



Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό  
Εκπαιδευτικό Ίδρυμα  
Θεσσαλονίκης Τμήμα  
Τεχνολογίας Τροφίμων



## **ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Χρήση υπολειμμάτων διαφόρων τύπων καφέ  
για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων  
από υδατικά διαλύματα**



**ΒΗΤΟΠΟΥΛΟΥ ΘΕΟΠΙΣΤΗ**

**ΔΙΖΕΗ ΔΑΝΑΗ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Μ. ΚΑΠΝΙΣΤΗ**

**ΣΙΝΔΟΣ 2017**

## **Ευχαριστίες**

Η παρούσα πτυχιακή πραγματοποιήθηκε στο Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, στο Εργαστήριο Χημείας του τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων. Ευχαριστούμε θερμά την επίκουρη καθηγήτρια κα. Καπνιστή Μαρία για την πολύτιμη βοήθεια της, για την υπομονή της και την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μας, κατά την διάρκεια υλοποίησης της πτυχιακής μας εργασίας .

## Πίνακας περιεχομένων

|  |                                     |
|--|-------------------------------------|
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....  | 5                                   |
| ABSTRACT .....   | 6                                   |
| 1. Εισαγωγή.....   | 7                                   |
| 2. Γενικά.....   | 8                                   |
| 2.1 Τα βαρέα μέταλλα .....   | 8                                   |
| 2.2 Ο Μολυβδος.....  | 9                                   |
| 2.2.1 Έκθεση σε Μόλυβδο από βιομηχανίες και τρόφιμα... <b>Error! Bookmark not defined.</b> |                                     |
| 2.2.2 Τοξικότητα Μολύβδου .....  | 9                                   |
| 2.3 Το κάδμιο .....  | 10                                  |
| 2.3.1 Έκθεση σε Κάδμιο από βιομηχανίες και τρόφιμα.....                                    | 10                                  |
| 2.3.2 Τοξικότητα Καδμίου .....   | 11                                  |
| 2.4 Το Μαγγάνιο .....  | <b>Error! Bookmark not defined.</b> |
| 2.4.1 Έκθεση σε Μαγγάνιο από βιομηχανίες και τρόφιμα .....                                 | 11                                  |
| 2.4.2 Τοξικότητα Μαγγανίου .....   | 13                                  |
| 2.5 Μέθοδοι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων.....  | 13                                  |
| 3. Αρχές της ρόφησης.....  | 15                                  |
| 3.1 Προσρόφηση και απορρόφηση.....   | 15                                  |
| 3.2 Βιορρόφηση.....  | 16                                  |
| 3.3 Φυσική και χημική προσρόφηση.....  | 17                                  |
| 3.4 Παράγοντες που επιδρούν στη ρόφηση.....  | 17                                  |
| 3.4.1 Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά προσροφητικού υλικού .....                            | 17                                  |
| 3.4.2 Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της προσροφούμενης ουσίας .....                       | 17                                  |
| 3.4.3 Τα χαρακτηριστικά του διαλύματος.....  | 18                                  |
| 3.5 Κινητική της Προσρόφησης.....  | 19                                  |
| 3.6 Ισόθερμες Προσρόφησης .....  | 19                                  |
| 3.7 Μοντέλα Ισόθερμων .....  | 20                                  |
| 4. Προσροφητικά μέσα.....  | 23                                  |
| 4.1 Παραπροϊόντα βιομηχανιών.....  | 24                                  |
| 5. Καφές.....  | 25                                  |
| 5.1 Παγκόσμια διάδοση.....   | 25                                  |
| 5.2 Ποικιλίες καφέ.....  | 26                                  |
| 5.3 Σύσταση καφέ .....   | 26                                  |
| 5.3.1 Σύσταση ωμού καφέ .....  | 26                                  |

|  |    |
|--|----|
| 5.3.2 Σύσταση χρησιμοποιημένου καφέ.....   | 27 |
| 5.4 Χρήση του καφέ ως βιορροφητικό μέσο.....   | 28 |
| 6. Πειραματική Διαδικασία.....   | 29 |
| 6.1 Αντιδραστήρια και όργανα.....  | 29 |
| 6.2 Παρασκευή διαλυμάτων.....  | 29 |
| 6.3 Προσδιορισμός του pH βέλτιστης προσρόφησης .....   | 30 |
| 6.4 Μελέτη της προσρόφησης – Ισόθερμες Προσρόφησης .....   | 31 |
| 6.5 Έλεγχος επίδρασης ανταγωνιστικού ιόντος .....  | 32 |
| 6.6 Προσδιορισμός του Pb, Cd, Mn με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης<br>φλόγας (FAS) ..... | 33 |
| 6.7 Προσορητικά υλικά.....   | 34 |
| 7. Αποτελέσματα και συζήτηση .....   | 35 |
| 7.1 Επίδραση της τιμής pH στην προσρόφηση .....  | 35 |
| 7.2 Ισοροπία της προσρόφησης – Ισόθερμες προσρόφησης.....  | 40 |
| 7.3 Επίδραση ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά .....  | 48 |
| 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....   | 51 |
| Βιβλιογραφικές αναφορές .....  | 53 |

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση των υδάτων με βαρέα μέταλλα αποτελεί σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα, δεδομένου ότι αυτά δεν αποικοδομούνται και συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς. Για τον καθαρισμό των υδάτων από τα βαρέα μέταλλα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές, μεταξύ των οποίων και η προσρόφηση. Η διαχείριση πάσης φύσεως στερεών αποβλήτων επίσης αποτελεί πρόκληση. Στην παρούσα εργασία διερευνάται η χρήση υπολειμμάτων διαφόρων ειδών καφέ, όπως ελληνικού, φίλτρου και espresso, ως βιορροφητικά υλικά για τον καθαρισμό υδάτων από βαρέα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και το μαγγάνιο. Τα στερεά υπολείμματα του καφέ πλύθηκαν με απιονισμένο νερό για να απομακρυνθούν τα υδατοδιαλυτά συστατικά, ξηράθηκαν, λειοτριβήθηκαν και πέρασαν από κόσκινο. Πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν με ασυνεχές σύστημα και σε αρχικές συγκεντρώσεις 25-200 mg/L σε διαφορετικές συνθήκες pH και ιοντικής ισχύος των διαλυμάτων. Η μέτρηση της συγκέντρωσης ισορροπίας έγινε με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS). Η μαθηματική επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων έγινε με τη γραμμική και μη γραμμική προσαρμογή τους σε μαθηματικά μοντέλα, όπως οι εξισώσεις Henry, Langmuir και Freundlich. Η αξιολόγηση της επάρκειας κάθε μοντέλου έγινε με τον υπολογισμό του συντελεστή  $R^2$ .

## ABSTRACT

One of the most serious environmental problems is the pollution with heavy metals, because they are not biodegradable and their presence in waters leads to bioaccumulation in living organisms, causing health problems. Various techniques have been used for heavy metal removal including adsorption. Solid waste management is also a challenge. In the present study the use of different coffee wastes, such as greek coffee, filter coffee and espresso, as biosorbents for the removal of heavy metals, such as lead, cadmium and manganese, from waters was investigated. The coffee residues were washed with distilled water to remove all soluble substances, dried, crushed and sieved. Sorption experiments were performed in a batch system in a concentration range from 25 to 200 mg/L, as a function of pH and ionic strength. Metal concentration was measured by atomic absorption spectrophotometry. The experimental data were fitted to Henry, Langmuir and Freundlich equations. The fitting was evaluated according to the determined coefficients,  $R^2$ .

## 1. Εισαγωγή

Ο καφές αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή ροφήματα ανά τον κόσμο. Ως εκ τούτου τεράστιες είναι οι ποσότητες των υπολειμμάτων καφέ που απορρίπτονται από τις βιομηχανίες τροφίμων αλλά και των ανθρώπων από προσωπική χρήση. Παρά το γεγονός ότι μέρος αυτών των υπολειμμάτων επαναχρησιμοποιείται είτε ως λίπασμα είτε ως ζωοτροφή, η μεγαλύτερη ποσότητα αυτών καταλήγει να καεί ως απόβλητο επιβαρύνοντας έτσι την ατμόσφαιρα με διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Στην προσπάθεια αξιοποίησης διάφορων παραπροϊόντων από βιομηχανικές μονάδες διερευνήθηκε και η δυνατότητα χρήσης υπολειμμάτων καφέ ως βιορροφητικό υλικό για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα.

Τα τελευταία χρόνια η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα μολυσμένα ύδατα έχει γίνει σημαντικό κομμάτι θέμα ερευνών λόγω της τοξικότητάς τους στους οργανισμούς και στο περιβάλλον, ακόμα κι αν βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις. Τα βαρέα μέταλλα δεν αποικοδομούνται, άρα έχουν την ικανότητα να περνούν στην τροφική αλυσίδα έχοντας ως αποτέλεσμα να συσσωρεύονται και να αυξάνεται η συγκέντρωσή τους στα ανώτερα τροφικά επίπεδα, όπου συνήθως σε αυτά ανήκει και ο άνθρωπος. Έτσι σκοπός της εργασίας είναι να βρεθεί ένας ακόμη τρόπος απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων ως προς τον άνθρωπο αλλά και το περιβάλλον.

Στην παρούσα πτυχιακή, χρησιμοποιήθηκαν υπολείμματα ελληνικού καφέ, καφέ φίλτρου και καφέ espresso για την απομάκρυνση ιόντων Cd, Pb και Mn από υδατικά διαλύματα. Η προσρόφιση διεξήχθη σε διάφορα συστήματα, μεταβάλλοντας τον χρόνο επαφής, τη συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων, τη συγκέντρωση προσροφητικού υλικού και το pH του διαλύματος. Για να εξασφαλιστεί η ισορροπία χρειάστηκαν 24 ώρες και η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης ήταν διαφορετική για κάθε μέταλλο και εξαρτήθηκε κυρίως από την συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων. Σε όλες τις πειραματικές διαδικασίες τα δεδομένα ισορροπίας προσρόφησης προσαρμόστηκαν στα μοντέλα ισόθερων Langmuir και Freundlich.

## 2. Γενικά

### 2.1 Τα βαρέα μέταλλα

Βαρέα μέταλλα θεωρούνται τα χημικά στοιχεία τα οποία το μοριακό τους βάρος ξεπερνά αυτό του σιδήρου (Fe), όπως για παράδειγμα είναι το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb), το χρώμιο (Cr), ο υδράργυρος (Hg), το μαγγάνιο (Mn) κ.α. Μπορούμε να τα συναντήσουμε ως στοιχεία του φλοιού της γης είτε αυτούσια είτε συνδυασμένα με άλλα χημικά στοιχεία. Σε κάποιο μικρό ποσοστό δύναται να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό διαμέσου της τροφής, του νερού ή του ατμοσφαιρικού αέρα. Παρόλα αυτά ορισμένα από τα βαρέα μέταλλα αν ληφθούν σε συγκεκριμένη ποσότητα καθίστανται ωφέλιμα έως και απαραίτητα για τον ανθρώπινο οργανισμό όπως είναι ο σίδηρος (Fe), το μαγγάνιο (Mn) κ.α. τα οποία ονομάζονται ιχνοστοιχεία. Όμως χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στην προσλαμβανόμενη ποσότητα διότι αν αυτή ξεπεράσει τα επιθυμητά όρια τα καθιστά τοξικά για τον άνθρωπο. Στη συγκεκριμένη εργασία ασχοληθήκαμε με τρία από τα βαρέα μέταλλα τον Μόλυβδο (Pb), το Κάδμιο (Cd) και το Μαγγάνιο (Mn).<sup>1,2,3</sup>

### 2.2 Ο Μόλυβδος

Ο μόλυβδος είναι ένα από τα πιο τοξικά βαρέα μέταλλα και έχει ανακαλυφθεί από την αρχαιότητα. Εμφανίζεται στο φλοιό της γης, το χρώμα του είναι κυανό-γκρι και η υφή του μαλακή. Έχει ατομικό αριθμό 82, ατομική μάζα 207,2 g/mol και χαμηλό σημείο τήξης στους 327°C. Σπάνια συναντάται στη φύση μεμονωμένο αλλά κυρίως συνδυασμένο με άλλα μέταλλα (ενώσεις μολύβδου). Ο μόλυβδος αποτελεί μέταλλο το οποίο διαμορφώνεται με ευκολία και χρησιμοποιείται για δημιουργία κραμάτων.<sup>4</sup>

**Πίνακας 1: Βασικά χαρακτηριστικά του μολύβδου**

|                  |                           |
|------------------|---------------------------|
| Χημικό Σύμβολο   | Pb                        |
| Ατομικός Αριθμός | 82                        |
| Ατομική Μάζα     | 207.2 g/mol <sup>-1</sup> |
| Σημείο Τήξης     | 327 °C                    |
| Χρώμα            | Κυανό-γκρι                |



## 2.2.1 ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ΜΟΛΥΒΔΟ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΑ

Ο μόλυβδος είναι διασκορπισμένος στο περιβάλλον σε πολλές μορφές. Στο νερό εισέρχεται από απόβλητα μεταλλουργίας και γενικά από την ανακύκλωση. Ο οργανικός μόλυβδος χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο στη βενζίνη. Έτσι έχουμε ως αποτέλεσμα έκλυση μολύβδου στο περιβάλλον σε υψηλά ποσοστά λόγω καυσαερίων. Γι' αυτό και παρατηρήθηκε τα τελευταία χρόνια προσπάθεια να ελαχιστοποιηθεί η χρήση του λόγω μόλυνσης του περιβάλλοντος. Καταλήγουμε λοιπόν σε έναν αέναο κύκλο παρουσίας του μολύβδου είτε βρίσκεται στον ατμοσφαιρικό αέρα, είτε στο έδαφος και το νερό. Ο μόλυβδος είναι στοιχείο που συσσωρεύεται στους ζώντες οργανισμούς, όπου σε μια τροφική αλυσίδα με τελευταίο τον άνθρωπο θα υπάρχει αθροιστική συγκέντρωση και αυτό να έχει ως αποτέλεσμα κάποια πρόκληση βλάβης στον οργανισμό του. Ο μόλυβδος έχει την δυνατότητα να χρησιμοποιείται και σε μορφή μετάλλου κυρίως όμως σε κράματα με άλλα μέταλλα παρά αυτούσιος. Σημαντική ήταν η χρήση του για την κατασκευή σωλήνων όπου όταν διαπερνάται από αυτούς πόσιμο νερό μπορεί να παρασύρει μικρά μόρια μολύβδου από την επιφάνεια των σωλήνων και να καταλήξει στον άνθρωπο. Στους σωλήνες χρησιμοποιείται ως επικάλυψη αλκαλικός ανθρακικός μόλυβδος για προστασία κατά της διάβρωσης. Επιπλέον έντονη είναι η χρήση του σε μέταλλα και σμάλτα σε βιομηχανικό επίπεδο, αν και έχει γίνει εξίσου σημαντική προσπάθεια της μειωμένης χρήσης του λόγω βλαβερότητας για τον άνθρωπο. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή περιβλήματος καλωδίων, σε μπαταρίες αυτοκινήτων, σε φυτοφάρμακα, στην κατασκευή όπλων και πυρομαχικών καθώς επίσης λειτουργεί προστατευτικά σε περιοχές που εκτίθενται σε ραδιενέργεια.<sup>5,6</sup>

## 2.2.2 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΜΟΛΥΒΔΟΥ

Οι επιδράσεις του μολύβδου είναι πιο έντονες στις ευπαθείς ομάδες, πιο συγκεκριμένα στα βρέφη και στα έμβρυα. Στα έμβρυα μπορεί να μεταφερθεί κατά τη διάρκεια της κύησης διαμέσου του πλακούντα προκαλώντας ανεπανόρθωτες βλάβες στον εγκέφαλο και στο νευρικό σύστημα του εμβρύου. Κύριος κίνδυνος στον άνθρωπο μπορεί να είναι η χρόνια έκθεση του σε εισπνοή σκόνη ή καπνού του

μετάλλου, δηλαδή σε εργαζόμενους ή κατοίκους κοντά σε βιομηχανικές περιοχές. Οι οργανικές ενώσεις του μολύβδου απορροφώνται από το δέρμα και μπορούν να προκαλέσουν αλλεργίες και δερματίτιδες. Μπορεί να προκληθεί βλάβη στα νεφρά, στο συκώτι, στο αίμα εμποδίζοντας τη σύνθεση αιμοσφαιρίνης, στο νευρικό σύστημα, στους πνεύμονες δημιουργώντας ίσως και μόνιμα αναπνευστικά προβλήματα, ακόμα και να δημιουργήσει πρόβλημα στο αναπαραγωγικό σύστημα δηλαδή πιθανή στειρότητα στους άντρες μέχρι και αποβολές στις γυναίκες.<sup>5</sup>

## 2.3 Το Κάδμιο

Το κάδμιο ανακαλύφθηκε γύρω στο 1818 από το Γερμανό χημικό Friedrich Stromeyer. Το κάδμιο συμβολίζεται στον περιοδικό πίνακα ως Cd, με ατομικό αριθμό 48, ατομικό βάρος 112,41 και σημείο τήξης στους 320 °C. Η παραγωγή του ξεκίνησε το 1928 στην κεντρική Ευρώπη ενώ στις ΗΠΑ πολύ νωρίτερα κατά το 1907. Το χρώμα του κυμαίνεται μεταξύ γαλάζιου-ασημί και η υφή του είναι μαλακή και όλκιμη. Στο φλοιό της γης βρίσκεται σε συγκεντρώσεις 0,1-1 ppm. Το κάδμιο θεωρείται το τρίτο ρυπογόνο χημικό στοιχείο κατόπιν του υδραργύρου (Hg) και του μολύβδου (Pb).<sup>7</sup>

**Πίνακας 2: Βασικά χαρακτηριστικά του καδμίου**

|                |               |
|----------------|---------------|
| Χημικό Σύμβολο | Cd            |
| Ατομικό Αριθμό | 48            |
| Ατομικό Βάρος  | 112,41        |
| Σημείο τήξης   | 320 °C        |
| Χρώμα          | Γαλάζιο/Ασημί |

### 2.3.1 ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ΚΑΔΜΙΟ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΑ

Στο περιβάλλον δεν θα το συναντήσουμε μεμονωμένο αλλά συνδυασμένο με κάποια άλλα χημικά στοιχεία έπειτα από κατεργασία όπως είναι το χλώριο (χλωριούχο κάδμιο), το θείο (θειικό κάδμιο) και το οξυγόνο (οξειδίο του καδμίου). Επίσης το συναντάμε σε κάρβουνα, ασβεστόλιθους, αμμόλιθους, αργιλικούς σχιστόλιθους

ιζήματα ωκεανών και λιμνών καθώς και στο έδαφος. Έστω και μια μικρή ποσότητα καδμίου απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα από πυρκαγιές σε δασικές περιοχές αλλά και από τις εκρήξεις ηφαιστειών. Απελευθέρωση καδμίου στο περιβάλλον βέβαια μπορεί να προέλθει και από ανθρώπινες δραστηριότητες από τις καύσεις των αστικών λυμάτων. Υπάρχει ακόμα στα απόβλητα βιομηχανιών χρωμάτων κεραμικών, φωτογραφίας, μεταλλουργίας και γενικότερα σε ότι αφορά χημική βιομηχανία. Σημαντικό είναι το ποσοστό καδμίου που περιέχεται στους φωσφορίτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη στα λιπάσματα. Βρίσκεται σε διάφορες κατηγορίες τροφίμων όπως θαλασσινά και οστρακοειδή και θεωρείται ρύπος λόγω της βιοσυσώρευσης του στους ζωντανούς οργανισμούς αλλά και λόγω της τοξικότητας του στον άνθρωπο και το περιβάλλον.<sup>5</sup>

### 2.3.2 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΔΜΙΟΥ

Η βλάβη που θα προκληθεί στον ανθρώπινο οργανισμό παίζει καθοριστικό ρόλο από την μορφή που θα έχει το κάδμιο καθώς επίσης και στην ποσότητα την οποία εκτίθεται. Εισπνοή σε υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου έχει ως αποτέλεσμα την βλάβη στους πνεύμονες έως ότου και τον θάνατο. Η εισπνοή αλλά και η κατανάλωση καδμίου σε χαμηλές συγκεντρώσεις αλλά σε χρόνια έκθεση οδηγεί σε συσώρευση του καδμίου στα νεφρά και αν οι συγκεντρώσεις είναι υψηλές μπορούν να οδηγήσουν σε νεφρική ανεπάρκεια. Άλλη σοβαρή συνέπεια που μπορεί να υπάρξει λόγω συσώρευσης είναι η ευαισθησία και βλάβη στα κόκκαλα. Υπάρχει όμως και η κατανάλωση τροφίμων και νερού όμως σε υψηλά επίπεδα καδμίου που μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα όπως είναι έντονες ενοχλήσεις και στομαχικές διαταραχές με κύρια συμπτώματα αυτά του εμετού και της διάρροιας αλλά μέχρι και το θάνατο. Δεν έχει παρατηρηθεί κάποια ιδιαίτερη διαφορά στις επιπτώσεις που έχουν οι ενήλικες σε αυτές που μπορούν να υπάρξουν και στα παιδιά, αλλά αυτό σαφώς εξαρτάται από την μορφή και την ποσότητα της έκθεσης του καδμίου. Συνήθως το κάδμιο προσβάλλει το νευρικό σύστημα. Δεν υπάρχουν τεκμηριωμένες μελέτες σε ανθρώπους που να αποδεικνύουν ότι άνθρωποι που έχουν εκτεθεί σε κάδμιο έχουν συγκεκριμένες επιπτώσεις και βλάβες στην υγεία τους. Ακόμη παρατηρήθηκε πως σε παιδιά όπου κατά τη διάρκεια της κήσης τους εκτέθηκαν σε κάδμιο μέσω της μητέρας είχαν αρνητικές επιπτώσεις σε συμπεριφορά καθώς και στην εκμάθηση.

Τέλος, διαφορά φάνηκε στα ζώα σε σύγκριση με τους ανθρώπους όσον αφορά στο ποσοστό έκθεσης καδμίου. Πιο συγκεκριμένα, τα ζώα με μικρότερη έκθεση σε αυτό μπορεί να έχουν αρνητικές επιπτώσεις σε σχέση με τον άνθρωπο που χρειάζεται να υπάρξει έκθεση σε υψηλότερο ποσοστό.<sup>5,7, 8,9,10</sup>

## 2.4 Το Μαγγάνιο

Το μαγγάνιο ανήκει στα βαρέα μέταλλα αλλά και στην κατηγορία των ιχνοστοιχείων αν υπάρξει στην κατάλληλη για τον άνθρωπο ποσότητα. Συμβολίζεται ως Mn, το χρώμα του είναι γκριζωπό, είναι σκληρό αλλά και ευαίσθητο μέταλλο, οξειδώνεται εύκολα, αλλά είναι δύσκολο να λιώσει με θερμοκρασία τήξης στους 1245°C. Το μαγγάνιο έχει ατομικό αριθμό 25, ατομική μάζα 54,94 και θερμοκρασία βρασμού τους 1962°C. Βρίσκεται στη φύση συνήθως συνδυασμένο με σίδηρο και άλλα μεταλλεύματα και αποτελεί περίπου το 1% της επιφάνειας της γης. Σε μορφή σκόνης αντιδρά με το νερό και διαλύεται σε αραιά οξέα. Τέλος, έχει σημαντική χρήση σε βιομηχανικό επίπεδο σε κράματα μετάλλων πιο πολύ στην παραγωγή ανοξείδωτου χάλυβα.<sup>5,6</sup>

**Πίνακας 3: Βασικά χαρακτηριστικά του μαγγανίου**

|                  |          |
|------------------|----------|
| Χημικό Σύμβολο   | Mn       |
| Ατομικός αριθμός | 25       |
| Ατομική Μάζα     | 54.94    |
| Σημείο τήξης     | 1245°C   |
| Χρώμα            | Γκριζωπό |

### 2.4.1 ΕΚΘΕΣΗ ΣΕ ΜΑΓΓΑΝΙΟ ΑΠΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΕΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΑ

Το μαγγάνιο βρίσκεται σε υψηλό ποσοστό στο φλοιό της γης και παρουσιάζεται σε μορφή οξειδίου και υπεροξειδίου. Οι κυριότερες περιοχές εξόρυξης του είναι η Νότια Αφρική, η Ρωσία, η Ουκρανία, η Αυστραλία κ.α. το μαγγάνιο και οι ενώσεις μαγγανίου χρησιμοποιούνται ως καταλύτες, σε μπαταρίες, στην παραγωγή του γυαλιού, σε χρώματα, σε πυροτεχνήματα. Το μαγγάνιο μπορεί να απελευθερωθεί όμως στο περιβάλλον και μέσω της ανθρώπινης δραστηριότητας με την καύση

στερεών καυσίμων. Το μαγγάνιο μπορεί να προέρχεται από βιομηχανίες που σχετίζονται με μέταλλα όπως ο σίδηρος και ο χάλυβας. Έτσι μέσα από αυτές τις δραστηριότητες μπορεί το μαγγάνιο να διοχετεύσει σε υδάτινο περιβάλλον μέσω λυμάτων αλλά και επιφανειακών ή υπόγειων υδάτων. Και τέλος στο έδαφος η μεταφορά του και η διατήρησή του σ' αυτό εξαρτάται από το είδος και την ποσότητά του.<sup>5,6</sup>

#### 2.4.2 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ

Το μαγγάνιο μπορεί να έρθει σε επαφή με τον άνθρωπο διαμέσου της τροφής κυρίως. Τα τρόφιμα με υψηλές συγκεντρώσεις σε μαγγάνιο είναι τα σιτηρά, το ρύζι, η σόγια, τα αβγά, οι ξηροί καρποί, το ελαιόλαδο, τα στρείδια. Έχει την ικανότητα να συσσωρεύεται στο ήπαρ, στα νεφρά και στο πάγκρεας. Μπορεί να προκαλέσει συμπτώματα δηλητηρίασης προκαλώντας διάφορα συμπτώματα όπως παραισθήσεις, πιθανή βλάβη νεύρων, πρόβλημα στους πνεύμονες ακόμη και την εμφάνιση της νόσου Parkinson. Μπορεί ακόμη να εμφανιστούν αδυναμία, πονοκέφαλοι, αϋπνία καθώς και συμπτώματα σχιζοφρένειας. Βέβαια να σημειωθεί το γεγονός πως και η έλλειψη πρόσληψης μαγγανίου μπορεί να προκαλέσει πρόβλημα στον ανθρωπινό οργανισμό όπως, παχυσαρκία, δυσανεξία στη γλυκόζη, σκελετικές διαταραχές, πηκτικότητα του αίματος, δερματολογικά και νευρολογικά προβλήματα. Αν υπάρξει χρόνια έκθεση εισπνοής σκόνης ή καπνού προσβάλλεται το κεντρικό νευρικό σύστημα και μπορεί να οδηγήσει έως και σε μόνιμη αναπηρία. Συμπτώματα είναι η υπνηλία, αδυναμία, συναισθηματικές διαταραχές, επαναλαμβανόμενες κράμπες μέχρι και παράλυση. Ακόμη και πνευμονία ή κάποια λοίμωξη του αναπνευστικού συστήματος εργαζομένων που εκτίθενται μόνιμα σε σκόνη μαγγανίου.<sup>5,6</sup>

#### 2.5 Μέθοδοι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων

Για να μπορέσει να γίνει η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα υπάρχουν αρκετές μέθοδοι αλλά οι επικρατέστερες είναι οι εξής:

*Διαχωρισμός με μεμβράνες:* είναι μια φυσική διεργασία όπου με τη χρήση ημιπερατών μεμβρανών μπορεί να επιτευχθεί η απομάκρυνση των ανεπιθύμητων σωματιδίων από το νερό, μεγάλου μοριακού βάρους όπως είναι και τα βαρέα μέταλλα.

*Χημική Καθίζηση:* είναι μια χημική διαδικασία όπου επιτυγχάνεται μόνο μετά από την ρύθμιση του pH στην κατάλληλη τιμή ώστε να έχουμε χαμηλή διαλυτότητα των αιρούμενων σωματιδίων με σκοπό τη σταθεροποίηση των αποβλήτων.

*Ιοντοανταλλαγή*: είναι μια φυσικοχημική διαδικασία, όπου οι μηχανισμοί λειτουργίας της βασίζονται στη δυνατότητα ανταλλαγής ιόντων μεταξύ ενός διαλύματος και ενός αδιάλυτου στερεού υψηλού μοριακού βάρους (μετάλλου), τα οποία βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους. Για τη διεργασία αυτή χρησιμοποιούνται ιοντοανταλλακτικά στρώματα. Υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αυτή την διαδικασία είναι είτε φυσικά (ζεόλιθοι, πηλοί) είτε συνθετικά (ρητίνες, ζεόλιθοι).

*Προσρόφηση*: είναι από τις πιο διαδεδομένες και αποτελεσματικές διεργασίες για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Η χρήση αυτής της μεθόδου γίνεται μια από τις επικρατέστερες σε σύγκριση με άλλες λόγω των πλεονεκτημάτων της, υψηλό φάσμα εκλεκτικότητας, υψηλή ικανότητα προσρόφησης ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις μετάλλων σε αραιωμένα διαλύματα, καθώς επίσης έχει και χαμηλό κόστος στην εφαρμογή της. Έχουν γίνει και γίνονται πολλές χρήσεις φυσικών και συνθετικών υλικών για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από απόβλητα βιομηχανιών. Η διαδικασία της προσρόφησης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με τη χρήση ενός παραπροϊόντος όπως τα υπολείμματα καφέ, επιλέχθηκε προς μελέτη στην παρούσα πτυχιακή εργασία.<sup>11</sup>

### 3. Αρχές της ρόφησης

#### 3.1 Προσρόφηση και απορρόφηση

Η ρόφηση είναι μια πολύ σημαντική διεργασία που επηρεάζει την μεταφορά ουσιών από ένα διάλυμα σε μια στερεή φάση. Περιλαμβάνει την απορρόφηση (absorption), την προσρόφηση (adsorption) και περιγράφει την ιοντοανταλλαγή (ion-exchange). Η αντίστροφη διεργασία της ρόφησης λέγεται εκρόφηση. Η χημική ουσία που προσροφάται είναι το προσρόφημα και η στερεή φάση είναι το προσροφητικό υλικό ή υπόστρωμα.<sup>13</sup>

Η ρόφηση είναι η γενικότερη έννοια που συμπεριλαμβάνει προσρόφηση και απορρόφηση. Πιο συγκεκριμένα κατά την προσρόφηση αυξάνεται η συγκέντρωση μίας ουσίας σε μια διεπιφάνεια. Τα χημικά μόρια καταμερίζονται στο ρευστό και στο στερεό. Στο στερεό πλέγμα βρίσκονται μόρια τα οποία συγκρατούν ισχυρές ουσίες που βρίσκονται σε επαφή με αυτά μέσω των μονάδων συγγένειας που διαθέτουν.

Αντίστροφα η απορρόφηση είναι η εισχώρηση του προσροφούμενου υλικού στον εσωτερικό χώρο του προσροφητικού μέσου.

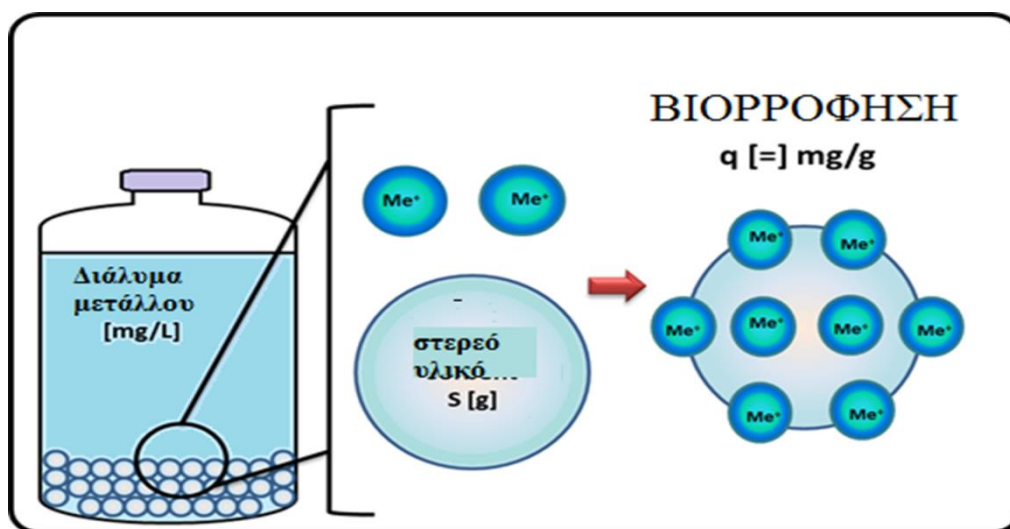
Οι ουσίες προσροφούνται σε επιφάνειες λόγω δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα σε άτομα ή ιόντα της επιφάνειας προσροφητή ή της προσροφούμενης ουσίας. Ακόμα ο υδρόφοβος χαρακτήρας, οι δεσμοί υδρογόνου, οι αλληλεπιδράσεις δυνάμεων Van der Waals και άλλα παίζουν ρόλο στην συγκράτηση των μορίων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Ανάλογα με την φύση των δυνάμεων έχουν διακριθεί δύο κατηγορίες προσρόφησης, η φυσική και η χημική.<sup>14</sup>

#### 3.2 Βιορρόφηση

Η **βιορρόφηση** αποτελεί την διαδικασία απομάκρυνσης ρυπαντικών ουσιών από υδατικά διαλύματα με τη βοήθεια υλικών βιολογικής προέλευσης, όπως είναι τα φυτικά προϊόντα και οι μικροοργανισμοί. Το φαινόμενο βιορρόφησης συμβαίνει σε νεκρή βιομάζα και σε ζωντανά κύτταρα. Η νεκρή βιομάζα είναι μια σύνθετη χημική ουσία που περιέχει ενεργές ομάδες που μπορούν να δεσμεύουν χημικές ουσίες από διαλύματα. Ο όρος *βιομάζα* αναφέρεται στα προϊόντα και στα κατάλοιπα μικροβιακής, ζωικής, φυτικής και δασικής παραγωγής, όπως επίσης και στα παραπροϊόντα βιομηχανικών επεξεργασιών, στα αστικά λύματα και στα σκουπίδια.

Στις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα πραγματοποιήθηκαν για πρώτη φορά πειράματα απομάκρυνσης ουσιών και μετάλλων από υδατικά διαλύματα με τη χρήση υλικών βιολογικής προέλευσης. Τα τελευταία χρόνια έχει μεγάλη ανάπτυξη η χρήση της βιορρόφησης και συνεχώς γίνονται μελέτες πάνω σε αυτή τη μέθοδο ως τρόπο απομάκρυνσης ρύπων. Πλέον η βιορρόφηση αποτελεί μία πολύ σημαντική εναλλακτική τεχνολογία απομόνωσης οργανικών και ανόργανων ουσιών από διαλύματα.<sup>18,19</sup>

Τέλος, η αυξημένη χρήση της βιομάζας ως προσροφητικό υλικό οφείλεται στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της. Οι αμινικές, φωσφορικές και καρβοξυλικές ομάδες που βρίσκονται σε πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λιπίδια και σε άλλα βιοπολυμερή των κυττάρων αποτελούν ενεργά κέντρα προσρόφησης διάφορων ουσιών.<sup>13,20</sup>



Εικόνα 1: Η βιορρόφηση μορίων από διάλυμα μετάλλου.

### 3.3 Φυσική και χημική προσρόφηση

Η *φυσική προσρόφηση* παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε χαμηλά επίπεδα ενέργειας και λόγω των δυνάμεων Van der Waals. Τα μόρια είναι ελεύθερα στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, δηλαδή δεν συγκρατούνται σε κάποιο συγκεκριμένο σημείο. Σε περίπτωση που η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας μέσα στο διάλυμα μειωθεί, τότε τα προσροφημένα μόρια που είχαν συσσωρευτεί θα επιστρέψουν στην υδατική φάση (αντιστρεπτό φαινόμενο).<sup>14</sup>



Η **χημική προσρόφηση** (χημειορρόφηση) παρατηρείται όταν υπάρχουν ομοιοπολικοί δεσμοί, δεσμοί υδρογόνου και πραγματοποιείται χημική αντίδραση με αποτέλεσμα την έκλυση θερμότητας και αύξηση ενέργειας (μη αντιστρεπτό φαινόμενο).

Τα δύο είδη απορροφήσεων δεν θεωρούνται ανεξάρτητα γιατί συνήθως λαμβάνει χώρα φυσική προσρόφηση και έπειτα χημική. Η ουσία έλκεται και προσροφάται με τη βοήθεια των ηλεκτροστατικών δυνάμεων και στη συνέχεια συσσωρεύεται στην επιφάνεια του στερεού εξαιτίας των δεσμών που προκύπτουν.<sup>7,11,14</sup>

**Πίνακας 4: Βασικές διαφορές στα γενικά χαρακτηριστικά φυσικής και χημικής ρόφησης.**

| <b>ΦΥΣΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ</b>   | <b>ΧΗΜΕΙΟΡΡΟΦΗΣΗ</b>   |
|--|--|
| Εκλυόμενη θερμότητα 8-40 kJ/mol  | Εκλυόμενη θερμότητα 40-800 kJ/mol  |
| Τα μόρια καλύπτουν πολλά επίπεδα του στερεού.                            | Τα μόρια καλύπτουν μόνο την επιφάνεια του στερεού.   |
| Τα μόρια δεν υφίστανται ενεργειακές και χημικές μεταβολές.               | Τα μόρια ενεργοποιούνται και μεταβάλλονται με αποτέλεσμα να αυξάνεται η δραστηκότητα τους. |
| Είναι ανεξάρτητη από την χημική φύση των ουσιών, είναι μη εξειδικευμένη. | Είναι χημικά εξειδικευμένη, χαρακτηρίζεται από μεγάλη εκλεκτικότητα.                       |
| Δεν απαιτείται ενέργεια ενεργοποίησης.                                   | Απαραίτητη η ενέργεια ενεργοποίησης.   |

### 3.4 Παράγοντες που επιδρούν στη ρόφηση

#### 3.4.1 Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά προσροφητικού υλικού

Η ρόφηση επηρεάζεται από το μέγεθος των σωματιδίων, το μέγεθος και το σχήμα των πόρων στο εσωτερικό τους και την ειδική επιφάνεια. Οι λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας του στερεού και ο βαθμός ιονισμού τους όταν έρχονται σε επαφή με το διάλυμα ευθύνονται για τη δημιουργία ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ μορίων της ουσίας και του στερεού και ακολουθεί η χημική προσρόφηση της ουσίας.<sup>16</sup>

#### 3.4.2 Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της προσροφούμενης ουσίας

Τα χαρακτηριστικά κάθε μετάλλου, όπως είναι το δυναμικό ιονισμού, η δυνατότητα πόλωσης, η ηλεκτρονική συγγένεια και η ιοντική ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος είναι αυτά που επηρεάζουν την εκλεκτικότητα που εμφανίζει το στερεό ώστε να

δεσμεύσει κάποιο μέταλλο. Το μέγεθος των μορίων έχει σημασία, γιατί μεγάλα σωματίδια κινούνται δύσκολα διαμέσου της πορώδους δομής του προσροφητικού μέσου και καλύπτουν πολλές θέσεις στην επιφάνεια του υλικού με αποτέλεσμα την μείωση της προσροφητικής ικανότητας.<sup>16</sup>

### 3.4.3 Τα χαρακτηριστικά του διαλύματος

Σε ένα υδατικό διάλυμα η κυριότερη παράμετρος προσρόφησης είναι το pH. Το pH μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ουσίας και της χημικής συμπεριφοράς των διαλυμάτων των μετάλλων. Σε υψηλή τιμή pH σχηματίζονται υδροξείδια των μετάλλων που οδηγούν σε καταβύθιση ιζημάτων και πρέπει να αποφεύγονται. Σε όξινο περιβάλλον η προσρόφηση ιόντων μετάλλων μειώνεται γιατί τα κατιόντα υδρογόνου ανταγωνίζονται ως προς τις ενεργές ομάδες στην επιφάνεια των στερεών, οι οποίες αποκτούν θετικό φορτίο και έτσι απωθούν τα μεταλλικά ιόντα.

Άλλη βασική παράμετρος είναι η θερμοκρασία, καθώς η προσρόφηση μπορεί να είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη δηλαδή να προκαλείται αύξηση της προσροφητικής ικανότητας με ελάττωση ή αύξηση της θερμοκρασίας. Με αύξηση της θερμοκρασίας προκύπτει η ελάττωση της προσροφητικής ικανότητας.

Σημαντικό ρόλο παίζει η αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας. Όταν η συγκέντρωση είναι χαμηλή, σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, δεν υπάρχει σημαντική συσχέτιση μεταξύ αρχικής συγκέντρωσης και προσρόφησης. Όταν η συγκέντρωση είναι υψηλή, αυξάνεται και η συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού στο στερεό και τα θετικά φορτισμένα ιόντα δρουν ανταγωνιστικά ως προς τις διαθέσιμες ενεργές θέσεις προσρόφησης. Με αυτό τον τρόπο, απομακρύνεται συνεχώς προσροφούμενη ουσία όμως ταυτόχρονα μειώνεται η προσρόφηση εξαιτίας της κάλυψης των ενεργών θέσεων. Πλέον η προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως μέσω των συσσωματωμάτων που έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια. Επιπλέον αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε καταβύθιση συμπλόκων.

Ακόμη, τα χημικά είδη που υπάρχουν σε ένα διάλυμα ανταγωνίζονται για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Τα συστατικά με την μεγαλύτερη συνάφεια με το στερεό προσροφούνται ευκολότερα με αποτέλεσμα να παρασύρουν και να απομακρύνουν κάποια μόρια που είναι ήδη προσροφημένα αλλά έχουν μικρότερο βαθμό συγγένειας με το προσροφητικό μέσο.<sup>16</sup>

### 3.5 Κινητική της προσρόφησης

Η προσρόφηση περιλαμβάνει τρία στάδια, την μακροσκοπική μεταφορά, την μικροσκοπική μεταφορά και την προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού προσροφητικού υλικού. Κατά την μακροσκοπική μεταφορά η διαλυμένη ουσία μετακινείται μέσα στο διαλύτη προς την ζώνη διασύνδεσης στερεού και υγρού μέσω μηχανισμών υδροδυναμικής μεταφοράς και διάχυσης.

Στην μικροσκοπική μεταφορά όταν το στερεό είναι πορώδες η ουσία για να διεισδύσει σε αυτό διαλύεται, ενώ όταν το στερεό είναι μη πορώδες διαχέεται σε αυτό. Η διαλυμένη ουσία προσροφάται, εξαιτίας του μεγάλου όγκου επιφάνειας που καταλαμβάνουν οι μικρότεροι πόροι. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης γίνει ίσος με τον ρυθμό της εκρόφησης, τότε επέρχεται η ισορροπία.

Σε περίπτωση που η χημική προσρόφηση γίνεται πιο γρήγορα από τη φυσική τότε η μεταφορά με διάχυση είναι το πιο αργό στάδιο και ελέγχει το ρυθμό της διεργασίας. Σε αντίθετη περίπτωση όπου το αργό στάδιο είναι η χημική προσρόφηση τότε το στάδιο που ελέγχει το ρυθμό διεργασίας είναι η προσρόφηση. Σε κάθε περίπτωση η ταχύτητα της διεργασίας ελέγχεται από το πιο αργό στάδιο. Η ισορροπία έρχεται όταν η ταχύτητα προσρόφησης είναι ίση με την ταχύτητα εκρόφησης.<sup>16, 17</sup>

### 3.6 Ισόθερμες προσρόφησης

Το προσροφητικό μέσο μπορεί να δεχτεί συγκεκριμένη ποσότητα προσροφούμενου υλικού, αυτό εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του και από την επίδραση της θερμοκρασίας. Τα χαρακτηριστικά του μπορεί να είναι η μοριακή δομή των σωματιδίων που προσροφόνται, η διαλυτότητα τους, η πολικότητα, το μοριακό βάρος τους και ο βαθμός κορεσμού τους. Η εξίσωση που προκύπτει από την συνάρτηση του υλικού που απορροφάται με την συγκέντρωση σε μία σταθερή θερμοκρασία ονομάζεται ισόθερμη. Η εξίσωση προκύπτει με την προσθήκη δεδομένης ποσότητας προσροφούμενου υλικού σε συγκεκριμένο όγκο διαλύματος και σε ποικίλες ποσότητες προσροφητικού μέσου. Μετά από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα παραμονής, μετράται η ποσότητα του προσροφούμενου υλικού που έχει απομείνει. Η γενική εξίσωση είναι:<sup>21</sup>

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

όπου:

$q_e$  = συγκέντρωση προσροφητικής φάσης μετά την ισορροπία, mg  
προσροφούμενης ποσότητας / g προσροφητικού μέσου

$C_0$  = αρχική συγκέντρωση προσροφούμενης ουσίας, mg/L

$C_e$  = τελική συγκέντρωση προσροφούμενης ουσίας μετά την αποκατάσταση  
της ισορροπίας, mg/L

$V$  = όγκος του ρευστού, L

$m$  = μάζα το προσροφητικού μέσου, g

Γενικότερα όταν η μάζα του ρεύματος αποβλήτων και του προσροφητικού μέσου βρίσκονται σε επαφή για μεγάλο χρονικό διάστημα, επέρχεται ισορροπία. Όταν ένα σύστημα βρεθεί σε ισορροπία, η ποσότητα του υλικού που προσροφάται από το προσροφητικό μέσο υπολογίζεται από την παραπάνω εξίσωση.<sup>22</sup>

### 3.7 Μοντέλα ισοθέρμων

#### Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη τύπου Langmuir χρησιμοποιείται για να περιγράψει την προσρόφηση, για ποιοτικούς και περιγραφικούς σκοπούς. Για την χρησιμοποίηση της εξίσωσης πρέπει να γίνουν οι παρακάτω παραδοχές:

- Η προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη.
- Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.
- Η μέγιστη προσρόφηση αποτελείται από την προσρόφηση ενός μόνο μορίου.
- Όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν την ίδια ενέργεια.
- Η προσρόφηση γίνεται σε επίπεδη επιφάνεια.

Η εξίσωση Langmuir εκφράζεται από τον παρακάτω τύπο:

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

όπου:

$q_e$  = η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg g<sup>-1</sup>)

$C_e$  = η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mg L<sup>-1</sup>)

$K_L$  = η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης και

$q_m$  = η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση  $C$ . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας.<sup>23</sup>

Σε γραμμική μορφή η παραπάνω εξίσωση μετασχηματίζεται ως εξής:

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

Η μορφή αυτή χρησιμοποιείται πολλές φορές για τον προσδιορισμό των σταθερών  $K_L$  και  $q_m$ , με κλίση  $1/q_m$  και σημείο τομής με τον άξονα των  $y$ ,  $1/K_L q_m$ . Ο όρος  $q_m$  εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του προσροφητή, το είδος μετάλλου, τη θερμοκρασία, το pH, τη σύσταση του διαλύματος, τη διαθεσιμότητα των θέσεων προσρόφησης για την πρόσληψη του μετάλλου και τη συνάφεια μεταξύ των ενεργών θέσεων και του μετάλλου.

Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν μπορούν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμη του Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ισόθερμος Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμνιση.<sup>24</sup>

### **Ισόθερμη Freundlich**

Μία πολύ συνηθισμένη εμπειρική εξίσωση που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την προσρόφηση είναι η εξίσωση Freundlich. Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, θεωρείται ότι η ισόθερμη σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια η οποία αποτελείται από ετερογενή κέντρα. Στην περίπτωση αυτή, το ολικό ποσό που προσροφάται είναι ίσο με το άθροισμα των ισόθερμων Langmuir, το καθένα με την δική του θερμότητα προσρόφησης. Η εξίσωση Freundlich έχει την εξής μορφή:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}, \quad \text{όπου:}$$

$q_e$  = το ποσό της ουσίας που προσροφάται σε mg/g

$K_F$  = η σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού σε  $(\text{m}^3/\text{Kg})^{1/n}$  ή  $(\text{mole})^{1-1/n} \text{Kg}^{-1} (\text{m}^3)^{1/n}$

$C_e$  = η συγκέντρωση του προσροφηθέντος ιόντος στην ισορροπία (mg/L)

$n_F$  = η σταθερά προσρόφησης

Η εξίσωση αυτή είναι εμπειρική και περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια. Αν και δε μπορεί να εφαρμοστεί με ακρίβεια, σε πολύ χαμηλές ή σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων.

Με βάση την τιμή  $1/n$ , διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσροφήσεως:<sup>25</sup>

Εάν  $1/n = 0$ , η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.

Εάν  $1/n = 1$ , η ισόθερμη είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος

$A$  είναι ίση με τη σταθερά  $K$  του νόμου του Henry

Εάν  $1/n < 1$ , η ισόθερμος είναι ευνοϊκή (favorable)

Εάν  $1/n > 1$ , η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή (unfavorable)

Πολλές φορές η εξίσωση  $q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$ , χρησιμοποιείται με τη γραμμικοποιημένη της μορφή, για την εύρεση του συντελεστή  $K$  και του  $n$  μέσω της σχεδίασης ευθείας ελαχίστων τετραγώνων από πειραματικά δεδομένα:

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq}$$

Η σχέση αυτή λέγεται λογαριθμική εξίσωση Freundlich και η γραφική παράσταση του  $\log q_{eq}$  έναντι του  $\log C_{eq}$  δίνει ευθεία γραμμή.

Ένα από τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα της εξίσωσης Freundlich είναι το γεγονός ότι δεν προβλέπει ένα μέγιστο ποσό προσρόφησης. Ο όρος  $K$  υποδηλώνει ότι η ενέργεια προσρόφησης σε ομοιογενή επιφάνεια εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας. Έχουν χρησιμοποιηθεί συχνά οι παράμετροι  $K_F$  και  $1/n$  προκειμένου να βγει συμπέρασμα για τους μηχανισμούς προσρόφησης και οι πολλαπλές κλίσεις της ισόθερμης θεωρούνται ως ενδείξεις διαφορετικών θέσεων δέσμευσης. Τα διαγράμματα ισόθερμων που προκύπτουν, δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν τους μηχανισμούς προσρόφησης στις επιφάνειες των εδαφικών συστατικών, αφού δίνουν καλή προσέγγιση ανεξαρτήτως του μηχανισμού προσρόφησης.<sup>26</sup>

#### 4. Προσροφητικά μέσα

Στο εμπόριο υπάρχει μεγάλη ποικιλία από προσροφητικά μέσα στερεάς φάσης τα οποία είναι σχεδιασμένα για προκατεργασία δείγματος. Τα προσροφητικά περιλαμβάνουν ιοντοανταλλακτικές ρητίνες και δεσμευμένο διοξείδιο του πυριτίου. Οι ιοντοανταλλακτικές ρητίνες χρησιμοποιούνται για την απομόνωση ιόντων ή ενώσεων που βρίσκονται σε ιονική μορφή, από υδατικά διαλύματα. Οι ρητίνες αυτές παρουσιάζουν μεγαλύτερη χωρητικότητα από τα άλλα προσροφητικά, όμως χρειάζονται πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα σταθεροποίησης και επηρεάζονται από την παρουσία οργανικών διαλυτών. Κάποια άλλα προσροφητικά που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι η αλουμίνα, το πυριτικό μαγνήσιο, ο ενεργός άνθρακας και το μη δεσμευμένο διοξείδιο του πυριτίου. Σήμερα χρησιμοποιούνται κυρίως προσροφητικά μέσα τα οποία είναι καλυμμένα εξωτερικά με διάφορα μόρια, συνήθως οργανικά, όπως είναι τα πυριτικά προσροφητικά υλικά, τα πολυμερικά, τα υδρόφιλα-λιπόφιλα πολυμερή, τα υλικά μικτής δράσης, υλικά εκλεκτικής συγγένειας και υλικά πορώδους γραφίτη.<sup>27</sup>

Η επιλογή του προσροφητικού υλικού εξαρτάται από το υλικό που χρειάζεται να προσροφηθεί σε κάθε περίπτωση. Για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων, που είναι πολύ επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία, έχει μελετηθεί ο τρόπος επιλογής του σωστού προσροφητικού μέσου. Για να προσροφηθεί αποτελεσματικά ένα βαρύ μέταλλο από ένα στερεό, θα πρέπει το δεύτερο να έχει μεγάλη χωρητικότητα ως προς το στοιχείο που μελετάται, να έχει χημική και θερμική σταθερότητα, να έχει εκλεκτικότητα προς τα επιθυμητά ιόντα, να διατηρεί τις ιδιότητες του και την φυσική του κατάσταση, να μην μεταβάλλεται, τα δεσμευμένα ιόντα να μπορούν να ανακτηθούν και φυσικά να έχει χαμηλό κόστος παραγωγής. Το κόστος αποτελεί βασική παράμετρο για την επιλογή του κατάλληλου προσροφητικού μέσου. Για να θεωρηθεί χαμηλού κόστους ένα προσροφητικό υλικό πρέπει να χρειάζεται ελάχιστη επεξεργασία και να βρίσκεται άφθονο στη φύση. Τα υλικά που βρέθηκαν ότι μπορούν να απομακρύνουν μεγάλη ποσότητα βαρέων μετάλλων χωρίζονται σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Κάποιες από αυτές τις ενώσεις είναι: ο ενεργός άνθρακας, συνθετικές ενώσεις τιτανίου, οξείδια μετάλλων, αργιλοπυριτικά ορυκτά και παραπροϊόντα βιομηχανιών.<sup>28</sup>

## 4.1 Παραπροϊόντα βιομηχανιών

Με την ανάπτυξη των βιομηχανιών όλο και περισσότερο επιβαρύνεται το φυσικό περιβάλλον από στερεά απόβλητα και έχει γίνει επιτακτική η ανάγκη διαχείρισης αυτών. Τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες διεργασίες όπως και στην προσρόφηση. Το κύριο γνώρισμα των υλικών αυτών είναι ότι έχουν μηδενική επιβάρυνση στο περιβάλλον καθώς είναι παραπροϊόντα, που αντί να συσσωρευτούν ως απορρίμματα, ξαναχρησιμοποιούνται.

Έρευνες απέδειξαν ότι για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων μπορούν να χρησιμοποιηθούν και βιομηχανικά παραπροϊόντα τα οποία έχουν επεξεργαστεί κατάλληλα για να αυξηθεί η προσροφητική τους ικανότητα. Τέτοια προσροφητικά μέσα είναι η ιπτάμενη τέφρα, οι σκωρίες σιδήρου, παραπροϊόντα αγροτικών προϊόντων.

Η ιπτάμενη τέφρα παράγεται κατ'εξοχήν από την καύση στερεών καυσίμων σε λέβητες θερμοηλεκτρικών σταθμών. Είναι ένα στερεό υλικό που αποτελείται από άνθρακα και οξείδια αργιλίου, πυριτίου και σιδήρου. Διακρίνεται σε δύο κατηγορίες ανάλογα της χημικής της σύστασης, μια κατηγορία είναι οι βασικές τέφρες, που περιέχουν υψηλό ποσοστό ασβεστίου και μια οι όξινες τέφρες, που έχουν χαμηλό ποσοστό ασβεστίου. Η προσροφητική ικανότητα, λοιπόν, της τέφρας εξαρτάται από το ποσοστό ασβεστίου που περιέχετε σε αυτήν.

Οι σκωρίες σιδήρου έχουν προσροφητική ικανότητα, ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες και εξουδετερώνουν όξινα διαλύματα. Έτσι συνιστώνται να χρησιμοποιούνται σε απορροές ορυχείων που είναι όξινες.

Κάποιοι μικροοργανισμοί ή ανενεργή βιομάζα χρησιμοποιούνται για την δέσμευση βαρέων μετάλλων. Γίνεται χρήση παραπροϊόντων αγροτικής παραγωγής, ως προσροφητικά υλικά. Η διαδικασία αυτή είναι η βιορρόφηση. Για παράδειγμα, χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα παραπροϊόντα της βιομηχανίας ξυλείας, που είναι η λιγνίνη και η κυτταρίνη, χιτίνη από βιομηχανίες επεξεργασίας καβουριών, φλοιός ρυζιού από εργοστάσια τροφίμων και υπολείμματα καφέ από άλλες βιομηχανίες. Το μεγάλο πλεονέκτημα, λοιπόν, της χρήσης παραπροϊόντων βιομηχανιών είναι το χαμηλό κόστος και η σχετική αφθονία τους.<sup>11,29</sup> Το παραπροϊόν στο οποίο θα εστιάσουμε είναι τα υπολείμματα καφέ από διάφορες βιομηχανίες.



## 5. Ο καφές



Το πιο διαδεδομένο ποτό στον κόσμο, ο καφές ανακαλύφθηκε κάποια στιγμή τον 12<sup>ο</sup> αιώνα στην Αιθιοπία. Στα βουνά της Αιθιοπίας ένας βοσκός παρατήρησε ότι τα ζώα του, τρώγοντας τους καρπούς ενός θάμνου, που έμοιαζαν με κεράσια, γινόντουσαν πιο

ζωηρά. Ήταν ο πρώτος άνθρωπος που δοκίμασε τον καρπό και εντυπωσιάστηκε από την ενέργεια που δίνει. Αργότερα, το ανάφερε σε έναν μοναχό, ο οποίος παρασκεύασε το ρόφημα. Ο καρπός διαδόθηκε πολύ γρήγορα μέσω των εμπορών μέχρι και σε όλη την Αραβική χερσόνησο.

Η χώρα που πρώτη εξέλιξε το ρόφημα του καφέ ήταν η Υεμένη. Από τη Υεμένη προήλθε και το όνομα «Qahwa», που προφέρεται «κάουα» και μετά από πολλές παραφθορές που υπέστη αναλόγως την προφορά της σε κάθε γλώσσα, κατέληξε στην γνωστή ονομασία σε όλους «καφέ», που είναι παρόμοια σε κάθε χώρα πλέον. «Qahwa» ήταν η λέξη που χρησιμοποιούσαν οι Άραβες για το κρασί, το οποίο αντικατέστησε ο καφές, καθώς το Ισλάμ απαγόρευσε το αλκοόλ.<sup>30,31</sup>

### 5.1 Παγκόσμια Διάδοση

Ο καφές έγινε το αγαπημένο ποτό των Τούρκων και των Περσών εκτός από τους Άραβες. Βένετοι έμποροι έφεραν τον καρπό στην Ιταλία, όπου αρχικά αντιμετώπιστηκε ως «σατανικό ποτό», μέχρι που το δοκίμασε ο ίδιος ο Πάπας Κλήμης Η΄ και ενθουσιάστηκε τόσο που έδωσε την άδεια να καταναλώνεται από όλους τους Χριστιανούς. Κατά τον 17<sup>ο</sup> αιώνα, Ολλανδοί πήραν σπόρους σπάζοντας το μονοπώλιο των Αράβων, και τους φύτεψαν στις αποικίες τους στην Ινδονησία. Τον ίδιο αιώνα διαδόθηκε ο καφές σε όλη την Ευρώπη και έφτασε μέχρι την Αμερική. Στην Ευρώπη συνήθιζαν να πίνουν τσάι, όμως, το 1773 επιβλήθηκε βαρύς φόρος από τον Βρετανό βασιλιά Γεώργιο Γ΄ και η Αμερική απέκλεισε εμπορικά το τσάι, έτσι στράφηκαν στον καφέ.

Ο διάσημος Βραζιλιάνικος καφές προέκυψε από την επιτυχία του Francisco de Mello Palheta να πάρει σπόρους από τους Γάλλους και να τους μεταφέρει στο έδαφος της

Βραζιλίας. Η Βραζιλία λόγω γεωγραφικών συνθηκών, κλίματος και εκτάσεων, κατέληξε σήμερα να είναι η χώρα με την μεγαλύτερη παραγωγή καφέ και έχει τεράστια έσοδα από την καλλιέργειά του.<sup>30,31</sup>

## 5.2 Ποικιλίες Καφέ

Οι βασικές καλλιέργειες του καφέ και τα είδη των θάμνων από όπου προέρχονται οι καρποί είναι δύο.

Η καλλιέργεια «Arabica», που αποτελεί το 70% της παγκόσμιας κατανάλωσης και είναι γνωστή ως «Coffea Arabica». Είναι χαρακτηριστικό των κόκκων Arabica, ότι έχουν πιο ελαφριά εκλεπτυσμένη γεύση και περιέχουν σχετικά χαμηλή ποσότητα καφεΐνης. Η δεύτερη καλλιέργεια ονομάζεται «Robusta». Το φυτό Robusta αντέχει περισσότερο στις κακουχίες και έχει μικρότερη ευαισθησία από ότι το Arabica και αυτός είναι ο λόγος που θεωρείται πιο παραγωγικό. Χαρακτηριστικό των κόκκων Robusta είναι η έντονα πικρή γεύση και η υψηλή περιεκτικότητα σε καφεΐνη.

Από αυτές τις δύο καλλιέργειες έχουν προκύψει χιλιάδες ποικιλίες, είτε από μεταλλάξεις των φυτών ανάλογα με την περιοχή που φυτεύτηκαν είτε από τις αναμειξίες που έκαναν οι καλλιεργητές.

Υπάρχουν πολλοί τρόποι παρασκευής καφέ, όπως ο καφές φίλτρου, ο espresso, ο ελληνικός και άλλοι.<sup>30,31</sup>

## 5.3 Σύσταση Καφέ

### 5.3.1 Σύσταση ωμού Καφέ

Χημικές αναλύσεις έδειξαν ότι στον «ωμό» καφέ βρίσκονται τουλάχιστον 1000 ενώσεις με ποικιλία δράσεων. Παρόμοιες ενώσεις με αυτές που υπάρχουν στον καφέ, βρίσκονται σε φρούτα και λαχανικά με αντιοξειδωτική δράση. Ο καφές, λοιπόν, αποδεδειγμένα αποτελεί μια από τις μεγαλύτερες πηγές αντιοξειδωτικών στις βιομηχανοποιημένες χώρες.<sup>32</sup>

Από τις βασικές ενώσεις του καφέ είναι τα οργανικά οξέα και συγκεκριμένα το χλωρογονικό οξύ που αποτελεί το 10% του βάρους «πράσινου» καφέ. Πρόκειται για φαινολική ένωση με ισχυρή αντιοξειδωτική δράση που συμβάλλει στην προστασία έναντι των καρδιαγγειακών προβλημάτων. Ένα ακόμα οργανικό οξύ στον καφέ, είναι

το κιτρικό, το οποίο συμμετέχει ενεργά στον μεταβολισμό του φυτού και στην οξύτητα του καφέ.<sup>33</sup>

Στις ενώσεις του καφέ υπάρχουν και υδατάνθρακες .Περίπου το μισό βάρος του κόκκου αποτελείται από ευδιάλυτα και δυσδιάλυτα σάκχαρα , όπως η σουκρόζη, η φρουκτόζη, η γλυκόζη και πολυσακχαρίτες.

Στους κόκκους καφέ περιέχονται και λίπη. Η περιεκτικότητα των λιποειδών στους κόκκους άψητου καφέ κυμαίνεται από 7 έως 17%. Τα λίπη αυτά είναι τριακυλογλυκερόλες, ελεύθερα λιπαρά οξέα, στερόλες και άλλα που συνολικά συνεισφέρουν στ άρωμα του καφέ.

Ακόμα, στον κόκκο του καφέ υπάρχουν πρωτεΐνες. Υπάρχουν ελεύθερες όσο και δεσμευμένες στον πυρήνα του κόκκου και η συγκέντρωση τους κυμαίνεται από 10-13%. Η πικρή γεύση του καφέ μετά το ψήσιμό του οφείλεται κυρίως στην αντίδραση Maillard των πρωτεϊνών.

Επίσης στον άψητο καφέ, βρίσκεται τριγονελίνη. Πρόκειται για αλκαλοειδές προϊόν του μεταβολισμού της νιασίνης και αποτελεί το 1% του βάρους του κόκκου. Η τριγονελίνη συμβάλλει στην προστασία των δοντιών έναντι του στρεπτόκκοκου , που είναι βακτήριο σχετιζόμενο με την τερηδόνα της οδοντοστοιχίας.

Τέλος, στον κόκκο του καφέ υπάρχει καφεΐνη. Η διάσημη καφεΐνη είναι ένα λευκό , πικρό , κρυσταλλοειδές αλκαλοειδές ξανθίνης με διεγερτική δράση. Εντοπίζεται στα φύλλα και στους σπόρους πολλών φυτών, όπου δρα ως φυσικό φυτοφάρμακο. Η περιεκτικότητα της καφεΐνης διαφοροποιείται αναλόγως την ποικιλία του καφεόδεντρου.<sup>34</sup> Στον άνθρωπο η καφεΐνη διεγείρει το κεντρικό νευρικό σύστημα και προσωρινά αποτρέπει την υπνηλία, αποκαθιστά την εγρήγορση, προκαλεί αύξηση των γαστρικών εκκρίσεων και της διούρησης. Έχουν γίνει αμέτρητες μελέτες γύρω από την καφεΐνη, με αντικρουόμενα αποτελέσματα. Έχει επικρατήσει ότι η βραχυπρόθεσμη κατανάλωση καφέ σε μέτριο βαθμό , προκαλεί άγχος , ναυτία και πονοκέφαλο. Ωστόσο μακροπρόθεσμα η καφεΐνη δρα προστατευτικά έναντι της εμφάνισης ασθενειών όπως τη νόσο Parkinson, διαβήτη τύπου II, καρδιαγγειακών και ηπατικών παθήσεων.<sup>35,36</sup>

### 5.3.2 Σύσταση χρησιμοποιημένου καφέ

Η χημική σύνθεση των υπολειμμάτων χρησιμοποιημένου καφέ έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές χρησιμοποιώντας στοιχειακή ανάλυση, περιεκτικότητα σε

τέφρα και άλλες αναλύσεις. Τα δείγματα καφέ που αναλύθηκαν έδειξαν υψηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα που ξεπερνά το 58%, χαμηλή τέφρα κάτω από 1% και χαμηλή περιεκτικότητα σε άζωτο κάτω από 2%. Ακόμα, ο συντελεστής πολικότητας ήταν χαμηλός κάτω από 0,5. Μια συνολική εικόνα της χημικής ανάλυσης υπολειμμάτων χρησιμοποιημένου καφέ αποκαλύπτει ότι το βασικό συστατικό τους είναι τα εκχυλίσματα και αποτελούν το 54%. Αυτή η εκατοστιαία αναλογία περιλαμβάνει 24% από λιπόφιλα κλάσματα, 5% από αιθανόλη και υδατοδιαλυτές ενώσεις και ενώσεις διαλυτοποιημένες σε 1% NaOH που αποτελούν μαζί το 26%. Επίσης, οι πολυσακχαρίτες και η λιγνίνη είχαν περίπου την ίδια αναλογία που κυμάνθηκε μεταξύ 20-26%. Σε χρωματογραφική ανάλυση που έγινε σε μονοσακχαρίτη έδειξε περίπου 60% γλυκόζη και 40% μαννόζη. Ακόμα τα κύρια συστατικά στα λιπόφιλα εκχυλίσματα είναι ελεύθερα λιπαρά οξέα που ξεπερνούν το 60%, εκ των οποίων περισσότερο από 30% είναι n-δεκαεξανοϊκό οξύ. Οι συνολικές πολυφαινόλες και ταννίνες είναι λιγότερο από το 6% και 4% των υπολειμμάτων καφέ, αντίστοιχα. Τέλος, σε φάσματα που μελετήθηκαν αποδείχτηκε η παρουσία λιπιδίων, πολυσακχαριτών και χλωρογενικού οξέος.<sup>37</sup>

#### **5.4 Χρήση του καφέ ως βιορροφητικό μέσο**

Τα μη επεξεργασμένα υπολείμματα καφέ χρησιμοποιούνται ως χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά. Έχει γίνει η χρήση τους για τη αφαίρεση χρωστικών ,αντιδραστικών και βασικών, από διάφορα υδατικά διαλύματα και βαφές.<sup>38</sup> Συγκεκριμένα, αποδείχτηκε, ότι η σκόνη χρησιμοποιημένου καφέ, είναι αποτελεσματικό προσροφητικό για την αφαίρεση χρώματος Ροδαμίνης Β και Ροδαμίνης 6G από υδατικά διαλύματα.<sup>39</sup> Ακόμα, βιομηχανικά υπολείμματα καφέ απομάκρυναν με την προσροφητική τους ικανότητα, την χρωστική του κυανού μεθυλενίου μέσα από υδατικό διάλυμα.<sup>40</sup> Έγιναν πειράματα κάτω από διάφορες συνθήκες για να βρεθεί η μέγιστη προσρόφηση ανάλογα με την τιμή του pH, την ποσότητα προσροφητικού, τον χρόνο επαφής και άλλες μεταβλητές. Τέλος, παραπροϊόντα χρησιμοποιημένου καφέ χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα.<sup>41</sup>

## 6. Πειραματική Διαδικασία

### 6.1 Αντιδραστήρια και όργανα

#### Αντιδραστήρια

1. Νιτρικό Κάδμιο  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των διαλυμάτων καδμίου, ( $M_r=308.48\text{g/mol}$ ) της εταιρίας Merck.
2. Νιτρικός Μόλυβδος  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των διαλυμάτων μολύβδου, ( $M_r = 331.21\text{ g/mol}$ ) της εταιρίας Merck.
3. Χλωριούχο μαγγάνιο  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των διαλυμάτων μαγγανίου, ( $M_r = 197.91\text{ g/mol}$ ) της εταιρίας Merck.
4. Υδατικά διαλύματα  $\text{HNO}_3$  0.1 M,  $\text{NaOH}$  0.1 M και  $\text{KOH}$  0.1M για τη ρύθμιση του pH των διαλυμάτων.
5. Στερεό  $\text{NaNO}_3$

#### Όργανα

1. Αναλυτικός ζυγός Kern
2. pH-μετρο Metrohm 691
3. Περιστροφικός αναδευτήρας
4. Συσκευή φυγοκέντρωσης Hettich EBA 20
5. Θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας
6. Πυριαντήριο Mettler
7. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης φλόγας Perkin Elmer 300AA.

### 6.2 Παρασκευή διαλυμάτων

Παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα 200 mL Cd συγκέντρωσης 1000mg/L. Για την παρασκευή του διαλύματος αυτού ζυγίζονται 0,5490g  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  και διαλύονται σε απιονισμένο νερό. Από το διάλυμα αυτό με αραιώσεις παρασκευάζονται διαλύματα Cd συγκεντρώσεων 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 και 200 mg/L. Όμοια παρασκευάζονται υδατικά διαλύματα 200 mL Pb και Mn συγκέντρωσης 1000 mg/L. Για το διάλυμα του Pb ζυγίζονται 0,320 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  και από αυτό το διάλυμα γίνονται αραιώσεις ώστε να προκύψουν διαλύματα συγκεντρώσεων 25, 50, 75, 100, 125, 150,

175 και 200mg/L. Για 200mL διαλύματος του Mn ζυγίζονται 0,720g  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ . Από το διάλυμα αυτό με αραιώσεις παρασκευάζονται διαλύματα σε συγκεντρώσεις 25, 50, 75, 100, 130, 150, 180 και 200 mg/L. Το αρχικό pH όλων των διαλυμάτων ρυθμίστηκε με μικρές ποσότητες διαλυμάτων  $HNO_3$  και  $NaOH$  0.1 M.

### 6.3 Προσδιορισμός του pH βέλτιστης προσρόφησης

Η τιμή pH αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα που επιδρά στην προσρόφηση. Επηρεάζει το φορτίο της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού καθώς συμβάλλει στην πρωτονίωση ή αποπρωτονίωση των διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων της επιφάνειας. Όταν υπάρχει περίσσεια ιόντων υδρογόνου σε χαμηλές τιμές pH τότε πρωτονιώνονται οι χαρακτηριστικές ομάδες με αποτέλεσμα η επιφάνεια να φορτίζεται θετικά. Όταν η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη, απωθεί τα θετικά ιόντα των βαρέων μετάλλων δυσχεραίνεται η προσρόφηση. Σε μεγαλύτερες τιμές pH του διαλύματος, αποβάλλονται ιόντα υδρογόνου από ομάδες της επιφάνειας, όπως τα υδροξύλια, και η επιφάνεια φορτίζεται αρνητικά. Τότε έλκονται τα θετικά φορτισμένα ιόντα των μετάλλων και διευκολύνεται η προσρόφηση.

Η τιμή του pH επηρεάζει τα χημικά είδη με τα οποία τα μεταλλικά ιόντα βρίσκονται στο διάλυμα. Σε αλκαλικές τιμές pH σχηματίζονται υδροξείδια τα οποία είτε έχουν μεγαλύτερο μέγεθος από τα ιόντα είτε είναι αρνητικά φορτισμένα είτε καταβυθίζονται ως στερεά, με αποτέλεσμα να εμποδίζεται και να περιπλέκεται η προσρόφηση.

Για τον προσδιορισμό της καταλληλότερης τιμής του pH τοποθετήθηκαν 10 mL διαλύματος από κάθε ιόν συγκέντρωσης 100 mg/L και ρυθμίστηκε το αρχικό pH των διαλυμάτων σε τιμές pH 2-7 προσθέτοντας αραιό διάλυμα  $NaOH$  ή  $HNO_3$  αντίστοιχα. Στη συνέχεια προστέθηκαν σε κάθε σωλήνα 50 mg προσροφητικού υλικού και οι σωλήνες τοποθετήθηκαν σε περιστροφικό αναδευτήρα για 24 h (Εικόνα 2). Όταν επήλθε ισορροπία, ακολούθησε φυγοκέντριση στη συσκευή φυγοκέντρησης Hettich EBA 20 (Εικόνα 3) για να διαχωριστεί η στερεή φάση από το διάλυμα και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ισορροπίας των ιόντων στο υπερκείμενο υγρό με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης μετά από κατάλληλες αραιώσεις. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν και ελήφθη ο μέσος όρος των μετρήσεων.

#### 6.4 Μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης - Ισόθερμες προσρόφησης

Η διαδικασία της προσρόφησης μελετήθηκε υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Τα διαλύματα ρυθμίστηκαν στην κατάλληλη τιμή pH, όπως βρέθηκε από τα πειράματα διερεύνησης του pH.

Σε σωλήνες φυγοκέντρισης πολυπροπυλενίου τοποθετήθηκαν από 10 mL από κάθε διάλυμα μετάλλου συγκεντρώσεων 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 και 200 mg/L. Στη συνέχεια, 50 mg από κάθε προσροφητικό υλικό προστέθηκε σε κάθε διάλυμα. Οι σωλήνες τοποθετήθηκαν σε περιστροφικό αναδευτήρα για 24 ώρες. Μετά την ανάδευση ακολούθησε φυγοκέντριση για τον διαχωρισμό των δύο φάσεων, μετρήθηκε η τιμή του pH ισορροπίας ( $pH_{eq}$ ) και η συγκέντρωση ισορροπίας ( $C_{eq}$ ) των μεταλλικών στο υπερκείμενο διάλυμα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν και ελήφθη ο μέσος όρος των μετρήσεων.



**Εικόνα 2: Περιστροφικός αναδευτήρας.**

Η ποσότητα των ιόντων που έχουν προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας του στερεού προσροφητικού μέσου,  $q_{eq}$  ( $mg\ g^{-1}$ ), υπολογίζεται από τη σχέση

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

$C_0$  η αρχική συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα, mg/L

$C_{eq}$  η συγκέντρωση των ιόντων 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 απομάκρυνσης των μετάλλων δίνεται από την εξίσωση:

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



**Εικόνα 3:** Συσκευή φυγοκέντρησης Hettich EBA 20.

### 6.5 Έλεγχος επίδρασης ανταγωνιστικών ιόντων

Μελετήθηκε η συμπεριφορά των υλικών παρουσία άλλων κατιόντων, όπως τα ιόντα νατρίου. Τα ιόντα νατρίου είναι μικρότερα σε μέγεθος και επομένως πιο ευκίνητα, έτσι εύκολα μπορούν να καταλάβουν θέσεις προσρόφησης πάνω στο στερεό υλικό. Αν η ύπαρξη των ανταγωνιστικών ιόντων επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση των ιόντων βαρέων μετάλλων, αυτό σημαίνει ότι τα βαρέα μέταλλα δεν συγκρατούνται με ισχυρούς δεσμούς πάνω προσροφητικό υλικό και αντικαθίστανται εύκολα από τα ιόντα νατρίου. Για τη μελέτη της επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων παρασκευάστηκε μία σειρά διαλυμάτων μετάλλων αρχικής συγκέντρωσης 10, 25, 50,



75, 100, 150 και 200 mg/L σε διάλυμα 0.1 M NaNO<sub>3</sub>. Ακολούθησε ρύθμιση του διαλύματος στην κατάλληλη τιμή pH. Πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα προσρόφησης εις διπλούν. Ακολούθησε φυγοκέντριση και μετρήθηκε η τιμή του pH ισορροπίας (pH<sub>eq</sub>) και η συγκέντρωση ισορροπίας (C<sub>eq</sub>) στο υπερκείμενο διάλυμα.

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

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (atomic absorption spectrometry, AAS) είναι σημαντική τεχνική για τον προσδιορισμό μεταλλικών στοιχείων σε δείγματα. Στην φασματομετρία ατομικής απορρόφησης συνήθως συναντάμε την τεχνική της ατομοποίησης με φλόγα, την οποία και χρησιμοποιήσαμε στα πειράματά μας.

Το σύστημα ατομοποίησης με φλόγα είναι ένας απλός, εύχρηστος και φθηνός ατομοποιητής, που δημιουργεί σταθερό περιβάλλον για την ατομική απορρόφηση. Αποτελείται από έναν εκνεφωτή, στον οποίο αρχικά γίνεται η εισρόφηση του δείγματος και στη συνέχεια η διασπορά του ως ένα νέφος μικρών σταγονιδίων περίπου 10 μm. Το ψεκαζόμενο νέφος αναμιγνύεται με ένα καύσιμο που είναι μίγμα ακετυλενίου και αέρα και εισέρχεται στην κεφαλή του καυστήρα, όπου ακολουθεί η καύση. Στην κεφαλή του καυστήρα δημιουργείται μια φλόγα στην οποία τα μικρά σταγονίδια του δείγματος καίγονται και τα άτομα που δημιουργούνται απορροφούν ακτινοβολία και διεγείρονται. Συνήθως χρησιμοποιείται φλόγα αέρα-ακετυλενίου, με θερμοκρασία 2125 έως 2400°C. Πιο συχνά μέσα στα βιολογικά υγρά υπάρχουν και άλλα μέταλλα και ουσίες, οι οποίες απορροφούν ή διαθλούν την ακτινοβολία που παράγει η λυχνία του συστήματος παρεμβαίνοντας στην ανάλυση. Γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται και μια δεύτερη λυχνία δεύτερου. Έτσι, κατά τη στιγμή της ατομοποίησης παρέχεται πάνω από το νέφος του δείγματος μια διπλή δέσμη φωτός, που αποτελείται από τη δέσμη του δείγματος και τη δέσμη αναφοράς. Με αυτόν τον τρόπο γίνονται δύο μετρήσεις ταυτόχρονα, γίνεται δηλαδή ένα είδος διχρωματικής ανάλυσης.<sup>42,43</sup>



**Εικόνα 4: Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης φλόγας PerkinElmer Analyst 300 του Εργαστηρίου Χημείας του Α.Τ.Ε.Ι.Θ.**

### 6.7 Προσροφητικά υλικά

Ελήφθησαν τρία είδη χρησιμοποιημένου καφέ, φίλτρου, ελληνικού και espresso, συλλέχτηκαν χωριστά και πλύθηκαν με απιονισμένο νερό για να φύγουν τα υδατοδιαλυτά συστατικά. Στη συνέχεια απομακρύνθηκε η υγρασία με θέρμανση στους 70 °C σε πυριαντήριο μέχρι σταθερού βάρους. Πέρασαν από κόσκινο με άνοιγμα 350 μm για να ληφθεί υλικό συγκεκριμένης κοκκομετρικής διαβάθμισης. Στη συνέχεια τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα προσρόφησης χωρίς να υποστούν άλλη κατεργασία.

## 7. Αποτελέσματα και συζήτηση

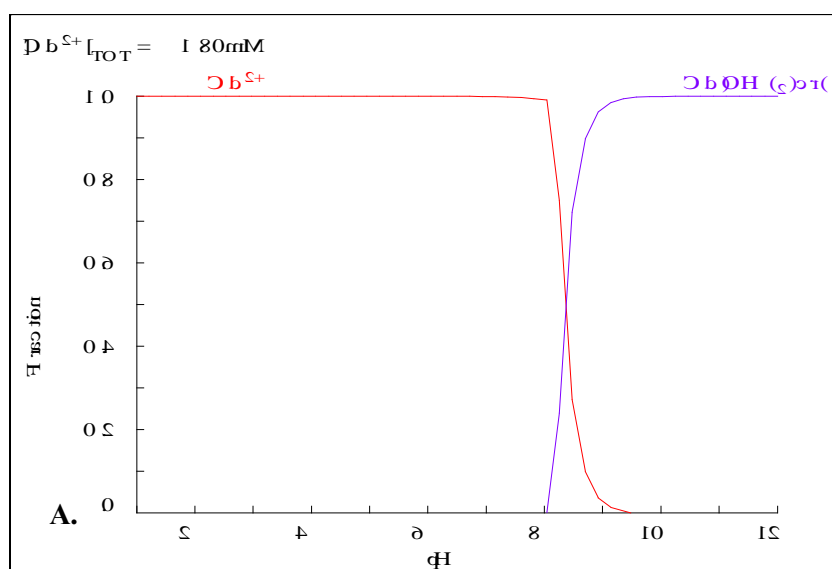
### 7.1 Επίδραση της τιμής pH στην προσρόφηση

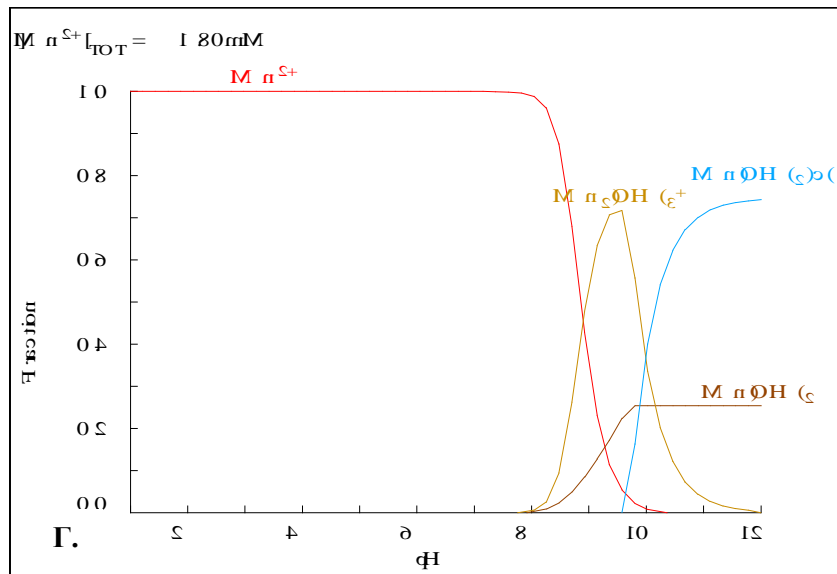
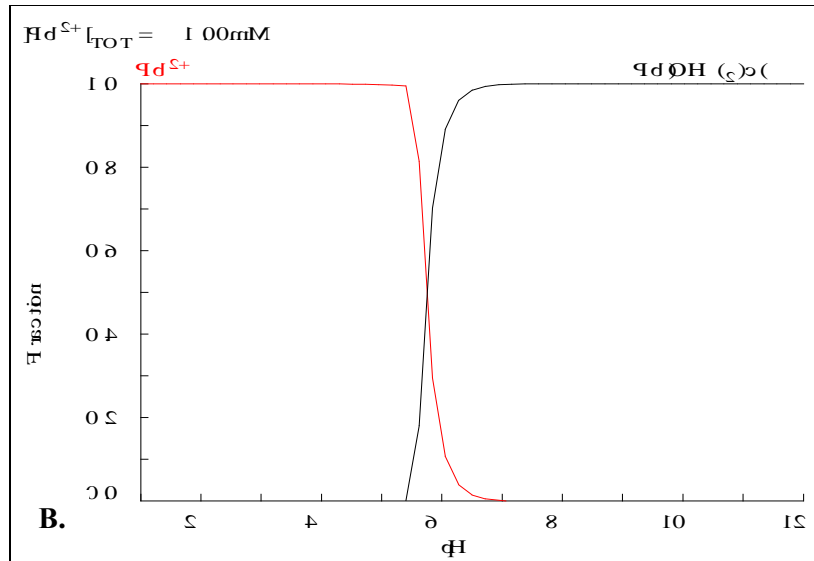
Το pH επηρεάζει άμεσα την προσρόφηση, γιατί επηρεάζει το φορτίο της επιφάνειας του στερεού υλικού αλλά και τη χημική μορφή των μεταλλικών ιόντων (speciation). Τα ιόντα υδρολύονται στα υδατικά διαλύματα και, ανάλογα με την τιμή του pH του διαλύματος, βρίσκονται είτε ως ελεύθερα ιόντα, σχηματίζουν υδροξείδια ή καταβυθίζονται ως υδροξείδια. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται οι διάφορες μορφές με τις οποίες εμφανίζονται τα ιόντα καδμίου, μολύβδου και μαγγανίου, σύμφωνα με το πρόγραμμα MEDUSA.<sup>12</sup>

Το κάδμιο στα υδατικά διαλύματα βρίσκεται με τη μορφή δισθενούς ιόντος,  $\text{Cd}^{2+}$ , σε  $\text{pH} < 8$ . Σε μεγαλύτερες τιμές pH καταβυθίζεται ως  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 1Α-Γ), το οποίο είναι αδιάλυτο σε βασικό pH.

Ο μολύβδος βρίσκεται με τη μορφή δισθενούς ιόντος,  $\text{Pb}^{2+}$  μέχρι την τιμή pH περίπου 5,5. Σε μεγαλύτερες τιμές pH καταβυθίζεται ως  $\text{Pb}(\text{OH})_2$

Το μαγγάνιο έχει τη μορφή  $\text{Mn}^{2+}$  μέχρι περίπου το pH 8, όπου αρχίζει ο σχηματισμός υδροξειδίων. Πάνω από pH 9,5 καταβυθίζεται ως  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ .

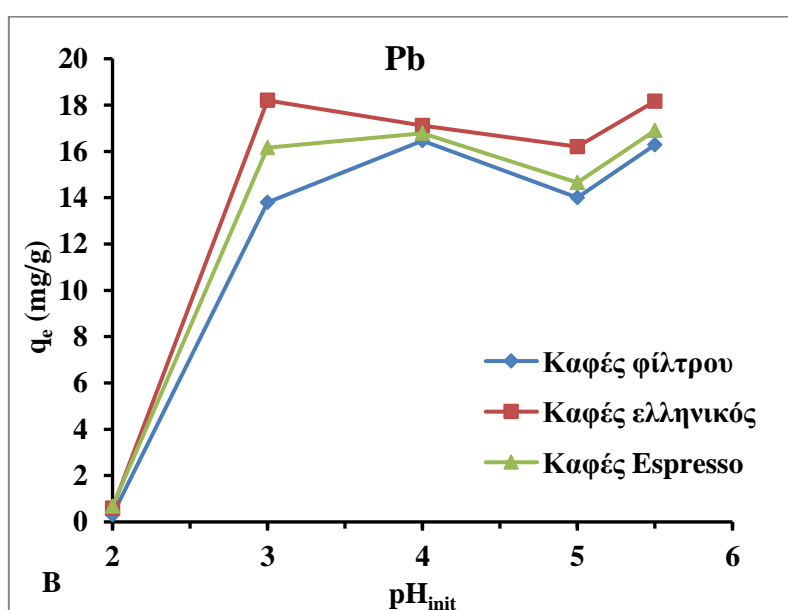
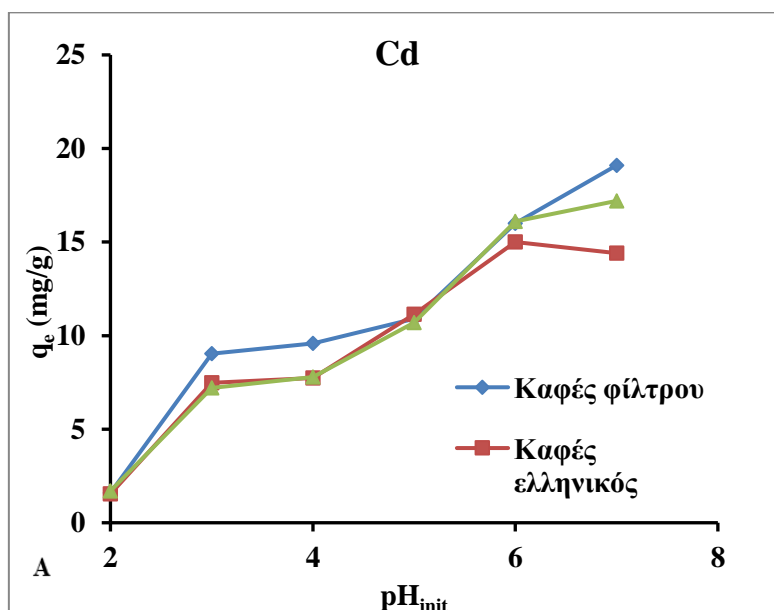


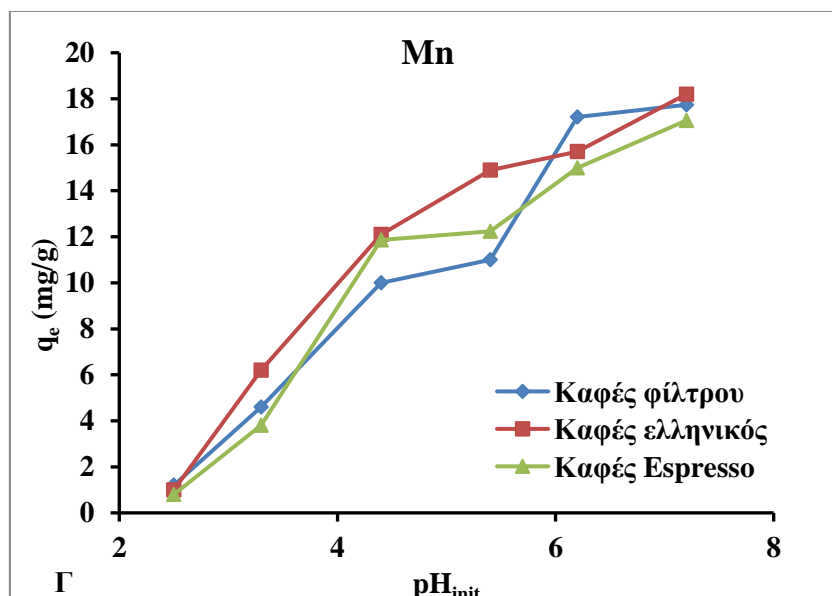


**Σχήματα 1Α-Γ: Κατανομή των χημικών ειδών (speciation) του Cd, Pb και Mn συναρτήσει του pH σε υδατικά διαλύματα, T=25°C (πρόγραμμα MEDUSA).**

Από τα Σχήματα 2Α-Γ είναι εμφανές ότι η προσρόφηση σε  $pH < 3$  είναι πολύ χαμηλή. Αυτό συμβαίνει γιατί σε διαλύματα με όξινο pH υπάρχουν ιόντα υδρογόνου, τα οποία είναι θετικά φορτισμένα και ανταγωνίζονται τα κατιόντα των μετάλλων ως προς τις θέσεις της επιφάνειας. Επίσης, δεσμεύονται πάνω σε ομάδες όπως τα υδροξύλια, οι οποίες πρωτονιώνονται και αποκτούν θετικό φορτίο με αποτέλεσμα να απωθούν αντί να έλκουν τα κατιόντα.

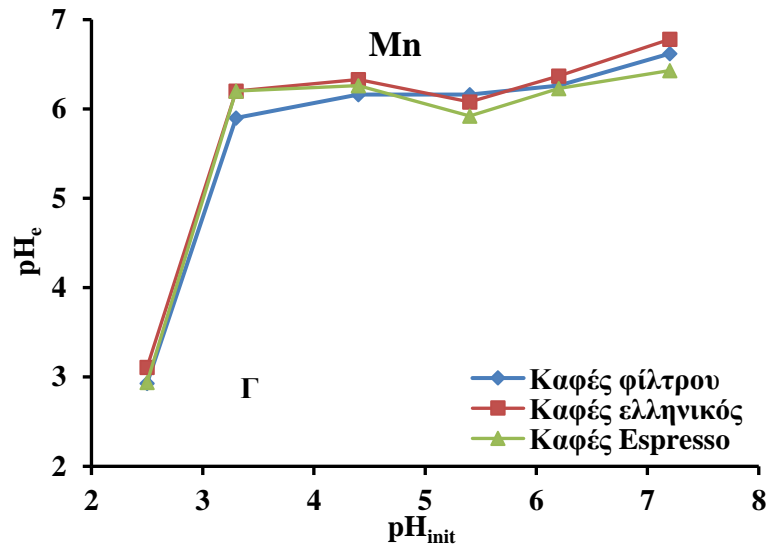
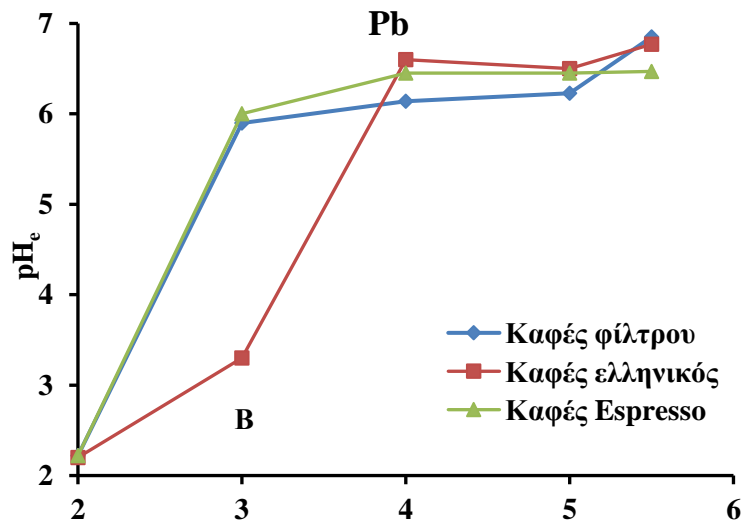
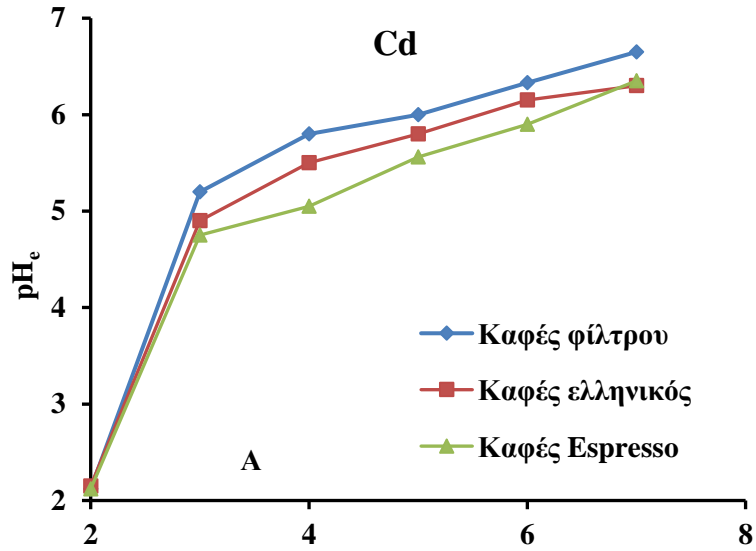
Με την αύξηση του pH του αρχικού διαλύματος αυξάνει και η δυνατότητα προσρόφησης, γιατί μειώνεται η συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων υδρογόνου. Καλύτερη προσρόφηση παρατηρείται σε τιμές pH περίπου 6 με 7. Σε μεγαλύτερες τιμές pH, όπως αναφέρθηκε παραπάνω μπορεί να παρατηρηθούν φαινόμενα καταβύθισης, επομένως δεν επιχειρήθηκε μελέτη της διεργασίας σε τιμές pH πέραν του 7. Δεδομένου ότι τα φυσικά νερά έχουν τιμές pH που βρίσκονται στην περιοχή 5-8 και για να μην υπάρχει καταβύθιση υδροξειδίων, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε pH 5 με 6.





**Σχήματα 2Α-Γ:** Επίδραση της αρχικής τιμής pH<sub>init</sub> των διαλυμάτων στην προσρόφηση των ιόντων Cd, Pb, Mn (C<sub>init</sub>: 100mg/L, ποσότητα προσροφητικού: 5.0 g/L)

Στα Σχήματα 3Α-Γ φαίνεται η επίδραση της τιμής pH των αρχικών διαλυμάτων στην τιμή pH μετά την ισορροπία (pH<sub>eq</sub>). Σε πολύ όξινο διάλυμα και για αρχική τιμή pH=2 παρατηρείται ότι δεν μεταβάλλεται το pH του διαλύματος, πιθανόν γιατί η επιφάνεια του υλικού είναι θετικά φορτισμένη και δεν συμβαίνει καμία διεργασία. Σε τιμή pH=3 παρατηρείται μία αύξηση στο pH μετά την ισορροπία περίπου στο pH<sub>eq</sub>=5. Αυτό δείχνει ότι το υλικό πιθανόν να προσροφά ιόντα υδρογόνου από το διάλυμα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωσή τους και να αυξάνει η τιμή του pH<sub>eq</sub>. Σε μεγαλύτερες τιμές αρχικού pH δεν υπάρχει μεταβολή στην τιμή του pH<sub>eq</sub>. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν γίνεται ανταλλαγή με ιόντα υδρογόνου κατά τη διεργασία προσρόφησης.

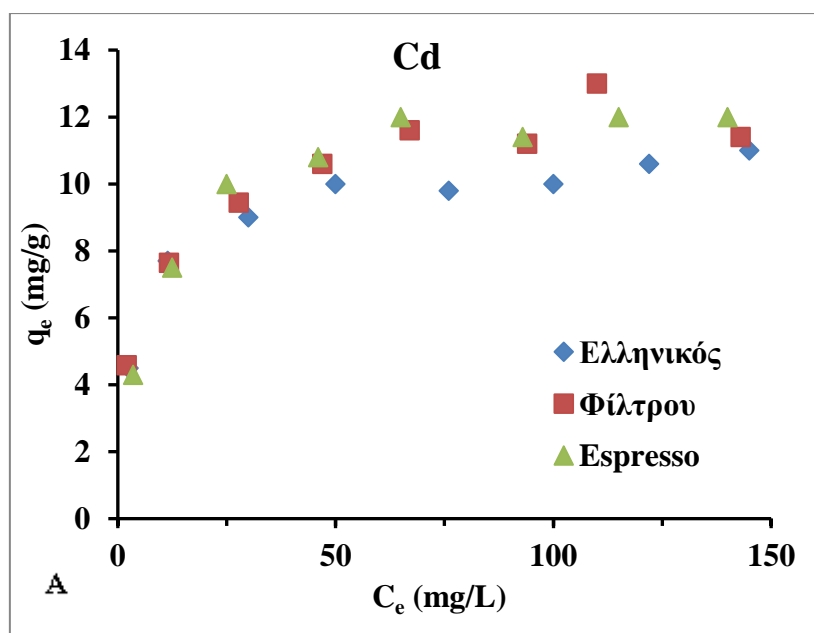


Σχήματα 3Α-Γ: Επίδραση της αρχικής τιμής pH των διαλυμάτων στην τιμή pH ισορροπίας ( $C_{init}$ : 100mg/L, ποσότητα προσροφητικού: 5.0 g/L)

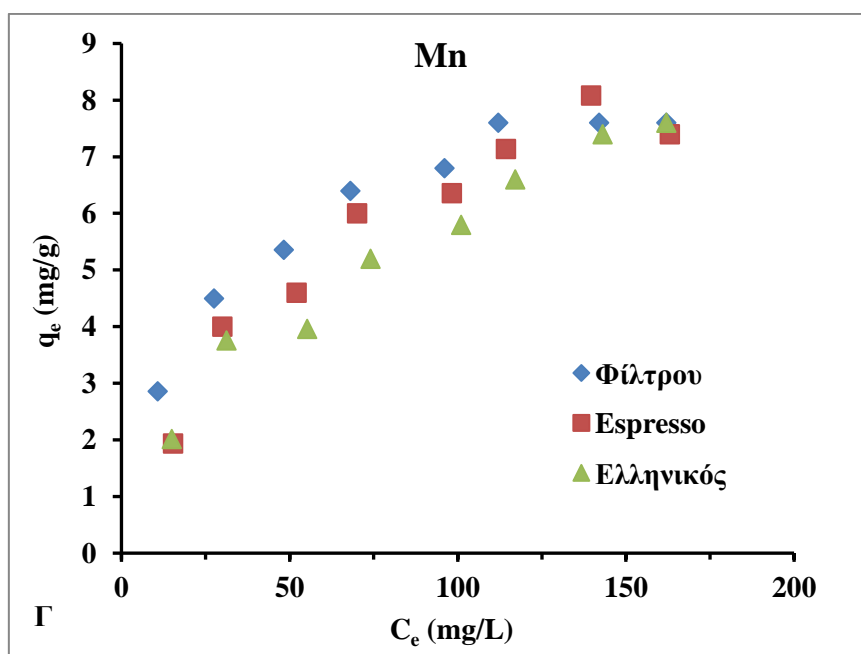
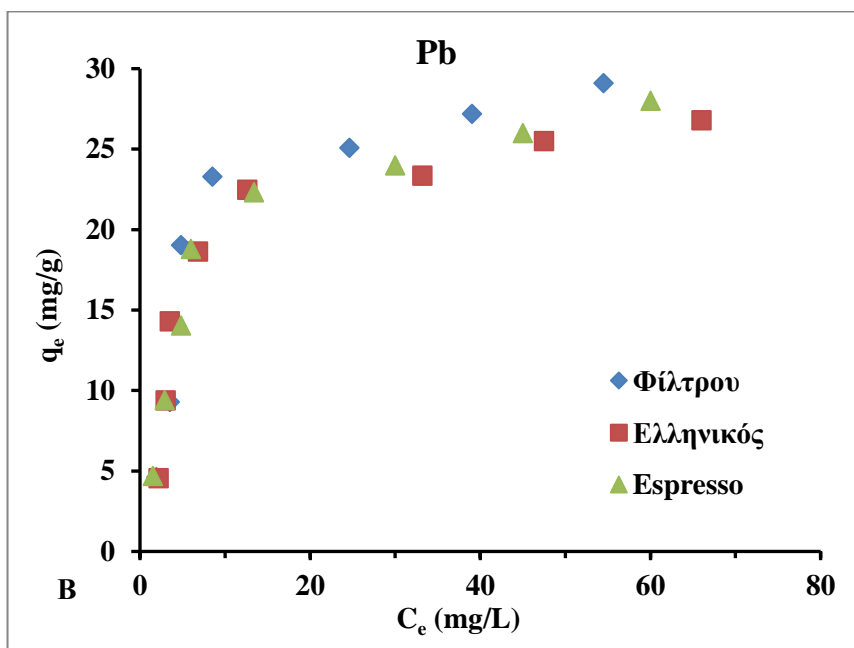
## 7.2 Ισορροπία της προσρόφησης - Ισόθερμες Προσρόφησης

Το επόμενο βήμα ήταν η μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης. Τα πειραματικά δεδομένα από την προσρόφηση σε διαφορετικές συγκεντρώσεις χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των ισόθερμων προσρόφησης, οι οποίες προβλέπουν την συμπεριφορά του προσροφητικού υλικού και δίνουν σημαντικά φυσικοχημικά δεδομένα. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία των δεδομένων ήταν οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich. Τα μοντέλα αυτά χρησιμοποιούνται ευρύτατα επειδή είναι ικανά να περιγράψουν τα πειραματικά αποτελέσματα σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων.

Στα Σχήματα 4Α-Γ απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης του καδμίου, μολύβδου και μαγγανίου στα τρία είδη υπολειμμάτων καφέ που μελετώνται. Στη συνέχεια τα δεδομένα αναλύθηκαν σύμφωνα με τις εξισώσεις των ισόθερμων που χρησιμοποιήθηκαν.







**Σχήματα 4Α-Γ: Ισόθερμες προσρόφησης του Cd, Pb και Mn στα υπολείμματα καφέ (pH: 5, ποσότητα προσροφητικού: 5.0 g/L)**

Στον Πίνακα 5Α-Γ συνοψίζονται οι τιμές των παραμέτρων των εξισώσεων Langmuir και Freundlich, όπως προκύπτουν από τη γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων της προσρόφησης στις αντίστοιχες γραμμικές μορφές των εξισώσεων.

Πίνακες 5Α-Γ: Παράμετροι των μοντέλων Langmuir και Freundlich για την προσρόφηση Cd, Pb και Mn (pH:5, ποσότητα προσροφητικού: 5.0 g/L)

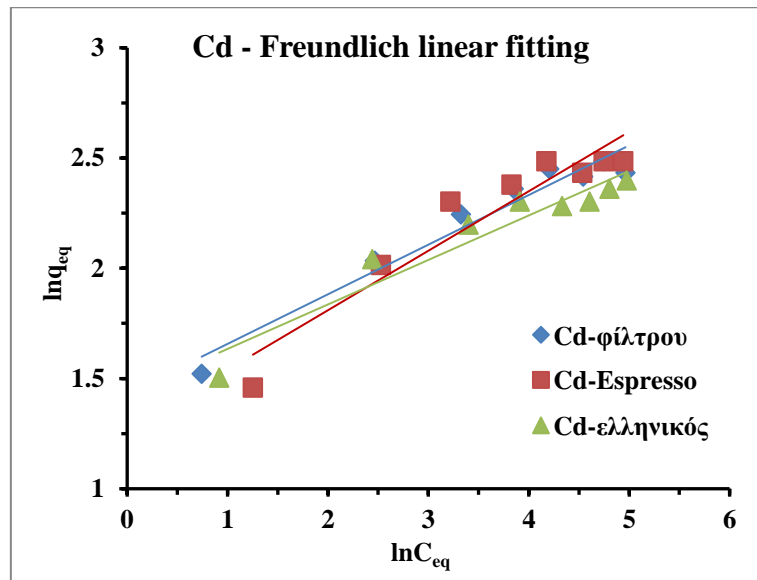
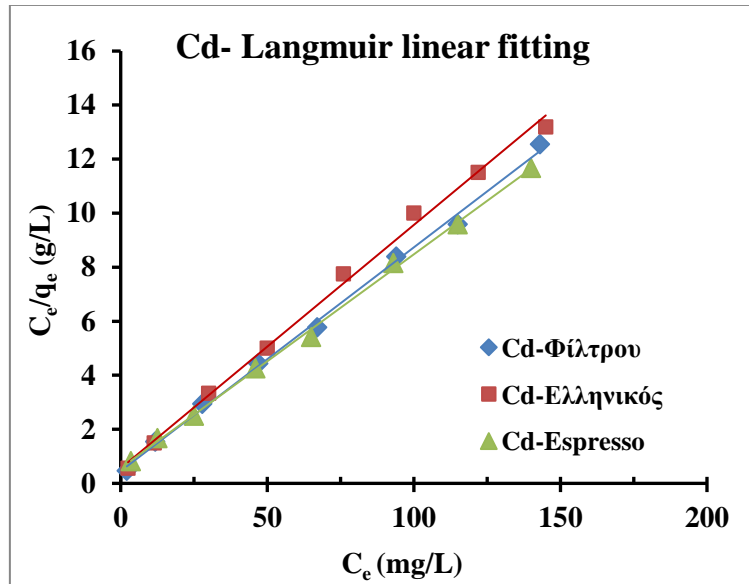
| <b>A</b>          |                   |               |               |               |
|-------------------|-------------------|---------------|---------------|---------------|
| <b>Cd</b>         |                   |               |               |               |
|                   | Παράμετροι        | Espresso      | Φίλτρου       | Ελληνικός     |
| <i>Langmuir</i>   | $q_m$<br>(mg/g)   | 12.63         | 12.08         | 11.10         |
|                   | $q_m$<br>(mmol/g) | 0.112         | 0.107         | 0.099         |
|                   | $k_L$<br>(L/mg)   | 0.141         | 0.182         | 3.229         |
|                   | $R^2$             | <b>0.9985</b> | <b>0.9969</b> | <b>0.9963</b> |
| <i>Freundlich</i> | $1/n$             | 0.270         | 0.255         | 0.202         |
|                   | $k_F$             | 3.56          | 4.19          | 4.19          |
|                   | $R^2$             | 0.9014        | 0.9512        | 0.9226        |

| <b>B</b>          |                   |               |              |               |
|-------------------|-------------------|---------------|--------------|---------------|
| <b>Pb</b>         |                   |               |              |               |
|                   | Παράμετροι        | Espresso      | Φίλτρου      | Ελληνικός     |
| <i>Langmuir</i>   | $q_m$<br>(mg/g)   | 30.21         | 32.68        | 29.07         |
|                   | $q_m$<br>(mmol/g) | 0.146         | 0.158        | 0.140         |
|                   | $k_L$<br>(L/mg)   | 0.166         | 0.144        | 0.162         |
|                   | $R^2$             | <b>0.9946</b> | <b>0.983</b> | <b>0.9891</b> |
| <i>Freundlich</i> | $1/n$             | 0.415         | 0.444        | 0.397         |
|                   | $k_F$             | 6.10          | 6.02         | 6.13          |
|                   | $R^2$             | 0.8258        | 0.7464       | 0.7328        |

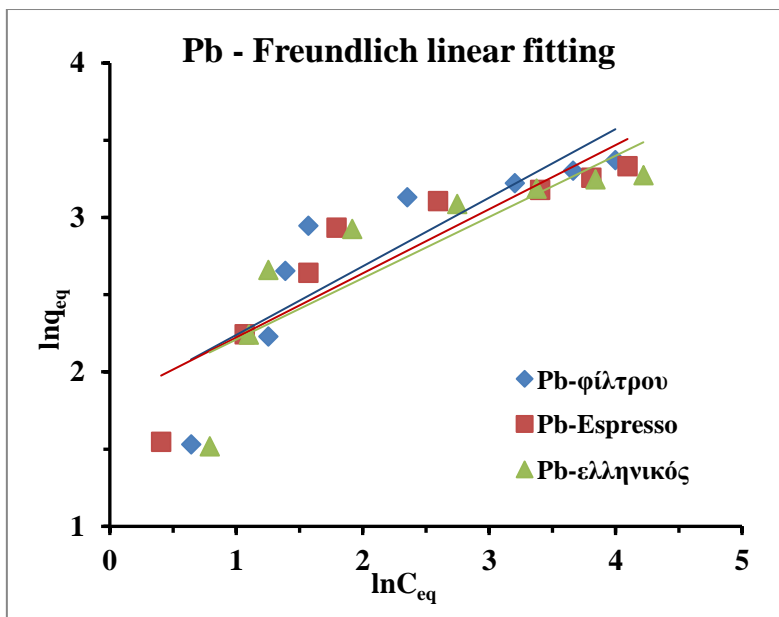
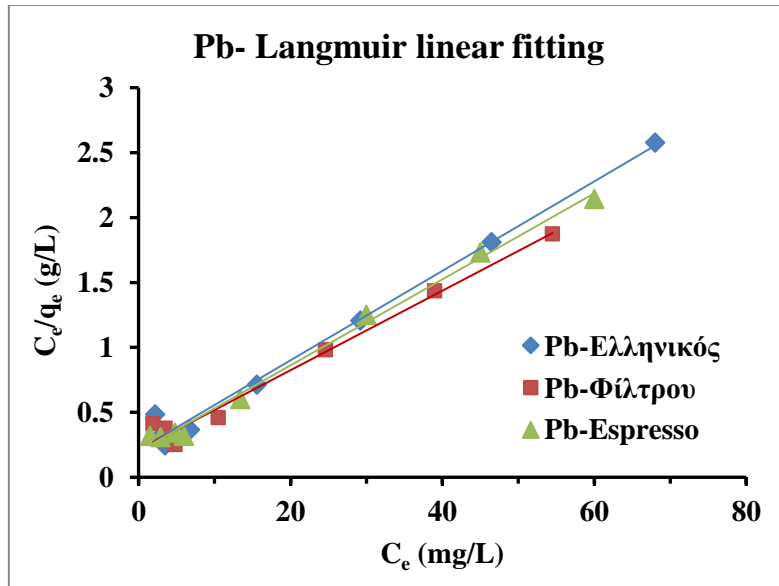
| <b>Γ</b>          |                   | <b>Mn</b>       |                |                  |
|-------------------|-------------------|-----------------|----------------|------------------|
|                   | <b>Παράμετροι</b> | <b>Espresso</b> | <b>Φίλτρου</b> | <b>Ελληνικός</b> |
| <b>Langmuir</b>   | $q_m$<br>(mg/g)   | 11.96           | 8.96           | 70.42            |
|                   | $q_m$<br>(mmol/g) | 0.218           | 0.163          | 1.282            |
|                   | $k_L$<br>(L/mg)   | 0.013           | 0.037          | 0.051            |
|                   | $R^2$             | <b>0.9715</b>   | 0.9445         | 0.7803           |
| <b>Freundlich</b> | $1/n$             | 0.579           | 0.367          | 0.557            |
|                   | $k_F$             | 0.47            | 1.28           | 0.46             |
|                   | $R^2$             | 0.9556          | <b>0.9746</b>  | <b>0.9915</b>    |

Η σύγκριση των μοντέλων προσρόφησης έγινε με βάση τους συντελεστές συσχέτισης  $R^2$  που προέκυψαν από τις γραφικές παραστάσεις των γραμμικών εξισώσεων Langmuir και Freundlich αλλά και τη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Όπως φαίνεται από τις τιμές που προκύπτουν από τη μοντελοποίηση της προσρόφησης και τα διαγράμματα της γραμμικής προσαρμογής, η προσρόφηση του καδμίου και του μολύβδου ακολουθεί την εξίσωση Langmuir για όλα τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν. Υπάρχει επίσης πολύ καλή συμφωνία της τιμής της μέγιστης προσρόφησης,  $q_{max}$ , όπως προκύπτει θεωρητικά από την εξίσωση Langmuir με τη μέγιστη προσρόφηση,  $q_e$ , που προέκυψε από τα πειράματα προσρόφησης και φαίνεται στις ισόθερμες καμπύλες των σχημάτων 5Α και 5Β.

Στα διαγράμματα των σχημάτων 5 και 6 φαίνεται η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις Langmuir και Freundlich για την προσρόφηση του καδμίου και του μολύβδου, αντίστοιχα.



**Σχήμα 5: Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων προσρόφησης του καδμίου στα μοντέλα Langmuir και Freundlich. (προσροφητικό: 5.0 g/L , T: 20°C, t: 24 h, pH<sub>init</sub> : 5)**



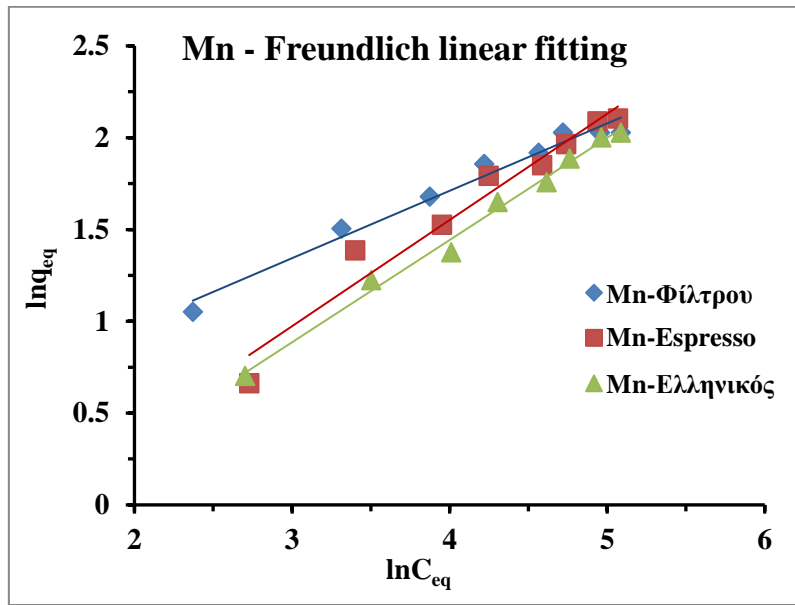
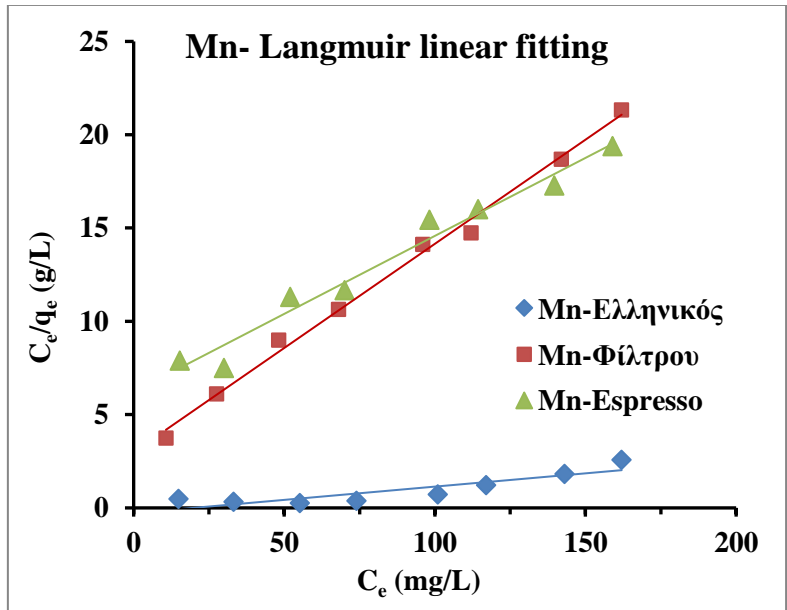
**Σχήμα 6: Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων προσρόφησης του μολύβδου στα μοντέλα Langmuir και Freundlich. (προσοροφητικό: 5.0 g/L , T: 20°C, t: 24 h, pH<sub>init</sub> : 5)**

Η προσρόφηση του μαγγανίου εμφανίζει διαφορετική συμπεριφορά. Για τον καφέ Espresso εμφανίζονται κοντινές τιμές για τον συντελεστή  $R^2$  στα δύο μοντέλα, 0.9715 και 0.9556 για τις εξισώσεις Langmuir και Freundlich αντίστοιχα. Ικανοποιητικότερη τιμή εμφανίζει η εξίσωση Langmuir, όμως δεν υπάρχει καλή σύγκλιση της τιμής

μέγιστης προσρόφησης με τα πειραματικά δεδομένα. Η θεωρητική τιμή 11.96 mg/g είναι μεγαλύτερη από την πειραματική τιμή των 8.2 mg/g που προκύπτει από τα πειράματα προσρόφησης. Η μεγαλύτερη θεωρητική τιμή που προκύπτει από την Langmuir, καθώς και η ικανοποιητική τιμή του συντελεστή συσχέτισης για την εξίσωση Freundlich, δείχνουν ότι η προσρόφηση του μαγγανίου μπορεί να συνεχιστεί και σε μεγαλύτερες τιμές.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στην προσρόφηση του μαγγανίου στα υπολείμματα του καφέ φίλτρου. Εδώ εμφανίζεται πιο ικανοποιητική η τιμή του συντελεστή  $R^2$  για την εξίσωση Freundlich, 0.9746 ενώ για την Langmuir είναι 0.9445. Η τιμή της μέγιστης προσρόφησης,  $q_{max}$ , που προκύπτει από την εξίσωση Langmuir είναι 8.96 mg/g, τιμή που είναι κοντά στην πειραματική τιμή 7.6 mg/g. Φαίνεται ότι σε μικρότερες τιμές αρχικής συγκέντρωσης οι πειραματικές τιμές ακολουθούν την εξίσωση Freundlich, όμως με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης επέρχεται κάλυψη της επιφάνειας με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μέγιστο προσρόφησης.

Τέλος, η προσρόφηση στα υπολείμματα του ελληνικού καφέ ακολουθεί καθαρά την εξίσωση Freundlich, όπως φαίνεται από τον συντελεστή  $R^2$  αλλά και την τιμή  $q_{max}$  (70.42 mg/g), η οποία αποκλίνει πολύ από την πειραματική τιμή (7.6mg/g).

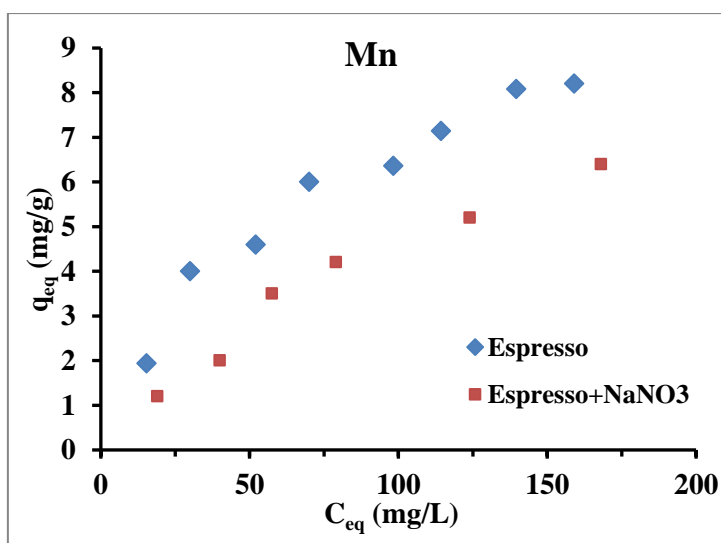
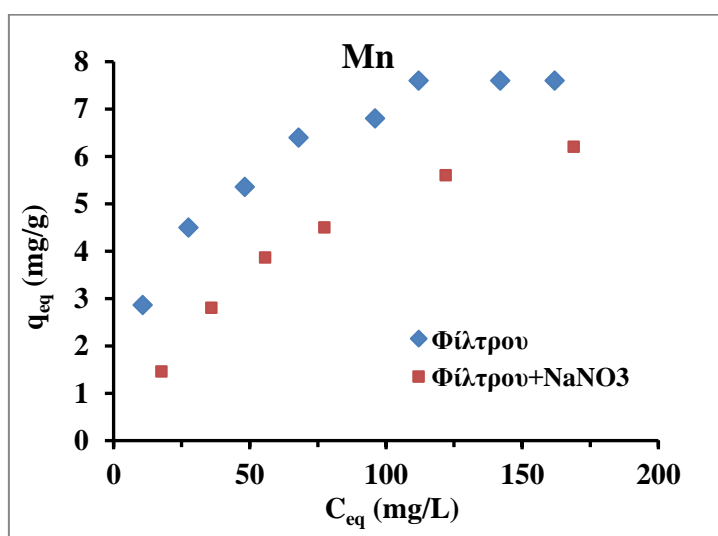


**Σχήμα 7:** Γραμμική προσαρμογή των δεδομένων προσρόφησης του μαγγανίου στα μοντέλα Langmuir και Freundlich. (προσροφητικό: 5.0 g/L , T: 20°C, t: 24 h, pH<sub>init</sub> : 5)

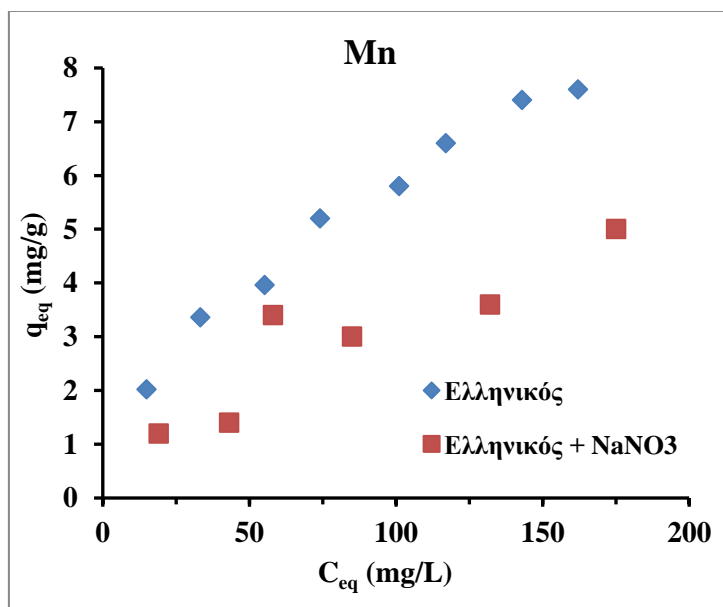
### 7.3 Επίδραση ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά

Σε ένα διάλυμα μπορεί να υπάρχουν ιόντα, μόρια ή ενώσεις, τα οποία έλκονται από την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και καταλαμβάνουν θέσεις δέσμευσης με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση της ουσίας που μελετάται. Η προτίμηση ως προς την προσρόφηση της ανταγωνιστικής ουσίας εξαρτάται από τη χημική συγγένεια της ουσίας αυτής ως προς το προσροφητικό υλικό, την εκλεκτικότητα του υλικού προς την ανταγωνιστική ουσία και τη συγκέντρωσή της στο διάλυμα. Η επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων αλλά και της ιοντικής ισχύος μελετήθηκε με την προσθήκη διαλύματος  $\text{NaNO}_3$  0.1M στα διαλύματα των μελετούμενων μετάλλων.

Στο Σχήμα 8Α-Γ απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης του μαγγανίου παρουσία και απουσία του  $\text{NaNO}_3$ .



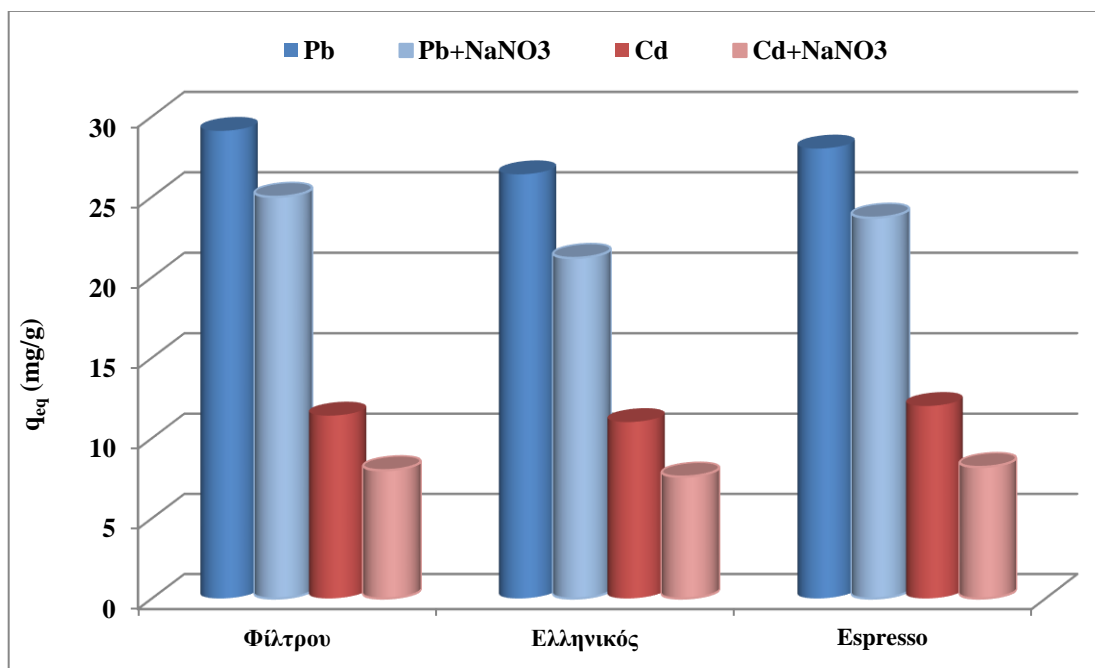




**Σχήμα 8Α-Γ: Επίδραση του NaNO<sub>3</sub> στην προσροφητική ικανότητα των υλικών ως προς το μαγγάνιο (ποσότητα προσροφητικού: 5.0 g/L, T: 20°C, pH<sub>in</sub>: 5.0)**

Στα διαγράμματα παρατηρείται ότι η ύπαρξη του NaNO<sub>3</sub> μειώνει σημαντικά την προσροφητική ικανότητα όλων των υλικών ως προς την προσρόφηση του μαγγανίου και στα τρία είδη καφέ που μελετήθηκαν σε όλες τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων.

Στο παρακάτω ιστόγραμμα του Σχήματος 9 δίνεται η σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των υλικών για το κάδμιο και το μόλυβδο.

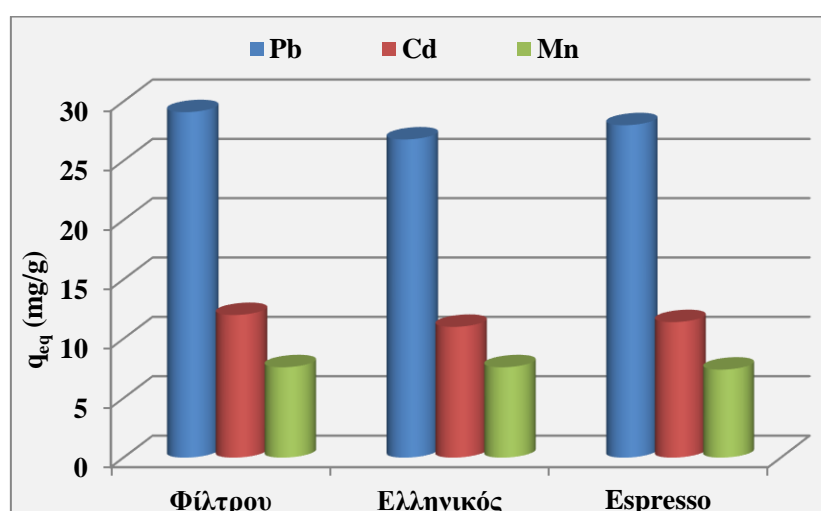


**Σχήμα 9: Σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των υλικών ως προς το κάδμιο και το μόλυβδο παρουσία και απουσία NaNO<sub>3</sub>. (ποσότητα προσροφητικού: 5.0 g/L, T: 20°C, pH<sub>in</sub>: 5.0)**

Σε όλα τα υλικά παρατηρείται ελάττωση της προσρόφησης του καδμίου και του μολύβδου, όπως ακριβώς φαίνεται ότι γίνεται και στην προσρόφηση του μαγγανίου. Η επίδραση αυτή του ανταγωνιστικού ιόντος στην προσρόφηση είναι μία ένδειξη ότι η συγκράτηση των ιόντων καδμίου, μολύβδου και μαγγανίου γίνεται με χαλαρές δυνάμεις που δείχνουν φυσική προσρόφηση. Έτσι, εύκολα μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα πιο ευκίνητα ιόντα, όπως τα ιόντα νατρίου.

## 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα υπολείμματα όλων των ειδών καφέ (ελληνικού, φίλτρου και espresso) αποδείχτηκαν ικανοποιητικά προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση του Cd, Pd και Mn.



Σχήμα 2: Σύγκριση προσροφητικής ικανότητας των υπολειμμάτων καφέ ως προς το κάδμιο, το μόλυβδο και το μαγγάνιο

- Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε pH των αρχικών διαλυμάτων περίπου 5, όπου εμφανίζουν τη μεγαλύτερη προσρόφηση χωρίς να εμφανίζονται φαινόμενα καταβύθισης των μεταλλικών ιόντων ως υδροξειδίων.
- Από τη μελέτη των ισοθέρμων προσρόφησης των υλικών φαίνεται ότι τα υπολείμματα ελληνικού καφέ έχουν τη μικρότερη προσρόφηση. Τα υπολείμματα του καφέ φίλτρου έχουν παρόμοια προσροφητική ικανότητα με του espresso και είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από τον ελληνικό καφέ.
- Η προσρόφηση του καδμίου και του μολύβδου αποδίδεται καλύτερα με την εξίσωση Langmuir σε όλα τα υλικά.
- Η προσρόφηση του μαγγανίου εμφανίζει μικτή συμπεριφορά: στα υπολείμματα espresso έχει καλύτερο συντελεστή συσχέτισης η εφαρμογή της εξίσωσης Langmuir, ενώ στα άλλα δύο υλικά είναι καταλληλότερη η εξίσωση Freundlich.

- Η ύπαρξη ανταγωνιστικών ουσιών, όπως το  $\text{NaNO}_3$ , μειώνει την προσροφητική ικανότητα όλων των υλικών ως προς την προσρόφηση του καδμίου, μολύβδου και μαγγανίου.
- Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι τα προτεινόμενα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση των ιόντων που μελετήθηκαν από υδατικά διαλύματα με δυνατότητα εφαρμογής τους στην περιβαλλοντική τεχνολογία.

## Βιβλιογραφικές αναφορές

---

1. Herbert Allen-Wayne Garrison-George Luther – Metals in surface waters (1998).
2. Naseri M., Vazirzadeh A., R. Kazei R., Zaheri F., “*Concentration of some heavy metals in rice types available in Shiraz market and human health risk assessment*” Food chemistry 175 (2015) 243-248
3. Chang L.W., Cockerham L.G., “*Toxic metals in the environment*”. In: Cockerham LG, Shane BS, eds . Basic Environmental Toxicology. CRC Press, Boca Raton, FL (1994) 109-132.
4. Οργανισμός Ηνωμένων εθνών και Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας Βρετανίας, Διαιτητική έκθεση σε μόλυβδο, Οργανισμός τροφίμων και γεωργίας.
5. ΜΑΝΤΕΛΑ Α., «*Βαρέα μέταλλα στην υδρολογική λεκάνη του Κερίτη*», Πτυχιακή εργασία, Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Χανιά 2007.
6. Παπαδάκη Μ., Βάσση Π., «*Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων Μολύβδου (Pb), Μαγγανίου (Mn), Σιδήρου (Fe), και Αρσενικού (As) σε πόσιμο νερό του νομού Τρικάλων*», Πτυχιακή εργασία, Σχολή τεχνολογίας τροφίμων και διατροφής, Τμήμα διατροφής και διαιτολογίας, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2013.
7. Τουρναβίτου Α., «*Η ερυθρά ιλύς ως πρώτη ύλη σύνθεσης προσροφητικού υλικού σε νανοκλίμακα, για την απομάκρυνση καδμίου από υδατικά διαλύματα*», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2014.
8. Zurera Cosano G., AmaroLopez M.A., *CADMIUM| Properties and Determination, Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (Second Edition), 2003, 733-739, Elsevier Science Ltd.
9. Choong G., Liu Y., Templeton D.M., “*Interplay of calcium and cadmium in mediating cadmium toxicity*”, Chemico-Biological Interactions 211 (2014) 54-65.
10. Joseph P., “*Mechanisms of Cadmium carcinogenesis*”, Toxicology and Applied Pharmacology 238 (2009) 272-279.
11. 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.

- 
12. I. Puigdomènech, INPUT, SED, PREDOM: *Computer programs drawing equilibrium diagrams*, Report TRITA-OK-3010, Royal Institute of Technology (KTH), Dept. Inorg. Chemistry, Stockholm, 1983. MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms).
  13. Volesky B. , “*Sorption and Biosorption*”, BV Sorbex, Inc. Montreal – St. Lambert, Quebec, Canada , 2003.
  14. Noll K.E., Gounaris V., HouW., “*Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*”, Thomas and Clark USA, 1992.
  15. Kirk-Othmer, “*Encyclopedia of Chemical Technology*”, vol 1, 1991.
  16. Καραϊσκάκη Γ.Σ., “*Φυσικοχημεία*”, Εκδόσεις Π. Τραυλός, Πάτρα, 1995.
  17. Dabrowski A., Absorption – from theory to practice, *Advance in Colloid and Interface Science*, 93, 2001.
  18. Σαρρή Σ., “*Βιορρόφηση ουρανίου*”, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη ,2009.
  19. Βλάχου Αθ., “*Συμβολή στη βιορρόφηση ραδιονουκλιδίων και βαρέων μετάλλων: Ρόφηση νεοδυμίου, ουρανίου και καδμίου σε μικροοργανισμούς που ενυπάρχουν στα τρόφιμα*”, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2012.
  20. Nessim R.B., Bassiouny A.R., Zaki H.R., Moawad M.N. and Kandeel K.M., “*Biosorption of lead and cadmium using marine algae*”. *Chemistry and Ecology*, 27 (2011) 6: 579-594.
  21. Metcalf & Eddy, “*Wasterwater Engineering, Treatment and Residue*”, McGraw-Hill, 4<sup>th</sup>edition, 2003.
  22. Limousin G., Gaudet J.P. , Charlet L. , Szenknect S. , Barthes V. , Krimissa M., “*Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement*”, *Applied Geochemistry* 22 (2007) 2: 249-275.
  23. Λέκκας, Δ. Θ., Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, “*Διαχείριση Υδατικών Πόρων*”, Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος Μυτιλήνη, 1996
  24. Δ. Ιωάννης – Χανδρινός, “*Στοιχεία –Αρχές Χημικής Κινητική και Κατάλυσης*”, Γ’ Έκδοση, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1997.
  25. J.D. McSweeny, R. M. Rowell, S. H. Min, “*Effect of Citric Acid Modification of Aspen Wood on Sorption of Copper Ion*”, *Journal of Natural Fibers*, 3 (2006) 43-58

- 
26. Spark K.M., Johnson B.B., Wells J.D., “*Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides.*” *European Journal of Soil Science*, 46 (1995) 4:621-631.
27. Ιωάννης Ν. Παπαδογιάννης, “*Σύγχρονες Διαχωριστικές Τεχνικές Στην Ενόργανη Χημική Ανάλυση*”, Εκδόσεις Πήγασος 2000, Θεσσαλονίκη, 2004.
28. Mohan D., Pittman Jr. C.U., “*Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water*”, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 2:762-811
29. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D., “*A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*”. *Wat. Res.* 33 (1999) 11:2469-2479.
30. Η μηχανή του χρόνου, “*Η απολαυστική ιστορία του καφέ*”, Αθήνα, 2016.
31. Marco Palacios, “*Ο καφές στην Κολομβία το 1850-1970*”, Εκδόσεις Cambridge University, Μεξικό, 1980.
32. Jasmine M. Tunnicliffe, Jane Shearer, “*Coffee, glucose homeostasis and insulin resistance: physiological mechanisms and mediators*”, *Appl Physiol Nutr Metab.*, 33 (2008) 6:1290-1300,
33. Margreet R. Olthof , Peter C.H. Hollman , Martijn B. Katan, “*Chlorogenic acid and caffeic acid absorbed in humans*”, *J. Nutr.*, 131 (2001) 66-71
- 34 Kimberly F. Allred, Katarina M. Yackley, Jairam Vanamala, Clinton D. Allred, “*Trigonelline is a novel phytoestrogen in coffee beans*”, *J. Nutr.*, 139 (2009) 1833-1838
35. Jane V. Higdon, Balz Frei, “*Coffee and Health: A review of recent human research*”, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46 (2006) 2:101-124
36. G. W. Ross, R.D. Abbott, H. Petrovitch, D.M. Morens, A. Grandinetti, Ko-Hui Tung, C.M. Tanner, K.H. Masaki, P.L. Blanchette, J.D. Curb, J.S. Popper, L.R. White, “*Association of coffee and caffeine intake with the risk of Parkinson disease*”, *JAMA*. 283 (2000) 20:2674–2679
37. D. Pujol, C. Liu, J. Gominho, M.A. Olivella, N. Fiol, I. Villaescusa, H. Pereira, “*The chemical composition of exhausted coffee waste*”, *Industrial Crops and Products*, 50 (2013) 423-429.
34. George Z. Kyzas, Nikolaos K. Lazaridis, Athanasios Ch. Mitropoulos, “*Removal of dyes from aqueous solutions with untreated coffee residues as potential low-cost*

- 
- absorbents: Equilibrium reuse and thermodynamic approach”, Chem.Eng. J., 189-190 (2012) 148-159.
39. Kai Shen, M.A. Gondal, “Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground”, Journal of Saudi Chemical Society, China, Saudi Arabia, 21 (2017) S120-S127.
40. Walaikorn Nitayaphat, Thanut Jintakosol , Kamontip Engkaseth ,Yada Wanrakakit,”Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Coffee Residues”, Chiang Mai J. Sci.; 42(2015) 2:407-416
41. Waleska E. Oliveira, Adriana S. Franca, Leandro S. Oliveira , Sonia D. Rocha, “Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions”, J. Hazard. Mater, 152 (2007) 3:1073-1081.
42. Skoog, Holler, Nieman, “*Αρχές της ενόργανης ανάλυσης*”, Εκδόσεις Κωσταράκης Α.Ε. , Αθήνα, 2002.
43. Pecsok R., Shields L., Cairns T., MC William I., “*Σύγχρονες μέθοδοι στην χημική ανάλυση*”, Εκδόσεις Γ.Α. Πνευματικός , Αθήνα,1980.