



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

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΠΡΙΟΝΙΔΙΟΥ ΚΑΙ
ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ**

ΜΠΛΕΤΣΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

ΡΕΔΟΥΚΑ ΙΩΑΝΝΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΣΑΜΑΡΑΣ ΠΕΤΡΟΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2010

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΠΡΙΟΝΙΔΙΟΥ ΚΑΙ
ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ**

ΜΠΛΕΤΣΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

ΡΕΔΟΥΚΑ ΙΩΑΝΝΑ

Υποβολή Πτυχιακής διατριβής που αποτελεί μέρος των απαιτήσεων για την απονομή του Πτυχίου του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΤΕΙ Θεσσαλονίκης.

Ημερομηνία: 19/02/2014

Εισηγητής: Σαμαράς Πέτρος

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στα εργαστήρια τεχνολογίας νερού, αλιευμάτων και ενόργανης χημείας του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του Τ.Ε.Ι.Θ.

Σ' αυτό το σημείο θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τον καθηγητή μας κ. Σαμαρά Πέτρο 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. Παπαστεργιάδη Ευθύμιο για τις παρατηρήσεις και τις διορθώσεις τους στο διάστημα της εκπόνησης της εργασίας.

Θα ήταν παράληψη εάν δεν ευχαριστούσαμε θερμά την κ. Λαμπρινή Κατσικούδη για την υπομονή και τη βοήθεια της καθ' όλο το διάστημα του πειραματικού μέρους της πτυχιακής μας.

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΠΡΙΟΝΙΔΙΟΥ ΚΑΙ ΒΙΟΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΠΛΕ ΤΟΥ ΜΕΘΥΛΕΝΙΟΥ

ΜΠΛΕΤΣΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

ΡΕΔΟΥΚΑ ΙΩΑΝΝΑ

ΤΕΙ Θεσσαλονίκης, Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων & Διατροφής, Τμήμα
Τεχνολογίας Τροφίμων, 57400 Θεσσαλονίκη Τ.Θ. 141

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας αποτελεί η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας ενεργοποιημένου άνθρακα που έχει προκύψει από θερμική πυρόλυση πριονιδιού και ζωικών υπολειμμάτων (βιο-άνθρακας, biochar), σε διάλυμα χρωστικής μπλε του μεθυλενίου.

Μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως, ο χρόνος παραμονής, η τιμή pH αλλά και η συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού για την εύρεση βέλτιστων συνθηκών για την προσρόφηση.

Διαπιστώθηκε ότι η συγκέντρωση του μπλε του μεθυλενίου στο πριονίδι μειώνεται στο 65,4% της αρχικής συγκέντρωσης σε μόλις 12 ώρες και παραμένει σχεδόν σταθερή για τουλάχιστον 48 ώρες, ενώ στο βιο-άνθρακα, αφενός η συγκέντρωση του μπλε του μεθυλενίου μειώνεται αργά, σε 49,2% της αρχικής συγκέντρωσης στη 2^η ημέρα αφετέρου φτάνει στο 20,9% μέχρι τη 10^η ημέρα.

Όσο αφορά τη ρύθμιση του pH στο πριονίδι παρατηρείται η ελάχιστη συγκέντρωση του μπλε του μεθυλενίου σε τιμή pH=5 και μειωμένη κατά 61,9% της αρχικής συγκέντρωσης, αντίθετα, στο βιο-άνθρακα η χρωστική για να φτάσει στην ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση, η οποία φτάνει το 60% της αρχικής, η βέλτιστη τιμή pH πρέπει να είναι ίση με 9. Στην επίδραση του

συγκεκριμένου παράγοντα ,ενώ οι τελικές συγκεντρώσεις στα δύο διαλύματα είναι σχεδόν ίσες και σε διαφορετική τιμή pH, επισημαίνεται μεγαλύτερη φόρτιση του βιο-άνθρακα από τη φόρτιση του πριονιδιού ($q_{\text{βιο-άνθρακα}} > q_{\text{πριονιδιού}} \rightarrow 150 \text{mg/g} > 5,715 \text{mg/g}$).

Επιπροσθέτως, για ποσότητα πριονιδιού ίση με 0,1 g παρατηρείται η μέγιστη φόρτιση ίση με 18,3 mg/g, ενώ για παρόμοια ποσότητα βιο-άνθρακα η φόρτιση του είναι μεγαλύτερη του πριονιδιού και ίση με 54,9mg/g . Επιπλέον για παρόμοιες τελικές συγκεντρώσεις χρωστικής ίσες με 53,3 και 49,8 mg/l για πριονίδι και βιο-άνθρακα αντίστοιχα, η φόρτιση του βιο-άνθρακα ήταν υψηλότερη από τη φόρτιση του πριονιδιού με τιμές ίσες με 125,5 mg/g και 1,4 mg/g αντιστοίχως.

Οι εξισώσεις Freundlich και Langmuir χρησιμοποιήθηκαν για να μελετηθεί ο μηχανισμός της ισορροπίας ρόφησης. Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις των ισόθερμων διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο Freundlich προσεγγίζει καλύτερα την ισόθερμη από την εξίσωση Langmuir για το πριονίδι αφού το $1 > R^2_{\text{freundlich}} > R^2_{\text{langmuir}}$ ($1 > 0,7943 > 0,7775$), ενώ η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για τον βιο-άνθρακα παρουσιάστηκε ικανοποιητικότερα από το μοντέλο Langmuir αφού $R^2_{\text{freundlich}} < R^2_{\text{langmuir}} < 1$ ($0,9315 < 0,9895 < 1$).

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	7
2. Θεωρητικό μέρος	8
2.1 Προσρόφηση	8
2.1.1 Ορισμός - είδη προσρόφησης	8
2.1.2 Παράγοντες που Επιδρούν στην Προσρόφηση	9
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	15
2.1.4 Ταξινόμηση μοντέλων προσρόφησης	15
2.1.4.1 Μοντέλο Freundlich	18
2.1.4.2 Μοντέλο Langmuir	19
2.1.5 Κινητικά μοντέλα της προσρόφησης	22
2.1.5.1 Διάχυση μέσα στους πόρους (pore diffusion in fluid-filled pores)	22
2.1.5.2 Διάχυση μέσα στο στερεό στην προσροφημένη φάση (<i>soliddiffusioninadsorbedphase</i>)	23
2.1.6 Εφαρμογές της διεργασίας προσρόφησης	24
2.1.7 Η προσρόφηση στην κατεργασία νερού	26
2.1.8 Προσροφητικά υλικά	27
2.1.8.1 Ο ενεργός άνθρακας	27
2.1.8.2 Η αλουμίνα	28
2.1.8.3 Τα μοριακά κόσκινα	28
2.1.8.4 Η πηκτή πυριτίου	28
2.1.8.5 Τα ενεργά αργιλώδη εδάφη	28
2.1.8.6 Ο ζωικός άνθρακας	28
2.1.8.7 Τα συνθετικά πολυμερικά υλικά	30
2.1.8.8 Ο βωξίτης	30
2.1.8.9 Οι ζεόλιθοι	30
2.2 Πριονίδι	31
2.3 Βιοάνθρακας	32
3. Πειραματικό μέρος	34

3.1 Υλικά	34
3.2 Πειράματα προσρόφησης	35
3.2.1 Τιμή pH υδατικού διαλύματος μπλε του μεθυλενίου με πριονίδι και βιο-άνθρακα	36
3.2.2 Μέθοδος προσδιορισμού της χρωστικής	36
3.2.2.1 Φασματοφωτομετρική ανάλυση (UV_Vis).....	36
3.2.3 Πρότυπη καμπύλη αναφοράς	40
3.2.4 Προσδιορισμός της χρωστικής.....	41
3.2.5 Περιγραφή των πειραμάτων προσρόφησης.....	42
3.2.5.1 Επίδραση του χρόνου παραμονής.....	42
3.2.5.2 Επίδραση της τιμής του pH.....	42
3.2.5.3 Επίδραση της ποσότητας προσροφητικού.....	43
3.2.5.4 Ισόθερμες προσρόφησης.....	43
4. Αποτελέσματα.....	44
4.1 Μελέτη της προσρόφησης	44
4.1.1 Μελέτη της επίδρασης του χρόνου παραμονής	44
4.1.1.1 Πριονίδι	44
4.1.1.2 Βιο-άνθρακας	46
4.1.2 Μελέτη της επίδρασης της τιμής του pH.....	47
4.1.2.1 Πριονίδι	47
4.1.2.2 Βιο-άνθρακας	49
4.1.3 Μελέτη των ισόθερμων προσρόφησης	51
4.1.3.1 Πριονίδι	51
4.1.3.Βιο-άνθρακας	52
4.1.4 Προσδιορισμός συντελεστών των ισόθερμων προσρόφησης.....	54
4.1.4.1 Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich για πριονίδι.	55
4.1.4.2 Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir για πριονίδι	56
4.1.4.3 Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich για βιο-άνθρακα	58
4.1.4.4 Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir για βιο-άνθρακα	59
5. Συμπεράσματα.....	61
6.Προτάσεις για μελλοντική εργασία	63
7. Βιβλιογραφία.....	64

1. Εισαγωγή

Η παρουσία χρωστικών τύπου μπλε του μεθυλενίου σε απόβλητα βιομηχανιών γεννά μεγάλη ανησυχία λόγω των δυσμενών περιβαλλοντικών επιπτώσεων τους (Metivier-Pignonetal., 2003) . Εκτιμάται ότι το μπλε 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 (Ghoshetal., 2002) (Tanetal., 2008). Ως εκ τούτου, η επεξεργασία των λυμάτων που περιέχουν τέτοιου είδους χρωστική παρουσιάζουν ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των επιβλαβών επιπτώσεων που προκαλούν. Κατά τις τελευταίες τρεις δεκαετίες, αρκετές φυσικές, χημικές και βιολογικές μέθοδοι έχουν προταθεί για τον αποχρωματισμό αποβλήτων. Λίγες ωστόσο, έχουν γίνει δεκτές από τις βιομηχανίες χάρτου και κλωστοϋφαντουργίας (Ghoreishi&Haghighi, 2003). Μεταξύ των πολυάριθμων τεχνικών αφαίρεσης χρωστικών, η προσρόφηση αποτελεί την βασική επιλογή καθώς δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην αφαίρεση διαφόρων ειδών χρωστικών (Jainetal., 2003) (Hoetal., 2003) (Derbyshireetal., 2001). Επίσης, η προσρόφηση αποτελεί μια σημαντική μέθοδο επεξεργασίας λόγω του χαμηλού κόστους, της ευκολίας στο σχεδιασμό και τη λειτουργίας της. Ο ενεργός άνθρακας, τα αργιλλοπυριτικά υλικά και τα βιοπολυμερή είναι ορισμένα μόνο από την πληθώρα των υλικών που έχουν μελετηθεί, ως προς την καταλληλότητα τους για πιθανή χρήση τους ως προσροφητικά σε διαδικασίες επεξεργασίας λυμάτων (<http://web.ana.gr>, Ιανουάριος, 2014).

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας του πριονιδίου και βιο-άνθρακα σε υδατικό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) . Μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως ο χρόνος παραμονής, η τιμή του pH και η ποσότητα προσροφητικού για την εύρεση βέλτιστων συνθηκών για την προσρόφηση. Τέλος προκειμένου να εξηγηθεί ο μηχανισμός ρόφησης τα πειραματικά δεδομένα επεξεργάστηκαν με βάση τα μοντέλα Freundlich και Langmuir.

2. Θεωρητικό μέρος

2.1 Προσρόφηση

2.1.1 Ορισμός - είδη προσρόφησης

Οι επιφάνειες των στερεών είναι λίγο ή πολύ πηγές ελκτικών δυνάμεων, διότι τα άτομα ή τα ιόντα τους είναι μονόπλευρα κεκορεσμένα. Απομένουν έτσι ελεύθερες μονάδες συγγενείας στις επιφάνειες ή διεπιφάνειες των στερεών που μπορούν να συγκρατήσουν ισχυρά ξένα άτομα ή μόρια άλλων ουσιών, που βρίσκονται σε επαφή με αυτά. Το φαινόμενο στις επιφάνειες των στερεών να συγκρατούνται άτομα, μόρια και ιόντα άλλων ουσιών, ονομάζεται προσρόφηση.

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 προσροφητικά υλικά συνήθως θεωρείται ως στάδιο τριτοβάθμιας επεξεργασίας για νερό το οποίο έχει ήδη υποστεί βιολογική επεξεργασία (McCabe et al., 2006).

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.

Πιο συγκεκριμένα, οι παράγοντες που επηρεάζουν την ισορροπία της προσρόφησης έχουν ως εξής :

α) 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 .

β) 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 (Gilliglyetal., 1999).

γ) 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.) (Gilliglyetal., 1999). Επίσης η προσρόφηση χημικών ουσιών προσδίδει αρνητικό επιφανειακό φορτίο στον ενεργό άνθρακα, επομένως μειώνει την προσροφητική του ικανότητα. Αντίθετα, η εκρόφηση των χημικών ουσιών με την επίδραση αλκαλικού διαλύματος, μειώνει το αρνητικό φορτίο της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα και επαναφέρει την προσροφητική του ικανότητα (Newcombe ,1994)(Newcombeetal.,1997b). Το pH του διαλύματος,

επίσης, επηρεάζει το επιφανειακό φορτίο του προσροφητικού και των μορίων της προσροφούμενης ουσίας (Semmensetal.,1986a).

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 (Matsuietal.,1996). Η ταυτόχρονη παρουσία και των δύο ομάδων έχει ως αποτέλεσμα την προσρόφηση του υδρόφοβου τμήματος του μορίου, ενώ το υδρόφιλο εκτείνεται στο νερό.

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 προσρόφησή 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 (Lambertetal., 1995).

ε) 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 προ επεξεργασία για την απομάκρυνσή τους (Κυζάς, 2010)

2.1.3 Είδη προσρόφησης

Η προσρόφηση διακρίνεται γενικά στη φυσική και χημική προσρόφηση.

2.1.3.1 Φυσική προσρόφηση

Η φυσική προσρόφηση είναι εκείνη που λαμβάνει χώρα σε επιφάνειες στερεών και οφείλεται σε δυνάμεις τύπου VanderWaals, όμοιες με εκείνες που είναι υπεύθυνες για την απόκλιση των πραγματικών αερίων από την ιδανική συμπεριφορά και τη συμπύκνωση των ατμών, οι οποίες δεν προϋποθέτουν κάποια σημαντική μεταβολή στην ηλεκτρονική δομή των προσροφούμενων ουσιών. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της φυσικής προσρόφησης είναι τα ακόλουθα :

- Το φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε οποιοδήποτε σύστημα Στερεού / ρευστού.
- Η διαταραχή της ηλεκτρονικής κατάστασης της προσροφούμενης 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 προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου είναι της αυτής τάξης μεγέθους ή κατά τη μεγαλύτερη της ενέργειας συμπύκνωσης της προσροφούμενης 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 προσροφούμενης 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.

Τέλος, κάτω από ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, μόρια της αερίου φάσης μπορούν να προσροφηθούν σε περίσσεια, από εκείνα που

βρίσκονται σε άμεση επαφή, με την επιφάνεια (πολυμοριακή προσρόφηση ή πλήρωση των μικροπόρων).

Η φυσική προσρόφηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πορώδη διαμόρφωση και την ειδική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου. Όταν το προσροφητικό υλικό διαθέτει κυρίως μικροπόρους, η αλληλοεπικάλυψη των δυναμικών πεδίων των τοιχωμάτων των πόρων προκαλεί έντονη προσρόφηση. Στις υψηλές σχετικές πιέσεις η προσρόφηση συνεχίζεται με πλήρωση των πόρων (porefilling) και για αυτό επηρεάζεται από το μέγεθος των μικροπόρων. Η προσρόφηση στους μεσοπόρους πραγματοποιείται με μονοστρωματική και πολυστρωματική κάλυψη της επιφάνειας και με το μηχανισμό της τριχοειδούς συμπύκνωση (Σκλαρή, 2012).

2.1.3.2 Χημική προσρόφηση

Η χημική προσρόφηση ή χημειορόφηση είναι το είδος της προσρόφησης που οφείλεται σε δυνάμεις σθένους, όμοιες με εκείνες που απαιτούνται για το σχηματισμό χημικών συμπλοκών. 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 προσροφουμένων μορίων λόγω επιφανειακής διάστασης ή εξ αιτίας μιας αντίδρασης μπορεί να είναι τέτοια, ώστε κατά την εκρόφηση να μην ανακτώνται τα αρχικά είδη. Συνεπώς 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 KJmol⁻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) (Σκλαρή, 2012). Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι κυριότερες διαφορές μεταξύ της φυσικής και χημικής προσρόφησης.

-

Πίνακας 1. Σύγκριση της φυσικής και χημικής προσρόφησης. (Γιαννακουδάκης, 2010)

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

2.1.3.3 Προσρόφηση ανταλλαγής

Η προσρόφηση ανταλλαγής χαρακτηρίζεται από ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητικού. Τα ιόντα της εν διαλύσει ουσίας συγκεντρώνονται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού σαν αποτέλεσμα ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ αυτών και σημείων της επιφάνειας που έχουν αντίθετο ηλεκτρικό φορτίο. Τα πολυσθενή ιόντα που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερο ηλεκτρικό φορτίο έλκονται από τα αντίθετα φορτισμένα σημεία της επιφάνειας του προσροφητικού περισσότερο από ιόντα με μικρότερο σθένος. Επίσης, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος του (ένυδρου) ιόντος (συμπεριλαμβανομένων δηλαδή τυχόν μορίων νερού που περιβάλλουν το ιόν), τόσο μεγαλύτερη είναι η ελκτική δύναμη που παρατηρείται (Σκλαρή, 2012).

2.1.4 Ταξινόμηση μοντέλων 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 ισόθερων προσρόφησης όπως περιγράφεται παρακάτω.

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Όπου:

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

C_o :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 (Σκλαρή, 2012)

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

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:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1)$$

όπου:

Q_e , η προσροφούμενη ποσότητα ανά γραμμάριο προσροφητικού.

C_e , 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. Λογαριθμίζοντας την εξίσωση Freundlich προκύπτει:

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Η σχέση αυτή δίνει ευθεία γραμμή για την εξάρτηση του $\log Q_e$ 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 $1/n$ (Σκλαρή, 2012)(Κυζάς, 2010).

2.1.4.2 Μοντέλο Langmuir

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, κι αυτό γιατί θεωρεί ότι:

- τα μόρια προσροφούνται σε συγκεκριμένες θέσεις της επιφάνειας του προσροφητικού.
- κάθε θέση προσρόφησης δέχεται ένα μόνο μόριο (μονομοριακό επίπεδο).
- η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ίδια για όλες τις θέσεις προσρόφησης.

Το μοντέλο δέχεται ότι δεν υφίστανται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφουμένων μορίων.

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

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

όπου:

Q_e : η απολαβή της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα βάρους προσροφητικού (mgg^{-1} ή mmolg^{-1}),

C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης 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 (mmolg^{-1}), και

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

Με γραμμικό μετασχηματισμό της προηγούμενης σχέσης προκύπτει:

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

από τη γραφική παράσταση της οποίας (C_e, C_e/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' tHoff 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 (kJkmol⁻¹),

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

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8.314 kJkmol⁻¹grad⁻¹ Kelvin)**T** η θερμοκρασία (βαθμοί Kelvin).

Η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την προσρόφηση χρησιμοποιείται σαν κριτήριο για τον χαρακτηρισμό της προσρόφησης σαν φυσική ή

χημειορόφηση. Το ανώτατο όριο για φυσική προσρόφηση μπορεί να είναι 20 kcalmol⁻¹ για την προσρόφηση σε προσροφητικά υλικά με πολύ μικρούς πόρους. Η θερμότητα χημειορόφησης είναι δυνατό να πάρει τιμές πάνω από 100 kcalmol⁻¹ αλλά επίσης και μικρότερες από 20 kcalmol⁻¹. Για το λόγο αυτό μόνο για πολύ μικρές η πολύ μεγάλες τιμές θερμότητας προσρόφησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί το κριτήριο αυτό για το χαρακτηρισμό του είδους της προσρόφησης (Σκλαρή, 2012)

2.1.5 Κινητικά μοντέλα της προσρόφησης

Το μοντέλο της προσρόφησης είναι η περιγραφή της διεργασίας με τη βοήθεια μαθηματικών εξισώσεων. Ο μηχανισμός της προσρόφησης περιγράφεται από τα τρία παρακάτω διαδοχικά στάδια:

1. Εξωτερική μεταφορά μάζας των μορίων της διαλυμένης ουσίας από την κύρια μάζα του διαλύματος στην επιφάνεια του προσροφητικού σωματιδίου.
2. Μεταφορά μάζας στο εσωτερικό του σωματιδίου στις θέσεις ρόφησης.
3. Γρήγορη απόληψη του ιόντος από τις θέσεις ρόφησης.

Το τρίτο στάδιο είναι απείρως γρήγορο και γι' αυτό δεν συνεισφέρει στη διεργασία της προσρόφησης. Έτσι μένουν η εξωτερική μεταφορά μάζας και η εσωτερική μεταφορά μάζας, τα δύο στάδια που μπορεί να ελέγχουν τον ρυθμό της προσρόφησης. Ενώ η εξωτερική μεταφορά μάζας επικρατεί στα πρώτα λεπτά της διεργασίας, η μεταφορά μάζας στο εσωτερικό του σωματιδίου διαρκεί αρκετές ώρες καθορίζοντας έτσι την κύρια πορεία της προσρόφησης. Η μεταφορά στο εσωτερικό του σωματιδίου είναι ένας πολύπλοκος μηχανισμός που μπορεί να περιορίζεται από:

- 1) την διάχυση μέσα στους πόρους ,
- 2) την διάχυση μέσα στο στερεό και
- 3) την κινητική της αντίδρασης στις διαφασικές περιοχές (*phaseboundaries*)(Hoetal.,2000).

2.1.5.1 Διάχυση μέσα στους πόρους(*pore diffusion in fluid-filled pores*)

Είναι η διάχυση μέσα σε πόρους ικανοποιητικά μεγάλους, όπου τα προσροφούμενα μόρια διαφεύγουν από τη δύναμη του πεδίου της προσροφητικής επιφάνειας. Αυτή η διεργασία συχνά αναφέρεται και ως διάχυση μέσα στους μακροπόρους (*macroporediffusion*). Η κινούσα δύναμη για μια τέτοια διεργασία διάχυσης μπορεί να προσεγγιστεί από την κλίση των

μοριακών κλασμάτων ή αν η μοριακή συγκέντρωση είναι σταθερή, από την κλίση της συγκέντρωσης των διαχεόμενων ειδών μέσα στους πόρους.

2.1.5.2 Διάχυση μέσα στο στερεό στην προσροφημένη φάση (*soliddiffusioninadsorbedphase*)

Είναι η διάχυση σε πόρους ικανοποιητικά μικρούς, όπου τα διαχεόμενα μόρια ποτέ δεν διαφεύγουν από τη δύναμη του πεδίου της προσροφητικής επιφάνειας. Σ' αυτή την περίπτωση η μεταφορά μπορεί να συμβεί μέσω μιας ενεργοποιημένης διεργασίας, η οποία περιλαμβάνει μεταπηδήσεις (*jumps*) μεταξύ των προσροφητικών θέσεων. Μια τέτοια διεργασία ονομάζεται επιφανειακή διάχυση (*surfacediffusion*) και στην περίπτωση των ζεολίθων, μικροπορώδη ή ενδοκρυσταλλική διάχυση (*microporeorintracrystallinediffusion*). Η κινούσα δύναμη γι' αυτή την περίπτωση καθορίζεται από την κλίση της συγκέντρωσης των ειδών στην προσροφημένη τους κατάσταση.

2.1.6 Εφαρμογές της διεργασίας προσρόφησης

Γενικά, η διεργασία της προσρόφησης βρίσκει πολλές πρακτικές εφαρμογές τόσο σε βιομηχανικό και κατασκευαστικό επίπεδο όσο και στην απλή καθημερινότητα. Είναι γνωστά στο ευρύ κοινό τα φίλτρα ενεργού άνθρακα (και διαφόρων άλλων προσροφητικών μέσων) για τον καθαρισμό του πόσιμου νερού από διάφορα συστατικά βλαβερά για την ανθρώπινη υγεία. Επίσης ορισμένα δύσοσμα απαέρια είναι δυνατόν να απαλλαχτούν από αυτή με τη δίοδό τους μέσα από κατάλληλες στήλες προσρόφησης π.χ. στήλες ενεργού άνθρακα. Η διεργασία αυτή ονομάζεται απόσμηση.

Η προσρόφηση αποτελεί αναμφισβήτητα μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο στη βιομηχανία των τροφίμων. Εκτός από την συχνή χρήση της για τον καθαρισμό του χρησιμοποιούμενου στην παραγωγή νερού μεγάλη εφαρμογή φαίνεται να έχει τόσο στην επεξεργασία χυμών από εσπεριδοειδή όσο και στην παραγωγή σπορέλαιων (σογιέλαια).

Μια σπουδαία εφαρμογή βιομηχανικής κλίμακας της προσρόφησης είναι ο έλεγχος των VOC's, οι οποίοι προέρχονται π.χ. από βιομηχανίες χρωμάτων (διάφοροι οργανικοί διαλύτες). Ως εκ τούτου η προσρόφηση βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στην κατεργασία έγχρωμων αποβλήτων από βιομηχανίες όπως βαφεία και υφαντουργία. (Guptaetal., 2009)

Ακόμη πολλές ουσίες λόγω της προσροφητικής τους ικανότητας σε υδρατμούς χρησιμοποιούνται σαν ξηραντικά μέσα. Άλλη σημαντική εφαρμογή είναι ο διαχωρισμός μείγματος αερίων από ουσίες που παρουσιάζουν μια εκλεκτικότητα, μια διαφορετική ή προσροφητική ικανότητα για κάθε αέριο. Με τον τρόπο αυτό διαχωρίζονται και τα ευγενή αέρια. Μια πολύ καλή αναφορά για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα με τη χρήση προσροφητικών μέσων χαμηλού κόστους, παρουσιάζεται από τους (Kurniawan et al., 2006)

Εκτός από τις μεγάλες εγκαταστάσεις στηλών προσρόφησης υπάρχουν και διάφορες εφαρμογές μικρής κλίμακας στην καθημερινή ζωή μας. Έτσι είναι γνωστά τα φίλτρα ενεργού άνθρακα των τσιγάρων. Πριν την εισπνοή του καπνού από τον καπνιστή, ο καπνός αναγκάζεται να περάσει μέσα από το φίλτρο του τσιγάρου με αποτέλεσμα να ελαττωθεί η συγκέντρωση διαφόρων βλαβερών συστατικών του καπνού. Αυτού του είδους το φίλτρο είναι μιας

χρήσεως. Επίσης υπάρχουν φίλτρα ενεργού άνθρακα που προσαρμόζονται σε ειδικές μάσκες που χρησιμοποιούν οι εργαζόμενοι σε περιβάλλοντα με υψηλή συγκέντρωση ενός ή περισσότερων αέριων ρύπων. Μετά από ορισμένες ώρες χρήσεως όταν το φίλτρο της μάσκας κορεστεί υπάρχει η δυνατότητα να αντικατασταθεί (Newcombe, 1994).

2.1.7 Η προσρόφηση στην κατεργασία νερού

Το νερό είναι ένας διαλύτης ο οποίος χρησιμοποιείται σε κάθε βιομηχανική διεργασία. Για τον λόγο αυτό περιέχει μια μεγάλη ποικιλία οργανικών, ανόργανων μεταλλικών, βιολογικών εκροών διαφόρων τύπων και ιδιοτήτων. Άρα λοιπόν η μεγάλη ποικιλία ρυπαντών επιβάλλει τη χρήση μιας μεγάλης ποικιλίας μεθόδων καθαρισμού.

Η μέθοδος του αερισμού χρησιμοποιείται εδώ και σχεδόν 60 χρόνια. Με αυτή την μέθοδο απομακρύνεται ο πτητικός οργανικός άνθρακας με την μεταφορά του από την φάση του διαλύματος, στην αέρια φάση. Είναι μια οικονομική και αποδοτική μέθοδος παρόλο που εφαρμόζεται μόνο στην απομάκρυνση των πτητικών.

Η μέθοδος της χημικής οξειδωσης είναι μια διαδεδομένη διεργασία στην οποία χρησιμοποιούνται ως αντιδραστήρια το όζον, το υπερμαγγανικό, το υπεροξειδίο του χλωρίου. Σε αυτήν τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από μια ουσία για την αύξηση της οξειδωτικής κατάστασης. Δυστυχώς όμως έχει περιορισμένες εφαρμογές εφόσον δεν είναι ανεξάρτητη διεργασία και επίσης είναι δαπανηρή ενώ ταυτόχρονα τα προϊόντα της οξειδωσης είναι τοξικά και επικίνδυνα.

Η μέθοδος της προσρόφησης σε σχέση με τις άλλες παρουσιάζει μεγαλύτερη αποδοτικότητα, χαμηλότερο κόστος για την επεξεργασία των αποβλήτων και γενικά υπόσχεται πολλά για το μέλλον. Ειδικότερα φαντάζει πιο ελκυστική για την επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων και συγκεκριμένα για την απομάκρυνση των τοξινών. Εφαρμόζεται στην απομάκρυνση χρωμάτων από τις εκροές βιομηχανιών που βάνουν υφάσματα παρασκευάζουν χρώματα βαφής. Τα χρώματα αποτελούνται από μεγάλα μόρια τα οποία επηρεάζουν και διαταράσσουν το φυσικό περιβάλλον (Γιαννακουδάκης, 2010).

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 πηκτική 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 .

2.1.8.3 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 δίκτυα από SiO_4 και AlO_4 τα οποία δημιουργούν πολύεδρα. Τα μοριακά κόσκινα αναγεννώνται με θέρμανση ή έκλυση.

2.1.8.4 Η πηκτή 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 του αέρα ή άλλων αερίων σε μάσκες αερίων.

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.

2.1.8.6 Ο ζωικός άνθρακας

Λαμβάνεται ως απόσταγμα σπασμένων και αποξηραμένων οστών σε θερμοκρασίες περίπου $600-900^\circ \text{C}$. 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 εκμετάλλευσή 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.

2.2 Πριονίδι

Τα υποπροϊόντα των δασικών και γεωργικών βιομηχανιών θα μπορούσαν να θεωρηθούν ότι είναι προσροφητικά χαμηλού κόστους , δεδομένου ότι είναι άφθονα στη φύση , απαιτούν λίγη επεξεργασία και είναι αποτελεσματικά στη χρήση τους (Mane&Babu, 2011).

Το πριονίδι είναι ένα άφθονο υποπροϊόν της βιομηχανίας ξύλου, αποτελούμενο κυρίως από λιγνίνη και κυτταρίνη, που χρησιμοποιείται είτε ως καύσιμο για το μαγείρεμα είτε ως υλικό συσκευασίας .Είναι εύκολα διαθέσιμο και σε αμελητέο κόστος (Argun et al., 2007). Ο ρόλος του πριονιδιού στην απομάκρυνση των ρύπων από υδατικά διαλύματα έχει μελετηθεί πρόσφατα και έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα ελπιδοφόρα αποτελεσματικό υλικό για την απομάκρυνση των διαφόρων χρωστικών. Διαφορετικά είδη πριονιδιού έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση χρωστικών ουσιών , όπως πριονίδι από οξιά ,από ξύλο δρυός και ξύλο πεύκου καθώς επίσης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και της ρ- νιτροφαινόλης (Mane & Babu, 2013).

2.3 Βιοάνθρακας

Τα τελευταία χρόνια ,ο βιο-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 βιο-άνθρακας μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία ως προσροφητικό για την αποκατάσταση μολυσμένων εδαφών λόγω της υψηλής ικανότητας ρόφησης τους. Ο βιο-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 (KwonIm et al., 2014).

Ο βιοάνθρακας 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 εξανθράκωματος είναι οι ακόλουθοι:

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

2ο βήμα : υπόλειμμα που δεν έχει αντιδράσει→(Πτητικές ουσίες+ Αέρια)₁ + (Εξανθράκωμα)₁

3ο βήμα : (Εξανθράκωμα)₁ (Πτητικές + αέρια)₂ + (Εξανθράκωμα)₂

Σύμφωνα με αυτούς τους μηχανισμούς , ο βιο-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 βιο-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

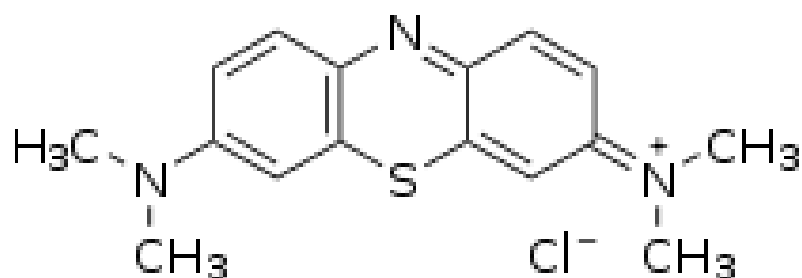
όξινων εδαφών. Μπορεί επίσης να προσροφά αποτελεσματικά, μέταλλα και οργανικούς ρύπους από τα λύματα (Meng et al., 2013).

Ωστόσο, η απόδοση και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του βιοάνθρακα 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).

3. Πειραματικό μέρος

3.1 Υλικά

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



Σχήμα 1. Μοριακή δομή μπλε του μεθυλενίου.

Το προσροφητικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε ήταν πριονίδι και βιο-άνθρακας σε κονιοποιημένη μορφή. Τα δύο υλικά παραλήφθηκαν διερχόμενα από συστοιχία κοσκίνων με τελικό αυτό των +125μm-180μm σε κονιοποιημένη μορφή.

Αντιδραστήρια

- NaOH (υδροξείδιο του νατρίου)
- HCl(υδροχλώριο)
- Απεσταγμένο νερό (H₂O)

Σκεύη

- Κωνικέςφιάλες (250 ml)
- Ογκομετρικέςφιάλες (100 ml , 10000 ml)
- Πιπέτες
- Χωνιάδιήθησης
- Διηθητικό χαρτί
- Στατό

Συσκευές

- Φασματοφωτόμετρο υπεριώδους /ορατού της εταιρείας Thermo , μοντέλο Helios
- Θερμοστατούμενη τάρακτος
- Πεχάμετρο
- Ζυγαριά

3.2 Πειράματα προσρόφησης

Κατά τη μελέτη της προσρόφησης του χρώματος στην επιφάνεια κονιοποιημένου πριονιδίου και βιο-άνθρακα, εξετάσθηκε η επίδραση των παρακάτω παραγόντων:

- i)) του χρόνου,
- ii) της τιμής του pH
- iii) της ποσότητας προσροφητικού

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 του πριονιδίου και βιο-άνθρακα.

3.2.1 Τιμή pH υδατικού διαλύματος μπλε του μεθυλενίου με πριονίδι και βιο-άνθρακα.

Το pH ενός δείγματος πριονιδίου και βιο-άνθρακα σε μορφή αιωρήματος παρέχει πληροφορίες σχετικά με την οξύτητα και τη βασικότητα της επιφάνειας. Ένα δείγμα 1gr πριονιδιού και 1 gr βιο-άνθρακα καλά κονιοποιημένου προστέθηκε σε 150 ml διαλύματος μπλε του μεθυλενίου και το αιώρημα αφέθηκε υπό ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για μερικά λεπτά ώστε να επέλθει ισορροπία. Στη συνέχεια ακολούθησε μέτρηση του pH των διαλυμάτων. Η τιμή pH διαλύματος πριονιδιού και βιο-άνθρακα αντίστοιχα, βρέθηκε ίση με 9,20 και 7,5.

3.2.2 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 στο μήκος κύματος στο οποίο η ένωση παρουσιάζει τη μέγιστη απορρόφηση (λ_{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.

3.2.2.1 Φασματοφωτομετρική ανάλυση (UV_Vis)

Η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού, αποτελεί απαραίτητο αναλυτικό εργαλείο για κάθε εργαστήριο. Στη περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο υπεριώδους /ορατού της εταιρείας Thermo , μοντέλο Helios. Οι εφαρμογές της καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα τόσο ποιοτικών εκτιμήσεων και περιγραφών όσο και ποσοτικών προσδιορισμών,

συνδυάζοντας μικρό χρόνο ανάλυσης με ικανοποιητική ακρίβεια (Currell, 2000). Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής, αφορά την απορρόφηση του φωτός και το νόμο του Beer, κατά τον οποίο η απορρόφηση (A) μονοχρωματικής προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ισχύ I_0 σε διάλυμα, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης (C) της ουσίας ή των ουσιών που υπάρχουν στο διάλυμα και του πάχους της διαδρομής (d) της ακτινοβολίας διαμέσου του διαλύματος (7.6.-1).

$$A = \epsilon C d$$

Όπου : $A = -\log I/I_0 = -\log T$

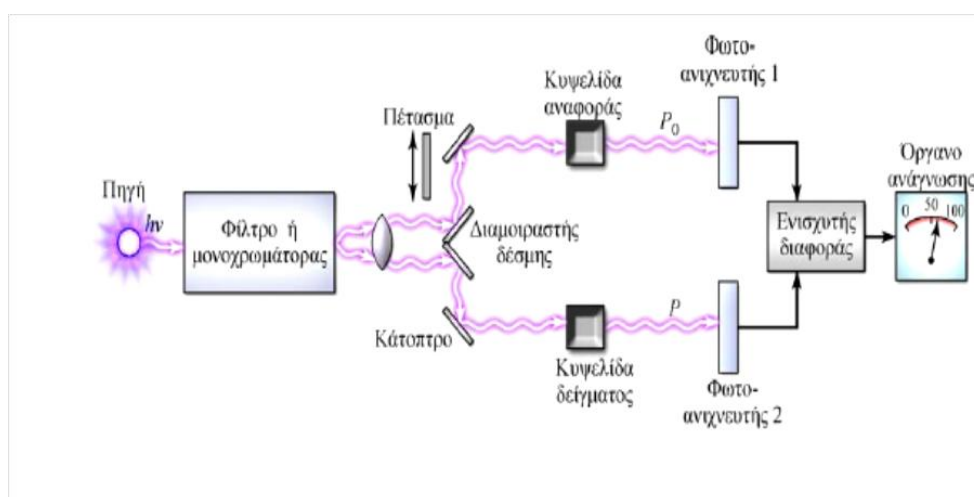
$T = I/I_0 =$ Οπτική διαπερατότητα

$I =$ Ισχύς εξερχόμενης ακτινοβολίας

$I_0 =$ Ισχύς προσπίπτουσας ακτινοβολίας

$\epsilon =$ Μοριακός συντελεστής απορρόφησης

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 φυγοκέντριση είτε με διήθηση του δείγματος πριν την λήψη της μέτρησης (Skoog et al., 1998).



Σχήμα 2. Αναπαράσταση της λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου υπεριώδους/ορατού.

Στο πείραμα αυτό, η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού χρησιμοποιήθηκε για το ποσοτικό προσδιορισμό των χρωμάτων, μιας και αποτελούν ιδανική περίπτωση εφαρμογής της μεθόδου, διότι απορροφούν στην ορατή περιοχή του φάσματος.

Τα σύγχρονα φασματοφωτόμετρα είναι διπλής δέσμης και έχουν τη δυνατότητα αυτόματης λήψης του φάσματος του δείγματος σε επιθυμητό εύρος μήκους κύματος, συνήθως από τα 190-900 nm (υπεριώδης-εγγύς υπέρυθρη περιοχή) με περιστροφή του μονοχρωμάτορα ο οποίος είναι συνήθως τύπου φράγματος (Currell, 2000).

Το φάσμα μιας ένωσης περιγράφει την απορρόφηση ακτινοβολίας από την ένωση συναρτήσει του μήκους κύματος, σε σύγκριση πάντα με την απορρόφηση που παρουσιάζει το διάλυμα αναφοράς.

Η απορρόφηση εκφράζεται σε μονάδες απορρόφησης (absorbance units-AU). Ο ποσοτικός προσδιορισμός μιας ένωσης μπορεί να επιτευχθεί με τη μέτρηση στο μήκος κύματος στο οποίο η ένωση παρουσιάζει τη μέγιστη απορρόφηση (λ_{max}). Στους ποσοτικούς προσδιορισμούς, η φασματοφωτομετρία υπεριώδους-ορατού, παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα:

- Για το μικρότερο δυνατό σφάλμα, η απορρόφηση θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 0-0.8 AU (Currell, 2000).

- Γενικά παρουσιάζει χαμηλότερη ακρίβεια από τη σταθμική και την τιτλομετρική ανάλυση (Currell, 2000).

Παρόλα αυτά και τα δυο αυτά μειονεκτήματα μπορούν ως ένα βαθμό να απαλειφθούν με τις κατάλληλες αραιώσεις ή συμπυκνώσεις των προς μέτρηση δειγμάτων ,και με την εφαρμογή ειδικών μεθόδων για την αύξηση της ακρίβειας της μέτρησης. Για αξιόπιστη και ολοκληρωμένη φασματοφωτομετρική ανάλυση θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω φασματικά και φωτομετρικά χαρακτηριστικά (Currell,2000):

1. Η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα του μήκους κύματος, που εξαρτώνται από τη μηχανική ποιότητα του μονοχρωμάτορα. Συστήματα με σταθερά μονοχρωματικά συστήματα (παράταξη διόδων και φωτοδιόδων) υπερτερούν σε σχέση με κινητά μονοχρωματικά συστήματα.

2. Η ικανότητα φασματικού διαχωρισμού η οποία εκφράζει την ικανότητα του οργάνου να διαχωρίζει δυο πολύ κοντινές φασματικές γραμμές.
3. Η λανθάνουσα ακτινοβολία, η οποία εκφράζει το ποσό της ακτινοβολίας που καταλήγει στον ανιχνευτή χωρίς να έχει περάσει από το δείγμα και συνήθως έχει διαφορετικό μήκος κύματος από αυτό το οποίο χρησιμοποιείται.
4. Η αβεβαιότητα στη μέτρηση της φωτομετρικής απορρόφησης ή/και διαπερατότητας που οφείλονται κυρίως στο θόρυβο του οργάνου ,καθώς και της μεταβολής της απόδοσης του οργάνου με το πέρασμα του χρόνου. Μια μέση αβεβαιότητα για τιμή απορρόφησης 1.0 AU είναι $1 \text{ AU} \pm 0.004 \text{ AU}$
5. Η ακρίβεια, το επίπεδο θορύβου και η επαναληψιμότητα του ανιχνευτή που εξαρτώνται από την απόδοση του μονοχρωμάτορα και τη λανθάνουσα ακτινοβολία.
6. Η σταθερότητα και η ομαλότητα της βασικής γραμμής (baseline),που ορίζονται από την ελάχιστη μεταβολή του σήματος από την τιμή 0 και το μέγιστο σφάλμα για την τιμή απορρόφησης 0, το οποίο μπορεί να εκφραστεί και ως έκφραση της αβεβαιότητας.
7. Η φωτομετρική γραμμικότητα ,η οποία ως γνωστόν είναι απόρροια της ισχύος του νόμου του Beer και η οποία ορίζεται από το κατώτερο όριο (όριο ανίχνευσης) και το ανώτατο όριο τα οποία εξαρτώνται από το εκάστοτε προσδιοριζόμενο συστατικό.
8. Η απουσία αιωρούμενων σωματιδίων στο προς μέτρηση δείγμα τα οποία απορροφούν ή σκεδάζουν την προσπίπτουσα ακτινοβολία και αλλοιώνουν τη μέτρηση (Ζαχαρής, 2011)

3.2.3 Πρότυπη καμπύλη αναφοράς

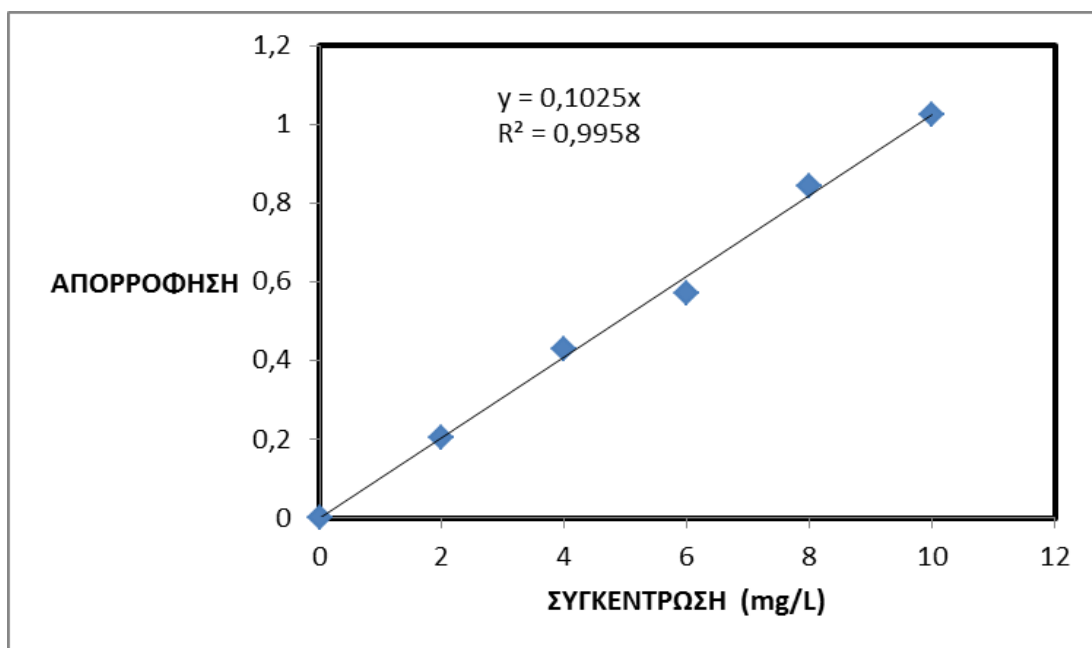
Για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης αναφοράς ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Παρασκευάστηκε 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 ψ).

Η συνάρτηση είναι γραμμική και προκύπτει η πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Στο σχήμα 3 που ακολουθεί παρουσιάζεται η πρότυπη καμπύλη αναφοράς του πειράματος.

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

Συγκέντρωση(mg /l)	Απορρόφηση A
0	0
2	0,205
4	0,430
6	0,569
8	0,844
10	1,026



Σχήμα 3. 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:

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

Όπου:

Qe: η απολαβή της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα βάρους προσροφητικού (mgg⁻¹ ή mmolg⁻¹),

Caρχ: η αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mgL^{-1} ή molL^{-1}),

CTελ: η τελική συγκέντρωση (ισορροπίας) της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mgL^{-1} ή molL^{-1}),

M: η ποσότητα του προσροφητικού στο διάλυμα και

V₀: όγκος του διαλύματος (Ζαχαρής, 2011).

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 με ίδια ποσότητα πριονιδιού (1g) και πέντε διαδοχικά δείγματα με ίδια ποσότητα βιο-άνθρακα (0,1g), ίδια 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 (6,12,24 και 48h για το πριονίδι και 1,2,4,7 και 10 ημέρες για τον βιο-άνθρακα). Μετά 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 τιμής του pH

Σε πέντε κωνικές φιάλες για το πριονίδι και οχτώ για τον βιο-άνθρακα τοποθετήθηκαν 150 ml διαλύματος μπλέ του μεθυλενίου (100mg/l) όπου και ρυθμίστηκε το pH με μικροπροσθήκες διαλυμάτων NaOH και HNO₃ διαφόρων συγκεντρώσεων (0.1M ή 0.01M). ώστε να έχουμε διαφορετικές τιμές σε κάθε διάλυμα και συγκεκριμένα να έχουμε τις τιμές pH 5, 7, 9, 10 και 11 για το πριονίδι και τις τιμές pH 5 και 9 για τον βιο-άνθρακα όπου για κάθε τιμή pH αντιστοιχούν τέσσερις διαφορετικές ποσότητες προσροφητικού. Ύστερα από 24 ώρες συνεχούς ανάδευσης σε θερμοστατούμενη συσκευή για το πριονίδι

και 10 ημερών για τον βιο-άνθρακα, τα δείγματα διηθούνται και αραιώνονται κατάλληλα για να προσδιορισθεί φασματοφωτομετρικά η παραμένουσα συγκέντρωση του χρώματος στο διάλυμα.

3.2.5.3 Επίδραση της ποσότητας προσροφητικού

150ml υδατικού διαλύματος χρωστικής (100mg/l) εισάγονται σε πέντε κωνικές φιάλες για το πριονίδι και σε οχτώ κωνικές φιάλες για τον βιο-άνθρακα. Σε κάθε φιάλη προστίθενται διαφορετικές ποσότητες πριονιδίου (0.1, 0.5, 1, 3, 5g) και βιο-άνθρακα (0.01, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.15, 0.2, 0.3g). Μετά τον πωματισμό τους οι κωνικές τοποθετούνται στη θερμοστατούμενη συσκευή ανατάραξης για χρονικό διάστημα 24 ωρών και 10 ημερών για πριονίδι και βιο-άνθρακα αντίστοιχα. Αφού απομακρυνθούν οι φιάλες από το τάρακτρο τα δείγματα διηθούνται και αραιώνονται κατάλληλα για να προσδιορισθεί φασματοφωτομετρικά η παραμένουσα συγκέντρωση του χρώματος στο διάλυμα.

3.2.5.4 Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης ελήφθησαν με την τοποθέτηση διαφορετικών ποσοτήτων προσροφητικού (0.1, 0.5, 1, 3, 5g πριονίδι και 0.01, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.15, 0.2, 0.3g βιο-άνθρακα) διαδοχικά σε κωνικές φιάλες με 150ml υδατικού διαλύματος χρωστικής (100mg/l), σε τιμή pH=9,2 και 7,5 για πριονίδι και βιο-άνθρακα αντίστοιχα και σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά τον πωματισμό τους οι κωνικές τοποθετούνται στη θερμοστατούμενη συσκευή ανατάραξης για χρονικό διάστημα 24 ωρών και 10 ημερών για το πριονίδι και τον βιο-άνθρακα , αντίστοιχα. Μετά την ισορροπία 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. Αποτελέσματα

4.1 Μελέτη της προσρόφησης

Στα πειράματα προσρόφησης εξετάστηκαν οι εξής παράμετροι:

1. Επίδραση του χρόνου παραμονής
2. Επίδραση της τιμής του pH
3. Ποσότητα προσροφητικού (Ισόθερμες προσρόφησης)

4.1.1 Μελέτη της επίδρασης του χρόνου παραμονής

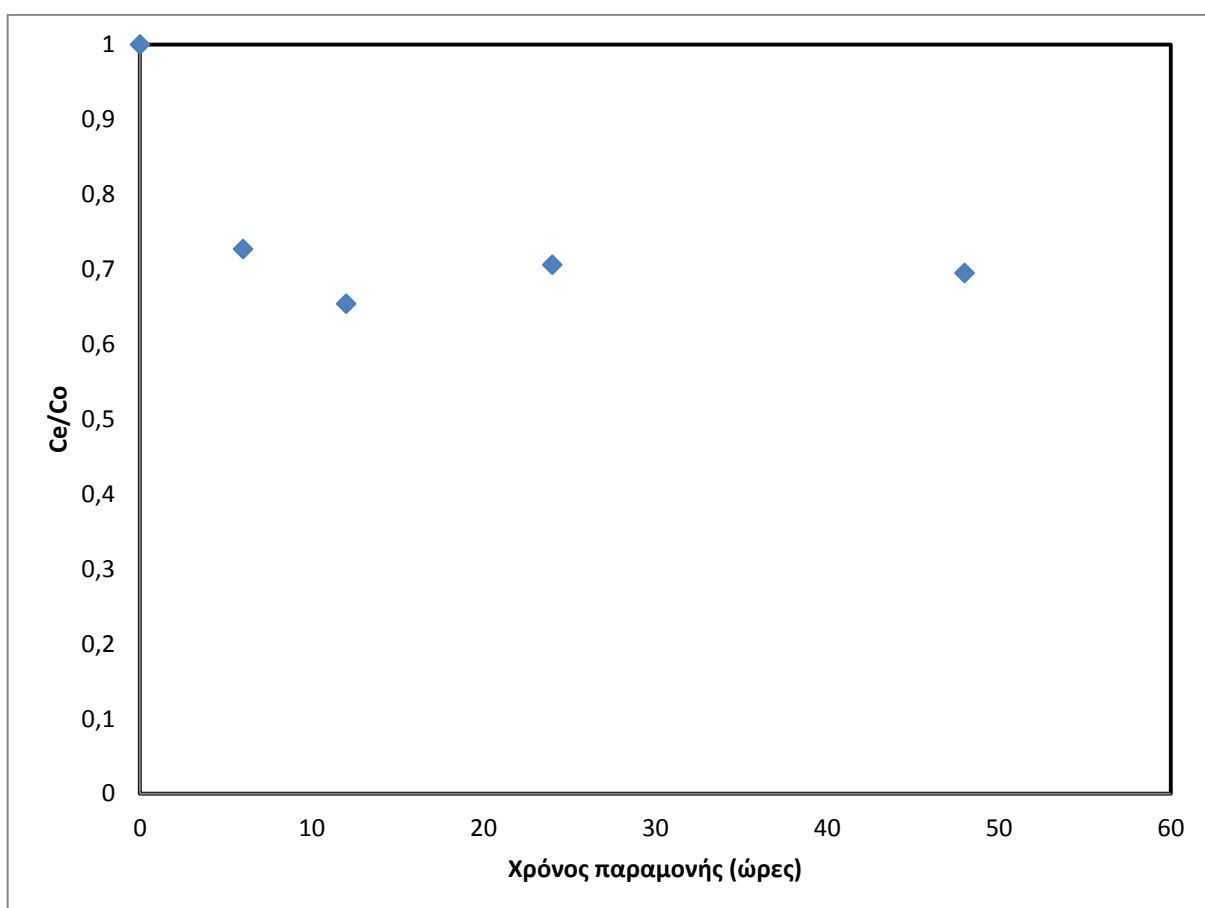
Ο χρόνος παραμονής αποτελεί έναν πολύ σημαντικό παράγοντα κατά τη διαδικασία της προσρόφησης. Όπως διαπιστώνεται και από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 4 και 5 για πριονίδι και βιο-άνθρακα αντίστοιχα, η διάρκεια της προσρόφησης διαφοροποιεί την αποτελεσματικότητα του προσροφητικού μέσου.

4.1.1.1 Πριονίδι

Πιο αναλυτικά στο σχήμα 4 δίνεται το διάγραμμα των αποτελεσμάτων της επίδρασης του χρόνου στην προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού μέσου (πριονίδι). Παρατηρείται πως η συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα μειώνεται σε 65,4% της αρχικής συγκέντρωσης σε μόλις 12 ώρες. Μέχρι τις 48 ώρες παραμονής η συγκέντρωση της χρωστικής παραμένει σχεδόν σταθερή 69,5% χωρίς να μεταβληθεί σημαντικά. Αυτό σημαίνει ότι το πριονίδι προσρόφησε σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα σχεδόν το 50% της χρωστικής που προστέθηκε στο αρχικό διάλυμα.

Πίνακας 4. Αποτελέσματα της επίδρασης του χρόνου παραμονής στην συγκέντρωση της χρωστικής στο πριονίδι.

Χρόνος(h)	Ce/Co
0	1
6	0,727
12	0,654
24	0,706
48	0,695



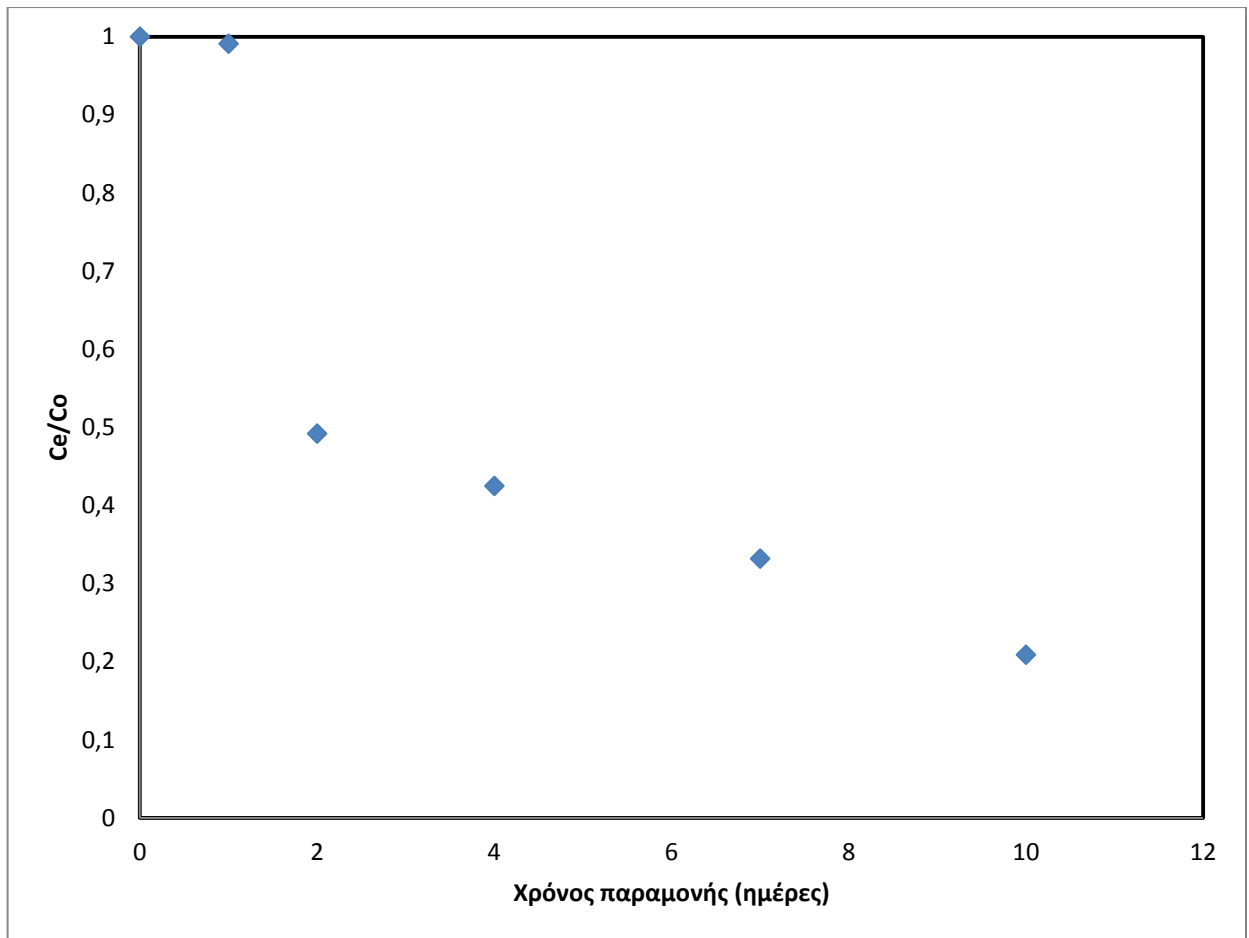
Σχήμα 4. Επίδραση του χρόνου παραμονής στην συγκέντρωση της χρωστικής στο πριονίδι.

4.1.1.2 Βιο-άνθρακας

Σε αντίθεση με το πριονίδι, η συγκέντρωση της χρωστικής στην υδατική φάση του βιο-άνθρακα μειώνεται σε αργό ρυθμό. Συγκεκριμένα μετά από μια μέρα παραμονής στη τάρακτρο η συγκέντρωση της χρωστικής δεν μεταβλήθηκε σχεδόν καθόλου (99,1%). Όμως παρατηρείται στο σχήμα 5 απότομη μείωση της, σε 49,2% (σχεδόν το 50% της χρωστικής) από τη 2^η ημέρα και συνεχίζει να μειώνεται σταδιακά μέχρι και τη 10^η ημέρα όπου φτάνει το 20,9% της αρχικής συγκέντρωσης. Συνεπώς ο βιο-άνθρακας προσρόφησε σε πολύ μεγαλύτερο διάστημα σχεδόν το 50% της χρωστικής, σε σύγκριση με το πριονίδι, και εξακολουθεί να προσροφά έως και τη 10^η ημέρα.

Πίνακας 5. Αποτελέσματα της επίδραση του χρόνου παραμονής στη συγκέντρωση της χρωστικής στο βιο-άνθρακα.

Χρόνος (ημέρες)	Ce/Co
0	1
1	0,991
2	0,492
4	0,425
7	0,332
10	0,209



Σχήμα 5. Επίδραση του χρόνου παραμονής στη συγκέντρωση της χρωστικής στο βιο-άνθρακα.

4.2.1 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 5 έως 11 και σε 24h ισορροπίας για το πριονίδι και σε τιμές pH ίσες με 5 και 9 για τον βιο-άνθρακα. Τα αποτελέσματα για το πριονίδι και βιο-άνθρακα δίνονται στον πίνακα 4.4 και 4.5 αντίστοιχα.

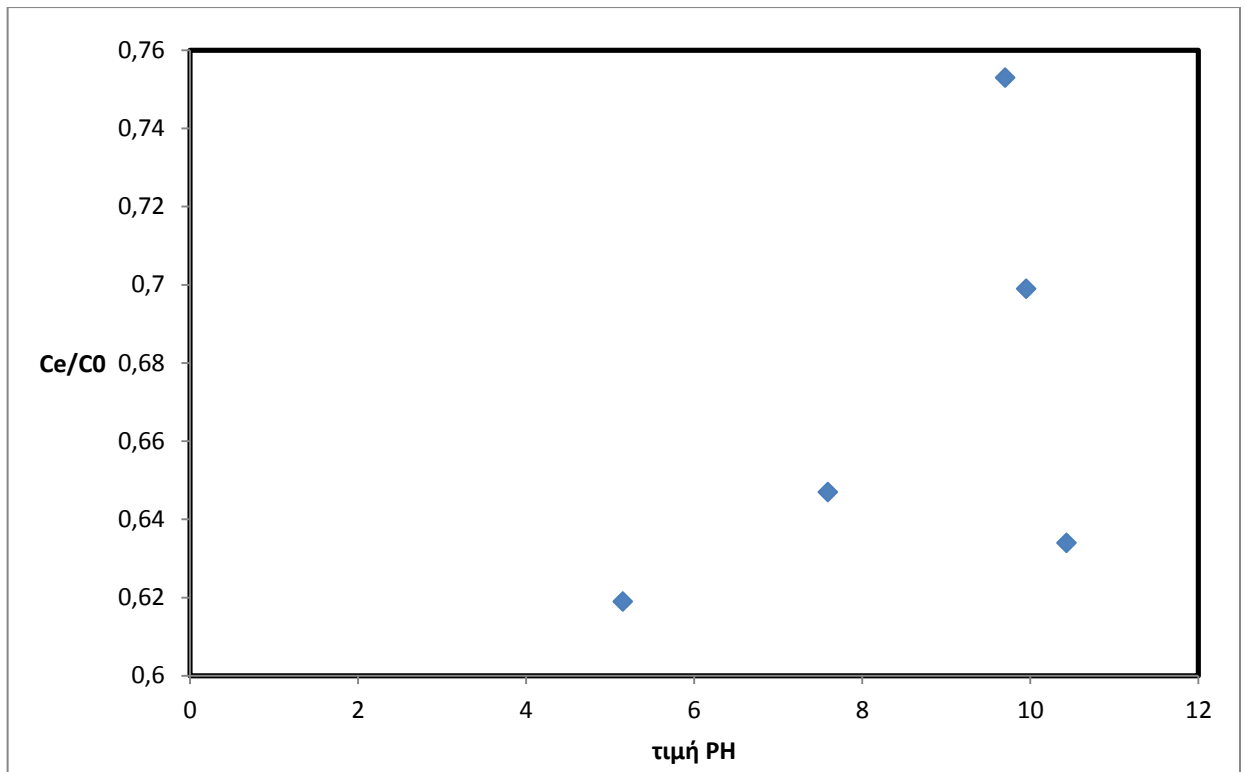
4.2.1.1 Πριονίδι

Σύμφωνα με το διάγραμμα σε διάστημα 24 ωρών όσο μειώνεται η τιμή pH από 9 σε 5 τόσο μειώνεται η συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα από

75,3% έως 61,9% της αρχικής συγκέντρωσης. Καθώς επίσης όσο αυξάνεται η τιμή pH από 9 σε 11, μειώνεται επίσης η συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα από 75,3% σε 63,4% της αρχικής συγκέντρωσης, αντίστοιχα (Πίνακας 6). Σύμφωνα με το σχήμα 6 όσο το pH πλησιάζει είτε σε βασικές περιοχές είτε σε όξινες, η συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα θα μειώνεται, με μέγιστη μείωση της σε τιμή pH = 5 και σε συγκέντρωση ίση με 61,9% της αρχικής.

Πίνακας 6. Αποτελέσματα της επίδραση του pH στη συγκέντρωση της χρωστικής στο πριονίδι.

Τιμή pH	Ce/Co
5	0,619
7	0,647
9	0,753
10	0,699
11	0,634



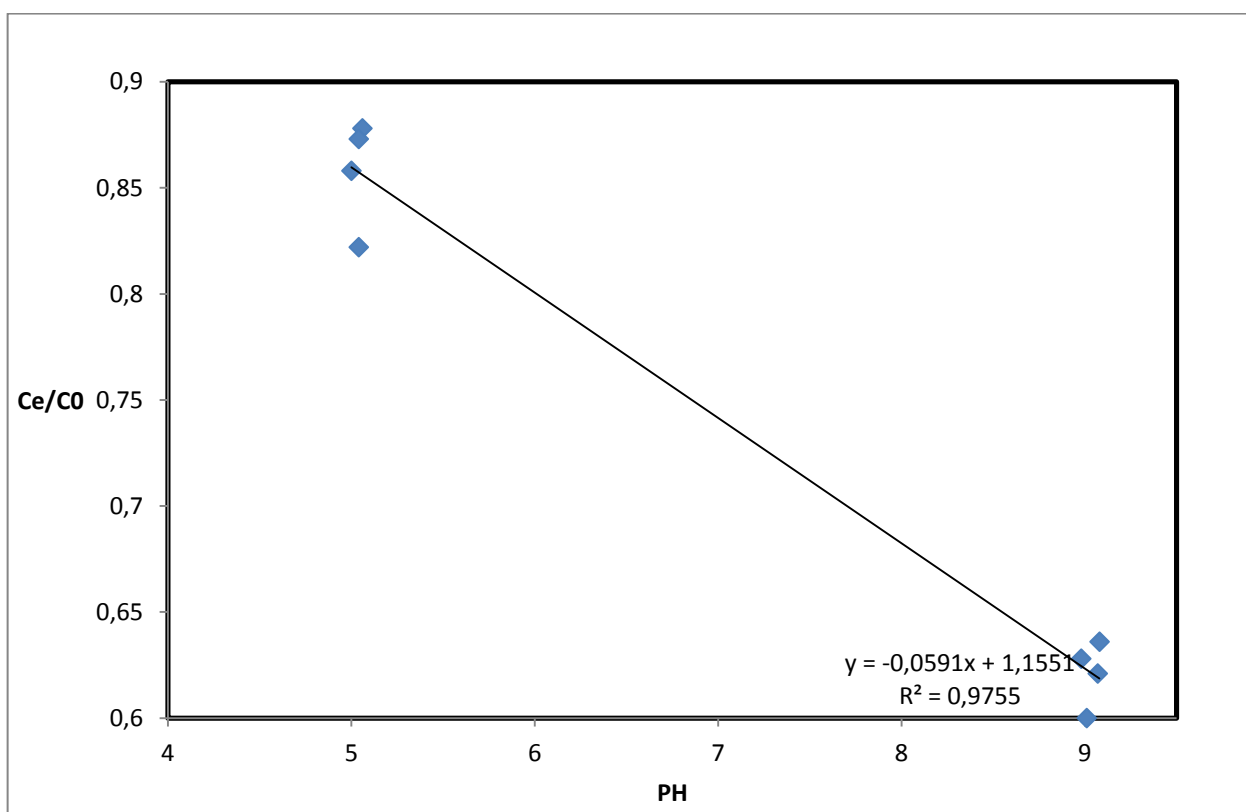
Σχήμα 6. Επίδραση του pH στην στη συγκέντρωση της χρωστικής στο πριονίδι.

4.2.1.2 Βιο-άνθρακας

Σε αντίθεση με το πριονίδι, για να μειωθεί η συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα κατά 60% της αρχικής συγκέντρωσης, χρειάστηκαν 10 ημέρες και σε τιμή $\text{pH} = 9$. Σύμφωνα με το διάγραμμα (Σχήμα 7) έχουμε μείωση της συγκέντρωσης της χρωστικής στην υδατική φάση από 63,6% έως και 60% σε όξινες περιοχές από ότι στις βασικές ($\text{pH}=5$) όπου η μείωση της συγκέντρωσης της χρωστικής στην υδατική φάση μειώνεται από 87,3% έως και 85,8% της αρχικής συγκέντρωσης (Πίνακας 7).

Πίνακας 7. Επίδραση της τιμής pH στη συγκέντρωση της χρωστικής στο βιο-άνθρακα.

Τιμή pH	Ce/Co
5	0,858
5	0,878
5	0,873
5	0,822
9	0,628
9	0,6
9	0,621
9	0,636



Σχήμα 7. Επίδραση της τιμής pH στη συγκέντρωση της χρωστικής στο βιο- άνθρακα.

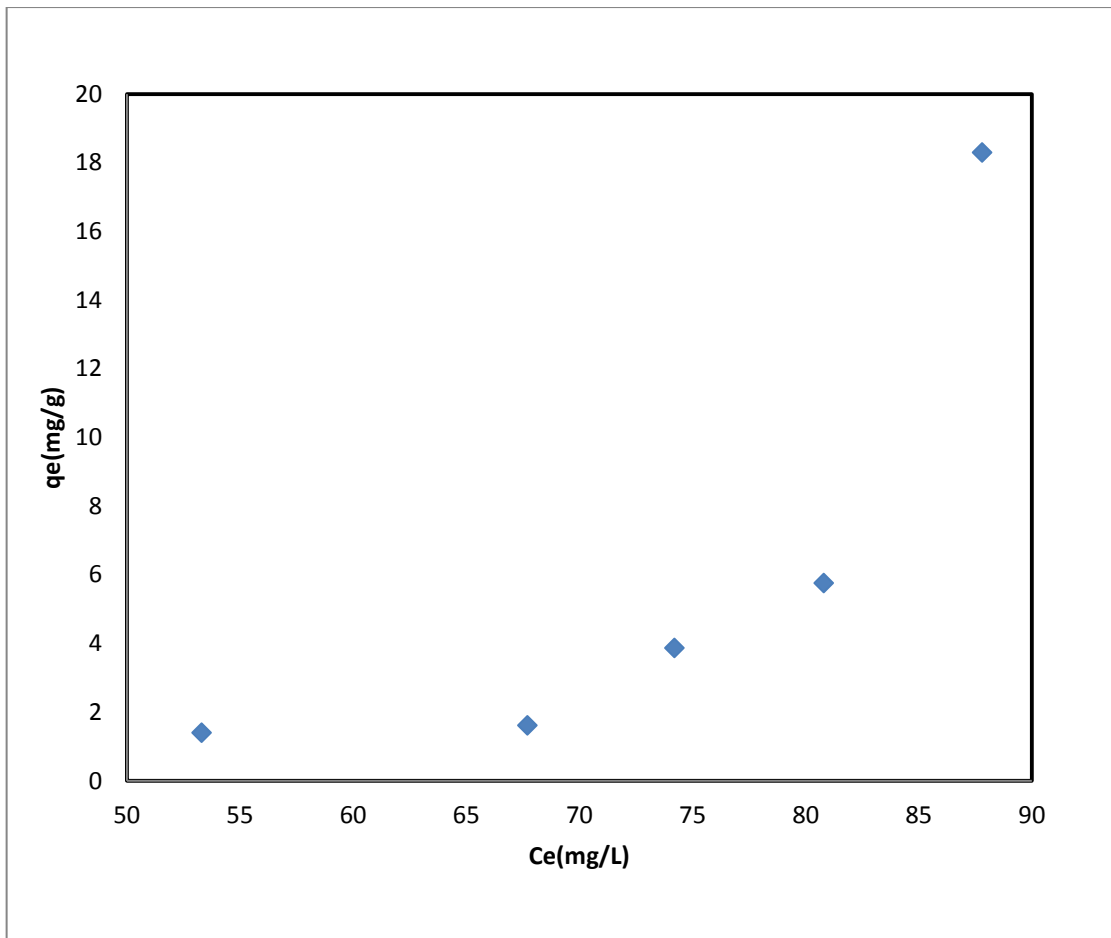
4.1.3 Μελέτη των ισόθερμων προσρόφησης

4.1.3.1 Πριονίδι

Στο σχήμα 8 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου μετά από 24h ισορροπίας σε διαφορετικές ποσότητες πριονιδιού (0.1,0.5,1,3,5g). Παρατηρήθηκε πως σε ποσότητα 0,1g έχω την μέγιστη φόρτιση του προσροφητικού με τιμή ίση με 18,3 mg/g και τελική συγκέντρωση χρωστικής στο διάλυμα ίση με 87,8 mg/l .Ενώ σε ποσότητα 5g, φάνηκε η ελάχιστη φόρτιση του υλικού που ήταν ίση με 1,4mg/g και τελική συγκέντρωση στο διάλυμα ίση με 53,3mg/l.

Πίνακας 8. Αποτελέσματα ισόθερμης για πριονίδι.

Qe(mg/g)	Ce(mg/L)
18,3	87,8
5,76	80,8
3,87	74,2
1,615	67,7
1,401	53,3



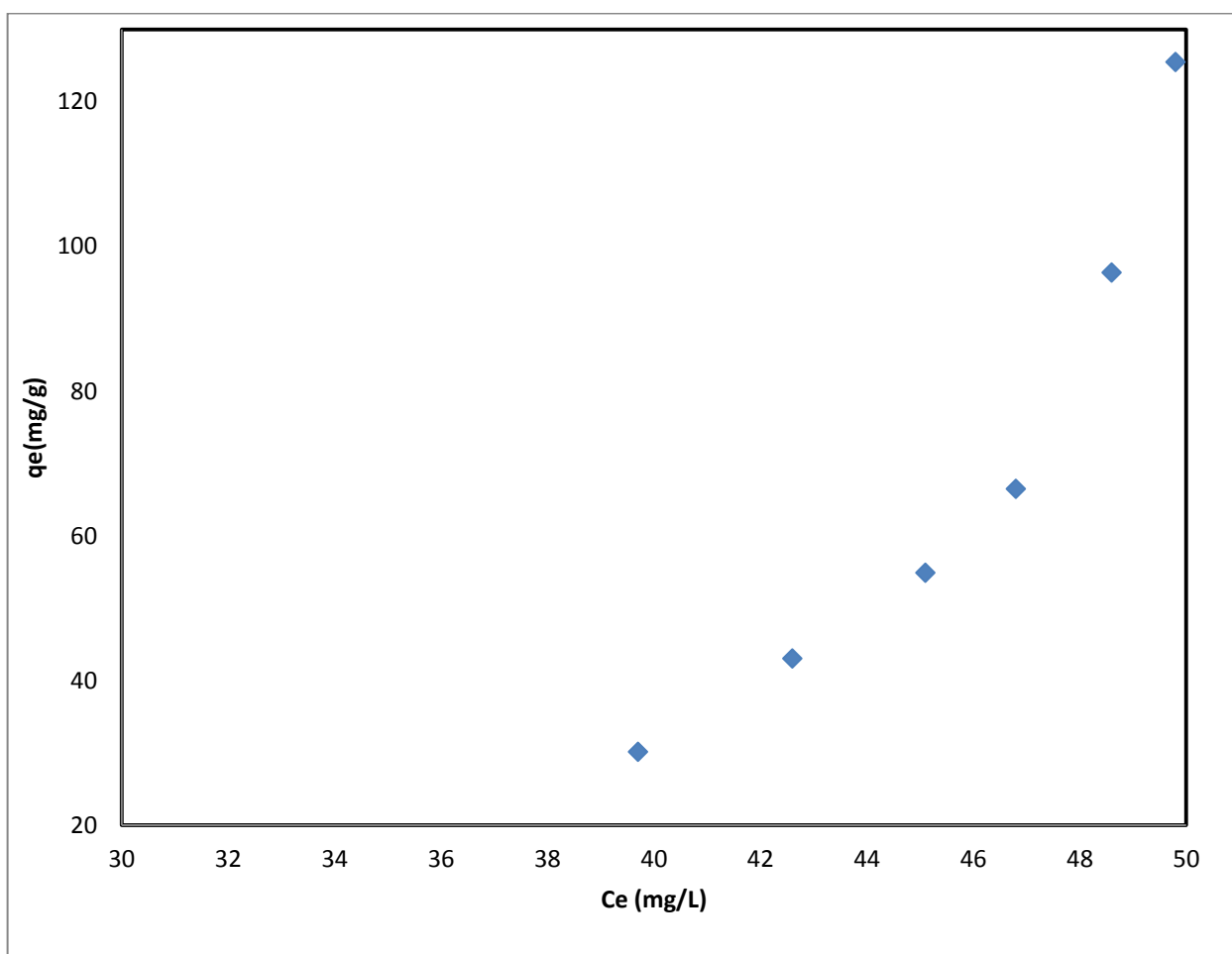
Σχήμα 8. Ισόθερμη προσρόφησης πριονιδίου.

4.1.3.Βιο-άνθρακας

Παράλληλα στο πίνακα 9 δίνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης της χρωστικής μπλε του μεθυλενίου μετά από 10 ημέρες ισορροπίας σε διαφορετικές ποσότητες βιο-άνθρακα (0.01, 0.06, 0.08, 0.12, 0.15, 0.20, 0.30g). Παρατηρήθηκε στο σχήμα 9 πως σε ποσότητα 0,06g έχω την μέγιστη φόρτιση του προσροφητικού που είναι ίση με 125,5 mg/g και τελική συγκέντρωση χρωστικής στο διάλυμα ίση με 49,8 mg/l .Ενώ σε ποσότητα 0,3 g, φάνηκε η ελάχιστη φόρτιση του υλικού που ήταν ίση με 30,15 mg/g και τελική συγκέντρωση στο διάλυμα ίση με 39,7mg/l.

Πίνακας 9. Αποτελέσματα ισόθερμης καμπύλης ενεργοποιημένου άνθρακα.

Qe(mg/g)	Ce(mg/L)
125,5	49,8
96,4	48,6
66,5	46,8
54,9	45,1
43,05	42,6
30,15	39,7



Σχήμα 9. Ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης βιο-άνθρακα.

4.1.4 Προσδιορισμός συντελεστών των ισόθερμων προσρόφησης

Από τα δεδομένα της ποσότητας πριονιδιού και βιο-άνθρακα προκύπτει ο πίνακας 10 και 11 . Με βάση τη βιβλιογραφία συσχετίστηκαν τα μεγέθη $\log q_e$ με $\log C_e$ και C_e/q_e με C_e για την κατασκευή των ισόθερμων προσρόφησης ,Freundlich και Langmuir αντίστοιχα και για τα δύο προσροφητικά υλικά και κατ' επέκταση την εύρεση του μηχανισμού προσρόφησης.

Πίνακας 10. Αποτελέσματα επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων για πριονίδι.

Co (mg/l)	Ce (mg/l)	Co-Ce (mg/l)	m (g)	q _e (mg/g)	Ce/q _e	logCe(mg/l)	logq _e (mg/g)
100	87,8	12,2	0,1	18,3	4,79	1,94	1,26
100	80,8	19,2	0,5	5,76	14	1,9	0,76
100	74,2	25,8	1	3,87	19,1	1,87	0,58
100	67,7	32,3	3	1,615	41,9	1,83	0,208
100	53,3	46,7	5	1,401	38	1,73	0,146

Πίνακας 11.Αποτελέσματα επεξεργασίας πειραματικών δεδομένων για βιο-άνθρακα.

Co (mg/l)	Ce (mg/l)	Co-Ce (mg/l)	m (g)	qe (mg/g)	Ce/qe)	logCe(mg/l)	logqe (mg/g)
100	49,8	50,2	0,06	72,46	0,689	1,69	1,86
100	48,6	51,4	0,08	70,80	0,686	1,68	1,85
100	46,8	53,2	0,12	68,31	0,685	1,67	1,83
100	45,1	54,9	0,15	65,96	0,683	1,65	1,81
100	42,6	57,4	0,20	62,49	0,681	1,62	1,79
100	39,7	60,3	0,30	58,45	0,679	1,59	1,76

4.1.4.1 Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich για πριονίδι.

Οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich προσδιορίζονται από τη γραφική παράσταση του $\log C_e$ ως προς $\log q_e$ (Σχήμα 10) 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 $\log K_F$.

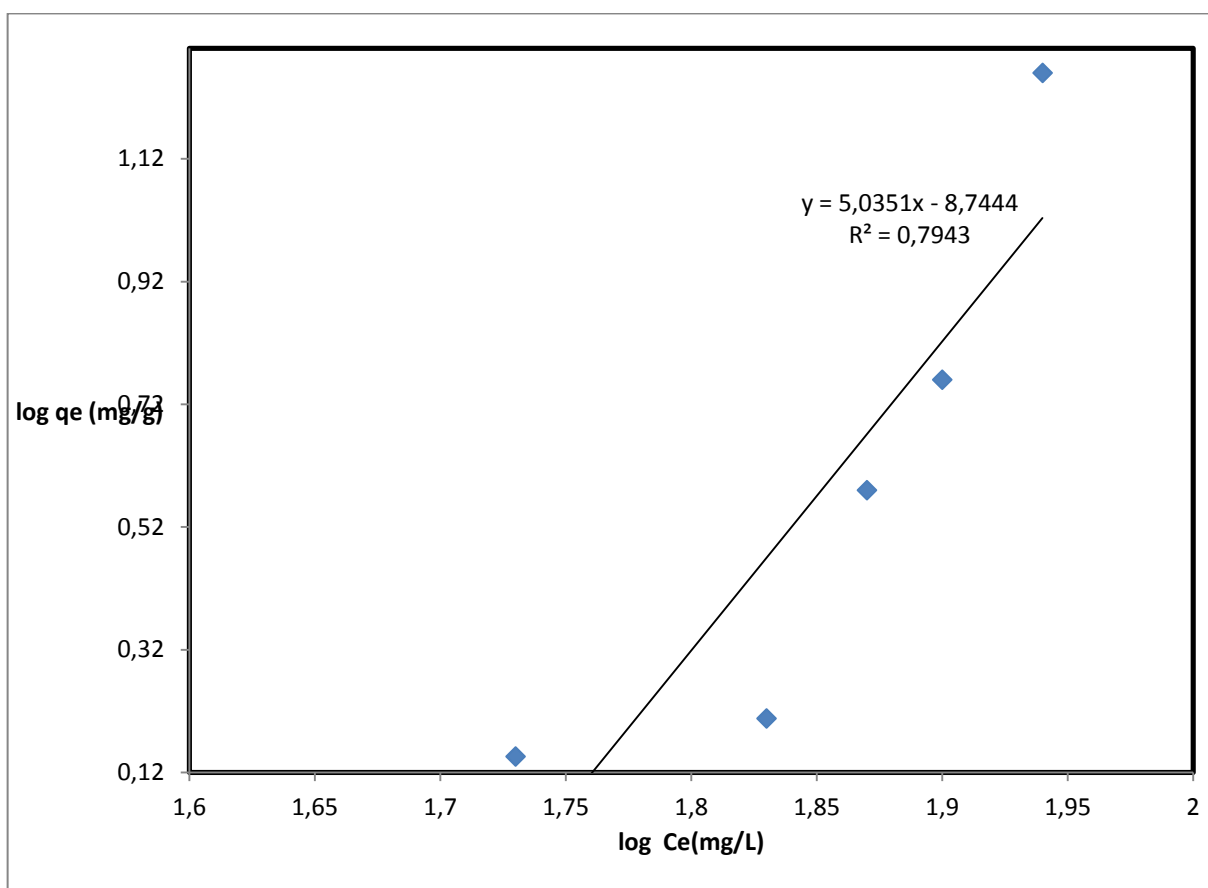
Επομένως από την εξίσωση της ευθείας που λήφθηκε από το διάγραμμα $y=5,0351x-8,7444$

$$1/n = 5,0351 \rightarrow n = 0,198$$

$$\log K_F = -8,7444 \rightarrow K_F = 10^{-8,7444} = 1,8 \cdot 10^{-9} = 0,0000000018$$

$$\text{Άρα } q_e = 1.8 \cdot 10^{-9} \cdot C_e^{5,0351}$$

Σύμφωνα με τις τιμές των σταθερών διαπιστώνεται ότι το πριονίδι παρουσιάζουν μικρή χωρητικότητα, λόγω της μικρής τιμής K_f που έδωσε ($1,8 \cdot 10^{-9}$). Η σταθερά $1/n$ εκφράζει την ετερογένεια της επιφάνειας και παίρνει τιμές από 0 έως 1. Όσο η τιμή πλησιάζει την τιμή 0 τόσο πιο ετερογενής γίνεται η επιφάνεια. Εν προκειμένω η τιμή $1/n$ ισούται με 0,198. Τιμή που πλησιάζει το 0. Άρα το πριονίδι αποτελεί ανομοιογενές σύστημα με ετερογένειες.



Σχήμα 10. Ισόθερμη Freundlich για πριονίδι.

4.1.4.2 Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir για πριονίδι

Αντίστοιχα υπολογίζονται οι σταθερές της ισόθερμης Langmuir για το πριονίδι οι οποίες προσδιορίζονται από τη γραφική παράσταση C_e/q_e ως προς C_e (Σχήμα 11) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$C_e/q_e = 1/a \cdot b + 1/a \cdot C_e$$

Επομένως από την εξίσωση της ευθείας που λήφθηκε από το διάγραμμα

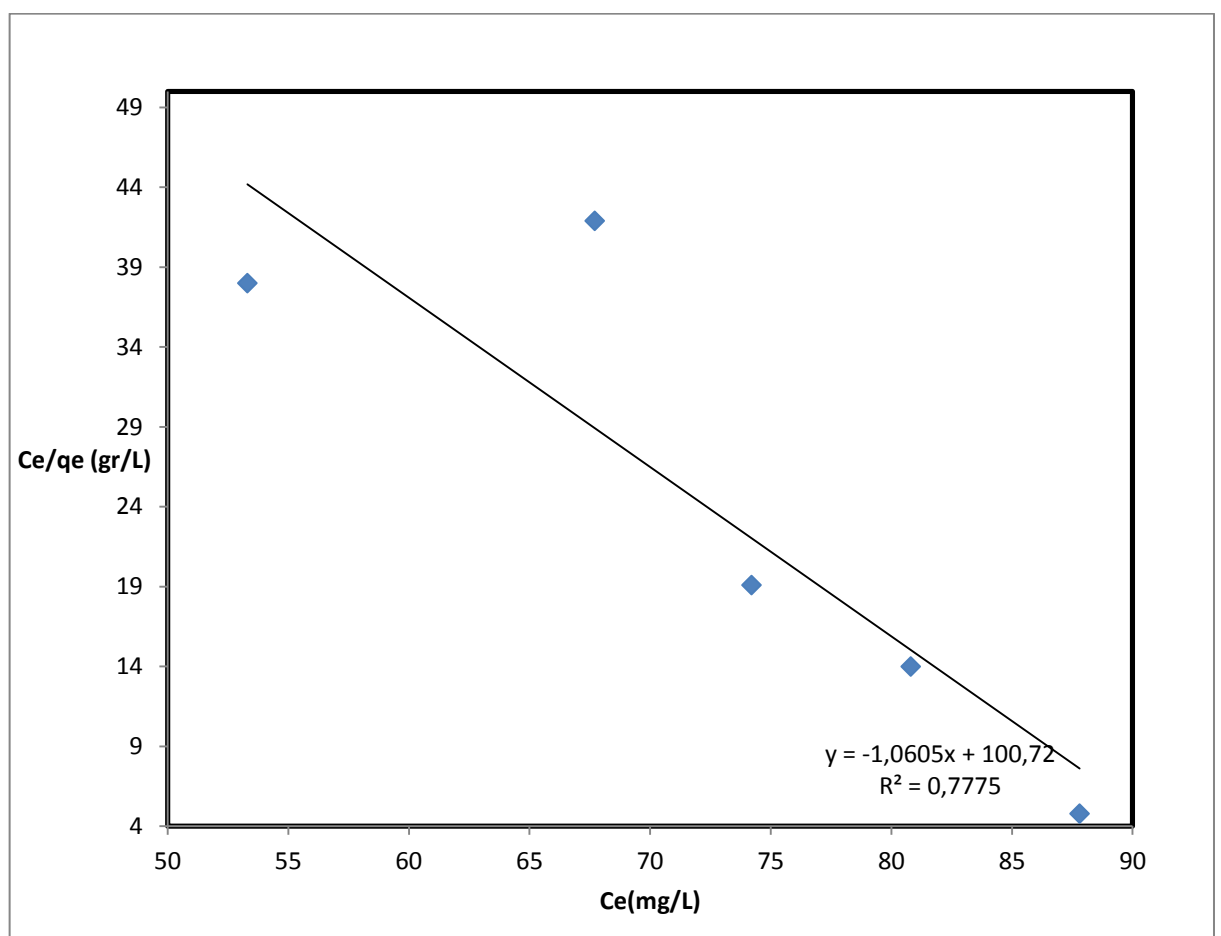
$$y = -1,0605x + 100,72$$

$$1/a = -1,0605 \rightarrow a = -0,942$$

$$1/a * b = 100,72 \rightarrow 1/ -0,942 * b = 100,72$$

$$b = -0,514$$

Επειδή το R^2 της γραφικής παράστασης της ισόθερμης καμπύλης Freundlich πλησιάζει περισσότερο στη μονάδα από αυτό της Langmuir ($0,7775 < 0,7943, 1$) η χρήση της ισόθερμης Langmuir είναι ακατάλληλη.



Σχήμα 11. Ισόθερμη Langmuir για πριονίδι.

4.1.4.3 Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich για βιο-άνθρακα

Από την εξίσωση της ευθείας που λήφθηκε από το διάγραμμα (Σχήμα 12)

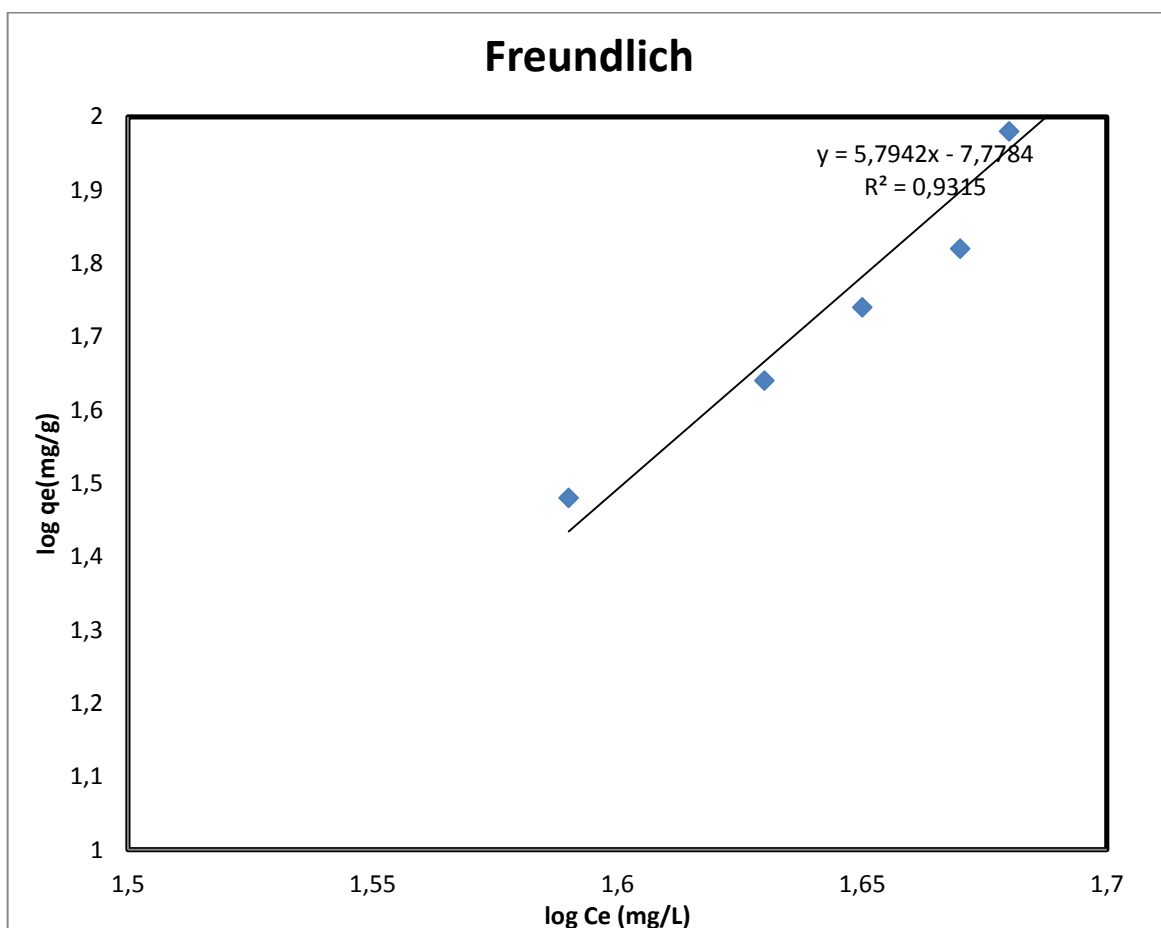
$$y=5,7942x-7,7784$$

$$1/n = 5,7942 \rightarrow n = 0,172$$

$$\log K_F = -7,7784 \rightarrow K_F = 10^{-7,7784} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{Άρα } q_e = 1,6 \cdot 10^{-8} * C_e^{5,7942}$$

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα (Πίνακας 12) η τιμή K_f βρέθηκε ίση με $1,6 \cdot 10^{-8}$, τιμή που δείχνει ότι ο ενεργοποιημένος άνθρακας παρουσιάζει μικρή χωρητικότητα. Επίσης η σταθερά $1/n$ ισούται με 0,172, πράγμα που σημαίνει ότι ο βιο-άνθρακας αποτελεί ανομοιογενές σύστημα με ετερογένειες.



Σχήμα 12. Ισόθερμη Freundlich για βιο-άνθρακα.

4.1.4.4 Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir για βιο-άνθρακα

Επομένως από την εξίσωση της ευθείας που λήφθηκε από το διάγραμμα (Σχήμα 13):

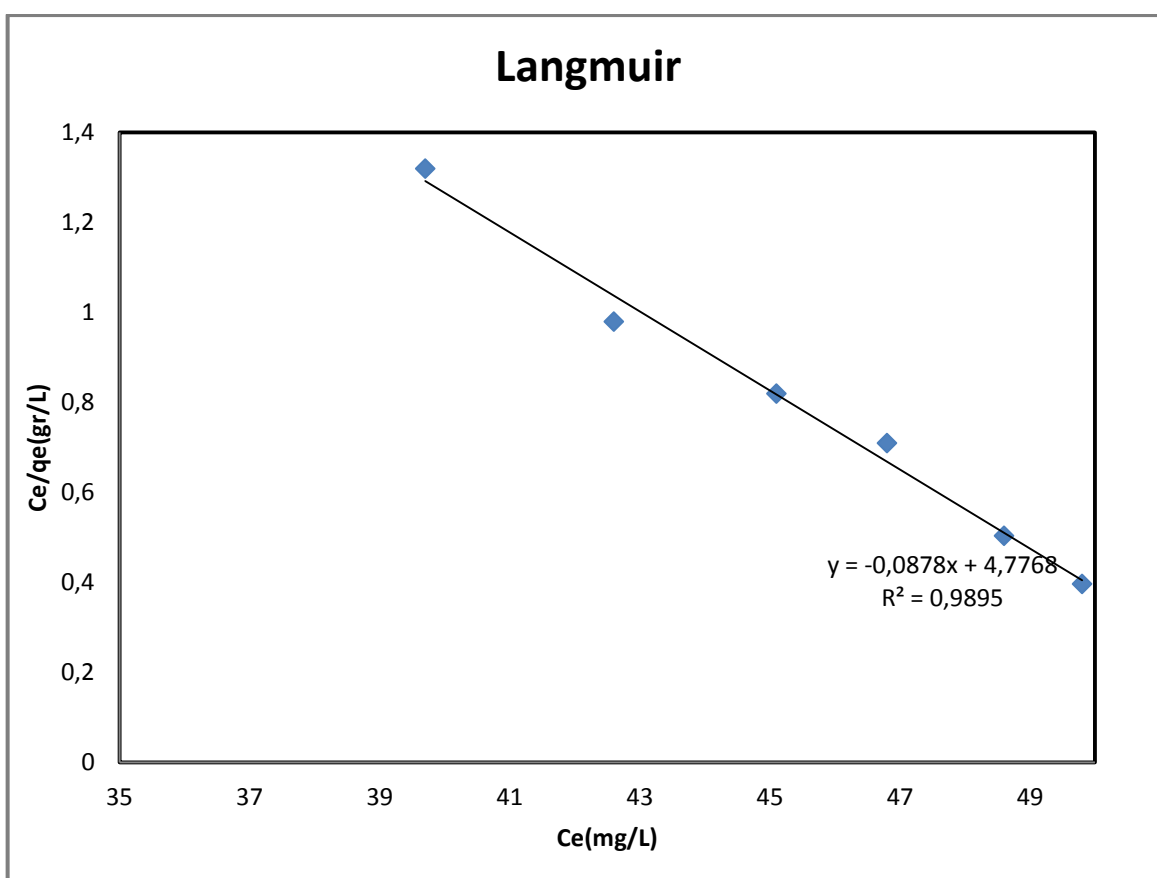
$$y = -0,0878x + 4,7768$$

$$1/a = -0,0878 \rightarrow a = -11,38$$

$$1/a * b = 4,7768 \rightarrow 1 / -11,38 * b = 4,7768$$

$$b = -54,90$$

$$\text{Άρα } C_e/q_e = 1,6 * 10^{-3} - 0,087 * C_e$$



Σχήμα 13. Ισόθερμη Langmuir για βιο-άνθρακα.

Σε αντίθεση με το πριονίδι, το R^2 της γραφικής παράστασης της ισόθερμης Langmuir πλησιάζει περισσότερο τη μονάδα από αυτό της Freundlich ($0,9315 < 0,9895 < 1$) η χρήση της ισόθερμης Freundlich είναι ακατάλληλη.

Πίνακας 12. Τιμές σταθερών και R^2 ισόθερμων προσρόφησης.

Ισόθερμες προσρόφησης	Σταθερες				R^2
	Kf	1/n	a	b	
Freundlich(πριονίδι)	$1,8 \cdot 10^{-9}$	0,198	-	-	0,7943
Freundlich(βιο-άνθρακα)	$1,6 \cdot 10^{-8}$	0,172	-	-	0,9315
Langmuir(πριονίδι)	-	-	-0,942	-0,514	0,7775
Langmuir(βιο-άνθρακα)	-	-	-11,38	-54,90	0,9895

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του πριονιδιού και του βιο-άνθρακα σε διάλυμα χρωστικής μπλε του μεθυλενίου και μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραμέτρων όπως ο χρόνος παραμονής, η τιμή pH αλλά και η ποσότητα του προσροφητικού για την εύρεση βέλτιστων συνθηκών προσρόφησης.

Παρατηρήθηκε ότι σε μόλις 12 ώρες παραμονής μειώνεται το μέγιστο δυνατόν η συγκέντρωση του μπλε του μεθυλενίου σε 65,4% της αρχικής συγκέντρωσης, ενώ στον βιο-άνθρακα η τελική συγκέντρωση της χρωστικής αφενός μειώνεται σε πιο αργό ρυθμό έως και 49,2% της αρχικής στη 2^η ημέρα, αφετέρου η μείωση φτάνει στο 20,9% της αρχικής συγκέντρωσης την 10^η ημέρα.

Σε τιμή pH ίση με 5 παρατηρείται στο πριονίδι, η μείωση της συγκέντρωσης της χρωστικής στο διάλυμα να φτάνει το 61,9% της αρχικής συγκέντρωσης σε αντίθεση με το βιο-άνθρακα, στον οποίο η ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση της χρωστικής φτάνει το 60% της αρχικής συγκέντρωσης σε τιμή pH ίση με 9. Στην επίδραση του συγκεκριμένου παράγοντα, ενώ οι τελικές συγκεντρώσεις στα δύο διαλύματα είναι σχεδόν ίσες και σε διαφορετική τιμή pH, επισημαίνεται η φόρτιση του βιο-άνθρακα να είναι μεγαλύτερη από τη φόρτιση του πριονιδιού ($Q_{\text{βιο-ανθρακα}} > Q_{\text{πριονιδιού}} \rightarrow 150 \text{mg/g} > 5,715 \text{mg/g}$).

Επιπλέον για παρόμοιες ποσότητες προσροφητικών υλικών (0,1 g πριονίδι και 0,15g βιο-άνθρακα) παρατηρείται μεγαλύτερη φόρτιση για τον βιο-άνθρακα η οποία ήταν ίση με 54,9 mg/g, από ότι για το πριονίδι που ήταν ίση με 18,3mg/g. Όπως και για παρόμοιες τελικές συγκεντρώσεις χρωστικής ίσες με 53,3 και 49,8 mg/l για πριονίδι και βιο-άνθρακα αντίστοιχα, η φόρτιση του βιο-άνθρακα ήταν υψηλότερη του πριονιδιού με τιμές ίσες με 125,5 mg/g και 1,4 mg/g αντιστοίχως.

Οι εξισώσεις Freundlich και Langmuir χρησιμοποιήθηκαν για να μελετηθεί ο μηχανισμός της ισορροπίας ρόφησης. Από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις των ισόθερμων διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο Freundlich προσεγγίζει καλύτερα την ισόθερμη από την εξίσωση Langmuir για το πριονίδι αφού το $1 > R^2_{\text{freundlich}} > R^2_{\text{langmuir}}$ ($1 > 0,7943 > 0,7775$),

ενώ η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για τον βιο-άνθρακα παρουσιάστηκε ικανοποιητικότερα από το μοντέλο Langmuir αφού $R^2_{\text{freundlich}} < R^2_{\text{langmuir}} < 1$ ($0,9315 < 0,9895 < 1$).

Επομένως ο βιο-άνθρακας είναι καλύτερο προσροφητικό υλικό επειδή αν και έχει αργό ρυθμό προσρόφησης, μειώνει στο ελάχιστο της συγκέντρωση της χρωστικής στο διάλυμα. Σε παρόμοιες ποσότητες με το πριονίδι και σε παρόμοιες τελικές συγκεντρώσεις χρωστικής έχει την υψηλότερη φόρτιση και με βέλτιστη τιμή pH ίση με 5.

6. Προτάσεις για μελλοντική εργασία

- Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του ενεργοποιημένου άνθρακα σε άλλου τύπου χρωστικές.
- Μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του ενεργοποιημένου άνθρακα υπό την επίδραση διαφορετικών τιμών θερμοκρασίας.
- Μελέτη της δυνατότητας εκρόφησης του ενεργοποιημένου άνθρακα.
- Μελέτη της συγκέντρωσης προσροφητικής ουσίας στον ενεργοποιημένου άνθρακα με τη μέθοδο περίθλασης ακτινών X (XRD).

7. Βιβλιογραφία

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Γιαννακουδάκης Δ. (2010) . Μελέτη της αμομάκρυνσης χρωστικών από υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο της προσρόφησης σε ενεργούς άνθρακες . *Διπλωματική εργασία*, Θεσσαλονίκη.
- Ζαχαρής Κ. (2011). Σημειώσεις Ενόργανης ανάλυσης . Σημειώσεις για το τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, ΑΤΕΙΘ.
- Κυζάς Γ. (2010) . Απομάκρυνση χρωστικών από υδατικά συστήματα με τη τεχνική της ρόφησης . *Διδακτορική διατριβή*, Θεσσαλονίκη.
- Μπελέτη Β., Ρωμανός Γ., Μπούκος Ν., Λαμπροπούλου Δ., Τράπαλης Χ. (2008) . Μελέτη της κινητικής και του μηχανισμού απομάκρυνσης της χρωστικής reactivated 95 από υδατικά διαλύματα με προσρόφηση στη επιφάνεια νανοσωματιδίων TiO_2 . *Ερευνητική εργασία*, Θεσσαλονίκη.
- Σκλαρή Σ. (2012). Σημειώσεις Τεχνολογία νερού. Σημειώσεις για το τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, ΑΤΕΙΘ.
- Τσιτσιπάτη Μ. (2007) . Ορυκτολογία και γεωχημεία των σιδηρονικελιούχων λατεριτικών εμφανίσεων του βερμίου . *Διατριβή ειδίκευσης*, Θεσσαλονίκη

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Currell G., (2000). Analytical Instrumentation. *Wiley & Sons LTD, USA*
- Derbyshire F., Jagtoyen M., Andrews R., Rao A., Martin-Gullon I., Grulke E. (2001). Carbon materials in environmental applications. *Chemistry and Physics of Carbon*, **27**, 1–66.
- Douglas S., Holler J., Nieman T. (2005). Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, 5^η Έκδοση, Εκδόσεις Κωσσταράκης, Αθήνα.
- Ghoreishi S.M., Haghghi R. (2003). Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chemistry Engineering*, **95**, 163–169.
- Ghosh D., Bhattacharyya K.G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Science*, **20**, 295–300.
- Gillogly, T.E.T., Snoeyink, V.L., Vogel, J.C., Wilson, C.M., and Royal, E.P., (1999). Determining GAC bed life. *J. AWWA*, **91**(8), 98-110.
- Ho Y.S. and McKay G., (1999). Water Research. *Chemistry Engineering*. **33**, 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., Suhas (2003). Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Process biochem*, **101**, 31–42.

- Jong-Kwon Im, Linkel K. Boateng, Joseph R. V. Flora, Namgul Her, Kyung-DukZoh, Ahjeong Son, Yeomin Yoon (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.
- Jun Meng, Lily Wang, Xingmei Liu, Jianjun Wu, Philip C. Brookes, JianmingXu (2013). Physicochemical properties of biochar produced from aerobically composed swine manure and its potential use as an environmental amendment. *Bioresource Technology*,**142**,641-646.
- Kwang Ho Kim, Jae-Young Kim, Tae-Su Cho, JoonWeon Choi (2012). Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the last pyrolysis of pitch pine (*Pinusrigida*). *Bioresource Technology*,**118**,158-162.
- Lambert, S. D., and Graham, N. J. D.,(1995). Removal of non-specific dissolved organic matter from upland potable water supplies- I. *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. *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, *Water Research*,**14** (2), 31-41.
- McCabe W., SmithJ., HarriotP. (2003). *Βασικές Διεργασίες Χημικής Μηχανικής*, 6^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Mehmet EminArgun, SukruDursun, Celalettin Oz Demir, Mustafa Karatas (2007). Heavy metal adsorption by motified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*,**141**,77-85.

- Metcalf and Eddy Inc. (1991). Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse 3rd edition, McGraw-Hill.
- Metcalf and Eddy. (2006). Μηχανική υγρών αποβλήτων: Επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση, Τόμος Α, 4^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Metivier-Pignon H., Faur-Brasquet C., Cloirec P.L. (2003). Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultra filtration to treat coloured wastewaters. *Separation and Purification Technology*, **31**, 3–11.
- 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.
- Rafatullaha M., Sulaimana O., Hashima., Anees Ahmad A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, **177**, 70-80.
- 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., Hameed B.H. (2008). Adsorption of basic dye on high-surfacearea activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Hazardous Materials*, **154**, 337–346.
- Tan I.A.W., Ahmad A.L., 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.
- VenkatS.Mane, P.V.VijayBabu (2011). Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-coast NaOH treated saw dust. *Desalination*, **273**, 321-329.
- YoungH. D. (1994). Ηλεκτρομαγνητισμός, Οπτική, Σύγχρονη Φυσική. Πανεπιστημιακή Φυσική Τόμος Β', Εκδόσεις Παπαζήση.
- Zhou L., Jin J., Liu Z., Liang X., Shanga C. (2011). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by the ethylenediamine-modified magnetic chitosan nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, **185**, 1045-1052

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

- <http://web.ana.gr>(14/01/2014)