, για τα 2A και 2B είναι 2.5 και για τα 3A και 3B είναι 3.4.



Σχήμα 1: Διάγραμμα pH-ζ δυναμικού για τον προσδιορισμό της τιμής pH_{pzc}

Η επιφάνεια του υλικού εμφανίζει αρνητικό φορτίο σε τιμές pH πάνω από το pH_{pzc} . Σ' αυτές τις τιμές ευνοείται η προσρόφιση των κατιόντων.

Οι μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους δείχνουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης κατά την παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων οδηγεί σε αύξηση της επιφάνειας του υλικού γιατί αυξάνουν οι πόροι που δημιουργούνται με τη διαφυγή από τη μάζα του υλικού των πτητικών ενώσεων. Η ειδική επιφάνεια που

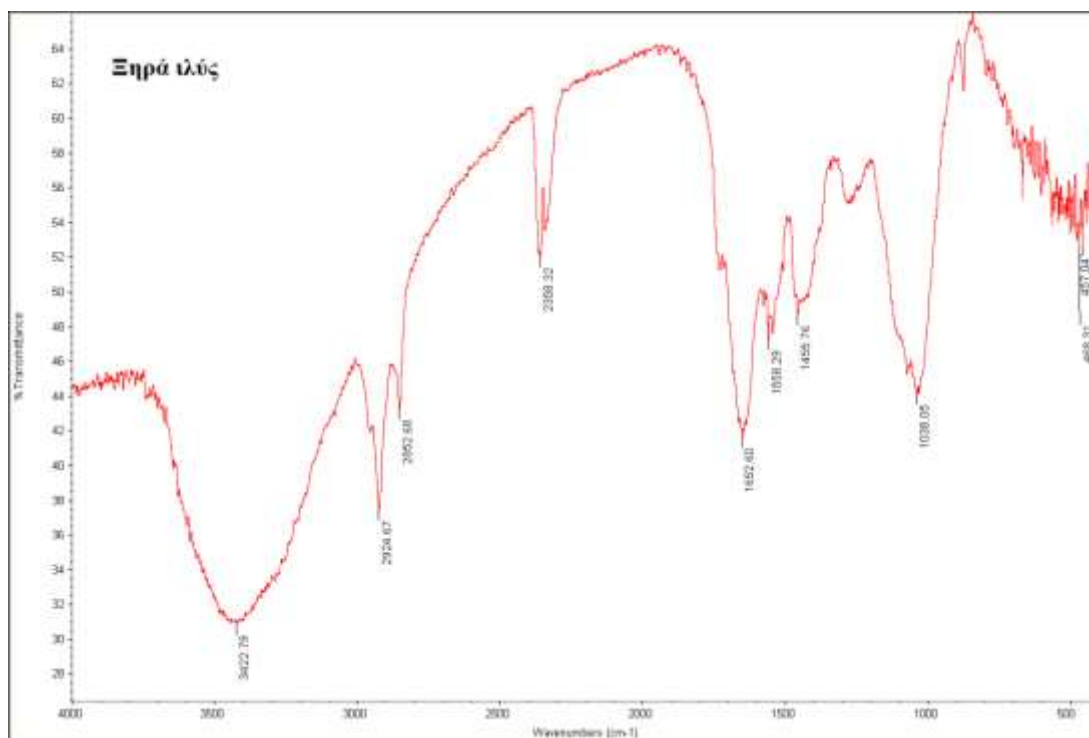
μετρήθηκε είναι 4.01 m²/g για τα υλικά 1A και 1B, 7.41 m²/g για τα υλικά 2A και 2B και 28.62 m²/g για τα υλικά 3A και 3B και για κοκκομετρική σύσταση μικρότερη από 100 μm.

Οι πόροι που δημιουργήθηκαν έχουν μέγεθος 32 nm στα υλικά 1A και B και στα 2A και B και ανήκουν στην τάξη των μεσοπόρων. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης στα υλικά 3A και B δημιουργήθηκαν μικροπόροι της τάξης των 2-3 nm.

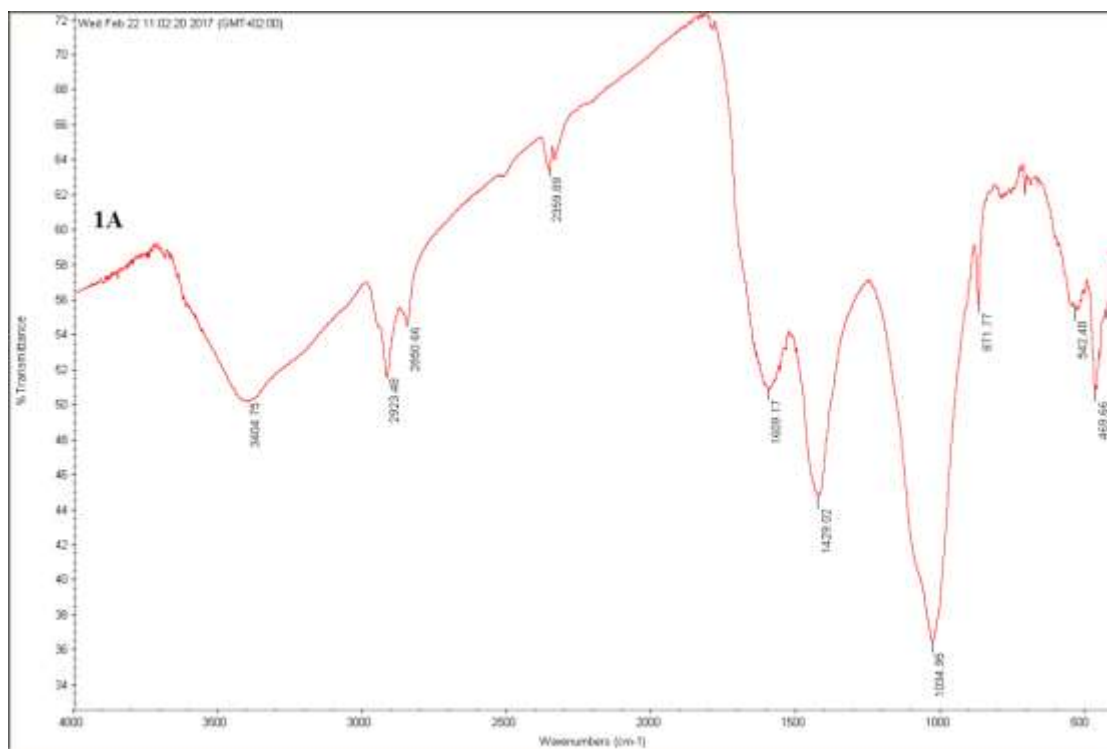
Παρατηρείται ότι ο ρυθμός θέρμανσης δεν επηρεάζει το πορώδες των υλικών και την ειδική επιφάνεια. Επίδραση έχει μόνο η θερμοκρασία πυρόλυσης.

7.2 Μελέτη επιφανειακών ομάδων με φασματοσκοπία υπερύθρου

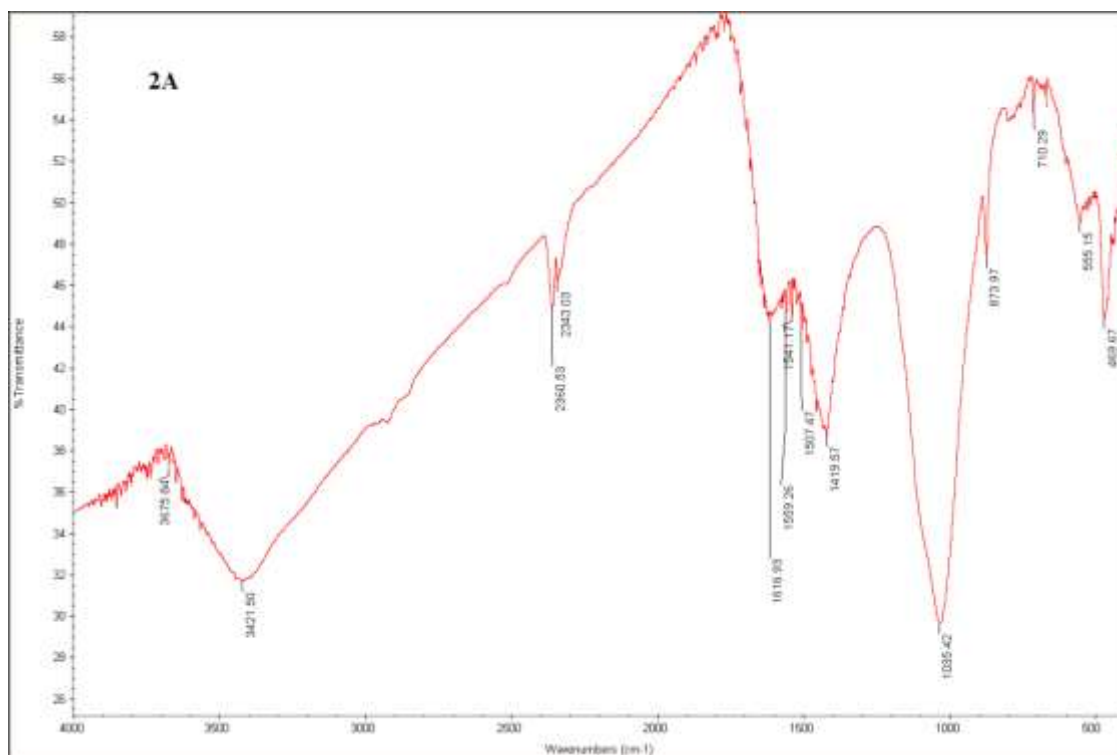
Με την λήψη φασμάτων υπερύθρου μπορούν να εντοπιστούν οι επιφανειακές ομάδες που συνεισφέρουν στην προσρόφηση. Στα σχήματα 2 Α-Δ απεικονίζονται τα φάσματα του αρχικού υλικού, Ξ.Ι. και των υλικών 1A, 2A και 3A. Τα δείγματα 1B, 2B και 3B εμφανίζουν παρόμοια φάσματα με τα αντίστοιχα παραπάνω.



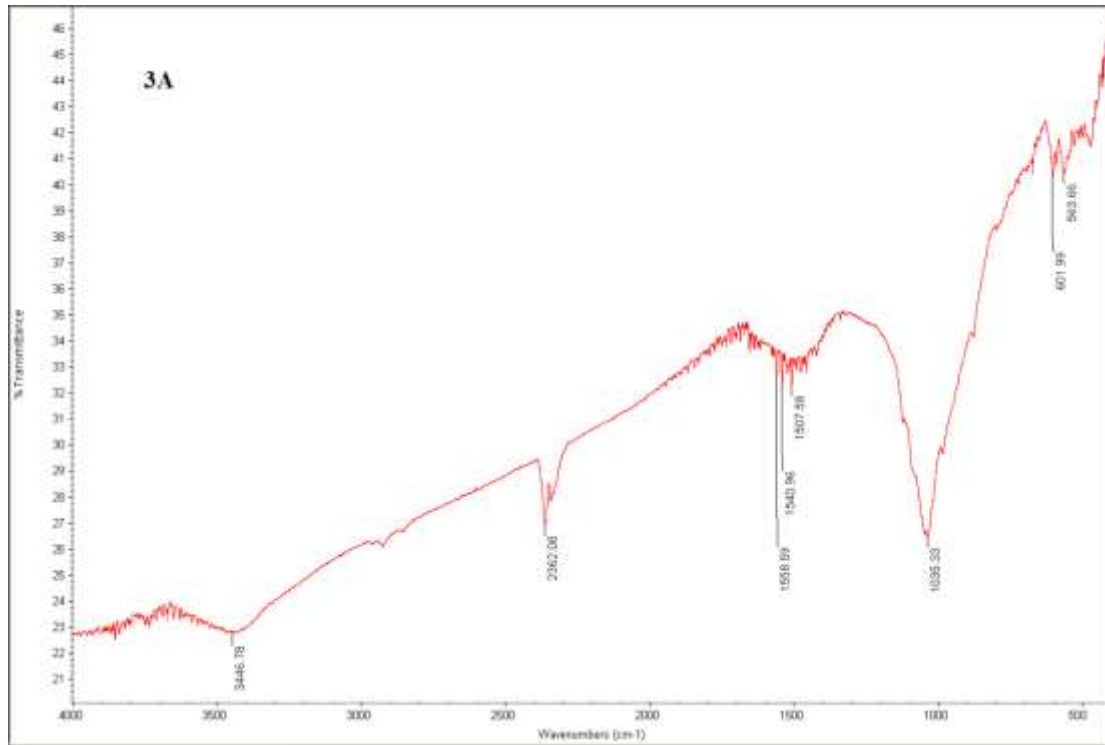
A.



B.



Γ.



Δ.

Σχήμα 2 Α-Δ: Φάσματα IR των προσροφητικών υλικών.

Στον Πίνακα 4 που ακολουθεί επισημαίνονται συγκεντρωτικά οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα IR των υλικών:

Πίνακας 4: Κορυφές των φασμάτων IR της ξηρής ιλύος και των βιοεξανθρακωμάτων.

<i>ΚΥΜΑΤΑΡΙΘΜΟΣ cm^{-1}</i>				<i>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ</i>
Ξ.Ι	1A	2A	3A	
3325	3408	3421	3447	Υδροξύλιο -OH
2927 &2851	2920 &2854	-	-	Δεσμός -C-H (ανθρακική αλυσίδα)
1652	1609	1603	-	Δεσμός C=O αμιδίων ή δ.δ. C=C
1558	-	-	-	Δόνηση νιτροομάδων -NO ₂ ή αμιδίων
1038	1035	1034	1034	

Από το σχήμα που αναφέρεται στο φάσμα της ξηρής ιλύος μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα. Στην περιοχή γύρω από τα 3300-3500 cm^{-1} εμφανίζεται η δόνηση του δεσμού O-H του υδροξυλίου. Η ένταση της κορυφής μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Οι κορυφές γύρω στα 2920 και 2850 cm^{-1} αποδίδεται σε παρουσία ανθρακικής αλυσίδας, όπως τα αλκάνια. Παρατηρείται ότι οι κορυφές αυτές εμφανίζονται στην ξηρά ιλύ και στο δείγμα 1A. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης στα δείγματα 2A και 3^A οι κορυφές αυτές εξαφανίζονται λόγω της καύσης των οργανικών ενώσεων.

Η έντονη οξεία κορυφή στα 1652 cm^{-1} στην Ξ.Ι. αποδίδεται στο διπλό δεσμό C=O αμιδίων ή στον διπλό δεσμό C=C ολεφινών. Η κορυφή αυτή ελαττώνεται σημαντικά και μετατοπίζεται σε χαμηλότερες τιμές cm^{-1} με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, και εξαφανίζεται τελείως στο δείγμα 3A.

Σε γενικές γραμμές οι κορυφές από περίπου 1400 έως περίπου 1700 cm^{-1} του αρχικού υλικού σχεδόν εξαφανίζονται στο υλικό 3A.

Η κορυφή γύρω στα 1034 cm^{-1} εμφανίζεται με την ίδια ένταση και στα τρία δείγματα και οφείλεται στο δεσμό C-O του CO₃²⁻ το οποίο υπάρχει σε βιοεξανθρακώματα

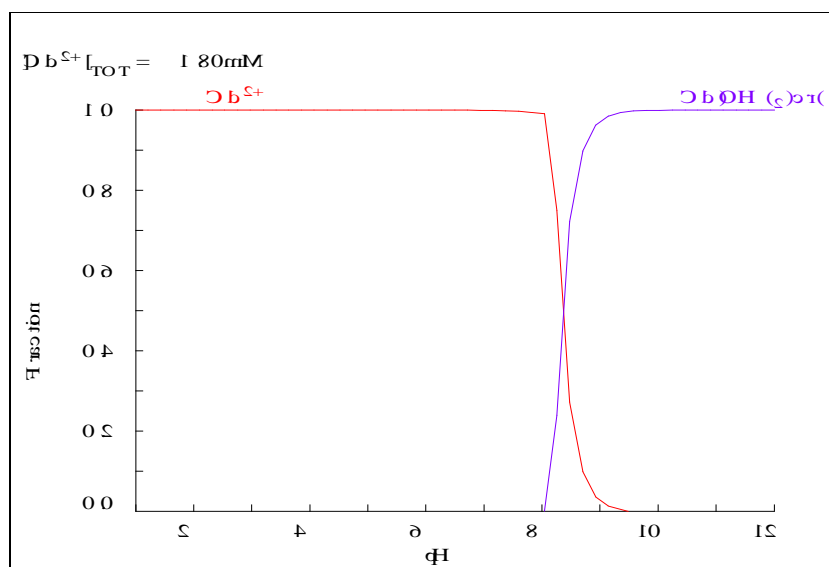
προερχόμενα από απόβλητα και κοπριά και λιγότερο στα αντίστοιχα από φυτικής προέλευσης υλικά (Zhao L. et al., 2013).

7.3 Επίδραση της τιμής pH στην προσρόφηση

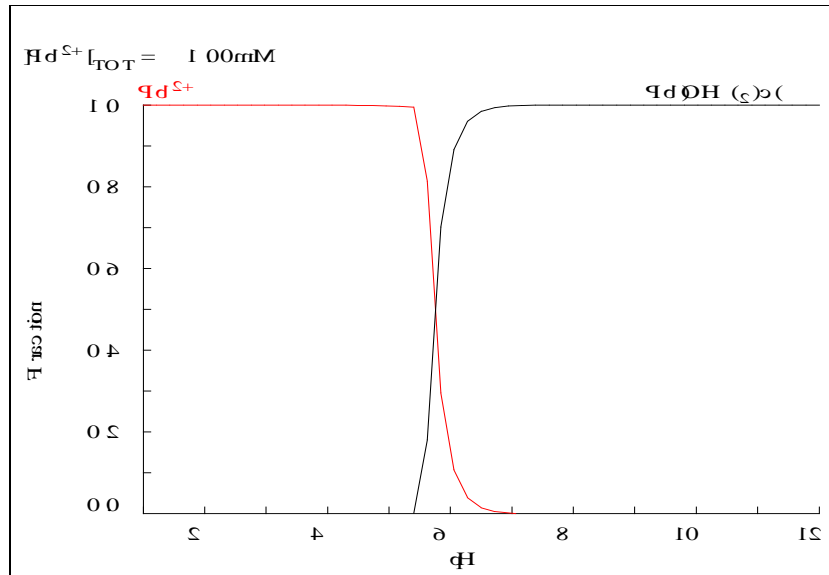
Στα διαγράμματα των σχημάτων 3, 4 και 5 που κατασκευάστηκαν με το πρόγραμμα MEDUSA διακρίνονται τα χημικά είδη των μεταλλικών ιόντων που μελετήθηκαν. Το κάδμιο βρίσκεται είτε με τη μορφή δισθενούς ιόντος, Cd^{2+} , όταν το pH είναι μικρότερο από 8, και καταβυθίζεται ως $\text{Cd}(\text{OH})_2$ όταν όμως το pH έχει μεγαλύτερες τιμές.

Για τον μόλυβδο παρατηρείται ότι σε τιμές pH μέχρι 6 είναι με τη μορφή διαλυμένου δισθενούς κατιόντος, Pb^{2+} , και για τιμές pH μεγαλύτερες του 6 υδρολύεται στα αντίστοιχα υδροξείδια και καταβυθίζεται με τη μορφή $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

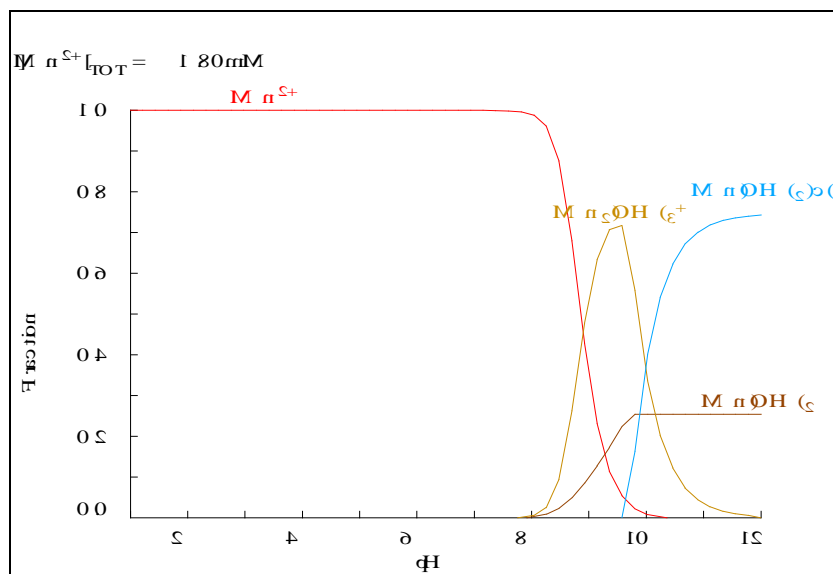
Για το μαγγάνιο παρατηρείται ότι σε τιμές μέχρι pH 9 είναι υπό τη μορφή διαλυμένου δισθενούς κατιόντος, για τιμές pH από 9 έως 10 βρίσκεται υπό τη μορφή $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$ και για τιμές $\text{pH} > 10$ υπό τη μορφή $\text{Mn}(\text{OH})_2$.



A.



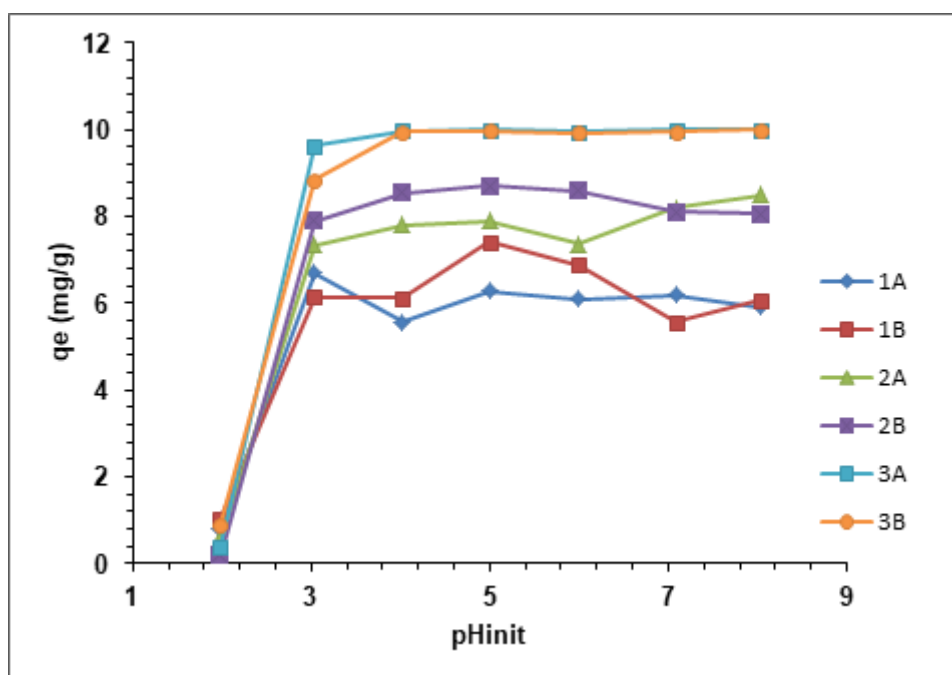
B.



Γ.

Σχήμα 3 Α-Γ: Κατανομή των χημικών ειδών (speciation) του καδμίου (Α), μολύβδου (Β) και μαγγανίου (Γ) συναρτήσει του pH σε υδατικά διαλύματα, $T=25^\circ\text{C}$ (πρόγραμμα MEDUSA).

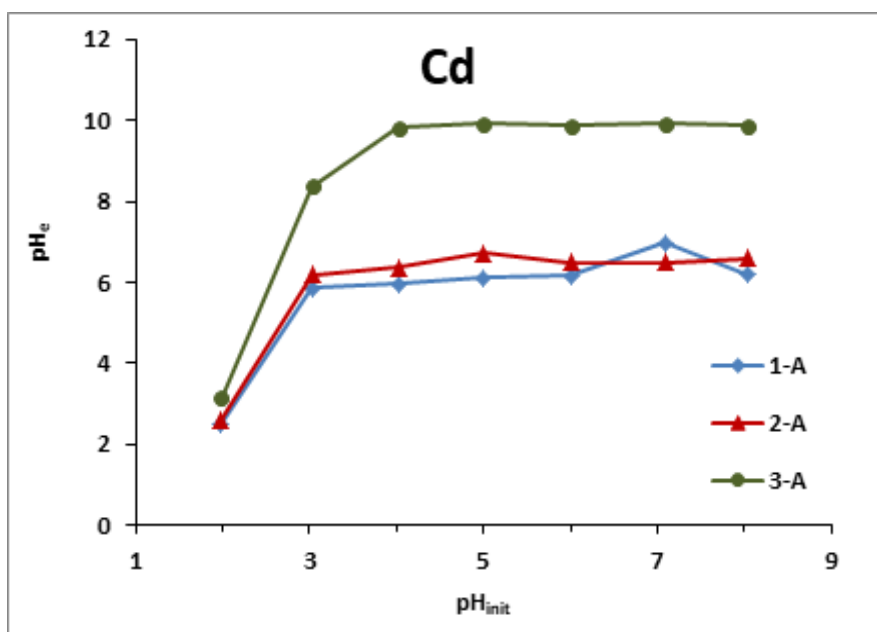
Βάσει των διαγραμμάτων κατανομής των χημικών ειδών των μεταλλικών ιόντων και της τιμής του pH_{pzc} , ο έλεγχος της επίδρασης του pH έγινε για το Cd σε τιμές pH των διαλυμάτων από 2 έως 8 (Σχήμα 4). Παρατηρείται, όπως ήταν αναμενόμενο, πολύ μικρή προσρόφηση του Cd σε τιμή pH 2. Αυτό οφείλεται στα θετικά φορτία που βρίσκονται στην επιφάνεια των υλικών τα οποία απωθούν τα μεταλλικά κατιόντα. Η προσρόφηση αυξάνει απότομα μετά την τιμή pH 3 και παραμένει σχεδόν σταθερή σε όλο το εύρος τιμών του pH. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε ως τιμή pH των διαλυμάτων περίπου 5.5 – 6 που είναι και το pH των φυσικών υδάτων.



Σχήμα 4: Επίδραση της αρχικής τιμής pH_{init} των διαλυμάτων στην προσρόφηση των ιόντων Cd (C_{init} : 50mg/L, ποσότητα προσροφητικού: 5.0 g/L)

Στο διάγραμμα του σχήματος 5 δίνεται η συνάρτηση της τιμής του pH μετά την προσρόφηση, pH_{eq} , με την αρχική τιμή pH_{init} των διαλυμάτων καδμίου συγκέντρωσης 50 mg/L για τα υλικά 1A, 2A και 3A. Για τιμή pH_{init} 2 η τιμή pH_{eq} παραμένει σε χαμηλά επίπεδα. Καθώς αυξάνει η τιμή pH_{init} στην τιμή 3, παρατηρείται απότομη αύξηση στην τιμή pH_{eq} η οποία ανέρχεται στην τιμή περίπου 6 για τα υλικά 1A και 2A και 8.37 για το 3A. Αυτό οφείλεται στην αλλαγή φορτίου της επιφάνειας των υλικών σε αρνητικό, όπως διαπιστώθηκε από τη μέτρηση του ζ-δυναμικού, με

αποτέλεσμα να προσροφώνται ιόντα υδρογόνου με ταυτόχρονη αύξηση του pH_{eq} . Για τιμές pH_{init} μεγαλύτερες του 3, η τιμή του pH_{eq} παραμένει σταθερή για τα υλικά 1-A και 2-A λόγω κάλυψης των θέσεων προσρόφησης, ενώ για το υλικό 3-A παρατηρείται περαιτέρω αύξηση του pH_{eq} σε τιμή 9.8 για αρχική τιμή pH_{init} 4. Σε μεγαλύτερες τιμές pH_{init} δεν παρατηρείται επιπλέον αύξηση της τιμής του pH_{eq} , λόγω της κάλυψης των θέσεων προσρόφησης.



Σχήμα 5: Εξάρτηση της τιμής του pH_{eq} από το pH_{init} κατά την προσρόφηση σε διαλύματα καδμίου 50 mg/L

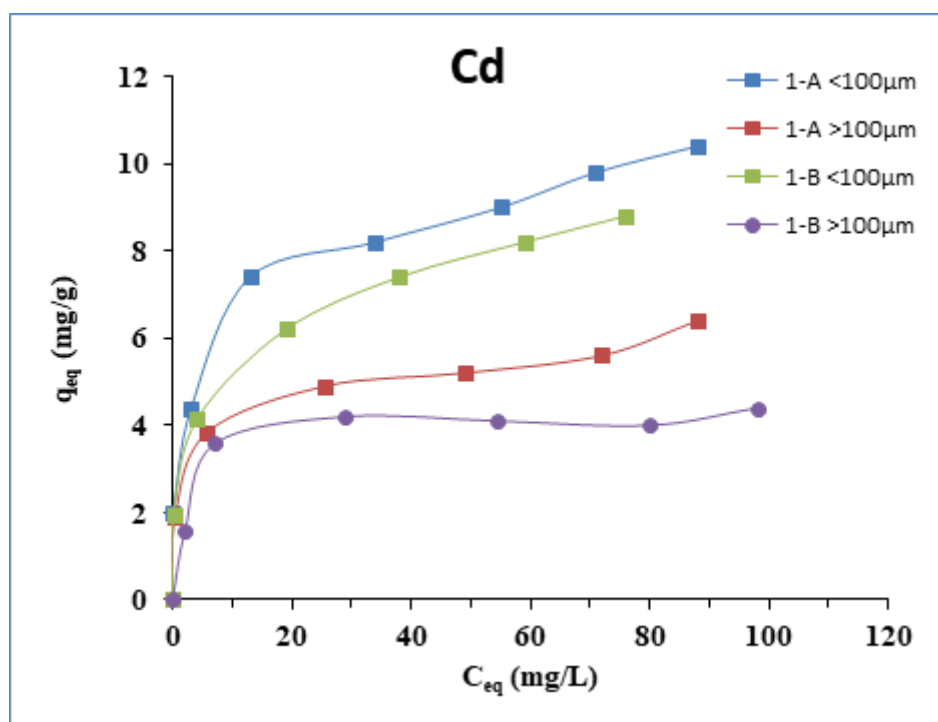
7.4 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων

Ισορροπία της προσρόφησης - Ισόθερμες Προσρόφησης

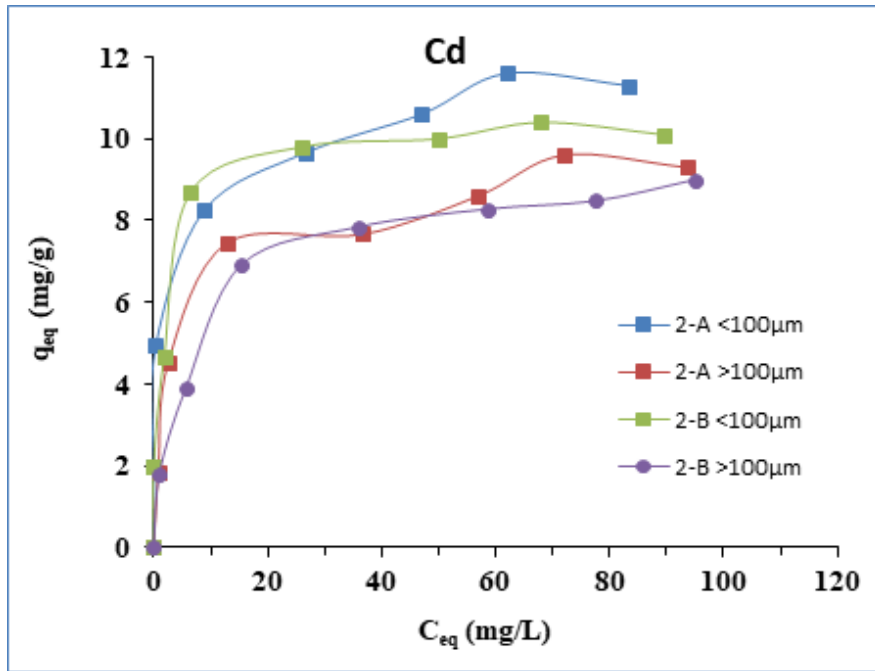
Για τη μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης μετρήθηκε η συγκέντρωση ισορροπίας σε κάθε διάλυμα μετά την προσρόφηση και κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχες ισόθερμες. Η μελέτη της ισορροπίας έγινε σε θερμοκρασία 25 °C και αρχικό pH διαλυμάτων 5.5, που ήταν η φυσική τιμή pH των διαλυμάτων. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων καδμίου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 10, 25, 50, 75 και 100 mg/L.

Στα διαγράμματα που απεικονίζονται στα σχήματα 8 δίνονται οι ισόθερμες για τα υλικά 1-A και 1-B σε κοκκομετρίες κάτω από 100 μm και πάνω από 100 μm . Παρατηρείται ότι μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα παρουσιάζουν τα υλικά με κοκκομετρία μικρότερη από 100 μm . Αυτό είναι λογική συνέπεια, γιατί όσο μικρότεροι οι κόκκοι των υλικών τόσο αυξάνει η ειδική τους επιφάνεια. Ο ρυθμός θέρμανσης δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την προσρόφηση του καδμίου. Φαίνεται ότι ο χαμηλός ρυθμός θέρμανσης (25°C/min) ευνοεί ελαφρώς την προσρόφηση για την ίδια θερμοκρασία πυρόλυσης και την ίδια κοκκομετρική σύσταση.

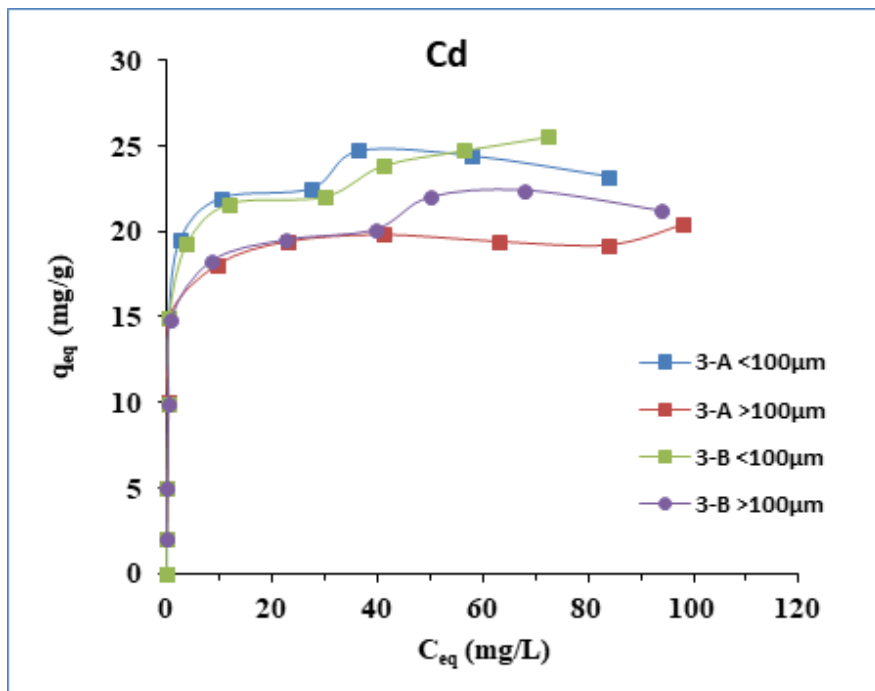
Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και κατά την μελέτη της προσρόφησης καδμίου στα υλικά 2-A και 2-B σε κοκκομετρίες κάτω από 100 μm και πάνω από 100 μm , όπως και στα αντίστοιχα υλικά 3-A και 3-B, όπως παρατηρείται στα διαγράμματα που απεικονίζονται στα σχήματα X και X.



A.



B.

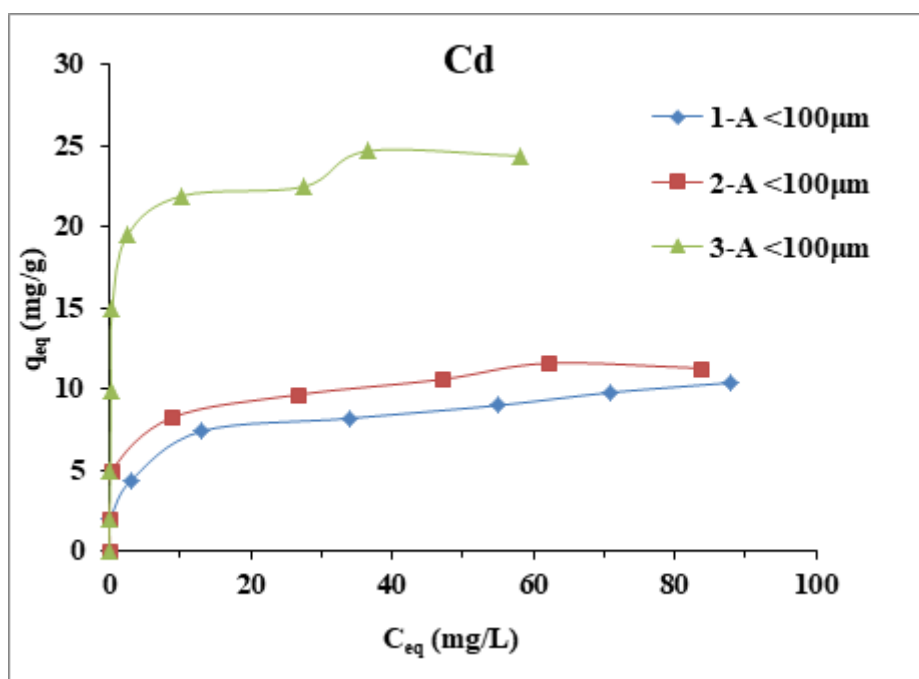


Γ.

Σχήμα 6Α-Γ: Ισόθερμες προσρόφησης του Cd για τα υλικά 1Α και 1Β (Α), 2Α και 2Β (Β), 3Α και 3Β (Γ) σε κοκκομετρία < 100 μ m και > 100 μ m (pH: 5.5, ποσότητα προσροφητικού: 5 g/L, T: 25⁰C)

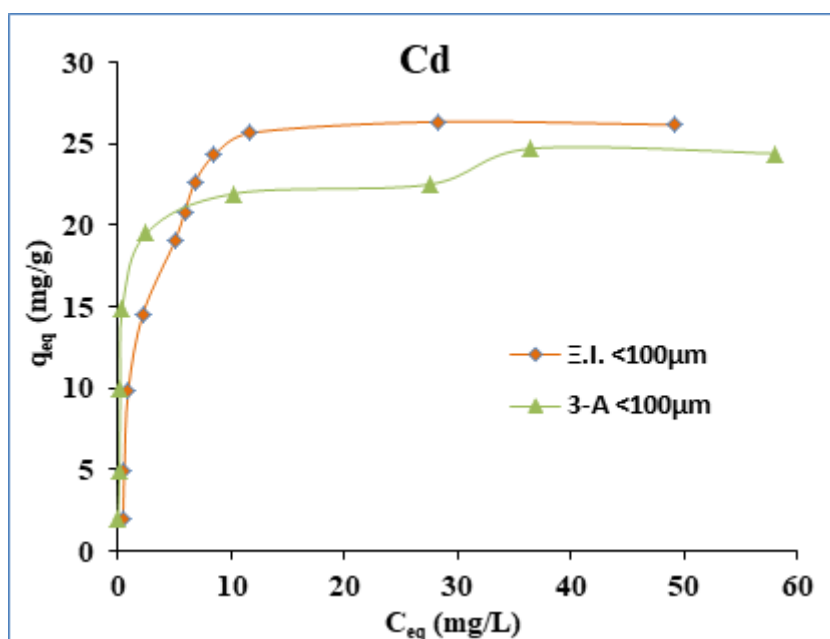
Για την περαιτέρω μελέτη της προσρόφησης επιλέχθηκαν τα υλικά με κοκκομετρία μικρότερη των 100 μm γιατί εμφάνισαν την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα.

Στο διάγραμμα του σχήματος 7 δίνονται για σύγκριση οι ισόθερμες ρόφησης του καδμίου για τα υλικά 1A, 2A και 3A. Το υλικό 1A εμφανίζει την μικρότερη προσροφητική ικανότητα. Αυξάνοντας την θερμοκρασία πυρόλυσης από τους 350 στους 450°C παρατηρείται πολύ μικρή αύξηση στην προσροφητική ικανότητα των υλικών για το Cd. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο, γιατί τα υλικά 1A και 2A έχουν παρόμοια ειδική επιφάνεια και πορώδες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης στους 800°C παρατηρείται μεγάλη αύξηση στην προσρόφηση του καδμίου. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης στους 800°C οδήγησε σε αύξηση του πορώδους με ταυτόχρονη δημιουργία μικροπόρων και κατά συνέπεια αύξηση της ειδικής επιφάνειας του υλικού, έτσι αυξήθηκε η προσροφητική ικανότητα του υλικού.



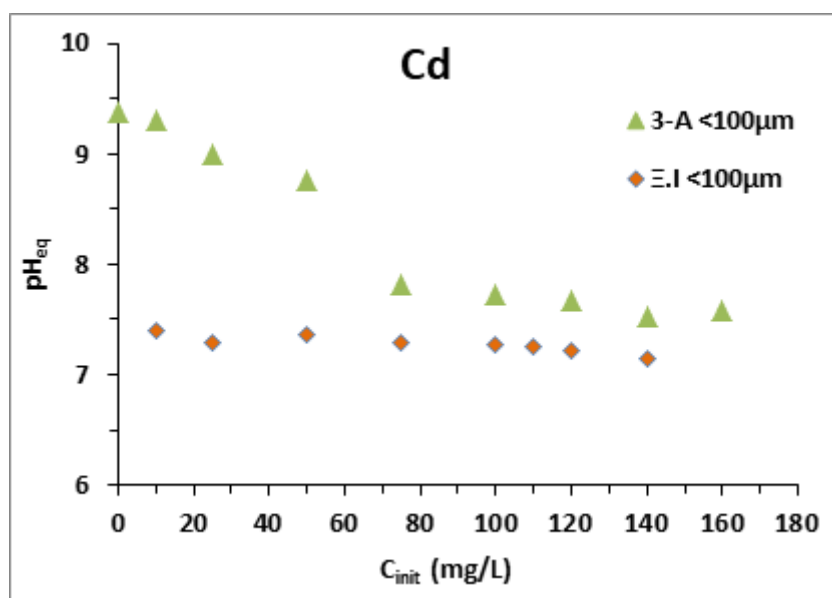
Σχήμα 7: Ισόθερμες προσρόφησης του Cd για τα υλικά 1-A, 2-A και 3-A σε κοκκομετρία < 100 μm (pH: 5.5, ποσότητα προσροφητικού: 5 g/L, T:25 $^{\circ}\text{C}$)

Παράλληλα έγινε δοκιμή της προσρόφησης του καδμίου στο αρχικό υλικό, την ξηρά ύλη (Ξ.Ι.) σε κοκκομετρία μικρότερη των 100 μm . Στο διάγραμμα του σχήματος 8 δίνεται η ισόθερμη ρόφησης του υλικού Ξ.Ι. και η ισόθερμη του υλικού 3Α για σύγκριση. Παρατηρείται ότι σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις (μέχρι 100 mg/L) το υλικό 3Α εμφανίζει ελαφρώς μεγαλύτερη προσρόφηση για το κάδμιο από το αρχικό υλικό Ξ.Ι. Καθώς αυξάνει η αρχική συγκέντρωση του Cd σε τιμές άνω των 100 mg/L , το υλικό Ξ.Ι. παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί αν ληφθεί υπόψιν ότι το υλικό 3Α εμφανίζει πορώδη δομή, με αποτέλεσμα να εισχωρούν τα ιόντα του καδμίου στους πόρους του υλικού. Με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου, οι πόροι γεμίζουν και παύει το υλικό να δεσμεύει τα ιόντα του καδμίου. Το υλικό Ξ.Ι. δεν έχει πόρους, διαθέτει όμως ποικίλες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά του, όπως παρατηρείται από το φάσμα υπερύθρου, οι οποίες δεσμεύουν τα ιόντα καδμίου. Με την κάλυψη των θέσεων ρόφησης η απομάκρυνση του μετάλλου μειώνεται. Με την εξήγηση αυτή μπορεί να προβλεφθεί διαφορετικός μηχανισμός ρόφησης για κάθε περίπτωση.



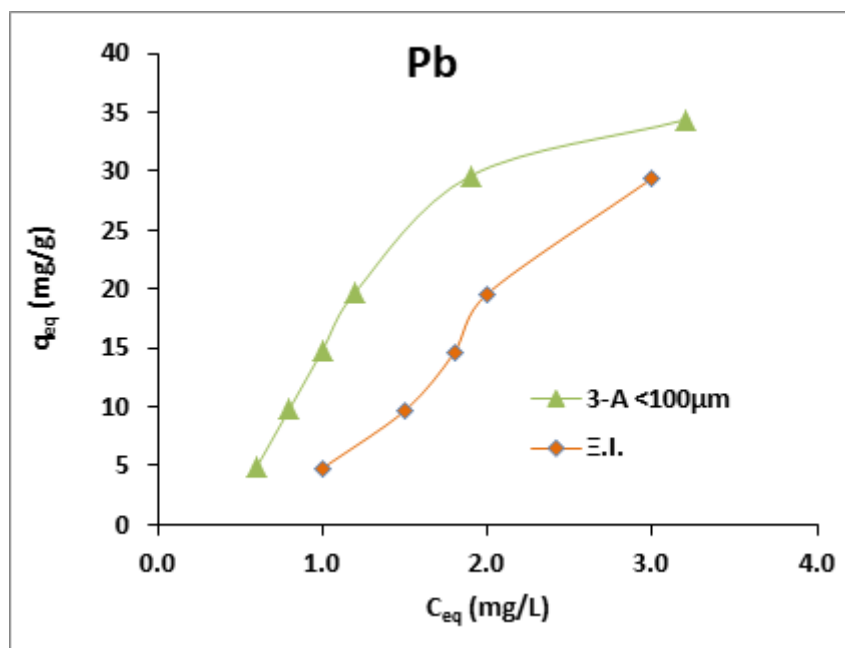
Σχήμα 8: Ισόθερμες προσρόφησης του Cd για τα υλικά Ξ.Ι και 3-A σε κοκκομετρία < 100 μm (pH: 5.5, ποσότητα προσροφητικού: 5 g/L , T: 25 $^{\circ}\text{C}$)

Στο παρακάτω σχήμα 9 δίνεται η εξάρτηση της τιμής του pH_{eq} από την αρχική συγκέντρωση, C_{eq} , των διαλυμάτων καδμίου. Για το υλικό 3-A φαίνεται μείωση στο pH_{eq} όσο αυξάνει η αρχική συγκέντρωση. Αυτό σημαίνει ότι γίνεται ανταλλαγή των ιόντων καδμίου με τα ιόντα υδρογόνου τα οποία απελευθερώνονται στο διάλυμα με αποτέλεσμα να μειώνεται το pH. Για την Ξ.Ι. δεν παρατηρείται μεταβολή στην τιμή του pH μετά την προσρόφηση. Το εύρημα αυτό επιβεβαιώνει την ύπαρξη διαφορετικού μηχανισμού ρόφησης στα δύο υλικά.



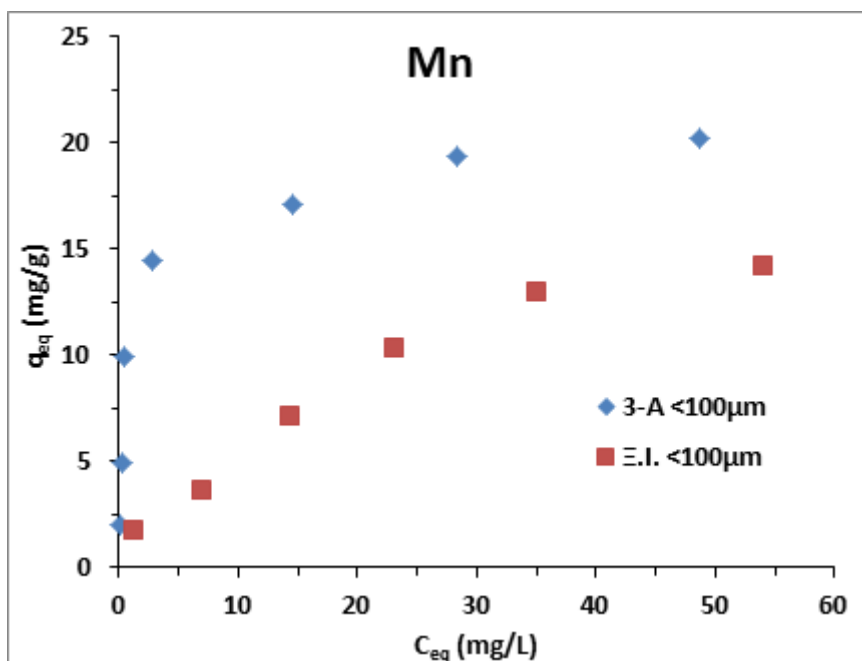
Σχήμα 9: Εξάρτηση της τιμής του pH_{eq} από την αρχική συγκέντρωση, C_{eq} , των διαλυμάτων καδμίου για τα υλικά 3Α σε κοκκομετρία <100 μm και Ξ.Ι. (pH: 5.5, ποσότητα προσροφητικού: 5 g/L, T:25⁰C)

Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης σε μόλυβδο και μαγγάνιο για τα υλικά που έχουν την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα, δηλαδή το Ξ.Ι. και το 3Α σε κοκκομετρία μικρότερη των 100 μm . Στο Σχήμα 10 που ακολουθεί, δίνονται οι ισόθερμες ρόφησης του μολύβδου. Παρατηρείται παρόμοια προσρόφηση για τον μόλυβδο στα δύο υλικά, λόγω όμως της τιμής του pH_{eq} που ανεβαίνει πάνω από 6 είναι πιθανόν να συμβαίνουν φαινόμενα καταβύθισης του μολύβδου όπως φαίνεται από τα διαγράμματα κατανομής των χημικών ειδών. Έτσι, δεν πραγματοποιήθηκε περαιτέρω μελέτη για την απομάκρυνση του μολύβδου.



Σχήμα 10: Ισόθερμες ρόφησης του μολύβδου για τα υλικά 3A με κοκκομετρία <100 μm και Ξ.I (pH: 5.5, ποσότητα προσροφητικού: 5 g/L, T:25⁰C)

Η ισόθερμη ρόφησης του μαγγανίου δίνεται στο παρακάτω σχήμα 11. Παρατηρείται μεγαλύτερη προσρόφηση στο υλικό 3A σε σχέση με την Ξ.I. Πιθανόν, εξαιτίας της μικρότερης ιοντικής ακτίνας του δισθενούς Mn (80 pm) έναντι της αντίστοιχης ιοντικής ακτίνας του Cd (92 pm) έχουν την δυνατότητα να διεισδύσουν ευκολότερα στους μικροπόρους που έχουν δημιουργηθεί στο υλικό 3A.



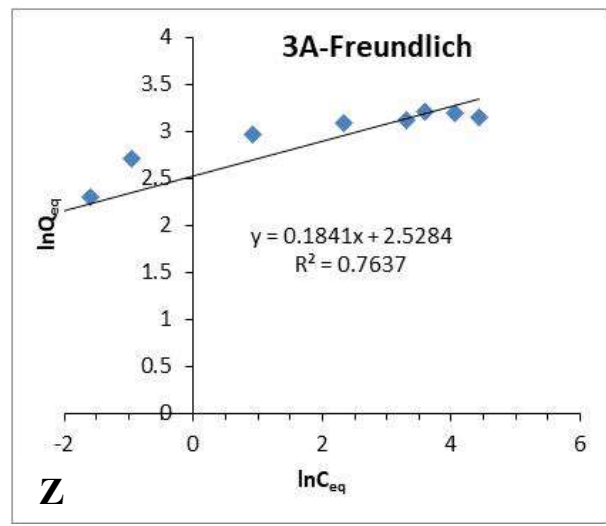
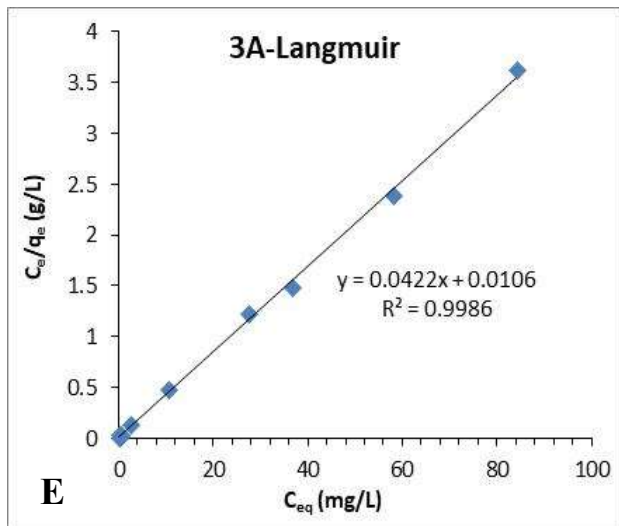
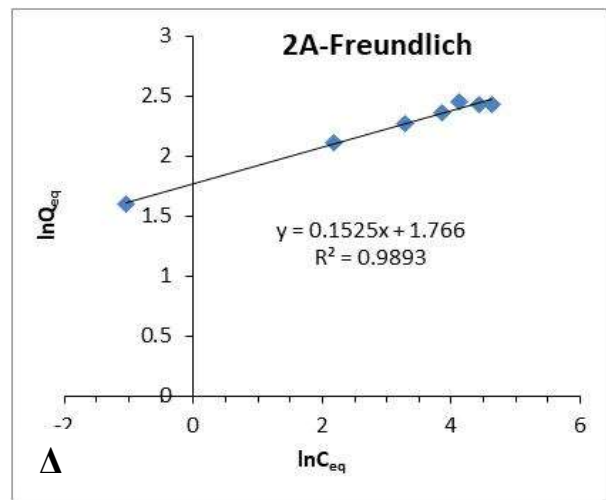
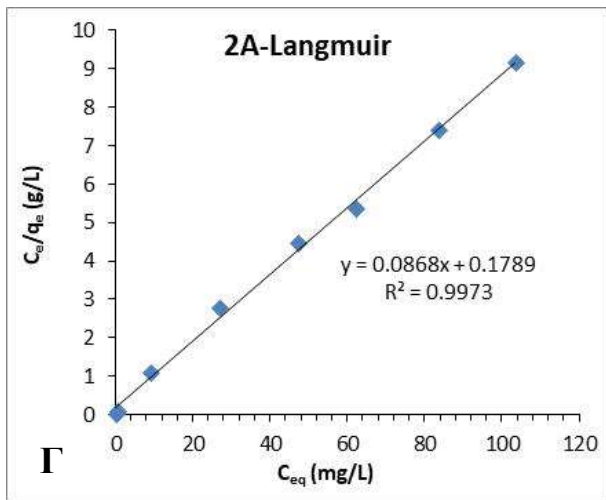
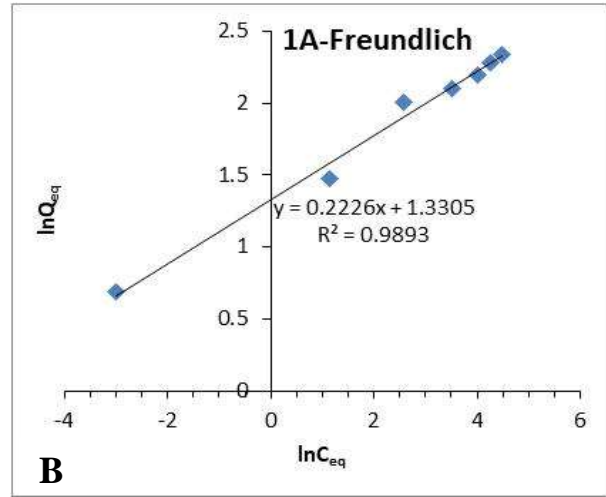
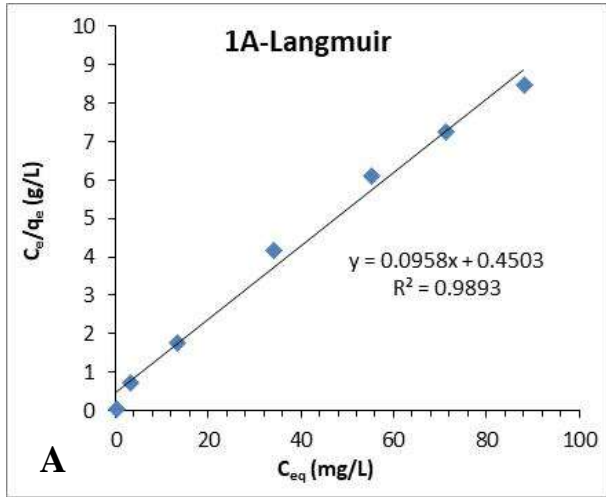
Σχήμα 11: Ισόθερμες ρόφησης του μαγγανίου για τα υλικά 3A και Ξ.I με κοκκομετρία <100 μ m (pH: 5.5, ποσότητα προσροφητικού: 5 g/L, T:25⁰C)

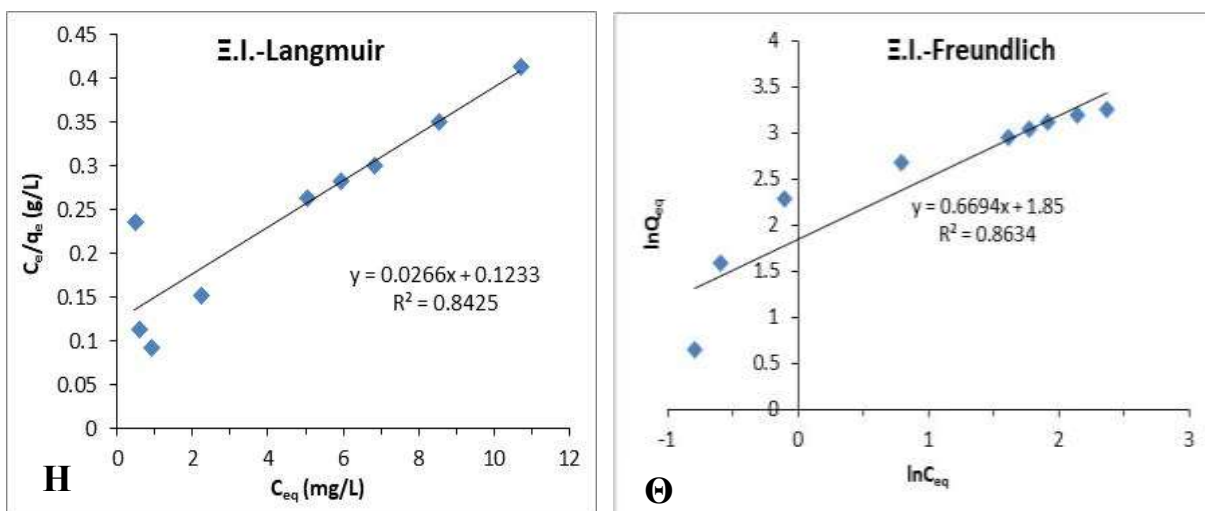
Για την μελέτη των ισοθέρων προσρόφησης έγινε ανάλυση των πειραματικών δεδομένων με τις εξισώσεις Langmuir και Freundlich. Στον Πίνακα 5 δίνονται οι παράμετροι των εξισώσεων, όπως προκύπτουν από τα διαγράμματα που απεικονίζονται στα σχήματα 12A-Θ και υπολογίστηκαν από την γραμμική παλινδρόμηση.

Πίνακας 5: Παράμετροι των μοντέλων Langmuir και Freundlich για την προσρόφηση του καδμίου.

	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	k_L (l/mg)	R^2	1/n	k_F	R^2
1A	10.44	0.213	0.9893	0.222	3.78	0.9893
2A	11.5	0.485	0.9973	0.152	5.85	0.9893
3A	23.7	3.98	0.9986	0.184	12.53	0.7637
Ξ.Ι.	37.5	0.216	0.8425	0.669	6.36	0.8634

Παρατηρώντας τον πίνακα με τις παραμέτρους των μοντέλων Langmuir και Freundlich, είναι εμφανές ότι ο συντελεστής συσχέτισης R^2 εμφανίζει υψηλές τιμές για το μοντέλο Langmuir σε όλα τα biochars. Αυτό σημαίνει ότι είναι πιθανότερο το κάδμιο να σχηματίζει μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια του υλικού. Παράλληλα όμως, ικανοποιητικές τιμές R^2 εμφανίζει στα υλικά αυτά και το μοντέλο Freundlich, παρέχοντας ένδειξη για ετερογένεια του υλικού. Η τιμή του συντελεστή R^2 για τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης στο αρχικό υλικό Ξ.Ι. δεν είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική, εμφανίζει παρόμοιες τιμές και στα δύο μελετούμενα μοντέλα, με λίγο μεγαλύτερη τιμή στην εξίσωση Freundlich. Επομένως, οι τιμές των παραμέτρων δεν έχουν μεγάλη αξιοπιστία.

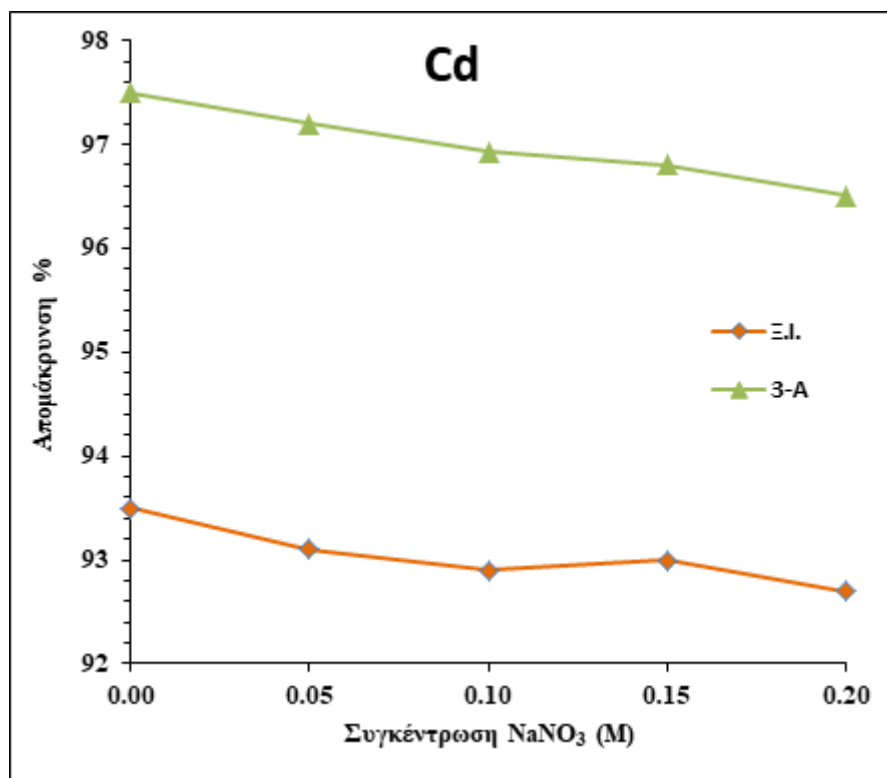




Σχήμα 12Α-Θ: Διαγράμματα γραμμικής προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα ισοθέρμων Langmuir και Freundlich.

7.5 Επίδραση ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά

Η παρουσία των ανταγωνιστικών ιόντων εμποδίζει την δέσμευση των ιόντων και κατ' επέκταση την προσρόφηση, καθώς διεκδικούν τις ελεύθερες ενεργές θέσεις προσρόφησης. Είναι γνωστό ότι η επίδραση τους εξαρτάται από την χημική τους συγγένεια με το προσροφητικό υλικό και από την συγκέντρωσή τους στο διάλυμα. Για την μελέτη της επίδρασης αυτών των ιόντων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα καδμίου συγκέντρωσης 100mg/L, τα δείγματα 3Α και Ξ.Ι. κοκκομετρίας <100μm. Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη διαλύματος NaNO_3 συγκεντρώσεων 0.05, 0.1, 0.15 και 0.20M (Σχήμα 13).



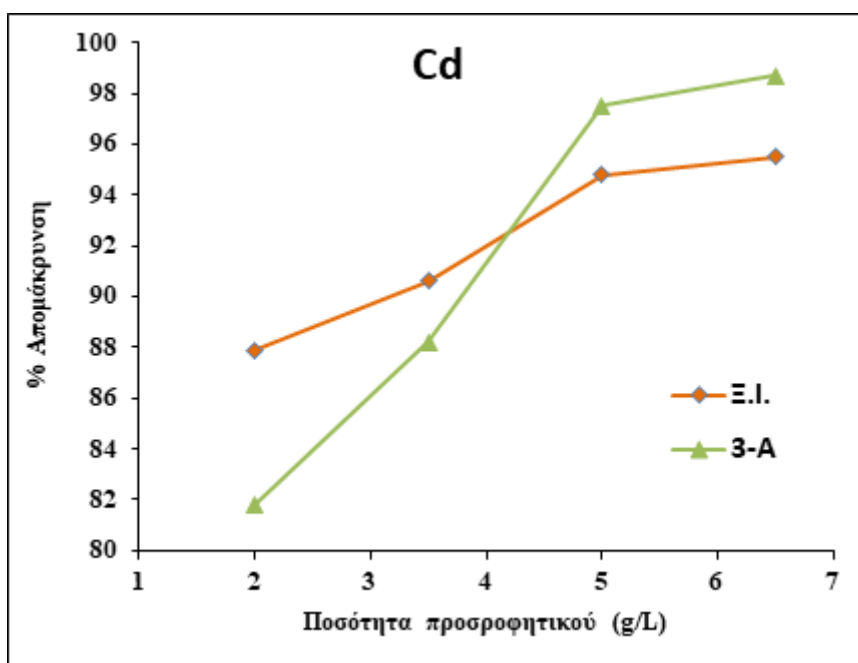
Σχήμα 13: Επίδραση της παρουσίας ανταγωνιστικού ιόντος για την προσρόφηση καδμίου στα δείγματα Ε.Ι. και 3Α (pH: 5.5, ποσότητα προσροφητικού: 5 g/L, T:25⁰C)

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα, η προσρόφηση χωρίς την προσθήκη του NaNO₃ στο 3Α αγγίζει το 97.50%. Με την προσθήκη του NaNO₃ στο διάλυμα σε συγκεντρώσεις 0.05, 0.10, 0.15 και 0.20M, το ποσοστό απομάκρυνσης του Cd ήταν 97.2, 96.9, 96.8 και 96.5 %, αντίστοιχα. Με βάση τα προαναφερόμενα αποτελέσματα, είναι εύλογο το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από την παρουσία των ανταγωνιστικών ιόντων στο διάλυμα. Ανάλογα συμπεράσματα προκύπτουν και για το υλικό Ε.Ι.

7.6 Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού

Η μελέτη της επίδρασης της ποσότητας του προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση του Cd⁺² πραγματοποιήθηκε με διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 100mg/L και pH=5.5. Το προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε σε ποσότητες της τάξεως των 2.0, 3.5, 5.0 και 6.5 g/L (Σχήμα 14). Αναφορικά με το δείγμα 3Α παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται η ποσότητα του προσροφητικού υλικού από 3.5 σε

5.0 g/L εμφανίζεται η μεγαλύτερη απομάκρυνση Cd από 88.20 σε 97.50%. Αυτό προκύπτει διότι με την αύξηση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού αυξάνονται και οι ενεργές θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η προσρόφηση που μπορεί να λάβει χώρα στην επιφάνεια. Με την αύξηση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού από 5.0 σε 6.5 g/L εμφανίζεται αρκετά μικρή αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης επειδή οι ενεργές θέσεις προσρόφησης έχουν καλυφθεί από την πλειονότητα των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού στο διάλυμα.

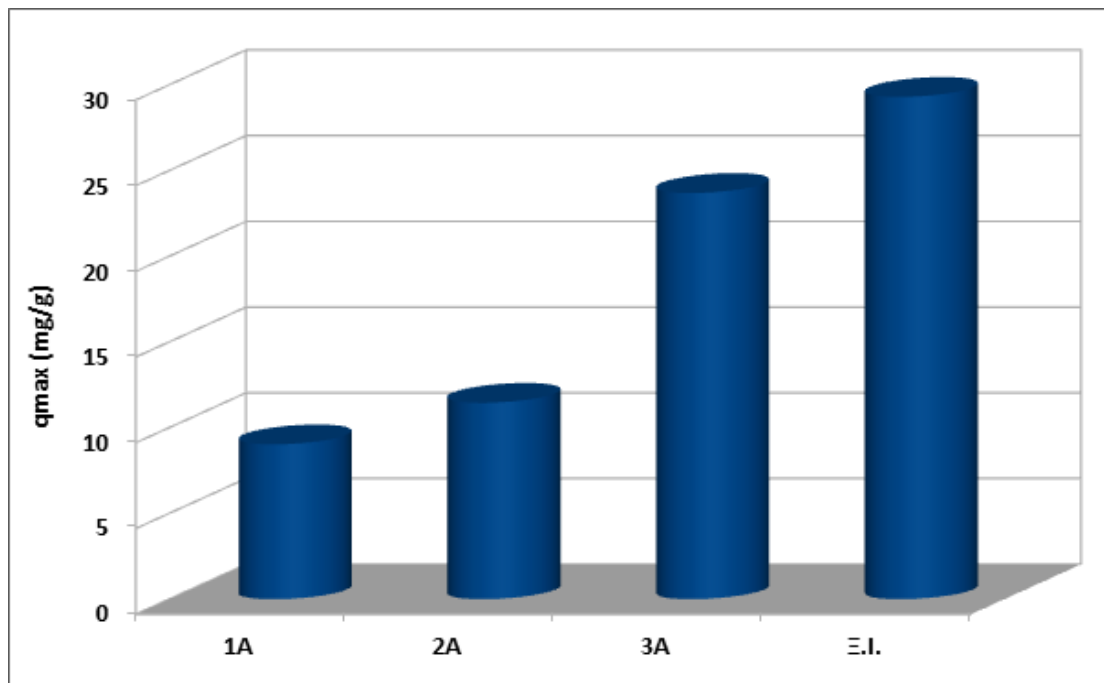


Σχήμα 14: Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού στην απομάκρυνση του καδμίου

Όσον αφορά την ξηρή ιλύ παρατηρούνται ανάλογα αποτελέσματα. Το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης Cd^{+2} εμφανίζεται όταν η ποσότητα του προσροφητικού υλικού γίνεται από 3.5 σε 5.0 g/L και η απομάκρυνση του Cd αυξάνεται από 90.60 σε 94.80%. Ακόμη, και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται μικρή αύξηση της απομάκρυνσης Cd στο διάλυμα από 94.80 σε 95.50%.

8. Συμπεράσματα

- Η ξηρή ιλύς εμφανίζει την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα για το κάδμιο συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα.



Σχήμα 15: Συγκριτική ικανότητα προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων στα υλικά

- Η προσρόφηση των δειγμάτων 1A, 2A και 3A και της ξηρής ιλύος περιγράφονται καλύτερα από το μοντέλο Langmuir.
- Η προσρόφηση του καδμίου πραγματοποιείται σε διαλύματα με pH 5.5-6. Σε τιμές pH μικρότερες από το pH_{pzc} παρατηρείται πολύ μικρή προσρόφηση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στα θετικά φορτία που βρίσκονται στην επιφάνεια των υλικών τα οποία απωθούν τα μεταλλικά κατιόντα.

Βιβλιογραφικές αναφορές

Διεθνής βιβλιογραφία

- Bhattacharya A. K., T. K. Naiya, S. N. Mandal, S. K. Das, (2008). “*Adsorption, Kinetics and Equilibrium Studies on Removal of Cr (VI) from Aqueous Solution using Low Cost Adsorbents*”, Chem. Eng. J, 137, 529 (2008).
- Carolin C.F., Senthil Kumar P., Saravanan A., Janet Joshiba G., Naushad Mu. (2017). *Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review*. J. Environ. Chem. Eng., 5, 2782-2799.
- Cha J.S., Park S.H., Jung S.C., Ryu C., Jeon J.K., Shin M.C. , Park Y.K. (2016). *Production and Utilization of Biochar : A Review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry., 5-65.
- Cha J. S., Park S.H., Jung S.C., Ryu C., Jeon J.K., Shin M.C. , , Worch E.(2012). *Adsorption Technology in Water Treatment*, Library of Congress Cataloging in Publication Data, 11-15.
- Demirbas A. (2008). “*Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review*”. J. Hazard. Mater., 157, 220-229.
- Duruibe J.O., Ogwuegbu M.O.C. & Ekwurugwu J.N. (2007). “*Heavy metal pollution and human biotoxic effects*”. International Journal of Physical Sciences., 2(5), 112-118.
- Fenglian Fu., Wang Qi. (2010). *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*. Journal of Environmental Management., 92, 407-418.
- Funke A, Ziegler F. (2010). *Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering*. Biofuels Bioproduction Biorefining, 4, 160–177.

- Gupta V. K., Carrott P. J. M., Ribeiro Carrott M.L. & Suhas. (2009). *Low-Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment : A Review*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 39(10), 783-842.
- Hwang I.H., Ouchi Y., T. Matsuto .(2007) *Characteristics of leachate from pyrolysis residue of sewage sludge*, Chemosphere 68, 1913–1919.
- Lehmann J., Joseph S., (2009). '*Biochar for Environmental Management: An Introduction*', Biochar for Environmental Management Science and Technology, Earth scans, 1-12.
- Lu H., Zhang W., Yang Y., Huang X., Wang, S., Qiu, R., (2012). "*Relative distribution of Pb⁺² sorption mechanisms by sludge-derived biochar*". Water Res. 46, 854-862
- Lopez A.-Delgado, Perez C., Lopez F.A, (1998). "*Sorption of heavy metals on blast furnace sludge*", Water Res. 32, 989-996.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., & Pittman, C. U. (2014). *Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review*. Bioresource technology, 160, 191-202.
- Noll K.E., Gounaris V., Hou W., '*Absorption technology for air and water pollution control*'. , Thomas and Clark, USA 1992
- Nurchi V.M., Isabel V., (2011), *The Chemistry behind the use of agricultural biomass as sorbent for toxic metal ions : pH influence ,binding groups and complexation equilibria*, Biomass.
- Rio S., Faur-Brasquet C., Le Coq L., Courcoux P., Le Cloirec P. (2005), "*Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation-application to air and water treatments*", Chemosphere 58. 423-437.

- Sabine M., Wendy G. (2009). *Human Health Effects of Heavy Metals*. Center for Hazardous Substance Research., 15, 1-6.
- Selvaraj K., S. Manonmani, S. Pattabhi, “*Removal of hexavalent chromium using distillery sludge*”, *Bioresour. Technol.* 89 (2003) 207-211.
- Simone F., Fernando Garcia e Costa & Maria de Lourdes Pereira. (2012). *Heavy Metals and Human Health*. Environmental Health- Emerging Issues and Practice., 227-247.
- Teles de Vasconcelos L. A. and Gonzalez Beca C. G., (1994). Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution, I. Pb (II). *Eur Water Poll. Control* 4(1), 41-51.
- Williams M., Todd G.D., Roney N., Crawford J., Coles C. (2012). *Toxicological Profile for Manganese*, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Zhao L, Cao X, Mašek O, Zimmerman A (2013). *Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures*. *J. Hazard. Mater.* 256–257, 1–9

- ***Ελληνική Βιβλιογραφία***
- Αγραφιώτη Εβίτα , *Παραγωγή εξανθρακώματος από βιομάζα για περιβαλλοντικές εφαρμογές*, Διδακτορική διατριβή, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2014.
- Βασιλακοπούλου Αναστασία, *Μεσοπορώδη Βιοενεργά Υλικά*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013.
- Γιαννοπούλου Ευγενία και Εταιρίδου Κυριακή, *Χρήση προσροφητικών υλικών μικρού κόστους για την απομάκρυνση Cd και Au*, Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, 2005.

- Ζώη Ν. Αργυρώ, *Εναπόθεση και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δομών κολλοειδών νανοσωματιδίων Au*, Διδακτορική διατριβή, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2007.
- Καπνιστή Μαρία, *‘Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη άμορφων και κρυσταλλικών προσροφητικών με βάση φωσφορικές ενώσεις του Τιτανίου για την δέσμευση βαρέων μετάλλων και ραδιονουκλιδίων από υδατικά διαλύματα’*, Διδακτορική διατριβή, Σ.Θ.Ε, Τμήμα Χημείας, Α.Π.Θ, 2015.
- Λαναράς Κωνσταντίνος, *Παραγωγή βιοεξανθρακώματος από ενεργό ιλύ και χρήση του ως προσροφητικό υλικό*, Διπλωματική εργασία, Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, 2017.
- Λέκκας Δ.Θ, *Περιβαλλοντική Μηχανική I Διαχείριση Υδατιών Πόρων*, Technograph, Αθήνα 1996
- Μαγγόλης Αργύρης, *Εκρόφηση φωσφόρου από βιοεξανθράκωμα (biochar)*, Διπλωματική εργασία, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2014.
- Μακρίδου Όλγα Γ., *Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της προσροφητικής ικανότητας νέων υβριδικών οργανικών-ανόργανων πορώδων πυριτικών υλικών*, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ, 2011.
- Μαντωνανάκη Αντωνία , *Έρευνα απομάκρυνσης Cu(II) και Pb(II) από υδατικό διάλυμα με χρήση βιοεξανθρακώματος (biochar) σε πειράματα συνεχούς ροής*, Μεταπτυχιακή διατριβή, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2014.
- Μπούντρη Αθανασία, *Εκτίμηση παραμέτρων υποδειγμάτων προσρόφησης που χρησιμοποιούνται στην απομάκρυνση ρύπων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα*, Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2009.

- Μπουρλίβα Α. Ι., *Χρήση φυτικών αργίλων στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και αστικά και βιομηχανικά λύματα*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2013.
- Ρεγκούζας Παναγιώτης, *Προσρόφηση ενδοκρινικών διαταρακτών σε βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη*, Μεταπτυχιακή διατριβή, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2017.
- Τουρναβίτου Αφροδίτη, *Η ερυθρά ιλύς ως πρώτη ύλη σύνθεσης προσροφητικού υλικού σε νανο-κλίμακα για την απομάκρυνση καδμίου από υδατικά διαλύματα*, Διπλωματική εργασία, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2014.