



**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη της Προσροφητικής Ικανότητας $Al_{100}P_{15}Fe_{50}$ σε Χρωστική



ΚΑΛΛΙΑΝΟΥ ΜΑΡΙΑ – ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΠΑΠΑΣΤΕΡΓΙΑΔΗΣ ΕΥΘΥΜΙΟΣ

Θεσσαλονίκη, 2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας αποτελεί ο χαρακτηρισμός της δομής, της σύστασης και των ιδιοτήτων του $Al_{100}P_{15}Fe_{50}$ με διάφορες τεχνικές όπως: τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET), τεχνική κατανομής μεγέθους σωματιδίων (PSD) τεχνική περίθλασης ακτινών X (XRD) και στοιχειακής μικροανάλυσης (EDS), καθώς επίσης και η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του σε διάλυμα χρωστικής μπλε του μεθυλενίου. Το δείγμα του προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε ήταν σε καθαρή μορφή απαλλαγμένο από προσμίξεις, με ομοιόμορφη κατανομή και ομοιογενές. Έπειτα, ακολούθησε μελέτη των επιδράσεων διαφόρων παραμέτρων όπως της συγκέντρωσης του προσροφητικού, της τιμής του pH, αλλά και του χρόνου παραμονής. Για την εξήγηση του μηχανισμού ρόφησης τα πειραματικά δεδομένα επεξεργάστηκαν με βάση τα μοντέλα Freundlich και Langmuir και η προσαρμογή τους παρουσιάστηκε ικανοποιητικότερα από το μοντέλο Freundlich. Τέλος, μελετήθηκε η κινητική προσρόφησης με σκοπό να παρατηρηθεί η μεταβολή φόρτισης σε συνάρτηση με το χρόνο.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	7
2.1. Προσρόφηση.....	7
2.1.1. Ορισμός - είδη προσρόφησης.....	7
2.1.2. Παράγοντες που Επιδρούν στην Προσρόφηση	9
2.1.3. Είδη προσρόφησης.....	11
2.1.4. Ταξινόμηση μοντέλων προσρόφησης	15
2.1.4.1. Μοντέλο Freundlich.....	17
2.1.4.2. Μοντέλο Langmuir	18
2.1.4.3. Μοντέλο Redlich-Peterson	20
2.1.4.4. Μοντέλο Langmuir – Freundlich	21
2.1.5. Κινητική προσρόφησης.....	21
2.2.5.2.1. Κινητικές Εξισώσεις	23
2.2.5.2.2. Μηδενική τάξη.....	23
2.2.5.2.3. Πρώτη τάξη (Pseudo-first order)	23
2.2.5.2.4. Δεύτερη τάξη (Pseudo-second order).....	23
2.2.5.3. Μοντέλο διάχυσης (Diffusion Model).....	24
2.1.8. Προσροφητικά υλικά.....	25
2.1.8.1. Ο ενεργός άνθρακας.....	26
2.1.8.2. Η αλουμίνα	26
2.1.8.5. Τα ενεργά αργιλώδη εδάφη	26
2.1.8.3. Τα μοριακά κόσκινα	26
2.1.8.4. Η πηκτή πυριτίου.....	27
2.1.8.6. Ο ζωικός άνθρακας.....	27
2.1.8.7. Τα συνθετικά πολυμερικά υλικά.....	27
2.1.8.8. Ο βωξίτης.....	27
2.1.8.9. Οι ζεόλιθοι.....	27
2.1.9. Περίθλαση ακτίνων Χ.....	28
2.1.9.1. Οργανολογία φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων Χ	28
2.1.9.1.1. Διατάξεις περίθλασης και πειραματικές μέθοδοι	28
2.1.9.1.2. Εφαρμογές της περίθλασης ακτίνων Χ.....	29
2.1.10. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....	31

2.1.11. Τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET).....	34
2.1.12. Υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας με την μέθοδο BET.....	38
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	39
3.1. Υλικά και μέθοδοι.....	39
3.1.1. Σύνθεση $Al_{100}P_{15}Fe_{50}$	39
3.1.2. Χρωστική ουσία.....	39
3.1.3. Χαρακτηρισμός προσροφητικού υλικού.....	41
3.1.3.1. Τεχνικές χαρακτηρισμού.....	41
3.1.3.1.1. Τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET).....	41
3.1.3.1.2. Τεχνική περίθλασης ακτίνων X σκόνης (XRD).....	41
3.1.3.1.3. Στοιχειακής μικροανάλυσης (EDS).....	41
3.1.4. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς.....	42
3.1.5. Προσδιορισμός της χρωστικής.....	43
3.1.6. Περιγραφή των πειραμάτων προσρόφησης.....	44
3.1.6.1. Επίδραση του χρόνου παραμονής.....	44
3.1.6.2. Επίδραση της ποσότητας προσροφητικού – Ισόθερμες προσρόφησης 44	
3.1.6.3. Επίδραση της τιμής του pH.....	45
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	45
4.1. Χαρακτηρισμός του προσροφητικού υλικού.....	45
4.1.1. Στοιχειακή μικροανάλυση (EDS).....	45
4.2. Τεχνική περίθλασης ακτίνων X (XRD).....	47
4.3. Τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET).....	48
4.4. Μελέτη της προσρόφησης.....	49
4.4.1. Μελέτη της επίδρασης του χρόνου παραμονής.....	50
4.4.2. Μελέτη της επίδρασης της τιμής του pH.....	52
4.4.3. Μελέτη της επίδρασης της ποσότητας προσροφητικού.....	54
4.5. Προσδιορισμός συντελεστών των ισόθερμων προσρόφησης.....	56
4.5.1. Freundlich.....	56
4.6. Κινητική προσρόφησης.....	59
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	61
6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	62
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	63
7.1. Ελληνική βιβλιογραφία.....	63
7.2. Ξένη βιβλιογραφία.....	64

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε παρασκευάστηκε στο εργαστήριο. Άλλα προσροφητικά υλικά που παρουσιάζουν εμπορικό αλλά και εργαστηριακό ενδιαφέρον είναι ο ενεργός άνθρακας, ο ζωικός άνθρακας, η αλουμίνα, ο φυτικός άνθρακας, η πηκτή πυριτίου, ο βωξίτης, ο μπετονίτης, τα μοριακά κόσκινα, ο Λιγνίτης, η αποχρωστική γαία, οι ιοντοανταλλακτικές ρητίνες, τα συνθετικά πολυμερικά προσροφητικά, η χυτίνη Η χρωστική για τη διεξαγωγή του πειράματος ήταν το μπλε του μεθυλενίου. Εκτιμάται ότι το μπλέ του μεθυλενίου είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη ουσία σε βιομηχανίες βάμβακος, μεταξιού και ξύλου. Είναι μια πολύ επιβλαβής χρωστική που μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα κατά την επαφή της με τα μάτια, την εισπνοή ή κατά την κατάποσή της (Tan *et al.*, 2008; Ghosh *et al.*, 2002). Η προσρόφηση αποτελεί μια σημαντική μέθοδο επεξεργασίας λόγω του χαμηλού κόστους, της ευκολίας στο σχεδιασμό και τη λειτουργίας της. Επίσης, αποτελεί την βασική επιλογή καθώς δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην αφαίρεση διαφόρων ειδών χρωστικών (Jain *et al.*, 2003; Ho *et al.*, 2003; Derbyshire *et al.*, 2001).

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας αποτελεί ο χαρακτηρισμός της δομής, της σύστασης και των ιδιοτήτων του $Al_{100}P_{15}Fe_{50}$ με διάφορες τεχνικές όπως: τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET), τεχνική κατανομής μεγέθους σωματιδίων (PSD) τεχνική περίθλασης ακτινών Χ (XRD) και στοιχειακής μικροανάλυσης (EDS), καθώς επίσης και η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του σε διάλυμα χρωστικής μπλε του μεθυλενίου. Μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως της τιμής του pH, της ποσότητας προσροφητικού και του χρόνου παραμονής για την εύρεση βέλτιστων συνθηκών για την προσρόφηση. Για την εξήγηση του μηχανισμού ρόφησης, τα πειραματικά δεδομένα επεξεργάστηκαν με βάση τα μοντέλα Freundlich και Langmuir. Τέλος, διεξάχθηκε το πείραμα της κινητικής προσρόφησης και αναπτύχθηκε η γραφική παράσταση της μεταβολής της φόρτισης του προσροφητικού υλικού.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Προσρόφηση

2.1.1. Ορισμός - είδη προσρόφησης

Το φαινόμενο κατά το οποίο επιφάνειες στερεών ή υγρών σωμάτων συγκρατούν ξένες ουσίες από αέρια ή υγρά μίγματα ονομάζεται προσρόφηση. Η επιφάνεια που συγκρατεί την ουσία ονομάζεται προσροφητικό μέσο, ενώ η συγκρατούμενη ουσία λέγεται προσροφούμενη ουσία. Το φαινόμενο της προσρόφησης παρατηρήθηκε αρχικά στις επιφάνειες στερεών ουσιών και αργότερα σε υγρές επιφάνειες. Στις υγρές επιφάνειες, οι ξένες ουσίες συγκρατούνται με μικρότερη δύναμη σε σχέση με τις στερεές. Οι επιφάνειες των στερεών είναι πηγές ελκτικών δυνάμεων, διότι τα άτομα ή τα ιόντα τους είναι μονόπλευρα κεκορεσμένα (Μπάμπη, 2008).

Η προσρόφηση στην επιφάνεια στερεών υλικών έχει μεγάλη περιβαλλοντική σημασία, κυρίως για την αποτελεσματική απομάκρυνση ρύπων από υδάτινα και αέρια ρεύματα. Οφείλεται, στην παρουσία ατόμων στην επιφάνεια του στερεού υλικού τα οποία είναι ακόρεστα δεδομένου ότι συνορεύουν μονόπλευρα με άλλα άτομα στο εσωτερικό του στερεού πλέγματος. Έτσι, αναπτύσσονται ελεύθερες μονάδες συγγένειας στην επιφάνεια των στερεών με τις οποίες μπορούν να συγκρατηθούν ξένα άτομα, μόρια ή ιόντα (Αναστασιάδου, 2011).

Η διεργασία της προσρόφησης δεν έχει χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, αλλά οι απαιτήσεις για καλύτερη ποιότητα εκρών από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένης και της μείωσης της τοξικότητας, έχουν οδηγήσει στην εντατική εξέταση και χρήση της διεργασίας της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα. Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων με προσροφητικά υλικά συνήθως θεωρείται ως στάδιο τριτοβάθμιας επεξεργασίας για νερό το οποίο έχει ήδη υποστεί βιολογική επεξεργασία.

Οι εργασίες προσρόφησης βασίζονται στις ιδιότητες ορισμένων πορώδων στερεών σωμάτων, τα οποία προσροφούν φυσικά αέρια ή υγρά από αραιά διαλύματα. Τα περισσότερα προσροφητικά είναι με μεγάλο πορώδες, στα

οποία η προσρόφηση λαμβάνει χώρα κυρίως στα τοιχώματα των πόρων ή σε συγκεκριμένες θέσεις μέσα στο σωματίδιο. Επειδή γενικά οι πόροι είναι πολλοί μικροί, η εσωτερική ειδική επιφάνεια είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την εξωτερική ειδική επιφάνεια και συχνά φτάνει τα 500 – 1000 m²/g. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται επειδή οι διαφορές στο μοριακό βάρος, στο σχήμα ή την πολυπλοκότητα προκαλούν τη ισχυρότερη συγκράτηση ορισμένων μορίων στην επιφάνεια, σε σύγκριση με άλλα μόρια ή επειδή οι πόροι είναι πολύ μικροί και δεν επιτρέπουν την είσοδο των μεγαλύτερων μορίων. Υπάρχουν περιπτώσεις, όπου η προσροφούμενη ουσία συγκρατείται πολύ ισχυρά, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η πλήρης απομάκρυνση της από το ρευστό, με πολύ μικρή προσρόφηση των άλλων συστατικών. Στη συνέχεια, θα πρέπει να αναγεννηθεί το προσροφητικό, έτσι ώστε να ληφθεί η προσροφούμενη ουσία σε συμπυκνωμένη ή σχεδόν καθαρή μορφή. Μερικά από τα στερεά του ίδιου τύπου χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση ατμών και υγρών, μολονότι για τα υγρά χρησιμοποιούνται συχνά προσροφητικά με μεγαλύτερους πόρους (Newcombe, 1994).

Βασικές αρχές προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης, λαμβάνει χώρα σε τέσσερα περίπου διακριτά στάδια:

- I. μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού,
- II. διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας,
- III. μεταφορά μέσα στους πόρους και
- IV. προσρόφηση (ή ρόφηση).

Η μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού αφορά τη μετακίνηση του οργανικού υλικού που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού, στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας, που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή, και διασπορά μέσα στις μονάδες επαφής προσροφητικού υλικού.

Η διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας αφορά τη μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού, διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού

φιλμ από τον κύριο όγκο του υγρού, στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου.

Η μεταφορά μέσα στους πόρους αφορά τη μετακίνηση του υλικού που θα προσροφηθεί διαμέσου των πόρων, με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσα στο υγρό των πόρων ή με διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου (Semmens *et al.*, 1986a).

Η προσρόφηση αφορά την προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης. Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους, αλλά η ειδική επιφάνεια των μακρο- και μεσοπόρων είναι μικρή, συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων, και το ποσοστό του υλικού που προσροφάτε σε αυτούς τους πόρους συνήθως θεωρείται αμελητέο.

Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν:

- Έλξεις μεταξύ αντίθετων κολουμπτικών φορτίων
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και δίπολου
- Αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου
- Δυνάμεις London ή van den Waals
- Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου

2.1.2. Παράγοντες που Επιδρούν στην Προσρόφηση

Η προσρόφηση ουσιών από υδατικά διαλύματα στην επιφάνεια ενός στερεού εξαρτάται από ορισμένους παράγοντες που έχουν σχέση με τα χαρακτηριστικά του προσροφητικού μέσου και της προσροφημένης ουσίας καθώς επίσης και από τις ιδιότητες του διαλύματος (pH, θερμοκρασία, παρουσία άλλων ουσιών). Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν τόσο την έκταση όσο και την ταχύτητα προσρόφησης της ουσίας στην στερεή επιφάνεια.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ισορροπία της προσρόφησης έχουν ως εξής :

α) Οι ιδιότητες της επιφάνειας του προσροφητικού και της προσροφούμενης ουσίας μπορούν να επηρεάσουν την προσρόφηση. Για παράδειγμα, ορισμένοι ερευνητές απέδειξαν ότι η οξειδωση της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα με διάφορα οξειδωτικά, όπως υδατικό διάλυμα χλωρίου, προκαλεί ελάττωση της προσρόφησης αρωματικών ενώσεων (φαινολών, βενζολίου κ.ά.) (AWWA, 1990). Επίσης η προσρόφηση χουμικών ουσιών προσδίδει αρνητικό επιφανειακό φορτίο στον ενεργό άνθρακα, και επομένως μειώνει την προσροφητική του ικανότητα. Αντίθετα, η εκρόφηση των χουμικών ουσιών με την επίδραση αλκαλικού διαλύματος, μειώνει το αρνητικό φορτίο της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα και επαναφέρει την προσροφητική του ικανότητα (Newcombe, 1994; Newcombe *et al.*, 1993). Το pH του διαλύματος, επίσης, επηρεάζει το επιφανειακό φορτίο του προσροφητικού και των μορίων της προσροφούμενης ουσίας (Semmens *et al.*, 1986a).

β) Η παρουσία ανόργανων αλάτων στο νερό μπορεί, επίσης, να επιδράσει στην προσρόφηση ορισμένων ουσιών θετικά, λόγω της δημιουργίας συμπλόκων των κατιόντων με τις οργανικές ουσίες σε ανιονική μορφή, τα οποία προσροφούνται ευκολότερα (π.χ. κατιόντα ασβεστίου με ανιόντα φουλβικού οξέος σε ενεργό άνθρακα). Ανόργανα άλατα σιδήρου, μαγγανίου και ασβεστίου ή ιζήματα μπορεί να επηρεάσουν αρνητικά την προσρόφηση με την καθίζησή τους στην επιφάνεια του προσροφητικού. Στην περίπτωση αυτή απαιτείται προεπεξεργασία για την απομάκρυνσή τους.

γ) Η ειδική επιφάνεια του προσροφητικού (επιφάνεια ανά μονάδα μάζας), και ειδικότερα το κλάσμα της που είναι δυνατόν να προσεγγιστεί από την προσροφούμενη ουσία. Η κάλυψη της επιφάνειας με μόρια ήδη προσροφημένων ουσιών μειώνει την προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού.

δ) Η χημική συνάφεια της προσροφούμενης ουσίας με το νερό και με το προσροφητικό επηρεάζει την προσρόφηση. Για παράδειγμα, η προσρόφηση μιας ουσίας σε ενεργό άνθρακα, που είναι υδρόφοβο προσροφητικό, είναι μεγαλύτερη όσο μικρότερη είναι η διαλυτότητα της ουσίας στο νερό. Η παρουσία υδρόφιλων ομάδων ωθεί το μόριο προς το νερό, ενώ η παρουσία υδρόφοβων ομάδων προς τον ενεργό άνθρακα (Matsui *et al.*, 1996). Η

ταυτόχρονη παρουσία και των δύο ομάδων έχει ως αποτέλεσμα την προσρόφηση του υδρόφοβου τμήματος του μορίου, ενώ το υδρόφιλο εκτείνεται στο νερό (Μπάμπη, 2008).

Η χημική συνάφεια ασθενών οργανικών οξέων ή βάσεων προς τον ενεργό άνθρακα επηρεάζεται από το pH του διαλύματος. Σε τιμές του pH όπου τα μόρια βρίσκονται σε ιονισμένη μορφή ευνοείται η διάλυσή τους στο νερό, ενώ σε pH όπου βρίσκονται σε ουδέτερη μορφή ευνοείται η προσρόφησης τους από τον ενεργό άνθρακα. Αντίθετα, στην περίπτωση πιο υδρόφιλων προσροφητικών υλικών, όπως η ενεργή αλουμίνα και ο ενεργός βωξίτης, ευνοείται η προσρόφηση πιο υδρόφιλων και ευδιάλυτων στο νερό ουσιών (Lambert *et al.*, 1995a).

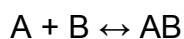
ε) Η κατανομή μεγέθους των πόρων του προσροφητικού και το μέγεθος των μορίων της προσροφούμενης ουσίας. Συγκεκριμένα, μεγάλος όγκος μικροπόρων (διαμέτρου < 2 nm), συνεπάγεται μεγάλη επιφάνεια μικροπόρων και σχετίζεται με μεγάλη προσροφητική ικανότητα μικρών μορίων. Αντίθετα, μεγάλος όγκος μακροπόρων (διαμέτρου > 50 nm) συνεπάγεται μεγάλη προσροφητική ικανότητα μεγάλων μορίων (AWWA, 1990).

2.1.3. Είδη προσρόφησης

Η προσρόφηση διακρίνεται στη φυσική και χημική προσρόφηση. Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals ονομάζεται φυσική προσρόφηση, χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια και παρατηρείται περισσότερο στις χαμηλές θερμοκρασίες. Στη φυσική προσρόφηση τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού χωρίς κάποιο συγκεκριμένο σημείο συγκράτησής τους και η συγκράτηση είναι αντιστρεπτή. Στην περίπτωση που δημιουργείται χημικός δεσμός μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας προσρόφησης, τότε συμβαίνει η χημική προσρόφηση, που χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια, παρατηρείται στις υψηλές θερμοκρασίες και είναι μη αντιστρεπτή. Στα περισσότερα συστήματα

που συναντώνται στο νερό, η προσρόφηση οφείλεται σε ένα συνδυασμό των παραπάνω διεργασιών (Μπάμπη, 2008).

Η προσρόφηση μορίων μπορεί να παρασταθεί ως μια χημική αντίδραση:



όπου A το προσρόφημα, B το προσροφητικό μέσο και AB η ένωση προσρόφησης.

Εάν η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή, τα μόρια των διαλυμένων ουσιών συνεχίζουν να συγκεντρώνονται στην επιφάνεια, έως ότου η ταχύτητα της αντίδρασης προσρόφησης εξισωθεί με την ταχύτητα της αντίστροφης αντίδρασης εκρόφησης, οπότε επέρχεται κατάσταση δυναμικής ισορροπίας. Σε σταθερές συνθήκες, παραπέρα αύξηση της συγκέντρωσης της προσροφουμένης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητικού ή μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος δεν συμβαίνει (Lambert *et al.*, 1995).

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της φυσικής προσρόφησης είναι τα ακόλουθα:

- Το φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε οποιοδήποτε σύστημα στερεού/ρευστού.
- Η διαταραχή της ηλεκτρονικής κατάστασης της προσροφουμένης ουσίας και του προσροφητικού μέσου είναι μηδαμινή.
- Τα προσροφούμενα είδη είναι χημικώς ταυτόσημα με εκείνα των ρευστών, έτσι ώστε η χημική φύση του ρευστού να μη μεταβάλλεται κατά το στάδιο της προσρόφησης ή της εκρόφησης.
- Η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων της προσροφουμένης ουσίας και του προσροφητικού μέσου είναι της αυτής τάξης μεγέθους ή κατά τι μεγαλύτερη της ενέργειας συμπύκνωσης της προσροφουμένης ουσίας.
- Το πρωταρχικό στάδιο δεν προϋποθέτει ενέργεια ενεργοποίησης. Ωστόσο μπορεί να λάβει χώρα μια βραδεία ισορροπία η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία και η ταχύτητα της οποίας καθορίζεται από φαινόμενα μεταφοράς.
- Στη φυσική προσρόφηση αποκαθίσταται μια ισορροπία μεταξύ της προσροφουμένης ουσίας και της φάσης του ρευστού. Σε συστήματα

στερεού/αερίου και για χαμηλές πιέσεις, η έκταση της φυσικής προσρόφησης ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Κάτω από ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, μόρια της αερίου φάσης μπορούν να προσροφηθούν σε περίσσεια, από εκείνα που βρίσκονται σε άμμεση επαφή με την επιφάνεια (πολυμοριακή προσρόφηση ή πλήρωση των μικροπórων) (Καρασμανόγλου & Λιάμος, 2012).

Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της χημικής προσρόφησης είναι τα ακόλουθα :

- Οι μεταβολές στην ηλεκτρονική δομή μπορούν να διαπιστωθούν με διάφορες φασματοσκοπικές μεθόδους, όπως UVIR και φασματοσκοπία μικροκυμάτων ή ακόμα, με τη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ή της μαγνητικής επιδεκτικότητας.
- Η διαφοροποίηση της χημικής φύσης των προσροφούμενων μορίων λόγω επιφανειακής διάστασης ή εξ αιτίας μιας αντίδρασης μπορεί να είναι τέτοια, ώστε κατά την εκρόφηση να μην ανακτώνται τα αρχικά είδη. Με άλλα λόγια η χημειορόφηση δεν είναι αντιστρεπτή.
- Η ενέργεια της χημειορόφησης είναι της αυτής τάξης μεγέθους με εκείνη μιας χημικής αντίδρασης στερεού και ρευστού και κυμαίνεται από 40 έως 800 KJ mol⁻¹. Η χημειορόφηση, όπως γενικά όλες οι χημικές αντιδράσεις, μπορεί να είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.
- Το πρωταρχικό στάδιο της χημειορόφησης προϋποθέτει μια ενεργοποίηση, η οποία εκφράζεται από την ενέργεια ενεργοποίησης.
- Όταν η ενέργεια ενεργοποίησης της προσρόφησης είναι μεγάλη (ενεργοποιημένη προσρόφηση), η πραγματική ισορροπία επιτυγχάνεται πολύ αργά (στην πράξη πολλές φορές και καθόλου). Στην περίπτωση αυτή η παρατηρούμενη έκταση της προσρόφησης μπορεί να αυξηθεί με αύξηση της θερμοκρασίας. Όταν η ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης είναι μεγάλη, η απομάκρυνση των προσροφούμενων μορίων από την επιφάνεια είναι δυνατή μόνο κάτω από έντονες συνθήκες θερμοκρασίας ή υψηλού κενού ή μετά από κάποια κατάλληλη χημική κατεργασία της επιφάνειας.
- Επειδή τα προσροφούμενα μόρια είναι συνδεδεμένα στην επιφάνεια με δεσμούς σθένους, καταλαμβάνουν συνήθως ορισμένα κέντρα προσρόφησης

της επιφάνειας με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μόνον ένα στρώμα χημειοροφηθέντων μορίων (μονομοριακή προσρόφηση).

Στον Πίνακα παρουσιάζονται οι κυριότερες διαφορές μεταξύ της φυσικής και χημικής προσρόφησης.

Πίνακας 1. Σύγκριση της φυσικής και χημικής προσρόφησης

	Φυσική προσρόφηση	Χημική προσρόφηση
Περιοχή θερμοκρασιών	Μικρή. Εξαρτάται από το σημείο ζέσεως	Μικρή. Εξαρτάται από την E_a (ενέργεια ενεργοποιήσεως)
Θερμότητα προσρόφησης	8-20 KJ mol ⁻¹	40-800 KJ mol ⁻¹
Ενέργεια ενεργοποίησης	Μήδεν	Συνήθως μικρή
Ταχύτητα προσρόφησης	Μεγάλη	Μικρή
Αριθμός προσροφούμενων στρωμάτων	Συνήθως πάνω από 1	Όχι πάνω από 1

(Γιαννακουδάκης, 2010)

2.1.4. Ταξινόμηση μοντέλων προσρόφησης

Ανάπτυξη των Ισόθερμων Προσρόφησης

Η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας που μπορεί να κατακρατηθεί από ένα προσροφητικό μέσο εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και την συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας και τη θερμοκρασία. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της προσροφούμενης ουσίας περιλαμβάνουν: διαλυτότητα, μοριακή δομή, μοριακό βάρος, πολικότητα και τον κορεσμό των υδρογονανθράκων (Πίνακας 2). Γενικά, η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται προσδιορίζεται ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε μια σταθερή θερμοκρασία και η τελική συνάρτηση καλείται ισόθερμη προσρόφησης. Οι ισόθερμες προσρόφησης αναπτύσσονται τοποθετώντας διαφορετικές ποσότητες προσροφητικού υλικού σε έναν σταθερό όγκο υγρού όπου υπάρχει συγκεκριμένη ποσότητα προσροφούμενης ουσίας και τοποθετούνται σε έναν αριθμό δοχείων για χρονικό διάστημα τέτοιο ώστε τα δείγματα να φθάσουν σε ισορροπία. Στο τέλος της περιόδου δοκιμής προσδιορίζεται η προσροφούμενη ουσία που παρέμεινε στο υδατικό διάλυμα. Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την ισορροπία υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την Εξ. (1). Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό μέσο που υπολογίστηκε από την Εξ. (1) στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης όπως περιγράφεται παρακάτω (Καρασμανόγλου & Λιάμος, 2012).

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Όπου:

q_e: συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο (π.χ. στερεό) μετά την ισορροπία, mg προσροφούμενης ουσίας /g προσροφητικού μέσου

C₀ :αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας, mg/L

C_e :τελική συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας μετά την ολοκλήρωση της προσρόφησης, mg/L

V: όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα, L

m:μάζα του προσροφητικού μέσου, g

Πίνακας 2. Βαθμός προσρόφησης οργανικών ενώσεων.

Οργανικές ενώσεις που προσροφούνται σε μεγάλο βαθμό	Οργανικές ενώσεις που προσροφούνται σε μικρό βαθμό
Αρωματικοί διαλύτες: Βενζόλιο, Τολουόλιο, Νιτροβενζόλιο	Κετόνες, οξέα και αλδεΐδες χαμηλού MB
Χλωριωμένες αρωματικές ενώσεις:PCBs, Χλωροφαινόλες	Σάκχαρα και άμυλα
Πολυκυρηνικές αρωματικές ενώσεις:Acenaphthene, Βενζοπυρένια	Ενώσεις πολύ υψηλού MB ή κολλοειδή οργανικά
Εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα: DDT, Aldrin, Chlordane, Ατραζίνη	Αλειφατικές ενώσεις MB
Χλωριωμένες μη αρωματικές ενώσεις: Τετραχλωριούχος άνθρακας, Χλωροαλκυλ-αιθέρες, Τριχλωροαιθέριο, Χλωροφόρμιο,	
Υδρογονάνθρακες υψηλού MB: Βαφές, Βενζίνη, Αμίνες, Χουμικά	

(Σκλαρή, 2012)

2.1.4.1. Μοντέλο Freundlich

Το μοντέλο Freundlich δέχεται τη μονομοριακή επικάλυψη του προσροφητικού για το οποίο δεν προϋποθέτει ενεργειακή ισοδυναμία των κέντρων προσρόφησης. Η κλασσική ισόθερμη του Freundlich δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n} \quad (1)$$

όπου:

Q_{eq} , η προσροφούμενη ποσότητα ανά γραμμάριο προσροφητικού και

C_{eq} η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφουμένης ουσίας

K_F, και **1/n** σταθερές χαρακτηριστικές του συστήματος.

Η σταθερά **K_F**, σχετίζεται με την ισχύ του δεσμού προσρόφησης και τη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου (μεγάλη τιμή **K_F** συνεπάγεται μεγάλη χωρητικότητα), και η σταθερά **1/n** με την ισχύ της προσρόφησης, την κατανομή των δεσμών και την ετερογένεια της επιφάνειας του προσροφητικού. Η σταθερά αυτή παίρνει τιμές από 0-1 και όσο πιο ετερογενής είναι η επιφάνεια του προσροφητικού τόσο η τιμή **1/n** τείνει στο 0. Οι σταθερές **K_F** και **1/n** είναι γνωστές σαν **σταθερές του Freundlich** και ελαττώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας (Καρασμανόγλου & Λιάμος, 2012). Λογαριθμίζοντας την εξίσωση Freundlich προκύπτει:

$$\log Q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (2)$$

Η σχέση αυτή δίνει ευθεία γραμμή για την εξάρτηση του $\log Q_{eq}$ από το $\log K_F$.

Η κλίση της ευθείας αυτής δίνει το **1/n** και η τεταγμένη επί την αρχή το $\log K_F$. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζονται γραμμικά οι σταθερές προσρόφησης **K_F** και **1/n**.

2.1.4.2. Μοντέλο Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης. Οι προϋποθέσεις που ισχύουν για την παραγωγή της εξίσωσης είναι οι εξής:

- Η προσρόφηση λόγω του ότι εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων, οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο. Έχει ως αποτέλεσμα την μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας, η οποία εκφράζει και την μέγιστη προσρόφηση.
- Η προσρόφηση είναι αντιστρέψιμη.
- Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.
- Τέλος θεωρεί ότι όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν υπάρχει οριζόντια μετακίνηση του προσροφήματος στην έκταση της επιφάνειας.

Το μοντέλο της ισόθερμης του Langmuir (ή εξίσωση ιδανικού εντοπισμένου μονομοριακού επιπέδου) έχει θεωρητική βάση και βρίσκει μεγάλη εφαρμογή κυρίως στη χημειορόφηση, παρά στη φυσική προσρόφηση.

Το μοντέλο δέχεται ότι δεν υφίστανται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφουμένων μορίων (Καρασμανόγλου & Λιάμος, 2012; Γιαννακουδάκης, 2010).

Για την προσρόφηση από αραιά διαλύματα και για μία και μόνη προσροφούμενη ουσία στην κατάσταση ισορροπίας η ισόθερμη του Langmuir δίδεται από τη σχέση:

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (1)$$

Όπου:

Q_{eq} η απολαβή της προσροφουμένης ουσίας ανά μονάδα βάρους προσροφητικού (mg g⁻¹ ή mmol g⁻¹),

C_{eq} η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφουμένης ουσίας στο διάλυμα (mgL⁻¹ ή molL⁻¹),

Q_{max} η μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου, δηλαδή η ποσότητα του προσροφούμενου συστατικού προς τη μονάδα βάρους του προσροφητικού μέσου, η οποία απαιτείται για τη μονομοριακή επικάλυψη της προσροφητικής επιφάνειας (mmol g⁻¹), και

K_L σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης ή η συγγένεια μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου (L mmol⁻¹ ή Lmg⁻¹).

Με γραμμικό μετασχηματισμό της προηγούμενης σχέσης προκύπτει:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{C_{eq}}{Q_{max}} \quad (2)$$

από τη γραφική παράσταση της οποίας (C_{eq}, C_{eq}/Q_{max}) είναι δυνατόν να βρεθούν η κλίση και η τετμημένη επί την αρχή της ευθείας που απεικονίζεται και να υπολογισθούν οι σταθερές Q_{max} και K_L. αντίστοιχα. Όλοι οι τύποι προσρόφησης δεν υπακούουν κατ' ανάγκη στην ισόθερμη του Langmuir για το λόγο ότι η υπόθεση της ενεργειακής ισοδυναμίας όλων των κέντρων πολλές φορές δεν επαληθεύεται στην πράξη.

Με εφαρμογή της εξίσωσης Van' t Hoff υπολογίζεται η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) κατά την προσρόφηση:

$$\ln K_L = \ln A - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (3)$$

όπου:

A η τεταγμένη επί την αρχή.

ΔH η μεταβολή της ενθαλπίας προσρόφησης η οποία υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας του lnK σε συνάρτηση με το 1/T (kJ kmol⁻¹),

K_L η σταθερά Langmuir που σχετίζεται με τη θερμότητα προσρόφησης (Lkmol⁻¹),

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8.314 kJ kmol⁻¹grad⁻¹ Kelvin), και T η θερμοκρασία (βαθμοί Kelvin).

Η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την προσρόφηση χρησιμοποιείται σαν κριτήριο για τον χαρακτηρισμό της προσρόφησης σαν φυσική ή χημειρόφηση. Το ανώτατο όριο για φυσική προσρόφηση μπορεί να είναι 20 kcal/mol για την προσρόφηση σε προσροφητικά υλικά με πολύ μικρούς πόρους. Η θερμότητα χημειορόφησης είναι δυνατό να πάρει τιμές πάνω από 100 kcal mol⁻¹ αλλά επίσης και μικρότερες από 20 kcal mol⁻¹. Για το λόγο αυτό μόνο για πολύ μικρές ή πολύ μεγάλες τιμές θερμότητας προσρόφησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί το κριτήριο αυτό για το χαρακτηρισμό του είδους της προσρόφησης (Γιαννακουδάκης, 2010).

2.1.4.3. Μοντέλο Redlich-Peterson

Μια άλλη εμπειρική ισόθερμη είναι αυτή που αναπτύχθηκε από τους Redlich και Peterson όπου:

$$q_e = AC_e / 1 + BC_e^g \quad (1)$$

q_e , η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται προς την ποσότητα του προσροφητικού μέσου (mg/g ή mol/g).

C_e , η συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφόμενου συστατικού (mg/L ή mol/L).

A, η σταθερά ισόθερμης Redlich-Peterson (L/mmol)

B, η σταθερά ισόθερμης Redlich-Peterson (L/mmol^{1-1/A})

g, είναι δείκτης που παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1 και για g=1, τότε η παραπάνω εξίσωση, ανάγεται στην εξίσωση Langmuir (Ramavandia & Asgarib, 2012)

2.1.4.4. Μοντέλο Langmuir – Freundlich

Σε ορισμένες περιπτώσεις έχει αποδειχθεί χρήσιμη και η σχέση ,η οποία αποτελεί συνδυασμό των εξισώσεων Langmuir – Freundlich (Ramavandia & Asgarib, 2012)

$$q_e = q_{max} \frac{(K_{LF} C_e)^b}{1 + (K_{LF} C_e)^b}$$

όπου:

q_e , η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται προς την ποσότητα του προσροφητικού μέσου (mg/g ή mol/g)

C_e , η συγκέντρωση ισορροπίας του προσροφόμενου συστατικού (mg/L ή mol/L).

K_{LF} , η σταθερά Langmuir-Freundlich (L/mmol)^{1/b}

b , η σταθερά ετερογένειας Langmuir-Freundlich

2.1.5. Κινητική προσρόφησης

Η απομάκρυνση των διαλυμένων οργανικών ουσιών από υδατικό διάλυμα με προσρόφηση τους από πορώδες προσροφητικό πραγματοποιείται με τα εξής διαδοχικά στάδια, των οποίων οι επιμέρους ταχύτητες μπορούν να επηρεάσουν την ταχύτητα της απομάκρυνσης (AWWA, 1990; Λέκκας, 2005):

1) Μεταφορά των μορίων της διαλυμένης ουσίας από το διάλυμα στα εξωτερικά όρια του στατικού επιφανειακού στρώματος υγρού του προσροφητικού.

2) Μεταφορά των μορίων της ουσίας δια μέσου του λεπτού στατικού στρώματος του υγρού, που περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητή.

3) Μεταφορά των μορίων της ουσίας στις θέσεις προσρόφησης δια μέσου των πόρων του προσροφητικού.

4) Προσρόφηση των μορίων από την ενεργή επιφάνεια με την δημιουργία του δεσμού προσρόφησης μεταξύ αυτών και του προσροφητικού (Ho et, al, 2000).

Μια χημική αντίδραση χαρακτηρίζεται σαν μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή κ.λ.π. όταν μόνο ένα, δύο ή τρία μόρια, αντίστοιχα, λαμβάνουν ενεργό μέρος σ' αυτή. Οι μονομοριακές αντιδράσεις ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης, η ταχύτητα τους, είναι ανάλογη προς της συγκέντρωση ενός μόνο αντιδρώντος συστατικού. Μια διμοριακή αντίδραση είναι απαραίτητως δευτέρας τάξεως, ενώ το αντίθετο δεν ισχύει. Αυτό σημαίνει ότι, συχνά, η τάξη μιας αντίδρασης απλώς περιγράφει τη μαθηματική εξίσωση του ρυθμού με τον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση ή τον εκθέτη της εξίσωσης και δεν αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα του υπό μελέτη συστήματος. Ένας μεγάλος αριθμός μόνο- διμό- αλλά και τριμοριακών αντιδράσεων ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Δηλαδή η ταχύτητα τους δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση κανενός συστατικού της αντίδρασης. Ωστόσο, όταν αλλάξουν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση τότε η τάξη μιας αντίδρασης μπορεί να αλλάξει και αυτή Newcombe, 1994; Newcombe et al, 1997b; 1993).

Για την εύρεση του μηχανισμού οποιασδήποτε αντίδρασης δεν αρκεί μόνον ο καθορισμός της τάξεώς της. Συχνά απαιτούνται πολύπλευρες πληροφορίες που εξάγονται με διάφορες μεθόδους καθώς και μια επαρκή γνώση της χημικής συμπεριφοράς των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ή προκύπτουν από αυτήν. Τότε μόνο μπορούν να εξακριβωθούν τα ενδιάμεσα στάδια και οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή των κινητικών μοντέλων προσρόφησης (Semmens *et al.*, 1986a).

2.2.5.2.1. Κινητικές Εξισώσεις

2.2.5.2.2. Μηδενική τάξη

Η εξίσωση μηδενικής τάξης έχει τη μορφή: $q_t = A + k_0 t$

Όπου,

q_t : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t (mg g⁻¹) και

k_0 : η ταχύτητα της αντιδράσεως που είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του αντιδρώντος συστατικού (Μπουντρέ Α., 2009)

2.2.5.2.3. Πρώτη τάξη (Pseudo-first order)

Η εξίσωση πρώτης τάξης έχει τη μορφή: $\ln(q_{eq} - q_t) = \ln q_{eq} - k_1 t$

Όπου,

q_t : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t ,

q_{eq} : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας

προσροφητικού μέσου στην ισορροπία mg g⁻¹

k_1 : η ειδική σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως

2.2.5.2.4. Δεύτερη τάξη (Pseudo-second order)

Η εξίσωση πρώτης τάξης έχει τη μορφή: $t/q_t = [(1/k_2 q_{eq}^2) - 1/q_{eq}] t$

Όπου,

q_t : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t ,

q_{eq} : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου στην ισορροπία mg g⁻¹

k_2 : η ειδική σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεων

2.2.5.3. Μοντέλο διάχυσης (Diffusion Model)

Η εξίσωση που περιγράφει τον παραβολικό νόμο της διαχύσεως είναι:

$$q_{eq,t} = k_p t^{1/2} + C$$

Όπου,

$q_{eq,t}$: η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t ,

k_p : ο συντελεστής διάχυσης.

Ο μηχανισμός προσρόφησης περιλαμβάνει τρία στάδια ή συνδυασμό αυτών:

α) μεταφορά στην εξωτερική επιφάνεια του στερεού,

β) προσρόφηση σε συγκεκριμένο σημείο εσωτερικής ή εξωτερικής επιφάνειας όπου η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε μικρό χρονικό διάστημα και

γ) διάχυση των προσροφημένων μορίων σε μια θέση πρόσδεσης μέσω μια διεργασίας διάχυσης στους πόρους στους οποίους διεισδύει το υγρό.

Η παραπάνω εξίσωση περιγράφει τη διάχυση στο εσωτερικό του ροφητικού μέσου και αφορά τη διάχυση των ιόντων του μετάλλου στην επιφάνεια και στους πόρους του προσροφητικού μέσου.

Κοινό χαρακτηριστικό μεταξύ των διεργασιών της ιονανταλλαγής και της ρόφησης είναι η απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από την υδατική στη στερεή φάση. Η βασική διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι κατά την ιονανταλλαγή σε αντίθεση με την προσρόφηση, λαμβάνει χώρα στοιχειομετρική κατανομή των μεταλλικών ιόντων στις ενεργές ομάδες του ροφητικού μέσου. Σε αυτή την περίπτωση κατιόντα ή ανιόντα από την υγρή φάση (συνήθως υδατικό διάλυμα) αντικαθιστούν ανόμοια ιόντα παρόμοιου φορτίου που βρίσκονται στη στερεή (ιονανταλλάκτης). Αντίθετα, κατά το μηχανισμό της προσρόφησης η προσροφημένη ουσία απομακρύνεται από το διάλυμα στο οποίο βρίσκεται δε διαλελυμένη μορφή χωρίς να αντικαθίστανται από άλλα ιόντα. Οι ιονανταλλάκτες περιέχουν ενεργές ομάδες αντίθετου φορτίου σε σχέση με το φορτίο των ιόντων που δεσμεύονται. Συγκεκριμένα, οι κατιοανταλλακτικές ρητίνες περιέχουν σουλφονικές, καρβοξυλικές, φωσφονικές ομάδες, ενώ οι ανιοανταλλακτικές ρητίνες περιέχουν τεταρτοταγείς βάσεις του αμμωνίου ή άλλες αμινο-ομάδες. Οι συνθετικές ρητίνες χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα. Η ιονανταλλαγή θεωρείται μια

αντιστρέψιμη αντίδραση που πραγματοποιείται μεταξύ χημικώς ισοδύναμων ποσοτήτων (Ho *et al.*, 2000).

2.1.8. Προσροφητικά υλικά

Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα με την χρήση διάφορων πορωδών στερεών προσροφητικών υλικών. Οι ιδιότητες των πορωδών στερεών που τα καθιστούν ιδανικά για την κατεργασία των υδάτων, συμπεριλαμβάνουν το υψηλό πορώδες, την μεγάλη ειδική επιφάνεια και την φυσική και χημική φύση των εσωτερικών επιφανειών προσρόφησης. Μεταξύ των παραμέτρων που ελέγχονται για την διαπίστωση ότι ένα υλικό στερεό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό υλικό είναι οι εξής:

- Η ειδική επιφάνεια
- Το πορώδες
- Η επιφανειακή του χημεία

Αν και η διεργασία της προσρόφησης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων εφαρμόζεται αρκετά χρόνια, εντούτοις η μέθοδος αυτή θεωρείται η πιο νέα στην χημική μηχανική. Μεγάλη προσοχή δίνεται στον χαρακτηρισμό των προσροφητικών και ειδικότερα στο πορώδες και το εμβαδόν της επιφάνειας. Αυτές οι πληροφορίες οδηγούν στην ανάπτυξη νέων προσροφητικών με καλύτερη ποιότητα.

Ανάμεσα στα προσροφητικά υλικά που παρουσιάζουν εμπορικό αλλά και εργαστηριακό ενδιαφέρον είναι ο ενεργός άνθρακας, ο ζωικός άνθρακας, η αλουμίνα, ο φυτικός άνθρακας, η πηκτή πυριτίου, ο βωξίτης, ο μπετονίτης, τα μοριακά κόσκινα, ο Λιγνίτης, η αποχρωστική γαία, οι ιοντοανταλλακτικές ρητίνες, τα συνθετικά πολυμερικά προσροφητικά, η χυτίνη .

2.1.8.1. Ο ενεργός άνθρακας

Εφαρμόζεται στην κατεργασία υγρών αποβλήτων και θεωρείται το πιο διαδεδομένο προσροφητικό υλικό. Σε σκόνη ή σε κόκκους χρησιμοποιείται για την βελτίωση της γεύσης ή την απομάκρυνση των οσμών και του χρώματος των ρυπασμένων υδάτων. Χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των διαλυτών, για τον αποχρωματισμό και την κατεργασία των μεταλλευμάτων.

2.1.8.2. Η αλουμίνα

Είναι ένα σκληρό ένυδρο οξειδίο του αργιλίου το οποίο ενεργοποιείται με θέρμανση για την απομάκρυνση της υγρασίας. Διατίθεται σε κόκκους ή σκόνη και χρησιμοποιείται κυρίως σαν ξηραντικό μέσο για υγρά ή αέρια. Αναγεννάται με εξάτμιση των προσροφημένων σωματιδίων .

2.1.8.5. Τα ενεργά αργιλώδη εδάφη

Μπετονίτες ή άλλα αργιλώδη εδάφη τα οποία δεν παρουσιάζουν προσροφητική ικανότητα αν δεν ενεργοποιηθούν με κατεργασία από θειικό οξύ (H_2SO_4) ή υδροχλωρικό οξύ (HCl). Εφαρμόζονται κυρίως στον αποχρωματισμό προϊόντων του πετρελαίου.

2.1.8.3. Τα μοριακά κόσκινα

Συνθετικά προσροφητικά στα οποία ανήκουν οι ζεόλιθοι. Γίνονται πορώδη όταν κατά την διάρκεια της θέρμανσης απομακρύνεται το εγκλεισμένο νερό. Οι ζεόλιθοι αποτελούνται από πορώδη αργιλοπυριτικά τα οποία δημιουργούν πολυέδρα. Τα μοριακά κόσκινα αναγεννώνται με θέρμανση.

2.1.8.4. Η πηκτική πυριτίου

Προέρχεται από το ίζημα του διαλύματος πυριτικού νατρίου κατά την όξινη κατεργασία του και είναι ένα προϊόν σκληρό, σφαιρικό και πορώδες. Χρησιμοποιείται για την αφυδάτωση αερίων.

2.1.8.6. Ο ζωικός άνθρακας

Λαμβάνεται ως απόσταγμα σπασμένων και αποξηραμένων οστών σε θερμοκρασίες περίπου 600-900° C. Χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό της ζάχαρης και επαναχρησιμοποιείται μετά από καθαρισμό και πύρωση.

2.1.8.7. Τα συνθετικά πολυμερικά υλικά

Πορώδη σφαιρίδια με διάμετρο 0,5mm. Χρησιμοποιούνται για την κατεργασία υδατικών διαλυμάτων και αναγεννώνται με έκπλυση με χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλες.

2.1.8.8. Ο βωξίτης

Είναι η κύρια μορφή της φυσικά απαντώμενης ένυδρης αλουμίνας η οποία ενεργοποιείται με θέρμανση σε θερμοκρασία περίπου 230-815° C. Χρησιμοποιείται για τον αποχρωματισμό των προϊόντων του πετρελαίου και για την ξήρανση των αερίων.

2.1.8.9. Οι ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι αποτελούν ένα από τα πιο γνωστά μέλη της κατηγορίας των μικροπορώδων υλικών. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν άριστες καταλυτικές ιδιότητες λόγω της κρυσταλλικής αργιλοπυριτικής δομής τους. Λόγω του κρυσταλλικού δικτύου τους, οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν μια εξαιρετικά στενή

κατανομή μεγέθους πόρων η οποία επιτρέπει την επιτυχή βιομηχανική εκμετάλλευση τους για εφαρμογές στην προσρόφηση που σχετίζονται με το μέγεθος των πόρων, μοριακά κόσκινα και την εκλεκτική κατάλυση. Κύριο μειονέκτημα των ζεόλιθων είναι το περιορισμένο μέγεθος των πόρων τους (<1.42 nm), το οποίο αποκλείει διεργασίες που περιέχουν μόρια μεγαλύτερου μεγέθους από τους πόρους του ζεόλιθου.

2.1.9. Περίθλαση ακτίνων Χ

2.1.9.1. Οργανολογία φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων Χ

Ένα περιθλασίμετρο ακτίνων Χ αποτελείται κυρίως από:

- I. Το σύστημα πηγής διέγερσης και παραγωγής ακτίνων Χ.
- II. Δυο φράγματα των ακτίνων Χ με μεταβαλλόμενη γεωμετρία.
- III. Το σύστημα εισαγωγής ή τοποθέτησης του δείγματος.
- IV. Το μονοχρωμάτορα, το σύστημα διασποράς και το γωνιομετρικό μηχανισμό.
- V. Το σύστημα ανίχνευσης και συλλογής των δεδομένων.

2.1.9.1.1. Διατάξεις περίθλασης και πειραματικές μέθοδοι

Οι πειραματικές μέθοδοι που θα ακολουθούνται για τη μελέτη των δειγμάτων. Διακρίνονται ανάλογα με τη μορφή του υλικού σε μεθόδους μονοκρυστάλλων και μεθόδους πολυκρυστάλλων (σκόνης). Η μέθοδος von Laue χρησιμοποιεί μονοκρύσταλλο, όποτε είναι καθορισμένη η γωνία πρόσπτωσης, ενώ μεταβάλλεται το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας (πολυχρωματική ακτινοβολία), έτσι ώστε να σχηματιστεί η εικόνα περίθλασης. Είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό της συμμετρίας σημείου του κρυστάλλου και ο προσανατολισμός ενός μονοκρυστάλλου (Λιτσαρδάκης, 2004).

Αντίθετα, με τη μέθοδο Debye-Scherrer χρησιμοποιείται μονοχρωματική ακτινοβολία με καθορισμένο μήκος κύματος και μεταβάλλεται η γωνία θ της ακτινοβολίας ως προς τα κρυσταλλικά επίπεδα, ώστε να προκύπτουν μέγιστα έντασης που να ικανοποιούν τη σχέση Bragg: $2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$. Η μεταβολή της

γωνίας θ επιτυγχάνεται είτε με την περιστροφή του δείγματος είτε με την κonioποίηση του δείγματος και χρήση του με τη μορφή σκόνης. Σε μεθόδους μονοκρυστάλλων η περιστροφή είναι αναγκαία. Η κάμερα Weissenberg, η κάμερα μετάπτωσης (Buerger) και το αυτόματο περιθλασίμετρο 4 κύκλων αποτελούν βελτιωμένες παραλλαγές της μεθόδου περιστροφής του κρυστάλλου. Το τελευταίο ιδιαίτερα χρησιμοποιείται για συλλογή όλων των δυνατών ανακλάσεων από ένα μονοκρύσταλλο ώστε να "επιλυθεί" (να προσδιοριστεί επακριβώς) η δομή του (Λιτσαρδάκης, 2004).

Στις μεθόδους πολυκρυσταλλικών δειγμάτων, ο τυχαίος προσανατολισμός των κρυσταλλικών κόκκων υποκαθιστά την περιστροφή του δείγματος, καθώς κάποιοι βρίσκονται σε κατάλληλη γωνία. Χρησιμοποιούνται κάμερες τύπου Debye-Scherrer, οι οποίες αποτυπώνουν ταυτόχρονα το φάσμα σε γωνία σχεδόν $0-180^\circ$ (2θ) ή αυτόματο περιθλασίμετρο σκόνης το οποίο σαρώνει διαδοχικά γωνία $2-155^\circ$ (2θ).

2.1.9.1.2. Εφαρμογές της περίθλασης ακτίνων X

Οι εφαρμογές των μεθόδων περίθλασης ακτίνων X είναι ευρύτατες, σε ποικίλα επιστημονικά πεδία. Βρίσκουν ιδιαίτερη εφαρμογή στην κρυσταλλοδομή αλλά και στην ανάλυση φάσεων σε διάφορα φυσικά, βιολογικά και τεχνητά υλικά. Είναι πολύ διαδεδομένη αναλυτική τεχνική και χρησιμοποιείται σε πολυκρυσταλλικά δείγματα για (Λιτσαρδάκης, 2004):

- **προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής**

Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής βασίζεται στο γεγονός ότι οι γωνίες των ανακλάσεων εξαρτώνται από τον τύπο της δομής και οι εντάσεις τους από το είδος των ατόμων που βρίσκονται σε κάθε θέση. Το διάγραμμα περίθλασης παρέχει πληροφορίες που σχετίζονται με τις σταθερές της κυψελίδας του κρυστάλλου, καθώς προσδιορίζονται από τις γωνίες ανάκλασης ενώ από την ένταση των κορυφών είναι δυνατό να υπολογιστεί η κρυσταλλική δομή που παράγει το συγκεκριμένο διάγραμμα περίθλασης (Λιτσαρδάκης, 2004).

- **ποιοτική ανάλυση**

Ο προσδιορισμός των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα υλικό, καθώς και οι μορφές τους, είναι εφικτός με την περιθλασιομετρία ακτίνων Χ. Μεγάλος αριθμός κρυσταλλογραφικών δεδομένων για τις γνωστές κρυσταλλικές δομές έχουν καταγραφεί σε βάσεις δεδομένων (JCPDS - Powder Diffraction File), και χρησιμοποιούνται ως μέτρο σύγκρισης για τα λαμβανόμενα φάσματα από το υπό εξέταση υλικό. Προσδιορίζονται οι ενώσεις και οι μορφές τους, καθώς οι βάσεις δεδομένων περιλαμβάνουν δεκάδες χιλιάδες εγγραφές για ορυκτά, ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Μετράμε τη γωνία θ και τη σχετική ένταση των ισχυρότερων κορυφών και συγκρίνουμε με αυτές τις πιθανές φάσεις, για να προσδιοριστεί η δομή του δείγματος. Η διαδικασία αναζήτησης και σύγκρισης μπορεί να γίνει και αυτόματα από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό. Με την τεχνική XRD λαμβάνονται συμπληρωματικές πληροφορίες για τις μορφές με τις οποίες εμφανίζονται οι ενώσεις σε ένα δείγμα, δεδομένο που δεν μπορεί να ληφθεί με τις τεχνικές της ατομικής φασματοσκοπίας

- **ποσοτική ανάλυση**

Κάθε κρυσταλλική φάση δίνει τις δικές της ανακλάσεις στο διάγραμμα. Η σχετική ένταση των ανακλάσεων δύο ή περισσότερων φάσεων στο ίδιο διάγραμμα εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους το υλικό, οπότε είναι δυνατό να υπολογιστεί το ποσοστό κάθε φάσης.

- **προσδιορισμό μεγέθους και προσανατολισμού κρυσταλλιτών**

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών είναι αντιστρόφως ανάλογο του πλάτους των ανακλάσεων στο διάγραμμα περίθλασης, καθώς όσο μικρότερο είναι το μέγεθος τους, τόσο διευρύνεται η κορυφή.

Επίσης, ο προσανατολισμός των κρυσταλλιτών στο δείγμα επηρεάζει την εμφάνιση ορισμένων κορυφών στο διάγραμμα περίθλασης εάν δεν είναι τυχαίος. Έτσι κάποιες ενισχύονται ενώ άλλες μειώνονται ή εξαφανίζονται.

- **ταυτοποίηση υλικών και πρώτων υλών**

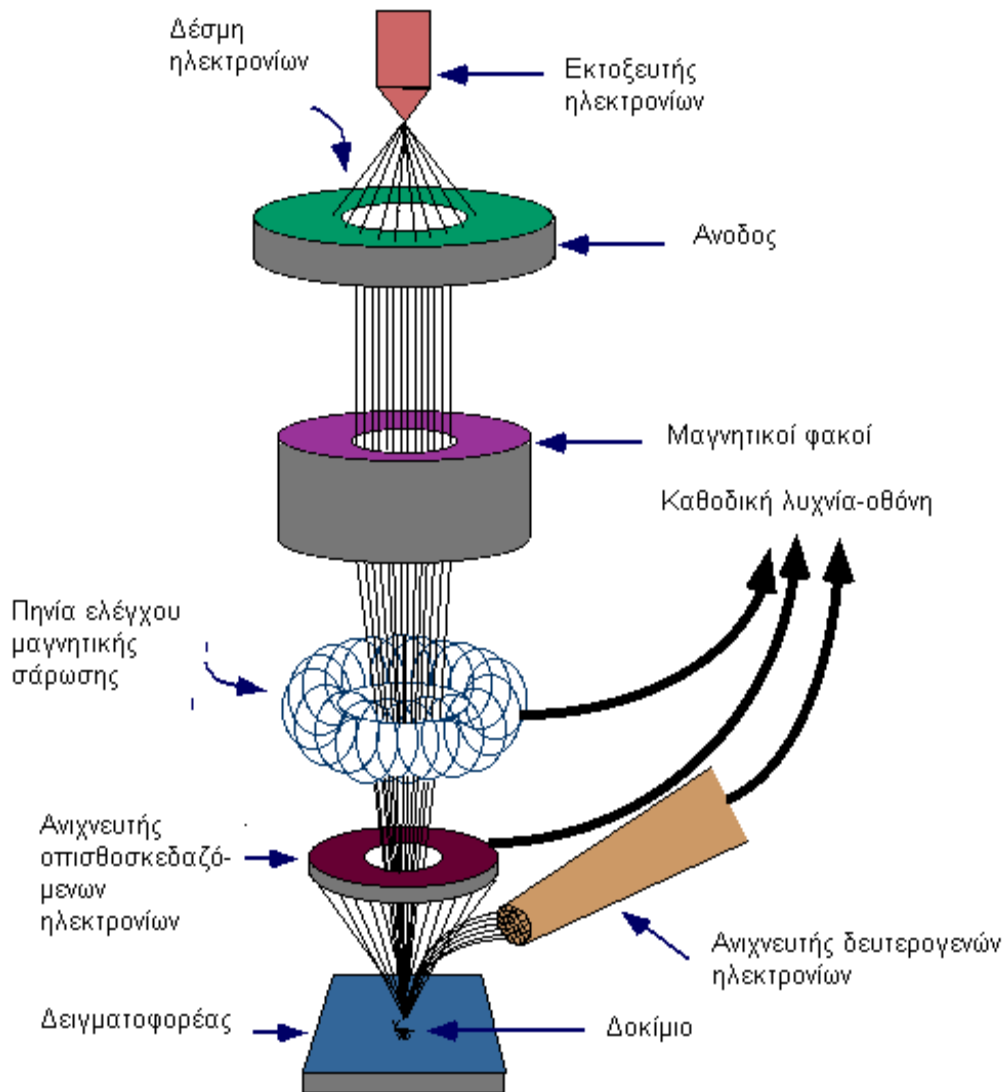
Για πολύπλοκα υλικά το διάγραμμα περίθλασης είναι χαρακτηριστικό του υλικού. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύγκριση και ταυτοποίηση του υλικού, χωρίς να χρειαστεί να προσδιοριστούν οι συγκεκριμένες ενώσεις που περιέχει.

2.1.10. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους με πολλαπλές χρήσεις αφού προσφέρει τη δυνατότητα για τη τοπογραφική και μορφολογική μελέτη καθώς και τον προσδιορισμό της σύστασης της ύλης. Η αρχή λειτουργίας της μικροσκοπίας σάρωσης βασίζεται στη χρήση ενός διερευνητή – αισθητήρα (probe), ο οποίος καλείται με κάποια φυσική διεργασία να διεγείρει την κατάλληλη πληροφορία από κάθε στοιχείο της επιφάνειας και ακολούθως ο αρμόδιος ανιχνευτής – καταγραφέας να τη συλλέξει (Λιούτας, 2009). Στην περίπτωση της Σαρωτικής Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (Scanning Electron Microscopy, SEM) ο διερευνητής – αισθητήρας είναι μια δέσμη ηλεκτρονίων και ο ανιχνευτής συλλέγει τα προϊόντα της αλληλεπίδρασης της δέσμης με την επιφάνεια (Λιούτας, 2009). Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Ακόμη, εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων-Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

Στο μικροσκόπιο SEM (Σχήμα 1) υπάρχουν δυο διακριτά θεμελιώδη τμήματα:

1. Το τμήμα της ηλεκτρονικής στήλης και
2. Το τμήμα ελέγχου, επεξεργασίας και απεικόνισης των σημάτων. Ρυθμίζει τη σάρωση της επιφάνειας και την εμφάνιση της τελικής πληροφορίας.



Σχήμα 1. Απεικόνιση λειτουργίας ενός σαρωτικού ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (Λιούτας, 2009).

Η ηλεκτρονική στήλη αποτελεί την «καρδιά» του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, καθώς συμπεριλαμβάνει τα ηλεκτροοπτικά στοιχεία παραγωγής και εστίασης της δέσμης των ηλεκτρονίων και το σύστημα ανιχνευτών. Η χρήση του SEM απαιτεί η στήλη να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί η ακτίνα των ηλεκτρονίων να παραχθεί και να διατηρηθεί σταθερή, Ειδάλλως, τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα κι απορροφώνται. Το σύστημα κενού αποτελείται από αντλίες παραγωγής του κενού και θάλαμο διατήρησής του, βαλβίδες ελέγχου κενού και δείκτες παρακολούθησης. Τέλος, το σύστημα ανίχνευσης και απεικόνισης του σήματος συμπεριλαμβάνει, ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης με

το δείγμα, σύστημα παρουσίασης – το ηλεκτρονικό τμήμα που δημιουργεί, μεγεθύνει και καταγράφει την εικόνα.

Ένα μικροσκόπιο SEM συνήθως είναι εφοδιασμένο μ' έναν κατάλληλο ανιχνευτή ακτίνων -X ώστε να παρέχεται η δυνατότητα στοιχειομετρικής ανάλυσης του παρατηρούμενου δείγματος. Ένα τέτοιο SEM είναι ένα αναλυτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως (analytical SEM) (Κομνηνού, 2006). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS). Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται θερμοϊονικά από την κάθοδο, ένα νήμα βολφραμίου, W ή LaB6. Χρησιμοποιείται το βολφράμιο γιατί έχει το υψηλότερο σημείο τήξης και τη χαμηλότερη τάση ατμών από όλα τα μέταλλα, επιτρέποντας έτσι την υπερθέρμανσή του. Η ηλεκτρονική Μικροσκοπία σαρωτικής δέσμης αποτελεί μια σπουδαία τεχνική για τη μελέτη της επιφάνειας της ύλης και χρησιμοποιείται ευρύτατα για την εύρεση της γεωμετρίας και τη σύσταση της μικροδομής. Συνδυάζει μεγάλη μεγέθυνση και μεγάλο βάθος πεδίου, παράγοντες πολύ περιορισμένους στην οπτική μικροσκοπία. Η εικόνα σχηματίζεται από ηλεκτρικό σήμα χωρίς τη χρήση μεγεθυντικών φακών, και έτσι αποφεύγονται τα σφάλματα των φακών. Η μεγάλη δυνατότητα εστίασης, η ελάχιστη προετοιμασία του δείγματος και τα τρισδιάστατα διαγράμματα που μας προσφέρει το SEM το καθιστούν ένα απαραίτητο όργανο έρευνας. Το μειονέκτημα του SEM είναι η μικρή διακριτική ικανότητα λόγω μη σχηματισμού δέσμης πολύ μικρής διαμέτρου (Κομνηνού, 2006). Τα σύγχρονα όργανα διαθέτουν κατάλληλους ανιχνευτές και εκμεταλλεύονται όλους τους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης προσπίπτουσας δέσμης και δείγματος για εξαγωγή ποιοτικών και ποσοτικών συμπερασμάτων.

2.1.11. Τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET)

Η μέτρηση των δειγμάτων έγινε στη συσκευή φυσικής ρόφησης αζώτου του τύπου TriStar 3000 της εταιρείας Micromeritics, με στόχο τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, της κατανομής μεγέθους και του όγκου μικρο και μέσο πόρων ενός υλικού. Τα δείγματα, πριν μετρηθούν, υποβάλλονται σε θερμική κατεργασία υπό κενό, για να απομακρυνθεί οτιδήποτε είναι φυσικά ροφημένο στους πόρους.

Τα πορώδη υλικά εμφανίζουν ιδιότητες οι οποίες τα καθιστούν ελκυστικά υλικά σε διάφορες εφαρμογές. Η ειδική επιφάνεια και τα πορώδη χαρακτηριστικά τους είναι πολύ σημαντικές ιδιότητες. Ο προσδιορισμός των μεγεθών αυτών πραγματοποιείται με την προσρόφηση των μορίων ενός αδρανούς αερίου στην επιφάνειά τους. Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιείται συνήθως είναι το αέριο άζωτο (N_2). Γνωρίζοντας τη διατομή του μορίου και τον αριθμό των μορίων που απαιτούνται για τη μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας ενός πορώδους υλικού είναι δυνατόν να υπολογιστεί η επιφάνειά του. Η επιφάνεια ενός υλικού δίνεται από τον τύπο :

$$A_s = n_m^a * N_a * \alpha_m$$

όπου:

A_s η επιφάνεια του υλικού

n_m^a η χωρητικότητα μονοστρώματος (monolayer capacity), που ορίζεται ως η ποσότητα του προσροφούμενου αερίου που απαιτείται για την πλήρη κάλυψη της επιφάνειας με ένα μονόστρωμα μορίων

α_m η επιφάνεια που καταλαμβάνεται από ένα προσροφημένο μόριο στο μονόστρωμα (εμβαδό διατομής του μορίου)

N_a η σταθερά Avogadro

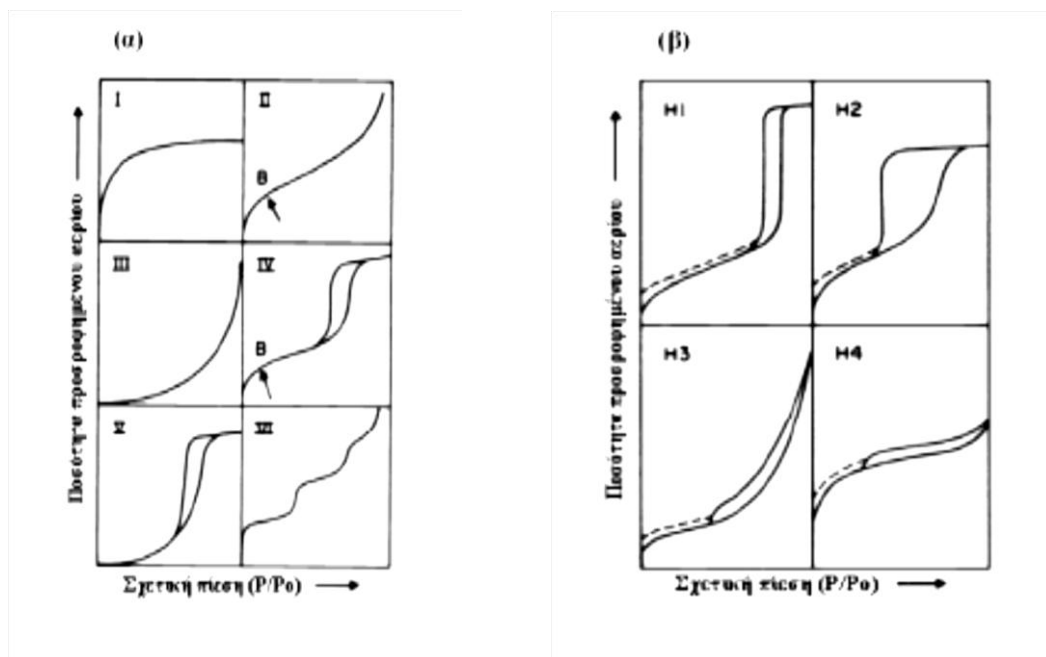
Η ειδική επιφάνεια α_s που αναφέρεται σε μια επιφάνεια ανά μονάδα μάζας, δίνεται από τον τύπο: $\alpha_s = A_s / m$, όπου m η μάζα του υλικού

Η ποσότητα του αερίου που προσροφάται μπορεί να προσδιοριστεί με διάφορες τεχνικές που μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες :

- ογκομετρικές, που βασίζονται στη μέτρηση της ποσότητας αερίου που απομακρύνεται από την αέρια φάση

- βαρυτομετρικές, που βασίζονται στη μέτρηση της ποσότητας αερίου που λαμβάνεται από το στερεό.

Στην πράξη, προσδιορίζεται η ποσότητα αερίου που προσροφήθηκε για διάφορες πιέσεις ισορροπίας και κατασκευάζονται οι αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης. Οι ισόθερμες προσρόφησης είναι διαγράμματα που αναπαριστούν την ποσότητα αερίου που προσροφήθηκε σαν συνάρτηση της μερικής του πίεσης (P/P_0) σε σταθερή θερμοκρασία. Ως P συμβολίζεται η πίεση ισορροπίας και ως P_0 η τάση ατμών του αερίου στη θερμοκρασία πειράματος. Οι ισόθερμες προσρόφησης ομαδοποιούνται από την IUPAC στις έξι κατηγορίες που φαίνονται στο Σχήμα 2.



Σχήμα 2. Τύποι ισόθερμων προσρόφησης (α) και βρόγχων υστέρησης (β)

Τύπος I. Είναι πλήρως αναστρέψιμη, αφού όπως παρατηρείται η εκρόφηση του αερίου ακολουθεί την ίδια καμπύλη με την προσρόφηση. Παρατηρείται σε μικροπορώδη υλικά όπως είναι οι ζεόλιθοι, οι ενεργοί άνθρακες και ορισμένα πορώδη οξείδια. Χαρακτηριστικό αυτού του τύπου

είναι ότι οι μικροπόροι καλύπτονται σε μικρές σχετικές πιέσεις και η προσρόφηση προσεγγίζει πολύ γρήγορα μια οριακή τιμή.

Τύπος II. Η ισόθερμος αυτού του τύπου είναι, επίσης, πλήρως αναστρέψιμη και είναι τυπική για μη πορώδη ή μακροπορώδη υλικά όπου παρατηρείται πολυστρωματική προσρόφηση. Το σημείο B στην ισόθερμο είναι η περιοχή όπου η μονοστρωματική κάλυψη έχει ολοκληρωθεί και είναι έτοιμη να ξεκινήσει η πολυστρωματική προσρόφηση.

Τύπος III+V. Παρατηρούνται όταν οι αλληλεπιδράσεις αερίου-στερεού είναι ασθενείς.

Τύπος IV. Είναι η ισόθερμος που παρατηρείται στα μεσοπορώδη υλικά. Το αρχικό της τμήμα είναι όμοιο με την ισόθερμο προσρόφησης τύπου II όπου φαίνεται η μονοστρωματική προσρόφηση του αερίου έως το σημείο B, ακολουθούμενη από) σε σταθερή θερμοκρασία. Ως P συμβολίζεται η πίεση ισορροπίας και ως P₀ η τάση ατμών του αερίου στη θερμοκρασία πειράματος. Οι ισόθερμες προσρόφησης ομαδοποιούνται από την IUPAC στις έξι κατηγορίες που φαίνονται στο Σχήμα 3.2 (α) πολυστρωματική προσρόφηση. Οι ισόθερμοι αυτές εμφανίζουν βρόγχο υστέρησης λόγω της τριχοειδούς συμπύκνωσης του αερίου μέσα στους μεσοπόρους του υλικού, οπότε απαιτούνται μικρότερες σχετικές πιέσεις για την εκρόφηση ίδιας ποσότητας αερίου από ότι απαιτούνται στο στάδιο της προσρόφησης.

Τύπος VI. Είναι χαρακτηριστικός της βηματικής πολυστρωματικής προσρόφησης που παρατηρείται σε μη πορώδη υλικά με ομοιόμορφη επιφάνεια. Η κλίση του κάθε βήματος καθορίζεται από τη θερμοκρασία και το σύστημα αερίου-στερεού ενώ το ύψος του βήματος αντιπροσωπεύει τη χωρητικότητα μονοστρώματος (monolayer capacity) για κάθε προσροφημένο στρώμα.

Τα μεσοπορώδη υλικά παρουσιάζουν ισόθερμο προσρόφησης τύπου IV με χαρακτηριστικό βρόγχο υστέρησης. Η υστέρηση, που παρατηρείται στο τμήμα της ισόθερμου στο οποίο συμβαίνει πολυστρωματική προσρόφηση, αποδίδεται στη τριχοειδή συμπύκνωση του αερίου μέσα στους μεσοπόρους του υλικού. Οι βρόγχοι υστέρησης μπορεί με τη σειρά τους να εμφανίζουν διάφορες μορφές όπως φαίνεται στην Σχήμα 3.2 (β) .

H1. Στο βρόγχο αυτό οι δύο καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης είναι σχεδόν κάθετες και παράλληλες μεταξύ τους για ένα σχετικά μεγάλο εύρος σχετικών πιέσεων. Οι βρόγχοι αυτοί αποδίδονται συχνά σε πορώδη υλικά που παρουσιάζουν στενή κατανομή μεγέθους πόρων.

H2. Ο τύπος αυτός παρατηρείται σε πολλά πορώδη υλικά όπως πηκτώματα ανόργανων οξειδίων και πορωδών ύαλων με μη καλά καθορισμένη κατανομή μεγέθους και σχήματος πόρων. Συχνά έχει αποδοθεί στο διαφορετικό μηχανισμό συμπύκνωσης και εξάτμισης των αερίων σε πόρους με σχήμα μελανοδοχείου (ink bottle pores).

H3. Στον τύπο αυτό δεν υπάρχει μέγιστη τιμή στην προσρόφηση σε υψηλές τιμές σχετικών πιέσεων και παρατηρείται σε συσσωματώματα ή υλικά με πόρους σε σχήμα σχισμής (slit-like).

H4. Εδώ, σε αντιδιαστολή με τον τύπο H1, οι καμπύλες προσρόφησης-εκρόφησης παραμένουν σχεδόν παράλληλες αλλά οριζόντιες σε μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων. Αποδίδονται σε πόρους με σχήμα σχισμής (slit-like), αλλά επειδή η ισόθερμος είναι μάλλον τύπου I, σχετίζονται περισσότερο με την ύπαρξη μικροπόρων (σε αντίθεση με τον τύπο H3).

Σε πολλά πορώδη υλικά, και ειδικά αυτά που περιέχουν μικροπόρους είναι δυνατόν οι βρόγχοι υστέρησης να συνεχίζονται έως τις χαμηλότερες τιμές σχετικών πιέσεων (διακεκομμένες γραμμές Σχήμα 3.2). Σε αυτήν την περίπτωση η εκρόφηση του εναπομένου αερίου είναι δυνατή μόνο σε υψηλότερες θερμοκρασίες απαέρωσης.

2.1.12. Υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας με την μέθοδο BET

Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας ενός πορώδους υλικού χρησιμοποιούνται τα δεδομένα προσρόφησης-εκρόφησης N_2 στους 77K και αναλύονται με τη μέθοδο BET.

Η εξίσωση δίνεται παρακάτω:

$$p / [n^a (p^0 - p)] = 1/n_m^a \cdot c + (c-1)p / n_m^a \cdot c \cdot p^0$$

όπου

p : η μερική πίεση του N_2

p^0 : η τάση ατμών του N_2 στη θερμοκρασία του πειράματος

n^a : ο αριθμός μορίων N_2 που προσροφούνται σε μερική πίεση p/p^0

n_m^a : ο αριθμός μορίων N_2 που απαιτούνται για τον σχηματισμό μονοστρώματος

c : σταθερά που ισούται με $c = \exp(Q_1 - Q_2)/R \cdot T$

όπου Q_1 και Q_2 είναι η θερμότητα προσρόφησης και η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του N_2 αντίστοιχα, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

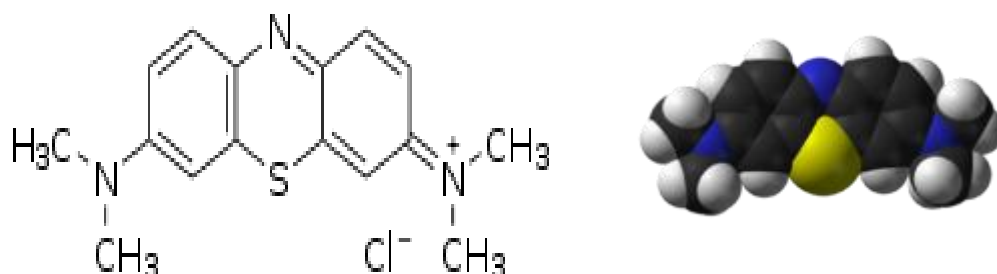
3.1. Υλικά και μέθοδοι

3.1.1. Προσροφητικό υλικό $Al_{100}P_{15}Fe_{50}$

Το υλικό $Al_{100}P_{15}Fe_{50}$ -A παρασκευάζεται με την ανάμιξη των παρακάτω υλικών ως εξής [Artel G. 1998]: 36,9560g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck p.a.) και 19,9301g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Merck p.a.) διαλύθηκαν σε 100 ml απόλυτης αιθανόλης (Merck p.a.). Στο διάλυμα που προέκυψε προστέθηκαν βαθμιαία και υπό συνεχή ανάδευση 2,5 ml πυκνού διαλύματος H_3PO_4 . Στο προκύπτον διάλυμα προστέθηκε υπό συνεχή ανάδευση και ελαφρά θέρμανση μέχρι πλήρους διαλυτοποίησως 43,0674g CTAB (Aldrich) (Hexadecyltrimethylammoniumbromid, $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$) διαλυμένο σε 100 ml απόλυτης αιθανόλης. Το ποσό του CTAB που προστέθηκε είναι τέτοιο ώστε (moles CTAB) : [(moles (Al+Fe))] = 0.8. Στη συνέχεια το δείγμα αφέθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 5 ώρες. Το σχηματιζόμενο πήκτωμα ξηράθηκε στους 60 ± 5 °C για 6 ημέρες. Το ξηραμένο δείγμα ψήθηκε στους 220 °C για 5 ώρες. Στη συνέχεια αυξήθηκε η θερμοκρασία έως 600 °C με ρυθμό 1 βαθμό min^{-1} και το δείγμα παρέμεινε στη θερμοκρασία αυτή για 4 ώρες. Τέλος, το δείγμα ψύχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κονιοποιήθηκε.

3.1.2. Προσροφούμενη ουσία – Αντιδραστήρια και διατάξεις

Η χρωστική ουσία που μελετήθηκε είναι το μπλέ του μεθυλενίου με μοριακό τύπο $C_{16}H_{18}N_3SCl$



Σχήμα 3. Μοριακή δομή μπλε του μεθυλενίου

Αντιδραστήρια

- NaOH 1N (υδροξείδιο του νατρίου)
- HCl 0.1N (υδροχλωρικό οξύ)
- H₂O (απεσταγμένο νερό)

Σκεύη

- Κωνικές φιάλες (250 ml)
- Ογκομετρικές φιάλες (100 ml)
- Πιπέτες
- Χωνιά διήθησης
- Διηθητικό χαρτί

Συσκευές

• Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους /ορατού της εταιρείας Thermo , μοντέλο Helios

- Θερμοστατούμενη τάρακτος
- Πεχάμετρο
- Ζυγαριά ακριβείας

• περιθλασίμετρο ακτίνων X, της εταιρείας Panalytical , model XPert Pro MPD , εξοπλισμένο με θερμαινόμενη τράπεζα δειγματοφορέα για την μελέτη των μεταπτώσεων κατά την ανάλυση φάσεων σε συνάρτηση με τη θέρμανση του δείγματος..

• Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης της εταιρείας Carl Zeiss , model EVO 50 XVP με δυνατότητα λειτουργίας τόσο σε υψηλό κενό όσο και σε μεταβλητή πίεση, με διακριτική ικανότητα μέχρι 2,0 nm , εξοπλισμένο με συσκευή στοιχειακής μικροανάλυσης ακτίνων X (EDS) της εταιρείας Bruker AX S , model Quantax 200 και επίσης με ψυχόμενη/θερμαινόμενη τράπεζα δειγματοφορέα για τη παρατήρηση βιολογικών δειγμάτων με υψηλό ποσοστό υγρασίας (>80%) στη φυσική τους .

• συσκευή φυσικής ρόφησης αζώτου του τύπου TriStar 3000 της εταιρείας Micromeritics, με στόχο τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, της κατανομής μεγέθους και του όγκου μικρο και μέσο πόρων ενός υλικού. Τα δείγματα, πριν μετρηθούν, υποβάλλονται σε θερμική κατεργασία υπό κενό, για να απομακρυνθεί οτιδήποτε είναι φυσικά ροφημένο στους πόρους (BET).

3.1.3. Χαρακτηρισμός προσροφητικού υλικού

Στα πλαίσια της διαδικασίας προσδιορισμού της δομής, της σύστασης και των ιδιοτήτων του προσροφητικού μέσου που χρησιμοποιήθηκε, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τις ακόλουθες τεχνικές :

1. Τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET)
2. Τεχνική περίθλασης ακτινών X σκόνης (XRD)
3. Στοιχειακής μικροανάλυσης (EDS)

3.1.3.1. Τεχνικές χαρακτηρισμού

3.1.3.1.1. Τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET)

Η μέτρηση των δειγμάτων έγινε στη συσκευή φυσικής ρόφησης αζώτου του τύπου TriStar 3000 της εταιρείας Micromeritics, με στόχο τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας, της κατανομής μεγέθους και του όγκου μικρο και μέσο πόρων ενός υλικού. Τα δείγματα, πριν μετρηθούν, υποβάλλονται σε θερμική κατεργασία υπό κενό, για να απομακρυνθεί οτιδήποτε είναι φυσικά ροφημένο στους πόρους.

3.1.3.1.2. Τεχνική περίθλασης ακτινών X σκόνης (XRD)

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε περιθλασίμετρο ακτίνων X, της εταιρείας Panalytical , model XPert Pro MPD , εξοπλισμένο με θερμαινόμενη τράπεζα δειγματοφορέα για την μελέτη των μεταπτώσεων κατά την ανάλυση φάσεων σε συνάρτηση με τη θέρμανση του δείγματος.

3.1.3.1.3. Στοιχειακής μικροανάλυσης (EDS)

Το ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας Carl Zeiss , model EVO 50 XVP με δυνατότητα λειτουργίας τόσο σε υψηλό κενό όσο και σε μεταβλητή πίεση, με διακριτική ικανότητα μέχρι 2,0 nm, εξοπλισμένο με συσκευή στοιχειακής μικροανάλυσης ακτίνων X (EDS) της εταιρείας Bruker AXS , model Quantax 200 και επίσης με ψυχόμενη/θερμαινόμενη τράπεζα δειγματοφορέα για τη παρατήρηση βιολογικών δειγμάτων με υψηλό ποσοστό υγρασίας (>80%) στη φυσική τους .

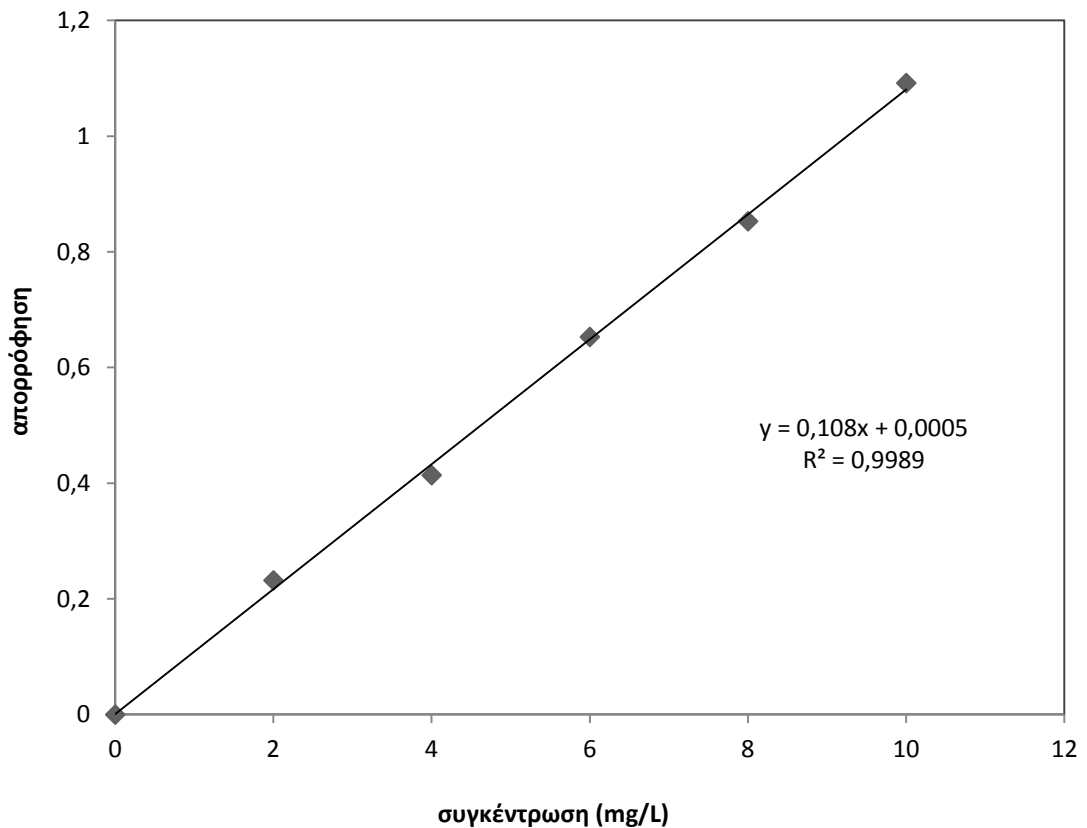
3.1.4. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς

Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης αναφοράς ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

Αρχικά, έγινε παρασκευή διαλύματος μπλε του μεθυλενίου 100 mg/L και στη συνέχεια αραιώθηκε σε 2, 4, 6, 8 και 10 mg/L. Στα διαλύματα αυτά μετρήθηκε η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 620 nm και έγινε διάγραμμα με τις τιμές των συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων στον άξονα χ και των αντίστοιχων απορροφήσεων τους στον άξονα ψ. Η συνάρτηση είναι γραμμική και προκύπτει η πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Ακολουθεί ο πίνακας με τη συγκέντρωση των διαλυμάτων σε mg/L και με την απορρόφηση που μετρήθηκε για κάθε διάλυμα. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η πρότυπη καμπύλη αναφοράς.

Πίνακας 3. Απορρόφηση διαλυμάτων μπλε του μεθυλενίου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε μήκος κύματος 620 nm.

Συγκέντρωση (mg/L)	Απορρόφηση A
0	0
2	0,232
4	0,414
6	0,653
8	0,853
10	1,092



Σχήμα 4. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς.

3.1.5. Προσδιορισμός της χρωστικής

Για την επίτευξη του προσδιορισμού της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου, τα δείγματα μετά την προσρόφηση και διήθηση, αραιώθηκαν κατάλληλα ώστε η μετρούμενη συγκέντρωση να βρίσκεται μέσα στα όρια της γραμμικής περιοχής του προσδιορισμού του χρώματος.

Για τον υπολογισμό της ποσότητας της χρωστικής που έχει προσροφηθεί, χρησιμοποιείται η ακόλουθη εξίσωση:

$$Q = \frac{C_{αρχ} - C_{τελ}}{m} V \quad (\alpha)$$

Όπου

$Q_{\text{εσ}}$ η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα βάρους προσροφητικού (mg/g ή mmol/g),

$C_{\text{αρχ}}$ η αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg/L ή mol/L),

$C_{\text{τελ}}$ η τελική συγκέντρωση (ισορροπίας) της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg/L ή mol/L),

m η ποσότητα του προσροφητικού στο διάλυμα και

V ο όγκος του διαλύματος.

3.1.6. Περιγραφή των πειραμάτων προσρόφησης

3.1.6.1. Επίδραση του χρόνου παραμονής

Για τη πραγματοποίηση της μελέτης της επίδρασης του χρόνου παραμονής παρασκευάστηκαν πέντε διαδοχικά δείγματα με ποσότητα προσροφητικού υλικού 0.3 g, ποσότητα μπλε του μεθυλενίου 50 ml συγκέντρωσης 1:10, ίδια για κάθε δείγμα και σε σταθερή τιμή pH. Όλες οι κωνικές τοποθετήθηκαν σε θερμοστατούμενη συσκευή ανάδευσης υπό σταθερή θερμοκρασία δωματίου. Κάθε κωνική φιάλη, υπέστη ανάδευση για χρονικό διάστημα 6, 24, 48, 72 και 96 h. Μετά από το χρονικό διάστημα που αφέθηκε η κάθε φιάλη στην ειδική συσκευή, ακολούθησε διήθηση του δείγματος, αραιώση 1:10 ώστε η μετρούμενη συγκέντρωση να βρίσκεται μέσα στα όρια της γραμμικής περιοχής του προσδιορισμού του χρώματος και τέλος μέτρηση της απορρόφησης στα 620 nm.

3.1.6.2. Επίδραση της ποσότητας προσροφητικού – Ισόθερμες προσρόφησης

Για την μελέτη της επίδρασης της ποσότητας προσροφητικού χρησιμοποιήθηκαν 50 ml υδατικού διαλύματος μπλε του μεθυλενίου (100 mg/L) και τοποθετήθηκαν σε επτά κωνικές φιάλες. Σε κάθε φιάλη

προστέθηκαν ποσότητες προσροφητικού υλικού 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g, 0.5 g, 0.6 g και 0.7 g αντίστοιχα. Οι κωνικές τοποθετήθηκαν στη θερμοστατούμενη συσκευή ανάδευσης για χρονικό διάστημα 24 h. Μετά το πέρας των εικοσιτεσσάρων ωρών, τα δείγματα απομακρύνθηκαν από τη τάρακτο, ακολούθησε διήθηση σε φίλτρα, αραιώση 1:10 ώστε η μετρούμενη συγκέντρωση να βρίσκεται μέσα στα όρια της γραμμικής περιοχής του προσδιορισμού του χρώματος και τέλος μέτρηση απορρόφησης στα 620 nm. Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την ισορροπία υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την Εξ. (α).

3.1.6.3. Επίδραση της τιμής του pH

Για την μελέτη της επίδρασης της τιμής pH χρησιμοποιήθηκαν 50 ml διαλύματος της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου (100 mg/L) και τοποθετήθηκαν σε πέντε κωνικές φιάλες. Στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH με την προσθήκη διαλυμάτων NaOH 1N και HCl 0.1N ώστε κάθε διάλυμα να αποκτήσει τιμές pH 3, 5, 8, 11 και 12. Μετά από 24 ώρες συνεχούς ανάδευσης σε θερμοστατούμενη συσκευή, τα δείγματα διηθήθηκαν σε φίλτρα και αραιώθηκαν κατάλληλα για να προσδιορισθεί φασματοφωτομετρικά η παραμένουσα συγκέντρωση του χρώματος στο διάλυμα.

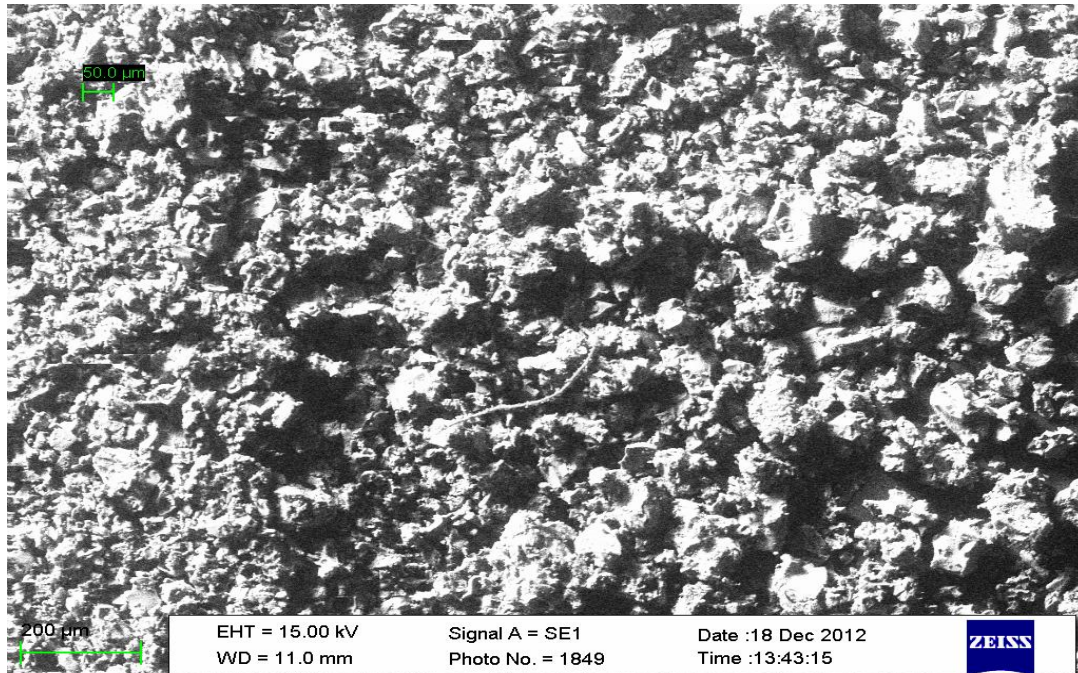
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1. Χαρακτηρισμός του προσροφητικού υλικού

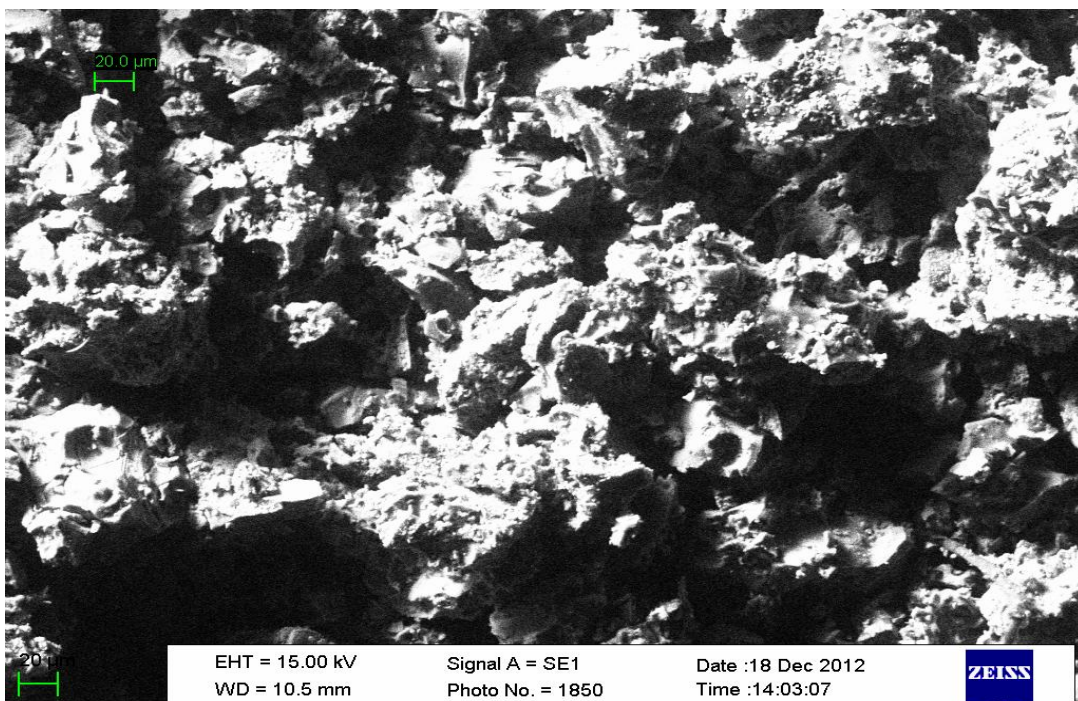
4.1.1. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) - Στοιχειακή μικροανάλυση (EDS)

Στο Σχήμα 5 παρατηρήθηκε το προσροφητικό υλικό με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για να προσδιοριστεί το μέγεθος των κόκκων του. Στο Σχήμα (α) παρατηρείται το μέγεθος των πόρων του προσροφητικού υλικού σε μεγέθυνση, 50 μm και 200 μm ενώ στη στο Σχήμα (β) σε μεγέθυνση

20 μm . Από τα Σχήματα αυτά εξήχθηκε το συμπέρασμα ότι το προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε έχει μικρό πορώδες.



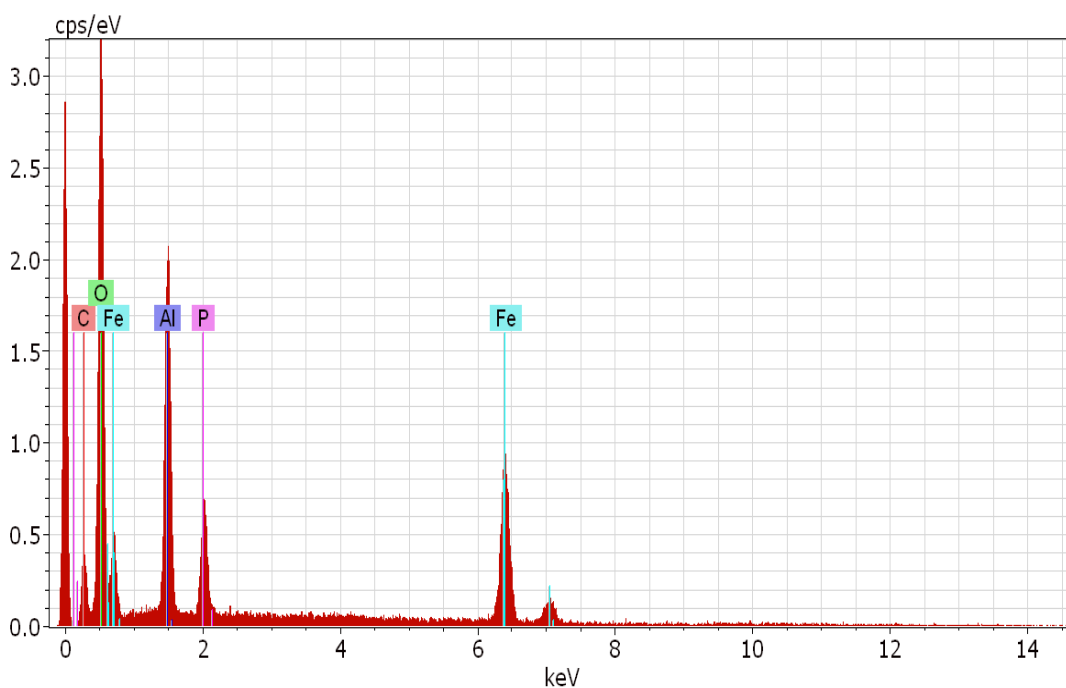
(α)



(β)

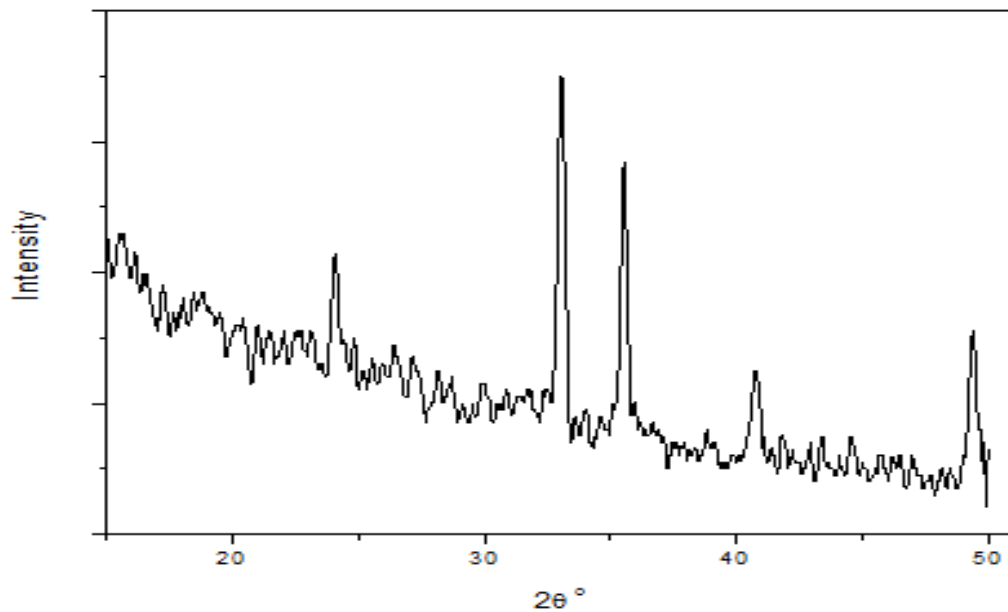
Σχήμα 5. Επιφάνεια προσροφητικού υλικού όπως προκύπτει από την εξέταση της με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (α), (β).

Η στοιχειακή μικροανάλυση (EDS) του δείγματος, περιλαμβάνει την αποτίμηση του γραμμικού φάσματος του υλικού και όπως φαίνεται στο σχήμα. Τα στοιχεία από τα οποία αποτελείται το δείγμα είναι άνθρακας, οξυγόνο, αργίλιο, φώσφορος και σίδηρος. Όσο υψηλότερη είναι η κορυφή κάθε στοιχείου, τόσο μεγαλύτερη η συγκέντρωσή του στο προσροφητικό υλικό. Με την ποιοτική ανάλυση του προσροφητικού υλικού επιβεβαιώνεται η καθαρότητά του καθώς δεν περιέχει επιπρόσθετα στοιχεία (Σχήμα 5γ).



Σχήμα 5γ. Διάγραμμα γραμμικού φάσματος ακτίνων X

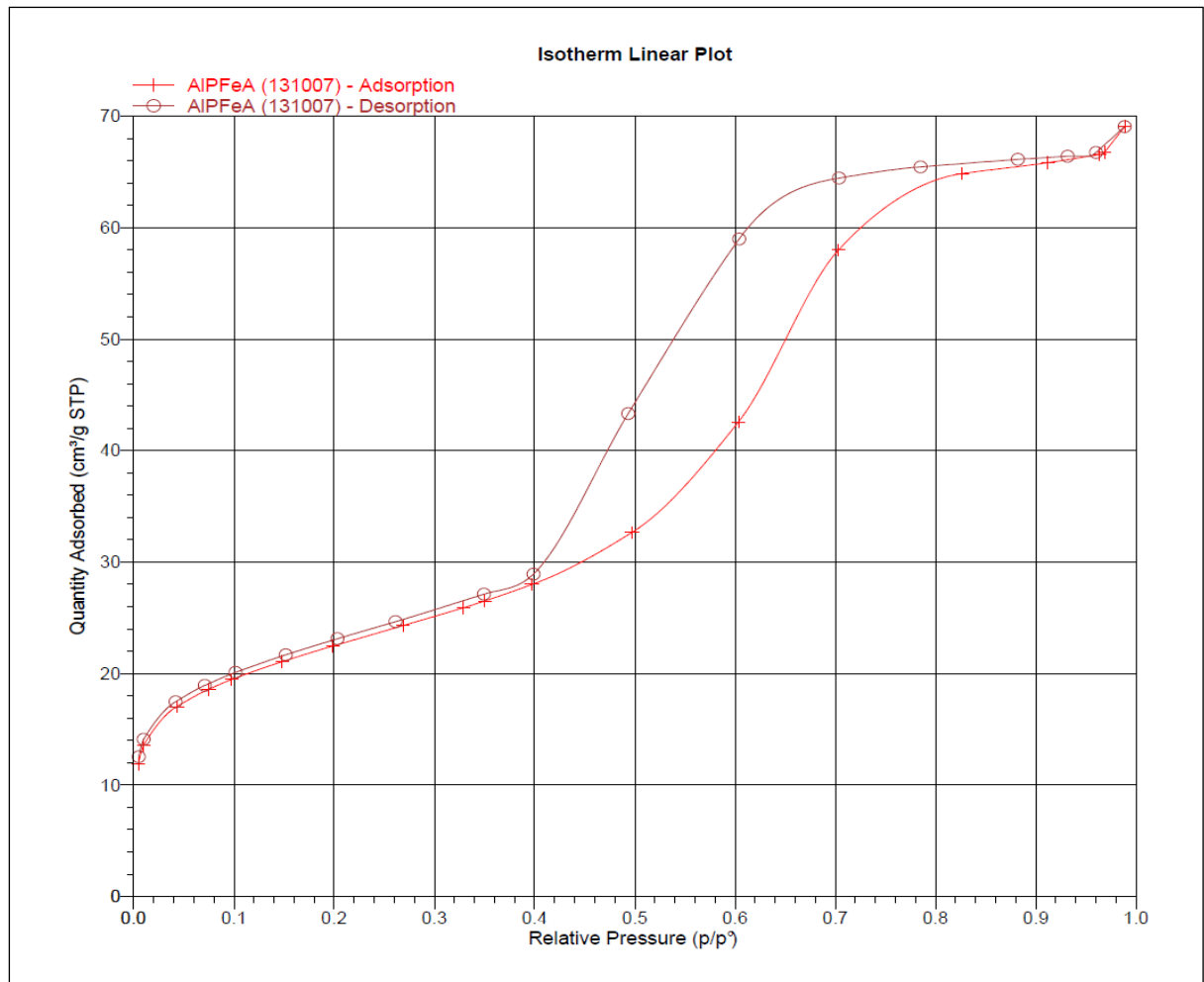
4.2. Περίθλαση ακτίνων X (XRD)



Σχήμα 6. Ακτινόγραμμα του εξεταζόμενου προσροφητικού υλικού

Για το χαρακτηρισμό του προσροφητικού υλικού χρησιμοποιήθηκε και η μέθοδος περίθλασης ακτίνων Χ, το ακτινόγραμμα της οποίας παρατίθεται στο Σχήμα 6, από όπου καταλήγουμε όπως και από την εξέταση της στοιχειακής μικροανάλυσης ότι το προσροφητικό υλικό βρίσκεται σε καθαρή μορφή χωρίς να παρατηρούνται προσμίξεις.

4.3. Τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET)



Σχήμα 7. Διάγραμμα προσρόφησης και εκρόφησης σε συνάρτηση με τη σχετική πίεση.

Από τη μέτρηση των δειγμάτων, προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, $80.9649 \text{ m}^2/\text{g}$, ο όγκος των πόρων, $0.106837 \text{ cm}^3/\text{g}$ και το μέγεθος πόρων 52.7817 \AA .

4.4. Μελέτη της προσρόφησης

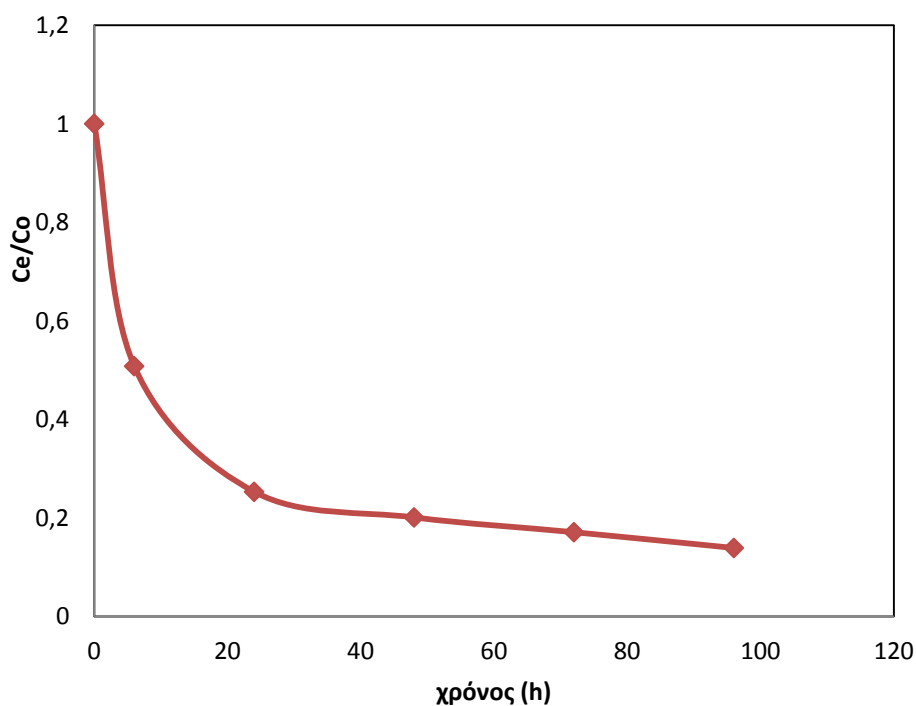
Στα πειράματα προσρόφησης εξετάστηκαν η επίδραση του χρόνου παραμονής, της τιμής του pH, της ποσότητας προσροφητικού και σχεδιάστηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης.

4.4.1. Μελέτη της επίδρασης του χρόνου παραμονής

Σημαντικό παράγοντα της προσρόφησης αποτελεί ο χρόνος παραμονής. Παρατηρήθηκε, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα και στο σχήμα ότι η προσροφητική ικανότητα μειώνεται απότομα μέχρι το 80%. Μετά το πέρας των 24 ωρών ο ρυθμός μείωσης της προσροφητικής ικανότητας είναι σχεδόν σταθερός.

Πίνακας 4. Επίδραση του χρόνου στην προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού υλικού

Χρόνος (h)	Απορρόφηση	Ce/Co
0	-	1
6	0,549	0,508
24	0,273	0,253
48	0,217	0,201
72	0,185	0,171
96	0,150	0,139

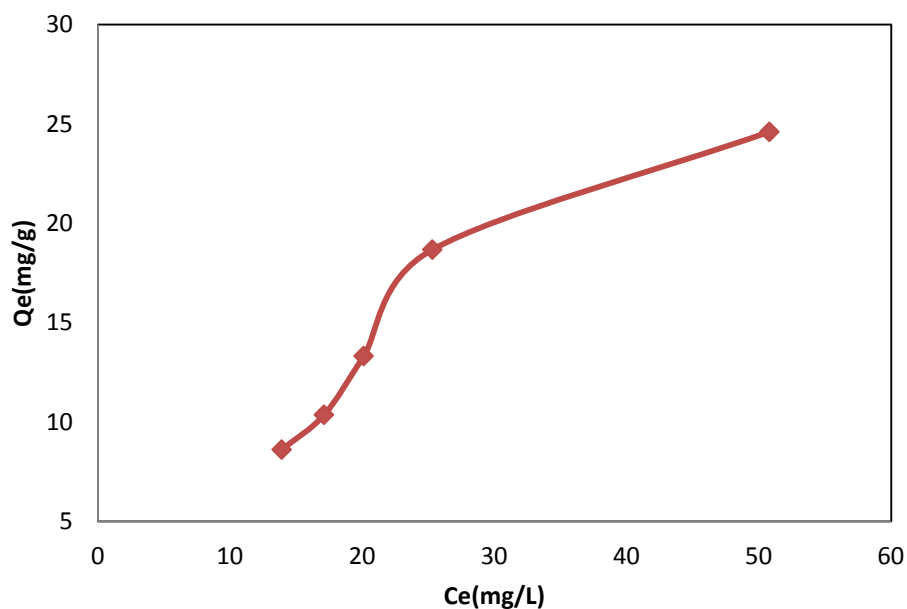


Σχήμα 8. Επίδραση του χρόνου στην προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού υλικού

Στο Σχήμα 9 παρατηρήθηκε η συνάρτηση μεταξύ της προσροφούμενης ποσότητας ανά γραμμάριο προσροφητικού μέσου σε σχέση με τη συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας. Παρατηρήθηκε, αρχικά απότομη αύξηση η οποία μεταβάλλεται στη συνέχεια επιβραδύνεται.

Πίνακας 5. Ισόθερμη ρόφησης

Qe (mg/g)	Ce (mg/L)
24,600	50,8
18,675	25,3
13,317	20,1
10,363	17,1
8,610	13,9



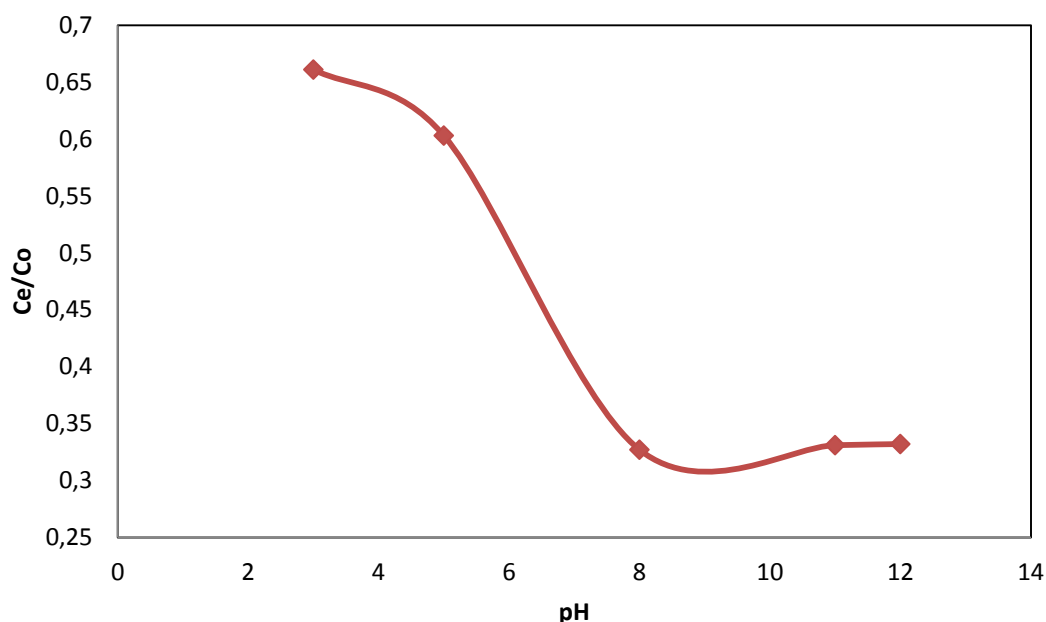
Σχήμα 9. Ισόθερμη ρόφησης.

4.4.2. Μελέτη της επίδρασης της τιμής του pH

Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας είναι η επίδραση της τιμής του pH διότι επηρεάζει το βαθμό ιονισμού της χρωστικής καθώς και τις επιφανειακές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι το προσροφητικό υλικό έχει καλύτερη επίδραση στην βασική περιοχή. Από το Σχήμα παρατηρήθηκε απότομη μείωση της προσροφητικής ικανότητας μέχρι pH 8. Στη βασική περιοχή δεν παρατηρείται σημαντική διακύμανση (Σχήμα 10).

Πίνακας 6. Επίδραση του pH στην προσρόφηση της χρωστικής

pH	Απορρόφηση	Ce/Co
3	0,714	0,661
5	0,651	0,603
8	0,353	0,327
11	0,358	0,331
12	0,359	0,332

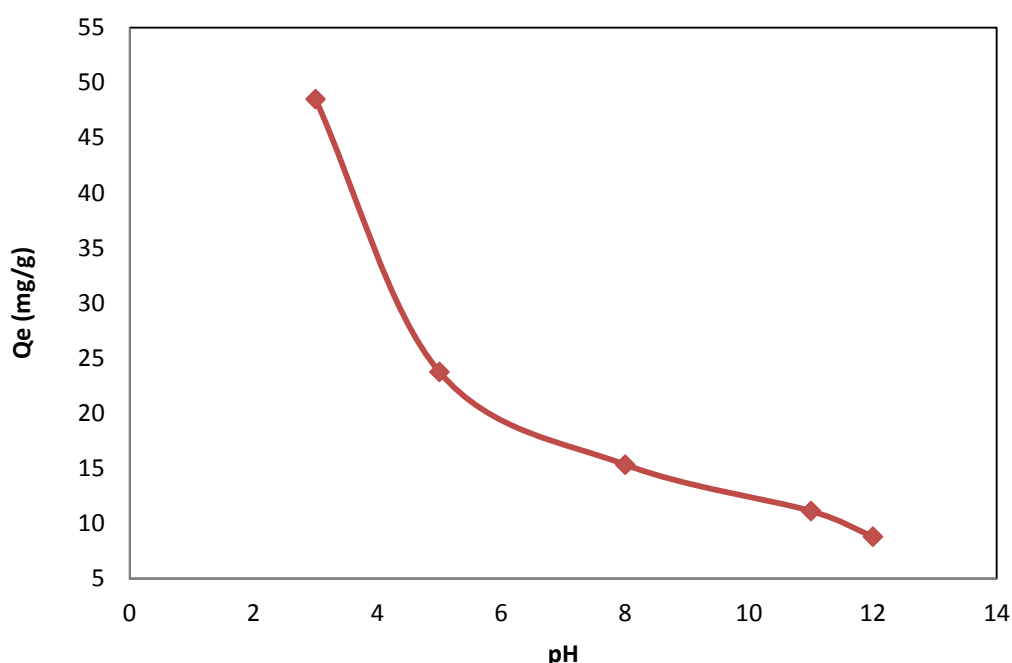


Σχήμα 10. Επίδραση του pH στην προσρόφηση του μπλε του μεθυλενίου

Στο Σχήμα 11 παρατηρήθηκε το pH προσροφητικού υλικού σε συνάρτηση με τη προσροφούμενη ποσότητα ανά γραμμάριο προσροφητικού μέσου. Μέχρι pH 8 σημειώνεται απότομη μείωση της προσροφούμενης ποσότητας ανά γραμμάριο προσροφητικού μέσου. Στη βασική περιοχή ο ρυθμός μείωσης είναι σημειώνεται με αργούς ρυθμούς. Μεγαλύτερες απομακρύνσεις παρατηρούνται στις όξινες περιοχές.

Πίνακας 7. pH προσροφητικού υλικού σε σχέση με τη προσροφούμενη ποσότητα ανά γραμμάριο προσροφητικού μέσου

Qe(mg/g)	pH
16,950	3
9,925	5
11,217	8
8,363	11
6,680	12



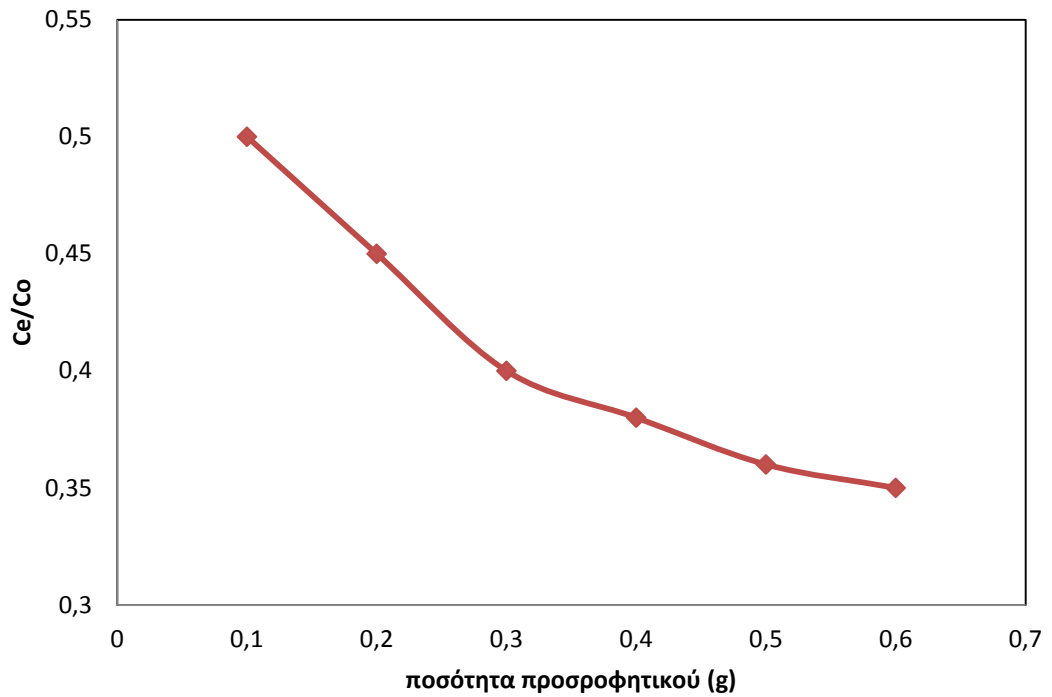
Σχήμα 11. pH προσροφητικού υλικού σε συνάρτηση με τη προσροφούμενη ποσότητα ανά γραμμάριο προσροφητικού μέσου

4.4.3. Μελέτη της επίδρασης της ποσότητας προσροφητικού

Για τη μελέτη της επίδρασης της ποσότητας προσροφητικού, σε επτά κωνικές φιάλες με 50 ml διάλυμα μπλε του μεθυλενίου προστέθηκαν επτά διαφορετικές ποσότητες προσροφητικού υλικού 0.1g, 0.2g, 0.3g, 0.4g, 0.5g, 0.6g και 0.7g αντίστοιχα. Από το Σχήμα 12 παρατηρείται πως με την αύξηση της ποσότητας του προσροφητικού μέσου μειώνεται και η προσροφητική ικανότητα του υλικού προσρόφησης.

Πίνακας 8. Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού στην προσρόφηση της χρωστικής

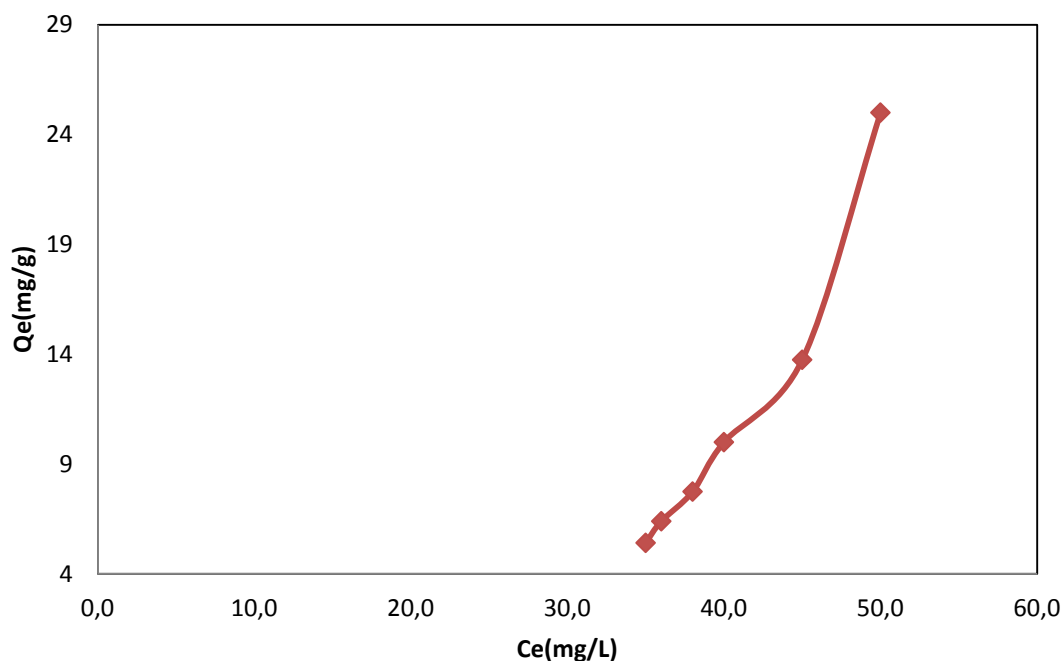
Ποσότητα προσροφητικού (g)	Ads	Ce/Co
0,1	0,540	0,5
0,2	0,486	0,45
0,3	0,432	0,4
0,4	0,410	0,38
0,5	0,389	0,36
0,6	0,378	0,35



Σχήμα 12. Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού στην προσρόφηση της χρωστικής

Πίνακας 9. Επίδραση της συγκέντρωσης ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας προς τη προσροφούμενη ποσότητα ανά γραμμάριο προσροφητικού μέσου

Qe	Ce(mg/L)
12,170	50
5,350	45
4,333	40
2,525	38
2,100	36
1,833	35



Σχήμα 13. Ισόθερμη ρόφησης.

Από το σχήμα 13 της ισόθερμης ρόφησης παρατηρείται ότι ο παράγοντας C_e επιδρά στον παράγοντα Q_e . Από το σημείο αυτό και μετά σημειώνεται απότομη αύξηση.

4.5. Προσδιορισμός συντελεστών των ισόθερμων προσρόφησης

4.5.1. Freundlich

Με βάση τη βιβλιογραφία συσχετίστηκαν τα μεγέθη $\log Q_e$, $\log C_e$ και $\log Q_e$, C_e για την κατασκευή των ισόθερμων προσρόφησης, Freundlich και Langmuir αντίστοιχα και κατ' επέκταση την εύρεση του μηχανισμού προσρόφησης. Από τα παρακάτω σχήματα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα έδωσε το μοντέλο Freundlich καθώς όσο αυξάνεται το $\log Q_e$ αυξάνεται και το $\log C_e$.

Οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich προσδιορίζονται από τη γραφική παράσταση του $\log C_e$ ως προς $\log Q_e$ σύμφωνα με την εξίσωση :

$$\log Q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$$

Η κλίση της ευθείας είναι ίση με $1/n$ και η τεταγμένη επί της αρχής είναι ίση με $\log K_F$.

Επομένως, από την εξίσωση της ευθείας που λήφθηκε από το διάγραμμα

$$y = 3.999x - 5.429$$

$$1/n = 3,999 \rightarrow n = 0.25$$

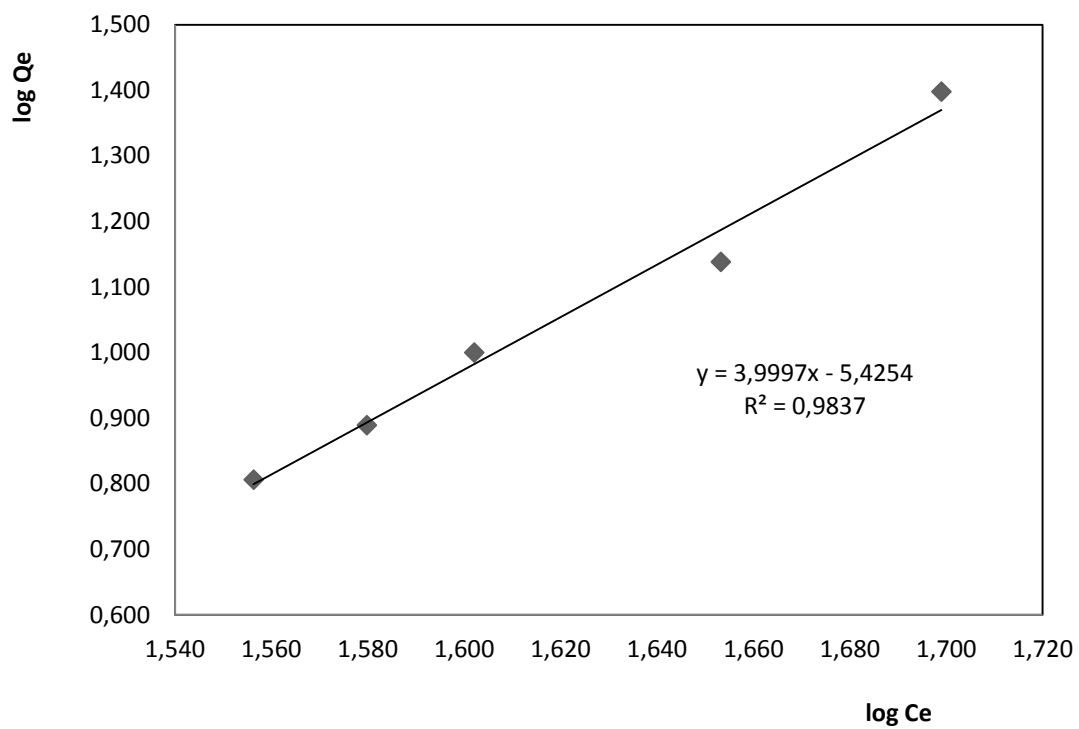
$$\log K_F = - 5.429 \rightarrow K_F = 10^{-5.429} = 6,5 * 10^{-6}$$

$$\text{Άρα } Q_e = 6,5 * 10^{-6} * C_e^{3,999}$$

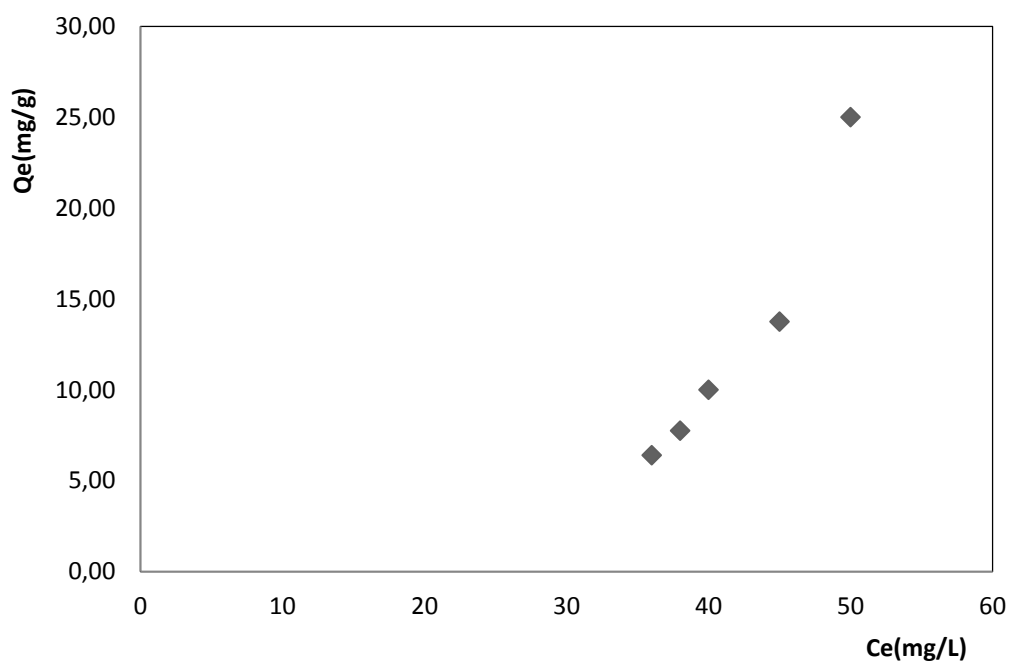
Από τα παραπάνω, διαπιστώθηκε ότι το προσροφητικό υλικό έχει αυξημένη τιμή K_F άρα μεγάλη χωρητικότητα. Η σταθερά $1/n$ της εξίσωσης Freundlich εκφράζει την ετερογένεια της επιφάνειας και παίρνει τιμές από 0 έως 1. Όσο η τιμή αυτή πλησιάζει την τιμή 0 τόσο πιο ετερογενής γίνεται η επιφάνεια. Στην περίπτωση αυτή η τιμή $1/n$ βρέθηκε κοντά στη μηδέν άρα το προσροφητικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε αποτελεί ένα μη ομοιογενές σύστημα.

Πίνακας 10. Αποτελέσματα επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων

m (g)	Ce (mg/L)	Co - Ce (mg/L)	m/V (g/L)	Qe= Co-Ce/(m/V) (mg/g)	log Qe (mg/g)	log Ce (mg/g)	χρόνος (min)
0	-	-	0,000	-	-	-	-
0,1	50	50,000	2,000	25,00	1,398	1,699	360
0,2	45	55,000	4,000	13,75	1,138	1,653	1440
0,3	40	60,000	6,000	10,00	1,000	1,602	2880
0,4	38	62,000	8,000	7,75	0,889	1,580	4320
0,5	36	64,000	10,000	6,40	0,806	1,556	5760



Σχήμα 14. Ισόθερμη Freundlich



Σχήμα 15. Ισόθερμη Langmuir

Όπως, παρατηρείται στο Σχήμα 14 και στο Σχήμα 15, η γραφική παράσταση της ισόθερμης Langmuir είναι καμπύλη γραμμή επομένως η χρήση της ισόθερμης προσρόφησης Langmuir είναι ακατάλληλη. Στο Σχήμα 14 παρατηρείται πως το προσροφητικό υλικό ακολουθεί την ισόθερμη Freundlich, ευθεία γραμμή με $R^2 = 0.9837$.

4.6. Κινητική προσρόφησης

Για την κινητική προσρόφησης έγινε μελέτη σε δύο επιπλέον θερμοκρασίες εκτός από τη θερμοκρασία δωματίου, τους 30°C ,40°C.

Πίνακας 11. Κινητική προσρόφησης για τους 20°C

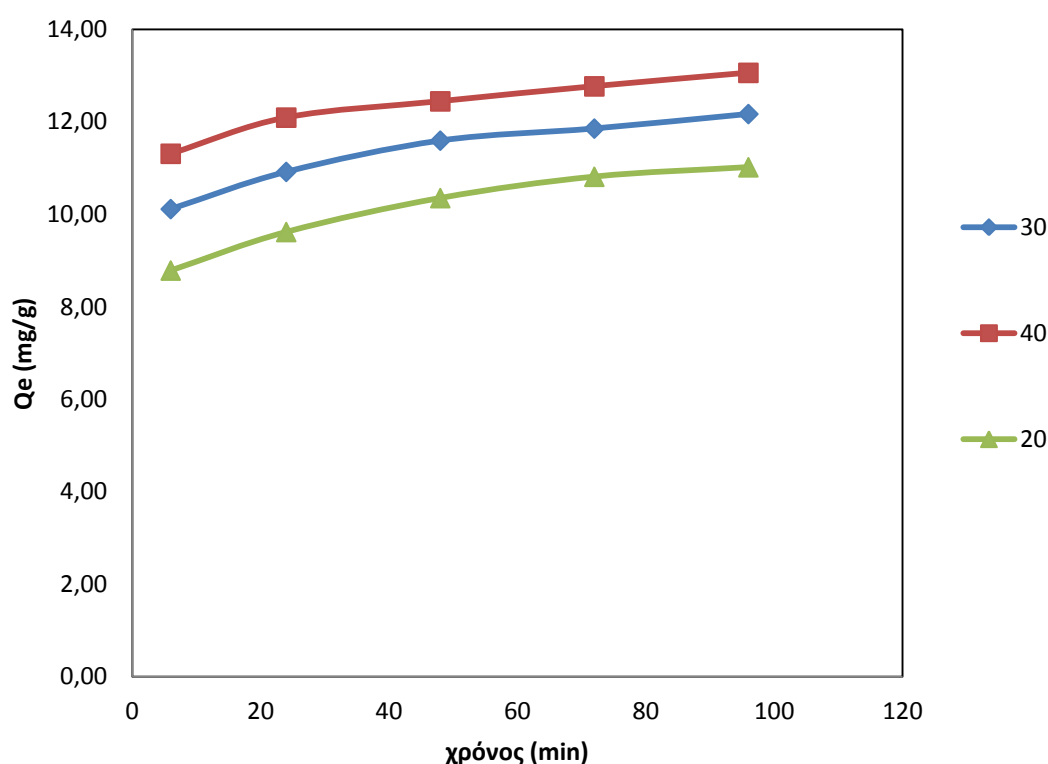
Χρόνος (min)	Ce	(Co-Ce)	(Co-Ce)/Co	((Co-Ce))/(m/v) (mg/g)
6	39,324	60,676	0,60676	10,1127
24	34,497	65,503	0,65503	10,9172
48	30,444	69,556	0,69556	11,5927
72	28,878	71,122	0,71122	11,8537
96	26,994	73,006	0,73006	12,1677

Πίνακας 12. Κινητική προσρόφησης για τους 30°C

Χρόνος (min)	Ce	(Co-Ce)	(Co-Ce)/Co	((Co-Ce))/(m/v) (mg/g)
6	32,148	67,852	0,67852	11,3087
24	27,456	72,544	0,72544	12,0907
48	25,345	74,655	0,74655	12,4425
72	23,398	76,602	0,76602	12,7670
96	21,648	78,352	0,78352	13,0587

Πίνακας 13. Κινητική προσρόφησης για τους 40°C

Χρόνος (min)	Ce	(Co-Ce)	(Co-Ce)/Co	((Co-Ce))/(m/v) (mg/g)
6	47,3	52,70	0,527	8,7833
24	42,3	57,70	0,577	9,6167
48	37,9	62,10	0,621	10,3500
72	35,13	64,87	0,6487	10,8117
96	33,9	66,10	0,661	11,0167



Σχήμα 16. Μεταβολή της φόρτισης με το χρόνο.

Στο Σχήμα 16 παρουσιάζεται η μεταβολή της φόρτισης με το χρόνο. Λόγω του μικροπορώδους, τα μόρια δυσχεραίνονται στη κίνηση στη τελική θέση προσρόφησης στη χαμηλή θερμοκρασία και γι αυτό έχουμε χαμηλή τιμή φόρτισης. Επιπρόσθετα, το φαινόμενο εξελίσσεται με το χρόνο και δεν έχει αποκατασταθεί πλήρως η ισορροπία.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας αποτελεί ο χαρακτηρισμός της δομής, της σύστασης και των ιδιοτήτων του $Al_{100}P_{15}Fe_{50}$ με διάφορες τεχνικές όπως: τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET), τεχνική κατανομής μεγέθους σωματιδίων (PSD) τεχνική περίθλασης ακτινών X (XRD) και στοιχειακής μικροανάλυσης (EDS). Από τις παραπάνω μεθόδους εξήχθει το συμπέρασμα ότι το προσροφητικό υλικό που μελετήθηκε έχει μικρό πορώδες, είναι καθαρό δηλαδή δεν έχει ξένες προσμίξεις. Από τη μέτρηση των δειγμάτων, με την τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου, προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, $80.9649 \text{ m}^2/\text{g}$, ο όγκος των πόρων, $0.106837 \text{ cm}^3/\text{g}$ και το μέγεθος πόρων 52.7817 \AA . Έπειτα, από τη μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων όπως της τιμής του pH, της ποσότητας προσροφητικού και του χρόνου παραμονής διεξάχθηκαν τα εξής συμπεράσματα: Το προσροφητικό υλικό έχει καλύτερη επίδραση στην βασική περιοχή, με την αύξηση της ποσότητας του προσροφητικού μέσου μειώνεται και η προσροφητική ικανότητα του υλικού προσρόφησης. Επιπρόσθετα, η προσροφητική ικανότητα μειώνεται απότομα μέχρι το 80% με την αύξηση του χρόνου. Μετά το πέρας των 24 ωρών ο ρυθμός μείωσης της προσροφητικής ικανότητας είναι σχεδόν σταθερός. Για την εξήγηση του μηχανισμού ρόφησης, τα πειραματικά δεδομένα επεξεργάστηκαν με βάση τα μοντέλα Freundlich και Langmuir. Το $Al_{100}P_{15}Fe_{50}$ λόγω του ασθενούς δεσμού προσρόφησης αλλά και της μικρής χωρητικότητας των πόρων του (πράγμα που επιβεβαιώθηκε τόσο από τη μέθοδο BET όσο και από την τιμή K_F της εξίσωσης Freundlich), αποτελεί ένα υλικό μέτριας προσροφητικής ικανότητας για την προσρόφηση διαλύματος χρωστικών τύπου μπλε του μεθυλενίου. Τέλος, διεξάχθηκε το πείραμα της κινητικής προσρόφησης και αναπτύχθηκε η γραφική παράσταση της μεταβολής της φόρτισης του προσροφητικού υλικού με αποτέλεσμα τα μόρια δυσχεραίνονται στη κίνηση στη τελική θέση προσρόφησης στη χαμηλή θερμοκρασία και γι αυτό έχουμε χαμηλή τιμή φόρτισης.

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

- Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του $\text{Al}_{100}\text{P}_{15}\text{Fe}_{50}$ υπό την επίδραση διαφορετικών τιμών θερμοκρασίας.
- Μελέτη της δυνατότητας εκρόφησης του $\text{Al}_{100}\text{P}_{15}\text{Fe}_{50}$.
- Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του $\text{Al}_{100}\text{P}_{15}\text{Fe}_{50}$ σε άλλου τύπου χρωστικές.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

7.1. Ελληνική βιβλιογραφία

- ❖ Αναστασιάδου Κ. (2011). *Μελέτη της προσρόφησης ιόντων μολύβδου και νικελίου από μη απομελανωμέν μηχανική χαρτομάζα*. Διπλωματική εργασία.
- ❖ Γιαννακουδάκης Δ. (2010). *Μελέτη της αμομάκρυνσης χρωστικών από υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο της προσρόφησης σε ενεργούς άνθρακες*. Διπλωματική εργασία, Θεσσαλονίκη.
- ❖ Ζαχαρής Κ. (2013). *Σημειώσεις Ενόργανης ανάλυσης*. Τεχνολογίας Τροφίμων, ΑΤΕΙΘ.
- ❖ Καρασμανόγλου Σ., Λιάμος Δ., (2012). *Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας ολιβίνη σε υδατικά διαλύματα μπλε του μεθυλενίου*. Διπλωματική εργασία.
- ❖ Κομνηνού Φ. (2006). *Δομικός χαρακτηρισμός υλικών με τις τεχνικές της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας*.
- ❖ Λιούτας Χ. (2009). *Σημειώσεις για την Εισαγωγή στις Τεχνικές της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας – Μικροσκοπίες Σαρώσεως*. Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών.
- ❖ Λιτσαρδάκης Γ. (2004). *Περίθλαση Ακτίνων Χ*. Σημειώσεις για το Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών.
- ❖ Μπαμπή Κ. (2008). *Μελέτη της απομάκρυνσης με προσρόφηση από ενεργό άνθρακα των οργανικών παραπροϊόντων της χλωρίωσης του πόσιμου νερού*. Διδακτορική διατριβή.
- ❖ Σκλαρή Σ. (2012). *Σημειώσεις Τεχνολογία Νερού*. Τεχνολογίας Τροφίμων, ΑΤΕΙΘ.

7.2. Ξένη βιβλιογραφία

- ❖ Arora H., LeChevalier M.W. and Dixon K.L. (1997). *DBP occurrence survey, AWWA*. **89** (6), 60 -68.
- ❖ Aptel G., Petrakis D., Jones D., Roziere J., Pomonis P., (1998). *Mesoporous Al-Fe-P-O solids prepared in non aqueous medium structure and surface acid catalytic behaviour*
- ❖ Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrews R., Rao A., Martin-Gullon I. and Grulke E. (2001). *Carbon materials in environmental applications, in: L.R. Radovic (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon*, vol. **27**, Marcel Dekker, New York, 2001, pp 1–66.
- ❖ Ghosh D., Bhattacharyya K.G. (2002). *Adsorption of methylene blue on kaolinite*, Appl. Clay Sci. **20**, 295–300.
- ❖ Ho Y.S. and McKay G. (1999). *Water Res.* **33** p. 578.
- ❖ Ho Y.S., McKay G. (2003). *Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents*, Process Biochem. **38**, 1047–1061.
- ❖ Jain A.K., Gupta V.K., Bhatnagar A. and Suhas K. (2003). *Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes*, J. Hazard. Mater. **31–42**.
- ❖ Lambert S.D. and Graham N.J.D. (1995). *Removal of non-specific dissolved organic matter from upland potable water supplies-I. Adsorption*, J. Water Research, **29** (10), 2421-2426.
- ❖ Lambert S.D. and Graham N.J.D. (1995). *Removal of non-specific dissolved organic matter from upland potable water supplies-II. Ozonation and adsorption*, J. Water Research, **29** (10), 2427-2433.
- ❖ Matsui Y., Kamei T., Yuasa A. and Tambo N. (1996). *Adsorption capacity of organic pesticides on granular activated carbon*, J. Water Supply, **14** (2), 31-41.
- ❖ McCabe W., Smith J. and Harriot P. (2003). *Βασικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής*, 6^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- ❖ Najm I.N., Snoeyink V.L., Suidan M.T., Lee C.H. and Richard Y. (1990). *Adsorption on Powdered Activated Carbon: Effect of Particle Size and Background Organics*, AWWA, **82** (1), 65.

- ❖ Newcombe G. (1994). *Activated carbon and soluble humic substances: Adsorption, desorption, and surface charge effects*, Journal of colloid and interface science, **164**, 452-462
- ❖ Newcombe G., Drikas M. and Hayes R. (1997b). *Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2- methylisoborneol*, J. Water Research, **31** (5), 1065-1073.
- ❖ Newcombe G., Hayes R. and Drikas M. (1993). *Granular activated carbon: importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics*, J.Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **78** (10), 65-71
- ❖ Pontius F.W. (1995). *An update of the federal drinking water regulations*, AWWA, **87**, 48-57.
- ❖ Ramavandia B. and Asgarib G. (2012). *Biosorption of Free Cyanide from Wastewater onto Eggshell Waste: Mechanism, Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Analysis*, Faculty of Health, Bushehr University of Medical Sciences.
- ❖ Semmens M.J., Norgaard G.E., Hohenstein G. and Staples A.B. (1986a). *Influence of pH on the removal of organics by granular activated carbon*, J. AWWA, **78** (5), 89-93
- ❖ Tan I.A.W., Ahmad A.L. and Hameed B.H. (2008). *Adsorption of basic dye on high-surfacearea activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, J. Hazard. Mater. **154**, 337–346.
- ❖ Tan I.A.W., Ahmad A.L. and Hameed B.H. (2008). *Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies*, Desalination **225**, 13–28.