



Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό  
Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης  
Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας και  
Τεχνολογίας Τροφίμων & Διατροφής  
Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Απομάκρυνση φωσφορικών από υδατικά διαλύματα με τη χρήση συνθετικής ρητίνης**

**ΕΞΑΡΧΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ**

**ΜΑΡΙΝΟΥ ΑΝΝΕΖΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Μ. ΚΑΠΝΙΣΤΗ**

**ΣΙΝΔΟΣ 2016**

## **Ευχαριστίες**

Η παρούσα πτυχιακή εργασία ολοκληρώθηκε στο Εργαστήριο Χημείας του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του Α.Τ.Ε.Ι.Θ. Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά την υπεύθυνη καθηγήτρια κ. Μαρία Καπνιστή για την βοήθεια και την καθοδήγηση της, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μας έδειξε για την ανάθεση της εργασίας. Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον κ. Μισαηλίδη Παναγιώτη, καθηγητή Ραδιοχημείας του τομέα Γενικής και Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας ΑΠΘ και την κ. Σαρρή Σοφία, Δρ. Χημικό για την παραχώρηση της ρητίνης.

## Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ABSTRACT.....	6
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
2. ΓΕΝΙΚΑ.....	8
2.1 Το γάλα.....	8
2.2 Βιομηχανίες γάλακτος.....	8
2.3 Απόβλητα γαλακτοβιομηχανιών.....	12
2.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον.....	15
3. Ρόφηση.....	17
3.1 Βασικές αρχές ρόφησης.....	17
3.2 Είδη προσρόφησης.....	18
3.2.1 Φυσική προσρόφηση.....	18
3.2.2 Χημική προσρόφηση.....	18
3.3 Παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση.....	19
3.3.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά προσροφητικού υλικού.....	19
3.3.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά προσροφούμενης ουσίας.....	20
3.3.3 Χαρακτηριστικά διαλύματος.....	20
3.4 Ισορροπία προσρόφησης.....	21
3.5 Ισόθερμες προσρόφησης.....	22
3.6 Κινητική της ρόφησης.....	27
4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	28
4.1 Ρητίνες.....	29
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	31
5.1 Προσροφητικό υλικό.....	31
5.2 Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis).....	33
5.3 Αντιδραστήρια και όργανα.....	34

5.4 Προσδιορισμός φωσφορικών .....	35
5.5 Παρασκευή διαλυμάτων .....	35
5.6 Παρασκευή διαλυμάτων φωσφορικών για τη μελέτη της προσρόφησης.....	36
5.7 Προσδιορισμός της τιμής pH βέλτιστης προσροφητικής ικανότητας .....	36
5.8 Μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης – ισόθερμες προσρόφησης .....	38
5.9 Έλεγχος επίδρασης ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά .....	39
5.9.1 Επίδραση ιοντικής ισχύος και νιτρικών ιόντων.....	39
5.9.2 Επίδραση πρωτεϊνών και σακχάρων.....	40
5.10 Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού .....	40
5.11 Επίδραση της θερμοκρασίας .....	41
5.12 Κινητική μελέτη .....	41
5.13 Πειράματα έκλυσης.....	42
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	43
6.1 Επίδραση της τιμής pH στην προσρόφηση.....	43
6.2 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης- Ισόθερμες προσρόφησης .....	45
6.3 Μελέτη επίδρασης ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά .....	47
6.4 Μελέτη επίδρασης της ποσότητας του προσροφητικού υλικού.....	48
6.5 Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας .....	49
6.6 Κινητική μελέτη .....	50
6.7 Πειράματα έκλυσης .....	51
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	53
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....	54

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε μελέτη της προσρόφησης φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα σε συνθετική ρητίνη. Η απομάκρυνση των φωσφορικών αποτελεί σημαντικό ζήτημα λόγω της μεγάλης περιβαλλοντικής μόλυνσης που επιφέρει. Οι βιομηχανίες απορρίπτουν μεγάλες ποσότητες αποβλήτων υποβαθμίζοντας έτσι το υδατικό περιβάλλον. Για το λόγο αυτό έγιναν μελέτες με σκοπό την απομάκρυνση των επιβλαβών ουσιών με τη μέθοδο της προσρόφησης.

Για τη διερεύνηση της προσρόφησης των φωσφορικών χρησιμοποιήθηκε η ρητίνη επιγλωρυδρίνης – πολυαιθυλενιμίνης με ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η μελέτη της προσρόφησης περιλαμβάνει πειράματα που αφορούν τον εντοπισμό των καταλληλότερων παραμέτρων όπως η τιμή pH καλύτερης προσροφητικής ικανότητας, η καταλληλότερη θερμοκρασία καθώς και η βέλτιστη ποσότητα προσροφητικού υλικού. Ελέγχθηκε η προσρόφηση φωσφορικών στη ρητίνη παρουσία ανταγωνιστικών ουσιών όπως τα νιτρικά ιόντα, οι πρωτεΐνες και τα σάκχαρα.

Πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη για να βρεθεί ο ελάχιστος χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση της διεργασίας. Ακολούθησαν πειράματα έκλουσης του υλικού μετά την προσρόφηση για να ελεγχθεί η ασφαλής εναπόθεσή του στο περιβάλλον μετά το πέρας της διεργασίας.

Για τη μελέτη των πειραματικών δεδομένων κατασκευάστηκαν ισόθερμες προσρόφησης και έγινε προσομοίωση των αποτελεσμάτων της προσρόφησης στα μαθηματικά μοντέλα Langmuir και Freundlich. Για την αξιολόγηση της επάρκειας των μοντέλων υπολογίστηκε ο συντελεστής προσαρμοστικότητας,  $R^2$ . Η μέτρηση των φωσφορικών έγινε φασματοφωτομετρικά. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συνθετική ρητίνη είναι ένα αποτελεσματικό προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση του φωσφόρου διότι η διεργασία είναι γρήγορη, με μεγάλο ρυθμό απομάκρυνσης και με μέγιστη προσροφητική ικανότητα 50 mgP/L.

## **ABSTRACT**

The adsorption of phosphates from aqueous solutions on a synthetic resin using a batch method was studied in the present thesis. The removal of phosphates constitutes an important issue due to the great environmental pollution to which it leads. Industries discharge big quantities of waste downgrading this way the aquatic environment.

For this reason studies were carried out in order to investigate the removal of phosphate by adsorption. The epichlorohydrin – polyethylenimine resin has been used for this purpose showing good results. The study of the adsorption includes experiments concerning the determination of the most suitable parameters such as the solid to liquid ratio (S:L), the temperature, the pH of the solutions and the phosphate concentration, on the removal efficiency was examined. The adsorption of phosphate was tested in the absence and in the presence of background electrolytes ( $\text{NaNO}_3$ ) and competitive substances such as proteins and sugars.

Kinetic studies have been performed in order to find out the rate of the process. The sorption was followed by elution of the loaded material, to test its secure disposal in the environment.

For the study of experimental data, adsorption isotherms have been constructed and the data were modeled by the Langmuir and Freundlich equations as well as the linear model. The correlation coefficient,  $R^2$ , was calculated to assess the quality of the fit. The quantitative determination of the phosphates was photometrically performed. It was found that the synthetic resin is an effective adsorptive for the removal of phosphates because the process is rapid, with high degree of removal and with maximum sorption capacity of 50 mg P/L.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα μεγαλύτερα περιβαλλοντικά προβλήματα οφείλονται κυρίως στην ρύπανση των εδαφών, των υδάτων και του αέρα, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη κινδύνων για την υγεία των ζώντων οργανισμών και την παρεμπόδιση της κανονικής ανάπτυξης της χλωρίδας και της πανίδας. *Ρύπανση των υδάτων* καλείται η ανεπιθύμητη μεταβολή των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού σε βαθμό που να μπορεί να δημιουργηθεί κίνδυνος για την υγεία και να υποβαθμιστεί η ποιότητα ζωής του ανθρώπου. Η ρύπανση προκαλεί βλάβη στα φυσικά οικοσυστήματα και παρεμποδίζει τις επιθυμητές χρήσεις των υδάτινων πόρων. [1,2]

Η ρύπανση αυτή προέρχεται κυρίως από τα αστικά λύματα και τα βιομηχανικά απόβλητα, τα οποία ρίπτονται ανεξέλεγκτα στους υδάτινους φορείς. Τα απόβλητα που αποβάλλουν οι βιομηχανίες διακρίνονται σε στερεά, υγρά και αέρια. Επεξεργασία υγρών αποβλήτων καλείται κάθε διαδικασία που απομακρύνει ή τροποποιεί κατάλληλα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους για να εξαλείφονται ή να ελαττώνονται οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον. [1]

Τα φωσφορικά ιόντα βρίσκονται κυρίως στα υγρά απόβλητα βιομηχανιών γαλακτοκομικών προϊόντων. Με την αποβολή τους στο περιβάλλον, συσσωρεύονται γιατί δεν μπορούν να διασπαστούν και προκαλούν διάφορα περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως ο ευτροφισμός.

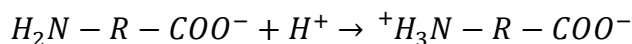
Γι' αυτό το λόγο αναπτύχθηκαν μέθοδοι ώστε να απομακρυνθούν τα φωσφορικά ιόντα από τα υδατικά διαλύματα. Τέτοιες μέθοδοι είναι η αερόβια και αναερόβια επεξεργασία, η επεξεργασία με μεμβράνες, η προσρόφηση κ.α. Η προσρόφηση είναι μία ενδιαφέρουσα μέθοδος λόγω του χαμηλού λειτουργικού της κόστους και της υψηλής απόδοσής της. Χρειάζονται όμως αποτελεσματικά προσροφητικά υλικά χαμηλού κόστους.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της απομάκρυνσης φωσφορικών από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας συνθετική ρητίνη επιχλωρυδρίνης- πολυαιθυλενιμίνης υψηλού μοριακού βάρους ως προσροφητικό μέσο. Εξετάστηκε επίσης η επίδραση διαφόρων παραγόντων στην αποτελεσματικότητα της ρόφησης, όπως το pH, η ποσότητα του προσροφητικού υλικού, η θερμοκρασία, ο χρόνος επαφής και η ύπαρξη ανταγωνιστικών ουσιών, ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες για την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων.

## 2. ΓΕΝΙΚΑ

### 2.1 Το γάλα

Ο άνθρωπος χρησιμοποιεί από παλιά το γάλα των ζώων στην διατροφή του. Γάλα είναι το έκκριμα του μαστικού αδένου των θηλαστικών που γενικά προορίζεται για την διατροφή του ανθρώπου και ειδικά για το νεογέννητο που τρέφεται μόνο με αυτό για ένα χρονικό διάστημα. Τα είδη του γάλακτος που καταναλώνονται από τον άνθρωπο είναι κυρίως το αγελαδινό και το βουβαλίσιο, και λιγότερο το πρόβειο και το γίδινο. Τα συστατικά του γάλακτος διακρίνονται σε βασικά και λοιπά με βάση την περιεκτικότητά τους σε αυτά. Βασικά συστατικά είναι το νερό, οι πρωτεΐνες οι οποίες διακρίνονται στις καζεΐνες και τις πρωτεΐνες ορού, το λίπος, η λακτόζη και τα άλατα. Τα υπόλοιπα συστατικά είναι οι βιταμίνες, ορμόνες, αζωτούχες ουσίες μη πρωτεϊνικής φύσεως, αλδεύδες, κετόνες, αλειφατικά οξέα και αέρια (Πίνακας 1). Οι καζεΐνες και ο ορός του γάλακτος έχουν σχετικά υδρόφοβο χαρακτήρα και έχουν αρνητικό φορτίο στο γάλα. Τα καζεϊνικά μικκύλια υπάρχουν ως σταθερή κolloειδή διασπορά και συγκρατούνται μεταξύ τους με ιόντα ασβεστίου, κιτρικά ιόντα και ανόργανα φωσφορικά.[2,3]



Καζεϊνικό μικκύλιο  
Κolloειδής διασπορά

Όξινη καζεΐνη  
Αδιάλυτα σωματίδια

Πίνακας 1. Μέση σύσταση διαφόρων ειδών γάλακτος (Πηγή: Δημητρέλη, 2009)

Είδος γάλακτος	Συνολικά στερεά (%)	Λίπος (%)	Πρωτεΐνες (%)	Λακτόζη (%)	Ανόργανα άλατα (%)
Αγελαδινό	12.7	3.7	3.4	4.8	0.7
Πρόβειο	19.3	7.4	5.5	4.8	1.0
Γίδινο	13.2	4.5	2.9	4.1	0.8
Βουβαλίσιο	17.2	7.4	3.8	4.8	0.8

### 2.2 Βιομηχανίες γάλακτος

Το γάλα χρησιμοποιείται για την παραγωγή γαλακτοκομικών προϊόντων και αυτά είναι η γιαούρτη, το ξινόγαλα, το βούτυρο, τα διάφορα είδη τυριών, το



συμπυκνωμένο γάλα, η σκόνη γάλακτος και η αποβουτυρωμένη σκόνη γάλακτος, τα συμπυκνωμένα προϊόντα γάλακτος, τα ζυμούμενα γαλακτοκομικά προϊόντα, η καζεΐνη και η σκόνη γάλακτος για βρέφη. [3]

Η παραγωγή του γάλακτος και των γαλακτοκομικών προϊόντων αυξάνεται ολοένα και περισσότερο λόγω της αυξημένης ζήτησης των καταναλωτών. Συγκεκριμένα το 39% καταναλώνεται ως έχει και το υπόλοιπο χρησιμοποιείται για την παραγωγή γαλακτοκομικών προϊόντων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των αποβλήτων και οπωσδήποτε την επιπλέον μόλυνση του περιβάλλοντος. Κατά συνέπεια, έχουν θεσπιστεί νομοθετικά όρια για κάθε είδος βιομηχανικού απόβλητου ώστε να επεξεργάζονται πριν απορριφθούν στο περιβάλλον για να εξαλειφθεί ή να μειωθεί η μόλυνσή του. [4,5]

Απόβλητα των βιομηχανιών καλούνται όλα τα υποπροϊόντα ή παράγωγα της παραγωγικής διαδικασίας τα οποία δεν έχουν κάποιο οικονομικό ή παραγωγικό όφελος στην βιομηχανία. Τα απόβλητα των γαλακτοβιομηχανιών προκύπτουν από τον καθαρισμό των γραμμών μεταφοράς και του εξοπλισμού μεταξύ των κύκλων παραγωγής, από τον καθαρισμό των βυτιοφόρων, από το πλύσιμο των σιλό του γάλακτος, από τα χημικά που χρησιμοποιούνται στη γραμμή παραγωγής ή από επιχειρησιακά σφάλματα όπως επιστρεφόμενα προϊόντα λόγω λήξης αυτών. [5,6]

Τα απόβλητα διακρίνονται σε υγρά, στερεά και αέρια. Οι αέριες εκπομπές στις γαλακτοβιομηχανίες είναι τα καυσαέρια, τα αιωρούμενα σωματίδια, οι οσμές και οι χλωροφθοράνθρακες. Τα στερεά απόβλητα προκύπτουν από τα υλικά συσκευασίας των πρώτων υλών και των τελικών προϊόντων, τη λάσπη από τους καθαρισμούς καθώς επίσης και από τα στάδια της διαύγασης του γάλακτος και τα τρίμματα τυρομάζας και τυροπήγματος που εμφανίζονται στα διάφορα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας. Τα υγρά απόβλητα αναλύονται σε παρακάτω κεφάλαιο.

Οι βιομηχανίες γαλακτοκομικών προϊόντων (Εικόνα 1) παρασκευάζουν διάφορα είδη τυριών, γιαουρτιών, παγωτών κ.α. και ανάλογα με το είδος παραγωγής διαφοροποιούνται αντίστοιχα και οι παραγωγικές διαδικασίες. Το κοινό σημείο όμως όλων των διεργασιών είναι η συσσωμάτωση της πρωτεΐνης του γάλακτος (καζεΐνη) εγκλωβίζοντας στερεά και λιπαρά του γάλακτος σε έναν ιστό από θρόμβους. Οι θρόμβοι αυτοί συνενώνονται και αποβάλλεται το τυρόγαλα [6].



**Εικόνα 1: Εξοπλισμός για βιομηχανίες γάλακτος.**

Τα βασικά στάδια που ακολουθούν οι βιομηχανίες για την παρασκευή τυριού αναλύονται συνοπτικά παρακάτω:

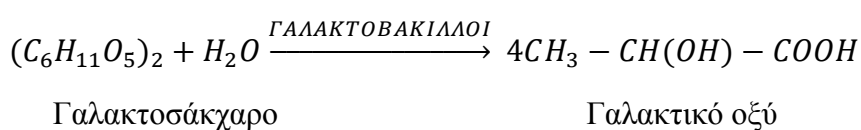
Αρχικά, παραλαμβάνεται το νωπό γάλα από τους παραγωγούς με τα βυτιοφόρα ελέγχονται ώστε να πληρούν τις κατάλληλες προϋποθέσεις και αφού μεταφερθούν σε κατάλληλες δεξαμενές τα βυτιοφόρα καθαρίζονται. Τα απόνερα μαζί με υπολείμματα γάλακτος καταλήγουν στα απόβλητα της βιομηχανίας (Εικόνα 2). [5,6]



**Εικόνα 2: Παραλαβή γάλακτος από τους παραγωγούς.**

Ακολουθεί διήθηση του γάλακτος ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ακαθαρσίες και σωματικά κύτταρα που θα έχουν προκύψει κατά το άρμεγμα. Ο καλύτερος τρόπος να καθαριστεί το γάλα είναι η φυγοκεντρική διαύγαση. Και σε αυτό το στάδιο προκύπτουν απόβλητα αραιωμένου γάλακτος και μίγματος στερεών. [5,6]

Έπειτα γίνεται η παστερίωση και η πήξη του γάλακτος (Εικόνες 3,4). Η παστερίωση πραγματοποιείται για την καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών και για την αύξηση διάρκειας ζωής του προϊόντος. Για την πήξη του γάλακτος χρησιμοποιείται η πυτιά και καλλιέργειες βακτηρίων, οι οποίες μετατρέπουν τη λακτόζη σε γαλακτικό οξύ. [5,6]



**Εικόνα 3: Παστερίωση γάλακτος.**

Αφού πήξει το γάλα, το τυρόπηγμα τεμαχίζεται για να διαχωριστεί ευκολότερα από το τυρόγαλο. Η διεργασία αυτή συνοδεύεται από την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υγρών και στερεών αποβλήτων. [5,6]



**Εικόνα 4: Πήξη του γάλακτος και διαχωρισμός τυρογάλακτος - τυροπήγματος**

Το τελευταίο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας είναι το αλάτισμα και η ωρίμανση του τυριού. Το αλάτισμα βοηθάει στην μεγάλη διάρκεια ζωής του τυριού, στην αποβολή της υγρασίας του και την βελτίωση της γεύσης. Κατά το αλάτισμα αποβάλλεται τυρόγαλο με υψηλή συγκέντρωση αλατιού. Παράγονται απόβλητα τυρογάλακτος και κομμάτια πηγμένου γάλακτος [6].

Σε όλα αυτά τα στάδια πραγματοποιούνται συνεχείς καθαρισμοί των μηχανημάτων και των χώρων εργασίας χρησιμοποιώντας άφθονο νερό και απορρυπαντικά/ απολυμαντικά, τα οποία καταλήγουν στα υγρά απόβλητα. [7]

Συνοψίζοντας, ο μεγαλύτερος όγκος των αποβλήτων κατά την παραγωγή τυριών είναι το τυρόγαλο που αποτελείται κυρίως από οργανικό φορτίο, δηλαδή υδατάνθρακες, φωσφορικά άλατα, πρωτεΐνες και λίπη του γάλακτος, υπολείμματα τυροπήγματος και το αλάτι που προστίθεται σε ορισμένα τυριά. [4].

### **2.3 Απόβλητα γαλακτοβιομηχανιών**

Τα χαρακτηριστικά, ο όγκος και η συγκέντρωση των αποβλήτων γαλακτοβιομηχανιών διαφέρουν ανάλογα με το παραγόμενο προϊόν της κάθε βιομηχανίας, την ποσότητα και τον τρόπο παραγωγής του. Επίσης, η χρήση οξέων και αλκαλικών καθαριστικών και απολυμαντικών προϊόντων έχει επιπτώσεις στην τιμή του pH, το οποίο κυμαίνεται από 4 έως 10. Τα κυριότερα θρεπτικά συστατικά που περιέχονται είναι το άζωτο και ο φωσφόρος (σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από 0.1 mg/L) τα οποία συμβάλλουν στον ευτροφισμό των υδατικών οικοσυστημάτων. Το

άζωτο προέρχεται από τις πρωτεΐνες του γάλακτος και απαντάται σε διάφορες μορφές, είτε ως οργανικό άζωτο είτε ως νιτρικά ιόντα. Ο φωσφόρος βρίσκεται κυρίως σε ανόργανη μορφή και λιγότερο ως οργανικός. Επίσης, περιέχουν μεγάλη ποσότητα αιωρούμενων στερεών και πτητικών αιωρούμενα στερεών και η θερμοκρασία τους εμφανίζει μεγάλες διακυμάνσεις ανάλογα με το είδος του τυριού που παράγεται (18-55°C).

BOD<sub>5</sub> καλείται η ποσότητα του οξυγόνου που χρειάζονται οι μικροοργανισμοί για την πλήρη βιοχημική οξείδωση της περιεχόμενης οργανικής ύλης, υπό αερόβιες συνθήκες, σε διάστημα πέντε ημερών. Κυμαίνεται από 40-48.000 mg/L. COD καλείται η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την πλήρη χημική οξείδωση της οργανικής ύλης σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O και κυμαίνεται από 80-95.000 mg/L. Κύριο ρόλο στις αυξημένες αυτές τιμές έχουν η οργανική ύλη, η λακτόζη, οι καζεΐνες και τα λίπη που βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα γαλακτοκομικά απόβλητα. Στους πίνακες 2 και 3 δίνονται οι τιμές διαφόρων παραμέτρων και συστατικών που απαντώνται σε βιομηχανικά απόβλητα. [2,4,5,8,9,10,11,12]

**Πίνακας 2. Φόρτιση αποβλήτων από βιομηχανίες γαλακτοκομικών προϊόντων. (Singh, 2014)**

Παράμετρος	Τιμή (mg/L)
pH	7.2
Αλκαλικότητα	600 mgCaCO <sub>3</sub> /L
Ολικά διαλυτά στερεά	160
Αιωρούμενα στερεά	760
BOD <sub>5</sub>	1240
COD	84
Ολικό άζωτο	84
Φώσφορος	11,7
Λίπη και λιπαρές ουσίες	290
Χλώριο	105

Η απομάκρυνση αυτών των συστατικών κρίνεται απαραίτητη λόγω της επιβάρυνσης στο περιβάλλον. Οι χημικές ουσίες είναι μη βιοδιασπώμενες με

αποτέλεσμα να καταλήγουν στον άνθρωπο μέσω της τροφικής αλυσίδας λόγω της βιοσυσώρευσης. Τα προβλήματα που μπορούν να προκαλέσουν είναι διαταραχές στην αναπαραγωγή, καρκίνο, καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος και αναστολή της φυσιολογικής ανάπτυξης, κ.α. [6]



**Εικόνα 5: Απόβλητα γαλακτοβιομηχανίας**

**Πίνακας 3: Μέση περιεκτικότητα των κυριότερων συστατικών των αποβλήτων γαλακτοβιομηχανίας (Χρήστου, 2011)**

Συστατικό	Περιεκτικότητα (mg/L)
Πρωτεΐνες	350
Λίπη	309
Σάκχαρα	522
Άζωτο	76
Φώσφορος	50
Χλώριο	276

Όσον αφορά το τυρόγαλο υπάρχουν δύο κατηγορίες αυτού, το «όξινο τυρόγαλο» και το «γλυκό τυρόγαλο». Το πρώτο προκύπτει από την παραγωγή των νωπών τυριών και το δεύτερο είναι αποτέλεσμα της παραγωγής γαλακτοκομικών προϊόντων που για να πήξει το γάλα τους χρησιμοποιείται πυτιά και πήζει σε pH 6.5 (Πίνακας 4) [6].



**Πίνακας 4: Σύσταση και pH τυρογάλακτος (Χρήστου, 2011)**

	<b>Όξινο τυρόγαλα</b>	<b>Γλυκό τυρόγαλα</b>
	g/L τυρογάλακτος	
Λακτόζη	44.0 – 46.0	46.0 – 52.0
Πρωτεΐνη	6.0 – 8.0	6.0 – 10.0
Ασβέστιο	1.2 – 1.6	0.4 – 0.6
Φωσφορικά άλατα	2.0 – 4.5	1.0 – 3.0
Λακτάση	6.4	2.0
pH	<5	6-7

#### **2.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον**

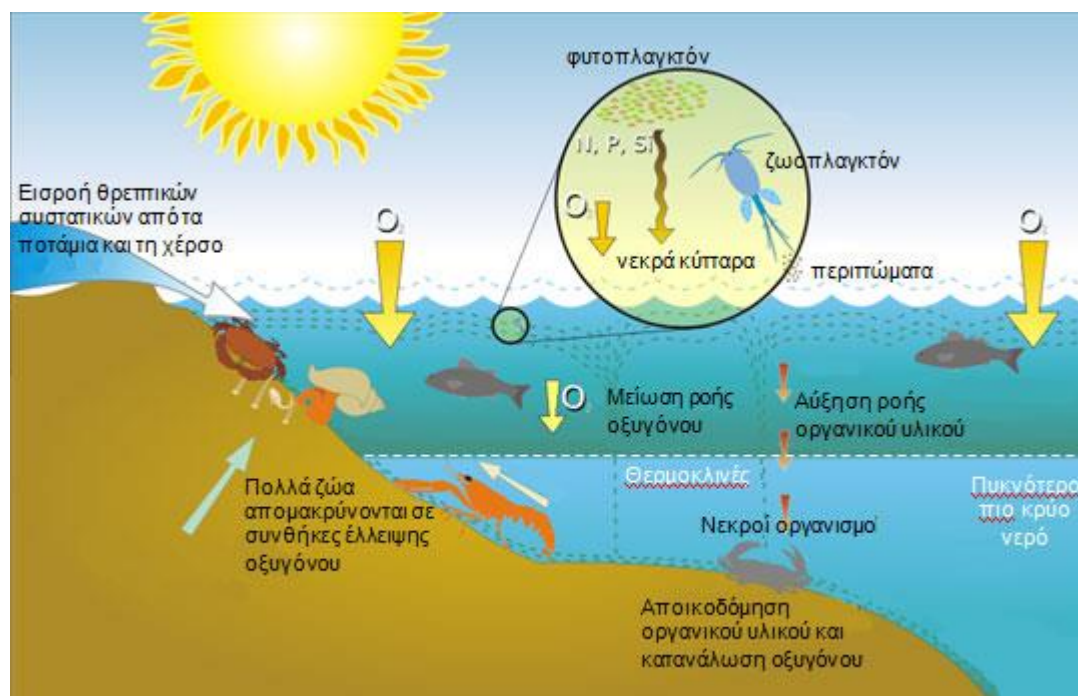
Όταν τα υγρά απόβλητα των γαλακτοβιομηχανιών διατίθενται σε επιφανειακούς υδάτινους αποδέκτες ή σε υπόγεια νερά συμβαίνουν τα εξής φαινόμενα λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων του αζώτου και του φωσφόρου: ευτροφισμός, τοξικότητα αμμωνίας στα ψάρια, αποξυγόνωση αποδεκτών λόγω νιτροποίησης της αμμωνίας, τοξικότητα από την παρουσία νιτρικών στο πόσιμο νερό. Ακόμα υπάρχουν αρνητικές επιπτώσεις στο πόσιμο νερό και στα θαλάσσια νερά, καθώς η κατανάλωση από τον ανθρώπινο οργανισμό προκαλεί σοβαρές τοξικολογικές δράσεις και στις θάλασσες επιφέρει θάνατο σε υδρόβιους οργανισμούς (Εικόνα 6). [1]



**Εικόνα 6: Μόλυνση του περιβάλλοντος – μείωση υδρόβιων οργανισμών.**

Οι χημικές ουσίες που συνυπάρχουν μέσα στα τυροκομικά απόβλητα, οι οποίες είναι καθαριστικά ή απολυμαντικά όπως προαναφέρθηκε, είναι τοξικές για τους ζωντανούς οργανισμούς που ζουν μέσα στα υδάτινα οικοσυστήματα. Είναι μη βιοδιασπώμενες ουσίες με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στο περιβάλλον και μέσω της τροφικής αλυσίδας οι τοξικές αυτές ουσίες να καταλήγουν στον άνθρωπο. [1]

Το κυριότερο φαινόμενο το οποίο εμφανίζεται συχνά στα υδάτινα οικοσυστήματα είναι ο *ευτροφισμός*. Όταν οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών και των νιτρικών αυξηθούν, ευνοείται η ανάπτυξη των φυκιών και των βακτηρίων με αποτέλεσμα να καλύπτεται η επιφάνεια των υδάτων. Με την σειρά τους τα φύκια εμποδίζουν την ανάπτυξη των παραγωγών επειδή δεν έρχονται σε επαφή με τον ήλιο, έτσι θανατώνονται και στην συνέχεια θανατώνονται τα ζωοπλαγκτόν και οι αποικοδομητές. Με την αύξηση του αριθμού των βακτηρίων, αυξάνεται και η κατανάλωση του οξυγόνου που υπάρχει στο νερό. Έτσι ακολουθεί η μείωση της ανάπτυξης των μη φωτοσυνθετικών οργανισμών, όπως των ψαριών, και τέλος ο θάνατος αυτών. Αποτέλεσμα του ευτροφισμού είναι η δημιουργία ενός νεκρού οικοσυστήματος, με συνεπακόλουθο την πτώση της ποιότητας του νερού και τη μείωση της αισθητικής αξίας του περιβάλλοντος (Εικόνα 7). [8]



Εικόνα 7: Σχηματική απεικόνιση του ευτροφισμού (Πηγή: ΗΠΑ ΕΡΑ)



### 3. ΡΟΦΗΣΗ

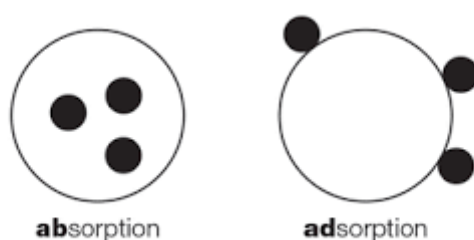
Λόγω της μόλυνσης που προκαλούν στο περιβάλλον τα φωσφορικά που περιέχονται στα υγρά απόβλητα, πραγματοποιήθηκαν έρευνες για την ανάπτυξη βιολογικών, χημικών και φυσικοχημικών μεθόδων καθαρισμού των αποβλήτων, όπως η ιονανταλλαγή, η μέθοδος σταθεροποιημένης κλίνης, η αναερόβια κατεργασία, η αντίστροφη όσμωση, η διεργασία με μεμβράνες και η προσρόφηση.

Από τις κατεργασίες αυτές ενδιαφέρον παρουσιάζει η προσρόφηση καθώς έχει μεγάλη εκλεκτικότητα, μικρό κόστος και ελάχιστη παραγωγή υπολειμμάτων. [5,12]

#### 3.1 Βασικές αρχές ρόφησης

Η έννοια ρόφηση, αναφέρεται στην προσρόφηση καθώς και στην απορρόφηση, και περιλαμβάνει κάθε είδους μεταφοράς ουσιών σε μία στερεή φάση. Η ουσία που προορίζεται για την ρόφηση ονομάζεται προσροφούμενο υλικό (ή προσρόφημα) και η στερεή φάση στην οποία προσροφάται ονομάζεται προσροφητικό υλικό (ή προσροφητής). [13]

Στην περίπτωση της προσρόφησης τα μόρια συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, ενώ στην απορρόφηση περνούν στον συνολικό του όγκο (Εικόνα 8). Σε περίπτωση πορώδους προσροφητικού υλικού τα δύο φαινόμενα συνυπάρχουν. Η αντίστροφη διεργασία της ρόφησης καλείται εκρόφηση. [13]



**Εικόνα 8:** Σχηματική απεικόνιση απορρόφησης (αριστερά) και προσρόφησης (δεξιά).

Η προσρόφηση σε στερεά προσροφητικά υλικά λειτουργεί και ως μέθοδος διαχωρισμού σε παραγωγικές διαδικασίες με μεγάλη περιβαλλοντική σημασία, καθώς λειτουργεί αποτελεσματικά στην απομάκρυνση των ρύπων στην αέρια και στην υγρή φάση. Η διεργασία εκτελείται συνήθως στο τέλος της επεξεργασίας του νερού ή των αποβλήτων, λόγω της υψηλής απομάκρυνσης ρυπαντών που επιτυγχάνει. [13]

## 3.2 Είδη προσρόφησης

Η προσρόφηση μιας ουσίας σε μια επιφάνεια πραγματοποιείται από ένα σύνολο δυνάμεων που δημιουργούνται μεταξύ των μορίων, ατόμων ή των ιόντων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεάς επιφάνειας. Τα μόρια μπορούν να παραμένουν ενωμένα με την επιφάνεια του προσροφητικού λόγω της ελκτικής επίδρασης διαφόρων δυνάμεων ή του υδρόφοβου χαρακτήρα τους. Η προσρόφηση μπορεί να συμβεί στη διεπιφάνεια μεταξύ υγρού-στερεού, στερεού-αερίου και αερίου-υγρού. [13]

### 3.2.1 Φυσική προσρόφηση

Όταν τα μόρια προσροφούνται στην επιφάνεια του προσροφητικού λόγω φυσικών δυνάμεων τότε η προσρόφηση ονομάζεται φυσική και χαρακτηρίζεται από ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης τύπου Van der Waals (δίπολου-δίπολου ή ηλεκτροστατικές δυνάμεις πολώσεως). Στην φυσική προσρόφηση η ουσία που προσροφάται βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με την ουσία μέσα στο διάλυμα. Τα προσροφημένα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν κάποιο συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης. Η συγκράτηση είναι αντιστρεπτή, δηλαδή όταν η συγκέντρωση της ουσίας ελαττωθεί, τότε τα προσροφημένα μόρια φεύγουν από την επιφάνεια που είχαν συσσωρευτεί και επιστρέφουν στην υδατική φάση. [13]

### 3.2.2 Χημική προσρόφηση

*Χημική προσρόφηση* ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο το προς απομάκρυνση είδος αντιδρά χημικά με την επιφάνεια προσρόφησης και χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια, εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι μη αντιστρεπτό. Λόγω των ανακατατάξεων που πραγματοποιούνται αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας προσρόφησης και σχηματίζεται μία νέα ένωση που αποτελείται από το στερεό υλικό και από ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. Οι διαφορές της φυσικής από τη χημική προσρόφηση φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. (Πίνακας 5). [13]

**Πίνακας 5. Διαφορές ανάμεσα στη χημική και φυσική προσρόφηση (Καπνιστή, 2015).**

Παράμετρος	Φυσική ρόφηση	Χημική ρόφηση
<b>Θερμότητα ρόφησης</b>	Χαμηλή < 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης	Υψηλή > 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης
<b>Φύση της προσροφούμενης φάσης</b>	Μονοστρωματική ή πολυστρωματική. μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	Μόνο μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό
<b>Εύρος θερμοκρασίας</b>	Σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	Πιθανή πραγματοποίηση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
<b>Δυνάμεις προσρόφησης</b>	Μη μεταφορά ηλεκτρονίων, αν και μπορεί να δημιουργηθεί πόλωση της προσροφημένης ουσίας	Μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δημιουργία δεσμού ανάμεσα σε προσροφούμενη ουσία και επιφάνεια
<b>Αντιστρεπτότητα</b>	Ταχεία, δεν απαιτεί ενεργοποίηση, αναστρέψιμη	Απαιτεί ενεργοποίηση, μπορεί να είναι βραδεία και μη αναστρέψιμη

### 3.3 Παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση

Η προσρόφηση ουσιών από υδατικά διαλύματα στην επιφάνεια ενός στερεού εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της προσροφούμενης ουσίας, του προσροφητικού μέσου και από τις ιδιότητες του διαλύματος. Οι παράγοντες αυτοί επιδρούν στην έκταση και την ταχύτητα της προσρόφησης της ουσίας στη στερεή επιφάνεια. Οι παράγοντες αυτοί αναλύονται παρακάτω. [13]

#### 3.3.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά προσροφητικού υλικού

Φυσικά χαρακτηριστικά ενός προσροφητικού μέσου που μπορεί να επιδρούν στην προσρόφηση είναι η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων, το μέγεθος και το σχήμα των πόρων στο εσωτερικό των σωματιδίων. Σε στερεά υλικά με μη πορώδη δομή η ειδική επιφάνεια παρουσιάζει αύξηση με την μείωση του μεγέθους των στερεών σωματιδίων έχοντας ως αποτέλεσμα η προσροφητική ικανότητα αυτών των στερεών να αυξάνει όταν μειώνεται η διάμετρος των σωματιδίων. Αντίθετα, σε υλικά

με ανεπτυγμένη πορώδη δομή, η προσροφητική ικανότητα δεν εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων. [13]

Οι χημικές ιδιότητες του προσροφητικού μέσου προκύπτουν από τη χημεία των λειτουργικών μονάδων στην επιφάνεια του στερεού και το βαθμό ιονισμού τους στο διάλυμα. Κατά την επαφή αυτή, κάποιες ιδιότητες του συστήματος όπως το pH μπορούν να μεταβληθούν λόγω του ιονισμού των ομάδων, με αποτέλεσμα να επηρεαστεί η προσρόφηση ανάλογα. [13]

### 3.3.2 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά προσροφούμενης ουσίας

Τα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την προσρόφηση μιας ουσίας σε ένα στερεό είναι το δυναμικό ιονισμού, η δυνατότητα πόλωσης, η ηλεκτρονική συγγένεια και η ιοντική ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος. Σημαντική επίδραση έχει και το μέγεθος των ιόντων ή μορίων. Αυτό συμβαίνει διότι μεγάλα σωματίδια μπορεί να καλύπτουν περισσότερες από μία θέσεις στην επιφάνεια του υλικού, γεγονός που μειώνει την προσροφητική του ικανότητα. [13]

### 3.3.3 Χαρακτηριστικά διαλύματος

Τα χαρακτηριστικά του διαλύματος που επηρεάζουν την προσρόφηση είναι:

#### ✓ Η τιμή του pH

Τα  $H^+$  και  $OH^-$  σε ένα διάλυμα μπορούν να προσροφώνται σε ορισμένες θέσεις στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η επιφάνεια του στερεού και ταυτόχρονα να δρουν ανταγωνιστικά στην προσρόφηση άλλων ιόντων. Σε χαμηλές τιμές pH η ύπαρξη  $H^+$  μειώνει την προσρόφηση κατιόντων καθώς η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού φορτίζεται θετικά. Σε υψηλές τιμές pH, από τις ενεργές ομάδες του προσροφητικού υλικού απομακρύνονται πρωτόνια με αποτέλεσμα την αύξηση του αρνητικού φορτίου της επιφάνειας. [13]

#### ✓ Η θερμοκρασία

Η προσρόφηση είναι πιθανόν να επηρεάζεται από την θερμοκρασία. Μία ενδόθερμη διεργασία διευκολύνεται και επιταχύνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ αντίθετα η προσρόφηση μειώνεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα πολλές φορές την

αύξηση της διαλυτότητας μιας ουσίας, μειώνοντας την προσρόφηση. Ακόμη με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει και η κινητική ενέργεια των μορίων, έτσι μεγαλώνει η ταχύτητα μεταφοράς τους στην επιφάνεια του στερεού. Οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες έχουν σαν αποτέλεσμα το αυξημένο κόστος της διεργασίας.[13]

✓ Η ύπαρξη ανταγωνιστικών ιοντικών ειδών

Όλα τα απόβλητα περιέχουν και άλλα συστατικά τα οποία ανταγωνίζονται τις ουσίες που πρόκειται να προσροφηθούν. Η ανταγωνιστική αυτή δράση εξαρτάται από τη σχετική συγγένεια κάθε ουσίας με το στερεό και τις συγκεντρώσεις τους στο διάλυμα. Ο βαθμός της επίδρασης των ανταγωνιστικών ουσιών εξαρτάται από το είδος, τις ιδιότητες, τη συγκέντρωση τους και την εκλεκτικότητα του προσροφητικού υλικού προς αυτά. [13]

✓ Η αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας

Η αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την προσρόφηση. Ο βαθμός επίδρασης εξαρτάται από την διαθεσιμότητα των λειτουργικών ομάδων. Όταν οι συγκεντρώσεις είναι πολύ χαμηλές, σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, δεν επηρεάζεται σημαντικά η προσρόφηση. Όταν η συγκέντρωση είναι αυξημένη τότε αυξάνεται και η συγκέντρωση του προσροφημένου συστατικού στο στερεό και μειώνεται η ποσοστιαία προσρόφηση λόγω κορεσμού των ενεργών κέντρων του προσροφητικού υλικού. Λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης, δημιουργούνται συσσωματώματα στην επιφάνεια του στερεού με αποτέλεσμα την επιφανειακή κατακρήμνιση συμπλόκων. [13]

### **3.4 Ισορροπία προσρόφησης**

Κατά την προσρόφηση, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια του υλικού αυξάνει σταδιακά μέχρι ένα σημείο. Από αυτό το σημείο και έπειτα, η προσρόφηση νέων μορίων της ουσίας απαιτεί αποδέσμευση ήδη προσροφημένων μορίων. Παρατηρείται λοιπόν μια ισορροπία θερμοδυναμικής φύσης ανάμεσα στις συγκεντρώσεις της προσροφημένης και μη ουσίας, η οποία εξαρτάται από τις ιδιότητες της ουσίας και του προσροφητικού μέσου, τη θερμοκρασία, το pH,

την παρουσία ανταγωνιστικών δρώντων ιόντων κλπ. Για την περιγραφή των καταστάσεων ισορροπίας σε ένα σύστημα προσρόφησης, είναι σημαντική η εύρεση μιας σχέσης που εκφράζει την ποσοτική κατανομή μιας ουσίας όσον αφορά την υδατική και στερεή φάση της. Η κατάσταση ισορροπίας περιγράφεται με την *ισόθερμη προσρόφηση*. [13]

### 3.5 Ισόθερμες προσρόφησης

Ισόθερμη προσρόφησης ονομάζεται η *γραφική απεικόνιση της μεταβολής της ποσότητας της ουσίας η οποία προσροφάται ανά μονάδα μάζας ή επιφάνειας του προσροφητικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ουσίας στην παρακείμενη ομογενή φάση, με την οποία η πρώτη βρίσκεται σε ισορροπία υπό σταθερή θερμοκρασία*. Η ισόθερμη κάθε τύπου περιγράφεται με μαθηματικές σχέσεις που έχουν προκύψει από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας σε θεωρητικές αλλά και εμπειρικές σχέσεις. Η ποσότητα του υλικού μπορεί να υπολογιστεί με την παρακάτω εξίσωση:

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

$q_e$  : συγκέντρωση προσροφημένης φάσης στον προσροφητή μετά από την ισορροπία ( $\text{mg g}^{-1}$ )

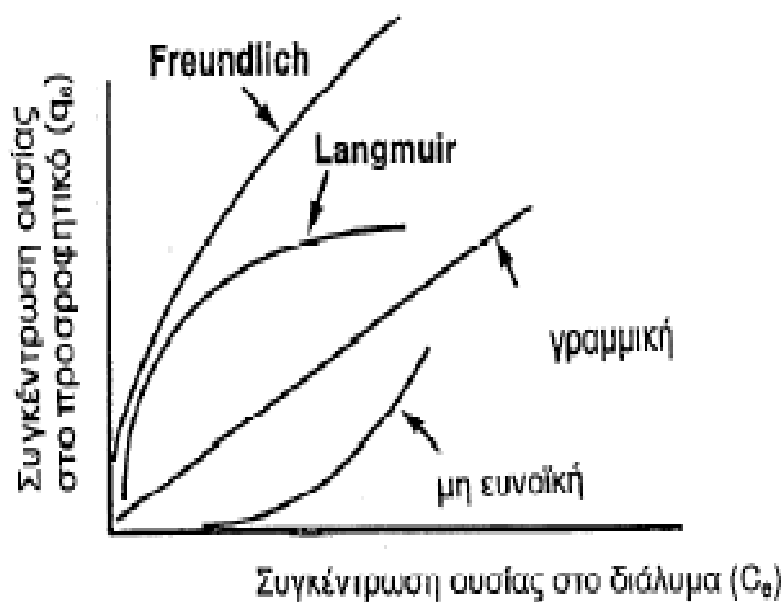
$C_0$ : αρχική συγκέντρωση προσροφήματος στο διάλυμα ( $\text{mg/L}$ )

$C_e$ : η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα ύστερα από την ισορροπία ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$V$ : όγκος διαλύματος (L)

$m$ : μάζα προσροφητή (g).

Υπάρχουν πολλές ισόθερμες προσρόφησης που βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή και τρεις βασικές είναι η γραμμική, η ισόθερμη Langmuir και η ισόθερμη Freundlich (Εικόνα 9). Η γραμμική σχέση είναι λιγότερο συχνή, ενώ οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich χρησιμοποιούνται συγκριτικά πιο συχνά. Η εξίσωση Langmuir έχει ως βασική υπόθεση τον περιορισμένο αριθμό θέσεων προσρόφησης σε ένα προσροφητικό υλικό. Το μοντέλο Freundlich αποτελεί μια χρήσιμη εμπειρική εξίσωση καθώς περιγράφει ακριβώς πολλά πειραματικά δεδομένα. [13]



**Εικόνα 9: Τυπικές ισόθερμοι**

Οι γενικοί τύποι των ισόθερμων προσρόφησης δεν υπεισέρχονται στον μηχανισμό της αντίδρασης. Για την ερμηνεία του μηχανισμού, λαμβάνονται υπόψη διάφοροι παράγοντες όπως ο χρόνος αντίδρασης, η ενδεχόμενη μετατροπή των ιοντικών ειδών στο διάλυμα και ο λόγος της μάζας του στερεού ως προς τον όγκο του διαλύματος. [13]

Για τον προσδιορισμό του μοντέλου που περιγράφει με ακρίβεια τα αποτελέσματα των ισόθερμων προσρόφησης, χρησιμοποιείται η γραμμική προσαρμογή. Με την ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης προσδιορίζονται οι τιμές των παραμέτρων των εξισώσεων των ισόθερμων. Η καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα αποτιμάται μέσω του συντελεστή προσδιορισμού  $R^2$ . [13]

Η αξιολόγηση των δεδομένων είναι σωστό να γίνεται εφαρμόζοντας μαζί τόσο γραμμική όσο και μη γραμμική ανάλυση παλινδρόμησης. Ο μετασχηματισμός μιας μη γραμμικής εξίσωσης ισόθερμης σε γραμμική διαφοροποιεί τα αποτελέσματα, ωστόσο η μη γραμμική προσαρμογή πλεονεκτεί στο γεγονός σύγκρισης των ισόθερμων σε ίδιους άξονες. [13]

## Γραμμική εξίσωση ισόθερμης προσρόφησης

Το πιο απλό μοντέλο το οποίο βασίζεται στον νόμο του Henry και στον συντελεστή κατανομής  $K_D$  (mL/g, ή m<sup>3</sup>/kg)

$$q_{eq} = K_D \cdot C_{eq}, \text{ όπου:}$$

$q_{eq}$ , η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στη στερεή φάση (mg/g)

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

Το παραπάνω γραμμικό μοντέλο κατανομής αποτελεί το απλούστερο μοντέλο περιγραφής της ισόθερμης κατανομής. Μειονέκτημά του η αδυναμία αναγνώρισης μεγίστου ορίου προσρόφησης. [13]

## Ισόθερμη Langmuir

Η μαθηματική εξίσωση του Langmuir είναι από τις συχνότερες και ευρύτερα χρησιμοποιούμενες, και βασίζεται στις εξής παραδοχές:

- Η προσρόφηση εμφανίζεται σε επίπεδες επιφάνειες με ομοιογένεια και συγκεκριμένο αριθμό θέσεων, με τη δυνατότητα συγκράτησης ενός μορίου ανά θέση
- Η προσρόφηση είναι αναστρέψιμη
- Η δέσμευση των μορίων οφείλει να είναι ισχυρή (είτε χημική είτε φυσική) ώστε να μην παρατηρείται πλευρική μετατόπιση τους στην επιφάνεια
- Οι θέσεις προσρόφησης στη επιφάνεια είναι ενεργειακά και στερεοχημικά ανεξάρτητες από την ποσότητα της προσροφημένης ουσίας.

Ισόθερμη Langmuir:

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

Όπου:

$k_L$ : σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης, L/mg

$q_e$ : προσροφημένη ουσία ανά μονάδα μάζας του προσροφητή (mg/g ή mol/g)

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

$q_m$ : σταθερά που αντιπροσωπεύει τη μέγιστη τιμή της προσρόφησης ως προς το προσροφημένο συστατικό (mg/g)



Στο μοντέλο Langmuir η μάζα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας του υλικού που προσροφά αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της συγκέντρωσης στην υδατική φάση, και καταλήγει σε μία τιμή που αντιστοιχεί στην ικανότητα ρόφησης όταν κορεστούν οι θέσεις προσρόφησης. Για την προσαρμογή της γραμμικής εξίσωσης στα δεδομένα ισορροπίας του προσροφητικού συστήματος, γίνεται κατασκευή διαγραμμάτων  $C_e/q_e$  συναρτήσεως του  $C_e$ . Οι παράμετροι  $q_m$  (μέγιστη ικανότητα προσρόφησης) και  $k_L$  (σταθερά ισορροπίας) υπολογίζονται από την κλίση και την τεταγμένη επί τη αρχή αντίστοιχα της ευθείας που προκύπτει.

### Εξίσωση Freundlich

Η εξίσωση Freundlich αποτελεί μία ευρύτατα χρησιμοποιούμενη μαθηματική περιγραφή της προσρόφησης σε υδατικά διαλύματα και προέρχεται από την εμπειρική συσχέτιση μεταξύ διαφόρων πειραματικών δεδομένων. Περιγράφει την ισορροπία σε ενεργειακά ετερογενείς επιφάνειες, και κατά την προσρόφηση δεν προϋποθέτει δημιουργία μονομοριακού στρώματος σε αντίθεση με την προσρόφηση Langmuir. Η μορφή της εξίσωσης Freundlich στη μη γραμμική και γραμμική μορφή είναι η εξής:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad \text{και} \quad \ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Οι παράμετροι  $k_F$  και  $1/n$  είναι σταθερές χαρακτηριστικές του συστήματος από τις οποίες:

Η σταθερά  $k_F$  έχει σχέση με την ισχύ του δεσμού απορρόφησης και την χωρητικότητα του υλικού προσρόφησης. Όταν οι τιμές του συντελεστή είναι μικρές, ανεξάρτητα από τις μεταβολές στη συγκέντρωση  $C_e$ , η συγκέντρωση της ουσίας στη στερεά φάση διατηρείται σταθερή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ανάπτυξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα μόρια της ουσίας και τη στερεή επιφάνεια, καθιστώντας την διεργασία μη αντιστρεπτή. Σε αντίθεση, με μεγάλες τιμές του  $k_F$  η συγκέντρωση στη στερεή φάση μεταβάλλεται σημαντικά ακόμη και με μικρές μεταβολές του  $C_e$ . [13]

Η παράμετρος  $1/n$  αποτελεί ένδειξη της απόκλισης της προσρόφησης από τη γραμμικότητα και σχετίζεται με την ενεργειακή κατανομή των ενεργών κέντρων του προσροφητικού. Επιπλέον αποτελεί μέτρο της ευνοϊκότητας της προσρόφησης καθώς

- $1/n < 1$  δηλώνει ισχυρό δεσμό μεταξύ του προσροφητή και της προσροφούμενης ουσίας, ισόθερμες τύπου L
- $1/n = 1$  δηλώνει γραμμική εξάρτηση του ποσού της ροφούμενης ουσίας από την συγκέντρωσή της στο διάλυμα και στη συνέχεια σε ενεργά κέντρα της ενέργειας.
- $1/n > 1$ , προκύπτουν οι ισόθερμες τύπου S, χαρακτηριστικές της συνεργιστικής ρόφησης.

Για χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένης ουσίας και σε χαμηλή φόρτιση του προσροφητή η εξίσωση έχει την μορφή

$$q = K_d \cdot C, \text{ όπου:}$$

$K_d$ : ο συντελεστής κατανομής της ουσίας μεταξύ της υγρής και της στερεής φάσης (L/g)

Για την εξέταση της προσαρμοστικότητας του μοντέλου Freundlich σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα, κατασκευάζονται τα διαγράμματα  $\ln q_e$  ως προς  $\ln C_e$ . Έτσι προσδιορίζονται οι παράμετροι  $1/n$  και  $k_f$ . [13]

Η εμπειρική εξίσωση του Freundlich έχει την ικανότητα να περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα για σημαντικό εύρος συγκεντρώσεων. Από το μοντέλο Freundlich δεν προβλέπεται μια μέγιστη τιμή στην προσροφητική ικανότητα του στερεού αφού από την εξίσωση προκύπτει ότι η συγκέντρωση στη στερεά φάση  $q_e$  αυξάνει συνεχώς με την αύξηση της συγκέντρωσης  $C_e$ . [13]

### 3.6 Κινητική της ρόφησης

Η κινητική της ρόφησης ενός συστατικού σε στερεό αποτελείται από τα εξής βήματα:

- 1) διάχυση των ιόντων μέσα στο διάλυμα (bulk diffusion): η προσροφούμενη ουσία μεταφέρεται με διάχυση μέσω της κύριας μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα του υγρού στο περίβλημα του προσροφητικού υλικού
- 2) διάχυση των ιόντων μέσα από το στατικό υμένιο γύρω από το στερεό (film diffusion): η προσροφούμενη ουσία διαχέεται μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος προς την είσοδο των πόρων του προσροφητικού υλικού.
- 3) ενδοσωματιδιακή διάχυση των ιόντων (intraparticle diffusion): γίνεται η μεταφορά της ουσίας που πρόκειται να προσροφηθεί μέσω των πόρων, με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων ή στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού.
- 4) ρόφηση στη στερεή επιφάνεια (sorption on the solid surface): γίνεται η συγκράτηση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή όπου υπάρχει διαθέσιμη θέση προσρόφησης. [13]

#### 4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα προσροφητικά υλικά για την δέσμευση φωσφορικών από υδατικά απόβλητα, με σκοπό την εύρεση κατάλληλων υλικών. Για να έχει ένα υλικό μεγάλη προσροφητική ικανότητα πρέπει να διαθέτει μεγάλη ειδική επιφάνεια, γεγονός που συνεπάγεται πιθανόν την αυξημένη πορώδη δομή του υλικού μέσου. Αποτελεσματικά προσροφητικά υλικά είναι η ιπτάμενη τέφρα άνθρακα, η λάβα, η τέφρα από φλοιό ρυζιού, το πριονίδι, η τέφρα βαγάσσης (υπόλειμμα γλυκού σόργου) με τον κονιοποιημένο ενεργό άνθρακα να ξεπερνά τα υπόλοιπα σε δέσμευση ολικών διαλυμένων στερεών. Επιπλέον, πολλά είδη φυτών έχουν χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικά μέσα με αρκετά ικανοποιητική προσροφητική ικανότητα (Πίνακας 6). Τέλος, ευρεία χρήση ρητινών έχει παρατηρηθεί παρόλο το συγκριτικά αυξημένο κόστος σε σχέση με άλλα προσροφητικά υλικά (Πίνακας 7).[14]

**Πίνακας 6: Διάφορα είδη φυτών και η προσροφητική τους ικανότητα. (Kushwaha, 2011)**

Είδος Φυτού	Είδος υγρών αποβλήτων	Προσροφητική ικανότητα φωσφόρου
Υδρόβια φυτά	Γεωργικές απορροές	>99%
Αναδύομενα μακρόφυτα	Σηπτική δεξαμενή υγρού	95%
Μέντα	Τεχνητά λύματα	>90%
Νούφαρα	Οικιακά λύματα	63-99%
Υάκινθος του νερού	Οικιακά λύματα	8 mg/g
Φύκια	Λύματα από ψάρια, στρείδια, αχιούς	μικρή

**Πίνακας 7: Προσροφητικά υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση φωσφορικών και η προσροφητική τους ικανότητα. (Rathod, 2014)**

Είδος Προσροφητικού	pH	Προσροφητική ικανότητα (mg/g)
Ίνες βαγάσσης	-	152
Πολυμερικός βιοπροσροφητής (μίσχος βαμβακιού)	4-9	49.05
Πηκτή υπολείμματος πορτοκαλιού	7	57
Ανιονικές ρητίνες ιονανταλλαγής	-	42.1
Σκωρίες σιδήρου	5.5	2.5
Ξυλάνθρακας	-	15.11
Ένυδρο οξείδιο του νιοβίου	2	15
Κέλυφος στρειδιών	11	0.722

#### 4.1 Ρητίνες

Εποξειδική ρητίνη (epoxyresin or epoxideresin) είναι κάθε ένωση που περιέχει δύο ή περισσότερες α- ή 1,2 εποξυ-ομάδες και η οποία μπορεί να μετατραπεί με περαιτέρω αντίδραση χωρίς ή με την παρουσία άλλης ένωσης σε δικτυωμένο πολυμερές. Ο όρος εποξειδική ρητίνη χρησιμοποιείται και για το αντίστοιχο δικτυωμένο πολυμερές. Οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται στις συγκολλήσεις, ως προστατευτικά επικαλυπτικά επιφανειών, ως υλικά σκλήρυνσης σε βαφεία- φινιριστήρια κατά το κολλάρισμα, αλλά και για βελτίωση των ιδιοτήτων των χρωμάτων. [1,15]

Οι ρητίνες έχουν χρησιμοποιηθεί σε μαζική προσρόφηση φωσφορικών με τη μέθοδο σταθεροποιημένης κλίνης, σε διάφορες μορφές όπως ιονανταλλαγής, και ανιονικές ρητίνες σε μονάδα μεγέθους νάνο (nano) μετασχηματισμένες με οξείδια του σιδήρου. Στην τεχνολογία τροφίμων η εφαρμογή ρητινών έχει βρει χρήση στο διαχωρισμό αλάτων στον ορό γάλακτος, ο οποίος πραγματοποιείται σε μία κλίνη από ανιονικές και κατιονικές ρητίνες, με τον ορό να περνάει διαμέσου των στρωμάτων και να τον

διαχωρίζει από τα άλατα. Το αφαιρούμενο τυρόγαλο χρησιμοποιείται σε βρεφικά τρόφιμα και στη ζαχαροπλαστική. [16]

Το μεγαλύτερο μέρος των δαπανών εντοπίζεται στην αναγέννηση της ρητίνης με χημικά μέσα, ωστόσο ερευνάται τρόπος μείωσης του κόστους. Ακόμα, η χρήση ρητινών αποτελεί μία από τις καλύτερες μεθόδους εκτίμησης του διαθέσιμου φωσφόρου στα φυτά, μέσω της εκμετάλλευσης αιωρημάτων εδάφους και μετρήσεων απορρόφησης φωσφόρου από το σιτάρι. [1,16,17,18]

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε συνθετική ρητίνη επιγλωδρίνης-πολυαιθυλενιμίνης υψηλού μοριακού βάρους ως προσροφητικό υλικό (Εικόνα 10), η οποία παραχωρήθηκε από το εργαστήριο Ραδιοχημείας του Τομέα Γενικής και Ανόργανης Χημείας του τμήματος Χημείας ΑΠΘ.



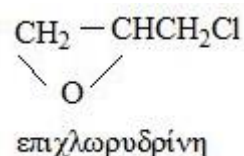
**Εικόνα 10: Συνθετική ρητίνη επιγλωδρίνης-πολυαιθυλενιμίνης (Σαρρή, 2011)**

## 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 5.1 Προσροφητικό υλικό

Η ρητίνη επιχλωρυδρίνης-πολυαιθυλενιμίνης παρασκευάστηκε σύμφωνα με τροποποίηση μεθόδου που αναφέρεται στη βιβλιογραφία. [4,24]

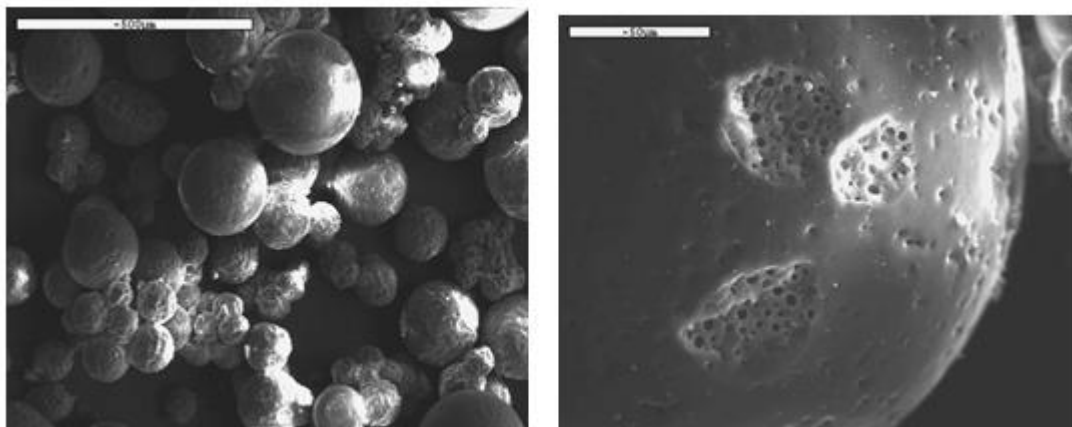
Για την παρασκευή των ρητινών χρησιμοποιήθηκε επιχλωρυδρίνη διαλυμένη σε υδατικό διάλυμα αμμωνίας. Η επιχλωρυδρίνη είναι ένα ενδιάμεσο προϊόν της συνθετικής διεργασίας της γλυκερόλης και ένα από τα συστατικά κλειδιά στην παρασκευή των εποξειδικών ρητινών.



Μετά το σχηματισμό του πολυμερούς αμμωνίας-επιχλωρυδρίνης, προστέθηκε πολυαιθυλενιμίνη υψηλού μοριακού βάρους. Ο χημικός τύπος της πολυαιθυλενιμίνης ο οποίος δίνεται από την προμηθεύτρια εταιρία (ALDRICH) είναι:

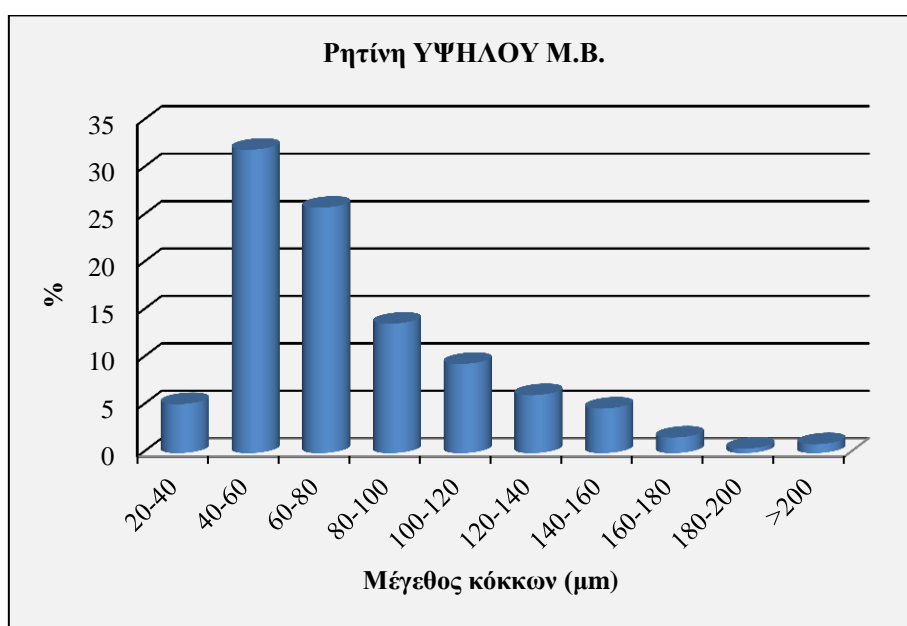


Μετά το πέρας της αντίδρασης, το υλικό που προέκυψε πλύθηκε με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκε σε αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τελικά σε πυριαντήριο στους 110 °C. Η ρητίνη χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα προσρόφησης χωρίς άλλη επεξεργασία. Ο χημικός τύπος της ρητίνης δεν έχει αποσαφηνιστεί με ακρίβεια. Η ρητίνη έχει την ιδιότητα να δεσμεύει ανιόντα, για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε για τη δέσμευση των φωσφορικών ιόντων. Οι μικροφωτογραφίες (Εικόνα 11) με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδειξαν ότι αποτελείται από ποικίλου μεγέθους κόκκους, οι οποίοι παρουσιάζουν πορώδη δομή. Στην επιφάνεια της ρητίνης υπάρχουν ιόντα χλωρίου, όπως έδειξε ανάλυση με SEM/EDS.



**Εικόνα 11: Μικροφωτογραφίες της ρητίνης πριν την προσρόφηση (Σαρρή, 2011)**

Οι κόκκοι παρουσιάζουν ευρεία κατανομή μεγέθους με μέσο όρο τα 80.5 µm (Εικόνα 12). Η ειδική επιφάνεια του υλικού είναι σχετική μικρή και ανέρχεται σε 0.410 m<sup>2</sup>/g



**Εικόνα 12: Κοκκομετρική σύσταση της ρητίνης (Σαρρή, 2011)**

Το υλικό δεν παρουσιάζει κρυσταλλικότητα και σε θερμική κατεργασία παρουσιάζει σταθερότητα μέχρι τη θερμοκρασία των 180-200 °C. Κατεργασία της ρητίνης με όξινα (pH 2) και βασικά (pH 10) διαλύματα έδειξε ότι δε λαμβάνει χώρα καμία σημαντική μεταβολή στη ρητίνη.

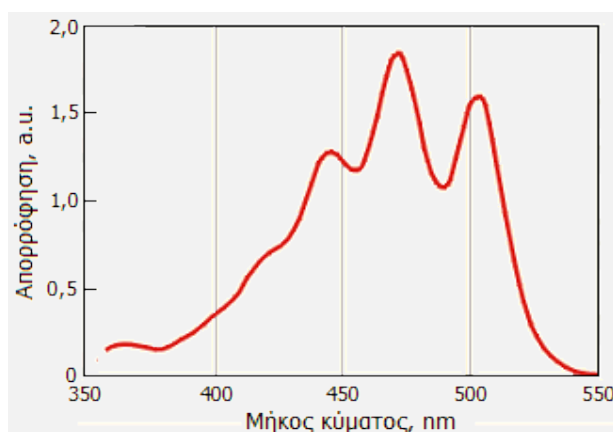
Η ρητίνη επιχλωρυδρίνης-πολυαιθυλενιμίνης έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση χρωμικών ιόντων, καθώς και ραδιενεργών ιόντων ιωδίου, βορίου, τεχνητίου και ουρανίου. [20]



## 5.2 Φασματοφωτομετρία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)

Η φασματοφωτομετρία ανήκει στις φασματοσκοπικές μεθόδους χημικής ανάλυσης, οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως για την επίλυση χημικών προβλημάτων που αφορούν τη δομή, την ταυτοποίηση, την κινητική και την ανάλυση διαφόρων ενώσεων. Τα πλεονεκτήματα των μεθόδων αυτών είναι η μικρή ποσότητα δείγματος προς ανάλυση και η διατήρησή του με το πέρας του πειράματος, και τέλος η ακρίβεια, η ευαισθησία και ο μικρός χρόνος διεξαγωγής του.

Η φασματοφωτομετρία βασίζεται στην επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας κατάλληλου κύματος πάνω σε μία ουσία. Η ακτινοβολία αυτή δεσμεύεται από τα μόρια της ύλης κάτι το οποίο προκαλεί ηλεκτρονικές διεγέρσεις, διεγέρσεις πυρήνων, αλλαγές σε περιστροφή και δόνηση μορίων. Όταν αποβληθεί το ποσό της απορροφούμενης ενέργειας τα άτομα και τα μόρια επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση. Η ένταση της απορρόφησης σε συνάρτηση με την συχνότητα της ακτινοβολίας (ή το μήκος κύματος της) καταγράφεται, κάτι που αποτελεί το φάσμα απορρόφησης (Εικόνα 13).



**Εικόνα 13: Τυπικό φάσμα απορρόφησης**

Οι ποσοτικές μετρήσεις που λαμβάνονται από τη φασματοφωτομετρία UV-Vis στηρίζεται στο γεγονός ότι η απορρόφηση της ακτινοβολίας εξαρτάται από την ποσότητα της ουσίας που την απορροφά. Αυτή η σχέση δίνεται από τον νόμο Beer – Lambert και εκφράζεται με τη σχέση

$$I = I_0 e^{-\varepsilon Cd} \text{ Όπου}$$

I: η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται

$I^0$ : η ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας

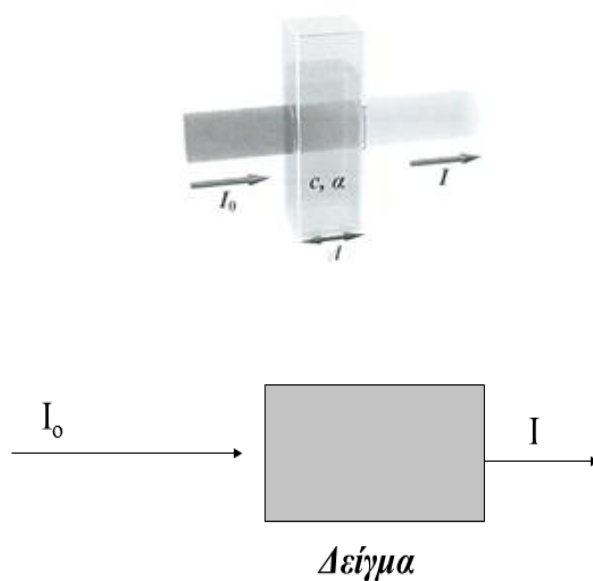
C: η συγκέντρωση του διαλύματος

d: η διαδρομή που κάνει η ακτινοβολία μέσα στο διάλυμα

$\epsilon$ : συντελεστής απορρόφησης που εξαρτάται από το μόριο που απορροφά σε ορισμένο διαλύτη και τη συχνότητα ακτινοβολίας (Εικόνα 14).

Με μετασχηματισμό της παραπάνω σχέσης προκύπτει:

$$A = \epsilon C d$$



Εικόνα 14: Ακτινοβολία που διέρχεται από κυψελίδα η οποία περιέχει διάλυμα χημικής ουσίας.

### 5.3 Αντιδραστήρια και όργανα

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

#### Υλικά

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

## Αντιδραστήρια

- Μολυβδαινικό αμμώνιο,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Πυκνό θειικό οξύ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Τρυγικό καλιοαντιμονύλιο,  $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}$
- Ασκορβικό οξύ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$
- Πυκνό φωσφορικό οξύ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- Αλβουμίνη
- Λακτόζη
- Νιτρικό νάτριο  $\text{NaNO}_3$

## Συσκευές

- Αναλυτικός ζυγός Kern
- pH-μετρο Metrohm 691
- Περιστροφικός αναδευτήρας
- Θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας
- Φυγόκεντρος Hettich EBA 20
- Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού (UV-Vis) της εταιρείας Thermo, μοντέλο Helios

## 5.4 Προσδιορισμός φωσφορικών

Ο προσδιορισμός των φωσφορικών ιόντων έγινε φασματοφωτομετρικά, σύμφωνα με εγκεκριμένη μέθοδο από τον Οργανισμό για την προστασία του περιβάλλοντος των ΗΠΑ. [21]

## 5.5 Παρασκευή διαλυμάτων

Για την ανάλυση παρασκευάζονται τα εξής διαλύματα:

- Διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου

Ζυγίζονται 15g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , διαλύονται σε απιονισμένο νερό και φέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL. Η φιάλη συμπληρώνεται με απιονισμένο νερό μέχρι τη χαραγή και αναδεύεται.

- Διάλυμα  $H_2SO_4$  5N:

140mL πυκνού  $H_2SO_4$  προστίθενται με προσοχή σε απιονισμένο νερό και αραιώνονται στο 1L.

- Διάλυμα τρυγικού καλιοαντιμονιού

0,68 g τρυγικό καλιοαντιμονύλιο διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται στα 500mL

- Διάλυμα ασκορβικού οξέος

5,4 g ασκορβικό οξύ διαλύονται σε απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώνεται στα 100 mL.

Η παρασκευή του αντιδραστηρίου χρώματος γίνεται με την ανάμιξη 20mL διαλύματος μολυβδαινικού αμμωνίου, 50mL διαλύματος  $H_2SO_4$ , 20mL διαλύματος ασκορβικού οξέος και 10mL διαλύματος τρυγικού καλιοαντιμονιού. Απαραίτητη είναι η ανάδευση μετά από κάθε προσθήκη. Σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL προστίθενται τόσα mL από το δείγμα που θα μετρήσουμε ώστε η συγκέντρωση στη φιάλη των 25 mL να είναι μέχρι 10 mgP/L και 4 mL αντιδραστηρίου χρώματος. Συμπληρώνεται στη χαραγή με απιονισμένο νερό. Ανάμιξη και ηρεμία για 10 min. Τέλος μετράται η απορρόφηση στα 885nm. [21]

## **5.6 Παρασκευή διαλυμάτων φωσφορικών για τη μελέτη της προσρόφησης**

Παρασκευάστηκε διάλυμα φωσφορικών συγκέντρωσης 1000 mg P/L με ζύγιση 2,19g  $KH_2PO_4$  και διάλυσή του σε απιονισμένο νερό σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL. Από αυτό το διάλυμα παρασκευάστηκαν στην συνέχεια διαλύματα συγκεντρώσεων 50, 100, 130, 150, 180, 200, 230, 250, 270, 300 mg P/L

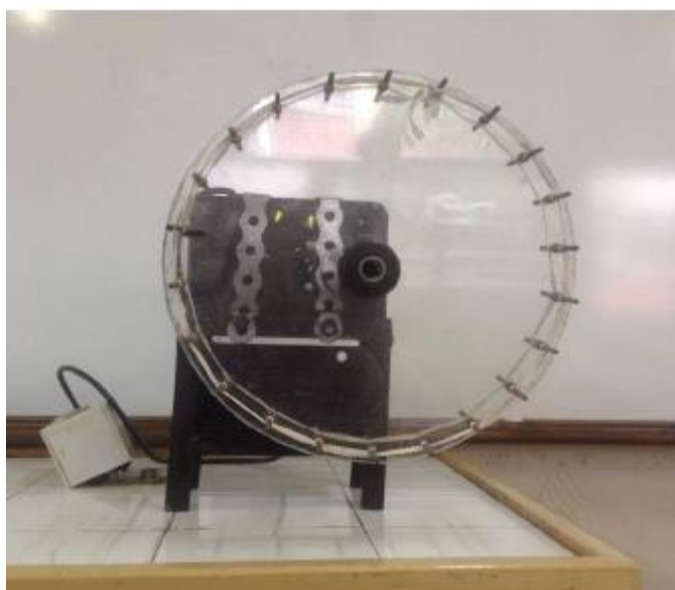
## **5.7 Προσδιορισμός της τιμής pH βέλτιστης προσροφητικής ικανότητας**

Η προσρόφηση από υδατικά διαλύματα εξαρτάται άμεσα από την τιμή pH. Η τιμή pH επηρεάζει το φορτίο της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού καθώς και τα χημικά είδη του προσροφούμενου συστατικού. Η προσρόφηση αυξάνει σε ένα εύρος τιμών, περιοχή η οποία ονομάζεται «κορυφή της προσρόφησης».



**Εικόνα 15: Διαδικασία προετοιμασίας δειγμάτων.**

Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής του pH τοποθετήθηκαν 10 mL διαλύματος φωσφορικών συγκέντρωσης 100 mg/L και ρυθμίστηκε το pH των διαλυμάτων σε τιμές pH 2-9 προσθέτοντας αραιό διάλυμα NaOH ή HCl αντίστοιχα. Στη συνέχεια προστέθηκαν σε κάθε σωλήνα 25 mg προσροφητικού υλικού και οι σωλήνες τοποθετήθηκαν σε περιστροφικό αναδευτήρα για 24 h (Εικόνα 16). Ακολούθησε φυγοκέντρηση και προσδιορισμός της συγκέντρωσης ισορροπίας των φωσφορικών στο υπερκείμενο υγρό. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν και ελήφθη ο μέσος όρος των μετρήσεων.



**Εικόνα 16: Περιστροφικός αναδευτήρας**

## 5.8 Μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης – ισόθερμες προσρόφησης

Σε σωλήνες φυγοκέντρου πολυπροπυλενίου τοποθετήθηκαν 10mL από κάθε διάλυμα φωσφορικών διαφορετικών συγκεντρώσεων. Έγινε ρύθμιση του pH των διαλυμάτων στη βέλτιστη τιμή με την προσθήκη αραιών διαλυμάτων HCl 0.01N ή NaOH 0.01N. Έπειτα προστέθηκαν σε κάθε σωλήνα 25mg ρητίνης. Ακολούθησε 24ωρη ανάδευση στον περιστροφικό αναδευτήρα. Στην συνέχεια, αφού μετρήθηκε η τιμή του pH μετά την ισορροπία ( $pH_{eq}$ ), φυγοκεντρήθηκαν για το διαχωρισμό της υγρής από τη στερεή φάση (Εικόνα 17). Τέλος, μετρήθηκε η συγκέντρωση ισορροπίας των φωσφορικών στο υπερκείμενο διάλυμα φασματοφωτομετρικά (Εικόνα 18). Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν και ελήφθη ο μέσος όρος των μετρήσεων.



**Εικόνα 17: Φυγόκεντρος HettichEBA 20.**



**Εικόνα 18: Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους – ορατού (UV-Vis) της εταιρείας Thermo, μοντέλο Helios.**

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

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

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

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

$V$ , ο όγκος του διαλύματος L

$m$ , η μάζα του προσροφητικού υλικού g

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

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

## **5.9 Έλεγχος επίδρασης ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά**

### **5.9.1 Επίδραση ιοντικής ισχύος και νιτρικών ιόντων**

Παρασκευάστηκε διάλυμα φωσφορικών αρχικής συγκέντρωσης 100 mg P/L και ρυθμίστηκαν το pH στην τιμή 7.5 και η θερμοκρασία στους 20 °C. Σε σωλήνες φυγοκέντρου προστέθηκε όγκος διαλύματος 10 mL. Προστέθηκαν σε κάθε σωλήνα 85 mgNaNO<sub>3</sub>, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει συγκέντρωση NaNO<sub>3</sub> 0.1M.

Ακολούθησε 24ωρη ανάδευση στον περιστροφικό αναδευτήρα. Στην συνέχεια αφού μετρήθηκε η τιμή του  $pH_{eq}$  τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για το διαχωρισμό της υγρής από τη στερεή φάση. Τέλος, μετρήθηκε η συγκέντρωση ισορροπίας των φωσφορικών στο υπερκείμενο διάλυμα φασματοφωτομετρικά.

### **5.9.2 Επίδραση πρωτεϊνών και σακχάρων**

Τα απόβλητα των γαλακτοβιομηχανιών περιέχουν επίσης λακτόζη και πρωτεΐνες του ορού του γάλακτος, όπως η γαλακταλβουμίνη. Έτσι, ελέγχθηκε η επίδραση της ύπαρξης των ουσιών αυτών στην προσρόφιση των φωσφορικών.

Παρασκευάστηκε διάλυμα φωσφορικών αρχικής συγκέντρωσης 100 mg P/L και ρυθμίστηκαν το pH στην τιμή 7.5 και η θερμοκρασία στους 20 °C. Σε σωλήνες φυγοκέντρου προστέθηκε όγκος διαλύματος 10 mL. Προστέθηκαν 50mg λακτόζης σε κάθε σωλήνα και 25 mg ρητίνης. Ακολούθησε 24ωρη ανάδευση στον περιστροφικό αναδευτήρα. Στην συνέχεια αφού μετρήθηκε η τιμή του  $pH_{eq}$  τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για το διαχωρισμό της υγρής από τη στερεή φάση. Τέλος, μετρήθηκε η συγκέντρωση ισορροπίας των φωσφορικών στο υπερκείμενο διάλυμα φασματοφωτομετρικά.

Πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία για τον έλεγχο της επίδρασης πρωτεϊνών. Στους σωλήνες προστέθηκαν 50mg αλβουμίνης αντί λακτόζης.

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν και ελήφθη ο μέσος όρος των μετρήσεων.

### **5.10 Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού**

Για την πραγματοποίηση της μελέτης της επίδρασης της ποσότητας του προσροφητικού υλικού σε σχέση με τον όγκο του διαλύματος παρασκευάστηκε διάλυμα φωσφορικών αρχικής συγκέντρωσης 150 mgP/L και ρυθμίστηκαν το pH στην τιμή 7.5 και η θερμοκρασία στους 20 °C. Σε σωλήνες φυγοκέντρου προστέθηκε όγκος διαλύματος 10 mL. Για κάθε σωλήνα ζυγίστηκαν διαφορετικές ποσότητες προσροφητικού υλικού, 15, 25, 40, 55 και 70 mg. Ακολούθησε 24ωρη περιστροφή στον περιστροφικό αναδευτήρα. Στην συνέχεια μετρήθηκε η τιμή του  $pH_{eq}$  ακολούθησε φυγοκέντρωση και τέλος μετρήθηκε η συγκέντρωση ισορροπίας των φωσφορικών. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν και ελήφθη ο μέσος όρος των μετρήσεων.



### 5.11 Επίδραση της θερμοκρασίας

Σε υδρόλουτρο ρυθμίστηκε η θερμοκρασία του νερού στις θερμοκρασίες των 40, 55 και 70°C και έπειτα τοποθετήθηκαν μέσα σε ποτήρια ζέσεως συγκεκριμένες συγκεντρώσεις διαλυμάτων φωσφορικών και ρητίνης. Έγινε η ρύθμιση του pH των διαλυμάτων στη βέλτιστη τιμή. Ακολούθησε 24ωρη περιστροφή στον περιστροφικό αναδευτήρα. Στην συνέχεια αφού μετρήθηκε η τιμή του pH μετά την ισορροπία και φυγοκεντρήθηκαν για το διαχωρισμό της υγρής από τη στερεή φάση. Τέλος μετρήθηκε η συγκέντρωση ισορροπίας του φωσφόρου στο υπερκείμενο διάλυμα φασματοφωτομετρικά. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν και ελήφθη ο μέσος όρος των μετρήσεων.

### 5.12 Κινητική μελέτη

Η επίδραση του χρόνου επαφής μεταξύ του προσροφητικού υλικού και του προσροφήματος είναι μία σημαντική παράμετρος στη μελέτη της προσρόφησης. Για την κινητική μελέτη της προσρόφησης ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: [22]

Παρασκευάστηκαν 200 mL διαλύματος φωσφορικών συγκεκριμένης αρχικής συγκέντρωσης,  $C_0$ . Το pH ρυθμίστηκε στην επιθυμητή τιμή με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων διαλύματος HCl ή NaOH 0.01M. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε υδρόλουτρο εφοδιασμένο με συσκευή ελέγχου - ρύθμισης της θερμοκρασίας. Όταν έφτασε στην επιθυμητή θερμοκρασία προστέθηκε 0.5g προσροφητικού υλικού. Ξεκίνησε χρονομέτρηση από την στιγμή που προστέθηκε η ποσότητα της. Δείγματα του μίγματος μικρού όγκου (~5 mL) ελήφθησαν ανά τακτά χρονικά διαστήματα με σύριγγα, διηθήθηκαν από φίλτρο μεμβράνης και στο διήθημα μετρήθηκε η συγκέντρωση,  $C_t$ , του ιόντος για τη χρονική στιγμή  $t$ . Η συγκέντρωση του προσροφημένου ιόντος ανά g υλικού στη χρονική στιγμή  $t$ ,  $q_t$ , δίνεται από τη σχέση:

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

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

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

$V$ , ο όγκος του διαλύματος L

$m$ , η μάζα του προσροφητικού υλικού g

### 5.13 Πειράματα έκλουσης

Οι δοκιμές εκπλυσιμότητας του προσροφητικού υλικού μετά την προσρόφηση έχουν σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την ασφαλή εναπόθεση του υλικού στο περιβάλλον μετά την προσρόφηση.

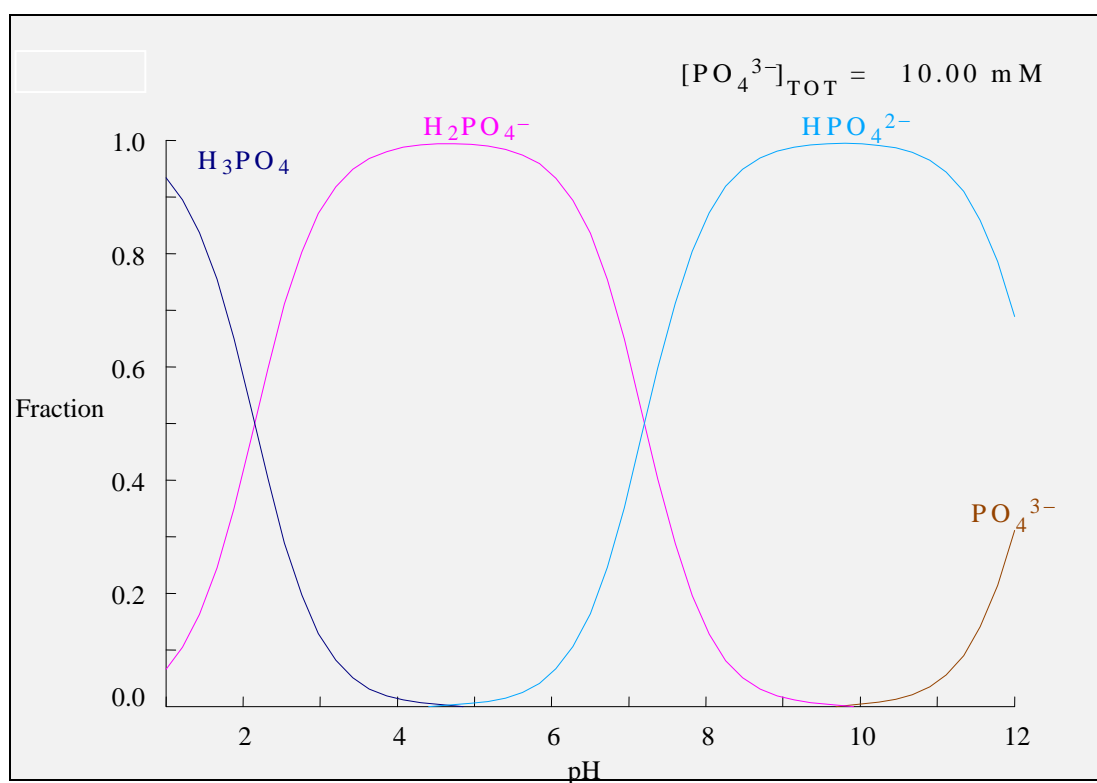
Η μελέτη αυτή έγινε με τη μέθοδο TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), σύμφωνα με τις προδιαγραφές της EPA (U.S. Environmental Protection Agency). [23]

Για την εφαρμογή της μεθόδου 100 mg ρητίνης φέρονται σε διάλυμα φωσφορικών υψηλής συγκέντρωσης και αφήνονται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24h ώστε να φορτιστεί το υλικό με τα φωσφορικά. Μετά την επίτευξη ισορροπίας, το μίγμα φυγοκεντρείται στις 4000 στροφές/min. Το στερεό πλένεται προσεκτικά με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθούν τα υπολείμματα του διαλύματος των φωσφορικών και τοποθετείται σε ορισμένο όγκο εκχυλιστικού διαλύματος σύμφωνα με τη μέθοδο TCLP. Το μίγμα παραμένει υπό ανάδευση για  $18 \pm 2$  h σε θερμοκρασία  $23 \pm 2$  °C. Μετά την παρέλευση του χρόνου εκχύλισης διαχωρίζεται η υγρή από τη στερεή φάση με φυγοκέντρωση. Στο υπερκείμενο υγρό γίνεται προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φωσφορικών.

## 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

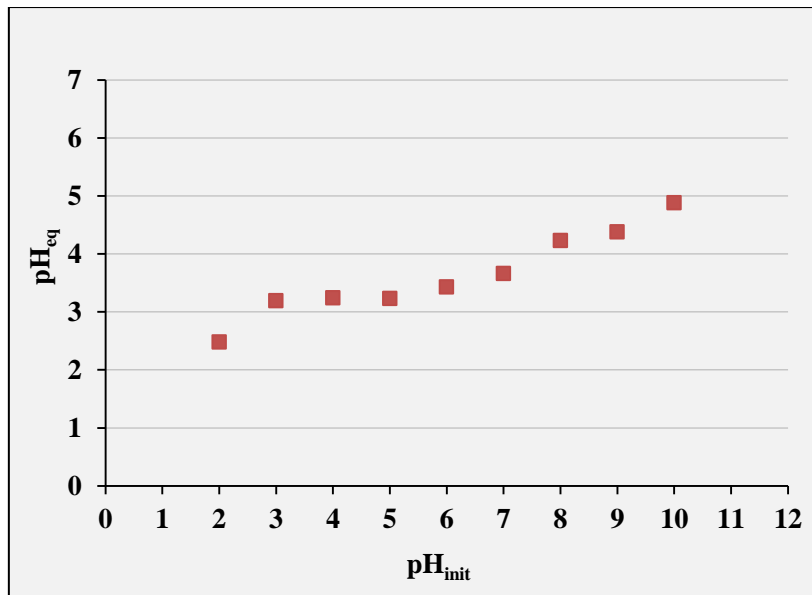
### 6.1 Επίδραση της τιμής pH στην προσρόφηση

Η τιμή του αρχικού pH των διαλυμάτων αποτελεί σημαντική παράμετρο στην προσρόφηση γιατί επηρεάζει το επιφανειακό φορτίο του προσροφητικού υλικού αλλά και το βαθμό ιονισμού του προσροφούμενου συστατικού. Γενικά, τα φωσφορικά ιόντα υπάρχουν σε τρεις διαφορετικές μορφές στα υδατικά διαλύματα: ως μονοσθενή ιόντα,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , ως δισθενή ιόντα  $\text{HPO}_4^{2-}$  ή ως τρισθενή ιόντα  $\text{PO}_4^{3-}$ . Σε ισχυρά όξινο περιβάλλον ( $\text{pH} < 2$ ) κυριαρχεί το ουδέτερο μόριο,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Τα μονοσθενή και δισθενή ιόντα υπάρχουν σε ασθενές όξινο έως αλκαλικό περιβάλλον και σε τιμές  $\text{pH} > 10$  τα φωσφορικά βρίσκονται κυρίως στην τρισθενή κατάσταση (Εικόνα 19).



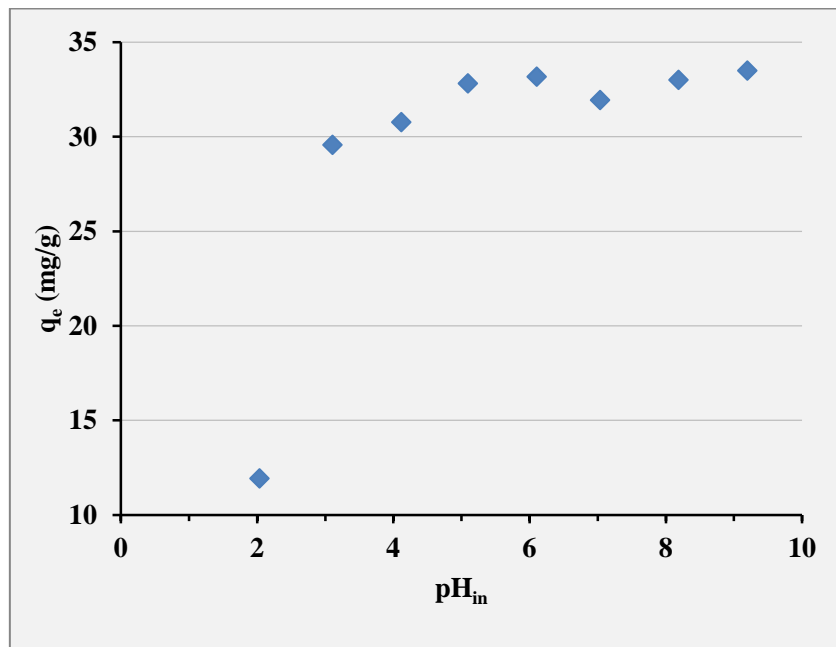
**Εικόνα 19:** Κατανομή των χημικών ειδών (speciation) των φωσφορικών ιόντων συναρτήσει του pH σε υδατικά διαλύματα,  $T=25^\circ\text{C}$  (πρόγραμμα MEDUSA).

Η προσθήκη της ρητίνης σε υδατικά διαλύματα προκαλεί ελάττωση της τιμής του pH (Εικόνα 20). Εφόσον η ρητίνη δεσμεύει ανιόντα, κατά την προσθήκη της σε υδατικό διάλυμα δεσμεύει ιόντα  $\text{OH}^-$  και παρουσιάζει ρυθμιστική δράση σταθεροποιώντας το pH σε τιμές 3-4.



**Εικόνα 20: Μεταβολή της τιμής του pH μετά την προσθήκη ρητίνης**

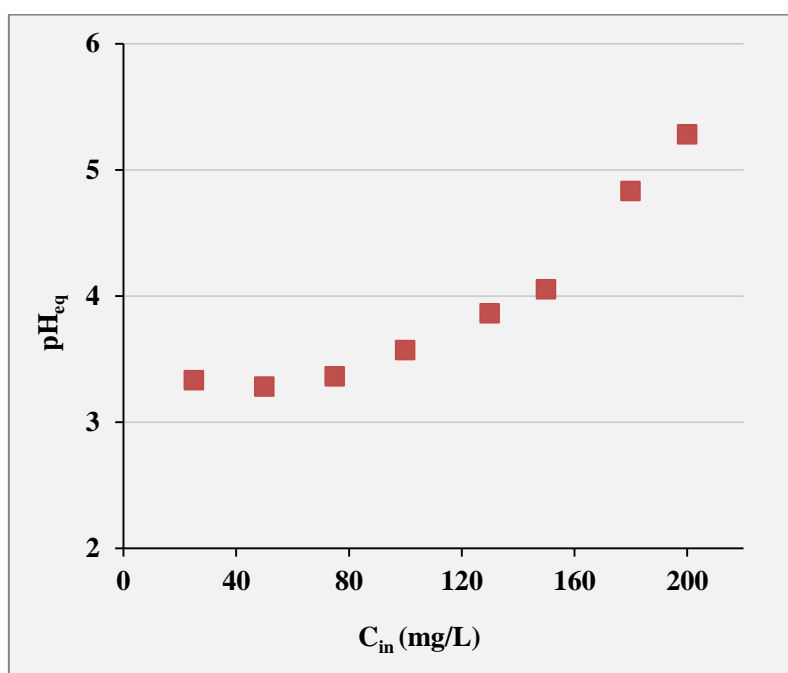
Στην Εικόνα 21 δίνεται το διάγραμμα της επίδρασης της αρχικής τιμής  $pH_{in}$  των διαλυμάτων στην προσρόφιση των φωσφορικών για συγκέντρωση 100 mgP/L και σταθερή αναλογία προσροφητικού υλικού/όγκου διαλύματος 2.5 g/L.



**Εικόνα 21: Επίδραση της αρχικής τιμής  $pH_{in}$  των διαλυμάτων P στην προσρόφιση (Ci: 100 mg/L, προσροφητικό υλικό: 2.5 g/L, T: 20°C, t: 24 h)**

Παρατηρείται πολύ μικρή τιμή προσρόφησης σε ισχυρά όξινο pH. Αυτό ερμηνεύεται απόλυτα από το διάγραμμα της κατανομής των χημικών ειδών των φωσφορικών ιόντων (Εικόνα 19), στο οποίο παρατηρείται ότι σε pH 2 επικρατεί η ουδέτερη μορφή, η οποία μη έχοντας φορτία δεν έλκεται και δεν συγκρατείται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Σε τιμές αρχικού pH πάνω από 3, στις οποίες κυριαρχούν τα φωσφορικά ιόντα παρατηρείται απότομη αύξηση στην προσρόφηση. Μέχρι την τιμή pH περίπου 6, υπάρχει μικρή αυξητική τάση στην προσρόφηση, η οποία παραμένει στη συνέχεια σταθερή. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε για τα πειράματα προσρόφησης η τιμή pH των διαλυμάτων να είναι περίπου στο 7.5, που είναι και η τιμή φυσικού pH των διαλυμάτων φωσφορικών.

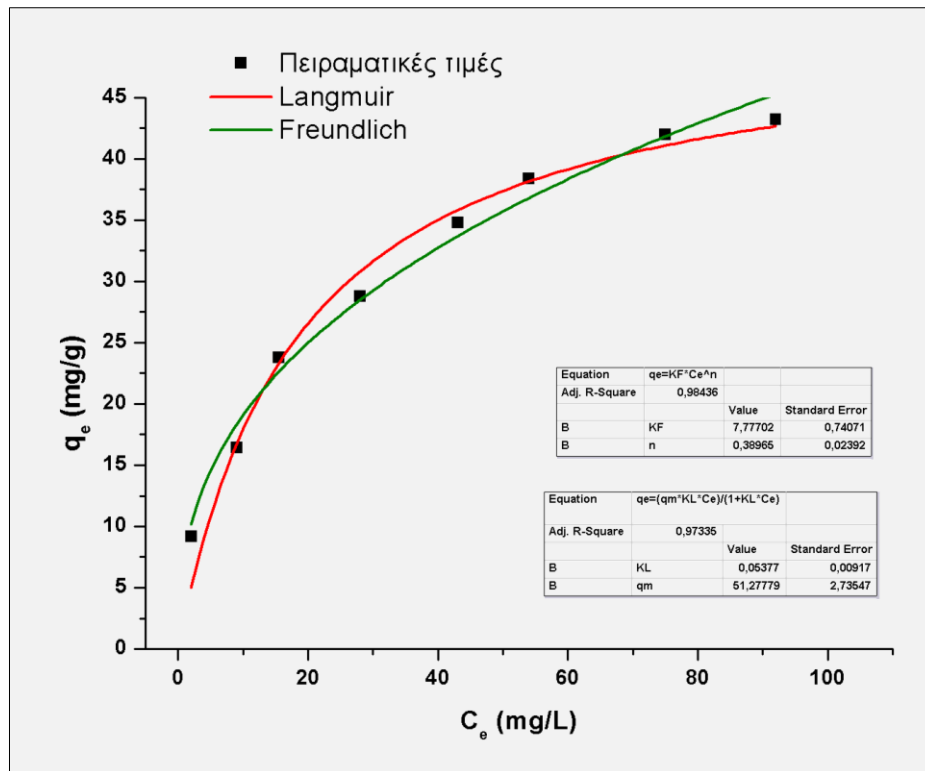
Με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των φωσφορικών παρατηρείται αύξηση στην τιμή του  $pH_{eq}$ , η οποία οφείλεται σε απελευθέρωση υδροξυλίων στο διάλυμα κατά τη δέσμευση των φωσφορικών, όπως διαπιστώνεται στην Εικόνα 22.



**Εικόνα 22: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των διαλυμάτων στην τιμή του  $pH_{eq}$  ( $pH_{in}$ : 7.5, προσροφητικό υλικό: 2.5 g/L, T: 20°C, t: 24 h)**

## 6.2 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης- Ισόθερμες προσρόφησης

Η μελέτη της ισορροπίας προσρόφησης πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την ασυνεχή μέθοδο σε θερμοκρασία δωματίου σε διαλύματα φωσφορικών αρχικών συγκεντρώσεων από 25 έως 200 mg/L και ποσότητα προσροφητικού υλικού 25 mg/L (Εικόνα 23).



**Εικόνα 23: Ισόθερμη προσρόφησης και η μη γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στα μοντέλα Langmuir και Freundlich (pH<sub>in</sub>: 7.5, προσροφητικό υλικό: 2.5 g/L, T: 20°C, t: 24 h)**

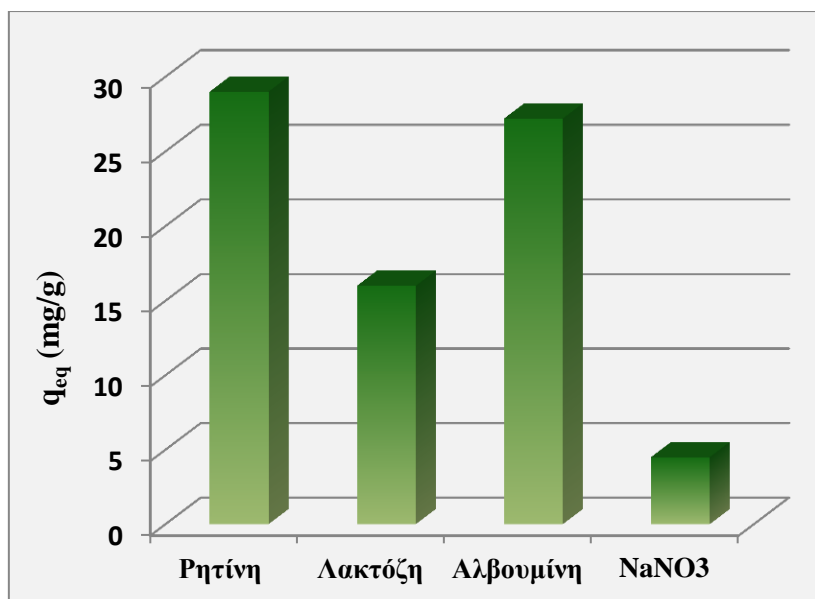
Στον Πίνακα 8 δίνονται οι παράμετροι των εξισώσεων Langmuir και Freundlich, όπως προκύπτουν από τη γραμμική προσαρμογή των δεδομένων στα μοντέλα. Σύμφωνα με τον συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  η προσρόφηση των φωσφορικών περιγράφεται εξίσου καλά και από τις δύο εξισώσεις με καλύτερη προσαρμογή στην εξίσωση Freundlich. Αυτό φαίνεται και από την μέγιστη προσροφητική ικανότητα, η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση Langmuir στην τιμή 50 mg/g. Η τιμή αυτή είναι λίγο μεγαλύτερη από τη μέγιστη προσρόφηση που παρατηρείται πειραματικά γεγονός που αποδεικνύει την αυξητική τάση της προσρόφησης, όπως πρεσβεύει το μοντέλο Freundlich.

**Πίνακας 8: Παράμετροι των μοντέλων Langmuir και Freundlich για την προσρόφιση των φωσφορικών, όπως προκύπτουν από τη γραμμική προσαρμογή**

Μοντέλα ισοθέρμων	Langmuir			Freundlich		
Παράμετροι	$q_m$ (mg/g)	$k_L$ (L/mg)	$R^2$	$1/n$	$k_F$	$R^2$
Τιμές	50.00	0.062	0.987	0.419	6.97	0.990

### 6.3 Μελέτη επίδρασης ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά

Η επίδραση των ανταγωνιστικών ουσιών μελετήθηκε με την προσθήκη νιτρικών, λακτόζης και αλβουμίνης. Στην Εικόνα 24 φαίνεται σχηματικά η επίδραση κάθε ουσίας στην προσροφητική ικανότητα της ρητίνης. Παρατηρείται ότι η αλβουμίνη ελάχιστα επιδρά στην απομάκρυνση των φωσφορικών από υδατικά διαλύματα. Η γαλακταλβουμίνη έχει ισοηλεκτρικό σημείο 4.6. Μελέτες ρόφησης α-λακταλβουμίνης σε θετικά φορτισμένες έδειξαν ότι η βέλτιστη προσρόφιση γίνεται σε τιμές pH λίγο κατώτερες από το ισοηλεκτρικό σημείο. Η παρουσία λακτόζης επιφέρει μικρή ελάττωση της προσροφητικής ικανότητας της ρητίνης, στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχει έρευνα ρόφησης της λακτόζης ώστε να μπορεί να ερμηνευτεί η παρεμπόδιση. Τέλος, η ύπαρξη νιτρικών ιόντων μειώνει κατά πολύ τη ρόφιση των φωσφορικών. Το ανταγωνιστικού αρνητικό φορτίο τους και το μικρότερο μέγεθος συμβάλλουν στον ανταγωνισμό τους με τα φωσφορικά ιόντα. Το γεγονός αυτό αποτελεί μία ένδειξη ότι ο τρόπος συγκράτησης των φωσφορικών στην επιφάνεια της ρητίνης γίνεται με φυσικές δυνάμεις έλξης και όχι με τη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των ενεργών κέντρων και του προσροφούμενου υλικού. [24,25,26]

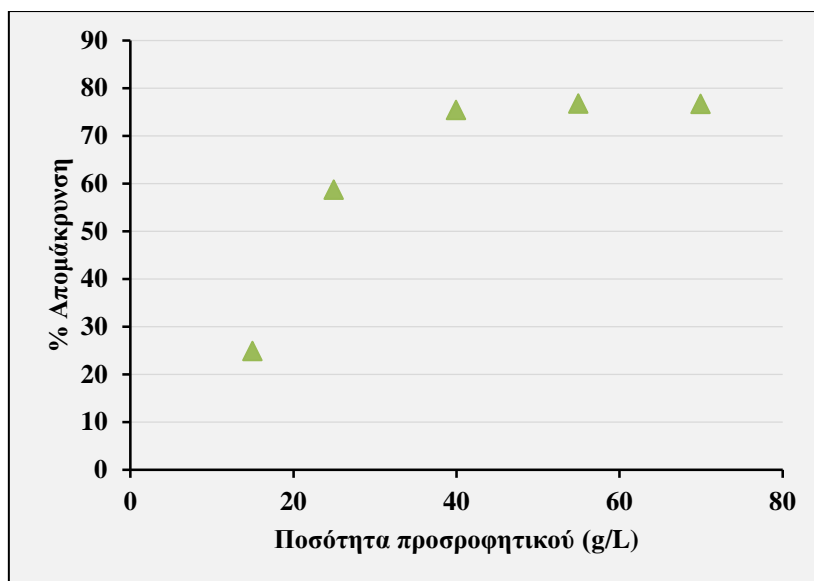


**Εικόνα 24: Επίδραση των ανταγωνιστικών ουσιών για τα τρία προσροφητικά υλικά ( $C_{in}$ :200 mg/L,  $pH_{in}$ : 7.5, προσροφητικό υλικό: 2.5 g/L, T: 20°C, t: 24 h)**

#### 6.4 Μελέτη επίδρασης της ποσότητας του προσροφητικού υλικού

Κατά τη μελέτη της επίδρασης του λόγου της μάζας του προσροφητικού υλικού προς τον όγκο του διαλύματος παρατηρείται μεγάλη αύξηση του ποσοστού της ρόφησης των φωσφορικών από τη ρητίνη με την αύξηση της μάζας του υλικού από τα 15 mg μέχρι τα 40 mg. Προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας υλικού δεν προκαλεί καμία αύξηση στο ποσοστό δέσμευσης των φωσφορικών. Πιθανόν, λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης των σωματιδίων της ρητίνης αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων της με αποτέλεσμα να μειώνεται η επιφάνεια ρόφησης (Εικόνα 25).

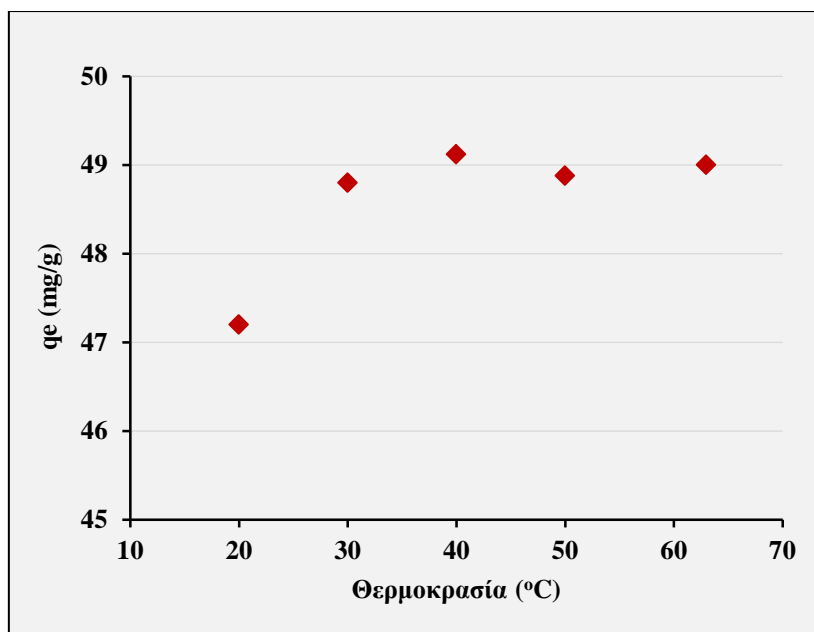




**Εικόνα 25: Επίδραση της ποσότητας της ρητίνης στην απομάκρυνση φωσφορικών ( $C_{in}$ :150 mg/L,  $pH_{in}$ : 7.5, T: 20°C, t: 24 h)**

### 6.5 Μελέτη επίδρασης της θερμοκρασίας

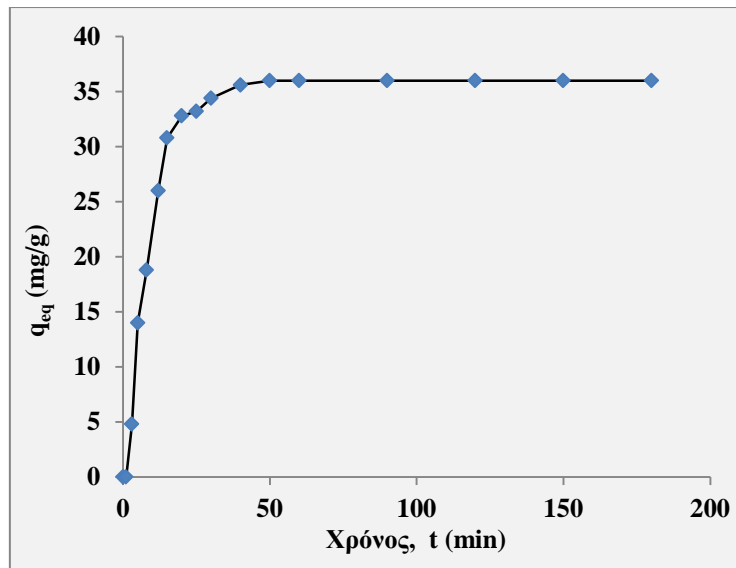
Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 26, η ρόφιση των φωσφορικών στη ρητίνη επηρεάζεται ελάχιστα από την αύξηση της θερμοκρασίας, όταν το εύρος αυτής κυμαίνεται σε τιμές από 20 έως 60 °C. Συγκεκριμένα, αύξηση της θερμοκρασίας από τους 20 στους 30 °C επιφέρει μικρή αύξηση στην κατακράτηση των φωσφορικών. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αφήνει ανεπηρέαστη την προσροφητική ικανότητα του υλικού.



**Εικόνα 26: Επίδραση της θερμοκρασίας στη ρόφηση των φωσφορικών ( $C_{in}$ :100 mg/L,  $pH_{in}$ : 7.5, προσροφητικό υλικό: 2.5 g/L, t: 24 h)**

### 6.6 Κινητική μελέτη

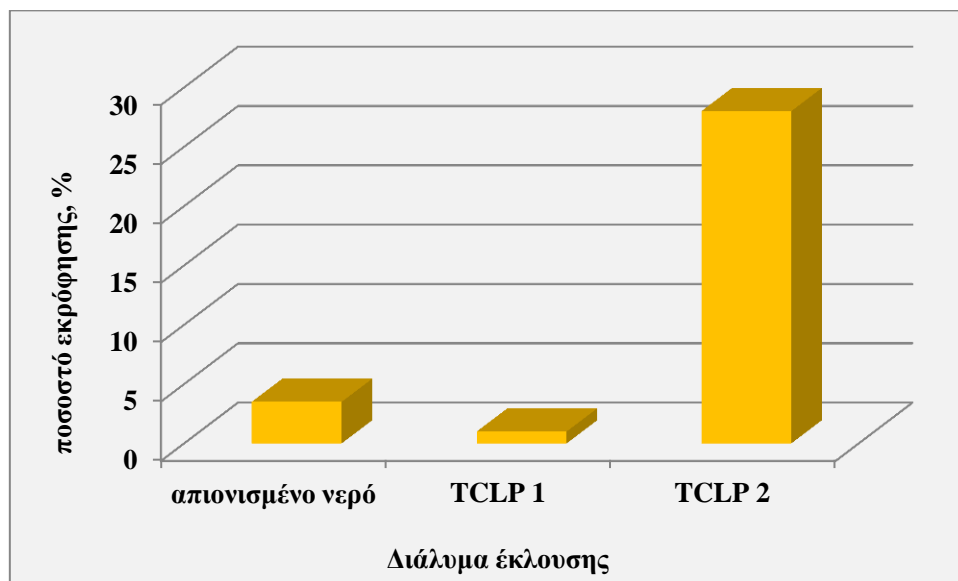
Για την πραγματοποίηση της κινητικής μελέτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα φωσφορικών αρχικής συγκέντρωσης 150 mg P/L, θερμοκρασίας 20 °C και τιμής αρχικού pH 7.5-8. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 27, η ρόφηση των φωσφορικών είναι μία πολύ γρήγορη διεργασία. Η προσρόφηση αυξάνει με μεγάλη ταχύτητα στην αρχή, λόγω των πολλών ελεύθερων θέσεων στην επιφάνεια προσρόφησης και της αυξημένης συγκέντρωσης του υλικού προσρόφησης που βοηθάει την ταχύτητα αντίδρασης. Ήδη στα πρώτα 15 λεπτά έχει ολοκληρωθεί το μεγαλύτερο ποσοστό ρόφησης. Στη συνέχεια μειώνεται σημαντικά ο ρυθμός ρόφησης και μετά τα 40 min η συγκέντρωση ισορροπίας παραμένει σταθερή.



Εικόνα 27: Διάγραμμα κινητικής της διεργασίας ρόφησης των φωσφορικών στη ρητίνη ( $C_{in}:150 \text{ mg/L}$ ,  $pH_{in}: 7.5$ , προσροφητικό υλικό:  $2.5 \text{ g/L}$ )

### 6.7 Πειράματα έκλουσης

Για τον έλεγχο της ασφαλούς διαχείρισης της ρητίνης μετά την προσρόφηση των φωσφορικών πραγματοποιήθηκε έκλουση με τα απιονισμένο νερό καθώς και με τα διαλύματα της μεθόδου TCLP. Το διάλυμα TCLP 1 είναι μερικώς εξουδετερωμένο με NaOH διάλυμα οξικού οξέος με τιμή pH  $4.93 \pm 0.05$  και το διάλυμα TCLP2 είναι διάλυμα οξικού οξέος με τιμή pH  $2.88 \pm 0.05$



Εικόνα 28: Ποσοστό εκρόφησης των φωσφορικών μετά από έκλουση με απιονισμένο νερό και διαλύματα TCLP 1 και 2.

Οι μετρήσεις των φωσφορικών στα αντίστοιχα διαλύματα μετά την έκλουσή τους έδειξαν ότι η χρήση απιονισμένου νερού και του διαλύματος TCLP1 δεν προκαλούν εκρόφιση των φωσφορικών από τη ρητίνη (Εικόνα 28). Τα φωσφορικά ιόντα συγκρατούνται ισχυρά στην επιφάνεια της ρητίνης και πολύ μικρό ποσοστό των προσροφημένων ιόντων περνάει στο εκλουστικό διάλυμα. Ως εκ τούτου η εναπόθεση της φορτισμένης με φωσφορικά ιόντα ρητίνης. Η χρήση πιο όξινων διαλυμάτων (TCLP2) επιφέρει μεγαλύτερη εκρόφιση των φωσφορικών (28%) και είναι καταλληλότερα για ανάκτηση του προσροφημένου υλικού.

## 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η ρητίνη επιχλωρυδρίνης- πολυαιθυλενιμίνης υψηλού μοριακού βάρους αποτελεί αποτελεσματικό προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων από υδατικά διαλύματα με μέγιστη προσροφητική ικανότητα 50 mgP/L, όπως προκύπτει από την εξίσωση Langmuir. Με βάση τη μέση περιεκτικότητα του φωσφόρου στα γαλακτοκομικά απόβλητα (περίπου 11-50 mg/L), η προσροφητική ικανότητα της συνθετικής ρητίνης είναι ικανοποιητική, διότι μπορεί να απομακρύνει σχεδόν όλη την ποσότητα του φωσφόρου από τα απόβλητα αυτά υπό τις κατάλληλες συνθήκες.
- Η βέλτιστη τιμή pH που προσροφούνται τα φωσφορικά ιόντα στη ρητίνη είναι από 7.5 έως 8.
- Τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται ταυτόχρονα από τις εξισώσεις Langmuir και Freundlich.
- Η ύπαρξη νιτρικών ιόντων έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της προσροφητικής ικανότητας.
- Η κινητική μελέτη έδειξε ότι η διεργασία είναι πολύ γρήγορη, ο ρυθμός απομάκρυνσης των φωσφορικών είναι πολύ μεγάλος στην αρχή και η ισορροπία επήλθε σε 50 min.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά ελάχιστα στην ταχύτητα απομάκρυνσης του φωσφόρου.
- Το απιονισμένο νερό και το διάλυμα TCLP1 δεν προκαλούν εκρόφηση των φωσφορικών από τη ρητίνη. Αυτό σημαίνει ότι η εναπόθεση του φορτωμένου υλικού είναι ασφαλής και δεν απελευθερώνει τα προσροφημένα φωσφορικά στο περιβάλλον. Η χρήση περισσότερο όξινων διαλυμάτων (TCLP2) επιφέρει μεγαλύτερη εκρόφηση των φωσφορικών (28%) και είναι καταλληλότερα για ανάκτηση του προσροφημένου υλικού.

## 8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Νταρακάς Ε., «Επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων», Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Θεσσαλονίκη 2006.
- [2] Pathak U., Das P., Banerjee P. & Datta S. (2015). «Treatment of Wastewater for a Dairy Industry Using Rice Husk as Adsorbent: Treatment Efficiency, Isotherm, Thermodynamics, and Kinetics Modelling. Journal of Thermodynamics», Vol. 2016, Article ID 3746316, 7p.
- [3] Δημητρέλη Γ., «Τεχνολογία και έλεγχος ποιότητας γάλακτος και γαλακτοκομικών προϊόντων», Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, Θεσσαλονίκη 2009.
- [4] Demirel B., Yenigun O. & Onay T. (2005). «Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review», *Process Biochemistry*, **40**, 2583-2595.
- [5] Kushwaha J., Srivastava V. & Mall I. (2011). «An Overview of Various Technologies for the Treatment of Dairy Wastewaters, Critical Reviews in Food Science and Nutrition», **51:5**, 442-452.
- [6] Χρήστου Ι., «Διαχείριση αποβλήτων βιομηχανίας τυροκομείων», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Θετικών Επιστημών & Τεχνολογίας, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα 2011.
- [7] Tikariha A. & Salu O. (2014). «Study of Characteristics and Treatments of Dairy Industry Waste Water. Journal of Applied & Environmental Microbiology», Vol. 2 No. 1, 16-22.
- [8] Rathod M., Mody K. & Basha S. (2014). «Efficient removal of phosphate from aqueous solutions by red seaweed», *Kappaphycusalvarezii*. *Journal of Cleaner Production*, **84**, 484-493.
- [9] Riahi K., Thayer B., Mammou A., Ammar A. & Jaafoura M. (2009). «Biosorption characteristics of phosphates from aqueous solution onto *Phoenix dactylifera* L. date palm fibers», *Journal of Hazardous Materials*, **170**, 511-519.
- [10] Singh J., Meshram R. & Ramteke D. S. (2011). «Production of Single cell protein and removal of 'COD' from dairy waste water», *European Journal of Experimental Biology*, **1 (3)**, 209-215.

- [11] Singh P., Singh R. & Imam M. (2014). «Waste water management in dairy industry: pollution abatement and preventive attitudes» *International Journal of Science, Environment and Technology*, Vol. 3 No. 2, 672-683.
- [12] Woumfo E., Siewe J. & Njopwouo D. (2015). «A fixed-bed column for phosphate removal from aqueous solutions using an andosol-bagasse mixture», *Journal of Environmental Management*, **151**, 450-460.
- [13] Καπνιστή Μ., «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη άμορφων και κρυσταλλικών τροποποιημένων προσροφητικών με βάση φωσφορικές ενώσεις του τιτανίου για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων και ραδιονουκλιδίων από υδατικά διαλύματα», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2015.
- [14] de-Bashan L. & Bashan Y. (2004). «Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003) », *Water Research*, 38, 4222-4246.
- [15] Καραγιαννίδου Ε. «Οι εποξειδικές κόλλες στην αποκατάσταση έργων τέχνης από γυαλί ή κεραμικό», Χημικό Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη 2005.
- [16] McGecham M. B. (2002). «Sorption of Phosphorus by Soil, Part 2: Measurement Methods, Results and Model Parameter Values», *Biosystems Engineering*, 82 (2), 115-130.
- [17] Bull M., Sterritt R. & Lester J. (1981). «Some Methods Available for Treatment of Waste Water in the Dairy Industry», *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 31, 579-583.
- [18] Yeoman S., Stephenson T., Lester J. N. & Perry R. (1988). «The Removal of Phosphorus During Wasterwater Treatment: A Review», *Environmental Pollution*, 49, 183-233.
- [19] Ebner A. D., Ritter J.A., Ploehn H. J., Kochen R. L. & Navratil J. D. (1999). «New magnetic field- enhanced process for the treatment of aqueous wastes», *Separation Science and Technology*, 34 (6&7), 1277-1300.
- [20] Σ. Σαρρή, «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη προσροφητικών υλικών για την απομάκρυνση ραδιενεργών και τοξικών ρύπων από υγρά διαλύματα», Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη (2011).
- [21] Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice E. W. Greenberg, A.E. & Franson, M.A.H. (2005). «Standard methods for the examination of water and waste water»,

21<sup>st</sup> edition, American Public Health Association (APHA) American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (AWE): Washington, DC.

- [22] Ji B., Shao F., Hu G., Zheng S., Zhang Q. & Xu Z.(2009) . «*Adsorption of methyltert-butylether (MTBE) from aqueousolution by porous polymeric adsorbents*», J. Hazard. Mater., 161, 81–87.
- [23] EPA Test Method 1311–TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure)
- [24] Galisteo F. & Norde W., (1995) «Adsorption of lysozyme and  $\alpha$ -lactalbumin on poly (styrenesulphonate) latices 1. Adsorption and desorption behavior» Colloids Surf.B 4, 375–387.
- [25] Rafael C.I. Fontana, Luis A. Minimb, Renata C.F. Bonomoa, Luis Henrique M. daSilvac & Valéria P.R. Minim (2013). «Adsorption isotherms and thermodynamics of -lactalbumin on an anionic exchanger», Fluid Phase Equilibria, 348, 39–44.
- [26] StănciucN. & Râpeanu G. (1998). «An overview of bovine  $\alpha$ -Lactalbumin structure and functionality» ,The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati Fascicle VI – Food Technology, 34(2): Review