



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

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ  
ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ**



ΦΥΣΣΑ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ

ΣΩΠΙΔΟΥ ΙΩΑΝΝΑ

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ  
ΠΑΠΑΣΤΕΡΓΙΑΔΗΣ ΕΥΘΥΜΙΟΣ**

**ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2014**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, στα εργαστήρια τεχνολογίας νερού και αλιευμάτων του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων.

Σε αυτό το σημείο θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τον καθηγητή μας κ. Παπαστεργιάδη Ευθύμιο για την επίβλεψη, το ενδιαφέρον, τη συμπαράστασή και την υπομονή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα θέλαμε να απευθύνουμε στον καθηγητή κ. Πέτρο Σαμαρά για τις παρατηρήσεις και τις διορθώσεις του στο διάστημα της εκπόνησης της εργασίας.

Θα ήταν παράληψη εάν δεν ευχαριστούσαμε θερμά τον κ. Αθανάσιο Ζώτο και την κ. Λαμπρινή Κατσικούδη καθώς και την κ. Αγάπη από το τμήμα εδαφολογίας για την υπομονή τους την βοήθεια τους καθ' όλο το διάστημα του πειραματικού μέρους της διπλωματικής μας.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετήθηκε η ικανότητα προσρόφησης της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου σε δύο διαφορετικά προσροφητικά υλικά που είναι ο ζεόλιθος και ο ζωικός άνθρακας. Ο λόγος είναι γιατί οι χρωστικές και συγκεκριμένα η χρωστική μπλε του μεθυλενίου είναι επικίνδυνη για το περιβάλλον, την υγεία του ανθρώπου αλλά και των υδρόβιων ζώων.

Στην συνέχεια μελετήθηκε ο χαρακτηρισμός της δομής τους, της σύστασης και των ιδιοτήτων τους με διάφορες τεχνικές όπως : τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET) και στοιχειακής μικροανάλυσης (EDS) και τέλος οι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση.

Διαπιστώθηκε πως οι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση είναι η θερμοκρασία, το pH, η ποσότητα των προσροφητικών υλικών και ο χρόνος επαφής των προσροφητικών μέσων με τα προσροφητικά υλικά. Παρατηρήθηκε πως τα δείγματα ζεόλιθου και ζωικού άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σε καθαρή μορφή απαλλαγμένα από προσμίξεις, με ομοιόμορφη κατανομή χωρίς ετερογένειες.

Ενδιαφέρον παρουσιάζεται πάνω στην προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου και του ζωικού άνθρακα τα οποία φαίνεται να παρουσιάζουν διαφορές. Συγκεκριμένα ο ζεόλιθος προσροφάει την μεγαλύτερη ποσότητα μπλε του μεθυλενίου στα 0,8g ζεόλιθου πράγμα που αντικρούει την άποψη ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του προσροφητικού στο διάλυμα τόσο αυξάνεται και η προσρόφηση της χρωστικής σε αυτό. Από την άλλη πλευρά ο ζωικός άνθρακας παρουσιάζει γραμμική αύξηση της προσροφητικής ικανότητας όσο αυξάνεται η ποσότητά του. Οι βέλτιστες τιμές της προσρόφησης σημειώθηκαν για τον ζεόλιθο σε χρόνο 10h, θερμοκρασία 30°C, και τιμή pH=3-10. Η προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου δεν επηρεάζεται από το pH, ενώ για τον ζωικό άνθρακα είναι οι 24h, θερμοκρασία 20°C και 30°C και τιμή pH=10.

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 για τον ζωικό άνθρακα ενώ το μοντέλο Langmuir για τον ζεόλιθο.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδα

1. Εισαγωγή.....	7
2. Θεωρητικό μέρος.....	9
2.1 Προσρόφηση.....	9
2.1.1. Ορισμός - είδη προσρόφησης.....	9
2.1.2. Παράγοντες που επιδρούν στην Προσρόφηση.....	10
2.1.3 Είδη προσρόφησης.....	11
2.1.3.1 Φυσική προσρόφηση.....	11
2.1.3.2 Χημική προσρόφηση.....	12
2.1.3.3 Προσρόφηση ανταλλαγής ιόντων.....	12
2.1.3.4 Θερμοδυναμική βάση της προσρόφησης.....	13
2.1.4 Ταξινόμηση μοντέλων προσρόφησης.....	13
2.1.4.1 Ανάπτυξη των Ισόθερμων Προσρόφησης.....	13
2.1.4.2 Μοντέλο Langmuir.....	15
2.1.4.3 Μοντέλο Freundlich.....	16
2.1.5 Κινητικά μοντέλα της προσρόφησης.....	18
2.1.5.1 Κινητικές προσρόφησης.....	19
2.1.5.2 Αντίδραση μηδενικής τάξης .....	19
2.1.5.3 Αντίδραση πρώτης τάξης(Pseudo-first order).....	20
2.1.5.4 Αντίδραση δεύτερης τάξης(Pseudo-second order).....	20
2.1.6 Εφαρμογές της διεργασίας προσρόφησης.....	21
2.1.7 Προσροφητικά υλικά.....	22
2.1.7.1 Ενεργός άνθρακας.....	22
2.1.7.2 Βωξίτης.....	23
2.1.7.3 Χιτοζάνη.....	23

2.1.7.4 Περλίτης.....	24
2.1.7.5 Ενεργά αργιλώδη εδάφη.....	24
2.2 Ζωικός άνθρακας.....	25
2.3 Ζεόλιθος.....	26
3. Πειραματικό μέρος.....	29
3.1 Υλικά.....	29
3.2 Πειράματα προσρόφησης.....	31
3.2.1 Μέθοδος προσδιορισμού της χρωστικής.....	31
3.2.2 Φασματοφωτομετρική ανάλυση (UV_Vis).....	32
3.2.3 Πρότυπη καμπύλη αναφοράς.....	34
3.2.4 Προσδιορισμός της χρωστικής.....	35
3.2.5 Περιγραφή των πειραμάτων προσρόφησης.....	36
3.2.5.1 Επίδραση του χρόνου παραμονής.....	36
3.2.5.2 Επίδραση της ποσότητας των προσροφητικών.....	37
3.2.5.3 Επίδραση της τιμής του pH.....	37
3.2.5.4 Επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου παραμονής	38
3.2.5.5 Ισόθερμες προσρόφησης.....	39
4. Αποτελέσματα.....	40
4.1 Δομικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά του ζεόλιθου και βιοάνθρακα	
.....	40
4.1.1. Τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET).....	40
4.1.3. Τεχνική στοιχειακής μικροανάλυσης (EDS).....	46
4.2 Μελέτη της προσρόφησης.....	49
4.2.1 Προσδιορισμός συντελεστών των ισόθερμων προσρόφησης	
ζεόλιθου και ζωικού άνθρακα.....	49
4.2.2 Επίδραση του χρόνου παραμονής.....	59
4.2.3 Επίδραση της ποσότητας των προσροφητικών.....	62

4.2.4 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	67
4.2.5 Επίδραση της τιμής του pH.....	70
5. Συμπεράσματα.....	73
6.Προτάσεις για μελλοντικές εργασίες.....	74
7.Βιβλιογραφία.....	75

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Πολλές βιομηχανίες όπως η κλωστοϋφαντουργία και εκτύπωσης χρησιμοποιούν βαφές και χρωστικές ουσίες, επομένως, παράγουν έντονα χρωματισμένα απόβλητα. Η διάθεση των αποβλήτων αυτών στα ύδατα προκαλεί περιβαλλοντικά προβλήματα τόσο στα υδρόβια ζώα όσο και στον ανθρώπινο οργανισμό (Wang & Zhu, 2006).

Οι περισσότερες βαφές και χρωστικές ουσίες είναι καρκινογόνες και μεταλλαξιγόνες. Μεταξύ αυτών το μπλε του μεθυλενίου είναι μια ετεροκυκλική αρωματική χημική ένωση με μοριακό τύπο  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  σύμφωνα με τους Jamil et al. (2011). Συγκεκριμένα είναι μια κατιονική χρωστική που καταλήγει στα λύματα, η οποία σχετίζεται με τον κίνδυνο όταν έρθει σε επαφή με τα μάτια, καθώς επίσης υπάρχει και δυνατότητα ναυτίας, εμετού και διάρροιας (Rida et al. 2013).

Η απομάκρυνση των βαφών από τα λύματα μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες τεχνικές, όπως καθίζηση, κροκίδωση, προσρόφηση, ανταλλαγή ιόντων και διαχωρισμού μεμβρανών (Jamil et al. 2011). Ωστόσο, καμία από όλες αυτές τις μεθόδους δεν ήταν επιτυχής όσον αφορά την αφαίρεση χρωμάτων από τα λύματα εντελώς. Η προσρόφηση είναι ίσως η απλούστερη διαδικασία για την αφαίρεση βαφής σύμφωνα με τους Wang et al. (2006).

Τεχνικές προσρόφησης έχουν αποδειχθεί επιτυχής στην απομάκρυνση οργανικού χρώματος με ενεργοποιημένο άνθρακα. Είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο προσροφητικό λόγω της υψηλής του ικανότητας για την προσρόφηση των οργανικών υλικών. Ωστόσο, λόγω του υψηλού κόστους και της δυσκολίας αναγέννησης, φθηνότερα προσροφητικά είναι ο ζεόλιθος, ο βιοάνθρακας και οι άργιλοι όπως καολίνη και μπεντονίτης τα οποία εξετάζονται ως εναλλακτικά προσροφητικά χαμηλού κόστους (Rida et al. 2013).

Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι ασφαλή και φιλική προς το περιβάλλον και φυσικά μία από τις πιο σημαντικές εμπορικές εφαρμογές των φυσικών ζεόλιθων είναι η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα λύματα επίσης ιόντων αμμωνίας και βαφές σύμφωνα με τους Han et al. (2009). Η δομή των

ζεόλιθων αποτελείται από τρισδιάστατα πλαίσια  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$  και έχει τετραεδρική δομή (Jamil et al. 2011).

Τα τελευταία χρόνια, ο ζωικός άνθρακας έχει προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς είναι ένα νέο προσροφητικό μέσο λόγω της ισχυρής προσροφητικής συγγένειας του με τους οργανικούς ρύπους (Jong-Kwon et al. 2014). Η μετατροπή των ζωικών υπολειμμάτων σε βιοάνθρακα έχει δυνητικά οικονομικά οφέλη επειδή συμβάλει στη μείωση των αποβλήτων της γεωργίας, στην παραγωγή ενέργειας από τη βιομάζα και μειώνει τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου (Meng et al. 2013).

Η προσρόφηση των οργανικών μορίων σε ένα προσροφητικό, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το pH του διαλύματος, τη δομή και τη συγκέντρωση του μορίου προσρόφησης, την ιονική ισχύ της διασποράς και τη δομή του προσροφητικού (Rida et al. 2013)

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της δομής του ζεόλιθου και του βιοάνθρακα με διάφορες τεχνικές όπως (BET), (PSD) και (EDS) καθώς και η εκτίμηση της προσροφητικής του ικανότητας για την χρωστική μπλε του μεθυλενίου ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ ). Μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως της τιμής του pH, της ποσότητας προσροφητικού, του χρόνου παραμονής και της θερμοκρασίας για την εύρεση βέλτιστων συνθηκών για την προσρόφηση και έγινε σύγκριση μεταξύ των δύο προσροφητικών. Τέλος προκειμένου να εξηγηθεί ο μηχανισμός ρόφησης τα πειραματικά δεδομένα επεξεργάστηκαν με βάση τα μοντέλα Freundlich και Langmuir.



## 2.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Προσρόφηση

#### 2.1.1 Ορισμός - είδη προσρόφησης

Η προσρόφηση αποτελεί ένα επιφανειακό φαινόμενο κατά το οποίο λαμβάνει χώρα η συσσώρευση ή η συγκέντρωση μιας ουσίας στην επιφάνεια ή διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Οι φάσεις αυτές μπορεί να ακολουθούν κάποιον από τους παρακάτω συνδυασμούς: υγρού-υγρού, υγρού-στερεού, αερίου-υγρού και αερίου-στερεού. Η φάση στην επιφάνεια της οποίας συμβαίνει η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ενώ η ουσία που προσροφάται χαρακτηρίζεται προσροφημένη ουσία.

Η προσρόφηση στην επιφάνεια στερεών υλικών έχει μεγάλη περιβαλλοντική σημασία, κυρίως για την αποτελεσματική απομάκρυνση ρύπων από υδάτινα και αέρια ρεύματα. Οφείλεται δε, 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.

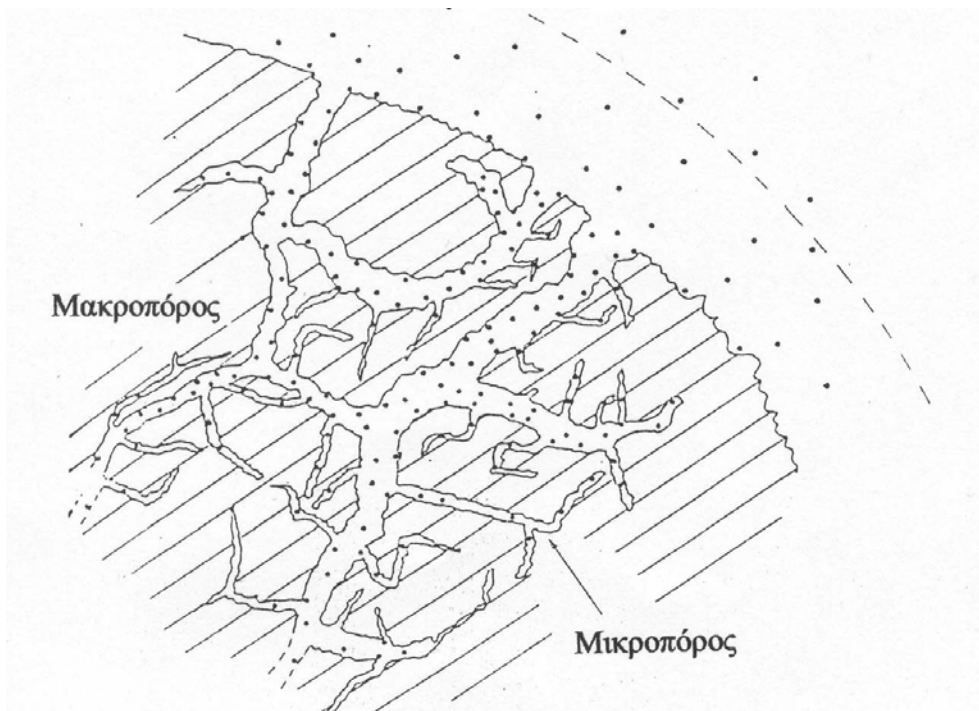
Η διεργασία της προσρόφησης δεν έχει χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων, αλλά οι απαιτήσεις για καλύτερη ποιότητα εκρών από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένης και της μείωσης της τοξικότητας, έχουν οδηγήσει στην εντατική εξέταση και χρήση της διεργασίας της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα. Η επεξεργασία υγρών αποβλήτων με ενεργό άνθρακα συνήθως θεωρείται ως στάδιο τριτοβάθμιας επεξεργασίας για νερό το οποίο έχει ήδη υποστεί βιολογική επεξεργασία. Ο άνθρακας στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ενός τμήματος της διαλυτής οργανικής ύλης που έχει απομείνει (Σκλαρή 2012).

### 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.

Η φύση του προσροφητικού μέσου είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει την προσρόφηση. Οι βασικοί τύποι των προσροφητικών μέσων περιλαμβάνουν τον ενεργό άνθρακα, τα συνθετικά πολυμερή και τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο, αν και τα συνθετικά πολυμερή και τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο χρησιμοποιούνται σπάνια για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων λόγω του υψηλού τους κόστους.

Μεγάλο ενδιαφέρον συγκεντρώνεται σε προσροφητικά μέσα που παρουσιάζουν πορώδη δομή, λόγω της μεγάλης εσωτερικής τους επιφάνειας, όπως ο ενεργός άνθρακας.



**Σχήμα 1 :** Εσωτερική δομή ενός πορώδους προσροφητικού μέσου.

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η εσωτερική δομή ενός πορώδους προσροφητικού μέσου. Οι πόροι που υπάρχουν στο εσωτερικό ενός σωματιδίου διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες κατά IUPAC ανάλογα με τη μέση τιμή της διαμέτρου ενός πόρου, μακροπόροι με μέση διάμετρο  $>50$  nm, μεσοπόροι με μέση διάμετρο 2-50 nm και μικροπόροι με μέση διάμετρο  $<2$ , θεωρώντας ότι ο πόρος έχει κυλινδρικό και ομοιόμορφο σχήμα.

Η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος και το σχήμα των πόρων στο εσωτερικό των σωματιδίων αλλά και το μέγεθος των σωματιδίων είναι οι βασικές φυσικές ιδιότητες του προσροφητικού μέσου που επηρεάζουν άμεσα την προσροφητική ικανότητά του καθορίζοντας τόσο τη διαθέσιμη για προσρόφηση επιφάνεια, όσο και το μέγεθος των μορίων που μπορούν να προσροφηθούν. Ως ειδική επιφάνεια ορίζεται η επιφάνεια του στερεού προσροφητικού μέσου ανά μονάδα μάζας του. Εφόσον η προσρόφηση είναι επιφανειακό φαινόμενο, η έκτασή της είναι ανάλογη της ειδικής επιφάνειας και αυξάνεται με αύξηση της ειδικής επιφάνειας ( Σκλαρή 2012).

### **2.1.3 Είδη προσρόφησης**

Η προσρόφηση διακρίνεται γενικά στη φυσική την χημική και την ιοντοανταλλακτική προσρόφηση.

#### **2.1.3.1 Φυσική προσρόφηση**

Η φυσική προσρόφηση οφείλεται σε δυνάμεις van der Waals (διασπορά-άπωσης) και σε ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις πόλωσης δίπολου. Οι δυνάμεις van der Waals εμφανίζονται σε κάθε περίπτωση που υπάρχει φυσική προσρόφηση ενώ οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις υπάρχουν μόνο στην περίπτωση όπου οι προσροφητές έχουν ιονική δομή. Η φυσική προσρόφηση έχει χαμηλή θερμότητα προσρόφησης, δεν είναι ειδική και η συνεισφορά της είναι πολύ σημαντική μόνο σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Επιτυγχάνεται πολύ γρήγορα, είναι αντιστρεπτή διαδικασία και δεν περιλαμβάνει μεταφορά ηλεκτρονίων ούτε διάσταση των προσροφούμενων ουσιών (Ruthven, 1984).

### **2.1.3.2 Χημική προσρόφηση**

Η χημική προσρόφηση είναι αποτέλεσμα δημιουργίας χημικών δεσμών μεταξύ των προσροφούμενων ουσιών και της επιφάνειας του προσροφητικού και μπορεί να λάβει χώρα με τέσσερις διαφορετικούς μηχανισμούς:

α) ανταλλαγή ιόντων

β) πρωτονίωση στην επιφάνεια των πυριτικών αλάτων, στην επιφάνεια των κολλοειδών με αντίδραση της βασικής ουσίας με τα υδρογονοκατιόντα στην θέση ανταλλαγής

γ) πρωτονίωση της ουσίας μέσα στην υδατική φάση ακολουθώντας προσρόφηση του μορίου μέσω ανταλλαγής ιόντων και

δ) όταν το σύστημα έχει νερό ενυδάτωσης,

τότε λαμβάνει χώρα αντίδραση μεταξύ της ουσίας και των πρωτονίων που προέρχονται από τη διάσταση του νερού που βρίσκεται στην επιφάνεια, ή των πρωτονίων του νερού τα οποία έχουν σχηματίσει σύμπλοκα με τα κατιόντα ανταλλαγής (Bailey and White, 1970).

### **2.1.3.3 Προσρόφηση ανταλλαγής ιόντων**

Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια διεργασία στην οποία στερεά σωματίδια που περιέχουν ανταλλάξιμα προϊόντα κατιόντα ή ανιόντα έρχονται σε επαφή με ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, αλλάζοντας έτσι την σύσταση του διαλύματος. Η διεργασία αυτή βρίσκει πολλές εφαρμογές στην αποσκλήρυνση του νερού, ανταλλάσσοντας ιόντα ασβεστίου με ιόντα νατρίου και στην απομάκρυνση των ορυκτών αλάτων του νερού απομακρύνοντας ανιόντα και κατιόντα. Η διεργασία εφαρμόζεται επίσης στην ανάκτηση των μετάλλων από αραιά διαλύματα και στον διαχωρισμό των προϊόντων από βιοαντιδραστήρες. Μερικά φυσικά υλικά, όπως οι πηλοί και οι ζεόλιθοι, έχουν την ικανότητα ιοντοανταλλαγής, όμως στις περισσότερες διεργασίες χρησιμοποιούνται ιοντοανταλλακτικές ρητίνες. Αυτές προέρχονται από οργανικά πολυμερή, όπως το πολυστυρένιο διασταυρωμένης αλυσίδας στο οποίο έχουν προστεθεί ομάδες που μπορούν να ιονιστούν (McCabe et al. 2003).

### **2.1.3.4 Θερμοδυναμική βάση της προσρόφησης**

Ένα σωματίδιο που βρίσκεται στη κύρια φάση ενός υλικού, λ.χ. το μόριο ενός αερίου ή μιας ουσίας διαλυτοποιημένης σε ένα υγρό, μπορεί να θεωρηθεί ότι κινείται απρόσκοπτα προς τις τρεις διαστάσεις. Προσροφούμενο το σωματίδιο χάνει την ελευθερία κίνησης στον άξονα τον κάθετο προς την επιφάνεια, αφού κάτι τέτοιο θα ισοδυναμούσε σε εκρόφηση (το αντίστροφο της προσρόφησης). Η κίνηση του σωματιδίου πλέον περιορίζεται στο επίπεδο της επιφάνειας, στην οποία είναι προσροφημένο. Ο περιορισμός της ελευθερίας κίνησης από τρεις σε δύο διαστάσεις ισοδυναμεί με μείωση της εντροπίας. Από τον δεύτερο νόμο  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  προκύπτει ότι για να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα ένα αντιεντροπικό φαινόμενο σαν την προσρόφηση, πρέπει να μειωθεί η ενθαλπία δηλαδή η προσρόφηση πρέπει να είναι εξώθερμη. Κατά τα παραπάνω, σε συνθήκες ισορροπίας, η προσρόφηση είναι εκτενέστερη σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ περιορίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Ριτζούλης 2010).

### **2.1.4 Ταξινόμηση μοντέλων προσρόφησης**

#### **2.1.4.1. Ανάπτυξη των Ισόθερμων Προσρόφησης**

Στη μελέτη μιας διεργασίας προσρόφησης, η εύρεση μιας σχέσης που εκφράζει την ποσοτική κατανομή μιας ουσίας μεταξύ υδατικής και στερεάς φάσης είναι ιδιαίτερα σημαντική. Για να περιγραφούν οι καταστάσεις ισορροπίας σε ένα σύστημα προσρόφησης, ο συνηθέστερος τρόπος είναι η κατασκευή της ισόθερμης προσρόφησης, που ορίζεται ως η γραφική απεικόνιση της μεταβολής της ποσότητας της ουσίας η οποία προσροφάται ανά μονάδα μάζας ή επιφάνειας του προσροφητικού συναρτήσει της συγκέντρωσης της ουσίας στην παρακείμενη ομογενή φάση, με την οποία η πρώτη βρίσκεται σε ισορροπία για σταθερή θερμοκρασία. Η μορφή των ισόθερμων προσρόφησης για κάθε εξεταζόμενο σύστημα παρέχει ποιοτικές πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό ρόφησης, το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται, καθώς και το ποσοστό της επικάλυψης της επιφάνειας του στερεού από την προσροφούμενη ουσία (Βαγή, 2007; Κατσογιάννης, 2002;

Σαμαράς, 1995). Οι ισόθερμες προσρόφησης, περιγράφονται συνήθως με μαθηματικές σχέσεις που προκύπτουν από τη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας σε εμπειρικές ή θεωρητικές σχέσεις. Η σύνδεση με τον προσροφητή είναι δυνατό να αφορά σε μία ή και περισσότερες ουσίες. Μπορούμε, δηλαδή, να αναφερθούμε σε μονοσυστατική και πολυσυστατική προσρόφηση.

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας, που μπορεί να κατακρατηθεί από ένα προσροφητικό μέσο, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά, την συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας και την θερμότητα. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ουσίας αποτελούν η διαλυτότητα η μοριακή δομή, το μοριακό βάρος, η πολικότητα και ο βαθμός κορεσμού των υδρογονανθράκων. Γενικά η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται, προσδιορίζεται ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε μια σταθερή θερμοκρασία και η τελική συνάρτηση καλείται ισόθερμη προσρόφησης (Metcalf & Eddy, 2003).

Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την ισορροπία υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

Όπου:

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

**Co** :αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας, mg/L

**Ce** :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

### 2.1.4.2 Μοντέλο Langmuir

Μια από τις απλούστερες αλλά και ευρύτερα χρησιμοποιούμενες εξισώσεις ισόθερμων είναι αυτή του Langmuir. Διατυπώθηκε αρχικά για την περιγραφή της προσρόφησης των αερίων από στερεά και βασίζεται στις εξής παραδοχές:

- Η προσρόφηση εμφανίζεται πάνω σε επίπεδες ομογενείς επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων και μπορούν να κρατήσουν μόνο ένα μόριο ανά θέση. Το μέγιστο της προσρόφησης προκύπτει από τη μονοστοιβαδική κάλυψη.

- Η προσρόφηση είναι αναστρέψιμη.

- Η δέσμευση του μορίου μπορεί να είναι φυσική ή χημική αλλά οπωσδήποτε αρκετά ισχυρή ώστε να μην παρατηρείται πλευρική μετατόπιση των μορίων πάνω στην επιφάνεια (“εντοπισμένη” προσρόφηση).

- Όλες οι θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια είναι ενεργειακά και στερεοχημικά ανεξάρτητες από την ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί. Οι δυνάμεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων είναι αμελητέες σε σχέση με τις δυνάμεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων και της επιφάνειας, μην επιτρέποντας την ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων. Αυτό σημαίνει ότι τα ήδη προσροφημένα ποσά δεν επηρεάζουν το ρυθμό προσρόφησης ανά ενεργό κέντρο.

Η ισόθερμη του Langmuir προέκυψε από θεωρητική προσέγγιση και ορίζεται ως

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

όπου:

$Q_{eq}$  η απολαβή της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα βάρους προσροφητικού ( mg g<sup>-1</sup> ή mmol g<sup>-1</sup>),

$C_{eq}$  η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mgL<sup>-1</sup> ή molL<sup>-1</sup>),

**Q<sub>max</sub>** 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<sup>-1</sup>), και

**K<sub>L</sub>** σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης ή η συγγένεια μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου (L mmol<sup>-1</sup> ή Lmg<sup>-1</sup>).

Με γραμμικό μετασχηματισμό της προηγούμενης σχέσης (1) 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<sub>eq</sub>, C<sub>eq</sub>/Q<sub>max</sub>) είναι δυνατόν να βρεθούν η κλίση και η τετμημένη επί την αρχή της ευθείας που απεικονίζεται και να υπολογισθούν οι σταθερές Q<sub>max</sub> και K<sub>L</sub>. 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 (Βαγή, 2007; Σαμαράς, 1995).

### 2.1.4.3 Μοντέλο Freundlich

Μια βελτιωμένη μορφή του μοντέλου Langmuir προτάθηκε από τον Freundlich, ο οποίος θεώρησε ότι η ισόθερμος σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια αποτελούμενη από ετερογενή κέντρα. Στην περίπτωση αυτή, το ολικό ποσό που προσροφάται είναι ίσο με το άθροισμα των ισόθερμων Langmuir, το καθένα με τη δική του θερμότητα προσρόφησης.



Η ισόθερμη Freundlich προέκυψε εμπειρικά το 1912 και ορίζεται ως εξής:

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

όπου:

$x/m$  = η μάζα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)

$K_f$  = ο παράγοντας χωρητικότητας Freundlich

(mg προσροφημένης ουσίας/g προσροφητικού μέσου)

$C_e$  = η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση, (mg/L)

$1/n$  = η παράμετρος έντασης του Freundlich

Οι παράμετροι  $K_f$  και  $1/n$  σχετίζονται με την ικανότητα και την ένταση της προσρόφησης αντίστοιχα, είναι γνωστές και σαν **σταθερές του Freundlich** και ελαττώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Λογαριθμίζοντας την εξίσωση (1) 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 τεταγμένη επί την αρχή  $\log K_F$ . Με αυτό τον τρόπο υπολογίζονται γραμμικά οι σταθερές προσρόφησης  $K_F$  και  $1/n$ . Όταν ο συντελεστής  $K_f$  λαμβάνει μικρές τιμές, η συγκέντρωση της ουσίας στη στερεά φάση διατηρείται σταθερή ανεξάρτητα από τις μεταβολές στη συγκέντρωση  $C_e$ . Στην περίπτωση αυτή αναπτύσσονται ισχυρές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μόρια της ουσίας και τη στερεή επιφάνεια και η διεργασία είναι μη αντιστρεπτή. Αντίθετα, για υψηλές τιμές του  $K_f$ , η συγκέντρωση στη στερεή φάση μεταβάλλεται σημαντικά ακόμα και για μικρές

μεταβολές του  $C_e$ . Η παράμετρος  $n$  αποτελεί ένδειξη της απόκλισης της προσρόφησης από τη γραμμικότητα. Εάν η τιμή του  $n$  είναι μικρότερη, ίση ή μεγαλύτερη της μονάδας η προσρόφηση χαρακτηρίζεται ως ευνοϊκή, γραμμική ή μη ευνοϊκή αντίστοιχα (Özcan et al. 2005).

### 2.1.5 Κινητικά μοντέλα της προσρόφησης

Η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

- **Μεταφορά στη μάζα του υγρού:** Περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση μέσω της κύριας μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ που περιβάλλει τον προσροφητή.
- **Μεταφορά με διάχυσης στο επιφανειακό στρώμα:** Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή.
- **Μεταφορά μέσω των πόρων:** Περιλαμβάνει την μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή.
- **Ρόφηση στη στερεή επιφάνεια:** Περιλαμβάνει την σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Το πιο αργό στάδιο αναφέρεται ως ρυθμιστικό βήμα. Γενικά αν η φυσική προσρόφηση είναι η κυρίαρχη μέθοδος προσρόφησης, ένα από τα βήματα που περιλαμβάνουν μεταφορά με διάχυση θα είναι αυτό που ρυθμίζει το βαθμό μεταφοράς, γιατί ο ρυθμός της φυσικής προσρόφησης είναι μικρός. Σε περιπτώσεις που η χημική προσρόφηση είναι η κύρια μέθοδος προσρόφησης, το βήμα της ρόφησης έχει παρατηρηθεί να είναι το ρυθμιστικό. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης έχει επιτευχθεί ισορροπία. Η προσρόφηση μπορεί να γίνει στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και στην εσωτερική επιφάνεια των

πόρων, στους μακροπόρους, στους μεσοπόρους, στους μικροπόρους και στους υπομικροπόρους.

### 2.1.5.1 Κινητικές προσρόφησης

Μια χημική αντίδραση χαρακτηρίζεται σαν μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή κλπ. 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. 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 (Αναστασιάδου, 2011).

### 2.1.5.2 Αντίδραση μηδενικής τάξης

Η εξίσωση μηδενικής τάξης έχει τη μορφή :

$$q_t = A + k_o t$$

Όπου,

**q t**: η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t (mg g<sup>-1</sup>) και

**k<sub>o</sub>**: η ταχύτητα της αντιδράσεως που είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του αντιδρώντος συστατικού.

### 2.1.5.3 Αντίδραση πρώτης τάξης (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<sub>eq</sub>**: η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου στην ισορροπία mg g<sup>-1</sup>

**k<sub>1</sub>**: η ειδική σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως.

### 2.1.5.4 Αντίδραση δεύτερης τάξης (Pseudo-second order)

Η εξίσωση δεύτερης τάξης έχει τη μορφή :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$$

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 αντιδράσεως

### 2.1.6 Εφαρμογές της διεργασίας προσρόφησης

Οι βασικές αρχές της προσρόφησης είναι σημαντικότερες. Παρακάτω περιγράφονται ορισμένες από τις πιο διαδεδομένες:

- ✚ Χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της προσρόφησης μπορούμε να επιτύχουμε υψηλό κενό σε περιπτώσεις χαμηλής θερμοκρασίας κατά την οποία η προσρόφηση αερίων από στερεά είναι έντονη. Αναφορικά το κενό που μπορούμε να πετύχουμε είναι της τάξης των  $10^{-7}mmHg$ .
- ✚ Διαχωρισμός μίγματος αερίων από ορισμένη προσροφητική ουσία, που παρουσιάζει ξεχωριστή ικανότητα προσρόφησης για κάθε αέριο. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να διαχωρίσουμε τα ευγενή αέρια, καθώς τη γκαζολίνη και τα εξάνια από το πετρέλαιο.
- ✚ Χρωματογραφία
- ✚ Μέθοδοι ανταλλαγής ιόντων
- ✚ Διαχωρισμός και καθαρισμός μιγμάτων χημικών ουσιών, ισομερών και αέρα.
- ✚ Καθαρισμός υγρών και αερίων πριν την εισαγωγή τους σε βιομηχανικά συστήματα.
- ✚ Αφαίρεση αποβλήτων από το εσωτερικό υγρών και αερίων.
- ✚ Τέλος, άλλη μια εφαρμογή είναι ο καθαρισμός του νερού χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο τον ενεργό άνθρακα. Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ακόμη και στις αντιασφυξιόγones μάσκες, για την προστασία από τοξικά αέρια (Τσατήρη Δ. 2009).

## **2.1.7 Προσοροφητικά υλικά**

Τα περισσότερα είναι υλικά 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 πολύ μικροί, η εσωτερική ειδική επιφάνεια (επιφάνεια ανά μονάδα μάζας) είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την εξωτερική ειδική επιφάνεια και συχνά φτάνει τα 500 – 1000 m<sup>2</sup>/g. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται επειδή οι διαφορές στο μοριακό βάρος, στο σχήμα ή στην πολικότητα προκαλούν την 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. Σε πολλές περιπτώσεις η προσροφούμενη ουσία συγκρατείται πολύ ισχυρά, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η πλήρης απομάκρυνσή της από το ρευστό, με πολύ μικρή προσρόφηση των άλλων συστατικών. Στην συνέχεια θα πρέπει να αναγεννηθεί το προσροφητικό, έτσι ώστε να ληφθεί η προσροφούμενη ουσία σε συμπυκνωμένη ή σε σχεδόν καθαρή μορφή (McCabe et al. 2003).

Η προσρόφηση από την υγρή φάση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση οργανικών συστατικών από πόσιμο νερό ή υδατικά απόβλητα, χρωματισμένων προσμίξεων από διαλύματα σακχάρων και από φυτικά έλαια και νερού από οργανικά υγρά. Η προσρόφηση μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση προϊόντων αντίδρασης τα οποία δεν διαχωρίζονται εύκολα με απόσταξη ή με κρυστάλλωση. Μερικά από τα στερεά του ίδιου τύπου χρησιμοποιούνται τόσο για την προσρόφηση ατμών όσο και για την προσρόφηση υγρών, μολοντί για τα υγρά χρησιμοποιούνται συχνά προσροφητικά με μεγαλύτερους πόρους (McCabe et al. 2003).

### **2.1.7.1 Ενεργός Άνθρακας**

Ο πιο διαδεδομένος προσροφητής είναι ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος χρησιμοποιείται συνήθως για την απομάκρυνση της οσμής, της γεύσης και του χρώματος τα οποία προκαλούνται από ίχνη ρυπαντών. Η μεγάλη

προσοφητική του ικανότητα και προσαρμοστικότητα έχουν διευρύνει την εφαρμογή του στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων. Σε πολλές εφαρμογές του στη βιομηχανία η αναγέννηση και η επαναχρησιμοποίηση των ρυπαντών που έχουν απομακρυνθεί είναι εφικτή, αν βέβαια η διαδικασία είναι αναστρέψιμη (Noll, 1992).

### **2.1.7.2 Βωξίτης**

Όταν τα αργιλοπυριτικά ορυκτά υπόκεινται αποσάθρωση κάτω από τροπικές συνθήκες, είναι δυνατό να σχηματιστούν ορυκτά του υδρο-ξειδίου του αργιλίου. Πετρώματα που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις υδροξειδίων του αργιλίου ονομάζονται βωξίτες. Είναι υπολειμματικοί σχηματισμοί που προκύπτουν από την από-σάθρωση πετρωμάτων πλούσιων σε αργιλοπυριτικές ενώσεις, με χαμηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο και συνήθως χωρίς ελεύθερο χαλαζία. Οι χρήσεις του είναι:

- Ο βωξίτης είναι το κυριότερο συστατικό για την παραγωγή αλουμίνας.
- Στην παραγωγή αλουμινούχων τσιμέντων
- Στην παραγωγή ορυκτών ινών
- Ως συστατικό στην παραγωγή τσιμέντων τύπου Portland
- Ως ρυθμιστής της σκωρίας στην παραγωγή σιδήρου.  
(<http://www.geo.auth>)

### **2.1.7.3 Χιτοζάνη**

Η χιτίνη είναι το δεύτερο σε αφθονία (μετά την κυτταρίνη) φυσικό βιοπολυμερές. Ωστόσο το Chitosan χρήζει μεγαλύτερης σημασίας από την χιτίνη, λόγω της μοριακής του δομής, η οποία είναι παρόμοια με αυτή της κυτταρίνης. Το Chitosan έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον ως προσροφητικό υλικό βαρέων μετάλλων, εξαιτίας της υψηλής ικανότητας σχηματισμού δεσμών με τα μέταλλα και του χαμηλού του κόστους, συγκρίνοντάς το με τον ενεργό άνθρακα. Το Chitosan παράγεται με αλκαλίωση από την χιτίνη, η οποία βρίσκεται σε αφθονία στα κελύφη των

οστρακοειδών. Σε Ασιατικές χώρες, όπως Ταϊλάνδη, Ιαπωνία και Κίνα χρησιμοποιούν τα περισσέματα των εργοστασίων επεξεργασίας αλιευμάτων, όπως κελύφη από αστακούς, γαρίδες κλπ., για την παραγωγή του Chitosan. Συνεπώς το Chitosan παρέχει πολλά πλεονεκτήματα για την εφαρμογή του στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων (Babel and Kurniawan, 2003).

#### **2.1.7.4 Περλίτης**

Ο περλίτης είναι ένα φυσικό πυκνό υαλώδες ηφαιστειακό πέτρωμα που περιέχει περισσότερο από 70 % διοξείδιο του πυριτίου και μπορεί να επεκταθεί μέχρι και 20 φορές από τον αρχικό όγκο του όταν θερμαίνεται ταχέως στους 800-1200 °C και σχηματίζει ένα ελαφρύ υλικό με κυψελοειδή δομή. Ο διογκωμένος περλίτης είναι λευκός στο χρώμα, και έχει μια πυκνότητα περίπου 32 kg/m<sup>3</sup>. Ο περλίτης είναι γενικά χημικά αδρανής και έχει ένα pH περίπου 7. Ο περλίτης είναι πολύ φθηνός και εύκολα διαθέσιμος, αυτό τον κάνει ένα οικονομικό προσροφητικό για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Ο διογκωμένος περλίτης βρίσκει χρήση στον κλάδο των κατασκευών, κηπευτικές αγορές, βοηθήματα φίλτρου και άλλες βιομηχανικές χρήσεις (Sari et al. 2007).

#### **2.1.7.5 Ενεργά Αργιλώδη Εδάφη**

Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα, με κύριο συστατικό, το ορυκτό μοντμοριλλονίτη ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ ), σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%. Όταν η περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη είναι μικρότερη (60-80%), το υλικό χαρακτηρίζεται ως “μπεντονιτική άργιλος”. Η ευρεία χρήση του οφείλεται στις χαρακτηριστικές του ιδιότητες (μεγάλη προσροφητική ικανότητα, υψηλή πλαστικότητα, δυνατότητα ιοντοανταλλαγής, θιξοτροπία σε ιξώδη αιωρήματα, δυνατότητα να δρα σαν συνδετικό υλικό κλπ.). Τις ιδιότητες του αυτές τις οφείλει, κυρίως, στο βασικό ορυκτολογικό του συστατικό, τον μοντμοριλλονίτη,



αλλά και στα άλλα, συνυπάρχοντα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών (μπαϊντελλίτη, νοντρονίτη, εκτορίτη, σαπτονίτη) (Περράκης, 2007).

Το ορυκτό βερμικουλίτης αποτελεί ένα φυλλοπυριτικό είδος αργίλου. Ονομάζεται 2:1 φυλλοπυριτικό γιατί έχει 2 τετραεδρικά φύλλα αργιλίου και πυριτίου συνδεδεμένα σε ένα οκταεδρικό φύλλο υδροξειδίου του μαγνησίου. Έχει υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, όπου συνήθως τα ιόντα καλίου που βρίσκονται μεταξύ των μοριακών φύλλων αντικαθίστανται από ιόντα μαγνησίου και σιδήρου. Η δομή του βερμικουλίτη υποδεικνύει πως τα μόρια νερού δημιουργούν μια παραμορφωμένη εξαγωνική διάταξη, η οποία συνδέεται με ένα οξυγόνο στη διάταξη των φύλλων του πυριτίου. Πρόκειται, επίσης, για ορυκτό με διογκωτική ικανότητα. Όταν θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (900°C) μπορεί να διογκωθεί πολλές αρκετές φορές συγκριτικά με τον αρχικό του όγκο (Inglezakis V.J. et al 2010).

## **2.2. Ζωικός άνθρακας**

Τα τελευταία χρόνια ,ο ζωικός άνθρακας έχει προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς είναι ένα νέο προσροφητικό μέσο λόγω της ισχυρής προσροφητικής συγγένειας του με τους οργανικούς ρύπους. Τόσο το AC όσο και ο ζωικός άνθρακας μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία ως προσροφητικό για την αποκατάσταση μολυσμένων εδαφών λόγω της υψηλής ικανότητας ρόφησης τους. Ο ζωικός άνθρακας έχει χρησιμοποιηθεί, ως φυσικό λίπασμα καθώς περιέχει περισσότερα ανόργανα θρεπτικά συστατικά, είναι ένα καλό απορροφητικό των θρεπτικών ουσιών και γεωργικών χημικών προϊόντων και μπορεί επίσης να αντισταθμίσει πολλά από τα προβλήματα που συνδέονται με την απομάκρυνση υπολειμμάτων καλλιεργειών από τη γη για την παραγωγή βιοελαίου (Jong-Kwon et al. 2014).

Ο ζωικός άνθρακας ο οποίος προέρχεται από τη βιομάζα ορίζεται ως ένα ανθρακούχο υπόλειμμα πυρόλυσης , συμπεριλαμβανομένων των φυσικών πυρκαγιών .Παράγεται με καύση των πρώτων υλών αποβλήτων σε χαμηλές θερμοκρασίες (<500° C) με περίσσεια οξυγόνου, κάτω από μία αποδοτική και φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία.

Προτεινόμενοι μηχανισμοί αντίδρασης για την πυρόλυση της βιομάζας και το σχηματισμό εξανθρακώματος είναι οι ακόλουθοι:

**1ο βήμα** : Βιομάζα νερού + υπόλειμμα που δεν έχει αντιδράσει

**2ο βήμα** : υπόλειμμα που δεν έχει αντιδράσει  $\rightarrow$  (Πτητικές ουσίες + Αέρια )<sub>1</sub> + (Εξανθράκωμα )<sub>1</sub>

**3ο βήμα** : ( Εξανθράκωμα )<sub>1</sub> ( Πτητικές + αέρια )<sub>2</sub> + ( Εξανθράκωμα )<sub>2</sub>

Σύμφωνα με αυτούς τους μηχανισμούς, ο ζωικός άνθρακας παράγεται μέσα από τρία βήματα της αντίδρασης .Αρχικά σχηματίζεται εξανθράκωμα το οποίο στη συνέχεια αποσυντίθεται περαιτέρω σε υπολειμματικά στερεά πλούσια σε άνθρακα (Kim et al. 2012).

Η μετατροπή των ζωικών υπολειμμάτων σε ζωικό άνθρακα έχει δυνητικά οικονομικά οφέλη επειδή συμβάλει στη μείωση των αποβλήτων της γεωργίας, στην παραγωγή ενέργειας από τη βιομάζα και μειώνει τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου.

Επιπροσθέτως μπορεί να μειώσει την έκπλυση θρεπτικών στοιχείων στο έδαφος, τη βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους και να αυξήσει το pH των όξινων εδαφών. Μπορεί επίσης να προσροφά αποτελεσματικά, μέταλλα και οργανικούς ρύπους από τα λύματα (Meng et al. 2013).

Ωστόσο, η απόδοση και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ζωικού άνθρακα εξαρτώνται από τις ιδιότητες της πρώτης ύλης και τις συνθήκες λειτουργίας ( π.χ. , το μέγεθος των σωματιδίων , η θερμοκρασία , ρυθμό θέρμανσης, ο χρόνος παραμονής) που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του (Kim et al. 2012)

### **2.3. Ζεόλιθος**

Ο όρος ζεόλιθος επινοήθηκε το 1756 από τον Σουηδό ορυκτολόγο Axel Fredrik Cronstedt, ο οποίος παρατήρησε ότι κατά την ταχεία θέρμανση του ορυκτού stilbite, παράγονται μεγάλες ποσότητες ατμού από το νερό, οι οποίες απορροφούνται από το ορυκτό. Βασιζόμενος σ' αυτό το γεγονός, ονόμασε αυτό το ορυκτό zeolite, από την ελληνική λέξη ζέω (zeō), που σημαίνει βράζω και λίθος. Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών. Το πλέγμα τους σχηματίζει διαύλους ή κοιλότητες με διάμετρο 2-7 nm. Οι ζεόλιθοι είναι λευκοί ή άχρωμοι όταν είναι καθαροί,

ενώ η παρουσία προσμίξεων (π.χ. λεπτομερέστατων οξειδίων σιδήρου) καθιστά πολλούς από αυτούς έγχρωμους (Περράκης, 2007).

Η πυκνότητα τους κυμαίνεται από 2-2,3 gr/cm<sup>3</sup>. Βασική δομική μονάδα του ζεόλιθου είναι το τετράεδρο [( Si, Al )O<sub>4</sub>]<sup>-4</sup>. Τα τετράεδρα [( Si, Al )O<sub>4</sub>]<sup>-4</sup> ενώνονται μεταξύ τους (με τα κοινά οξυγόνα των κορυφών τους) και σχηματίζουν πολυέδρα, δημιουργώντας, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης τους, τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλότητες, γεμάτα αφενός με νερό και αφετέρου, με κατιόντα (Ca, Na, K) υπό ανταλλάξιμη μορφή. Συνήθης ανταλλαγή εντός των καναλιών του πλέγματος των ζεόλιθων, είναι η αντικατάσταση του Ca από Na και K και αντίθετα. Ανάλογα με το είδος του ζεόλιθου έχουμε περισσότερες ή λιγότερες υποκαταστάσεις Si από Al. Η έκταση της υποκατάστασης ιόντων Si<sup>+4</sup> από ιόντα Al<sup>+3</sup> (αναλογία Si/Al) είναι πολύ χαρακτηριστική για τα διάφορα είδη ζεόλιθων. Όσο περισσότερες υποκαταστάσεις Si από Al έχουμε, τόσο ασθενέστεροι γίνονται οι δεσμοί (δεδομένου ότι οι δεσμοί Si-O είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Al-O), επομένως τόσο περισσότερο δραστικό γίνεται το υλικό. Ο αριθμός των τετραέδρων που συνδέονται για το σχηματισμό του τρισδιάστατου πλέγματος διαφοροποιεί τα είδη των ζεόλιθων (Περράκης, 2007).

Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες:

- α) Ενυδάτωση υψηλού βαθμού,
- β) μικρή πυκνότητα και μεγάλο όγκο κενό, κατά την ενυδάτωση,
- γ) σταθερότητα κρυσταλλικής δομής,
- δ) μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα,
- ε) ομοιομορφία διαύλων, μοριακού μεγέθους,
- ζ) ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών),
- η) ικανότητα κατάλυσης.

Σήμερα έχουν αναγνωρισθεί και περιγραφεί περισσότερα από 45 είδη φυσικών ζεόλιθων και άλλα 100 περίπου έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο (συνθετικοί ζεόλιθοι). Εν τούτοις, μόνο 7 από αυτούς και συγκεκριμένα τα ορυκτά μορντενίτης, κλινοπτιλόλιθος, φερριερίτης,

χαμπαζίτης, εριονίτης, φιλλιπσίτης και ανάλκιμο απαντώνται σε ικανοποιητικές ποσότητες, ώστε να θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα υλικά. Από αυτά ο μοντερνίτης και ο χαμπαζίτης θεωρούνται ως τα πλέον ενδιαφέροντα είδη όσον αφορά την ικανότητα προσρόφησης (Περράκης, 2007).

Σε πολλές περιπτώσεις ο κλινοπτιλόλιθος μετά την χρήση του σε μια διεργασία μπορεί να ανακυκλωθεί ή να έχει βελτιωμένες ιδιότητες για χρήση σε άλλη διεργασία. Οι ζεόλιθοι έχουν μια πορώδη δομή που μπορεί να φιλοξενήσει ένα ευρύ φάσμα κατιόντων, όπως  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  και άλλα. Αυτά τα θετικά ιόντα συγκρατούνται χαλαρά και μπορούν εύκολα να ανταλλάσσονται σε μία λύση επαφής.

Οι ζεόλιθοι βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως προσροφητικά υλικά. Τα μόρια νερού πληρούν τα κενά του πλέγματος και σχηματίζουν υδάτινες σφαίρες γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Όταν το νερό απομακρυνθεί, προσροφούνται επιλεκτικά από τα άδεια κανάλια, μόρια μικρής διαμέτρου, ενώ τα μεγαλύτερου μεγέθους μόρια εκδιώκονται. Αυτή η ιδιότητα των ζεόλιθων, επιτρέπει σε μια μεγάλη ποικιλία υλικών να δεσμεύονται. (<http://www.lygeros.org/articles?n=10960&l=gr>)

#### ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ:

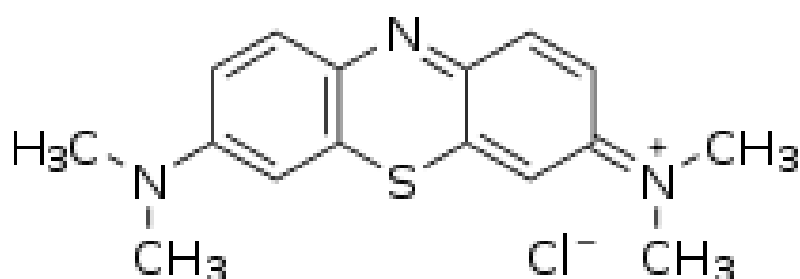
1. Γεωργία
2. Κτηνοτροφία
3. Περιβάλλον
4. Βιομηχανία Υδρογονανθράκων
5. Ιατρική
6. Ιχθυοκαλλιέργεια

(<http://www.lygeros.org/articles?n=10960&l=gr>)

## 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 3.1 Υλικά

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



Σχήμα 2 :Μοριακή δομή μπλε του μεθυλενίου.

Τα προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο ζεόλιθος και ο ζωικός άνθρακας σε κονιοποιημένη μορφή. Ο ζεόλιθος και ο ζωικός άνθρακας παραλήφθηκαν σε ακατέργαστη μορφή με αποτέλεσμα να υποβληθούν σε κονιοποίηση και σε κοσκίνιση ώστε να ληφθεί κλάσμα συγκεκριμένου μεγέθους (0,125-0,180mm) που χρειαζόταν για το πείραμα της προσρόφησης.

#### Αντιδραστήρια

- NaOH (υδροξείδιο του νατρίου)
- HCl (υδροχλωρικό οξύ)

- Απεσταγμένο νερό ( H<sub>2</sub>O )

### Σκεύη

- Κωνικές φιάλες ( 250 ml )
- Ογκομετρικές φιάλες (100 ml , 10000 ml )
- Πιπέτες
- Χωνιά διήθησης
- Διηθητικό χαρτί
- Στατό
- Σιφώνιο (10ml)
- Κυψελίδα από χαλαζία πάχους 1cm
- Γουδί
- Κόσκινα

### Συσκευές

• Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους /ορατού της εταιρείας Thermo, μοντέλο Helios

- Θερμοστατούμενη τάρακτος
- Πεχάμετρο
- Ζυγαριά
- Μηχάνημα Κοσκίνισης
- 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 .

• στη συσκευή κοκκομετρικής ανάλυσης με σκέδαση φωτός (Laser particle size analyser), της εταιρείας Malvern , κατάλληλη για μέτρηση του μεγέθους σωματιδίων σε υγρή κατάσταση και σε ξηρή μορφή.

- 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.

### **3.2 Πειράματα προσρόφησης**

Κατά τη μελέτη της προσρόφησης του χρώματος στην επιφάνεια κονιοποιημένου ζεόλιθου και ζωικού άνθρακα, εξετάστηκε η επίδραση των παρακάτω παραγόντων:

- i) Της τιμής του pH,
- ii) Της ποσότητας προσροφητικού,
- iii) Του χρόνου,
- iv) Της θερμοκρασίας

Οι μελέτες αυτές έγιναν με στόχο τον καθορισμό των ισόθερμων προσρόφησης και τον υπολογισμό των παραμέτρων των ισόθερμων αυτών εφαρμόζοντας τα μοντέλα Langmuir και Freundlich αλλά και για την εξεύρεση των ιδανικών συνθηκών προσρόφησης μεταξύ ζεόλιθου και ζωικού άνθρακα.

#### **3.2.1 Μέθοδος προσδιορισμού της χρωστικής**

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της χρωστικής μετά από κάθε πείραμα, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπεριώδους – ορατού η οποία αποτελεί κατάλληλη μέθοδο μέτρησης μιας και η χρωστική απορροφά στην ορατή περιοχή του φάσματος. Χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους /ορατού της εταιρείας Thermo , μοντέλο Helios. Το αποτέλεσμα της μέτρησης (απορρόφηση) εκφράζεται σε μονάδες απορρόφησης (absorbance units-AU). Ο ποσοτικός προσδιορισμός μπορεί να επιτευχθεί με τη μέτρηση του μήκους κύματος στο οποίο η ένωση παρουσιάζει τη μέγιστη απορρόφηση στα 620nm ( $\lambda_{max}$ ). Οι μονάδες απορρόφησης που λαμβάνονται με την μέτρηση μετατρέπονται σε συγκέντρωση της υπό μέτρηση ένωσης, με

βάση την καμπύλη αναφοράς, η οποία δημιουργείται πριν από κάθε σειρά μετρήσεων.

### 3.2.2 Φασματοφωτομετρική ανάλυση (UV\_Vis)

Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού, αποτελεί απαραίτητο αναλυτικό εργαλείο για κάθε εργαστήριο. Εν προκειμένω χρησιμοποιήθηκε Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους /ορατού της εταιρείας *Thermo* , μοντέλο *Helios*.

Η φασματομετρία μοριακής απορρόφησης στηρίζεται στην μέτρηση της διαπερατότητας (T) ή της απορρόφησης (A) διαλυμάτων που τοποθετούνται σε διαφανείς κυψελίδες. Επίσης στηρίζεται στον νόμο του Lambert-Beer ο οποίος εκφράζεται μαθηματικά από την εξίσωση:

$$A = -\log_{10} T = \log P_0/P = \epsilon b C$$

Όπου:

**A** : απορρόφηση

**T** : οπτική διαπερατότητα

**P<sub>0</sub>** : ισχύς προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας

**P** : ισχύς εξερχόμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας

**ε** : γραμμομοριακή απορροφητικότητα (molar absorptivity)

**b** : πάχος κυψελίδας

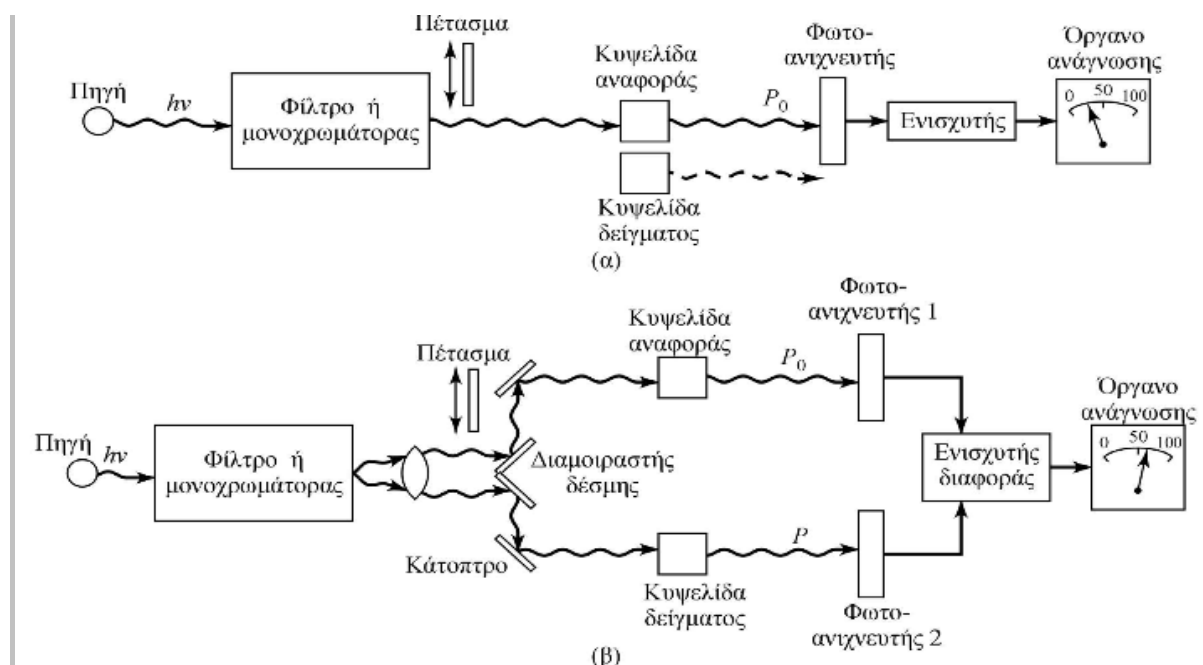
**C** : συγκέντρωση διαλύματος

Οι ενώσεις που απορροφούν στην περιοχή UV/Vis είναι ενώσεις οι οποίες φέρουν κάποια χρωμοφόρα ομάδα (Ζαχαρής Κ. 2011).

Απαραίτητη προϋπόθεση για σωστές μετρήσεις είναι η κατά το δυνατόν πληρέστερη απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων, που τυχόν υπάρχουν στο δείγμα. Αυτό μπορεί να γίνει είτε με φυγοκέντρηση είτε με διήθηση του δείγματος πριν την λήψη της μέτρησης (Skoog D. A. et al. 2005).



Ο νόμος του Lambert-Beer περιγράφει την απορρόφηση υλικών που περιέχουν σχετικά μικρές συγκεντρώσεις αναλυτή. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις (συνήθως  $>0,01M$ ), η μέση απόσταση μεταξύ των απορροφούντων μορίων, μειώνεται σε σημείο που κάθε μόριο επηρεάζει την κατανομή φορτίου των γειτονικών του. Η αλληλεπίδραση αυτή με την σειρά της, μπορεί να μεταβάλλει την ικανότητα τους να απορροφούν ακτινοβολία ενός δεδομένου μήκους κύματος. Επειδή το μέγεθος της αλληλεπίδρασης εξαρτάται από την συγκέντρωση, η εμφάνιση αυτού του φαινομένου προκαλεί αποκλίσεις από τη γραμμική σχέση μεταξύ απορρόφησης και συγκέντρωσης. Η δράση αυτή ελαχιστοποιείται με αραιώση. (Skoog D. A. et al. 2005).



**Σχήμα 3:** Οργανολογία φασματόμετρων απλής δέσμης (α) και διπλής δέσμης(β)

(Ζαχαρής Κ. 2011)

Στο πείραμα αυτό, η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού χρησιμοποιήθηκε για το ποσοτικό προσδιορισμό της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου, η οποία απορροφά στην ορατή περιοχή.

### 3.2.3 Πρότυπη καμπύλη αναφοράς

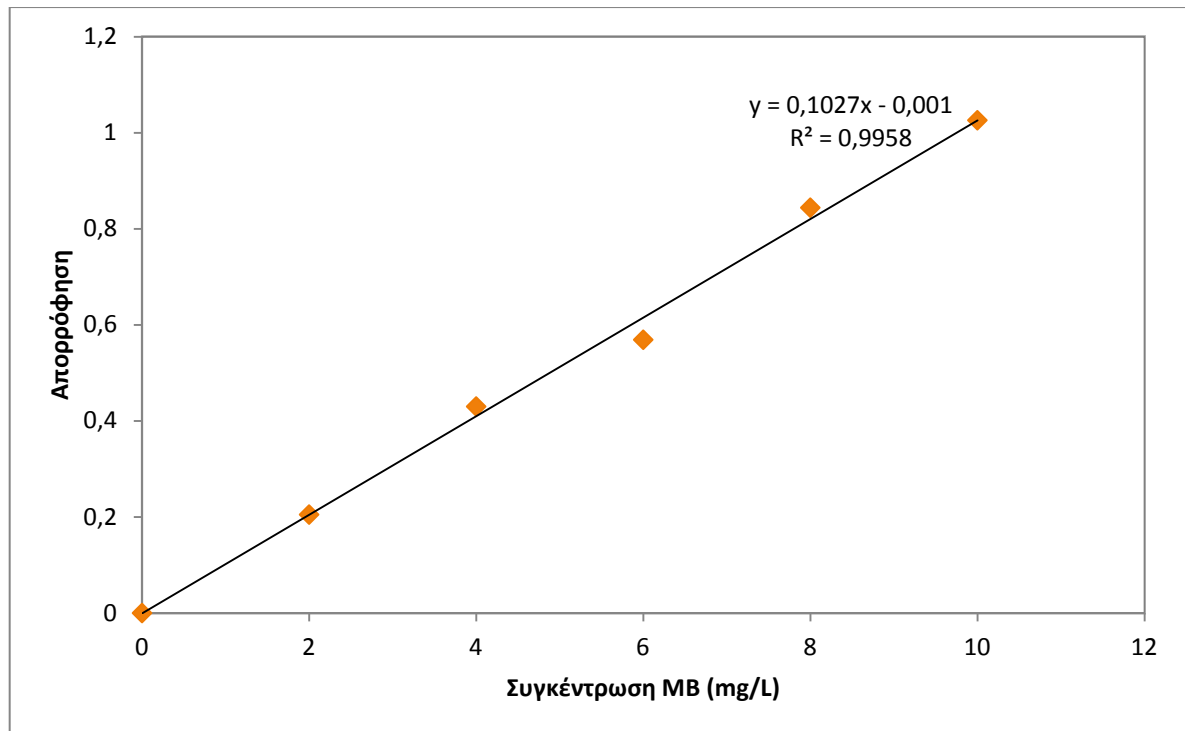
Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης αναφοράς ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Παρασκευάσθηκε αρχικό διάλυμα 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 Thermo , μοντέλο Helios, σε μήκος κύματος 620 nm. Στη συνέχεια γίνεται διάγραμμα με τις τιμές των συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων (άξονας χ) και των αντίστοιχων απορροφήσεων τους (άξονας y).

Η συνάρτηση είναι γραμμική και προκύπτει η πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Στο σχήμα 6 που ακολουθεί παρουσιάζεται η πρότυπη καμπύλη αναφοράς του πειράματος.

**Πίνακας 1:** Απορρόφηση πρότυπων διαλυμάτων μπλε του μεθυλενίου σε διαφορετικές συγκεντρώσεις σε μήκος κύματος 620 nm.

<b>Συγκέντρωση (mg /l)</b>	<b>Απορρόφηση A</b>
<b>0</b>	0
<b>2</b>	0.205
<b>4</b>	0.430
<b>6</b>	0.569
<b>8</b>	0.844
<b>10</b>	1.026



**Σχήμα 4:** Πρότυπη καμπύλη αναφοράς μπλε του μεθυλενίου.

### 3.2.4 Προσδιορισμός της χρωστικής

Τα δείγματα μετά την προσρόφηση και διήθηση, αραιώνονται κατάλληλα ώστε η μετρούμενη συγκέντρωση να βρίσκεται μέσα στα όρια της γραμμικής περιοχής του προσδιορισμού του χρώματος. Μια μικρή ποσότητα δείγματος μεταφέρεται σε μία κυψελίδα και μετριέται η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο στα 620 nm. Από την εξίσωση της καμπύλης αναφοράς μετατρέπονται στη συνέχεια οι τιμές της απορρόφησης σε μονάδες συγκέντρωσης.

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του χρώματος που έχει προσροφηθεί, χρησιμοποιούμε την ακόλουθη εξίσωση:

$$Q = \frac{C_{\alpha\rho\chi} - C_{\tau\epsilon\lambda}}{m} V \quad (\alpha)$$

Όπου:

**Q<sub>eq</sub>** η απολαβή της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα βάρους προσροφητικού ( mg g<sup>-1</sup> ή mmol g<sup>-1</sup>),

**C<sub>αρχ</sub>** η αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mgL<sup>-1</sup>ή molL<sup>-1</sup>),

**C<sub>τελ</sub>** η τελική συγκέντρωση (ισορροπίας) της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mgL<sup>-1</sup> ή molL<sup>-1</sup>),

**m** η ποσότητα του προσροφητικού στο διάλυμα και

**V** ο όγκος του διαλύματος.

### 3.2.5 Περιγραφή των πειραμάτων προσρόφησης

#### 3.2.5.1 Επίδραση του χρόνου παραμονής

Για τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου παραμονής παρασκευάστηκαν τέσσερα διαδοχικά δείγματα επί τρεις επαναλήψεις το κάθε ένα (για μεγαλύτερη ακρίβεια) με ποσότητα μπλε του μεθυλενίου (150ml) και ποσότητα ζεόλιθου (1g) επίσης άλλα τέσσερα διαδοχικά δείγματα με βιοάνθρακα (1g), με ποσότητα μπλε του μεθυλενίου (150ml) και σε σταθερή τιμή pH. Όλες οι κωνικές τοποθετήθηκαν σε θερμοστατούμενη συσκευή ανατάραξης υπό σταθερή θερμοκρασία δωματίου. Κάθε κωνική φιάλη, αφού πωματιστεί, αναταράσσεται για μεταβαλλόμενο χρονικό διάστημα (1,6,24 και 48h). Με την απομάκρυνση από την συσκευή, τα δείγματα διηθούνται και αραιώνονται κατάλληλα για να προσδιορισθεί φασματοφωτομετρικά η παραμένουσα συγκέντρωση του χρώματος στο διάλυμα.

### **3.2.5.2 Επίδραση της ποσότητας προσροφητικού**

#### Επίδραση της ποσότητας ζεόλιθου:

150ml υδατικού διαλύματος χρωστικής (100 mg/l) εισάγονται σε πέντε κωνικές φιάλες επί τρεις επαναλήψεις το κάθε ένα (για μεγαλύτερη ακρίβεια) Σε κάθε φιάλη προστίθενται διαφορετική ποσότητα ζεόλιθου (0.1, 0.5, 0.6, 0.8, 1, 3 και 5g) σε μεταβαλλόμενη τιμή pH ανάλογα την ποσότητα και θερμοκρασία δωματίου. Μετά τον πωματισμό τους οι κωνικές τοποθετούνται στη θερμοστατούμενη συσκευή ανατάραξης για χρονικό διάστημα 24h. Αφού απομακρυνθούν οι φιάλες από την τάρρακτο τα δείγματα διηθούνται και αραιώνονται κατάλληλα για να προσδιορισθεί φασματοφωτομετρικά η παραμένουσα συγκέντρωση του χρώματος στο διάλυμα.

#### Επίδραση της ποσότητας ζωικού άνθρακα:

150ml υδατικού διαλύματος χρωστικής (100 mg/l) εισάγονται σε πέντε κωνικές φιάλες επί τρεις επαναλήψεις το κάθε ένα (για μεγαλύτερη ακρίβεια) Σε κάθε φιάλη προστίθενται διαφορετική ποσότητα ζωικού άνθρακα (0.1, 0.2, 0.3, 0.5 , 1, 3 και 5g) σε σταθερή τιμή pH και θερμοκρασία δωματίου. Μετά τον πωματισμό τους οι κωνικές τοποθετούνται στη θερμοστατούμενη συσκευή ανατάραξης για χρονικό διάστημα 24h. Αφού απομακρυνθούν οι φιάλες από την τάρρακτο τα δείγματα διηθούνται και αραιώνονται κατάλληλα για να προσδιορισθεί φασματοφωτομετρικά η παραμένουσα συγκέντρωση του χρώματος στο διάλυμα.

### **3.2.5.3 Επίδραση της τιμής του pH**

Σε τέσσερις κωνικές φιάλες επί τρεις επαναλήψεις το κάθε ένα (για μεγαλύτερη ακρίβεια) τοποθετήθηκαν 150 ml διαλύματος μπλε του μεθυλενίου(100 mg/l) και 1g ζεόλιθου και σε άλλες τέσσερις ζωικού άνθρακα και διάλυμα μπλε του μεθυλενίου στις ίδιες ποσότητες όπως τον ζεόλιθο. Το pH ρυθμίστηκε με μικροπροσθήκες διαλυμάτων NaOH και HCl κανονικότητας 0.1N ώστε να έχουμε διαφορετικές τιμές σε κάθε διάλυμα και συγκεκριμένα να έχουμε τις τιμές pH 3, 5, 8 και 10. Μετά από 24 ώρες συνεχούς ανάδευσης

σε θερμοστατούμενη συσκευή σε θερμοκρασία δωματίου, τα δείγματα διηθούνται και αραιώνονται κατάλληλα για να προσδιορισθεί φασματοφωτομετρικά η παραμένουσα συγκέντρωση του χρώματος στο διάλυμα.

#### **3.2.5.4 Επίδραση της θερμότητας και του χρόνου παραμονής**

##### Επίδραση της θερμότητας και του χρόνου παραμονής του ζεόλιθου:

Σε τέσσερις κωνικές φιάλες επί τρεις επαναλήψεις το κάθε ένα (για μεγαλύτερη ακρίβεια) τοποθετήθηκαν 150 ml διαλύματος μπλε του μεθυλενίου (100 mg/l) και 1g ζεόλιθου, σε θερμοκρασία 20°C και σε σταθερή τιμή pH. Ακολούθησε η ίδια διαδικασία στους 30 και 40 °C. Όλες οι κωνικές τοποθετήθηκαν σε θερμοστατούμενη συσκευή ανατάραξης, κάθε κωνική φιάλη, αφού πωματιστεί, αναταράσσεται για μεταβαλλόμενο χρονικό διάστημα (1, 6, 24 και 48h). Στην συνέχεια τα δείγματα διηθούνται και αραιώνονται κατάλληλα για να προσδιορισθεί φασματοφωτομετρικά η παραμένουσα συγκέντρωση του χρώματος στο διάλυμα.

##### Επίδραση της θερμότητας και του χρόνου παραμονής του ζωικού άνθρακα:

Σε τέσσερις κωνικές φιάλες επί τρεις επαναλήψεις το κάθε ένα (για μεγαλύτερη ακρίβεια) τοποθετήθηκαν 150 ml διαλύματος μπλε του μεθυλενίου (100 mg/l) και 1g ζωικού άνθρακα, σε θερμοκρασία 20°C και σε σταθερή τιμή pH. Ακολούθησε η ίδια διαδικασία στους 30 και 40 °C. Όλες οι κωνικές τοποθετήθηκαν σε θερμοστατούμενη συσκευή ανατάραξης, κάθε κωνική φιάλη, αφού πωματιστεί, αναταράσσεται για μεταβαλλόμενο χρονικό διάστημα (1, 6, 24 και 48h). Στην συνέχεια τα δείγματα διηθούνται και αραιώνονται κατάλληλα για να προσδιορισθεί φασματοφωτομετρικά η παραμένουσα συγκέντρωση του χρώματος στο διάλυμα.

### **3.2.5.5 Ισόθερμες προσρόφησης**

#### **Ισόθερμες προσρόφησης ζεόλιθου:**

Οι ισόθερμες προσρόφησης ελήφθησαν με την τοποθέτηση διαφορετικών ποσοτήτων ζεόλιθου (0.1, 0.5, 0.6, 0.8, 1, 3 και 5g) διαδοχικά σε κωνικές φιάλες με 150ml υδατικού διαλύματος χρωστικής (100 mg/l). Σε θερμοκρασία δωματίου και σε μεταβαλλόμενες τιμές pH ανάλογα την ποσότητα του ζεόλιθου, συγκεκριμένα σε ποσότητα 0,1g η τιμή του pH είναι περίπου 6,5 ενώ σε ποσότητα 5g είναι περίπου 8,5. Μετά τον πωματισμό τους οι κωνικές τοποθετούνται στη θερμοστατούμενη συσκευή ανατάραξης για χρονικό διάστημα 24h. 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. (α). Στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης όπως περιγράφεται παρακάτω.

#### **Ισόθερμες προσρόφησης ζωικού άνθρακα:**

Οι ισόθερμες προσρόφησης ελήφθησαν με την τοποθέτηση διαφορετικών ποσοτήτων ζωικού άνθρακα (0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 3 και 5g) διαδοχικά σε κωνικές φιάλες με 150ml υδατικού διαλύματος χρωστικής (100 mg/l). Σε θερμοκρασία δωματίου και σε μεταβαλλόμενες τιμές pH ανάλογα την ποσότητα του ζωικού άνθρακα, συγκεκριμένα σε ποσότητα 0,1g η τιμή του pH είναι περίπου 7 ενώ σε ποσότητα 5g είναι περίπου 5,9. Μετά τον πωματισμό τους οι κωνικές τοποθετούνται στη θερμοστατούμενη συσκευή ανατάραξης για χρονικό διάστημα 24h. 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. (α). Στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης όπως περιγράφεται παρακάτω.

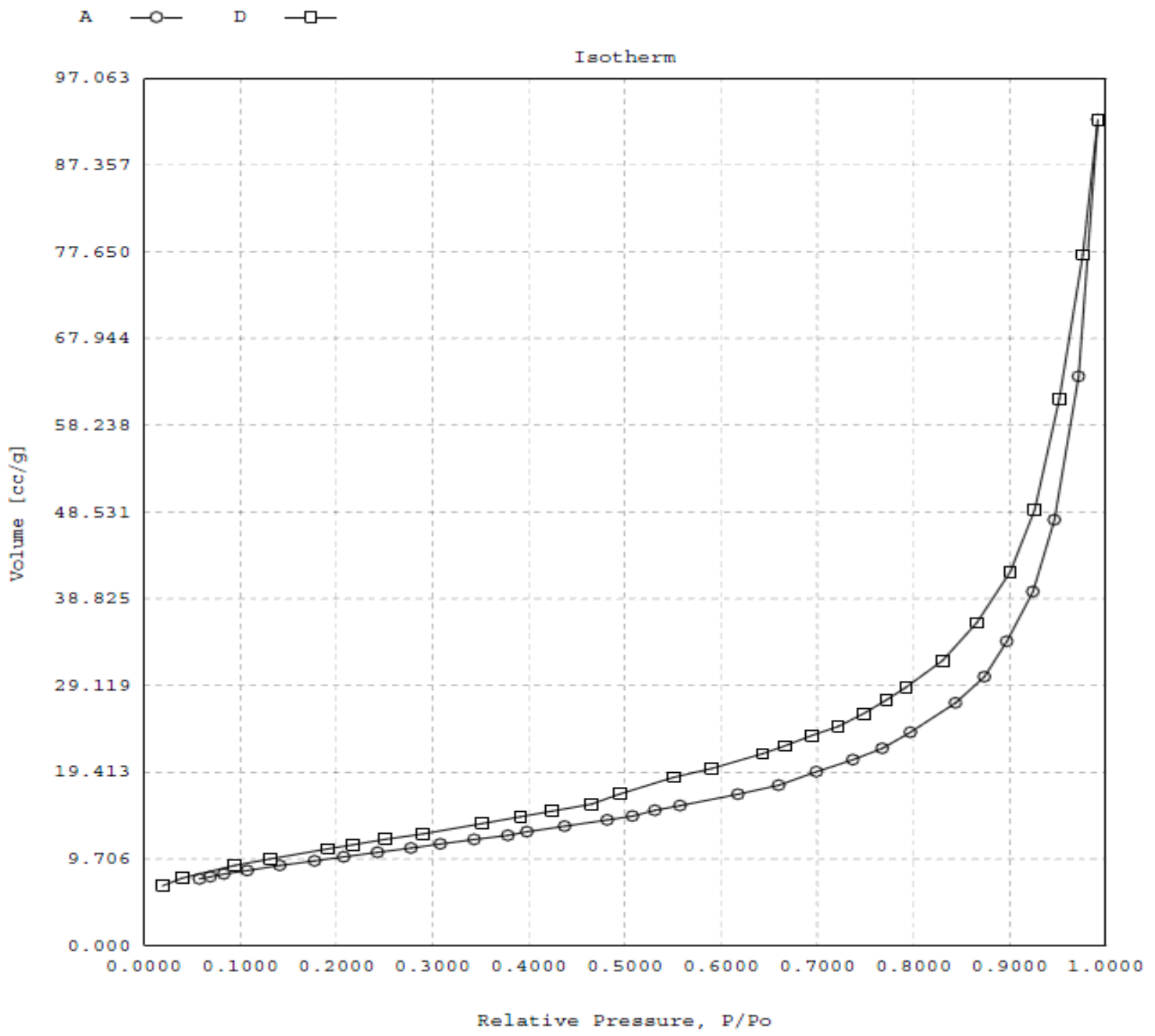
## 4.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 4.1 Δομικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά του ζεόλιθου και του ζωικού άνθρακα.

#### 4.1.1 Τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET)

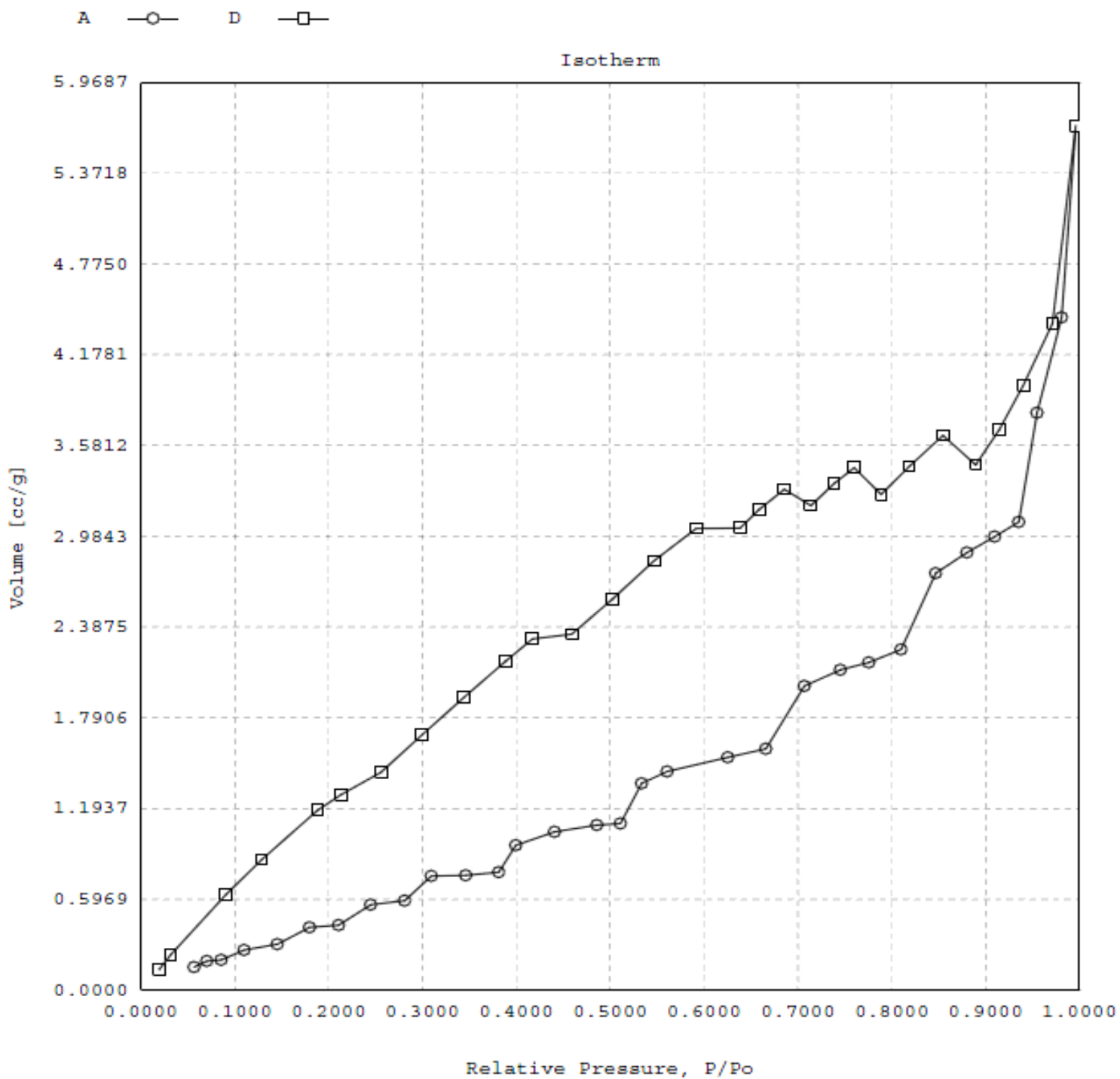
Εφαρμόζοντας την τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET) προέκυψε το διάγραμμα ισόθερμων προσρόφησης (Σχήμα 5) για τον ζεόλιθο και (Σχήμα 6) για τον ζωικό άνθρακα. Παρατηρήθηκε, ότι οι καμπύλες προσρόφησης (κάτω) – εκρόφησης (πάνω) παραμένουν σχεδόν παράλληλες αλλά οριζόντιες σε μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων. Αυτού του είδους οι καμπύλες αποδίδονται σε υλικά με πόρους σε σχήμα σχισμής (slit-like) και σχετίζονται περισσότερο με την ύπαρξη μικροπόρων. Μέσω της ισόθερμης προσρόφησης αζώτου προσδιορίστηκε και η ειδική επιφάνεια του ζεόλιθου και του ζωικού άνθρακα. Υπολογίστηκε η ποσότητα του αζώτου για την πλήρη κάλυψη της επιφάνειας με μονομοριακό στρώμα. Η ειδική επιφάνεια του ζεόλιθου και του ζωικού άνθρακα βρέθηκε σχετικά μικρή καθώς ισούται με  $3.56\text{m}^2/\text{g}$  και  $2.69\text{m}^2/\text{g}$  αντίστοιχα. Αυτό οφείλεται στα κενά μεταξύ των σωματιδίων πράγμα που φανερώνει έλλειψη πόρων στην επιφάνεια των υπό εξέταση προσροφητικών υλικών.





**Σχήμα 5 :** Ισόθερμη προσρόφησης του ζεόλιθου.

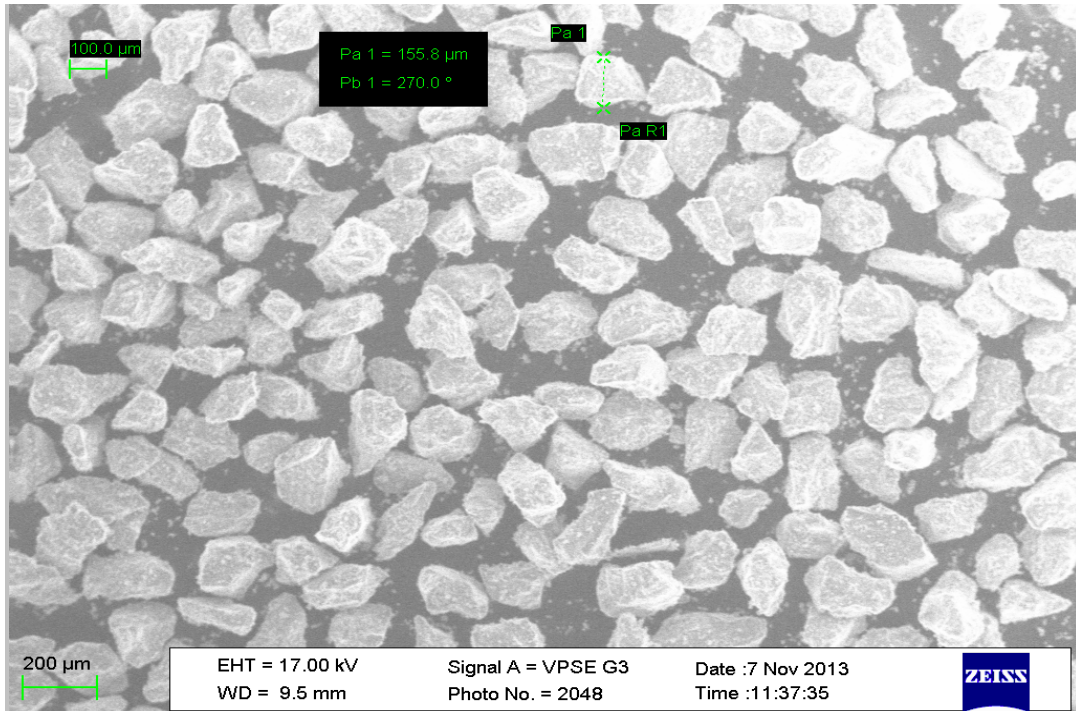
Από τη μέτρηση των δειγμάτων, προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού,  $3.56 \text{ m}^2/\text{g}$ , ο όγκος των πόρων,  $0.106837 \text{ cm}^3/\text{g}$  και το μέγεθος πόρων  $52.7817 \text{ \AA}$ .



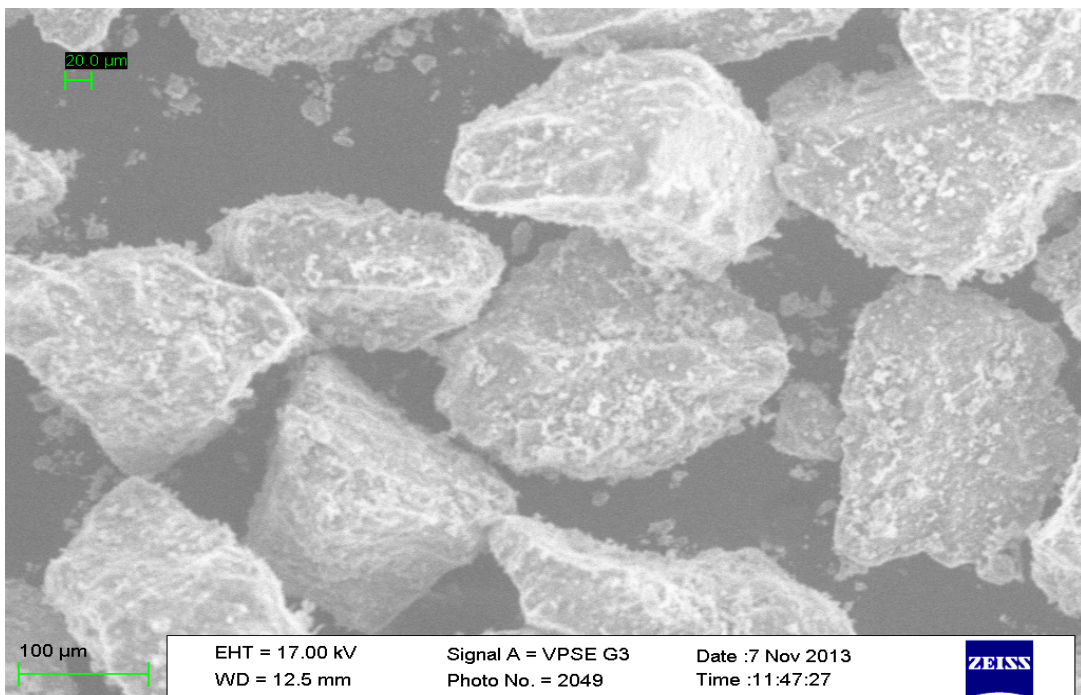
**Σχήμα 6 :** Ισόθερμη προσρόφησης του ζωικού άνθρακα.

Από τη μέτρηση των δειγμάτων, προσδιορίστηκε η ειδική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού,  $2.69 \text{ m}^2/\text{g}$ , ο όγκος των πόρων,  $0.106837 \text{ cm}^3/\text{g}$  και το μέγεθος πόρων  $52.7817 \text{ \AA}$ .

Η μικρή ειδική επιφάνεια του ζεόλιθου και του ζωικού άνθρακα επιβεβαιώνεται και από τις φωτογραφίες που πάρθηκαν από την επιφάνεια τους με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου Σχήματα 7 και 8. Ειδικά στα Σχήματα (γ) η μεγέθυνση επιτρέπει την εκ του σύνεγγυς παρατήρηση της έλλειψης πόρων του δείγματος.

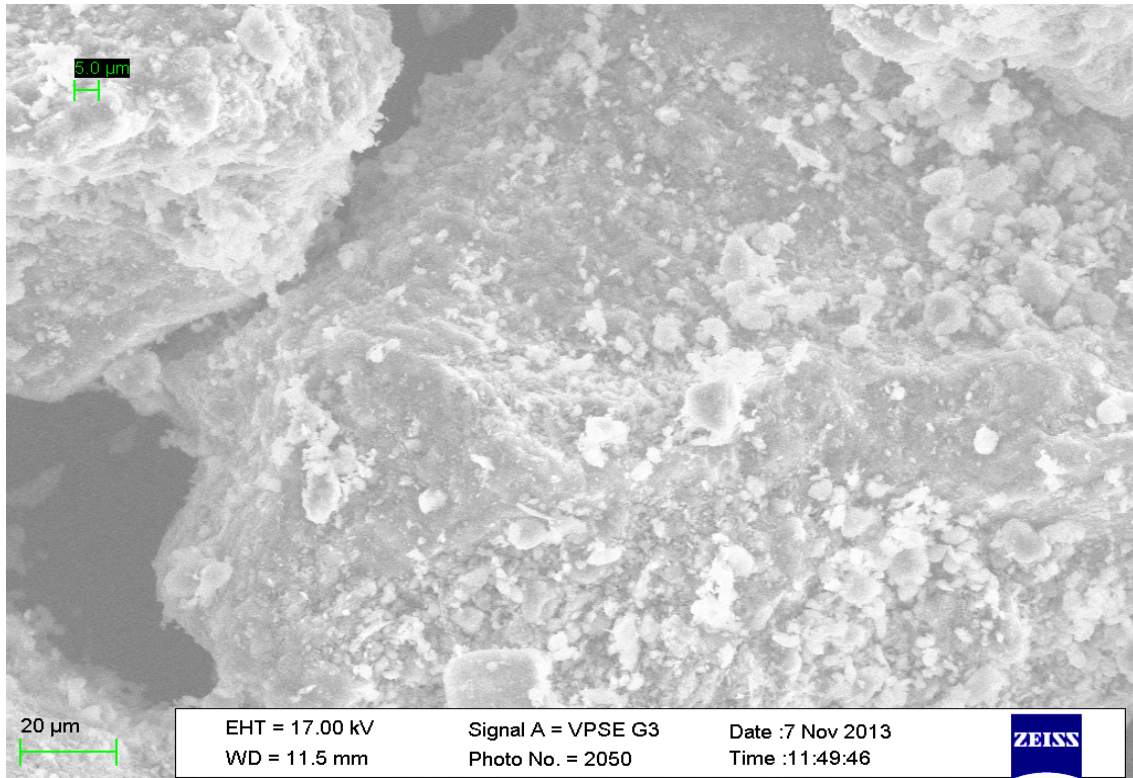


(α)



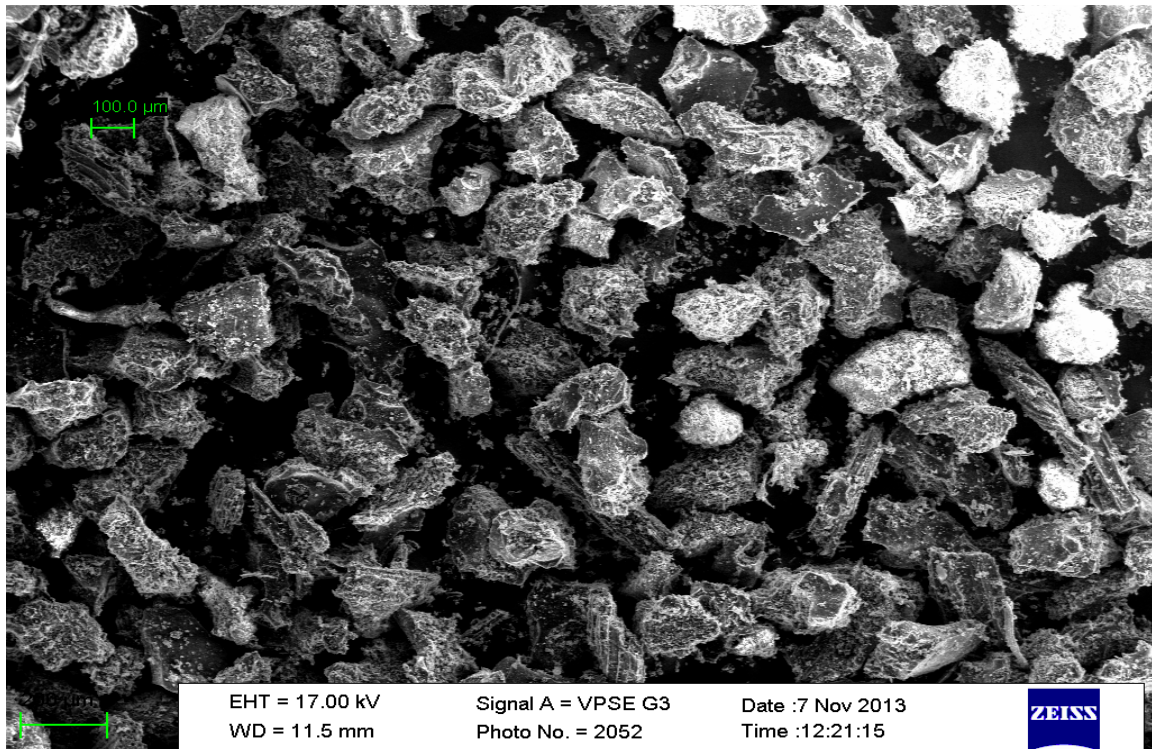
(β)





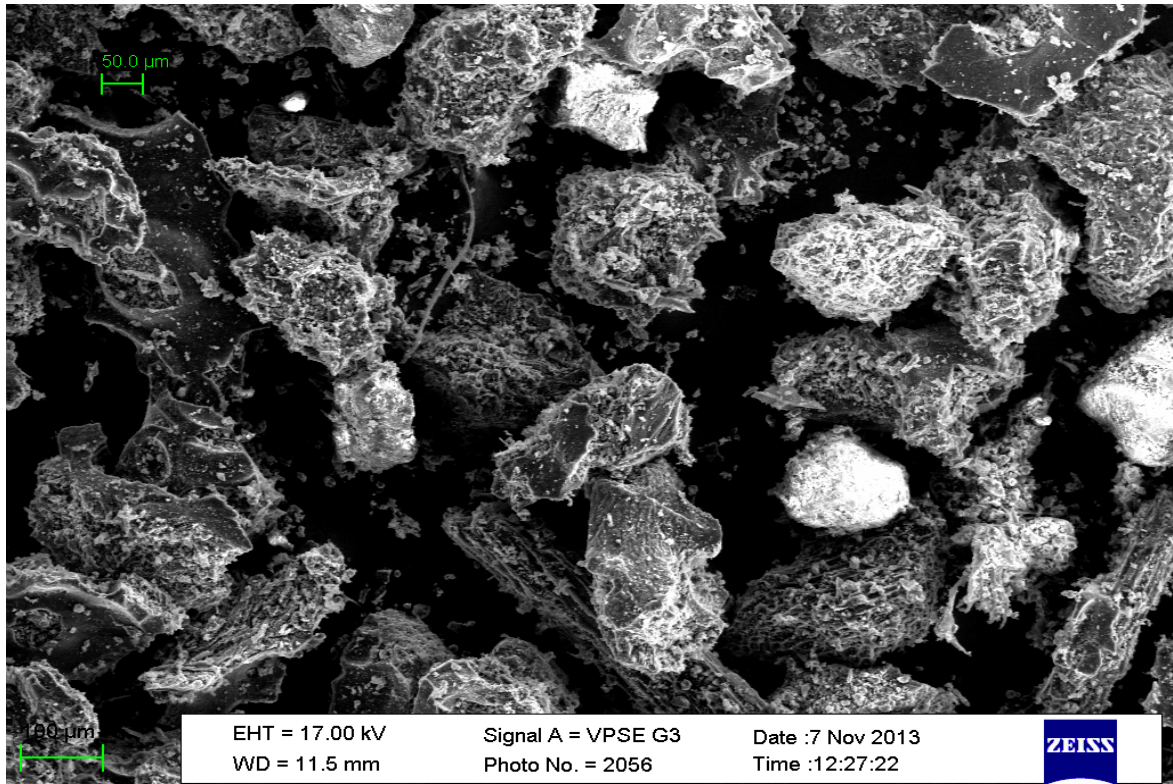
(γ)

**Σχήμα 7 :** Επιφάνεια ζεόλιθου όπως προκύπτει από την εξέταση της με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (α,β,γ)

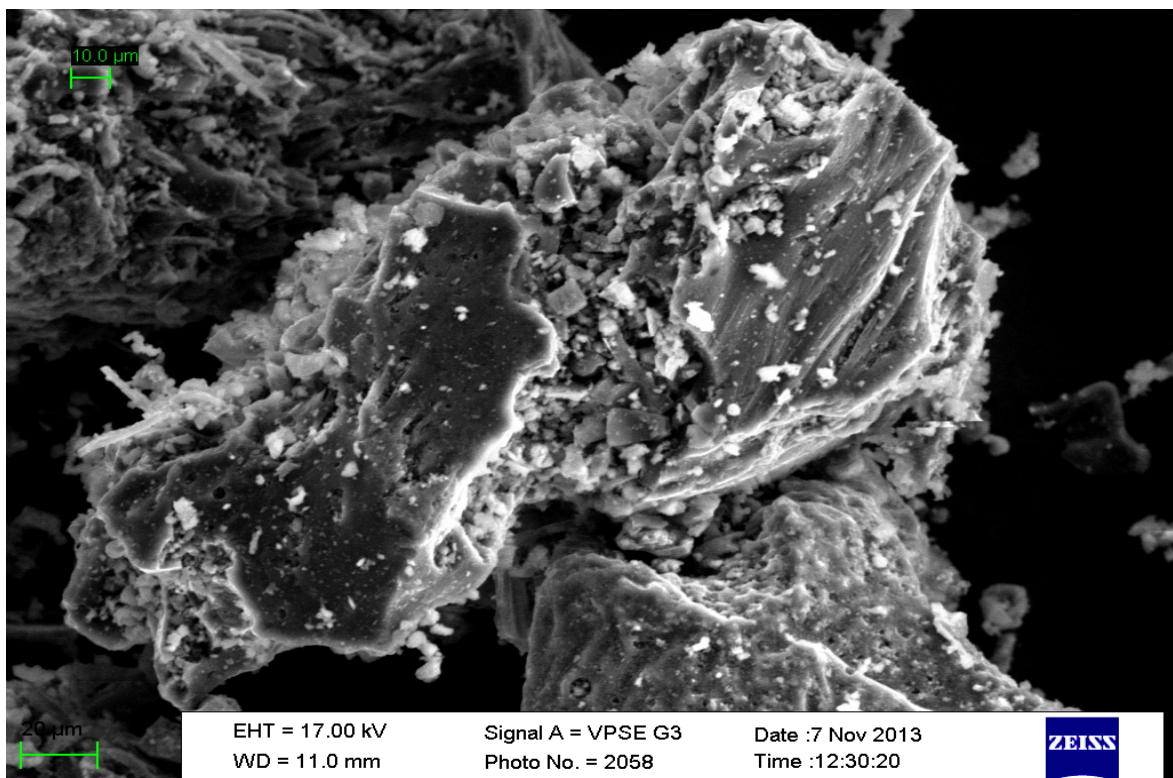


(α)





(β)

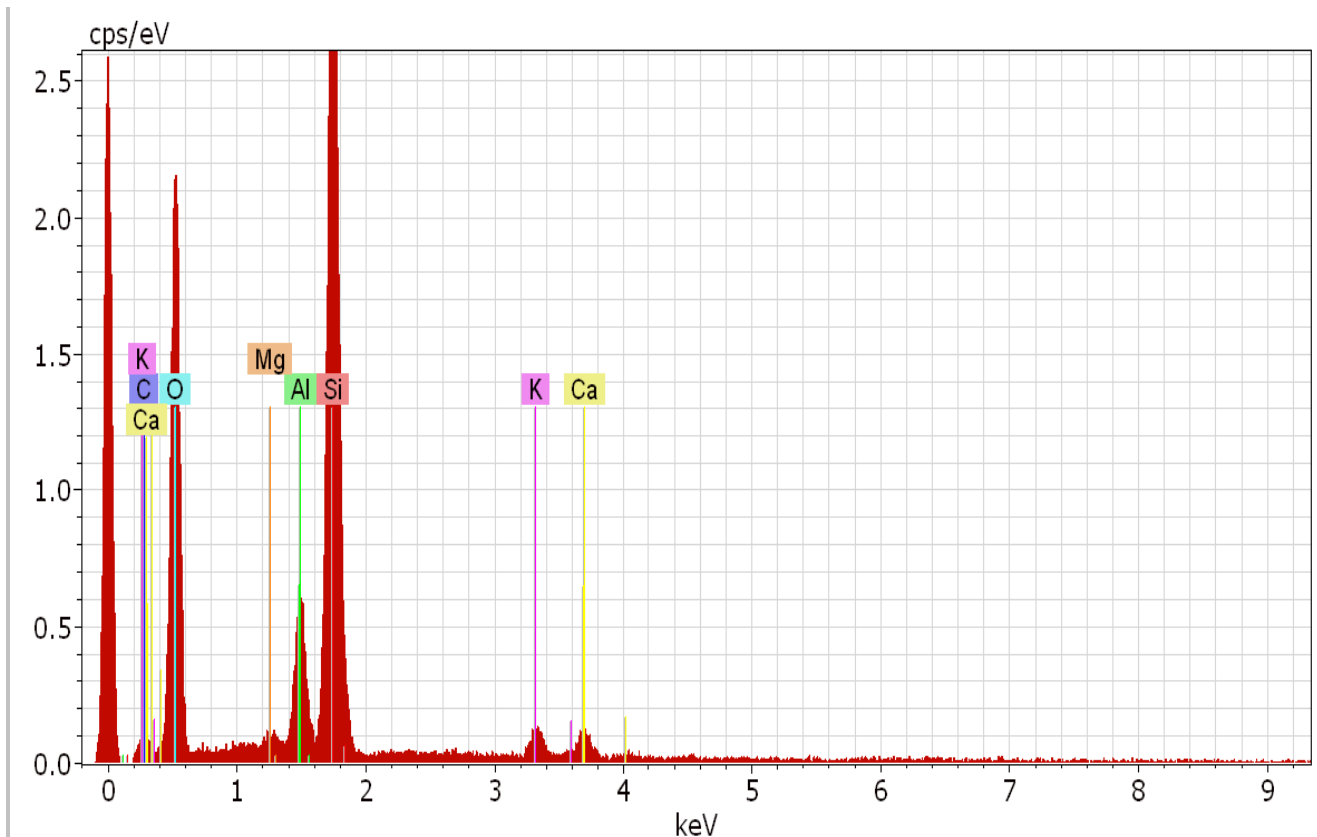


(γ)

**Σχήμα 8:** Επιφάνεια ζωικού άνθρακα όπως προκύπτει από την εξέταση της με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (α,β,γ)

### 4.1.3. Τεχνική στοιχειακής μικροανάλυσης ( EDS )

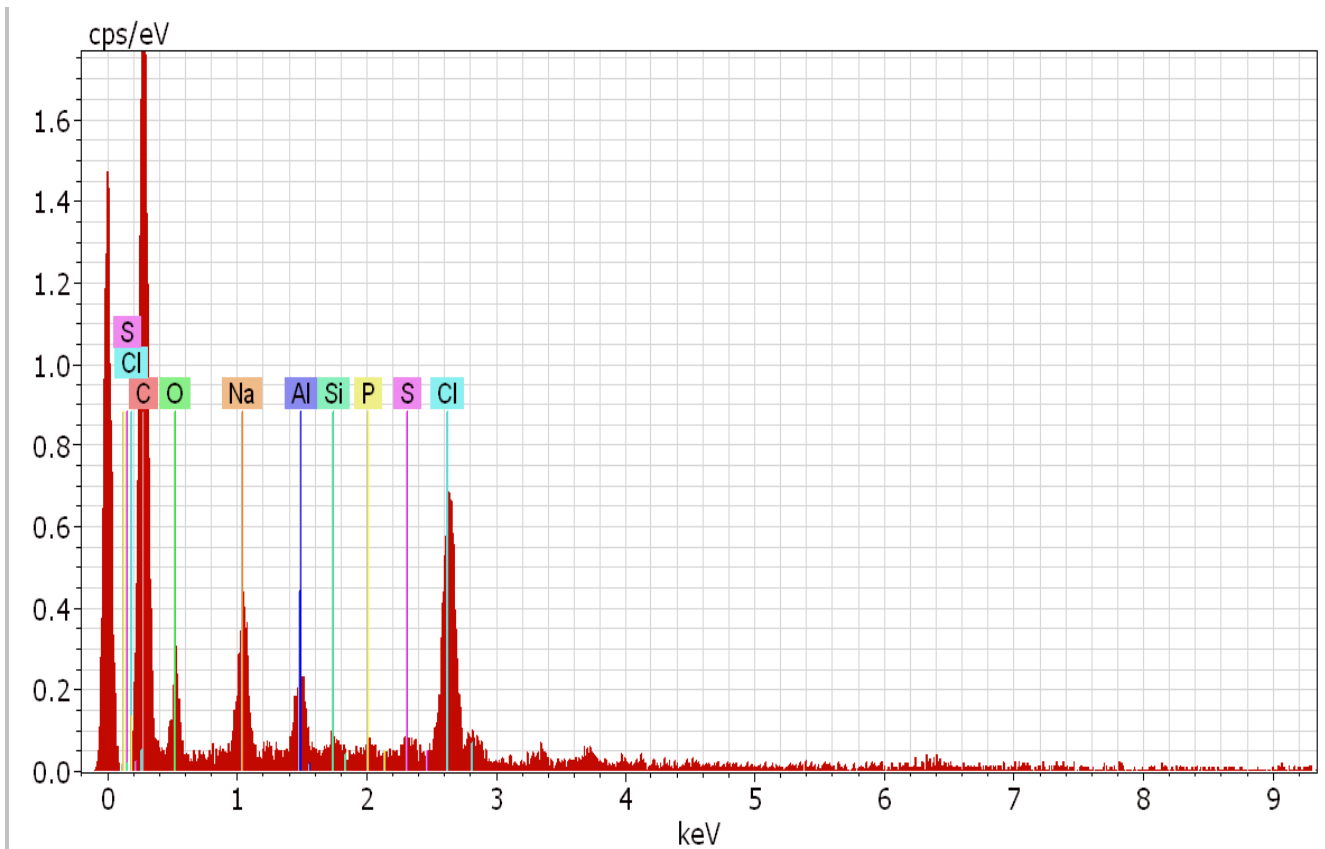
Η στοιχειακή μικροανάλυση του ζεόλιθου και του ζωικού άνθρακα περιλαμβάνει αρχικά την αποτίμηση του γραμμικού φάσματος του υλικού από την οποία διαπιστώνεται ότι τα μόνα στοιχεία που απαρτίζουν το δείγμα του ζεόλιθου (μαγνήσιο, άργιλος, πυρίτιο, κάλιο, άνθρακας, ασβέστιο και οξυγόνο) είναι τα στοιχεία που αποτελούν τον ζεόλιθο και το δείγμα του ζωικού άνθρακα (άνθρακας, άργιλος, πυρίτιο, θείο, κάλιο, νάτριο, χλώριο και οξυγόνο) είναι τα στοιχεία που αποτελούν τον ζωικό άνθρακα. Άρα τα υλικά παρουσιάζονται απαλλαγμένα από προσμίξεις. Εκτός από την ποιοτική αποτίμηση των υλικών, στους πίνακες 2 και 3 παρατίθενται οι επί % περιεκτικότητες αυτών των στοιχείων στα υπό εξέταση προσροφητικά υλικά.



Σχήμα9: Διάγραμμα γραμμικού φάσματος ακτίνων X ζεόλιθου.

**Πίνακας 2:** Ποσοτικός προσδιορισμός του ζεόλιθου.

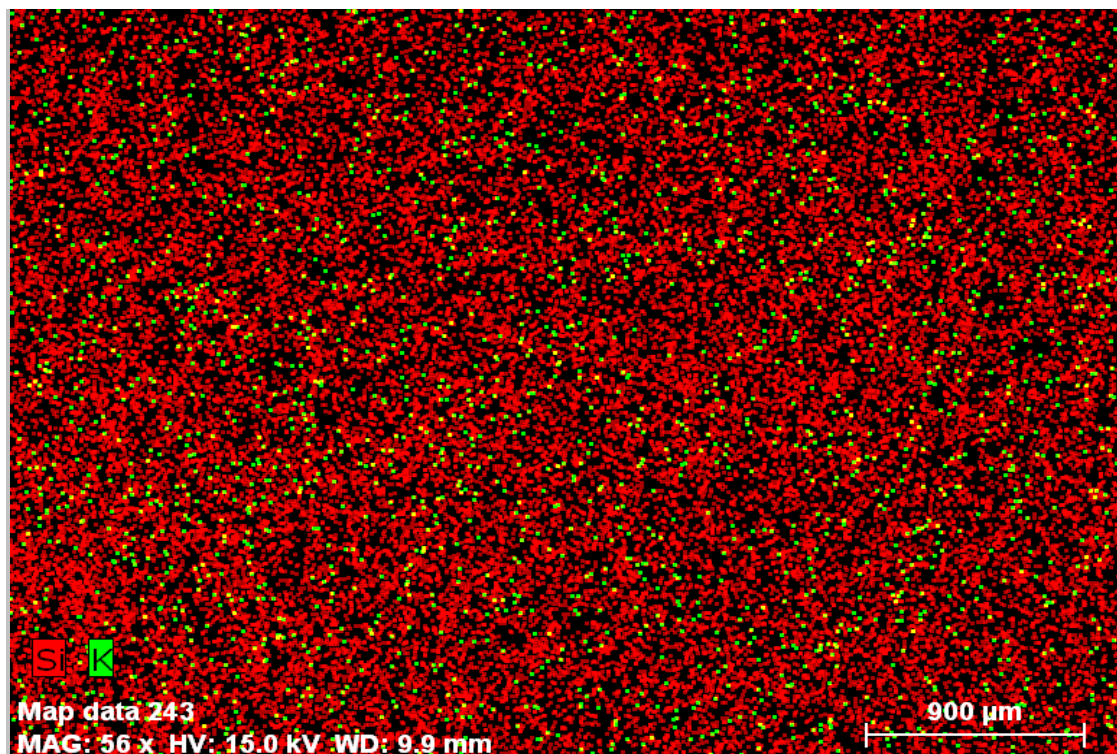
Στοιχεία	Περιεκτικότητα (% w/w)
Πυρίτιο	31.0
Άργιλος	4.9
Άνθρακας	0.8
Κάλιο	1.6
Ασβέστιο	1.9
Μαγνήσιο	0.6
Οξυγόνο	59.2



**Σχήμα 10:** Διάγραμμα γραμμικού φάσματος ακτίνων X ζωικού άνθρακα.

**Πίνακας 3 :** Ποσοτικός προσδιορισμός του ζωικού άνθρακα.

<b>Στοιχεία</b>	<b>Περιεκτικότητα (% w/w)</b>
Άνθρακας	59.8
Άργιλος	0.8
Χλώριο	5.8
Θείο	0.2
Φώσφορος	0.1
Νάτριο	2.4
Πυρίτιο	0.1
Οξυγόνο	30.9



**Σχήμα 11:** Κατανομή στοιχείων στην επιφάνεια του ζεόλιθου.



Τέλος, παρατηρώντας το σχήμα 11 διαπιστώνεται η ομοιομορφία του υλικού καθώς όλα τα στοιχεία είναι ομοιόμορφα διεσπαρμένα στην επιφάνεια του ζεόλιθου χωρίς την παρουσία συσσωματωμάτων, συνεπώς το δείγμα είναι απαλλαγμένο από προσμίξεις και παρουσιάζει ομοιογένεια. Όσο αναφορά τον ζωικό άνθρακα ομοίως είναι ένα υλικό ομοιόμορφο, χωρίς συσσωματώματα που παρουσιάζει ομοιογένεια.

## **4.2 Μελέτη της προσρόφησης**

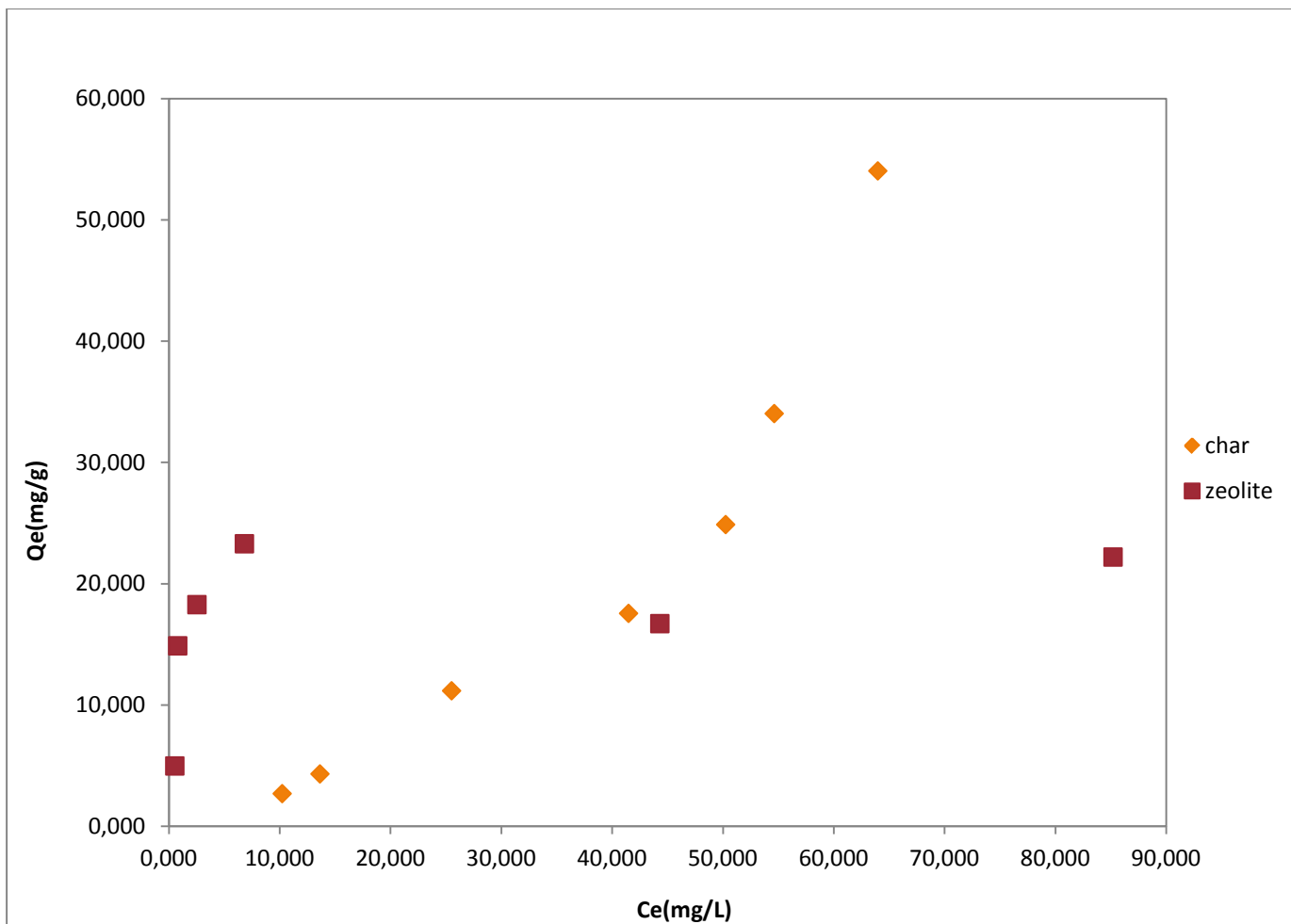
Στα πειράματα προσρόφησης εξετάστηκαν οι εξής παράμετροι:

1. Ισόθερμες προσρόφησης-Μοντέλα προσρόφησης
2. Επίδραση του χρόνου παραμονής
3. Επίδραση της ποσότητας του προσροφητικού
4. Επίδραση της θερμοκρασίας
5. Επίδραση της τιμής του pH

### **4.2.1 Προσδιορισμός συντελεστών των ισόθερμων προσρόφησης ζεόλιθου και ζωικού άνθρακα.**

#### 4.2.1.1 Μοντέλα προσρόφησης

Από τα δεδομένα της ποσότητας προσροφητικών προκύπτουν οι πίνακες 4 και 5. Με βάση τη βιβλιογραφία συσχετίστηκαν τα μεγέθη  $\log(x/m)$  με  $\log C_e$  και  $C_e/(x/m)$  με  $C_e$  για την κατασκευή των ισόθερμων προσρόφησης, Freundlich και Langmuir αντίστοιχα και κατ' επέκταση την εύρεση του μηχανισμού προσρόφησης.



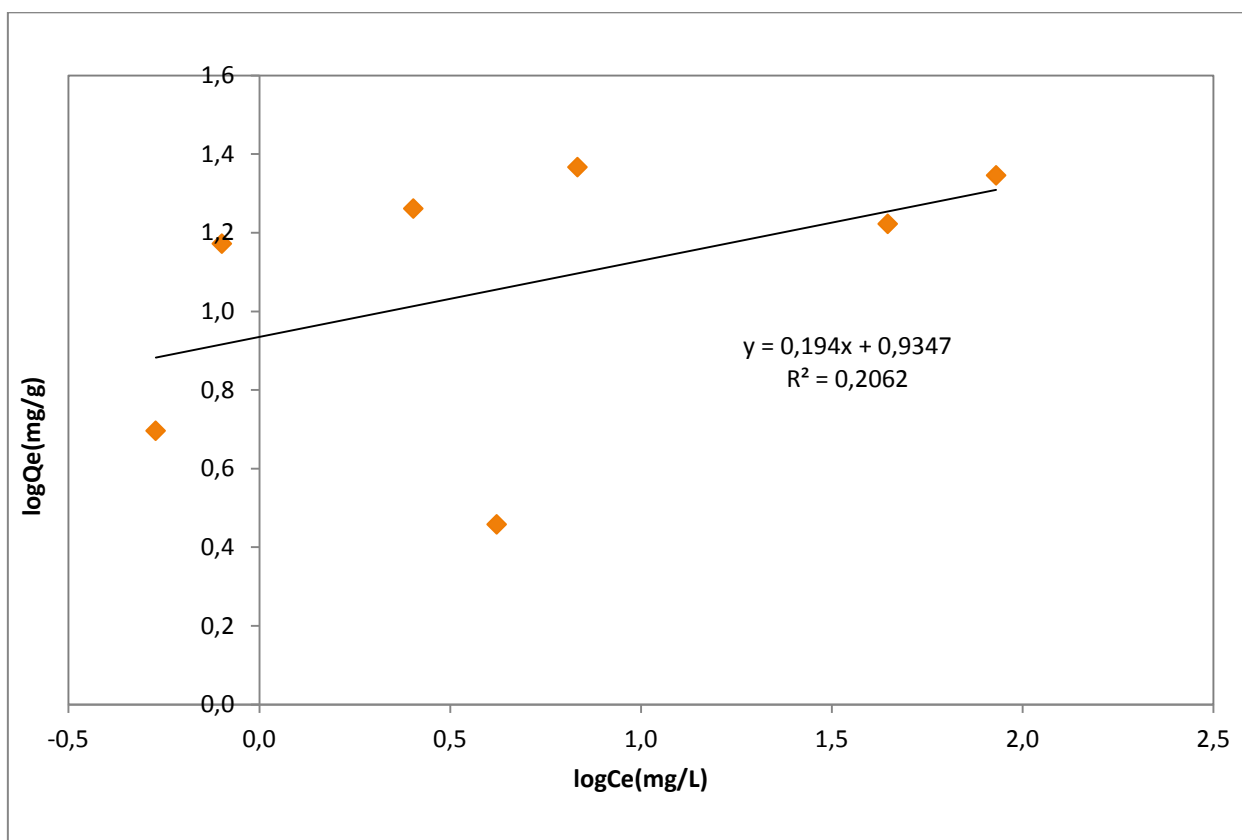
**Σχήμα 12:** Ισόθερμες προσρόφησης ζεόλιθου και ζωικού άνθρακα σε χρόνο παραμονής 24h, θερμοκρασία 20 °C και pH για ζεόλιθο 8 και για ζωικό άνθρακα 6.

Κατά τον προσδιορισμό της ισόθερμης προσρόφησης του ζεόλιθου παρατηρήθηκε ότι από τα 3-0.6 g έχουμε αύξηση στα mg της προσροφούμενης ουσίας ( μπλε του μεθυλενίου) ανά g ζεόλιθου. Από τα 0.6 έως τα 0.1 g επέρχεται ισορροπία. Κατά την ισόθερμη προσρόφησης του ζωικού άνθρακα παρατηρήθηκε ότι έχουμε συνεχόμενη αύξηση των mg μπλε του μεθυλενίου ανά g ζωικού άνθρακα όσο αυξάνεται η ποσότητα του προσροφητικού. Συγκεκριμένα σε ποσότητα από 0.1 έως 0.5 g ο ζεόλιθος προσροφάει καλύτερα την χρωστική μπλε του μεθυλενίου, ενώ σε ποσότητα από 0,5 έως 5 g προσροφάει καλύτερα ο ζωικός άνθρακας.

**Πίνακας 4:** Αποτελέσματα επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων ζεόλιθου.

<b>Co (mg/L)</b>	<b>Ce (mg/L)</b>	<b>Co-Ce (mg/L)</b>	<b>m (g)</b>	<b>Qe (mg/g)</b>	<b>Ce/Qe (g/L)</b>	<b>logCe (mg/L)</b>	<b>logQe (mg/g)</b>
100	8.5	14.8	0.1	22.2	3.8	1.9	1.4
100	4.4	55.7	0.5	16.7	2.7	1.7	1.2
100	0.7	93.2	0.6	23.3	0.3	0.8	1.4
100	2.5	97.5	0.8	18.3	0.1	0.4	1.3
100	0.8	99.2	1	14.9	0.1	-0.1	1.2
100	0.5	99.5	3	5.0	0.1	-0.3	0.7
100	0.4	95.8	5	2.9	1.5	0.6	0.5

Παρακάτω φαίνεται το διάγραμμα ισόθερμης προσρόφησης Freundlich του ζεόλιθου:



**Σχήμα 13:** Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich ζεόλιθου σε χρόνο παραμονής 24h θερμοκρασία 20°C και pH 8.

Παρατηρώντας το σχήμα 13 διαπιστώνεται ότι η προσαρμογή δεν είναι ικανοποιητική από το μοντέλο Freundlich. Συγκεκριμένα φαίνεται από το  $R^2$  που ισούται με 0.2062.

Οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich προσδιορίζονται από τη γραφική παράσταση του  $\log C_e$  ως προς  $\log(x/m)$  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

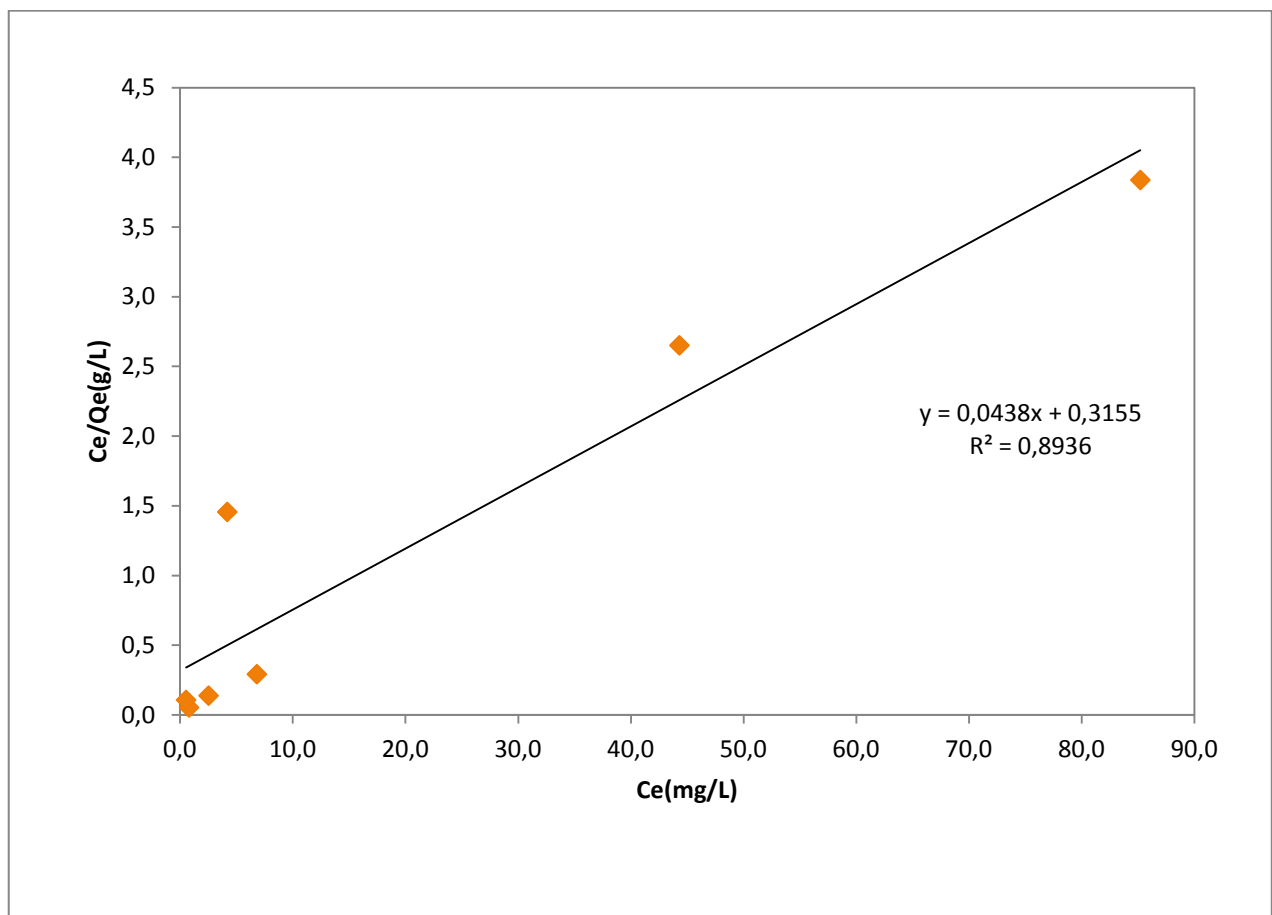
$$y=0,194x+0,9347$$

$$1/n = 0,194 \rightarrow n = 5,15$$

$$\log K_F = 0,9347 \rightarrow K_F = 10^{0,9347} = 8,6$$

$$\text{Άρα } Q_e = 8,6 * C_e^{0,194}$$

Παρακάτω φαίνεται το διάγραμμα της ισόθερμης προσρόφησης Langmuir του ζεόλιθου:



**Σχήμα 14:** Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir ζεόλιθου σε χρόνο παραμονής 24h , θερμοκρασία 20°C και pH 8.

Με βάση το σχήμα 14 παρατηρήθηκε ότι ο ζεόλιθος προσεγγίζεται καλύτερα από την ισόθερμη Langmuir. Φαίνεται ξεκάθαρα από το  $R^2$  το οποίο ισούται με 0.8936.

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

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

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

η κλίση της ευθείας είναι ίση με  $1/Q_{max}$  και η τεταγμένη επί της αρχής είναι ίση με  $1/(K_L * Q_{max})$ . Επομένως από την εξίσωση της ευθείας που λήφθηκε από το διάγραμμα

$$y=0,0438x+0,3155$$

$$1/Q_{max}=0,0438 \rightarrow Q_{max}=22,83 \text{ mmol} * g^{-1}$$

$$1/(K_L * Q_{max})=0,3155 \rightarrow K_L=71,43 \text{ L} * \text{mmol}^{-1}$$

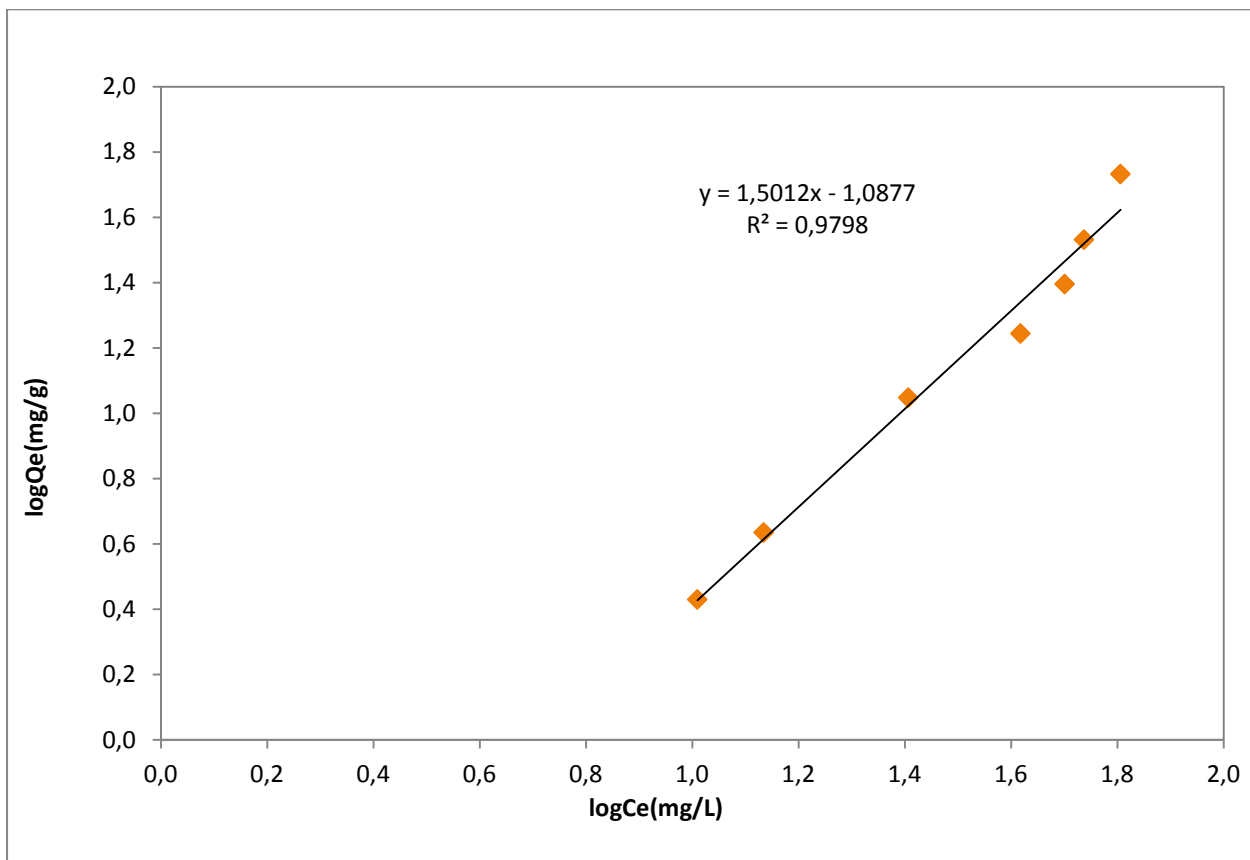
Με βάση την παραπάνω εξίσωση η μέγιστη χωρητικότητα (**Q<sub>max</sub>**) του ζεόλιθου , δηλαδή η ποσότητα του προσροφούμενου συστατικού προς τη μονάδα βάρους του προσροφητικού μέσου, η οποία απαιτείται για τη μονομοριακή επικάλυψη της προσροφητικής επιφάνειας ισούται με 22,83 mmol \*g<sup>-1</sup>.

Επίσης η σταθερά **K<sub>L</sub>** που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης ή η συγγένεια μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου ισούται με 71,43 L \*mmol<sup>-1</sup> .

**Πίνακας 5:** Αποτελέσματα επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων του ζωικού άνθρακα.

<b>Co (mg/L)</b>	<b>Ce (mg/L)</b>	<b>Co-Ce (mg/L)</b>	<b>m (g)</b>	<b>Qe (mg/g)</b>	<b>Ce/Qe (g/L)</b>	<b>logCe (mg/L)</b>	<b>logQe (mg/g)</b>
100	64.0	36.0	0.1	54.0	1.2	1.8	1.7
100	54.6	45.4	0.2	34.0	1.6	1.7	1.5
100	50.2	49.8	0.3	24.9	2.0	1.7	1.4
100	41.5	58.5	0.5	17.6	2.4	1.6	1.2
100	25.5	74.5	1	11.2	2.3	1.4	1.1
100	13.6	86.4	3	4.3	3.2	1.1	0.6
100	10.2	89.8	5	2.7	3.8	1.0	0.4

Παρακάτω φαίνεται το διάγραμμα ισόθερμης προσρόφησης Freundlich του ζωικού άνθρακα:



**Σχήμα 15:** Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich ζωικού άνθρακα σε χρόνο παραμονής 24h , θερμοκρασία 20°C και pH 6.

Παρατηρώντας το σχήμα 15 διαπιστώνεται ότι η προσαρμογή του ζωικού άνθρακα παρουσιάστηκε ικανοποιητικότερα από το μοντέλο Freundlich. Συγκεκριμένα φαίνεται από το R<sup>2</sup> το οποίο ισούται με 0,9798. Ακόμη, από το διάγραμμα φαίνεται πως η προσροφητική ικανότητα του ζωικού άνθρακα αυξάνεται όσο αυξάνεται και η ποσότητα του προσροφητικού στο υπό εξέταση διάλυμα.

Οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich προσδιορίζονται από τη γραφική παράσταση του logCe ως προς log(x/m) 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

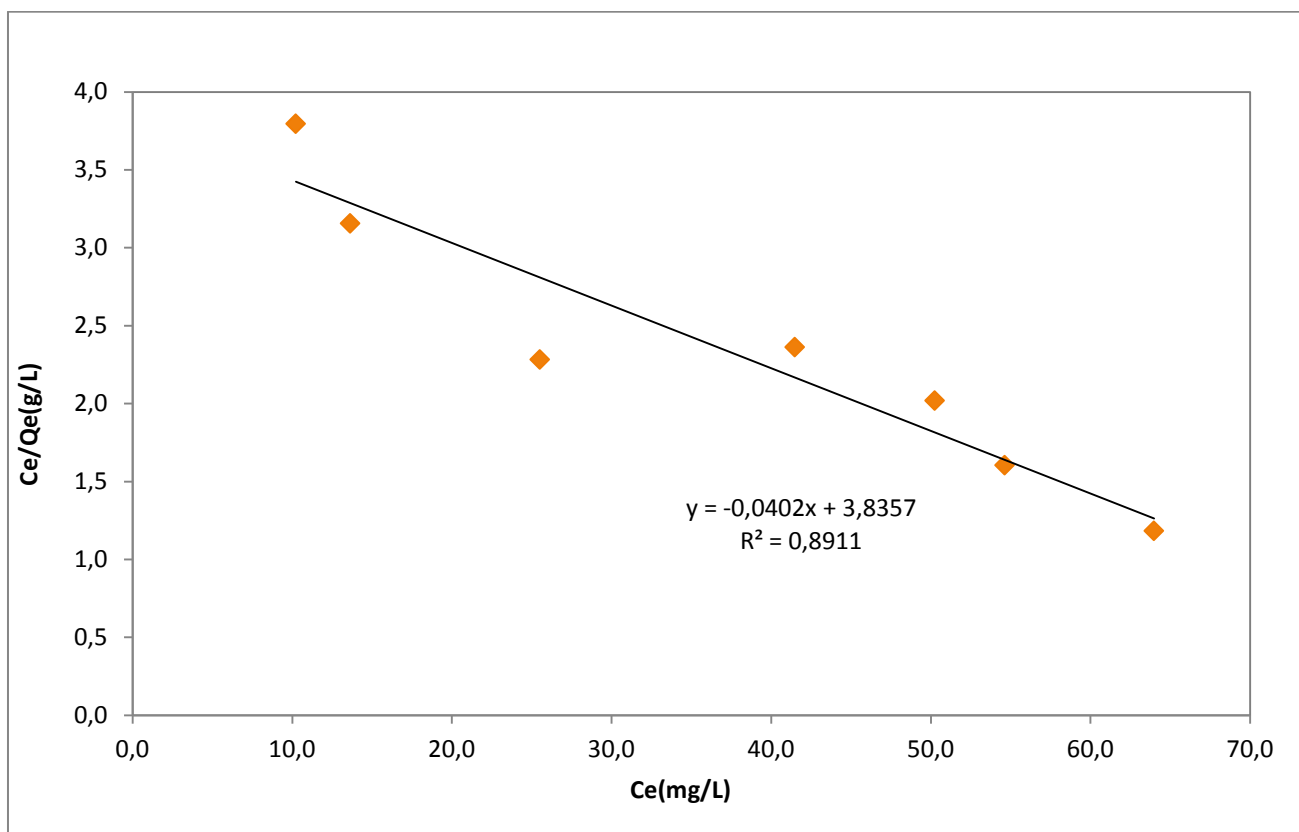
$$y=1,5012x-1,0877$$

$$1/n = 1,5012 \rightarrow n = 0,67$$

$$\log K_F = -1,0877 \rightarrow K_F = 10^{-1,0877} = 0,081$$

$$\text{Άρα } Q_e = 0,081 * C_e^{1,5012}$$

Παρακάτω φαίνεται το διάγραμμα της ισόθερμης προσρόφησης Langmuir για ζωικό άνθρακα:



**Σχήμα 16:** Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir ζωικού άνθρακα σε χρόνο παραμονής 24h , θερμοκρασία 20°C και pH 6.

Παρατηρείται στην γραφική παράσταση της ισόθερμης Langmuir (σχήμα 16) ότι

ο ζωικός άνθρακας προσεγγίζεται από το μοντέλο Langmuir αλλά όχι τόσο ικανοποιητικά όσο από το μοντέλο Freundlich.

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

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

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

η κλίση της ευθείας είναι ίση με  $1/Q_{max}$  και η τεταγμένη επί της αρχής είναι ίση με  $1/(K_L \cdot Q_{max})$ . Επομένως από την εξίσωση της ευθείας που λήφθηκε από το διάγραμμα

$$y = -0,0402x + 3,8357$$

$$1/Q_{max} = -0,0402 \rightarrow Q_{max} = -24,87 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$$

$$1/(K_L \cdot Q_{max}) = 3,8357 \rightarrow K_L = -0,0104 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$$

Με βάση την παραπάνω εξίσωση η μέγιστη χωρητικότητα (**Q<sub>max</sub>**) του ζωικού άνθρακα , δηλαδή η ποσότητα του προσροφούμενου συστατικού προς τη μονάδα βάρους του προσροφητικού μέσου, η οποία απαιτείται για τη μονομοριακή επικάλυψη της προσροφητικής επιφάνειας ισούται με  $-24,87 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Επίσης η σταθερά **K<sub>L</sub>** που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης ή η συγγένεια μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου ισούται με  $-0,0104 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ .

**Πίνακας 6:** Σύγκριση σταθερών μοντέλων Freundlich και Langmuir για τον ζεόλιθο και τον ζωικό άνθρακα.

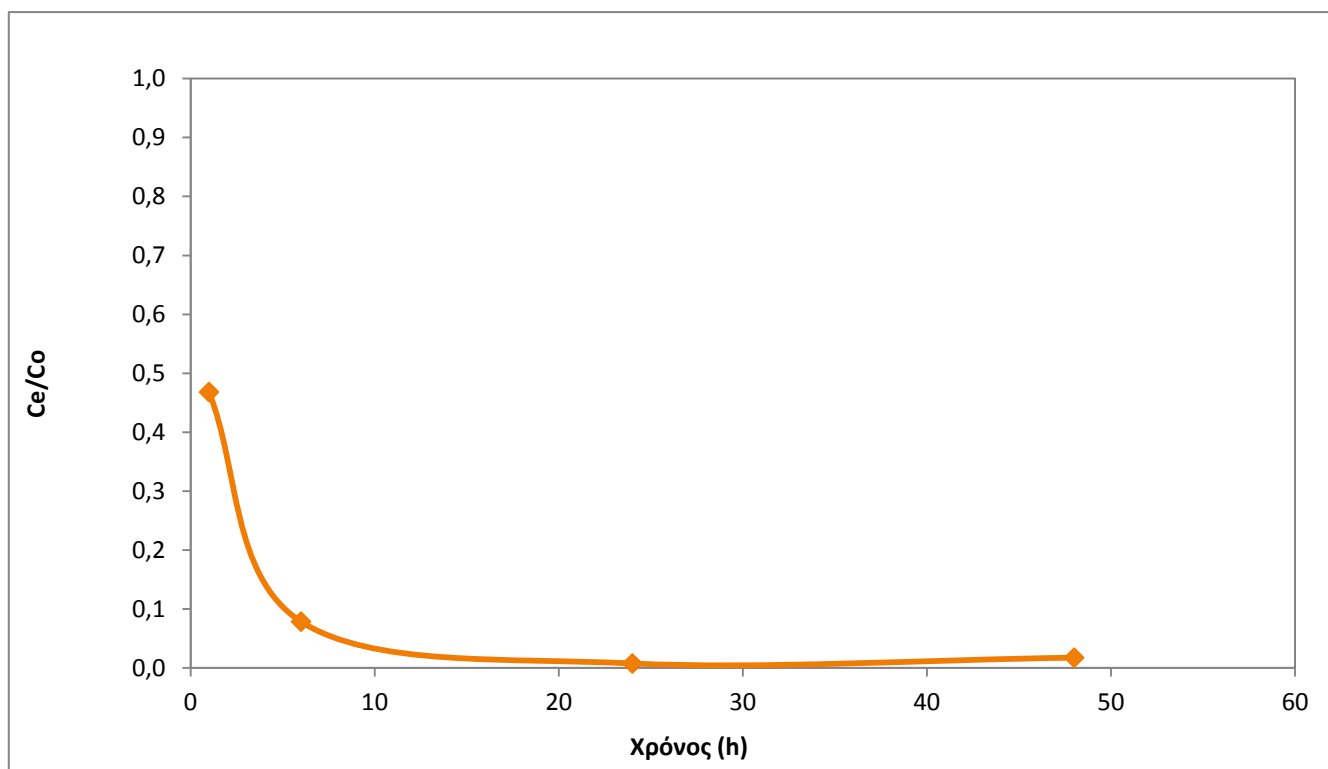
	Freundlich		Langmuir	
	$K_F$	$n$	$K_L$	$Q_{max}$
<b>Ζεόλιθος</b>	8,6	5,15	71,43	22,83
<b>Ζωικός Άνθρακας</b>	0,081	0,67	-0,0104	-24,87

#### 4.2.2 Μελέτη της επίδρασης του χρόνου παραμονής

Ο χρόνος παραμονής αποτελεί έναν πολύ σημαντικό παράγοντα κατά τη διαδικασία της προσρόφησης. Όπως διαπιστώνεται και από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους πίνακες 7 και 8 η διάρκεια της προσρόφησης διαφοροποιεί την αποτελεσματικότητα των προσροφητικών μέσων. Για αυτόν τον λόγο υπολογίσαμε την απόδοση των προσροφητικών η οποία μας δείχνει την ποσότητα της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου που έχει προσροφηθεί σε αυτά με βάση τον χρόνο παραμονής της.

**Πίνακας 7:** Επίδραση του χρόνου στην προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου.

<b>Χρόνος(h)</b>	<b>Ce/Co</b>
1	0.47
6	0.08
24	0.01
48	0.02

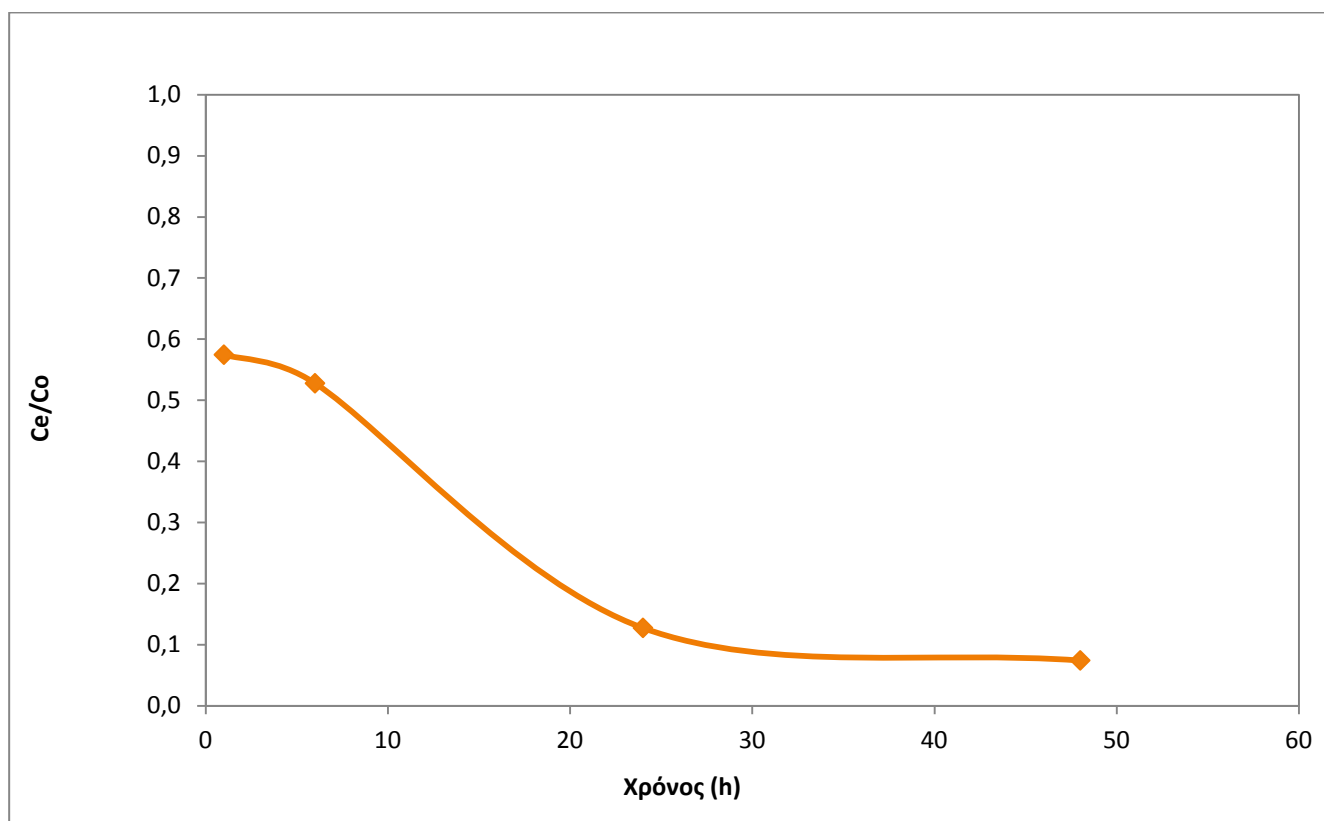


**Σχήμα 17:** Επίδραση του χρόνου στην προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου σε σχέση με την μη προσροφούμενη χρωστική σε ποσότητα 1g, θερμοκρασία 20°C και pH 8.

Στο σχήμα 17 δίνεται το διάγραμμα των αποτελεσμάτων της επίδρασης του χρόνου στην προσροφητική ικανότητα του υπό εξέταση ζεόλιθου. Ο ζεόλιθος έχει προσροφήσει περίπου την μισή ποσότητα της χρωστικής μέσα σε 1h, ενώ φαίνεται καθαρά πως σε 10h έχει προσροφήσει την μεγαλύτερη ποσότητα της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου, μετά το πέρας των 10h επέρχεται ισορροπία.

**Πίνακας 8:** Επίδραση του χρόνου στην προσροφητική ικανότητα του ζωικού άνθρακα.

Χρόνος(h)	Ce/Co
1	0.57
6	0.53
24	0.13
48	0.07



**Σχήμα 18:** Επίδραση του χρόνου στην προσροφητική ικανότητα του ζωικού άνθρακα σε σχέση με την μη προσροφούμενη χρωστική σε ποσότητα ζωικού άνθρακα 1g, θερμοκρασία 20°C και pH 6.

Στο σχήμα 18 δίνεται το διάγραμμα των αποτελεσμάτων της επίδρασης του χρόνου στην προσροφητική ικανότητα του υπό εξέταση ζωικού άνθρακα. Στην πρώτη ώρα ο ζωικός άνθρακας έχει προσροφήσει περίπου την μισή ποσότητα χρωστικής και φαίνεται πως έχει προσροφήσει την μεγαλύτερη ποσότητα της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου την έχει προσροφήσει μέσα σε 24h, ενώ μετά το πέρας των 24h επέρχεται ισορροπία. Για το λόγο αυτό το χρονικό διάστημα 24h επιλέχτηκε σαν το πλέον κατάλληλο για την διεξαγωγή των υπολοίπων πειραμάτων.

### **Σύγκριση αποτελεσμάτων ζεόλιθου και ζωικού άνθρακα:**

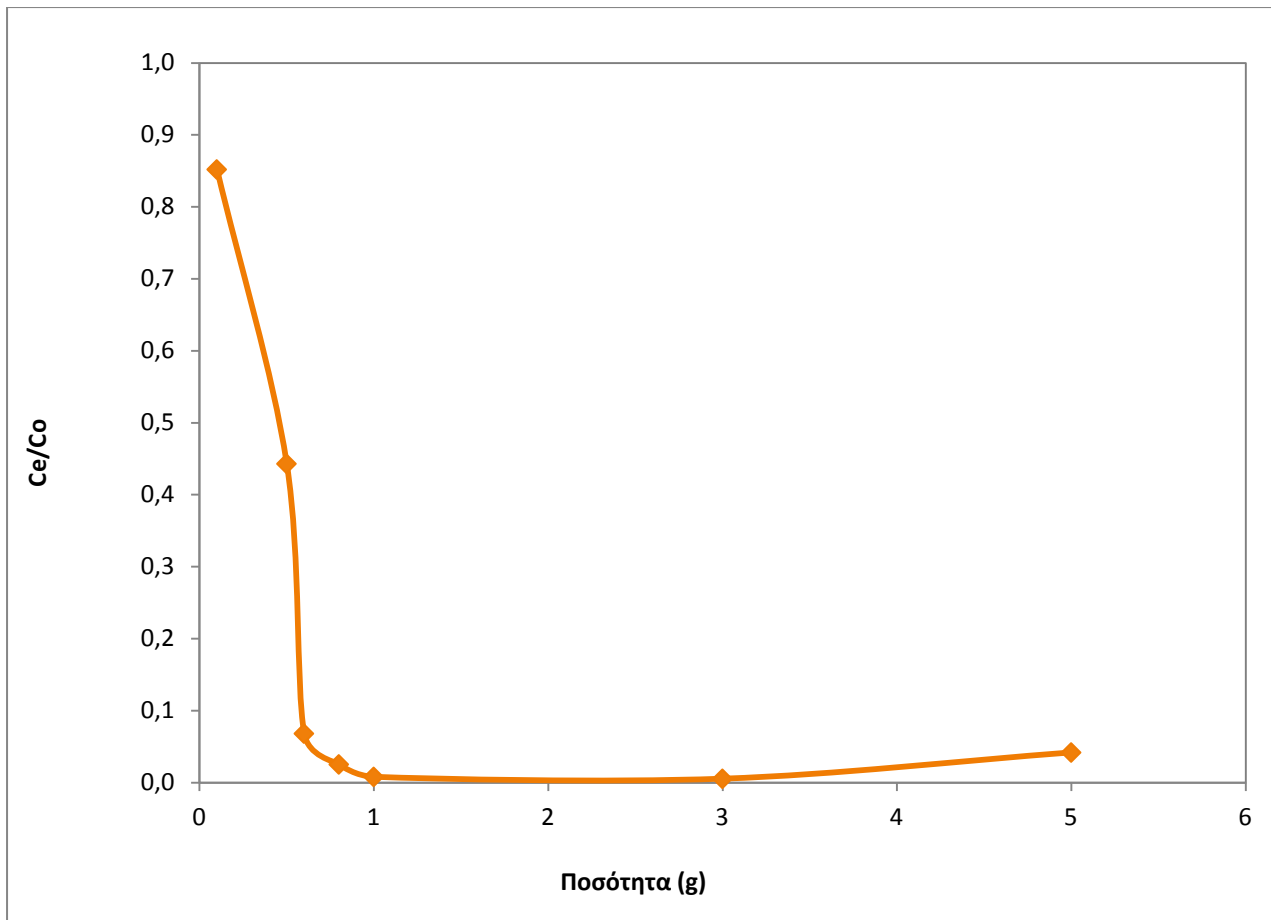
Με βάση τα διαγράμματα στα σχήματα 17 και 18 των δύο προσροφητικών φαίνεται πως ο ζεόλιθος χρειάζεται μικρότερο χρόνο παραμονής σε σχέση με τον ζωικό άνθρακα, συγκεκριμένα ο ζεόλιθος χρειάζεται 10h και ο ζωικός άνθρακας 24h για να προσροφήσει την χρωστική μπλε του μεθυλενίου.

### **4.2.3 Μελέτη της επίδρασης της ποσότητας προσροφητικών ζεόλιθου και ζωικό άνθρακα.**

Στο πίνακα 9 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου μετά από 24h ισορροπίας σε διαφορετικές ποσότητες ζεόλιθου (0.1, 0.5, 0.6, 0.8, 1, 3, 5g).

**Πίνακας 9:** Επίδραση της ποσότητας του ζεόλιθου στην προσρόφηση της χρωστικής.

<b>Ποσότητα προσροφητικού (g)</b>	<b>Ce/Co</b>
0.1	0.85
0.5	0.44
0.6	0.07
0.8	0.03
1	0.01
3	0.01
5	0.04



**Σχήμα 19:** Επίδραση της ποσότητας του ζεόλιθου στην προσρόφηση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου σε χρόνο παραμονής 24h, θερμοκρασία 20 °C και pH 8.

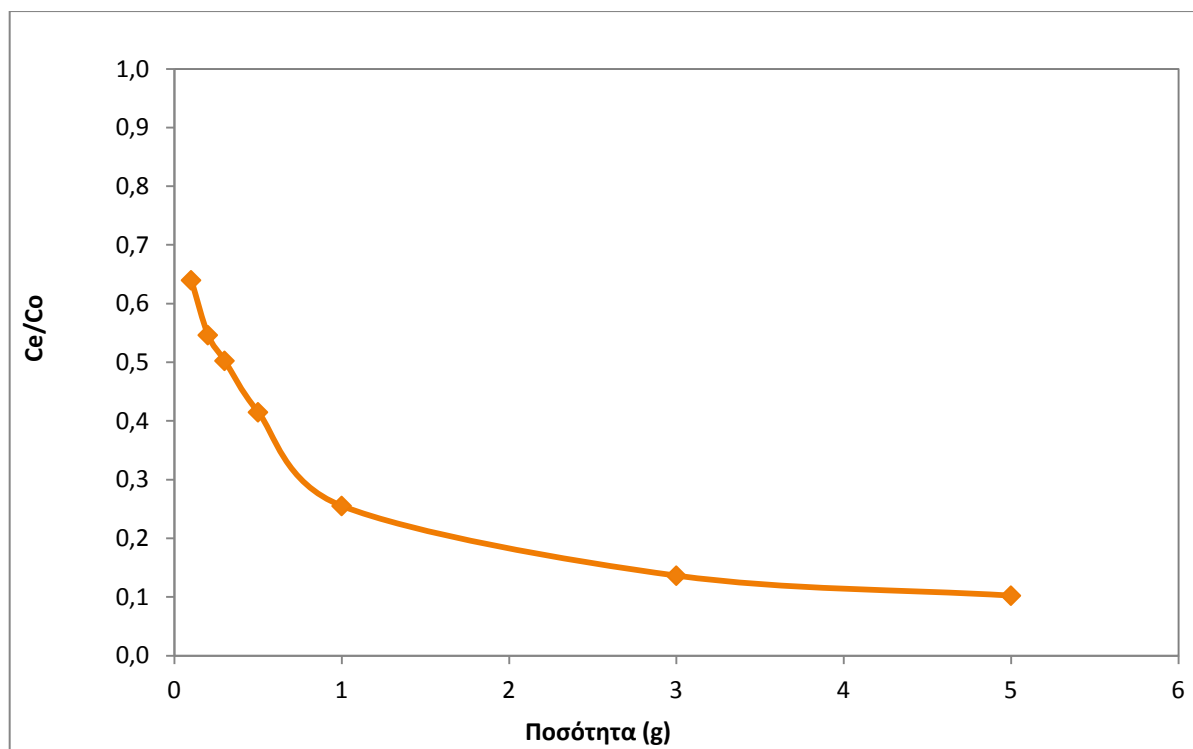
Από το διάγραμμα (σχήμα 19) παρατηρήθηκε πως η προσρόφηση της χρωστικής εξαρτάται σημαντικά από την ποσότητα του προσροφητικού μέχρι τα 0,8g ενώ από τα 0,8-3g δεν επηρεάζει την προσροφητική του ικανότητα. Μετά τα 3-5g παρατηρείται σταδιακή αύξηση του λόγου τελικής συγκέντρωσης μπλε του μεθυλενίου προς την αρχική. Αυτό οφείλεται στο φαινόμενο της εκρόφησης. Ο ζεόλιθος προσρόφησε την μεγαλύτερη ποσότητα της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου 0,03 στα 0,8g ζεόλιθου.



Στο πίνακα 10 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου μετά από 24h ισορροπίας σε διαφορετικές ποσότητες ζωικού άνθρακα (0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 3, 5g).

**Πίνακας 10:** Επίδραση της ποσότητας του ζωικού άνθρακα στην προσρόφηση της χρωστικής.

<b>Ποσότητα προσροφητικού (g)</b>	<b>Ce/Co</b>
0.1	0.64
0.2	0.55
0.3	0.50
0.5	0.41
1	0.26
3	0.14
5	0.10



**Σχήμα 20:** Επίδραση της ποσότητας του ζωικού άνθρακα στην προσρόφηση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου σε χρόνο παραμονής 24h, θερμοκρασία 20 °C και pH 6.

Από το διάγραμμα (σχήμα 20) παρατηρήθηκε πως η προσρόφηση της χρωστικής εξαρτάται σημαντικά από την ποσότητα του ζωικού άνθρακα. Ο ζωικός άνθρακας προσρόφησε την μεγαλύτερη ποσότητα της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου 0,1 στα 5g.

### **Σύγκριση αποτελεσμάτων ζεόλιθου και ζωικού άνθρακα:**

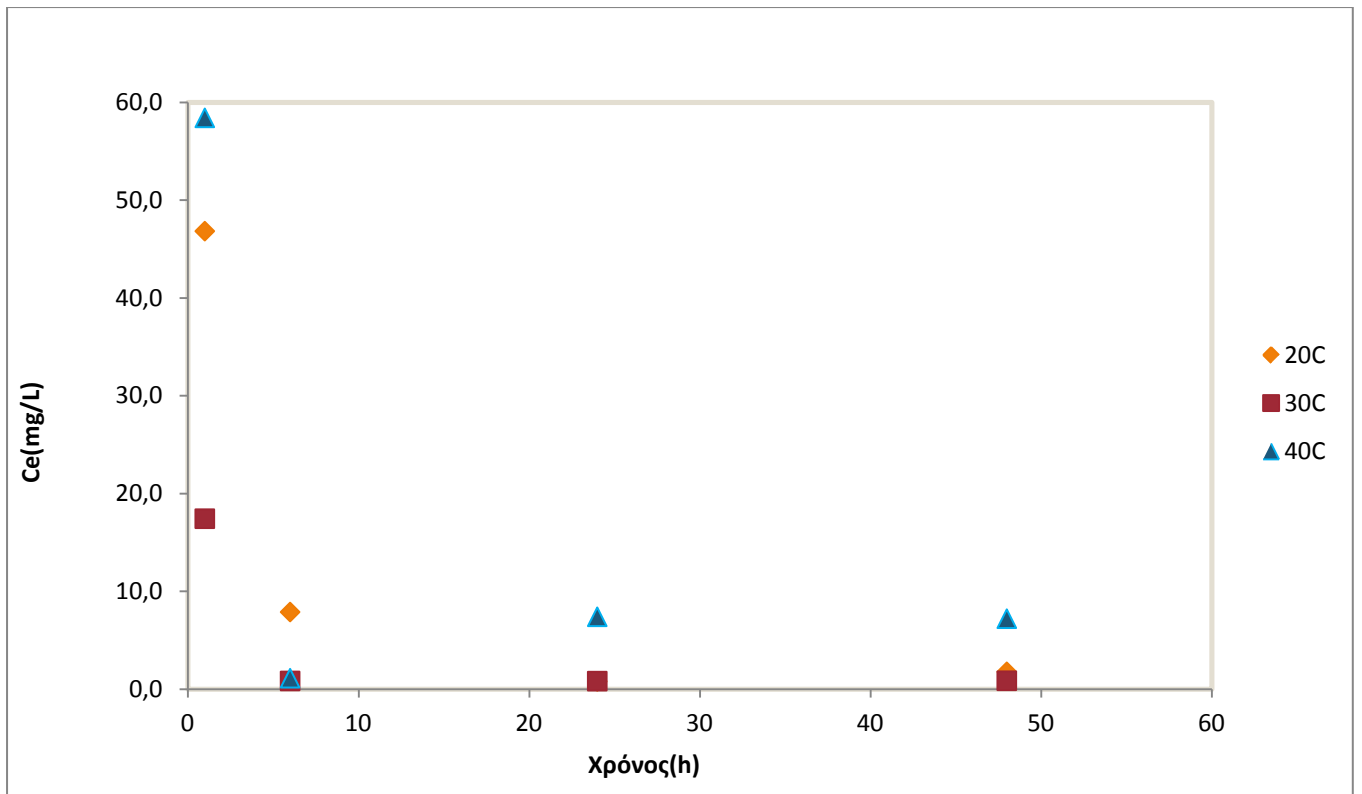
Με βάση τα διαγράμματα στα σχήματα 19 και 20 στην επίδραση της ποσότητας των δύο προσροφητικών φαίνεται πως ο ζεόλιθος επηρεάζεται από την ποσότητα και συγκεκριμένα προσροφάει την μεγαλύτερη ποσότητα της χρωστικής στα 0,8g σε αντίθεση με τον ζωικό άνθρακα, ο οποίος φαίνεται να προσροφάει την μέγιστη ποσότητα χρωστικής στα 5g. Άρα το συμπέρασμα είναι ότι ο ζεόλιθος χρειάζεται σε μικρότερη ποσότητα και προσροφάει περισσότερη χρωστική σε αντίθεση με τον ζωικό άνθρακα που χρειάζεται περισσότερη ποσότητα και προσροφάει λιγότερη χρωστική.

#### 4.2.4 Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στα προσροφητικά ζεόλιθου και ζωικού άνθρακα.

Η θερμοκρασία αποτελεί έναν πολύ σημαντικό παράγοντα κατά τη διαδικασία της προσρόφησης. Όπως διαπιστώνεται και από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους πίνακες 11 και 12 η θερμοκρασία διαφοροποιεί την αποτελεσματικότητα των προσροφητικών μέσων. Για αυτόν τον λόγο υπολογίσαμε την απόδοση των προσροφητικών υλικών, η οποία μας δείχνει την ποσότητα της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου που έχει προσροφηθεί σε αυτά με βάση την θερμοκρασία και τον χρόνο παραμονής της.

**Πίνακας 11:** Επίδραση της θερμοκρασίας-χρόνου παραμονής στην προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου.

Χρόνος(h)	Ce(mg/L)		
	20°C	30°C	40°C
1	46.84	17.43	58.42
6	7.89	0.84	1.12
24	0.79	0.82	7.40
48	1.77	0.86	7.21

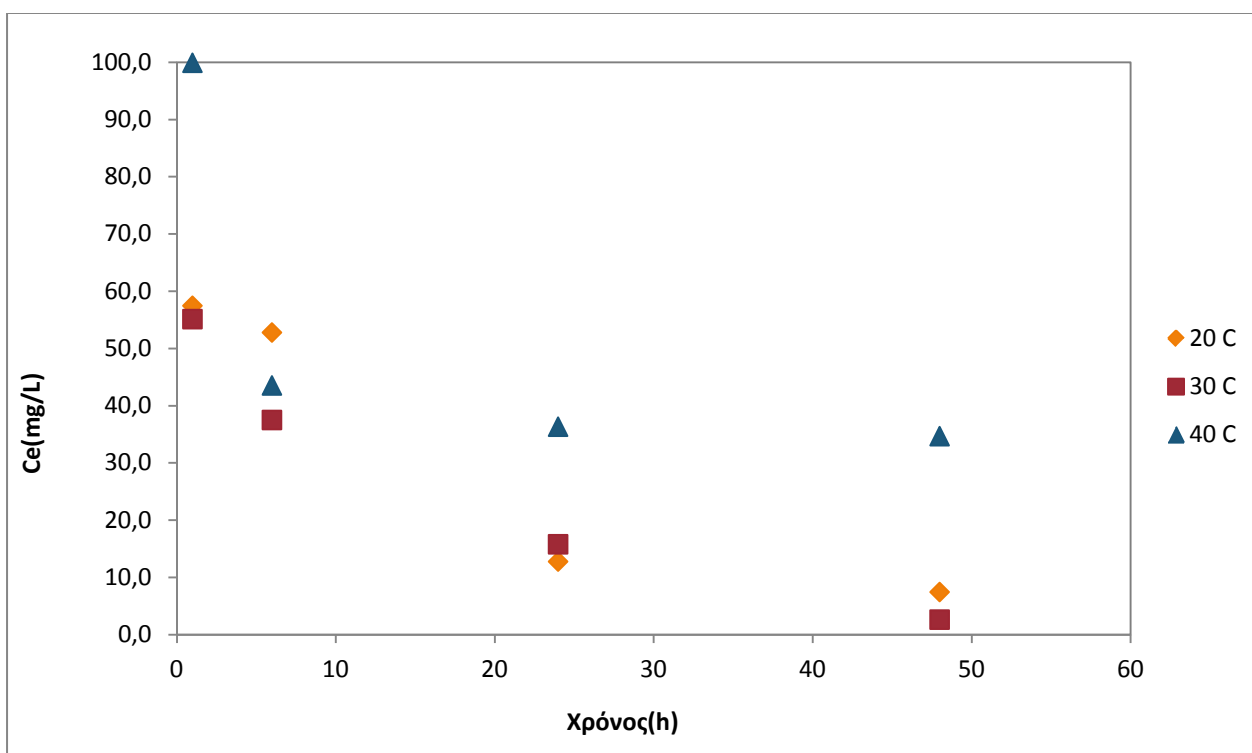


**Σχήμα 21:** Επίδραση της θερμοκρασίας-χρόνου παραμονής στην προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου σε θερμοκρασία 20°C, 30°C και 40°C ,ποσότητα ζεόλιθου 1g και pH 8.

Στο σχήμα 21 δίνεται το διάγραμμα των αποτελεσμάτων της επίδρασης της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου στην προσροφητική ικανότητα του υπό εξέταση ζεόλιθου. Η θερμοκρασία που επιλέχτηκε ως πιο αποδοτική είναι οι 30 °C για τον λόγο ότι μέσα σε 1h ο ζεόλιθος έχει προσροφήσει την μεγαλύτερη ποσότητα μπλε του μεθυλενίου σε σχέση με τους 20 και 40 °C. Στις 6 h και σε θερμοκρασία 30°C και 40°C παρατηρείται η μεγαλύτερη προσρόφηση μπλε του μεθυλενίου αλλά μετά το πέρας των 6h στους 40°C έχουμε εκρόφηση ενώ στους 30°C επέρχεται ισορροπία.

**Πίνακας 12:** Επίδραση της θερμοκρασίας-χρόνου παραμονής στην προσροφητική ικανότητα του ζωικού άνθρακα.

Χρόνος(h)	Ce(mg/L)		
	20°C	30°C	40°C
1	57.45	55.11	99.90
6	52.78	37.49	43.52
24	12.76	15.77	36.32
48	7.43	2.61	34.66



**Σχήμα 22:** Επίδραση της θερμοκρασίας-χρόνου παραμονής στην προσροφητική ικανότητα του ζωικού άνθρακα σε θερμοκρασία 20°C, 30°C και 40°C ,ποσότητα ζωικού άνθρακα 1g και pH 6.

Στο σχήμα 22 δίνεται το διάγραμμα των αποτελεσμάτων της επίδρασης της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου στην προσροφητική ικανότητα του υπό εξέταση ζωικού άνθρακα. Φαίνεται καθαρά πως ο ζωικός άνθρακας

προσροφάει την μεγαλύτερη ποσότητα μπλε του μεθυλενίου σε θερμοκρασία 30°C και σε διάστημα 48h όπου η τελική συγκέντρωση μπλε του μεθυλενίου φαίνεται να είναι 2,61 mg/L, ακολουθούν οι 20°C με τελική συγκέντρωση μπλε του μεθυλενίου 7,43 mg/L στις 48h ενώ σε μεγαλύτερη θερμοκρασία συγκεκριμένα στους 40°C προσροφάει την λιγότερη ποσότητα χρωστικής και σε χρονικό διάστημα 48h.

### **Σύγκριση αποτελεσμάτων ζεόλιθου και ζωικού άνθρακα:**

Με βάση τα διαγράμματα στα σχήματα 21 και 22 της θερμοκρασίας-χρόνου παραμονής των δύο προσροφητικών φαίνεται πως ο ζεόλιθος χρειάζεται μικρότερο χρόνο παραμονής σε σχέση με τον ζωικό άνθρακα, συγκεκριμένα ο ζεόλιθος χρειάζεται 6h στους 30°C ενώ ο ζωικός άνθρακας 48h στους 30°C για να προσροφήσει την μεγαλύτερη ποσότητα χρωστικής μπλε του μεθυλενίου.

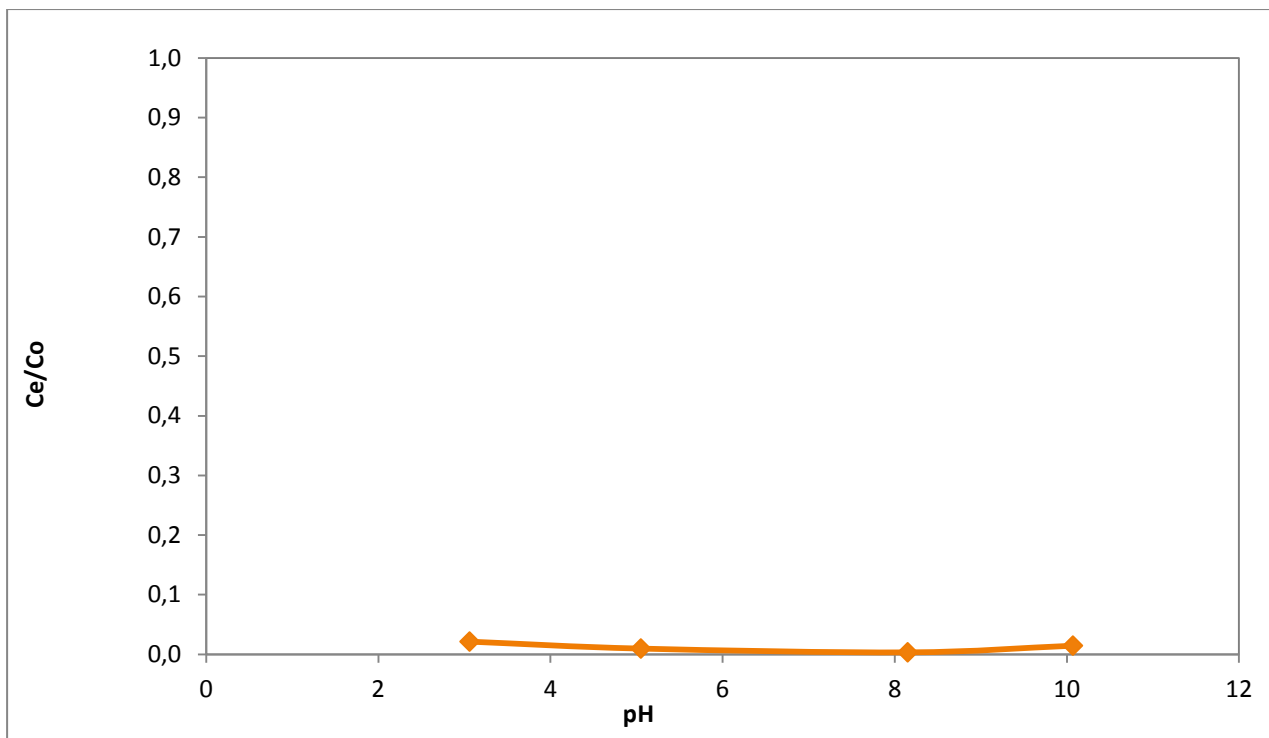
#### **4.2.5 Μελέτη της επίδρασης της τιμής του pH**

Ο έλεγχος της επίδρασης της τιμής του pH είναι πολύ σημαντικός στην προσρόφηση, αφού επηρεάζει το βαθμό ιονισμού της χρωστικής καθώς και τις επιφανειακές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε τιμές pH από 3 έως 10 και σε 24h ισορροπίας.

Τα αποτελέσματα δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν:

**Πίνακας 13:** Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου.

<b>pH</b>	<b>Ce/Co</b>
3	0.02
5	0.01
8	0.00
10	0.01

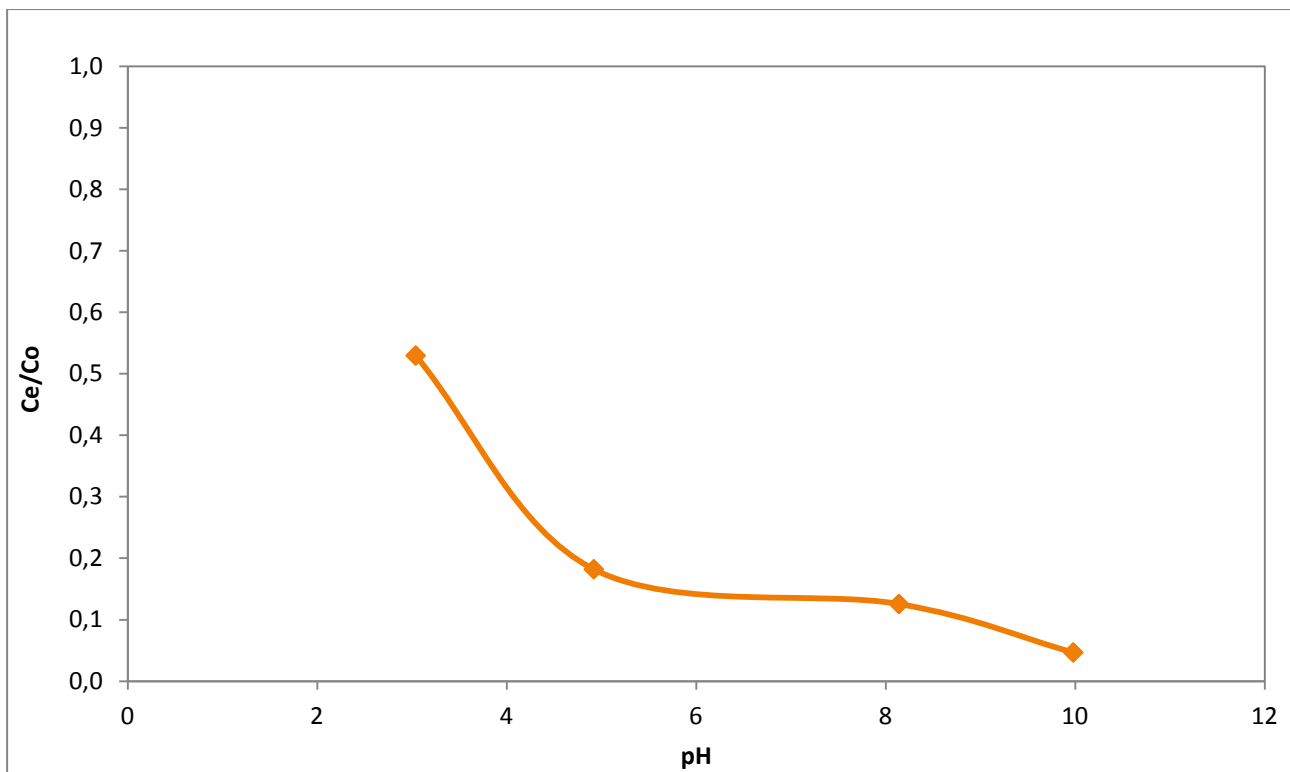


**Σχήμα 23:** Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου σε χρόνο παραμονής 24h, ποσότητα ζεόλιθου 1g και θερμοκρασία 20 °C.

Από το διάγραμμα (σχήμα 23) διαπιστώνεται πως η προσρόφηση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου από τον ζεόλιθο δεν επηρεάζεται από τις διαφορετικές τιμές του pH. Η μορφή της καμπύλης δείχνει πως έχουμε ισορροπία σε όλες τις τιμές pH που πειραματιστήκαμε.

**Πίνακας 14:** Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα του ζωικού άνθρακα.

pH	Ce/Co
3	0.53
5	0.18
8	0.13
10	0.05



**Σχήμα 24:** Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα του ζωικού άνθρακα σε χρόνο παραμονής 24h, ποσότητα ζωικού άνθρακα 1g και θερμοκρασία 20 °C.

Από το διάγραμμα (σχήμα 24) διαπιστώνεται πως η προσρόφηση της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου από τον ζωικό άνθρακα ήταν πιο αποτελεσματική σε pH 10. Η μορφή της καμπύλης δείχνει πως όσο πλησιάζουμε σε πιο βασικές περιοχές (βασικά διαλύματα) τόσο μεγαλώνει και η προσροφητική ικανότητα του ζωικού άνθρακα.

### **Σύγκριση αποτελεσμάτων ζεόλιθου και ζωικού άνθρακα:**

Με βάση τα διαγράμματα στα σχήματα 23 και 24 στην επίδραση του pH των δύο προσροφητικών φαίνεται πως ο ζεόλιθος δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου από το pH και έχει προσροφήσει σχεδόν όλη την ποσότητα μπλε του μεθυλενίου, σε αντίθεση με τον ζωικό άνθρακα, ο οποίος φαίνεται να έχει προσροφήσει σχεδόν όλη την ποσότητα χρωστικής σε pH 10, όπου προσροφάει και την μεγαλύτερη ποσότητα μπλε του μεθυλενίου. Άρα το συμπέρασμα είναι ότι ο ζεόλιθος προσροφάει την χρωστική μπλε του



μεθυλενίου από 3-10 pH ενώ ο ζωικός άνθρακας προσροφάει την μεγαλύτερη ποσότητα χρωστικής σε pH 10 ενώ σε όξινα pH έχει την μικρότερη απόδοση.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός της δομής, της σύστασης και των ιδιοτήτων με τη χρήση διαφόρων τεχνικών όπως : τεχνική ποροσιμετρίας αζώτου στους 77 K (BET) και στοιχειακής μικροανάλυσης ακτίνων X ( EDS). Ακόμη μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου και του ζωικού άνθρακα σε διάλυμα χρωστικής μπλε του μεθυλενίου.

Τα δείγματα ζεόλιθου και ζωικού άνθρακα που αξιολογήθηκαν βρέθηκαν σε καθαρή μορφή απαλλαγμένα από προσμίξεις, τα στοιχεία τους ήταν ομοιόμορφα κατανεμημένα παρουσιάζοντας ένα ομοιογενές σύστημα χωρίς ετερογένειες.

Μελετώντας την επίδραση στην προσρόφηση διαφόρων παραμέτρων, όπως της τιμής του pH, της συγκέντρωσης του προσροφητικού του χρόνου παραμονής και της θερμοκρασίας-χρόνου παραμονής για την εύρεση βέλτιστων συνθηκών προσρόφησης και σύγκριση μεταξύ τους παρατηρήθηκε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του ζεόλιθου μέχρι 0,8g καθώς αυξανόταν η ποσότητα του προσροφητικού ενώ σε μεγαλύτερη ποσότητα παρατηρήθηκε μια μικρή μείωση όπως επίσης βέλτιστες τιμές προσρόφησης σημειώθηκαν για χρόνο 10h και για τιμή pH εύρους 3-10. Επίσης βρέθηκε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας σε θερμοκρασία 30°C και μόλις σε διάστημα 6h ενώ μετά το πέρας των 6h επήλθε ισορροπία

Για τον ζωικό άνθρακα παρατηρήθηκε αύξηση προσροφητικής ικανότητας καθώς αυξανόταν η ποσότητά του, όπως επίσης βέλτιστες τιμές προσρόφησης σημειώθηκαν για χρόνο 24h και για τιμή pH 10. Επίσης βρέθηκε να προσροφάει την μεγαλύτερη ποσότητα χρωστικής μπλε του μεθυλενίου σε θερμοκρασία 30°C και σε διάστημα 48h.

Για την εξήγηση του μηχανισμού ρόφησης τα πειραματικά δεδομένα επεξεργάστηκαν βάσει των μοντέλων Freundlich και Langmuir. Η προσαρμογή παρουσιάστηκε ικανοποιητικότερα από το μοντέλο Freundlich για τον ζωικό άνθρακα ενώ από το μοντέλο Langmuir για τον ζεόλιθο.

Συμπερασματικά φαίνεται πως ο ζεόλιθος προσροφάει καλύτερα την χρωστική μπλε του μεθυλενίου σε σχέση με τον ζωικό άνθρακα λόγω του ότι χρειάζεται λιγότερη ποσότητα, μικρότερο χρόνο παραμονής και δεν επηρεάζεται από το pH.

## **6.ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

- Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του ζεόλιθου και του βιοάνθρακα σε άλλους τύπους χρωστικών.
- Μελέτη της δυνατότητας εκρόφησης του ζεόλιθου και του βιοάνθρακα.
- Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του ζεόλιθου και του βιοάνθρακα σε βαρέα μέταλλα.
- Μελέτη της ικανότητας διαχωρισμού των αερίων με διαχωριστικό υλικό τον ζεόλιθο.
- Μελέτη της ικανότητας χρήσης του ζεόλιθου ως φίλτρο νερού.

## 7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ζαχαρής Κ. (2011): Σημειώσεις “Ενόργανης ανάλυσης”. Σημειώσεις για το τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, ΑΤΕΙΘ.
- Αναστασιάδου Κ. (2011): “Μελέτη προσρόφησης ιόντων μολύβδου και νικελίου από μη απομελανωμένη μηχανική χαρτομάζα”. Διπλωματική εργασία, Αθήνα
- Σκλαρή Σ. (2012): Σημειώσεις “Τεχνολογία νερού”. Σημειώσεις για το τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, ΑΤΕΙΘ.
- Ριτζούλης Χ. (2010): Φυσικοχημεία Τροφίμων , εκδόσεις Τζιόλα.
- Περράκης Θ. (2007) Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα 108-123, 160-179.
- Τσατήρη Δ. (2009): “Απομάκρυνση ρύπων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα με στήλες προσρόφησης”. Διπλωματική εργασία, Αθήνα.
- Βαγή Μ. (2007): “Μελέτη της υδρόλυσης και προσρόφησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε υδατικά και εδαφικά συστήματα. Διερεύνηση της τοξικότητας σε θαλασσίους φυτοπλαγκτονικούς οργανισμούς”. Πανεπιστήμιο Αιγαίου 2007.
- Σαμαράς Π. (1995) “Παραγωγή, χαρακτηρισμός και προσροφητική ικανότητα ενεργών ανθράκων από ελληνικό λιγνίτη”. ΑΠΘ 1995.
- Κατσογιάννης Ι. (2002) “Απομάκρυνση αρσενικού από υπόγεια νερά με συνδυασμό διεργασιών”. ΑΠΘ 2002.

## ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Wang S. & Zhu Z.H. (2006). Characterization and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **B136**, 946-952.
- Jamil T. S., Ghafar H. H. A., Ibrahim H. S., El-Maksoud I. H. A. (2011). Removal of methylene blue by two zeolites prepared from naturally occurring Egyptian kaolin as cost effective technique. *Solid State Sciences*, **13**, 1844-1851.
- Rida K., Bouraoui S., Hadnine S. (2013). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Applied Clay Science*, **83–84**, 99–105.
- McCabe W., Smith J., Harriot P. (2003). "Βασικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής", 6<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Bailey, G. W. and White, J.L (1970). Factors influencing the adsorption, desorption and movements of pesticides in soil. *Residue Reviews*, **32**, 29-92.
- Ruthven, D.M. (1984). Principle of adsorption and adsorption processes. U.S.A.
- Inglezakis V. J., Stylianou M. and Loizidou M. (2010). Ion exchange and adsorption equilibrium studies on clinoptilolite, bentonite and vermiculite, *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 279-284.
- Metcalf and Eddy. (2003). Μηχανική υγρών αποβλήτων: Επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση, Τόμος Α, 4<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.

- Skoog D. A., Holler F. G., Nieman T. A. (2005). Αρχές της ενόργανης ανάλυσης, 5<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.
- Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M. (2007). Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **148**, 387–394.
- Jong-Kwon I., Linkel K. B., Joseph R.V. F., Namguk H., Kyung-Duk Z., Ahjeong S., Yeomin Y.(2014). Enhanced ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of powdered activated carbon and biochar adsorbents. *Separation and Purification technology*, **123**, 96-105.
- Meng J., Wang L., Liu X., Wu J., Brookes P. C., Xu J.(2013). Physicochemical properties of biochar produced from aerobically composed swine manure and its potential use as an environmental amendment. *Bioresource Technology*, **142**,641-646.
- Kim K.H., Kim J.Y., Cho T.S., Choi J.W.(2012). Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*, **118**, 158-162.
- Noll K.E., Gounaris V., Hou W. (1992). *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control* , Thomas and Clark, USA.
- Babel S., Kurniawan T.A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, B97, 219-243.

- Özcan A. S., Erdem B., Özcan A. (2005). Adsorption of Acid Blue from aqueous solutions onto BTMA-bentonite, *Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects*, **266**, 73–81.
- Beck J. S., Vartulli J. C., Roth W. J. et al. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10834-10843.
- Han R., Zhang J., Han P., Wang Y., Zhao Z., Tang M.(2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, **145**, 496-504.

### **ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ**

- <http://www.lygeros.org/articles?n=10960&l=gr>
- [http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf\\_theory/boxites.pdf](http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/boxites.pdf)