



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΚΑΙ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΕ
ΔΙΑΤΟΜΙΤΗ ΚΑΙ ΒΙΟΕΞΑΝΘΑΚΩΜΑ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ
ΕΚΚΟΚΚΙΣΜΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΛΕΝΗ ΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΟΥ



ΧΑΝΙΑ, 2025

«Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.»



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
Σχολή Χημικών Μηχανικών και
Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΛΕΝΗ ΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΟΥ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ομ. Καθηγητής Ευάγγελος Γιδαράκος (επιβλέπων)

Δρ. Μαρία Αϊβαλίωτη

Δρ. Φωτεινή Σημαντηράκη

ΧΑΝΙΑ, 2025

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η ολοκλήρωση αυτής της εργασίας σηματοδοτεί το κλείσιμο ενός μεγάλου κεφαλαίου της ζωής μου. Οι γνώσεις που έλαβα σε όλη τη διάρκεια ήταν πολύτιμες και θα τις διατηρώ μια ζωή. Έμπνευση μου κατά τα ακαδημαϊκά μου χρόνια ήταν ο κ. Ευάγγελος Γιδαράκος, και το γεγονός ότι μου δόθηκε η ευκαιρία να συνεργαστώ μαζί του ήταν πραγματικό δώρο. Με μεγάλη μου χαρά λοιπόν, θέλω να ευχαριστήσω, μέσα από την καρδιά μου, τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κύριο Ευάγγελο Γιδαράκο, για την ανάθεση αυτής της διπλωματικής εργασίας. Ήταν μια εργασία γεμάτη ενδιαφέρον, αλλά και ένα πολύτιμο μάθημα για τη μελλοντική μου ζωή. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω επίσης για την εμπιστοσύνη και τη στήριξη που μου έδειξε στα εύκολα και στα δύσκολα που προέκυψαν κατά τη διάρκειά της. Ένας εξαιρετικός καθηγητής μα πάνω από όλα εξαιρετος άνθρωπος. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Φωτεινή Σημαντηράκη και ιδιαίτερα τον κύριο Ιωάννη Μουκαζή, για την εξαιρετική συνεργασία και τη ανιδιοτελή βοήθεια που μου έδωσαν στον εργαστηριακό χώρο για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας μου. Συγκεκριμένα, χωρίς τον κύριο Μουκαζή, η διπλωματική αυτή εργασία δεν θα είχε ολοκληρωθεί. Δεν υπάρχουν λόγια να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου. Ήταν δίπλα μου, να με καθοδηγήσει καθ' όλη τη διάρκεια και να μου συμπαρασταθεί σε ανθρώπινο επίπεδο σε κάποιες προσωπικές δυσκολίες της ζωής μου. Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής και συγκεκριμένα την κ. Μαρία Αϊβαλιώτη και την κ. Φωτεινή Σημαντηράκη. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους εργαζόμενους στα εργαστήρια του τμήματος Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών περιβάλλοντος, αλλά και του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για τη συνεισφορά τους στη διεξαγωγή μέρους αναλύσεων αυτής της διπλωματικής. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλα τα άτομα που ήταν δίπλα μου, τόσο στα ακαδημαϊκά μου χρόνια, όσο και κατά τη διάρκεια της εργασίας αυτής. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, και πιο πολύ τους γονείς μου, που χωρίς αυτούς δεν θα είχα φτάσει ως εδώ.

Αφιερωμένη στους γονείς μου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εντατική γεωργική δραστηριότητα στις μεσογειακές χώρες, και ειδικά στην Ελλάδα, έχει οδηγήσει σε μεγάλη παραγωγή αγροβιομηχανικών αποβλήτων, κυρίως από την επεξεργασία καλλιεργειών όπως το βαμβάκι. Παρότι μη εμπορεύσιμα, τα απόβλητα αυτά παρουσιάζουν ερευνητικό ενδιαφέρον για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Παράλληλα, η εκτεταμένη ρύπανση του περιβάλλοντος από μέταλλα, όπως ο μόλυβδος (Pb) και το κάδμιο (Cd), συνιστά δύο σημαντικές περιβαλλοντικές προκλήσεις των τελευταίων δεκαετιών. Τα μέταλλα αυτά είναι τοξικά, μη βιοαποδομήσιμα και έχουν την τάση να συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς, καθιστώντας αναγκαία την ανάπτυξη αποδοτικών και οικονομικά βιώσιμων μεθόδων απομάκρυνσής τους από το περιβάλλον.

Στο πλαίσιο αυτό η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζει στην αξιολόγηση της προσροφητικής ικανότητας δύο υλικών, του φυσικού διατομίτη και του βιοεξανθρακώματος που παρήχθη από απόβλητα εκκοκκισμού βάμβακος μέσω πυρόλυσης με σκοπό την απομάκρυνση του μολύβδου και του καδμίου από υδατικά διαλύματα.

Μετά τον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των υλικών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης, στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της μεταβολής παραμέτρων όπως η μάζα του προσροφητικού υλικού, η αρχική συγκέντρωση των τοξικών μετάλλων, ο χρόνος επαφής και το pH, στην απόδοση της διεργασίας. Τα αποτελέσματα αξιολογήθηκαν με τη χρήση των κινητικών μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης και των ισόθερμων μοντέλων Langmuir και Freundlich.

Όσον αφορά την απομάκρυνση του μολύβδου, το βιοεξανθράκωμα παρουσίασε υψηλότερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τον φυσικό διατομίτη, ενώ για το κάδμιο τα δύο υλικά κατέδειξαν παρόμοια αποτελέσματα, με τον διατομίτη να εμφανίζει καλή προσροφητική ικανότητα, συγκρίσιμη με εκείνη του βιοεξανθρακώματος. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι το βιοεξανθράκωμα που προήλθε από την πυρόλυση παρουσίασε αυξημένη απόδοση και για τα δύο μέταλλα, γεγονός που αποδίδεται στην ανάπτυξη πορώδους δομής και στην αύξηση των ενεργών επιφανειακών ομάδων του υλικού.

Τα συνολικά ευρήματα έδειξαν ότι τα δύο υλικά είναι ικανά να απομακρύνουν τοξικά μέταλλα από υδατικά διαλύματα. Ωστόσο, το βιοεξανθράκωμα κατέδειξε υψηλότερες απομακρύνσεις και για τα δύο μέταλλα, ιδιαίτερα για του μολύβδου. Η διπλωματική εργασία αναδεικνύει τη δυνατότητα αξιοποίησης αγροβιομηχανικών αποβλήτων για περιβαλλοντικές εφαρμογές, συμβάλλοντας τόσο στη διαχείριση αποβλήτων, όσο και στην απορρύπανση των υδάτων.

ABSTRACT

The intensive agricultural activity in Mediterranean countries, particularly in Greece, has led to the generation of large quantities of agro-industrial waste, especially from the processing of crops, such as cotton. Although these by-products are not commercially valuable, they have attracted an increasing research interest due to their potential for environmental applications. At the same time, widespread environmental contamination by toxic metals, such as lead (Pb) and cadmium (Cd) represents a major ecological challenge of recent decades. These metals are toxic, non-biodegradable, and tend to accumulate in living organisms, highlighting the urgent need for effective and economically viable removal methods.

In this context, the present thesis focuses on evaluating the adsorption capacity of two materials, natural diatomite and biochar produced via pyrolysis of cotton gin waste, for the removal of Pb and Cd from aqueous solutions.

Following the physicochemical characterization of the materials, adsorption experiments were conducted to investigate the effect of various parameters, such as adsorbent dosage, initial metal concentration, contact time and pH, on the efficiency of the process. The experimental results were evaluated using pseudo-first and pseudo-second order kinetic models, as well as Langmuir and Freundlich isotherm models.

Regarding lead removal, the biochar exhibited higher adsorption capacity compared to natural diatomite, while for cadmium, both materials showed similar performance, with diatomite also demonstrating good adsorption capacity comparable to that of biochar. Furthermore, it was found that the biochar produced via pyrolysis exhibited was more effective in removing both metals, a result attributed to the development of a porous structure and an increase in active functional groups.

Overall, the findings indicate that both materials are capable of removing toxic metals from aqueous environments. However, biochar showed superior removal efficiency for both metals, particularly for lead. This thesis highlights the potential of agro-industrial waste utilization for environmental applications, contributing both to waste management and water decontamination.

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ii
ABSTRACT	iii
Ευρετήριο εικόνων.....	v
Ευρετήριο πινάκων	vi
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	3
1.1 Βαμβάκι	3
1.2 Εκκοκκισμός βαμβακιού.....	4
1.3 Αξιοποίηση αποβλήτων εκκοκκισμού βαμβακιού	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΟΞΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	7
2.1 Μόλυβδος (Pb)	8
2.2 Κάδμιο (Cd)	8
2.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις τοξικών μετάλλων.....	9
2.4 Μέθοδοι απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....	12
3.1 Προσροφητές.....	14
3.2 Εφαρμογές προσρόφησης και προσροφητικά μέσα	15
3.4 Κινητική προσρόφησης	20
3.5 Ισορροπία προσρόφησης.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	24
4.1 Υλικά	24
4.2 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος	24
4.3 Προσδιορισμός φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υλικών.....	25
4.4 Πειραματική διαδικασία διεξαγωγής δοκιμών προσρόφησης.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	32
5.1 Χαρακτηρισμός υλικών	32
5.2 Πειράματα πυρόλυσης.....	37
5.3 Δοκιμές προσρόφησης	37
5.4 Μελέτη κινητικής προσρόφησης.....	41
5.5 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	46
6.1 Συμπεράσματα.....	46
6.2 Προτάσεις.....	47
Βιβλιογραφία	48
Διεθνής βιβλιογραφία	48
Ελληνική βιβλιογραφία	53

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1: Κατηγορίες υπολειμμάτων εκκοκκισμού βαμβακιού (Haque et al., 2021).....	4
Εικόνα 2: Στάδια επεξεργασίας σύσπορου βαμβακιού.	5
Εικόνα 3: Απόδοση παραγωγής προϊόντων βάμβακος και υπολειμμάτων (Zabaniotou et al., 2000).	6
Εικόνα 4: Κυκλική συσσωρευτική τροφική αλυσίδα.	10
Εικόνα 5: Βήματα προσρόφησης.	13
Εικόνα 6: Μικροσκοπική όψη διατομής (https://www.imerys.com).	17
Εικόνα 7: Μετατροπή αγροβιομηχανικών αποβλήτων σε βιοεξανθράκωμα (biochar) (Mašek et al.2020).	19
Εικόνα 8: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο $1/n$ (Γιδαράκος, 2006).	22
Εικόνα 9: Διαδικασία παραγωγής βιοεξανθρακώματος στο εργαστήριο.	25
Εικόνα 10: Διαδικασία προσδιορισμού pH_{pzc}	29
Εικόνα 11: Αποτελέσματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).	34
Εικόνα 12: Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης μετάλλων (Pb και Cd).	38
Εικόνα 13: Επίδραση συγκέντρωσης προσροφητή.	39
Εικόνα 14: Επίδραση χρόνου ανάδευσης.	40
Εικόνα 15: Επίδραση pH διαλύματος.....	41
Εικόνα 16: Μοντέλο ψευδο-πρώτη τάξης.	42
Εικόνα 17: Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.	42
Εικόνα 18: Ισόθερμες Freundlich.	44
Εικόνα 19: Ισόθερμες Langmuir.	44

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1: Κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υπολειμμάτων εκκοκκισμού βάμβακος (Ξεξάκης, 2013).	5
Πίνακας 2: Βασικές πληροφορίες μολύβδου.	8
Πίνακας 3: Βασικές πληροφορίες καδμίου.	9
Πίνακας 4: Χημική σύσταση διατομίτη.	24
Πίνακας 5: Χαρακτηριστικός υλικών	32
Πίνακας 6: Περιεκτικότητα μετάλλων.	33
Πίνακας 7: Δεσμοί συχνότητων μεθόδου FT-IR.	35
Πίνακας 8: Αποτελέσματα της XRF για το βιοεξανθράκωμα	36
Πίνακας 9: Παράμετροι των μοντέλων κινητικής προσρόφησης.	43
Πίνακας 10: Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης.	45

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η καθημερινή ζωή των ανθρώπων πριν τη βιομηχανική επανάσταση δεν ήταν ιδιαίτερα περίπλοκη. Ένας αγρότης για παράδειγμα, είχε μία μικρή παραγωγή προϊόντων, τόσο ώστε να καλύψει τις ανάγκες του. Κρατούσε το καθαρό προϊόν και τα υπολείμματα ήταν εύκολο να επαναχρησιμοποιηθούν για την κάλυψη άλλων αναγκών. Κάποια χρησιμοποιούνταν ως υλικά θέρμανσης, κάποια άλλα για τη θρέψη των κτηνοτροφικών ζώων του και άλλα ως λίπασμα για τις καλλιέργειές του. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα, το ποσοστό των μη αξιοποιήσιμων αποβλήτων να είναι τόσο χαμηλό, ώστε η διαχείρισή τους δεν αποτελούσε πρόβλημα.

Με την έκρηξη της βιομηχανικής επανάστασης, δόθηκε η ευκαιρία στους καλλιεργητές να εκμεταλλευτούν μεγαλύτερες εκτάσεις γης, με σύγχρονες μεθόδους και μηχανήματα, βελτιώνοντας έτσι την ποιότητα ζωής τους. Αυτό, με την πάροδο του χρόνου, οδήγησε σε αύξηση του ποσοστού των μη αξιοποιήσιμων αποβλήτων, το οποίο πλέον αποτελεί πρόβλημα. Επιπλέον, άρχισε να παρατηρείται ρύπανση του περιβάλλοντος από διάφορα τοξικά μέταλλα. Η ρύπανση αυτή έχει πλέον ξεπεράσει την τοπική κλίμακα και αποτελεί παγκόσμιο πρόβλημα, με αρνητικές επιπτώσεις τόσο για τον άνθρωπο, όσο και για το περιβάλλον.

Είναι επιτακτική η ανάγκη να βρεθούν νέοι τρόποι αξιοποίησης των αγροβιομηχανικών αποβλήτων, με σκοπό αφενός τη μείωση του όγκου τους και αφετέρου τη χρήση τους για την αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων που σχετίζονται με φαινόμενα ρύπανσης. Τα αγροβιομηχανικά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από βιομάζα, η οποία με την κατάλληλη επεξεργασία, μπορεί να αξιοποιηθεί για την επίλυση ποικίλων προβλημάτων.

Ένα ιδιαίτερα διαδεδομένο αγροβιομηχανικό απόβλητο στην Ελλάδα είναι τα προϊόντα εκκόκκισης βαμβακιού, τα οποία περιλαμβάνουν οργανικά υλικά, όπως φυτικά υπολείμματα (στελέχη φυτών, σπόρους, κάψες), ίνες βάμβακος και ανόργανα υλικά (πέτρες, χαλίκια). Έχοντας μεγάλο ποσοστό βιομάζας, μπορούν να αξιοποιηθούν με πολλούς τρόπους. Ένας από αυτούς είναι η χρήση τους στην παραγωγή βιοεξανθρακώματος μέσω πυρόλυσης. Το παραγόμενο προϊόν είναι πλούσιο σε άνθρακα και έχει πορώδη δομή, γεγονός που το καθιστά ιδανικό για πιθανή απομάκρυνση τοξικών μετάλλων και άλλων ρύπων. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως εδαφοβελτιωτικό προϊόν, καθώς έχει την ικανότητα να συγκρατεί τα θρεπτικά συστατικά.

Η πυρόλυση είναι μία διεργασία κατά την οποία διασπώνται χημικά οργανικά υλικά κάτω από υψηλές θερμοκρασίες ($>250\text{ }^{\circ}\text{C}$) υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Το πιο γνωστό προϊόν της πυρόλυσης είναι το βιοεξανθράκωμα (biochar). Η πυρόλυση είναι ευρέως διαδεδομένη στη βιομηχανία, καθώς πέρα από το βιοεξανθράκωμα, παράγονται και άλλα προϊόντα, τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν ποικιλοτρόπως.

Ο διατομίτης είναι ένα φυσικό υλικό με υψηλή πορώδη δομή. Αποτελείται κατά κύριο λόγο από μικροσκοπικούς απολιθωμένους σκελετούς μονοκύτταρων φυκών, τα διάτομα. Ο σκελετός αυτός αποτελείται από διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Ο διατομίτης χρησιμοποιείται ευρέως για την απομάκρυνση ρύπων και τοξικών μετάλλων στην καθημερινότητα και στη βιομηχανία. Είναι ανθεκτικός στις υψηλές θερμοκρασίες και διαθέτει ιδιότητες που τον καθιστούν μοναδικό.

Η προσρόφηση είναι φυσική ή χημική διεργασία μεταξύ μίας ουσίας (αέρια ή υγρή) και της επιφάνειας ενός υλικού, του προσροφητή. Τα ιόντα της ουσίας έρχονται αρχικά σε επαφή με την επιφάνεια του υλικού και στη συνέχεια, σταθεροποιούνται πάνω της. Η διεργασία αυτή επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, την πίεση και τον τύπο του προσροφητή. Βρίσκει εφαρμογή στη βιομηχανία, βοηθώντας στην απομάκρυνση των τοξικών ουσιών, αυξάνει την αποτελεσματικότητα των καταλυτών, καθώς και σε πληθώρα άλλων τομέων όπως η ιατρική και η φαρμακολογία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1.1 Βαμβάκι

Το βαμβάκι αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα αγροβιομηχανικά προϊόντα της Ελλάδας. Είναι πολυετές, αγγειόσπερμο, δικότυλο φυτό με επιστημονική ονομασία *Gossypium*. Αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη (90-95%), ενώ περιέχει επίσης οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Σήμερα, παγκοσμίως καλλιεργούνται τέσσερα κύρια είδη βαμβακιού. Το μεγαλύτερο τμήμα της παραγωγής βαμβακιού προέρχεται από το βόρειο ημισφαίριο, καθώς το ήπιο κλίμα συμβάλλει στη σωστή ανάπτυξή του.

Το βαμβάκι χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη και τροφοδοτεί μια σειρά μεταποιητικών βιομηχανιών και βιοτεχνιών, όπως εκκοκκιστήρια, κλωστήρια, υφαντήρια κ.ά. (Egbuta et al., 2017). Ως αροτραία ετήσια καλλιέργεια χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή βάμβακος και υφαντικών ινών.

Πέρα από το ωφέλιμο μέρος του φυτού, που προορίζεται για το εμπόριο, υπάρχουν και τα παραπροϊόντα (Εικόνα 1), τα οποία είτε παραμένουν στο χωράφι (βλαστοί, χώμα, κλαδιά, πέτρες) είτε απομακρύνονται μεταγενέστερα κατά την εκκόκκιση στα εκκοκκιστήρια. Τέτοια παραπροϊόντα είναι τα κελύφη των σπόρων του βαμβακιού, τα φύλλα που παρασύρθηκαν κατά τη συγκομιδή, τα κλαδάκια και μικρά ξυλαράκια από τους βλαστούς, κάποιες ίνες βαμβακιού μαζί με άγουρους ή σπασμένους σπόρους, καθώς και μικρά ρινίσματα όλων των αυτών (Haque et al., 2021).

Αξίζει να σημειωθεί ότι το βαμβάκι που συλλέγεται από τις καλλιέργειες είναι μία μίξη από ωφέλιμες ίνες βαμβακιού και παραπροϊόντων, και ονομάζεται σύσπορο βαμβάκι (Baker et al., 1994).

Στην Ευρώπη, το βαμβάκι καλλιεργείται σε τρεις χώρες, καλύπτοντας συνολική έκταση 320000 εκταρίων. Η Ελλάδα διαθέτει το 80% της συνολικής παραγωγής βάμβακος στην Ευρωπαϊκή Ένωση, με την ετήσια παραγωγή βαμβακόσπορου να φτάνει τους 12000000 τόνους, από τους οποίους παράγονται 120000 τόνοι αποβλήτων εκκοκκιστηρίου (Koroneos et al., 1999). Ακολουθεί η Ισπανία με ποσοστό λίγο κάτω από το 20%, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό προέρχεται από τη Βουλγαρία (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2012).



Εικόνα 1: Κατηγορίες υπολειμμάτων εκκοκκισμού βαμβακιού (Haque et al., 2021).

Η παγκόσμια παραγωγή βάμβακος διοχετεύεται στην αγορά, απορροφάται κυρίως από την Κίνα και την Ινδία, ενώ το Πακιστάν και η Τουρκία συμβάλλουν επίσης στη ζήτηση του σε μικρότερα ποσοστά. Στην Ελλάδα, σύμφωνα με εκτίμηση της USDA για την περίοδο 2021 – 2022, η παραγωγή βαμβακιού ανήλθε σε 1.35 εκατομμύρια μπάλες, σημειώνοντας μείωση 3.6% σε σύγκριση με την προηγούμενη παραγωγική χρονιά, λόγω της μείωσης των καλλιεργήσιμων εκτάσεων (Foreign Agricultural Service: U.S. Department of Agriculture, 2022).

Ωστόσο την περίοδο 2023-2024 παρατηρήθηκε σημαντικότερη μείωση της τάξεως του 33% σε σχέση με το προηγούμενο έτος, εξαιτίας των εκτεταμένων ζημιών που προκλήθηκαν στην περιοχή της Θεσσαλίας από την κακοκαιρία Daniel. Η εκτιμώμενη παραγωγή για το έτος αυτό ανήλθε στις 970000 μπάλες (Foreign Agricultural Service: U.S. Department of Agriculture, 2024).

1.2 Εκκοκκισμός βαμβακιού

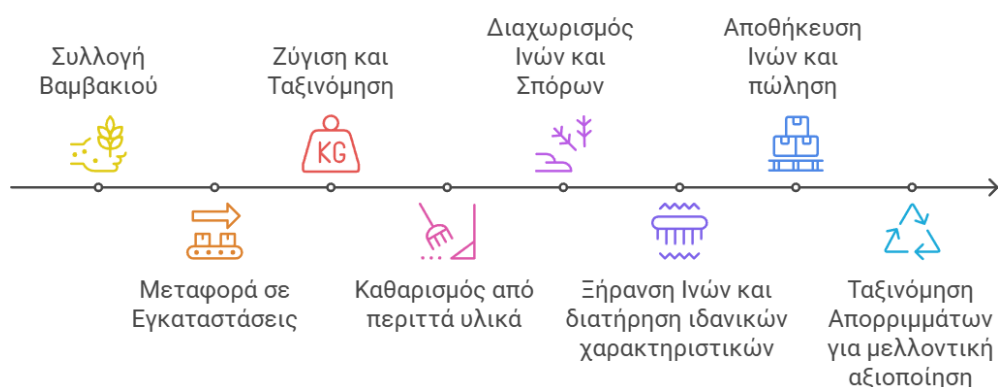
Το εκκοκκιστήριο είναι ο εργοστασιακός χώρος στον οποίον λειτουργούν μηχανήματα με τα οποία πραγματοποιείται ο εκκοκκισμός των προϊόντων της αγροτικής παραγωγής, δηλαδή η αφαίρεση του εξωτερικού περιβλήματος του καρπού που έχει συλλεχθεί. Η εκκόκκιση είναι η πρώτη φάση επεξεργασίας του βαμβακιού, όπου γίνεται διαχωρισμός των συστατικών που περιέχονται μέσα στην κάψα του φυτού. Το προϊόν που προκύπτει από τον εκκοκκισμό είναι ίνες (προορίζονται για τη νηματουργία) και ανέρχονται σε ποσοστό 35-40%, ο σπόρος που προορίζεται για ζωοτροφή ή για άλλες επεξεργασίες ανέρχεται σε ποσοστό 55%, και το υπόλοιπο που απομένει είναι φύλλα και διάφορες ξένες ύλες και ανέρχεται σε ποσοστό 10%. Τα ποσοστά διαφέρουν από χώρα σε χώρα, καθώς μεγάλο ρόλο παίζει η ποικιλία βάμβακος και το πόσο εκτεταμένη και βιομηχανοποιημένη είναι η καλλιέργεια. Εκτός από τις ίνες, στα εκκοκκιστήρια παράγεται και ένα άλλο προϊόν με αξία, ο βαμβακόσπορος. Από αυτόν, ύστερα από κατάλληλη επεξεργασία παράγεται το

βαμβακέλαιο, καθώς και ζωοτροφές (Egbuta et al., 2017). Στον παρακάτω Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υπολειμμάτων βάμβακος.

Πίνακας 1: Κύρια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υπολειμμάτων εκκοκκισμού βάμβακος (Ξεζάκης, 2013).

Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά	
Ιδιότητα	Τιμή
Ολικό N (%) κατά Kjeldahl	2.01
Οργανικός C (%)	35.81
pH	6.10
Υγρασία (%)	10.00
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (dS/m)	22.50
Υδατοϊκανότητα	81.00
Πορώδες (%)	93.00
Πυκνότητα στερεών (g/cm ³)	1.03

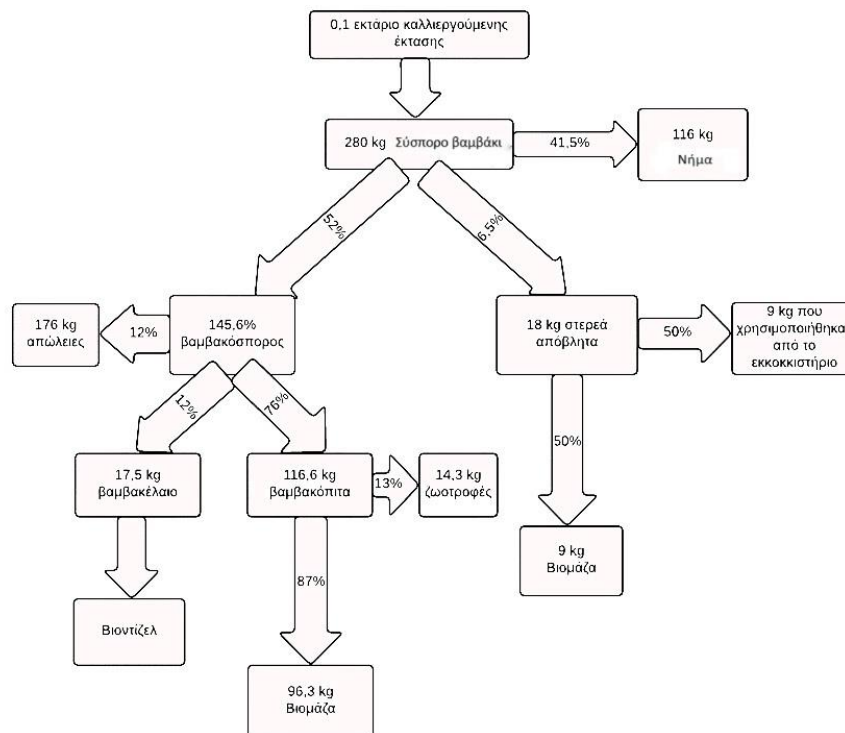
Το σύσπορο βαμβάκι, μετά τη συλλογή του (χειρωνακτικά ή μηχανικά), μεταφέρεται στις εγκαταστάσεις, όπου ζυγίζεται και ταξινομείται ανάλογα με την ποιότητά του. Καθαρίζεται από τα βαρύτερα υλικά που συλλέχθηκαν κατά τη συγκομιδή (πέτρες, μεταλλικά αντικείμενα, χώμα) και διαχωρίζεται, με ειδικά πριόνια πάνω σε πριονοφόρους άξονες, σε ίνες και σπόρους (Κοττά, 2018). Ακολουθεί ένας πιο διεξοδικός καθαρισμός των ινών με αφαίρεση της περιττής υγρασίας μέσω ήπιας ξήρανσης, συμπιέζεται και αποθηκεύεται έως ότου πωληθεί. Τα υλικά τα οποία απορρίφθηκαν, κατατάσσονται στις ανάλογες κατηγορίες για τη μετέπειτα αξιοποίησή τους (Γαλανοπούλου-Σενδουκά, 2002; Λάλλα & Μπάρδας, 2011). Στην Εικόνα 2 παρουσιάζονται γραφικά τα στάδια επεξεργασίας του σύσπορου βαμβακιού.



Εικόνα 2: Στάδια επεξεργασίας σύσπορου βαμβακιού.

Τα απόβλητα του εκκοκκιστηρίου βαμβακιού, καταλαμβάνουν μεγάλο όγκο και η διαχείρισή τους είναι ιδιαίτερα προβληματική. Συγκεκριμένα, χρίζουν ιδιαίτερης προσοχής, καθώς μετά από όλες τις επεξεργασίες που έχουν υποστεί, δεν έχουν πλέον καμία θρεπτική αξία και συνεπώς, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σίτιση των

κτηνοτροφικών ζώων. Παρουσιάζεται λοιπόν, μεγάλο ενδιαφέρον για τη διερεύνηση μεθόδων επεξεργασίας και αξιοποίησής τους (Πελλέρα, 2010). Στην *Εικόνα 3* παρουσιάζεται η απόδοση παραγωγής των προϊόντων του βάμβακος, αλλά και των υπολειμμάτων του.



Εικόνα 3: Απόδοση παραγωγής προϊόντων βάμβακος και υπολειμμάτων (Zabaniotou et al., 2000).

1.3 Αξιοποίηση αποβλήτων εκκοκκισμού βαμβακιού

Τα απόβλητα εκκοκκισμού του βαμβακιού, όπως έχει προαναφερθεί, είναι οτιδήποτε μεταφέρεται στο εκκοκκιστήριο εκτός από τις ίνες βάμβακος που προορίζονται για την κλωστοϋφαντουργία. Πιο γενικά, ένα από τα απόβλητα εκκοκκισμού βαμβακιού είναι η βιομάζα, η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί στην παραγωγή ενέργειας, παίζοντας σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια αγορά σε αυτόν τον τομέα (Zabaniotou et al., 2000). Η βιομάζα αποτελεί μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας με μηδενικό ισοζύγιο διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) όταν γίνεται η καύση της. Επιπλέον, μπορεί να προστατεύσει μια καλλιέργεια από τις εδαφικές διαβρώσεις, αλλά και από διάφορα ζιζάνια, καθώς βοηθάει στη μείωση χρήσης φυτοφαρμάκων (Διαμαντοπούλου, 2015). Αν γίνει σωστή αξιοποίηση των αποβλήτων εκκοκκισμού θα υπάρξει σημαντική μείωση του όγκου τους για απόρριψη και επιπλέον, θα βοηθήσουν περιβαλλοντικά συμβάλλοντας ως πηγή ενέργειας (Zabaniotou et al., 2000).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΤΟΞΙΚΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Λέγοντας τοξικά μέταλλα, εννοούμε τα χημικά στοιχεία των μετάλλων, τα οποία αποτελούν κίνδυνο τόσο για τους ζωντανούς οργανισμούς, όσο και για το περιβάλλον, όταν οι συγκεντρώσεις τους είναι υψηλές. Έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου, με πιο γνωστά να είναι ο χαλκός, ο υδράργυρος, ο μόλυβδος, το χρώμιο και το κάδμιο. Αυτά τα μέταλλα, ως φυσικά στοιχεία, είναι δυνατόν να τα συναντήσουμε στον αέρα, στο νερό και στην επιφάνεια της γης, καθώς και μέσα σε ζωντανούς οργανισμούς. Κάποια από τα τοξικά μέταλλα, όπως ο χαλκός, σε μικρές ποσότητες είναι απαραίτητα ζωτικά στοιχεία για ζώντες οργανισμούς και θεωρούνται ως ιχνοστοιχεία. Όμως σε περίπτωση που ξεπεράσουν τα όρια που έχουν οριστεί για το κάθε μέταλλο ξεχωριστά, υπάρχει μεγάλος κίνδυνος για τοξικότητα και ρύπανση. Εξαιρέση αποτελούν κάποια μέταλλα όπως το κάδμιο, ο μόλυβδος και ο υδράργυρος, τα οποία ανεξαρτήτως ποσοτήτων είναι επιβλαβή. Η παρουσία των τοξικών μετάλλων στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα δρα συσσωρευτικά με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις στους φυτικούς, και ζωικούς οργανισμούς αλλά και στον άνθρωπο να αυξάνονται συνεχώς (Balali-Mood et al., 2021; Rahman & Singh, 2019).

Τα τοξικά μέταλλα συναντώνται σε υγρά, στερεά και αέρια απόβλητα βιομηχανιών και η ανεξέλεγκτη διάθεσή τους στο περιβάλλον μπορεί να επιφέρει σημαντικές αλλοιώσεις στην κατάσταση και την ποιότητα του περιβάλλοντος, και στους ζώντες οργανισμούς. Η συκέντρωσή τους, η θερμοκρασία, το pH και ο χρόνος έκθεσης των οργανισμών σε αυτά, είναι παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα.

Οι σημαντικότερες πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος από τοξικά μέταλλα, θεωρούνται οι βιομηχανικές, εργοστασιακές και τεχνολογικές δραστηριότητες. Επίσης, σημαντικός είναι και ο ρόλος των γεωργικών εργασιών στην επιβάρυνση της ατμόσφαιρας.

Ένας φυσικός παράγοντας συσσώρευσης τοξικών μετάλλων στο έδαφος είναι η διάβρωση και η αποσάθρωση των πετρωμάτων, λόγω των καιρικών συνθηκών ή διαφόρων γεωφυσικών φαινομένων, τα οποία στην πορεία μπορεί να αποτελέσουν φυσική πηγή εισόδου τους. Βασικό ρόλο παίζει η γεωλογική σύνθεση των πετρωμάτων. Παρατηρείται είσοδος τοξικών μετάλλων σε σχιστολιθικά ή ασβεστολιθικά περιβάλλοντα. Ένας άλλος παράγοντας είναι το pH του εδάφους, καθώς εάν είναι πολύ όξινο, απορροφά μεγαλύτερες ποσότητες μετάλλων.

Ορισμένα μέταλλα μπορεί να είναι τοξικά και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στο έδαφος, για αυτό πρέπει να είναι γνωστά ο βαθμός τοξικής επίδρασης σε βάθος χρόνου, και οι συνθήκες που τυχόν μπορεί να αλλάζουν την τοξικότητα αυτών (Balistreri and Christopher, 2014; Kang, 2013; Sinicropi et al., 2010).

2.1 Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος (Pb) είναι το χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 82. Ανήκει στα τοξικά μέταλλα, καθώς προκαλεί προβλήματα τόσο στον άνθρωπο, όσο και στο φυτικό και ζωικό βασίλειο. Είναι ένα βαρύ, εύκαμπτο και μαλακό μέταλλο με γκρι – λευκό χρώμα. Δεν διαβρώνεται εύκολα και είναι χημικά ανθεκτικός. Τα σημαντικά χαρακτηριστικά του μολύβδου παρατίθενται στον Πίνακα 2:

Πίνακας 2: Βασικές πληροφορίες μολύβδου.

Αγγλική ονομασία	Lead
Συντομογραφία	Pb
Καταστατικός αριθμός	82
Σημείο βρασμού (°C)	1740
Σημείο τήξης (°C)	327.5
Ειδικό βάρος (g/cm ³)	11.3
Σκληρότητα (HB)	5
Ατομικό βάρος (g/cm ³)	207.2
Αφθονία στον φλοιό της Γης (ppm)	14
Αφθονία στη θάλασσα (ppm)	0.000003

Είναι ένα από τα πρώτα μέταλλα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος, με τις πρώτες ενδείξεις να είναι πριν από το 5000 π.Χ., στην κατασκευή δοχείων και άλλων αντικειμένων, αγνοώντας τις τοξικές ιδιότητες του μετάλλου. Στη σημερινή εποχή, ο μόλυβδος χρησιμοποιείται στις μπαταρίες των οχημάτων και γενικότερα σε συσσωρευτές ενέργειας, ως πρόσθετο στα καύσιμα αεροσκαφών, αλλά και στη βενζίνη ως αντικροτικό. Λόγω των μονωτικών ιδιοτήτων του, συχνά συναντάται στην ιατρική ως προστασία από τη ραδιενέργεια (κατά των ακτίνων X) και σε στούντιο ηχογραφήσεων ως ηχομονωτικό υλικό (Mudgal et al., 2010). Η σημαντικότερη όμως χρήση του είναι σε μπαταρίες για την αποθήκευση της ενέργειας των φωτοβολταϊκών και αιολικών πάρκων. Χρησιμοποιούνται σε νοσοκομεία, στην τηλεπικοινωνία και σε διάφορα συστήματα πληροφόρησης για παροχή ενέργειας, σε περιπτώσεις διακοπής του ρεύματος, ως ενέργεια έκτακτης ανάγκης (Carocci et al, 2016).

2.2 Κάδμιο (Cd)

Το κάδμιο (Cd) είναι το χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 48 και ανακαλύφθηκε το 1818 από τον Γερμανό μεταλλουργό Strohmeyer. Είναι ένα βαρύ μέταλλο, με λευκό - ασημί χρώμα, μαλακό, εύκαμπτο, ανθεκτικό στη διάβρωση και ιδιαίτερα τοξικό, το οποίο θέτει σε κίνδυνο τους ζωντανούς οργανισμούς. Στο περιβάλλον συναντάται ως ρύπος που προέρχεται από γεωργικές και βιομηχανικές πηγές. Τα σημαντικά χαρακτηριστικά του καδμίου παρατίθενται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Βασικές πληροφορίες καδμίου.

Αγγλική ονομασία	Cadmium
Συντομογραφία	Cd
Καταστατικός αριθμός	48
Σημείο βρασμού	765 °C
Σημείο τήξης	321 °C
Ειδικό βάρος (g/cm ³)	8.65
Σκληρότητα	2
Ατομικό βάρος (g/cm ³)	112.41
Αφθονία στον φλοιό της Γης (ppm)	0.11
Αφθονία στη θάλασσα (ppm)	0.00011

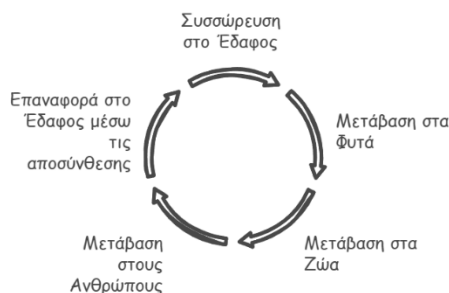
Είναι ένα μέταλλο το οποίο βρίσκεται στον φλοιό της γης, συνήθως σε συνδυασμό με τον ψευδάργυρο, κυρίως σε ιζηματογενή πετρώματα. Συνήθως συναντάται ως σταθεροποιητής σε βιομηχανίες πλαστικών, στην κατασκευή χρωμάτων, καθώς και σε μπαταρίες καδμίου-νικελίου (Cd-Ni). Χρησιμοποιείται στις προστατευτικές επιχρίσεις (επιμετάλλωση) σε μέταλλα όπως ο σίδηρος, σε ράβδους ελέγχου και προστατευτικές ασπίδες στους πυρηνικούς αντιδραστήρες, καθώς και σε λάμπες φωσφόρου στις τηλεοράσεις. Ορισμένες ενώσεις του καδμίου χρησιμοποιούνται ως σταθεροποιητές για το PVC. Σχηματίζει πολύπλοκες ενώσεις και λόγω της ανθεκτικότητάς του στη διάβρωση, χρησιμοποιείται ως προστατευτική επιφανειακή κάλυψη σε άλλων μετάλλων. Είναι αδιάλυτο στο νερό και ενώ δεν θεωρείται εύφλεκτο, σε μορφή σκόνης καίγεται και απελευθερώνει τοξικούς καπνούς (Naji, 2018).

Το μέταλλο αυτό έχει την τάση να δρα σωρευτικά επάνω σε φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς, έχοντας έναν αρκετά μεγάλο χρόνο ζωής, περίπου 25 με 30 χρόνια. Συγκεκριμένα, στον άνθρωπο, η έκθεση σε κάδμιο προκαλεί διαφόρων μορφών καρκίνο, ενώ στα ζώα και τα φυτά, έχουν παρατηρηθεί επιγενετικές αλλαγές των κυττάρων. Κύρια πηγή έκθεσης για τον άνθρωπο είναι το κάπνισμα και η διατροφή διότι απορροφάται εύκολα από τα φυτά. Μια ακόμη πιθανή πηγή τοξικότητας από κάδμιο είναι η χρήση υλός για λίπανση γεωργικών εκτάσεων (Mudgal et al., 2010).

2.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις τοξικών μετάλλων

Από την αρχή της ανάπτυξης της βιομηχανίας, είναι αναπόφευκτη η συσσώρευση τοξικών μετάλλων σε όλο και μεγαλύτερο βαθμό, λόγω των βιομηχανικών αποβλήτων υγρών, αερίων ή στερεών που εκλύονται στο περιβάλλον (Λάλλα & Μπάρδας, 2011). Λόγω της συσσωρευτικής ιδιότητάς τους, τείνει η συγκέντρωσή τους σε έναν οργανισμό υπό συνεχή έκθεση, να αυξάνεται σε βάθος χρόνου. Τα τοξικά μέταλλα, επειδή δεν αποδομούνται, όπως οι οργανικοί ρύποι, μπορεί να δημιουργήσουν ένα παγκόσμιο κίνδυνο για το περιβάλλον. Έχουν την τάση να καθιζάνουν ως δυσδιάλυτα άλατα με αποτέλεσμα να παραμένουν στο έδαφος για μεγάλο χρονικό διάστημα, με άμεσο

κίνδυνο να γίνουν μέρος της τροφικής αλυσίδας. Ενδεικτικά, η κυκλική συσσώρευση στην τροφική αλυσίδα παρουσιάζεται παρακάτω στην *Εικόνα 4*:



Εικόνα 4: Κυκλική συσσωρευτική τροφική αλυσίδα.

Το 1979, η ποσότητα καδμίου στην ατμόσφαιρα εκτιμήθηκε σε είναι περίπου 2000 με 5000 τόνοι. Αυτό είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας, είτε λόγω εξορύξεων μετάλλων, είτε της καύσης άνθρακα και πετρελαίου, είτε λόγω των λιπασμάτων που χρησιμοποιούνταν στη γεωργία. Στην αύξηση των ποσοτήτων καδμίου συμβάλλουν τόσο τα οικιακά, όσο και τα βιομηχανικά απόβλητα υγρού ή στερεού τύπου, αλλά και η παραγωγή τσιμέντων, σιδήρων και χάλυβος, μαζί με τις παρεμφερείς διεργασίες τους. Μια από τις μεγαλύτερες πηγές έκλυσης καδμίου στην ατμόσφαιρα είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις και οι συχνές δασικές πυρκαγιές, κατά τους καλοκαιρινούς μήνες και σε περιόδους ξηρασίας. Το απελευθερωμένο αυτό κάδμιο της ατμόσφαιρας, επέστρεψε στη γη μέσω των βροχοπτώσεων ή της ξηρής καθίζησης. Στα τέλη της ίδιας δεκαετίας, υπήρξε μεγάλη αύξηση απελευθέρωσης τοξικών μετάλλων στο περιβάλλον, λόγω των ανεξέλεγκτων εκπομπών ρύπων από τις βιομηχανίες, μη έχοντας θεσπιστεί ακόμη η κατάλληλη νομοθεσία. Η αύξηση αυτή παραλληλίζονταν με αυτή της οικονομίας και της βιομηχανίας. Παρατηρήθηκε ότι η βιομηχανία στην Κίνα ήκμαζε με πολύ έντονους ρυθμούς, με την καύση άνθρακα, πετρελαίου και απορριμμάτων, η επεξεργασία και εκμετάλλευση μετάλλων και μεταλλευμάτων να είναι οι κύριες πηγές εκπομπής μολύβδου (Bi et al., 2009; Cheng et al., 2005, 2007; Hu et al., 2009; Wang et al., 2006; Zhang et al., 2008;). Παράλληλα, η άρδευση των καλλιεργειών γίνονταν με λύματα και ο εμπλουτισμός τους με την ιλύ αυτών. Όλα αυτά, σε συνδυασμό με τη χρήση χημικών λιπασμάτων στις καλλιέργειες, είχαν ως αποτέλεσμα την ανίχνευση μεγάλων ποσοτήτων μολύβδου σε ανθρώπινους ιστούς. Η συσσώρευση του μολύβδου στους οργανισμούς γίνεται στα οστά, στο συκώτι, στον εγκέφαλο και στο νευρικό σύστημα, ενώ του καδμίου στο ήπαρ, στον θυρεοειδή αδένα, στους νεφρούς και τον σπλήνα. Η μακροχρόνια έκθεση στα μέταλλα αυτά επέφερε πολλές ασθένειες, καρκίνους και θανάτους (Barakat, 2011; Cheng & Hu, 2010; Theocharis, 2017).

2.4 Μέθοδοι απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων

Η απομάκρυνση και η εξεύρεση της κατάλληλης μεθόδου απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων από τα υδάτινα και τα χερσαία οικοσυστήματα είναι τεράστιας σημασίας. Έτσι, πολλοί επιστήμονες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη διαφόρων μεθόδων, με μια προσπάθεια μείωσης του κόστους. Η προσρόφηση, που θα παρουσιαστεί εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο, αποτελεί την πλέον διαδεδομένη μέθοδο απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Άλλες διαδεδομένες μέθοδοι είναι:

- ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΗ

Η μέθοδος αυτή είναι από τις γνωστότερες μεθόδους απομάκρυνσης των ιόντων τοξικών μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα και θεωρείται πολύ αποτελεσματική, ιδιαίτερα αν η συγκέντρωσή τους είναι μεγάλη. Τα τοξικά μέταλλα, σε αλκαλικό pH, κατακρημνίζονται σχηματίζοντας αδιάλυτα υδροξείδια (Mantonanaki et al., 2015).

- ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΙΟΝΤΩΝ

Η μέθοδος που εφαρμόζεται επιτυχώς στην απομάκρυνση μετάλλων είναι η ανταλλαγή ιόντων. Χρησιμοποιείται για να γίνει η ανταλλαγή κατιόντων ή ανιόντων από το περιβάλλον και να μειωθεί η συγκέντρωσή των ιόντων μετάλλου σε χαμηλό επίπεδο. Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει υψηλό κόστος εφαρμογής και συγχρόνως παρουσιάζει δυσκολία στον χειρισμό συμπυκνωμένου διαλύματος, αδυναμία στην επιλογή της ανταλλαγής των ιόντων και ευαισθησία στα pH των διαλυμάτων (Mantonanaki et al., 2015; Πελλέρα, 2010)

- ΗΛΕΚΤΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων, αιωρούμενων στερεών, διαλυμένων μετάλλων και χρωστικών ουσιών χρησιμοποιώντας ηλεκτρικό ρεύμα. Ειδικότερα, στα υγρά απόβλητα, οι ρύποι διατηρούνται σε διάλυμα με ηλεκτρικό φορτίο. Η παροχή ιόντων αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου προκαλεί τη μεταβολή τους και τη μετατροπή του ιζήματος σε σταθερή μορφή (Mantonanaki et al., 2015).

- ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗ ΩΣΜΩΣΗ

Μια άλλη ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος απομάκρυνσης μετάλλων είναι αυτή της αντίστροφης ώσμωσης, όπου ανακτούν τα μεταλλικά ιόντα από ένα αραιό διάλυμα χρησιμοποιώντας ημιπερατές μεμβράνες (Ahluwalia et al., 2007).

Η αποτελεσματικότητα των παραπάνω μεθόδων απομάκρυνσης μετάλλων εξαρτάται από το εύρος του pH και τη συγκέντρωση των μετάλλων στα απόβλητα (Πελλέρα, 2010).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η προσρόφηση (adsorption) είναι μια φυσικοχημική διεργασία, κατά την οποία τα μόρια, άτομα ή ιόντα ενός ρευστού (αερίου ή υγρού), προσκολλώνται στην επιφάνεια ενός υλικού, που ονομάζεται προσροφητής. Βασίζεται στην ικανότητα κάποιων στερεών υλικών να προσροφούν επιλεκτικά στην επιφάνειά τους, είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο, ένα ή περισσότερα από τα συστατικά ενός μίγματος. Το συστατικό συγκρατείται στη στερεή αυτή επιφάνεια με την ανάπτυξη των δυνάμεων έλξης μεταξύ των μορίων του αερίου ή του υγρού και των μορίων της επιφάνειάς αυτής. Οι πρώτες μελέτες αναφερόμενες σε προσρόφηση έγιναν από τον Carl Wilhelm Scheele το 1773, ο οποίος εξέταζε την πρόσληψη αερίων από άνθρακα και άργιλο (Bhatnagar and Mika, 2010). Γνωστοί προσροφητές είναι το έδαφος, κάποια οξείδια μετάλλων (οξείδια αργίλου ή σιδήρου), αλλά και ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος είναι από τους πιο διαδεδομένους προσροφητές, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς του (Γιδαράκος, 2006; Ξεκουκουλωτάκης, 2011).

Η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε τέσσερα στάδια (Metcalf & Eddy, 2003):

- 1^ο ΣΤΑΔΙΟ: Μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού ή αερίου

Αφορά τη μετακίνηση του οργανικού υλικού από τον κύριο όγκο του υγρού, που θα προσροφηθεί στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας, η οποία περιβάλλει το προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά, μέσα στις μονάδες ενεργού άνθρακα.

- 2^ο ΣΤΑΔΙΟ: Διάχυση μέσω της επιφανειακής στοιβάδας

Αφορά τη μεταφορά (λόγω διάχυσης) του οργανικού υλικού, διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ, από τον κύριο όγκο του υγρού, στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου.

- 3^ο ΣΤΑΔΙΟ: Μεταφορά μέσα στους πόρους

Αφορά τη μετακίνηση του υλικού που θα προσροφηθεί διαμέσου των πόρων, με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσα στο υγρό των πόρων και με διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου.

- 4^ο ΣΤΑΔΙΟ: Προσρόφηση

Αφορά την προσκόλληση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση.

Σε κάθε διαδικασία προσρόφησης, το πιο αργό από τα στάδια είναι αυτό που θα καθορίσει και το είδος του ρυθμιστικού σταδίου προσρόφησης. Υπάρχουν τρία στάδια

προσρόφησης, σύμφωνα με τις δυνάμεις που ενεργούν για την εκπλήρωσή της (Bhatnagar & Sillanpää, 2010; Metcalf & Eddy, 2003; Γιδαράκος & Αιβαλιώτη, 2005):

- 1^ο βήμα: Διάχυση της ουσίας από τη μάζα του ρευστού στη διεπιφάνεια ρευστού-υγρού

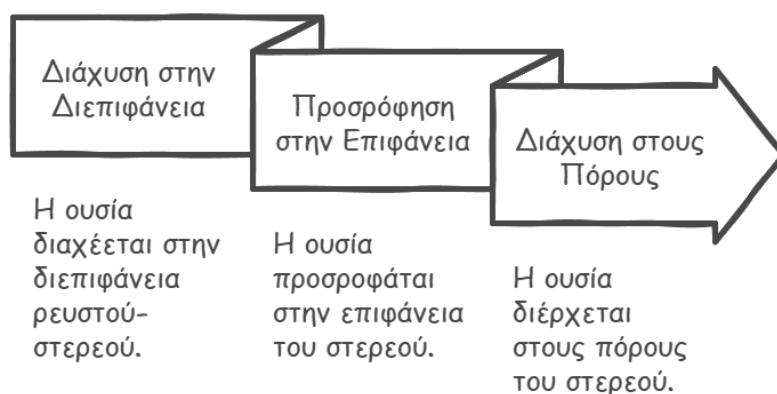
Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας καθορίζεται τόσο από τις ιδιότητες της ουσίας, όσο και από τη ρευστοδυναμική κατάσταση του ρευστού.

- 2^ο βήμα: Η ουσία προσροφάτε στην επιφάνεια του στερεού

Οι μηχανισμοί κατακράτησης μπορεί να είναι φυσικοί ή χημικοί. Ανάλογα με το είδος του μηχανισμού, η προσρόφηση χαρακτηρίζεται ως φυσική ή χημική.

- 3^ο βήμα: Η ουσία διέρχεται από την επιφάνεια του στερεού στους πόρους του στερεού

Ο ρυθμός της διάχυσης της ουσίας στην εσωτερική πορώδη δομή, ανεξάρτητα τη ρευστοδυναμική κατάσταση του ρευστού. Στην Εικόνα 5 παρακάτω φαίνονται τα βήματα της προσρόφησης περιεκτικά:



Εικόνα 5: Βήματα προσρόφησης.

Η προσρόφηση εφαρμόζεται:

- στην απομάκρυνση της οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό
- στην απομάκρυνση των τοξικών ουσιών από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα
- στην απομάκρυνση της οσμής και της γεύσης από το πόσιμο νερό
- στην απομάκρυνση των ατμών των οργανικών διαλυτών από τα απαέρια
- στον αποχρωματισμό του νερού ή των υγρών τροφίμων
- στην αποχλωρίωση του νερού

- και στη δημιουργία масκών ατομικής προστασίας στα επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα ή σε περίπτωση κάποιου χημικού πόλεμου.

Η προσρόφηση μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες. Εξαρτάται από (Αϊβαλιώτη, 2011; Metcalf & Eddy, 2003):

- τη θερμοκρασία (όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, η απόδοση της προσρόφησης μειώνεται και ο ρυθμός προσρόφησης αυξάνεται)
- τα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ουσίας (η προσρόφηση αυξάνεται με τη χαμηλή διαλυτότητα, το υψηλό μοριακό βάρος, τη χαμηλή πολικότητα και τη χαμηλή πτητικότητα)
- την ειδική επιφάνεια και τη δομή του προσροφητικού υλικού
- το pH του υδατικού διαλύματος
- τη χημική φύση και την πολικότητα της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού
- τη συγκέντρωση και τη μοριακή δομή της προσροφημένης ένωσης

3.1 Προσροφητές

Προσροφητές είναι οι στερεές επιφάνειες όπου λαμβάνει χώρα η προσρόφηση. Συνηθέστεροι είναι:

- τα οξείδια των μετάλλων, όπως του αργιλίου και του σιδήρου
- οι ρητίνες
- το έδαφος
- και ο ενεργός άνθρακας

Αξίζει να σημειωθεί ότι για εφαρμογές που αφορούν την περιβαλλοντική μηχανική, χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο ο ενεργός άνθρακας ως προσροφητικό μέσο. Έτσι, για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και του νερού. Μπορεί να παραχθεί από ξύλο, λιγνίτη, γεωργικά παραπροϊόντα, πριονίδι, ορυκτά και γενικότερα κάθε ανθρακούχο υλικό. Παράγεται είτε θερμικά είτε με τη χρήση καταλυτικών μέσων.

Τα στάδια παραγωγής του ενεργού άνθρακα είναι τα εξής:

▪ ΣΤΑΔΙΟ ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΣΗΣ (Carbonization)

Υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται στο στάδιο αυτό (έως τους 900 °C) σε κλάσμα ανθρακικής ουσίας, ώστε να εξαερίζεται και να παραμένει το εξανθράκωμα (char), το οποίο δεν έχει πόρους.

▪ ΣΤΑΔΙΟ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ (Activation)

Στο στάδιο αυτό γίνεται χρήση εξίσου υψηλών θερμοκρασιών (έως τους 900 °C). Γίνεται οξείδωση του εξανθρακώματος από ήπια οξειδωτικά (CO₂ ή ατμός) με αποτέλεσμα να αποκτάει πορώδη δομή.

Η προσρόφηση μπορεί να συμβεί με τη βοήθεια διαφόρων μηχανισμών. Μερικοί από αυτούς είναι αυτοί, οι οποίοι παρατίθενται παρακάτω (Metcalf & Eddy, 2003):

- Δυνάμεις van der Waals
- Δεσμοί υδρογόνου
- Ελκτικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ αντίθετων φορτίων
- Ομοιοπολικοί δεσμοί αντίδρασης
- Δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ σημειακού φορτίου και δίπολου
- Δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο δίπολων
- Δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ σημειακού φορτίου και ουδέτερων μορφών.

3.2 Εφαρμογές προσρόφησης και προσροφητικά μέσα

Η προσρόφηση είναι, όπως προαναφέρθηκε, μία πολύ σημαντική διεργασία. Χρησιμοποιείται τόσο στην καθημερινότητα, όσο και στις επιστήμες και στις βιομηχανίες. Η απομάκρυνση όλων των οργανικών υλών των διαφόρων οσμών και γεύσεων από το πόσιμο νερό, η αποχλωρίωση του και ο αποχρωματισμός αυτού και των διαφόρων άλλων υγρών τροφίμων, έχει μεγάλες επιπτώσεις στη ζωή των ανθρώπων καθημερινά. Η απομάκρυνση των διαφόρων τοξικών ουσιών, από τα υγρά των βιομηχανικών αποβλήτων δίνει ελπίδες για τη διαχείριση και την αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Μια άλλη εφαρμογή είναι στη δημιουργία διαφόρων μασκών αυτοπροστασίας από διάφορα τοξικά ή μη αέρια του περιβάλλοντος (Διαμαντόπουλος, 2004). Παράλληλα, στην ιατρική εφαρμόζεται σε πολλές περιπτώσεις δηλητηριάσεων, καθώς ο ενεργός άνθρακας έχει τη δυνατότητα να απορροφήσει τοξίνες. Στη φαρμακοβιομηχανία, βοηθάει στη σύνθεση και στη σταθεροποίηση δραστικών ουσιών των φαρμάκων. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο έχει στην τεχνολογία τροφίμων, βοηθώντας στον καθαρισμό, τη συντήρηση, στην ποιότητα και στη βελτίωση της γεύσης των τροφίμων. Φυσικά, η επιστημονική έρευνα βασίζεται πολύ σε αυτή, με απλά παραδείγματα να είναι ο καθαρισμός και διαχωρισμός ενώσεων και η ανάλυση των υλικών. Υπάρχουν πολλοί ακόμη τομείς που επωφελούνται από τη διεργασία αυτή λόγω του ευρέος φάσματος εφαρμογών της. Διευκολύνει και βελτιώνει με την πάροδο των χρόνων την τεχνολογική πρόοδο, την καθημερινότητα και την περιβαλλοντική ρύπανση.

Τα προσροφητικά μέσα μπορούν να διακριθούν στα εμπορικά προσροφητικά μέσα και στα προσροφητικά μέσα χαμηλού κόστους.

3.3.1 Εμπορικά προσροφητικά μέσα

Είναι υλικά που ελέγχουν εις βάθος τη ρύπανση των υδάτων με την προσροφητική τους ικανότητα.

- **SILICA GEL**

Χρησιμοποιούνται και αυτοί για την απομάκρυνση ρύπων από διάφορες βιομηχανίες. Διαχωρίζονται σε 3 τύπους ανάλογα με την πυκνότητά τους. Έτσι, έχουμε τα μεγάλης, ενδιάμεσης και χαμηλής πυκνότητας gel. Τα μεγάλης ή κανονικής πυκνότητας, έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια όταν βρίσκονται σε όξινο περιβάλλον. Ενώ οι άλλες δύο κατηγορίες με βάση την πυκνότητα, έχουν μικρότερη ειδική επιφάνεια.

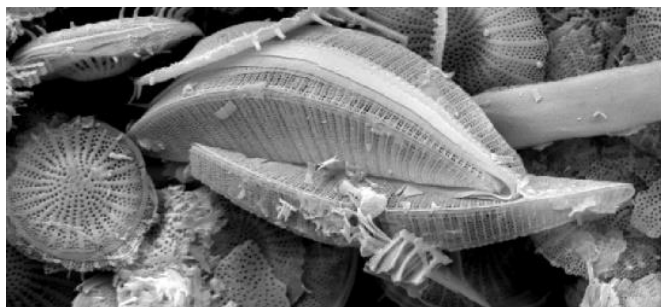
- **ΖΕΟΛΙΘΟΣ**

Οι ζεόλιθοι γενικότερα θεωρούνται επιλεκτικά προσροφητικοί και προσαρμόζονται εύκολα. Αποτελούνται από αργιλοπυριτικά ορυκτά με αναλογία Si/Al από το ένα έως το άπειρο. Διάφορα υλικά που περιέχουν ζεόλιθο είναι αποσκληρυντές νερού, απορρυπαντικά και καταλύτες της βιομηχανίας πετρελαίου. Στη φύση συναντούμε περίπου 40 είδη ζεόλιθου.

- **ΔΙΑΤΟΜΙΤΗΣ**

Ο διατομίτης είναι ένα φυσικό, πορώδες ορυκτό, πολύ μικρής διαμέτρου. Αποτελείται κυρίως από μικροσκοπικά, απολιθωμένα σκελετικά διάτομα ή θραυσμάτων αυτών. Τα διάτομα είναι μια ομάδα μονοκύτταρα υδρόβια φύκη (Bacillariophyceae) με χαρακτηριστικό σκελετό που αποτελείται από διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂), γνωστό ως φρούστιο (frustule). Έχει χρώμα λευκό, κιτρινωπό γκρι, ανοιχτό γκρι και μερικές φορές σκούρο γκρι ή καφετί γκρι. Το σκούρο και καφετί χρώμα του διατομίτη οφείλεται στην παρουσία οργανικών προσμίξεων, συμπεριλαμβανομένων φυτικών υπολειμμάτων. Οι πόροι και τα τοιχώματα των πόρων ενός διατομίτη είναι συχνά σε νανοκλίμακα, κάτι που δικαιολογεί την κατάταξή τους ως νανοϋλικά (Ivanov & Belyakov, 2008). Ο διατομίτης χρησιμοποιείται στις κτηνοτροφικές μονάδες για την απορρόφηση οσμών, τη σταθεροποίηση της υγρασίας και για τη διατήρηση γενικότερα ενός πιο υγιεινού περιβάλλοντος. Χρησιμοποιείται ως απορρυπαντικό για την ασφαλή απομάκρυνση των υγρών λυμάτων με ταυτόχρονη απομάκρυνση των διαφορετικών οσμών. Το μίγμα διατομιτών και αργίλου διεθνώς είναι δοκιμασμένο, όσον αφορά τη μεγάλη απορροφητικότητά του. Χρησιμοποιείται στα σιλό ζωοτροφών και με την πρόσμιξή του αυτή έχει αποδειχθεί η ωφέλιμη χρήση καθώς ενισχύει τη λειτουργία του πεπτικού συστήματος των ζώων (Αϊβαλιώτη, 2011).

Στην *Εικόνα 6* απεικονίζεται η μικροσκοπική όψη του διατομίτη, όπου φαίνονται ξεκάθαρα τα διάτομα:



Εικόνα 6: Μικροσκοπική όψη διατομής (<https://www.imerys.com>).

- **ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ**

Θεωρείται από τα πιο δημοφιλή προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση ρύπων. Προσαρμόζεται αρκετά εύκολα, απομακρύνοντας με μεγάλη ακρίβεια τα διάφορα φυτοφάρμακα, τα απορρυπαντικά, καθώς και ένα μεγάλο πλήθος άλλων χημικών ουσιών.

3.3.2 Προσροφητικά μέσα χαμηλού κόστους

Το κόστος ενός προσροφητικού υλικού παίζει σημαντικό ρόλο και είναι ένας παράγοντας που μπορεί να καθορίσει τη χρήση του. Έχουν δημιουργηθεί λοιπόν άλλα προσροφητικά μέσα από διάφορα υλικά που μπορεί να έχουν χαμηλότερο κόστος, να είναι ευκολότερη η εύρεσή τους και η εφαρμογή τους. Ένας παράγοντας που είναι βασικός εκτός του οικονομικού, αφορά και το περιβάλλον διότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξανά. Κάποιες από τις χρήσεις αυτών των προσροφητικών μέσων είναι:

- **ΣΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ**

Οι μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις παγκοσμίως όπως είναι λογικό παράγουν μεγάλη ποσότητα στερεών αποβλήτων με τη μορφή υποπροϊόντων. Δημιουργούν ένα τεράστιο κομμάτι υλικών, για τα οποία τίθεται θέμα διάθεσης τους από τις βιομηχανίες. Επομένως, με τη χρήση των στερεών αποβλήτων ως προσροφητικά μέσα χαμηλού κόστους μειώνεται ο όγκος τους, αλλά και η ρύπανση των λυμάτων με χαμηλότερο κόστος. Τέτοια στερεά απόβλητα μπορεί να προέρχονται από τη βιομηχανία χαρτιού, αλουμινίου, λιπασμάτων και άλλα.

- **ΣΤΑ ΑΓΡΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ**

Τα αγροβιομηχανικά απόβλητα αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνες και λιγνίνη. Βρίσκονται σε αφθονία, θεωρούνται οικονομικά και φιλικά προς το περιβάλλον και τους ανθρώπους γενικότερα. Θεωρούνται ως μια νέα, αλλά πολλά υποσχόμενη λύση για την απομάκρυνση των διαφόρων ρύπων και από το υδάτινο αλλά και από το χερσαίο περιβάλλον. Υλικά τέτοια που προέρχονται από γεωργικά και ειδικότερα αγροβιομηχανικά απόβλητα είναι οι φλούδες και τα κουκούτσια διαφόρων καρπών, της ελιάς (κουκούτσι), του καφέ και του τσαγιού, οι ρίζες των διαφόρων

φυτών και δέντρων, των δημητριακών και πολλά άλλα. Μπορεί να χρησιμοποιηθούν είτε κατόπιν κάποιας επεξεργασίας ή χημικής επεξεργασίας, είτε κατευθείαν με την αρχική τους μορφή.

3.3.3 Παραγωγή προσροφητικών υλικών

Η παραγωγή προσροφητικών υλικών περιλαμβάνει διάφορες τεχνικές, ανάλογα με το υλικό που χρησιμοποιείται και την εφαρμογή που επιδιώκεται. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για τη μετατροπή της βιομάζας είναι η πυρόλυση, η οποία αποτελεί μια χημική μέθοδο διάσπασης οργανικών υλικών, με θέρμανση σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Η πυρόλυση έχει βρει εκτεταμένη εφαρμογή στη βιομηχανία, κυρίως για την παραγωγή ενός μεγάλου φάσματος προϊόντων, όπως καύσιμα, διαλύτες, χημικές ουσίες και άλλα προϊόντα υψηλής αξίας. Ειδικότερα, στην πυρόλυση της βιομάζας, τα κύρια προϊόντα που προκύπτουν είναι στερεά, υγρά και αέρια. Το στερεό προϊόν, ονομάζεται βιοεξανθράκωμα και μπορεί να αξιοποιηθεί τόσο σε ενεργειακές όσο και σε βιομηχανικές διεργασίες. Το υγρό προϊόν χρησιμοποιείται ως καύσιμο, και το παραγόμενο αέριο μπορεί επίσης να αξιοποιηθεί ως πηγή ενέργειας, καθώς αποτελείται κυρίως από μίγμα υδρογονανθράκων και άλλων πτητικών συστατικών (Σιδέρη, 2011). Μέσω αυτής της μεθόδου, επιτυγχάνεται η αποδοτική αξιοποίηση της βιομάζας, συμβάλλοντας στην παραγωγή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και στη μείωση των αποβλήτων.

3.3.4 Βιοεξανθράκωμα

Το βιοεξανθράκωμα ή αλλιώς biochar, είναι ένα πλούσιο σε άνθρακα, υψηλό πορώδες προϊόν, το οποίο παράγεται από τη βιομάζα (από το ξύλο ή από τα υπολείμματα των αγροτικών καλλιεργειών), όταν αυτή θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες ($>250^{\circ}\text{C}$), με λίγη ή και καθόλου παρουσία οξυγόνου, σε μια κλειστή δεξαμενή (Sohi, 2012). Αποτελείται από τέφρα, οργανικό άνθρακα, σταθερές και ασταθής ενώσεις και από πτητικές ύλες (Lehmann & Joseph, 2024).

Αυτό που το διαφοροποιεί από άλλα παρόμοια υλικά (κάρβουνο), είναι ότι παράγεται για την εδαφοβελτίωση. Η ικανότητά του να παραμένει στο έδαφος σταθερό, χωρίς να αποσυντίθεται, έχει ως αποτέλεσμα τη συγκράτηση των θρεπτικών συστατικών καλύτερα από την οργανική ύλη (Lehmann & Joseph, 2024). Μπορεί να βελτιώσει τη γονιμότητα του εδάφους, να απομακρύνει τα τοξικά μέταλλα και τους ρύπους και να δεσμεύσει το διοξείδιο του άνθρακα κρύβοντας μια μικρή ελπίδα για τη βελτίωση του φαινομένου της κλιματικής αλλαγής (Cabrer et al., 2014; Eesley et al., 2011; Rawat et al., 2019; Teiner et al., 2008; Woolf et al., 2010).

Η ικανότητα του εδάφους να συγκρατεί θρεπτικά υλικά, ονομάζεται Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (Cation Exchange Capacity [CEC]) και εξαρτάται από την ποσότητα οργανικής ύλης που διαθέτει. Το βιοεξανθράκωμα, έχει την ικανότητα να προσροφά περισσότερα κατιόντα ανά μονάδα άνθρακα, σε σχέση με το έδαφος. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μεγάλη ειδική επιφάνειά τους (Liang et al., 2006). Η παραπάνω ικανότητα το καθιστά αξιόπιστο υλικό για τον περιορισμό και την αποκατάσταση πιθανής

περιβαλλοντικής ρύπανσης από οργανικούς ή από ανόργανους ρύπους, όπως τα διάφορα τοξικά μέταλλα (Jiang et al., 2012).

Τα βιοεξανθρακώματα είναι εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα για τη βελτίωση της ποιότητας του εδάφους. Η ανθεκτικότητα ενός βιοεξανθρακώματος εξαρτάται από τις συνθήκες της πυρόλυσης, την ποιότητα του εδάφους και από τις κλιματικές συνθήκες μιας περιοχής.

3.3.5 Ποιοτικά χαρακτηριστικά βιοεξανθρακωμάτων

Ανάλογα με τα ποιοτικά υλικά ενός βιοεξανθρακώματος καθορίζεται και η χρήση του. Ένας παράγοντας που είναι σημαντικός για την ποιότητα του είναι το ποσοστό της τέφρας. Ειδικότερα, η μεγάλη ποσότητα τέφρας στη βιομάζα έχει ως αποτέλεσμα να παραχθεί περισσότερο βιοεξανθράκωμα, σε αντίθεση με την επεξεργασία της βιομάζας με ανόργανα άλατα, όπου μεγαλώνοντας την απόδοση της πυρόλυσης, μειώνεται η ποσότητα βιοεξανθρακώματος, λόγω της απομάκρυνσης μορίων υδρογονανθράκων. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των βιοεξανθρακωμάτων, είναι η υψηλή θερμοκρασία επεξεργασίας, η πίεση, ο χρόνος παραμονής, το δοχείο, ο αντιδραστήρας που θα χρησιμοποιηθεί και οι τυχόν προεπεξεργασίες. Οι οριζόντιοι κλίβανοι σε σχέση με τους κάθετους έχουν καλύτερο αποτέλεσμα στη δημιουργία μικροπορώδους. Στην περίπτωση της προεπεξεργασίας ιδιαίτερη σημασία έχει το στάδιο της ξήρανσης, ο θρυμματισμός και η χημική ενεργοποίηση. Τα ποσοστά θέρμανσης και οι πιέσεις που ασκούνται κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης μπορεί να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό τη μεταφορά μάζας των διαφόρων πτητικών ουσιών. Τα πιο βασικά όμως είναι η θερμοκρασία πυρόλυσης ενός βιοεξανθρακώματος, ο ρυθμός ροής του αζώτου και τέλος ο χρόνος παραμονής. (Ανδρούτσου-Βασιλάκη, 2020) Η μετατροπή κάποιων αγροβιομηχανικών αποβλήτων σε βιοεξανθράκωμα αποτυπώνεται στην *Εικόνα 7*:



Εικόνα 7: Μετατροπή αγροβιομηχανικών αποβλήτων σε βιοεξανθράκωμα (biochar) (Mašek et al.2020).

Εικάζεται ότι, βιοεξανθράκωμα χρησιμοποιούσαν οι ιθαγενείς του Αμαζονίου ως εδαφοβελτιωτικό, πριν από τις προ Κολομβιανές αποικίες, με ενδείξεις ερευνών να το χρονολογούν έως και 2500 χρόνια πριν (Bezerra et al., 2019; Lehmann, 2009). Οι περιοχές αυτές του Αμαζονίου, είναι εξαιρετικά γόνιμες, με πλούσια θρεπτικά

συστατικά (όπως φώσφορο, κάλιο, μαγνήσιο) όπου λόγω του μαύρου χρώματος τους, τους έχει δοθεί η ονομασία “terra preta” (μαύρη Γη). Οι ιθαγενείς χρησιμοποιούσαν μεγάλη ποσότητα άνθρακα, φυτικά υπολείμματα και οστά, για τη βελτίωση του εδάφους, μέσω της διαδικασίας της οξείδωσης (Neves et al., 2003). Τα σημερινά εδάφη εμπλουτίζονται με τεχνητά και φυσικά μέσα, χρησιμοποιώντας λιπάσματα, κομπόστ, κοπριά κλπ (Bruun et al., 2011; Lehmann, 2009).

3.4 Κινητική προσρόφησης

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης επιδιώκει τη διερεύνηση του μηχανισμού προσρόφησης των τοξικών μετάλλων και συγκεκριμένα του καδμίου και του μολύβδου, τα οποία αφορούν την παρούσα διπλωματική εργασία. (Διαμαντόπουλος, 2004). Τα μοντέλα που περιγράφουν αυτή τη μέθοδο και χρησιμοποιούνται σε αυτή την εργασία είναι το μοντέλο ψευδο-πρώτης και το ψευδο-δεύτερης τάξης.

3.4.1 Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

Η εξίσωση του Lagergren περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο και αποτελεί μια από τις παλιότερες εξισώσεις για την κατανόηση του μηχανισμού προσρόφησης και είναι η εξής (Μαντωνανάκη, 2014):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Όπου:

- **k_1** : η σταθερά ρυθμού ψευδο-πρώτης τάξης (h^{-1})
- **q_e** : μέγιστη πειραματική προσροφούμενη ποσότητα καδμίου και μολύβδου αντίστοιχα σε κατάσταση ισορροπίας ανά μάζα προσροφητή (mg/g)
- **q_t** : προσροφούμενη ποσότητα καδμίου και μολύβδου αντίστοιχα, ανά πάσα στιγμή χρόνο t ανά μάζα προσροφητή (mg/g)

Με ολοκλήρωση στις οριακές συνθήκες $q_t = 0$ για $t = 0$ και $q_t = q_e$ για $t = t$ προκύπτει (Πελλέρα, 2010):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Με λογαρίθμηση προκύπτει:

$$\log(q_{e,exp} - q_t) = \log(q_{e,cal}) - \frac{k_1}{2.303} t$$

3.4.2 Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Η εξίσωση που περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο είναι η εξής (Πελλέρα, 2010):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Όπου:

- **K₂**: η σταθερά ρυθμού ψευδο-δεύτερης τάξης (mg/g h⁻¹)
- **q_e**: μέγιστη πειραματική προσροφούμενη ποσότητα καδμίου και μολύβδου αντίστοιχα, σε κατάσταση ισορροπίας, ανά μάζα προσροφητή (mg/g)
- **q_t**: προσροφούμενη ποσότητα καδμίου και μολύβδου αντίστοιχα, ανά πάσα στιγμή χρόνο t ανά μάζα προσροφητή (mg/g)

Με ολοκλήρωση στις οριακές συνθήκες προκύπτει (Πελλέρα, 2010):

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

3.5 Ισορροπία προσρόφησης

Η ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί από ένα προσροφητικό υλικό εξαρτάται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της ουσίας, τη συγκέντρωσή της και τη θερμοκρασία. Συνήθως, η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας εκφράζεται ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε σταθερή θερμοκρασία και αυτή η σχέση ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Οι ισόθερμες προσρόφησης προσδιορίζονται πειραματικά, τοποθετώντας διαφορετικές ποσότητες προσροφητικού υλικού σε σταθερό όγκο υγρού το οποίο περιέχει γνωστή συγκέντρωση της προς απομάκρυνση ουσίας. Η δοκιμή διαρκεί μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία, ενώ στο τέλος της δοκιμής προσδιορίζεται η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας που παραμένει στο υδατικό διάλυμα (Metcalf & Eddy, 2003).

3.5.1 Μοντέλο ισόθερμης Freundlich

Το μοντέλο Ισόθερμης Freundlich χρησιμοποιείται ευρύτερα στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων από βιοεξανθρακώματα. Η εξίσωση που περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο είναι η εξής (Μαντωνανάκη, 2014):

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

Όπου:

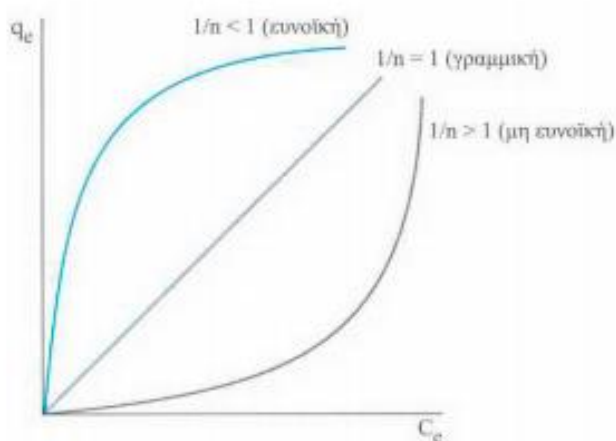
- **q_e**: μέγιστη πειραματική προσροφούμενη ποσότητα καδμίου και μολύβδου αντίστοιχα, σε κατάσταση ισορροπίας ανά μάζα προσροφητή (mg/g)
- **C_e**: η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (m/L³)
- **K**: συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich, ο οποίος αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας στοιχείου που μπορεί να προσροφηθεί, [(m/m)(m/L³)^{-1/n}]

- $1/n$: αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich, η οποία αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης

Με λογαρίθμηση προκύπτει:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

Το διάγραμμα της ταξινόμησης των ισόθερμων του μοντέλου προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο $1/n$, φαίνεται στην *Εικόνα 8* παρακάτω:



Εικόνα 8: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο $1/n$ (Γιδαράκος, 2006).

3.6 Μοντέλο ισόθερμης Langmuir

Σύμφωνα με τους Metcalf & Eddy (2003), Διαμαντόπουλος (2004), Γιδαράκος & Αϊβαλιώτη (2005) το μοντέλο ισόθερμης Langmuir προκύπτει από τις παραδοχές που ακολουθούν:

- Η προσρόφηση στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου επιτυγχάνεται με έναν σταθερό αριθμό θέσεων, οι οποίες έχουν ίδια ενέργεια
- Η προσρόφηση πραγματοποιείται σε ένα μόνο επίπεδο και είναι αντιστρεπτή
- Η συγκέντρωση στο προσροφητικό μέσο αυξάνεται μέχρι το συγκεκριμένο επίπεδο, στο οποίο και επέρχεται κορεσμός
- Η αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων που προσροφώνται δεν είναι δυνατή
- Καθ' όλα τα στοιχεία της προσρόφησης υπάρχει σταθερή θερμότητα προσρόφησης (ΔH)

Η εξίσωση που περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο είναι η εξής (Μαντωνανάκη, 2014):

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Όπου:

- q_e : μέγιστη πειραματική προσροφούμενη ποσότητα καδμίου και μολύβδου αντίστοιχα σε κατάσταση ισορροπίας ανά μάζα προσροφητή (mg/g)
- C_e : η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (m/L^3)
- Q : παράμετρος της ισόθερμης Langmuir (m/m)
- b : παράμετρος της ισόθερμης Langmuir (L^3/m)

Με αντιστροφή και διαχωρισμό των μεταβλητών προκύπτει:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q} + \frac{C_e}{Q}$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1 Υλικά

4.1.1 Απόβλητα Εκκοκκιστηρίου Βάμβακος (CGW)

Για τη διεξαγωγή της διπλωματικής εργασίας, εξετάστηκε το στερεό αγροβιομηχανικό απόβλητο της βιομηχανίας εκκοκκισμού βάμβακος (Cotton Gin Waste, CGW), το οποίο προήλθε από αγροτική περιοχή της Θεσσαλίας. Αρχικά, το ακατέργαστο απόβλητο τοποθετήθηκε σε φούρνο ξήρανσης στους 105 °C για την απομάκρυνση της υγρασίας. Ακολούθησε τεμαχισμός σε μαχαιρόμυλο με χρήση κόσκινου με διάμετρο πόρων 0.5 mm, και ομογενοποίηση. Τέλος, προσδιορίστηκαν τα κύρια χαρακτηριστικά του υλικού, που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος.

4.1.2 Διατομίτης (DTM)

Ο διατομίτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το εμπορικό προϊόν Celite 266. Η ορυκτολογική του ανάλυση κατέδειξε ότι αποτελείται κυρίως από χαλαζία, ασβεστίτη, ιλίτη και αραγονίτη. Ο διατομίτης χρησιμοποιήθηκε χωρίς να υποστεί επεξεργασία. Στον Πίνακα 4 συνοψίζεται η χημική σύσταση του διατομίτη.

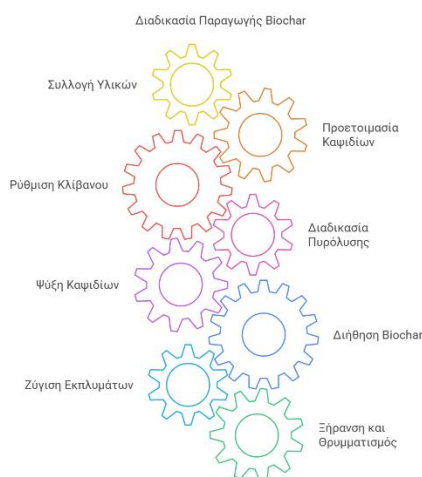
Πίνακας 4: Χημική σύσταση διατομίτη.

Περιεκτικότητα (% κ.β)	
SiO ₂	89.0
Al ₂ O ₃	3.0
Fe ₂ O ₃	1.0
TiO ₂	0.2
Na ₂ O	1.4
CaO	0.4
MgO	0.7
K ₂ O	1.4
ZnO	0.01

4.2 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος

Η παραγωγή του βιοεξανθρακώματος πραγματοποιήθηκε με πυρόλυση σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου, στους 400 °C, χρησιμοποιώντας ειδικά πορσελάνινα χωνευτήρια. Το ομογενοποιημένο υλικό συμπίεζονταν προσεκτικά εντός των χωνευτηρίων με CGW και καλύπτονταν στη συνέχεια με πορσελάνινο καπάκι. Η συμπίεση αυτή είχε ως σκοπό την ελαχιστοποίηση του οξυγόνου μέσα στο χωνευτήριο. Έπειτα, τα χωνευτήρια με το υλικό τοποθετούνταν στον κλίβανο για 3 ώρες. Πιο συγκεκριμένα, κατά την πρώτη ώρα ο κλίβανος θερμαίνονταν μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία με βήμα περίπου 6.25 °C/min, στη συνέχεια το υλικό παρέμενε στους 400 °C για άλλες δύο

ώρες. Μετά το τέλος της διαδικασίας, τα χωνευτήρια μεταφέρονταν σε ξηραντήρα έως ότου φτάσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα τοποθετούνταν σε φιάλη με απιονισμένο νερό, σε αναλογία στερεού υγρού 1:15, και ακολουθούσε ανάδευση για 1 ώρα στις 200 με 250 στροφές. Έπειτα, με χρήση συσκευής διήθησης συνδεδεμένης με αντλία κενού, διηθούνταν το βιοεξανθράκωμα με χρήση εργαστηριακού διηθητικού χαρτιού και τοποθετούνταν σε φούρνο ξήρανσης στους 105 °C. Τέλος, το βιοεξανθράκωμα συνθλιβόταν σε γουδί και αποθηκευόταν. Η διαδικασία εργαστηριακής παραγωγής βιοεξανθρακώματος εικονίζεται συνοπτικά στην *Εικόνα 9*:



Εικόνα 9: Διαδικασία παραγωγής βιοεξανθρακώματος στο εργαστήριο.

4.3 Προσδιορισμός φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υλικών

4.3.1 Προσεγγιστική ανάλυση

Η προσεγγιστική ανάλυση (proximate analysis) αποσκοπεί στον προσδιορισμό της σύστασης των υλικών, όπως η βιομάζα, αναφορικά με την ποσοστιαία περιεκτικότητα σε υγρασία, πτητική ύλη, τέφρα και μόνιμο άνθρακα.

Προσδιορισμός υγρασίας

Προκειμένου να υπολογιστεί το ποσοστό υγρασίας, ελήφθη ορισμένη ποσότητα του κάθε υλικού χωριστά. Η ποσότητα αυτή τοποθετήθηκε σε κάψες στη συνεχεία τοποθετήθηκαν στον φούρνο ξήρανσης στους 105 ± 5 °C για 24 ώρες, με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας. Μετά την ξήρανση, οι κάψες τοποθετήθηκαν σε αφυγραντήρα μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου. Τέλος, ζυγίστηκαν ξανά προκειμένου να καταγραφεί η ξηρή μάζα κάθε υλικού. Έτσι, το ποσοστό υγρασίας των υλικών υπολογίστηκε μέσω της απώλειας της μάζας, ως εξής:

$$\text{Υγρασία(\%)} = \left[\frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \right] \cdot 100$$

Όπου:

- **W_{in}**: η αρχική μάζα του δείγματος σε g
- **W_{out}**: η τελική μάζα του δείγματος μετά την ξήρανση σε g

Προσδιορισμός τέφρας

Συνέχεια έχει ο προσδιορισμός της τέφρας. Για να γίνει αυτό, έγινε χρήση ειδικών πορσελάνινων χωνευτηρίων χωρίς το καπάκι τους. Σε αυτά τοποθετήθηκε 1 g του εκάστοτε υλικού. Τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν στον κλίβανο, όπου και παρέμειναν στους 750 ± 25 °C για 6 ώρες αυτά με το βιοεξανθράκωμα και στους 550 ± 25 °C για 3 ώρες αυτά με το απόβλητο εκκοκκισμού βαμβακιού, τα οποία στο τέλος ζυγίστηκαν ξανά. Το ποσοστό τέφρας του υλικού υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον παρακάτω τύπο:

$$\text{Τέφρα (\%)} = \left[\frac{A - B}{C} \right] \cdot 100$$

Όπου:

- **A**: η μάζα του χωνευτηρίου και της τέφρας σε g
- **B**: η μάζα του χωνευτηρίου σε g
- **C**: η αρχική μάζα του δείγματος σε g

Προσδιορισμός πτητικής ύλης

Σημαντικό είναι να γίνει και ο προσδιορισμός της πτητικής ύλης. Όπως και στον υπολογισμό της τέφρας, έγινε χρήση των ειδικών πορσελάνινων χωνευτηρίων, αυτή τη φορά όμως μαζί με το καπάκι τους. Τοποθετήθηκε ξανά 1 g υλικού και μετά τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν στον κλίβανο, όπου και παρέμειναν στους 950 ± 25 °C για 7 λεπτά. Τέλος ζυγίστηκαν ξανά προκειμένου να πάρουμε την τελική μάζα, υπολογίζοντας, με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου το ποσοστό τέφρας του υλικού:

$$\text{Πτητική ύλη επί ξηρού (\%)} = \left[\frac{A - B}{A} \right] \cdot 100$$

Όπου:

- **A**: η αρχική μάζα του δείγματος σε g
- **B**: η τελική μάζα του δείγματος μετά την καύση σε g

Υπολογισμός μόνιμου άνθρακα

Ο προσδιορισμός του ποσοστού του μόνιμου άνθρακα υπολογίζεται εύκολα, έχοντας τις τιμές τέφρας και πτητικής ύλης. Κάνοντας χρήση τον παρακάτω τύπου, έχουμε ότι ο μόνιμος άνθρακας ισούται:

$$\text{Μόνιμος Άνθρακας} = 100 - (\text{Τέφρα}\% + \text{Πτητική Ύλη}\%)$$

4.3.2 Στοιχειακή ανάλυση

Η διαδικασία της στοιχειακής ανάλυσης έλαβε χώρα στον αναλυτή «EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O», ο οποίος προσδιορίζει το ποσοστό του εκάστοτε υλικού σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), άζωτο (N) και θείο (S). Αρχικά, ζυγίστηκε η ποσότητα του 1.5 mg μέσα σε μια κάψα κασσίτερου, η οποία στη συνέχεια διπλώθηκε προσεκτικά με χρήση τσιμπιδας και τοποθετήθηκε σε δειγματολήπτη προς μέτρηση. Στη συνέχεια, έγινε η καύση των δειγμάτων στους 1020 °C και ο διαχωρισμός των αερίων κάθε στήλης. Τέλος, προσδιορίζεται το ποσοστό συγκέντρωσης κάθε στοιχείου που υπήρχε στο προς μελέτη δείγμα.

4.3.3 Απώλεια πύρωσης

Για να υπολογιστεί η απώλεια πύρωσης αρκεί να είναι γνωστή η μάζα του υλικού πριν και μετά την καύση του στους 1050 ± 25 °C για 2 ώρες. Η απώλεια πύρωσης υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τον παρακάτω τύπο:

$$\text{LOI} = \frac{m_{\text{αρχική}} - m_{\text{τελική}}}{m_{\text{αρχική}}} \cdot 100\%$$

4.3.4 Προσροφητική ικανότητα

Γνωρίζοντας την αρχική και την τελική συγκέντρωση καδμίου και μολύβδου αντίστοιχα, υπολογίζεται το % απομάκρυνσης για κάθε ένα δείγμα ξεχωριστά, εξετάζοντάς τα ως προς την προσροφητική τους ικανότητα ως εξής (Μαντωνανάκη, 2014):

$$R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100$$

Όπου:

- **R:** απομάκρυνση %
- **C_o:** η αρχική συγκέντρωση καδμίου και μολύβδου στο διάλυμα.
- **C_e:** η τελική συγκέντρωση καδμίου και μολύβδου στο διάλυμα.

Επίσης, βάση των ίδιων δεδομένων, υπολογίστηκε και η προσροφητική ικανότητα q_e ως εξής (Μαντωνανάκη, 2014):

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} \cdot V$$

Όπου:

- **q_e:** η προσροφούμενη ποσότητα καδμίου και μολύβδου ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε mg/g
- **C_o:** η αρχική συγκέντρωση καδμίου και μολύβδου στο διάλυμα.
- **C_e:** η τελική συγκέντρωση καδμίου και μολύβδου στο διάλυμα.

- **V:** ο όγκος του διαλύματος σε L
- **m:** η μάζα του κάθε υλικού biochar σε g

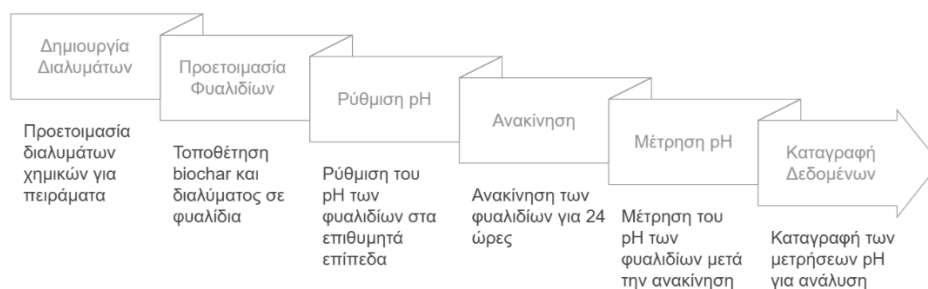
4.3.5 Προσδιορισμός pH

Για τον προσδιορισμό του pH των υλικών, χρησιμοποιήθηκε η εργαστηριακή συσκευή «pH 25» της εταιρίας Crison Instruments, S.A. Για κάθε μέτρηση, ζυγίστηκε το αντίστοιχο υλικό και ύστερα αναμίχθηκε με απιονισμένο νερό μέσα σε πλαστικό δοχείο, σε αναλογία στερεού προς υγρό 1:10. Αφού αναδεύτηκε το υδατικό αυτό διάλυμα για 10 λεπτά, έγινε η μέτρηση του pH του βυθίζοντας την άκρη του ηλεκτροδίου της συσκευής στο υγρό και περιμένοντας να σταθεροποιηθεί η τιμή του.

4.3.6 Προσδιορισμός pH μηδενικού φορτίου (pH_{pzc})

Ο προσδιορισμός του pH μηδενικού φορτίου (pH_{pzc}) είναι το pH στο οποίο το επιφανειακό φορτίο του biochar είναι μηδέν (Pellera et al., 2021). Εάν το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από το pH_{pzc}, το βιοεξανθράκωμα είναι αρνητικά φορτισμένο και τείνει να προσελκύει κατιόντα, αντιθέτως, εάν το pH του διαλύματος είναι χαμηλότερο από το pH_{pzc}, το βιοεξανθράκωμα είναι θετικά φορτισμένο και τείνει να προσελκύει ανιόντα (Li et al., 2017; Tan et al., 2015). Τα βιοεξανθρακώματα που παράγονται σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης, απορροφούν πιο εύκολα τους οργανικούς ρύπους, ως αποτέλεσμα της μεγαλύτερης επιφάνειας εμβαδού τους, της μικροπορώδους δομής τους και της υδροφοβικότητας τους. Τα βιοεξανθρακώματα όμως που δημιουργούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης είναι πιο επιρρεπής στην προσρόφηση ανόργανων και πολικών ρύπων, μέσω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, στην καθίζηση και στην κατακρήμνιση και στην αλληλεπίδραση με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες (Ahmad et al., 2014). Η μέθοδος αυτή έχει μεγάλη σημασία διότι χαρακτηρίζοντας ορθά ένα βιοεξανθράκωμα, λαμβάνονται σημαντικές πληροφορίες που καθορίζουν τη χρήση του σε περισσότερους από έναν τύπο εφαρμογών ταυτόχρονα. Μια τέτοια προσέγγιση θα βοηθήσει στην κατεύθυνση της έρευνας προς τις πιο αποτελεσματικές και κερδοφόρες λύσεις.

Ο προσδιορισμός του pH μηδενικού φορτίου έγινε χρησιμοποιώντας διάλυμα χλωριούχου ασβέστιου συγκέντρωσης 0.005 M (CaCl₂) και για τη ρύθμισή του διάλυμα υδροχλωρίου συγκεντρώσεων 0.5 M και 0.1 M (HCl) και με διάλυμα χλωριούχου νατρίου συγκεντρώσεων 0.5 M και 0.1 M (NaOH). Εν συντομία, η διαδικασία του προσδιορισμού του pH_{pzc} παρουσιάζεται στην *Εικόνα 10*:



Εικόνα 10: Διαδικασία προσδιορισμού pH_{pzc} .

4.3.7 Προσδιορισμός μετάλλων

Ο προσδιορισμός μετάλλων των υλικών γίνεται μέσω της μεθόδου της όξινης χώνευσης. Σε πλαστικά φυαλίδια τοποθετήθηκαν 0.3 g υλικού και προστέθηκαν 10 mL νιτρικού οξέος (HNO_3 65%). Τα φυαλίδια αναδεύτηκαν για 72 h (3 μέρες) με ταχύτητα 200 rpm σε τράπεζα ανάδευσης. Στη συνέχεια, το δείγμα διηθήθηκε χρησιμοποιώντας φίλτρο σύριγγας με διάμετρο πόρων 0.45 μm και στάλθηκαν για τον προσδιορισμό μετάλλων μέσω ICP-MS.

4.3.8 Ανάλυση XRF (Φασματομετρία φθορισμού Ακτίνων-X)

Η Φθορισμομετρία Ακτίνων X (XRF) αποτελεί μια μέθοδο ανάλυσης, που χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των χημικών στοιχείων σε ένα υλικό. Βασίζεται στην ακτινοβολία του δείγματος με ακτίνες X, προκαλώντας την εκπομπή δευτερογενούς ακτινοβολίας, η οποία είναι χαρακτηριστική για τα στοιχεία που περιέχει. Είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη λόγω της ακρίβειας, της ταχύτητας και της δυνατότητάς της να αναλύει πληθώρα στοιχείων, καθιστώντας την ιδανική για εφαρμογές που αφορούν την περιβαλλοντική έρευνα και τη μελέτη ιδιοτήτων υλικών, όπως το biochar. Με τα ομογενοποιημένα και κονιορτοποιημένα δείγματα, έπειτα από πύρωση στους 1050 ± 25 °C για δύο ώρες παρασκευάστηκαν ταμπλέτες με χρήση τετραβορικού λιθίου ως συντηκτικό και στάλθηκαν για ανάλυση.

4.3.9 Ανάλυση XRD (Περίθλαση Ακτινών-X)

Η Περίθλαση Ακτινών-X (XRD) είναι μία μέθοδος ανάλυσης της κρυσταλλικής δομής ενός υλικού. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ακτινών-X με τα κρυσταλλικά επίπεδα του υλικού, δημιουργώντας μοτίβα περίθλασης ξεχωριστά και μοναδικά για κάθε στοιχείο. Η ακρίβειά της, το μεγάλο φάσμα ανίχνευσής της και η αξιοπιστία της, την καθιστούν ως μια εξαιρετική ανάλυση για μία έρευνα περιβαλλοντικού χαρακτήρα. Τα δείγματα που στάλθηκαν για ανάλυση ήταν σε μορφή σκόνης, ομογενοποιημένα και αποξηραμένα διότι η υγρασία επηρεάζει την ανάλυση. Τοποθετήθηκαν στην υποδοχή του μηχανήματος και αναλύθηκαν.

4.3.10 Φασματοσκοπικής μεθόδου (FT-IR)

Μεγάλη σημασία έχει και η φασματοσκοπία υπέρυθρης απορρόφησης δείγματος διότι προσδιορίζεται η σύνθεση των χημικών ουσιών του δείγματος. Γίνεται με μετασχηματισμό Fourier απορροφώντας ένα τμήμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας του δείγματος στο οποίο προσπίπτει, με χρήση μεταβαλλόμενης συχνότητας. Στη διαδικασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν το βιοεξανθράκωμα, το απόβλητο εκκοκκιστηρίου, ο διατομίτης καθώς και βρωμιούχο κάλιο (KBr). Το εκάστοτε υλικό μετατρέπεται σε μορφή ταμπλέτας με την ανάμειξή του με 0.001 g KBr, σε αναλογία υλικού προς KBr 1 προς 100. Το μείγμα αυτό τοποθετείται σε πρέσα με πίεση 10 – 14 t για 3 min.

4.4 Πειραματική διαδικασία διεξαγωγής δοκιμών προσρόφησης

Η παρούσα εργασία εξετάζει την πιθανότητα, τα απόβλητα των αγροβιομηχανικών δραστηριοτήτων (εκκόκκιση βαμβακιού) και άλλων φυσικών υλικών (διατομίτης), να αξιοποιηθούν στην απομάκρυνση τοξικών μετάλλων (Pb και Cd) από υγρά απόβλητα. Για τον σκοπό αυτό, παράχθηκε βιοεξανθράκωμα από απόβλητα εκκοκκιστηρίου και χρησιμοποιήθηκε και εμπορικός διατομίτης. Τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή πειραμάτων προσρόφησης, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω.

4.4.1 Παρασκευή διαλυμάτων

Κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας και της διεξαγωγής του πειράματος, παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν ορισμένα διαλύματα. Για τον προσδιορισμό του pH μηδενικού φορτίου παρασκευάστηκε διάλυμα CaCl_2 συγκέντρωσης 0.005 M, το οποίο ρυθμίστηκε στις απαιτούμενες από τη μέθοδο τιμές pH, με τη χρήση διαλυμάτων HCl και NaOH δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων (0.5 M και 0.01 M). Τα μητρικά διαλύματα των μετάλλων, και συγκεκριμένα του μολύβδου και καδμίου, σε συγκέντρωσή 0.001 M, παρασκευάστηκαν με τη χρήση των αντίστοιχων νιτρικών αλάτων υψηλής καθαρότητας. Από το μητρικό διάλυμα, με κατάλληλες αραιώσεις δημιουργήθηκαν τα διαλύματα μετάλλων για τις δοκιμές προσρόφησης, οι συγκεντρώσεις των οποίων ήταν 0.0001 M, 0.00025 M, 0.0005 M, 0.00075 M και 0.001 M.

4.4.2 Δοκιμές προσρόφησης

Αρχικά, ζυγίστηκαν 0.5 g από κάθε υλικό (διατομίτης και βιοεξανθράκωμα) και τοποθετήθηκαν μέσα σε πλαστικά φιαλίδια. Κατόπιν, προστέθηκαν 20 mL διαλύματος καδμίου ή μολύβδου κατάλληλης συγκέντρωσης. Σειρά είχε η έντονη ανακίνησή τους σε τράπεζα ανάδευσης για τον εκάστοτε χρόνο, σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C). Στη συνέχεια, τα δείγματα διηθήθηκαν χρησιμοποιώντας φίλτρο σύριγγας 0.45 μm και

οξινίστηκαν με χρήση πυκνού νιτρικού οξέος (HNO_3 65%) ώστε να έχουν pH μικρότερο του 2. Τέλος, αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο μέχρι την ανάλυσή τους.

Επίδραση συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού

Για το πρώτο στάδιο των πειραμάτων προσρόφησης, διατηρήθηκαν σταθερή συγκέντρωση του καδμίου και του μολύβδου αντίστοιχα, η θερμοκρασία στους 25 °C, ο χρόνος επαφής στα 1440 min και του pH στην τιμή του διαλύματος. Η μεταβλητή παράμετρος ήταν η συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού (διατομίτης και βιοεξανθράκωμα), η οποία διακυμαίνονταν μεταξύ των τιμών 5, 12.5, 25, 37.5 και 50 g/L) και μελετήθηκε η επίδρασή της.

Επίδραση συγκέντρωσης μετάλλων

Για το δεύτερο στάδιο των πειραμάτων προσρόφησης η μεταβλητή παράμετρος ήταν η συγκέντρωση των διαλυμάτων καδμίου και μολύβδου, η οποία διακυμαίνονταν μεταξύ των τιμών 0.1, 0.25, 0.5 και 1 mmol/L και μελετήθηκε η επίδρασή της.

Επίδραση χρόνου επαφής

Για το τρίτο στάδιο των πειραμάτων προσρόφησης, διατηρήθηκαν σταθερή συγκέντρωση των διαλυμάτων καδμίου και μολύβδου (0.5 mmol/L), η θερμοκρασία στους 25 °C, η συγκέντρωση του προσροφητή (25 g/L) και του pH στην τιμή του διαλύματος 8.5. Η μεταβλητή παράμετρος ήταν ο χρόνος επαφής, ο οποίος διακυμαίνονταν μεταξύ των τιμών 30, 60, 120, 240 και 1440 min.

Επίδραση pH

Για το τέταρτο στάδιο των πειραμάτων προσρόφησης, διατηρήθηκαν σταθερή η συγκέντρωση του καδμίου και του μολύβδου, της θερμοκρασίας στους 25 °C, της συγκέντρωσης του προσροφητή (25 g/L) και του χρόνου επαφής (1440 min). Η μεταβλητή παράμετρος ήταν το pH, το οποίο ρυθμίστηκε με αραιό νιτρικό οξύ (HNO_3) και βάση υδροξειδίου του νατρίου (NaOH).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 Χαρακτηρισμός υλικών

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι το απόβλητο εκκοκκισμού βαμβακιού (CGW), το βιοεξανθράκωμα (BIO) που παράχθηκε από αυτό και ο διατομίτης (DTM). Τα βασικά αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των παραπάνω υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 5:

Πίνακας 5: Χαρακτηρισμός υλικών

Χαρακτηριστικά υλικών	CGW	BIO	DTM
Υγρασία (%)	29.4	-	3.0
Τέφρα (%)	25.0	45.9	-
Πτητική ύλη (%)	61.2	24.3	-
Μόνιμος άνθρακας (%)	13.8	29.7	-
Απώλεια πύρωσης	-	13.2	2.89
Απόδοση πυρόλυσης	-	49.1	-
pH	6.9	-	-
pH _{pzc}	-	9.2	8.6
Στοιχειακή ανάλυση (επί ξηρού)			
C (%)	32.7	40.4	-
H (%)	4.50	3.43	-
N (%)	1.60	0.41	-
O (%)	36.2	9.86	-

Ο χαρακτηρισμός του αποβλήτου εκκόκκισης βαμβακιού, του βιοεξανθράκωματος και του διατομίτη, έδειξε τυπικές ιδιότητες των υλικών. Η υγρασία του αποβλήτου εκκόκκισης βαμβακιού μετρήθηκε στο 29.4%, τιμή συμβατή με παρεμφερείς μελέτες φυτικών υπολειμμάτων (Zabaniotou et al., 2000), ενώ το ποσοστό τέφρας επί ξηρού ήταν στο 25%. Η υψηλή περιεκτικότητα σε πτητική ύλη, η οποία μετρήθηκε στο 61.2%, οφείλεται στις λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες, αποτελούμενες κυρίως από κυτταρίνη και ημικυτταρίνη, υψηλά ποσοστά πτητικής ύλης (76-86% κ.β.) είναι χαρακτηριστικό της βιομάζας, έχοντας μία ευκολότερη ανάφλεξη και καύση (Τεχνίτη, 2012). Το pH του δείγματος μετρήθηκε στο 6.9 χαρακτηρίζοντας το απόβλητο εκκοκκιστηρίου ως ουδέτερο, θέτοντας το ευνοϊκό για την προσρόφηση των ιόντων των μετάλλων (Αχείλας, 2015). Ο μόνιμος άνθρακας του αποβλήτου εκκόκκισης βαμβακιού ήταν 13.8%, ενώ αυτός του βιοεξανθράκωματος ήταν 29.7%. Κατά συνέπεια, η πτητική ύλη μειώθηκε στο 24.3% του βιοεξανθράκωματος, καθώς απομακρύνονται πολλά πτητικά συστατικά κατά την πυρόλυση. Αξίζει να σημειωθεί ότι το βιοεξανθράκωμα είχε μια υψηλή τιμή απόδοσης πυρόλυσης 49.1%, με απώλεια πύρωσης στο 13.2%, ενώ του διατομίτη ήταν στο 2.89%, χαμηλότερο καθώς είναι ένα σχεδόν ανόργανο υλικό. Όσον αφορά το pH μηδενικού φορτίου του βιοεξανθράκωματος (pH_{pzc}), κυμάνθηκε σε αλκαλικά επίπεδα, με τιμή 9.2. Αυτό

σχετίζεται άμεσα με τις υψηλές θερμοκρασίες της πυρόλυσης, καθώς σε τέτοιες θερμοκρασίες, η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη αποδομούνται με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός των αλκαλικών αλάτων από τα οργανικά υλικά να αυξήσουν το pH των υλικών (Μαντωνανάκη, 2014). Όσον αφορά την υγρασία του διατομίτη, το ποσοστό ήταν στο 3%. Το pH μηδενικού φορτίου του διατομίτη (pH_{pzc}), κυμάνθηκε και αυτό σε αλκαλικά επίπεδα, με τιμή 8.6, συμπίπτοντας με παρόμοιες μελέτες του υλικού αυτού (Αϊβαλιώτη, 2011). Η στοιχειακή ανάλυση έδειξε ότι το απόβλητο εκκόκκισης βαμβακιού έχει ποσοστό άνθρακα (C) 32.8% και ποσοστά αζώτου (N) και υδρογόνου (H) 1.40% και 4.40%, αντίστοιχα, ενώ το ποσοστό οξυγόνου (O) υπολογίστηκε 22.6%. Τα αποτελέσματα αυτά είναι πολύ κοντά και σε άλλες έρευνες που έχουν μελετήσει το συγκεκριμένο υλικό (Αχείλας, 2015; Βάμβουκα, 2009; Τεχνίτη, 2012; Mekonnen Mossissa et al., 2024). Τέλος, η στοιχειακή ανάλυση του βιοεξανθρακώματος έδειξε ότι τα ποσοστά του άνθρακα (C) ήταν 40.4%, του αζώτου (N) 0.41%, του υδρογόνου (H) 3.43% και του οξυγόνου (O) 9.86%, τιμές που συμβαδίζουν με παρεμφερή μελέτες (Hanif et al., 2020; Takal, 2014;).

5.1.1 Προσδιορισμός μετάλλων

Ο προσδιορισμός των μετάλλων των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Περιεκτικότητα μετάλλων.

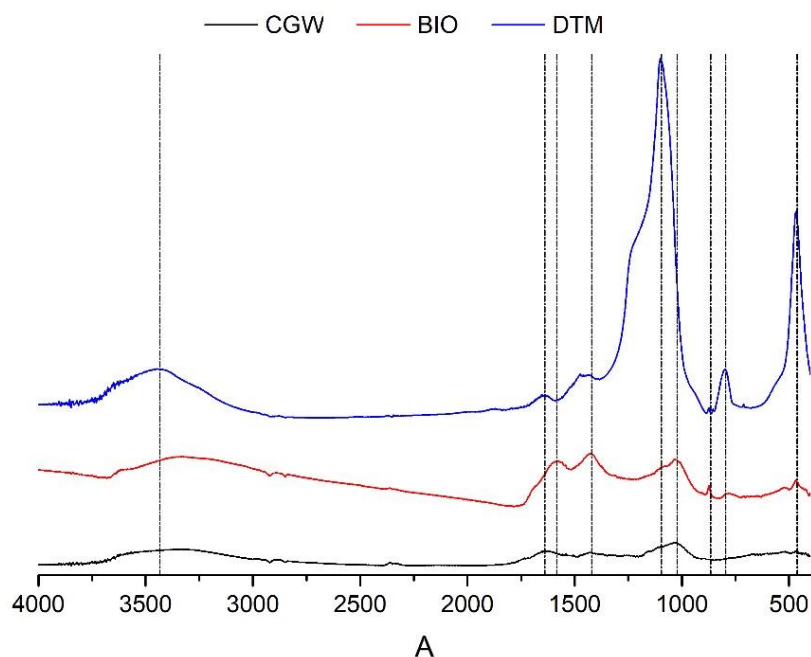
Στοιχείο (mg/kg)	CGW	BIO	DTM
Li	<DL	<DL	<DL
B	7.47	6.53	1.19
Na	132	121	19.5
Mg	1181	2722	91.3
Al	268	723	109
Si	107	117	73.3
K	2059	1862	<DL
Ca	4663	10385	5703
Cr	3.02	5.47	0.42
Fe	434	1381	49.3
Ni	4.51	10.3	0.48
Cu	1.86	3.31	0.53
Zn	10.1	13.1	6.21
As	<DL	<DL	<DL
Mo	0.97	0.16	0.08
Cd	<DL	<DL	<DL
Hg	0.88	0.88	0.63
Pb	<DL	0.27	<DL

Παρατηρείται ότι και στα τρία υλικά, οι τιμές του μολύβδου και του καδμίου είναι πολύ χαμηλές έως και μη ανιχνεύσιμες, συνεπώς, η χρήση τους για την απομάκρυνση των συγκεκριμένων μετάλλων από υδατικά διαλύματα θεωρείται συμβατή. Τα εξεταζόμενα υλικά εμφανίζονται πλούσια σε ασβέστιο, συγκεκριμένα το BIO παρουσιάζει μια περιεκτικότητα σε ασβέστιο ίση με 10385 mg/kg, ενώ για τα CGW και DTM οι

αντίστοιχες τιμές είναι 4663 mg/kg και 5703 mg/kg, αντίστοιχα. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι η περιεκτικότητα σε μαγνήσιο τόσο του αποβλήτου εκκοκκισμού, όσο και του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος είναι υψηλή, κατατάσσοντάς το μαγνήσιο ως το δεύτερο σε αφθονία μέταλλο. Αναφορικά με το κάλιο, τα αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι το CGW και το BIO περιέχουν 2059 mg/kg και 1862mg/kg, αντίστοιχα, ενώ στο DTM το μέταλλο δεν εντοπίστηκε. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές των υπολοίπων τοξικών μετάλλων είναι ιδιαίτερα χαμηλές έως και μη ανιχνεύσιμες, γεγονός που συμφωνεί με τα ευρήματα παρόμοιων μελετών (Αϊβαλιώτη, 2011; Miller, 2009; Zabaniotou & Andreou, 2010).

5.1.2 Φασματοσκοπική μέθοδος (FT-IR)

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης FT-IR, προέκυψαν τα αποτελέσματα που συγκεντρώνονται στην *Εικόνα 10*:



Εικόνα 11: Αποτελέσματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).

Στο παραπάνω διάγραμμα αποτυπώνονται τα φάσματα του αποβλήτου εκκοκκισμού βάμβακος, του βιοεξανθρακώματος και του διατομίτη. Οι τιμές των κορυφών κάθε φάσματος που αντιστοιχούν στις κύριες δονήσεις των δεσμών που αντιπροσωπεύουν, συνοψίζονται στον *Πίνακα 7*, και παρακάτω ακολουθεί η αναλυτική ερμηνεία κάθε κορυφής ξεχωριστά.

Πίνακας 7: Δεσμοί συχνοτήτων μεθόδου FT-IR.

ΣΥΧΝΟΤΗΤΕΣ FT-IR	ΔΕΣΜΟΙ
3434	O – H εκτατικός / υδροξυλικός
1639	C = O εκτατικός C = C αρωματικός
1583	C = O εκτατικός C = C αρωματικός COO ⁻ καρβοξυλικός
1419	O – H κάμψης C = O εκτατικός C - C αρωματικός
1096	C - O εκτατικός
1021	C – OH καρβοξυλικός
866	C – H αρωματικός C-H εκτατικός
795	C=C αρωματικός
462	Si – O - Si εκτατικός

Η κορυφή 3434 cm^{-1} στην περιοχή προσεγγιστικά $3540\text{-}3170\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στις εκτατικές δονήσεις του δεσμού O-H, υποδεικνύοντας την παρουσία υδροξυλομάδων, απορροφημένου νερού και ενώσεων που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου, όπως οι αλκοόλες και τα καρβοξυλικά οξέα. Η κορυφή αυτή φανερώνει την ύπαρξη πολικών ενώσεων και υγρασίας στο biochar (Deng et al., 2023; Liu et al., 2022; Yang et al., 2020). Η κορυφή 1639 cm^{-1} στην περιοχή προσεγγιστικά $1660\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στις εκτατικές δονήσεις των δεσμών C=C και C=O. Ο δεσμός C=C υποδεικνύει την παρουσία αλκενίων ή συζευγμένων αρωματικών δομών, ενώ ο δεσμός C=O συνδέεται με καρβονυλικές ομάδες, όπως κετόνες και καρβοξυλικά οξέα. Και οι δύο δεσμοί συμβάλλουν στη χημική δραστηριότητα και την προσροφητική ικανότητα του biochar (Deng et al., 2023; Liu et al. 2022; Yang et al., 2020). Η κορυφή 1583 cm^{-1} στην περιοχή προσεγγιστικά $1590\text{-}1574\text{ cm}^{-1}$, υποδεικνύει την παρουσία δεσμών C=O, που σχετίζονται με καρβοξυλικές ομάδες, καθώς και δεσμών COO⁻, που αντιστοιχούν σε καρβοξυλικά άλατα. Επιπλέον, ο δεσμός C=C φανερώνει συζευγμένες αρωματικές δομές ή αλκένια, επιβεβαιώνοντας έτσι τη σύνθεση των αρωματικών και πολικών ομάδων στο βιοεξανθράκωμα (Deng et al., 2023; Liu et al., 2022; Plácido et al., 2019; Zhang et al., 2024). Η κορυφή 1419 cm^{-1} στην περιοχή προσεγγιστικά $1490\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$ υποδεικνύει τη σημαντική παρουσία δονήσεων λόγω κάμψης του δεσμού O-H, που συχνά σχετίζεται με φαινολικές ομάδες ή επιφανειακές υδροξυλομάδες στο βιοεξανθράκωμα. Επίσης, οι δονήσεις C=C και C-C είναι τυπικές σε δομές αρωματικών ενώσεων ή καρβονυλικών ομάδων, συχνά παρατηρούμενες σε υλικά που έχουν υποστεί πυρόλυση. Η παρουσία τους δηλώνει δομές μερικώς αρωματικές ή οξειδωμένες στη σύνθεση του βιοεξανθρακώματος (Liu et al., 2022; Plácido et al., 2019). Η κορυφή 1096 cm^{-1} στην περιοχή προσεγγιστικά $1190\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ υποδεικνύει τις εκτατικές δονήσεις του δεσμού C-O, οι οποίες σχετίζονται με αιθέρες, αλκοόλες ή ομάδες που περιλαμβάνουν δεσμούς άνθρακα-οξυγόνου. Αυτή η δόνηση αντανakλά την παρουσία οξυγονούχων ομάδων που επηρεάζουν τις χημικές και προσροφητικές ιδιότητες του βιοεξανθράκωμα (Cuixia et al., 2020; Liu et al., 2022). Η κορυφή 1021

cm^{-1} στην περιοχή προσεγγιστικά $1060\text{-}890\text{ cm}^{-1}$ συνδέεται με τις δονήσεις του δεσμού C-OH, που συναντώνται σε καρβοξυλικές ομάδες. Αυτό δείχνει την παρουσία λειτουργικών πολικών ομάδων, οι οποίες ενισχύουν τη χημική δραστηριότητα και την ικανότητα προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος, ιδιαίτερα σε περιβάλλοντα με νερό ή άλλες πολικές ουσίες (Plácido et al., 2019). Η κορυφή 866 cm^{-1} στην περιοχή προσεγγιστικά $885\text{-}845\text{ cm}^{-1}$ σχετίζεται με εκτατικές δονήσεις του δεσμού C-H και με αρωματικούς δεσμούς C-H, υποδεικνύοντας την παρουσία αρωματικών δομών στο biochar. Αυτές οι δομές ενισχύουν τη σταθερότητα και την αρωματική φύση του υλικού, πράγμα βασικό για τη χημική δραστηριότητά του (Plácido et al., 2022). Η κορυφή 795 cm^{-1} στην περιοχή προσεγγιστικά $810\text{-}785\text{ cm}^{-1}$ σχετίζεται με δονήσεις κάμψης στην επιφάνεια του αρωματικού δακτυλίου λόγω δεσμών C=C. Οι δονήσεις αυτές αντανakλούν την παρουσία αρωματικών δομών στο βιοεξανθράκωμα, συμβάλλοντας στη σταθερότητα και στις προσροφητικές ιδιότητές του. (Feng et al., 2017). Η κορυφή 462 cm^{-1} στην περιοχή προσεγγιστικά $560\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ αντιστοιχεί στις εκτατικές δονήσεις του δεσμού Si-O-Si, χαρακτηριστικό που συναντάται στον διατομίτη. Αυτή η δόνηση επιβεβαιώνει την παρουσία πτητικών ενώσεων, οι οποίες συμβάλλουν στη σταθερότητα και στις φυσικοχημικές ιδιότητες τόσο του βιοεξανθρακώματος όσο και του διατομίτη (Yang et al., 2020).

5.1.3 Ανάλυση XRF (Φασματομετρία φθορισμού Ακτίνων-X)

Από την ανάλυση της φθορισμομετρίας ακτίνων X (XRF), προκύπτουν τα αποτελέσματα του Πίνακα 8:

Πίνακας 8: Αποτελέσματα της XRF για το βιοεξανθράκωμα

Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
1.57	0.31	0.03	3.48	0.03	0.00	1.91	0.97	79.63	0.09	0.00

Τα αποτελέσματα της XRF ανάλυσης επιβεβαιώνουν την κυρίαρχη παρουσία του SiO₂ (79.63%) στο βιοεξανθράκωμα από απόβλητα εκκοκκισμού βαμβακιού, αποδεικνύοντας τη δομική σταθερότητα και τη σύνδεσή του με φυτικής προέλευσης υλικά. Η ύπαρξη αλκαλικών και αλκαλικών οξειδίων, όπως το Na₂O (1.57%), το K₂O (3.48%) και το CaO (1.91%), προσδίδει αλκαλικό χαρακτήρα στο υλικό, ευνοώντας την προσρόφηση τοξικών μετάλλων μέσω ανταλλαγής κατιόντων. Παράλληλα, τα Fe₂O₃ (0.97%) και Al₂O₃ (0.97%) ενδέχεται να συνεισφέρουν στην προσρόφηση μέσω σχηματισμού δεσμών ή συμπλόκων με τα μέταλλα στόχους. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε άλλα οξείδια, όπως το MnO και το TiO₂, δείχνει ότι αυτά τα στοιχεία έχουν περιορισμένο ρόλο στη λειτουργικότητα του υλικού. Συνολικά, η ανάλυση καταδεικνύει ότι το βιοεξανθράκωμα διαθέτει χημικά χαρακτηριστικά κατάλληλα για τη δέσμευση τοξικών μετάλλων και συνεπώς, μπορεί και αξίζει να μελετηθεί η δυνατότητα χρήσης του σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.

5.2 Πειράματα πυρόλυσης

Η απόδοση της πυρόλυσης επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, τον ρυθμό θέρμανσης, τη διάρκεια παραμονής στην τελική θερμοκρασία αλλά και τη σύσταση της αρχικής βιομάζας. Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την πυρόλυση τείνει να μειώνει την απόδοση του στερεού υπολείμματος, δηλαδή του βιοεξανθρακώματος (Li et al., 2023; Yaashikaa et al., 2020). Η παραγωγή του βιοεξανθρακώματος έγινε μέσω πυρόλυσης του αποβλήτου εκκόκκισης βαμβακιού στους 400° C, για 3 h και με βήμα ~6.25° C. Η απόδοση της παραπάνω διεργασίας ήταν 49.1%. Η τιμή απόδοσης πυρόλυσης αυτή θεωρείται ικανοποιητική σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει σε παρόμοιες πρώτες ύλες και συνθήκες, και βρίσκεται εντός της ζώνης αποδόσεων (30-50%) (Al Afif et al., 2019; Liu et al., 2018; Song et al., 2025). Όπως έχει προαναφερθεί στον Πίνακα 5, η απώλεια πύρωσης είναι στο 13.2% και το ποσοστό τέφρας είναι στο 45.9%. Το ποσοστό τέφρας υποδεικνύει τη χαμηλή περιεκτικότητα σε ανόργανες ουσίες, κάνοντάς το βιοεξανθράκωμα κατάλληλο αντιρρυπαντικό υλικό. Το υψηλό ποσοστό του άνθρακα μαζί με αυτό του αζώτου, δείχνει την οργανική σύσταση λόγω της βιομάζας του αρχικού υλικού. Το χαμηλό ποσοστό του υδρογόνου και το σημαντικό ποσοστό του οξυγόνου, υποδεικνύουν την παρουσία καρβονυλικών και υδροξυλικών ομάδων στο υλικό. Όσον αφορά την ουδέτερη σχεδόν τιμή του pH γνωστοποιεί ότι το βιοεξανθράκωμα είναι ένα υλικό το οποίο δεν θα προκαλέσει ισχυρές μεταβολές στο εν λόγω πείραμα. Από την τιμή του pH μηδενικού φορτίου παρατηρείται ότι η επιφάνεια του υλικού αποκτά αρνητικό φορτίο σε ένα αλκαλικό περιβάλλον, ευνοώντας έτσι την προσρόφηση κατιόντων (Plácido et al., 2019; Wang et al., 2020). Συμπερασματικά, το εν λόγω βιοεξανθράκωμα παρουσιάζει ευνοϊκά χαρακτηριστικά για μια πιθανή αξιοποίησή του ως προσροφητικό μέσο.

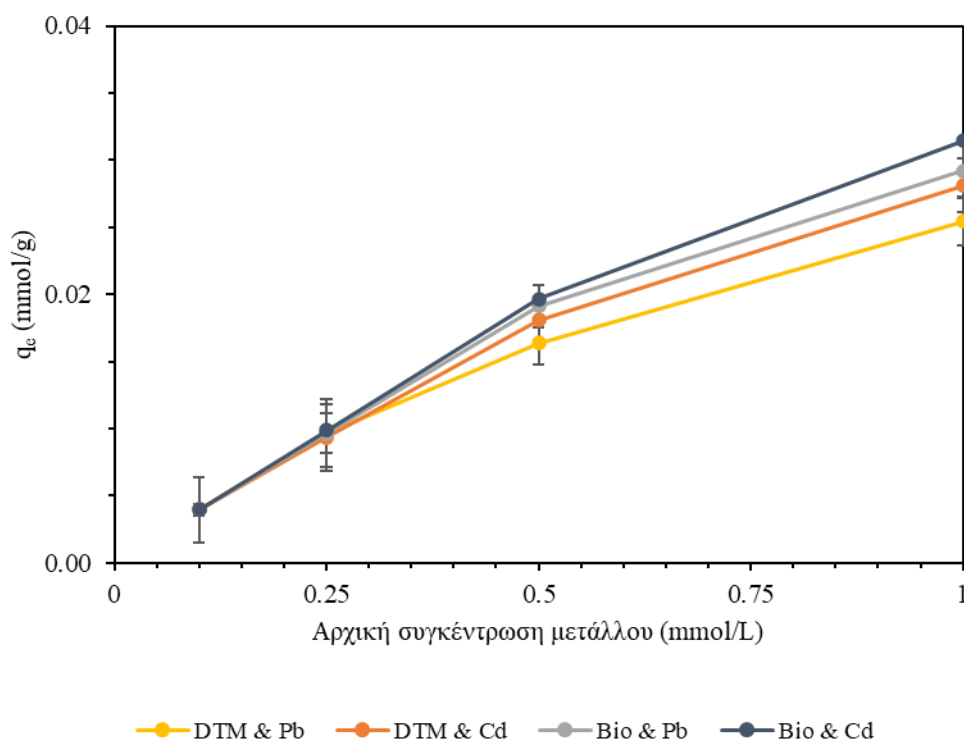
5.3 Δοκιμές προσρόφησης

Για την ορθή αξιολόγηση και διεξαγωγή των εν λόγω πειραμάτων, οι εργαστηριακές συνθήκες παρέμεναν σταθερές (θερμοκρασία, πίεση και υγρασία). Τα πειράματα είχαν σκοπό να παρέχουν πληροφορίες για την ευκρινή απόδοση των προσροφητικών υλικών σχετικά μην ικανότητα απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων από τα υγρά διαλύματα. Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν και τα αποτελέσματα παρατίθενται ως μέσοι όροι, ενώ οι γραμμές σφάλματος εκφράζουν την τυπική απόκλιση των μετρήσεων.

5.3.1 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης μετάλλων

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών για τη διερεύνηση της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης (0.1 έως 1 mmol/L) των μετάλλων καδμίου και μολύβδου (Cd και Pb) στο υδατικό διάλυμα.

Αρχικά, κατασκευάστηκε το διάγραμμα της *Εικόνας 12* της προσροφούμενης ποσότητας μετάλλου ανά μονάδα μάζας προσροφητή συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων.



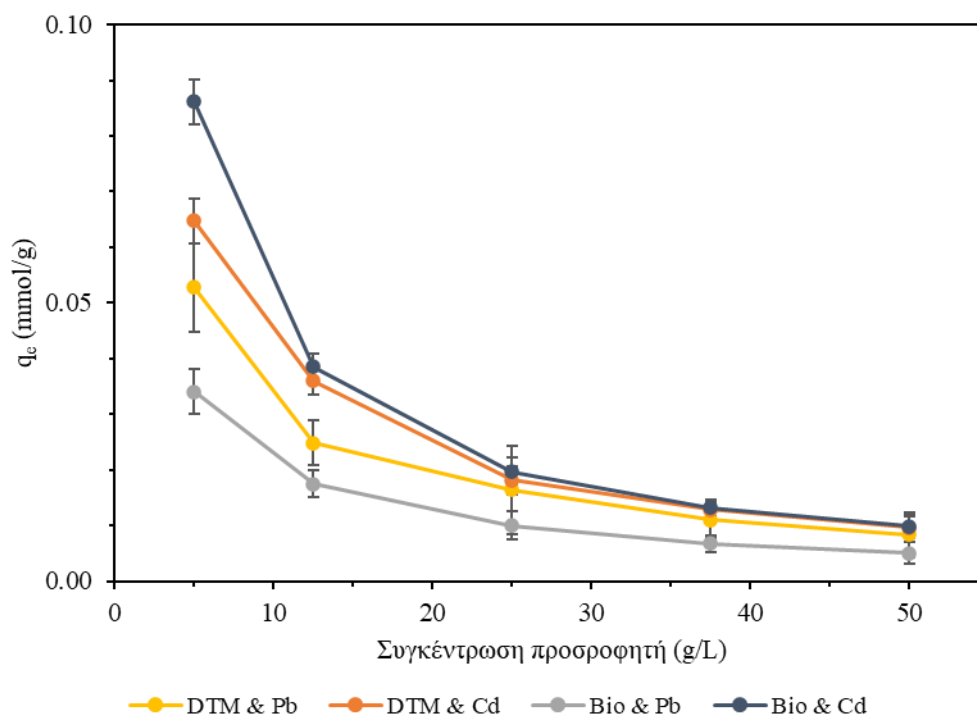
Εικόνα 12: Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης μετάλλων (Pb και Cd).

Στο διάγραμμα απεικονίζεται μια χαρακτηριστική ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης κατά την οποία η προσροφητική ικανότητα των υλικών αυξάνεται όσο αυξάνεται και η αρχική συγκέντρωση των τοξικών μετάλλων, ενώ στη συνέχεια η κλίση της καμπύλης μειώνεται, καθώς η αναλογία των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών σε σχέση με τα ιόντα των μετάλλων μειώνεται, υποδεικνύοντας τη μερική κάλυψη της επιφάνειας με ιόντα. Επιπρόσθετα και για τα τέσσερα διαλύματα, η συγκέντρωση στα 0.5 mmol/L, είναι η βέλτιστη τιμή προσρόφησης, καθώς εκεί παρατηρείται το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων μετάλλων, προσεγγίζοντας την ισορροπία στα διαλύματα και τον κορεσμό των ενεργών θέσεων (Ge et al., 2024). Η περαιτέρω αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων δεν επιφέρει κάποια σημαντική αλλαγή στην προσροφητική ικανότητα, επιβεβαιώνοντας έτσι το προηγούμενο συμπέρασμα.

5.3.2 Επίδραση μάζας προσροφητικού υλικού

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών διερεύνησης της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού από 5 έως 50 g/L, στην προσρόφηση του καδμίου (Cd) και μολύβδου (Pb) από τα υδατικά διαλύματα.

Αρχικά, κατασκευάστηκε το διάγραμμα της προσροφούμενης ποσότητας μετάλλου ανά μονάδα μάζας προσροφητή συναρτήσει της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στο υδατικό διάλυμα (Εικόνα 13).

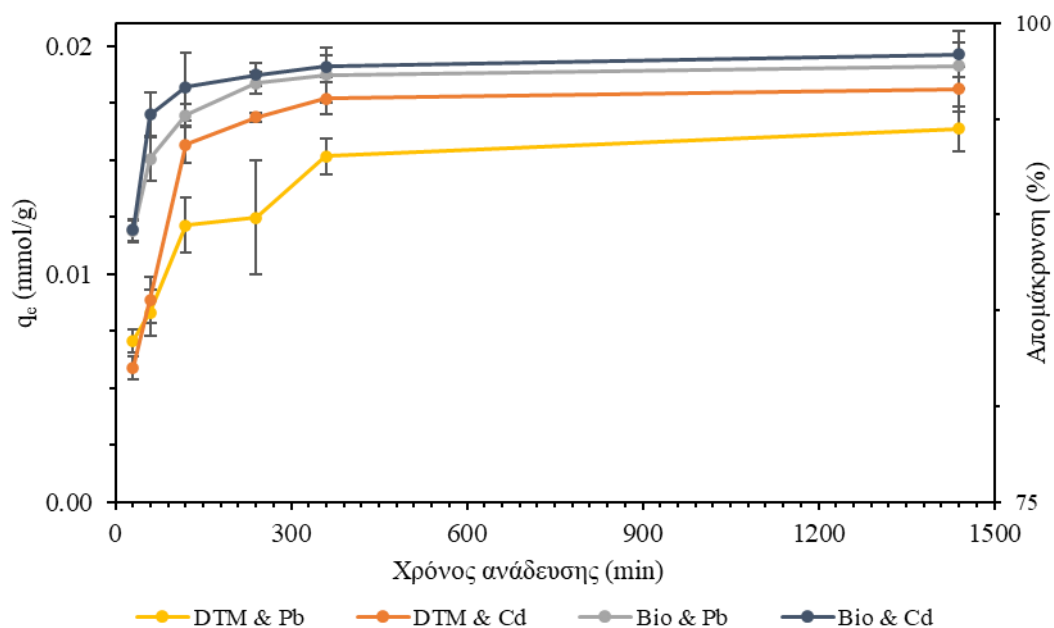


Εικόνα 13: Επίδραση συγκέντρωσης προσροφητή.

Στο διάγραμμα απεικονίζεται η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας απομάκρυνσης μετάλλων των προσροφητικών υλικών, ανάλογα με την αρχική συγκέντρωσή τους στο διάλυμα. Παρατηρείται ότι, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση, μειώνεται σταδιακά η προσροφητική ικανότητα έως ότου σταθεροποιηθεί. Αυτό αποδίδεται στην υπερκάλυψη των προσροφητικών θέσεων των επιφανειών όταν υπάρχει περίσσεια υλικού, σε σχέση με τα ιόντα των τοξικών μετάλλων του διαλύματος. Η αναλογία προσροφητικών θέσεων και ιόντων των μετάλλων, επηρεάζεται από το πόσο προσροφητικό υλικό υπάρχει στο δείγμα (Cui et al., 2019). Η πιθανότητα συσσωμάτωσης του υλικού αυξάνεται, όσο αυξάνεται και η συγκέντρωσή του, επηρεάζοντας την προσβασιμότητα των ιόντων στις θέσεις προσρόφησης. Στα διαλύματα του πειράματος, η βέλτιστη συγκέντρωση είναι 25 g/L, καθώς τείνει να επέλθει ισορροπία.

5.3.3 Επίδραση χρόνου επαφής

Τα αποτελέσματα της επίδρασης του χρόνου επαφής (30 έως 1440 min) στην προσρόφηση Cd και Pb από τα υδατικά διαλύματα, παρουσιάζονται στο διάγραμμα της Εικόνας 14. Το διάγραμμα απεικονίζει τη μεταβολή της προσροφούμενης ποσότητας μετάλλου ανά μονάδα μάζας προσροφητή, συναρτήσει του χρόνου επαφής.

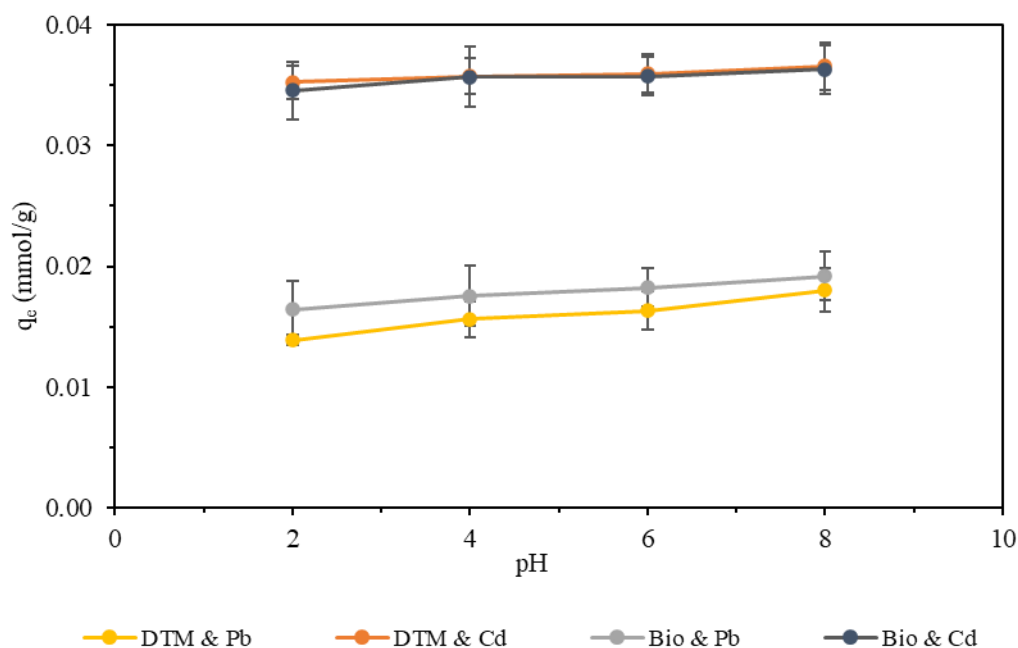


Εικόνα 14: Επίδραση χρόνου ανάδευσης.

Στο διάγραμμα παρουσιάζεται η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας των υλικών σε σχέση με τον χρόνο ανάδευσης των διαλυμάτων. Ο χρόνος επαφής επηρεάζει τον ρυθμό της προσρόφησης, καθώς στα πρώτα στάδια γίνεται με ταχύ ρυθμό και όσο επέρχεται η ισορροπία επιβραδύνεται, καταλήγοντας σε σημείο ισορροπίας. Με την προσέγγιση της ισορροπίας, οι ενεργές θέσεις των προσροφητικών υλικών έχουν πλέον καλυφθεί ή περιοριστεί, υποδηλώνοντας έτσι τη μη περεταίρω απομάκρυνση μετάλλων. Βέλτιστος χρόνος επαφής στη συγκεκριμένη περίπτωση θεωρήθηκαν τα 240 min, καθώς μετά παρατηρείται μια τάση προς δυναμική ισορροπία (Lin et al., 2023).

5.3.4 Επίδραση pH

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το pH του διαλύματος αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την αποτελεσματική απομάκρυνση τοξικών μετάλλων από υδατικά διαλύματα (Πελλέρα, 2010), καθώς η παρουσία όξινων ή βασικών συνθηκών καθορίζει σε μεγάλο βαθμό, το ποσοστό απομάκρυνσης του εκάστοτε μετάλλου που μελετάται. Τα αποτελέσματα της επίδρασης μεταβολής pH από 2 έως 8 στην προσρόφηση των μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα, παρουσιάζονται στην *Εικόνα 15*.

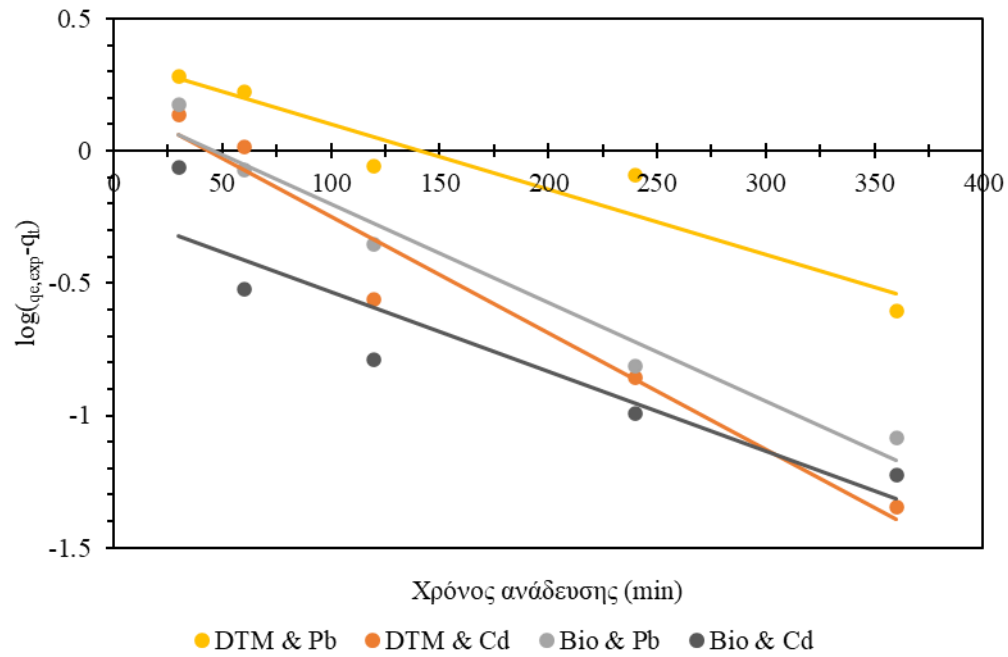


Εικόνα 15: Επίδραση pH διαλύματος.

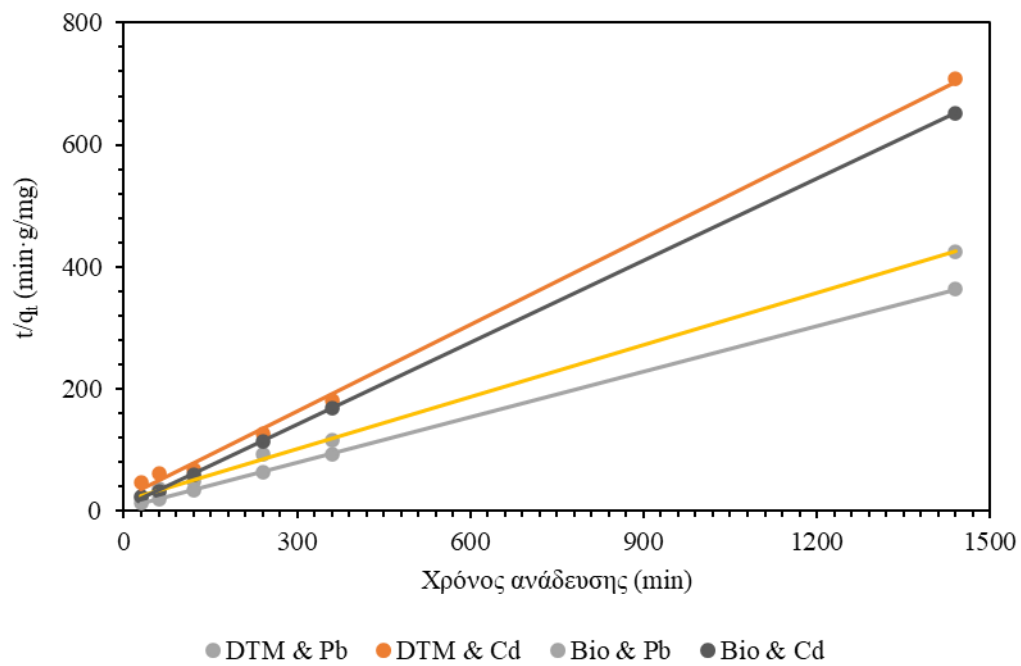
Στο διάγραμμα απεικονίζεται η μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας των υλικών σε σχέση με διάφορες τιμές pH. Η επίδραση του pH επηρεάζει τις φορτισμένες επιφάνειες των προσροφητικών υλικών, αλλά και των μετάλλων. Παρατηρείται στο διάγραμμα ότι σε όξινες συνθήκες, η απομάκρυνση των μετάλλων είναι χαμηλή, και όσο αυξάνεται το pH, αυξάνεται και η απομάκρυνση. Αυτό οφείλεται στον ανταγωνισμό των ιόντων υδρογόνου με τα ιόντα των μετάλλων για τις διαθέσιμες κενές θέσεις των προσροφητικών επιφανειών, με αποτέλεσμα, όταν μειώνονται τα ιόντα υδρογόνου, να αυξάνεται η ελκτικότητα των ιόντων των μετάλλων προς τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες (Rabiee Abyaneh et al., 2024).

5.4 Μελέτη κινητικής προσρόφησης

Η μελέτη κινητικής προσρόφησης αποτελεί κρίσιμο στάδιο για την κατανόηση του μηχανισμού απομάκρυνσης των τοξικών μετάλλων από τα δείγματα του πειράματος. Σκοπός είναι να διερευνηθεί η φύση της διαδικασίας, αν δηλαδή πρόκειται για φυσική ή χημική προσρόφηση, και ο ρυθμός με τον οποίο προσροφώνται τα μέταλλα από τους προσροφητές σε συνάρτηση με τον χρόνο. Τα δεδομένα αξιολογήθηκαν με βάση τον συντελεστή συσχέτισης (R^2), ο οποίος όσο πιο πολύ τείνει προς το 1, τόσο το ενίοτε μοντέλο περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα (Kowanga et al., 2016). Η προσρόφηση επιπλέον, επηρεάζεται από το είδος της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού και από το πορώδες αυτού (Komnitsas et al., 2017). Στα διαγράμματα της *Εικόνας 16* και της *Εικόνας 17* παρουσιάζονται τα μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης των μετάλλων και τον προσροφητών:



Εικόνα 16: Μοντέλο ψευδο-πρώτη τάξης.



Εικόνα 17: Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.

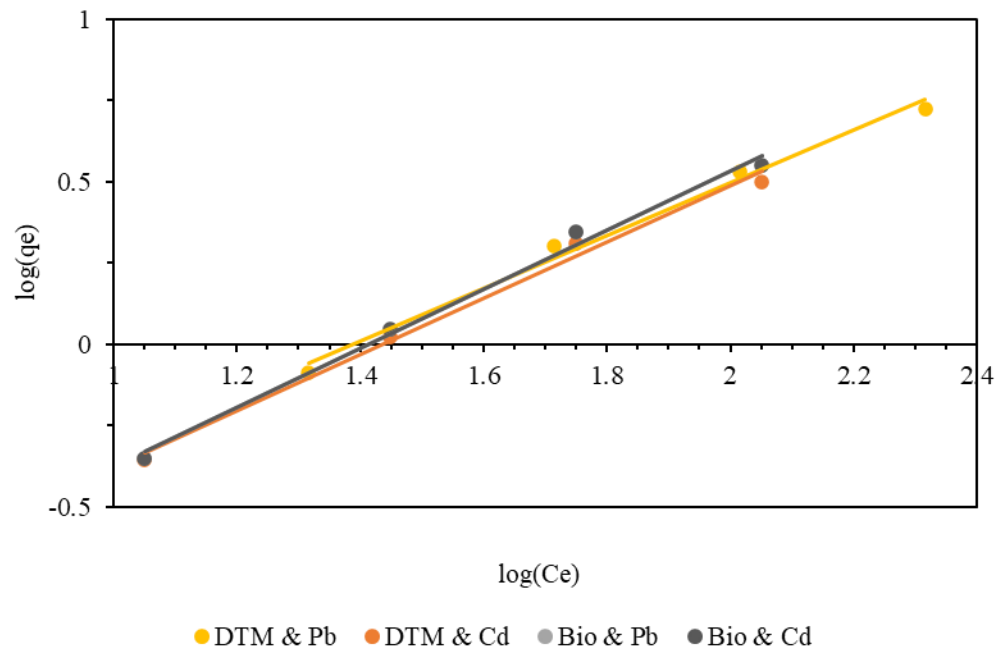
Πίνακας 9: Παράμετροι των μοντέλων κινητικής προσρόφησης.

Προσροφητής	Μέταλλο	Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης			
		$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	R^2
BIO	Cd	2.2079	0.0069	1.2646	0.8387
	Pb	3.9617	0.0085	1.9835	0.9672
DTM	Cd	2.0348	0.0101	2.3022	0.9559
	Pb	3.3898	0.0576	1.4674	0.9205
Προσροφητής	Μέταλλο	Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης			
		k_2 (g/mg·min)	q_e (mg/g)	$h=k_2 \cdot q_e^2$ (mg/min·g)	R^2
BIO	Cd	0.0327	2.2292	0.1625	1.0000
	Pb	0.0159	4.0080	0.2548	1.0000
DTM	Cd	0.0112	2.1057	0.0498	0.9984
	Pb	0.0050	3.5199	0.0624	0.9990

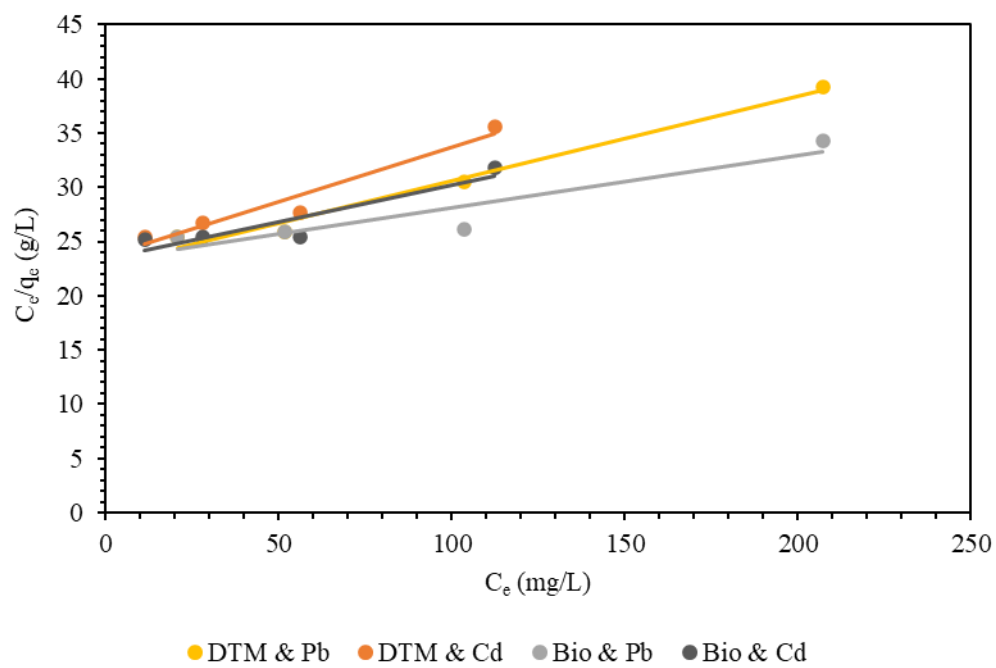
Στον παραπάνω Πίνακα 9 παρουσιάζονται οι παράμετροι των μοντέλων κινητικής προσρόφησης. Οι συντελεστές συσχέτισης είναι κοντά μεταξύ τους, με τον χαμηλότερο να είναι αυτός του καδμίου με το βιοεξανθράκωμα ($R^2 = 0.8387$). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, παρατηρήθηκε πως, σε όλα τα δείγματα ταιριάζει η ψευδο-δεύτερη τάξη, καθώς ο συντελεστής συσχέτισης είναι ίσος με 1 ή πολύ κοντά σε αυτό. Συμπεραίνεται ότι η προσρόφηση που συμβαίνει είναι χημική, δηλαδή τα ιόντα των μετάλλων αλληλοεπιδρούν με ομοιοπολικούς δεσμούς με αυτά των προσροφητικών επιφανειών. Είναι μια διαδικασία αργή αλλά σταθερή, εξασφαλίζοντας ένα βέλτιστο αποτέλεσμα (Ho et al., 1999). Μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα και ταχύτητα προσρόφησης εμφάνισε το βιοεξανθράκωμα απορροφώντας μόλυβδο, ενώ χαμηλότερη εμφάνισε ο διατομίτης απορροφώντας κάδμιο. Το βιοεξανθράκωμα τείνει να έχει υψηλότερη πορώδη δομή λόγω των οργανικών λειτουργικών ομάδων (όπως καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες), που διευκολύνουν την προσκόλληση του μολύβδου. Οι ομάδες αυτές, είναι φορτισμένες αρνητικά και για αυτό προσελκύουν τα θετικά ιόντα των μετάλλων, έχοντας ως αποτέλεσμα μια σταθερότερη και ισχυρότερη προσρόφηση (Zhao et al., 2020).

5.5 Μελέτη ισορροπίας προσρόφησης

Η μελέτη ισορροπίας προσρόφησης είναι ένα ουσιαστικό βήμα για την κατανόηση του τρόπου με τον οποίο τα υπό μελέτη τοξικά μέταλλα αλληλοεπιδρούν με τα προσροφητικά υλικά σε σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος. Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα ισόθερμων Freundlich και Langmuir. Το μοντέλο του Freundlich υποστηρίζει ότι η προσρόφηση δεν είναι ομοιόμορφη σε όλη την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και των ενεργών θέσεων αυτής, ενώ το μοντέλο του Langmuir υποστηρίζει ότι η προσρόφηση γίνεται ομοιόμορφα σε μια επιφάνεια με ίδιες ενεργές θέσεις, σχηματίζοντας ένα στρώμα προσροφούμενων μορίων (Yang et al., 2021). Η Εικόνα 18 και η Εικόνα 19 παρουσιάζουν τις ισόθερμες Freundlich και Langmuir, αντίστοιχα:



Εικόνα 18: Ισόθερμες Freundlich.



Εικόνα 19: Ισόθερμες Langmuir.

Πίνακας 10: Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης.

Προσροφητής	Μέταλλο	Ισόθερμη Freundlich				Ισόθερμη Langmuir		
		K (L/g)	n	1/n	R ²	Q (mg/g)	b (L/mg)	R ²
BIO	Cd	0.0515	1.0979	0.9108	0.9934	14.8148	0.0029	0.8502
	Pb	0.0587	1.1297	0.8852	0.9904	20.7039	0.0021	0.8742
DTM	Cd	0.0569	1.1549	0.8659	0.9929	9.9414	0.0043	0.9424
	Pb	0.0745	1.2321	0.8116	0.9900	12.8041	0.0034	0.9837

Ο Πίνακας 10 παρουσιάζει τις παραμέτρους των ισόθερμων προσρόφησης. Από αυτό, εύλογα προκύπτει ότι, για όλες τις περιπτώσεις, η ισόθερμη Freundlich περιγράφει καλύτερα τη διαδικασία της προσρόφησης, καθώς ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) είναι πιο κοντά στη μονάδα, σε σχέση με την ισόθερμη Langmuir. Μεγάλη απόκλιση στις δυο ισόθερμες παρατηρείται στο δείγμα του βιοεξανθρακώματος με το κάδμιο. Επιπλέον, παρατηρείται μεγάλη διαφορά στις τιμές παραμέτρου $1/n$ της ισόθερμης Freundlich, όπου η υψηλότερη ήταν αυτή του βιοεξανθρακώματος με το κάδμιο ($1/n = 0.9108$), ενώ η χαμηλότερη ήταν αυτή του διατομίτη με τον μόλυβδο ($1/n = 0.8116$). Η διαφορά αυτή υποδηλώνει ότι οι επιφάνειες των προσροφητικών υλικών παρουσιάζουν ετερογένεια ως προς τις ενεργές θέσεις τους. Όσο η τιμή του συντελεστή κυμαίνεται μεταξύ του μηδέν και της μονάδας, η προσρόφηση είναι ευνοϊκή (Kalam et al., 2021).

Η ισόθερμη Freundlich εφαρμόζεται σε ετερογενή συστήματα, κυρίως για οργανικές ενώσεις ή για αλληλεπιδραστικά είδη σε ενεργό άνθρακα (Foo et al., 2010). Αξίζει να σημειωθεί ότι στην ισόθερμη Langmuir, μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα παρουσίασε το βιοεξανθράκωμα με τον μόλυβδο ($Q = 20.7039$ mg/g), ενώ τη χαμηλότερη παρουσίασε ο διατομίτης με το κάδμιο ($Q = 9.9414$ mg/g). Τα αποτελέσματα αυτά συμβαδίζουν με άλλες έρευνες, οι οποίες υποδηλώνουν ότι το βιοεξανθράκωμα διαθέτει περισσότερες ενεργές και λειτουργικές ομάδες στην επιφάνειά του, γεγονός που ενισχύει την ικανότητά του να συγκρατεί τοξικά μέταλλα (Park et al., 2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως σκοπό την αξιοποίηση των αποβλήτων εκκόκκισης βάμβακος και τη διερεύνηση της προσροφητικής συμπεριφοράς του βιοεξανθρακώματος από τα απόβλητα εκκοκκισμού και του διατομίτη, ως προς την ικανότητά τους να απομακρύνουν δυο τοξικά μέταλλα, το κάδμιο και τον μόλυβδο, από υδατικά διαλύματα. Τα πιο βασικά συμπεράσματα και πιθανές μελλοντικές προτάσεις συνοψίζονται παρακάτω.

6.1 Συμπεράσματα

Τα πειραματικά δεδομένα κατέδειξαν ότι η παραγωγή βιοεξανθρακώματος μέσω πυρόλυσης του αποβλήτου που προκύπτει από τον εκκοκκισμό βάμβακος είναι εφικτή και με ικανοποιητική απόδοση (49.1%).

Οι δοκιμές προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν με χρήση βιοεξανθρακώματος και διατομίτη επιβεβαίωσαν ότι η διεργασία της προσρόφησης επηρεάζεται από τις συνθήκες του συστήματος (αρχική συγκέντρωση μετάλλων, μάζα προσροφητή, χρόνος και pH).

Όσον αφορά την αρχική συγκέντρωση των τοξικών μετάλλων, βρέθηκε ότι η βέλτιστη τιμή είναι η 0.5 mmol/L, καθώς εκεί παρατηρείται το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων μετάλλων. Η βέλτιστη μάζα των προσροφητών βρέθηκε να είναι η 50 g/L, καθώς εκεί τείνει προς ισορροπία συστήματος. Ο χρόνος επαφής βρέθηκε να είναι τα 240 min και όσον αφορά την επίδραση του pH στα πειράματα, βρέθηκε ότι για τιμές pH = 8 γίνονταν καλύτερη προσρόφηση των ιόντων των μετάλλων.

Η μελέτη των κινητικών προσρόφησης κατέδειξε ότι η ψευδο-δεύτερη τάξη ταιριάζει περισσότερο στα αποτελέσματα των πειραμάτων, καθώς ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) λαμβάνει τιμές που προσεγγίζουν τη μονάδα και συνεπώς, η προσρόφηση που λαμβάνει χώρα είναι χημική, έχοντας αργό ρυθμό με σταθερούς και ισχυρούς δεσμούς.

Αντίστοιχα, τα πειράματα ισορροπίας προσρόφησης, η ισόθερμη Freundlich ήταν εκείνη που περιέγραφε τα αποτελέσματα των πειραμάτων καλύτερα, καθώς ξανά ο συντελεστής συσχέτισης έτεινε προς τη μονάδα, γεγονός που υποδηλώνει ετερογενή επιφάνεια και πολλαπλές ενεργές θέσεις στους προσροφητές.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το βιοεξανθράκωμα έδειχνε να προσροφάει καλύτερα τα μέταλλα συγκριτικά με τον διατομίτη, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι είχαν μεγάλες αποκλείσεις.

6.2 Προτάσεις

Με το πέρας της παρούσης μελέτης, εύλογα συμπεραίνεται, ότι με τα παραπάνω αποτελέσματα θα μπορούσε να διεξαχθεί μια πιο εκτενέστερη μελέτη. Η προσρόφηση σαν μέθοδος είναι μια πολύ βοηθητική διαδικασία, που θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε ζητήματα του περιβάλλοντος. Το βιοεξανθράκωμα από τα απόβλητα εκκοκκισμού βάμβακος είναι ένα αξιόλογο προϊόν το οποίο, λόγω της αφθονίας των συγκεκριμένων αποβλήτων θα μπορούσε να αξιοποιηθεί ως ένα φθηνό προσροφητικό υλικό σε συνδυασμό με τα χαρακτηριστικά του που προδιαθέτουν μία προσρόφηση κοντά στις βέλτιστες συνθήκες. Ο διατομίτης είναι ένα γνωστό φυσικό προσροφητικό υλικό, το οποίο παρόλο που δεν υπερτερεί στα χαρακτηριστικά του για τη βέλτιστη προσρόφηση, με τις κατάλληλες προεπεξεργασίες και την αφθονία του, παρουσιάζει ενδιαφέρουσες δυνατότητες. Μελλοντικά, θα μπορούσαν να γίνουν μελέτες πάνω στην πιθανή αξιοποίηση τους για τον ίδιο σκοπό, κάτω από διαφορετικές συνθήκες εργαστηρίου, διαφορετικές θερμοκρασίες, διαφορετικά τοξικά μέταλλα, ίσως συγκρίνοντάς τους με άλλους προσροφητές αλλά και με προσμίξεις προσροφητικών υλικών και τοξικών μετάλλων. Η συνέχιση της έρευνας των υλικών αυτών συμβάλλει στη βελτίωση της αποδοτικότητάς τους, αλλά και την κατανόηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την πρακτική εφαρμογή τους σε διάφορα ζητήματα, όπως της απορρύπανσης του περιβάλλοντος.

Βιβλιογραφία

Διεθνής βιβλιογραφία

- Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource technology*, 98(12), 2243-2257.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., ... & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Al Afif, R., Anayah, S. S., & Pfeifer, C. (2020). Batch pyrolysis of cotton stalks for evaluation of biochar energy potential. *Renewable Energy*, 147, 2250-2258.
- Balali-Mood, M., Naseri, K., Tahergorabi, Z., Khazdair, M. R., & Sadeghi, M. (2021). Toxic mechanisms of five heavy metals: mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic. *Frontiers in pharmacology*, 12, 643972.
- Balistrieri, L. S., & Mebane, C. A. (2014). Predicting the toxicity of metal mixtures. *Science of the Total Environment*, 466, 788-799.
- Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian journal of chemistry*, 4(4), 361-377.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J. L., Harris, E., Robinson, B., & Sizmur, T. (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental pollution*, 159(12), 3269-3282.
- Bezerra, J., Turnhout, E., Vasquez, I. M., Rittl, T. F., Arts, B., & Kuyper, T. W. (2019). The promises of the Amazonian soil: shifts in discourses of Terra Preta and biochar. *Journal of Environmental Policy & Planning*, 21(5), 623-635.
- Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical engineering journal*, 157(2-3), 277-296.
- Bi, X., Feng, X., Yang, Y., Li, X., Shin, G. P., Li, F., ... & Fu, Z. (2009). Allocation and source attribution of lead and cadmium in maize (*Zea mays* L.) impacted by smelting emissions. *Environmental Pollution*, 157(3), 834-839.
- Bruun, E. W., Hauggaard-Nielsen, H., Ibrahim, N., Egsgaard, H., Ambus, P., Jensen, P. A., & Dam-Johansen, K. (2011). Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. *Biomass and Bioenergy*, 35(3), 1182-1189.
- Cabrera, A., Cox, L., Spokas, K. U. R. T., Hermosín, M. C., Cornejo, J., & Koskinen, W. C. (2014). Influence of biochar amendments on the sorption-desorption of aminocyclopyrachlor, bentazone and pyraclostrobin pesticides to an agricultural soil. *Science of the total environment*, 470, 438-443.
- Carocci, A., Catalano, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Genchi, G. (2016). Lead toxicity, antioxidant defense and environment. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 45-67.

- Chen, J., Tan, M., Li, Y., Zhang, Y., Lu, W., Tong, Y., Zhang, G., & Li, Y. (2005). A lead isotope record of Shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline. *Atmospheric Environment*, 39(7), 1245-1253.
- Cheng, H., & Hu, Y. (2010). Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: a review. *Environmental pollution*, 158(5), 1134-1146.
- Cheng, H., Zhang, Y., Meng, A., & Li, Q. (2007). Municipal solid waste fueled power generation in China: a case study of waste-to-energy in Changchun city. *Environmental science & technology*, 41(21), 7509-7515.
- Cui, L., Chen, T., Yin, C., Yan, J., Ippolito, J. A., & Hussain, Q. (2019). Mechanism of adsorption of cadmium and lead ions by iron-activated biochar. *BioResources*, 14(1), 842-857.
- Cuixia, Y., Yingming, X., Lin, W., Xuefeng, L., Yuebing, S., & Hongtao, J. (2020). Effect of different pyrolysis temperatures on physico-chemical characteristics and lead (II) removal of biochar derived from chicken manure. *RSC advances*, 10(7), 3667-3674.
- Demirbas, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *Journal of hazardous materials*, 167(1-3), 1-9.
- Deng, Z., Ma, P., & Xiang, P. (2023). The mechanism of Pb (II) and Cd (II) removal by coffee grounds biochar: Role of KOH modification.
- Egbuta, M. A., McIntosh, S., Waters, D. L., Vancov, T., & Liu, L. (2017). Biological importance of cotton by-products relative to chemical constituents of the cotton plant. *Molecules*, 22(1), 93.
- Ferjani, A. I., Jeguirim, M., Jellali, S., Limousy, L., Courson, C., Akrou, H., ... & Bennici, S. (2019). The use of exhausted grape marc to produce biofuels and biofertilizers: Effect of pyrolysis temperatures on biochars properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 425-433.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- Ge, S., Zhao, S., Wang, L., Zhao, Z., Wang, S., & Tian, C. (2024). Exploring adsorption capacity and mechanisms involved in cadmium removal from aqueous solutions by biochar derived from euhalophyte. *Scientific Reports*, 14(1), 450.
- Hanif, M. U., Zwawi, M., Capareda, S. C., Iqbal, H., Algarni, M., Felemban, B. F., ... & Waqas, A. (2020). Product Distribution and Characteristics of Pyrolyzing Microalgae (*Nannochloropsis oculata*), Cotton Gin Trash, and Cattle Manure as a Cobiomass. *Energies*, 13(4), 796.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Hu, X., & Ding, Z. (2009). Lead/cadmium contamination and lead isotopic ratios in vegetables grown in peri-urban and mining/smelting contaminated sites in Nanjing, China. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 82, 80-84.

- Ivanov, S. É., & Belyakov, A. V. (2008). Diatomite and its applications. *Glass & Ceramics*, 65.
- Jiang, J., Xu, R. K., Jiang, T. Y., & Li, Z. (2012). Immobilization of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of hazardous materials*, 229, 145-150.
- Kalam, S., Abu-Khamsin, S. A., Kamal, M. S., & Patil, S. (2021). Surfactant adsorption isotherms: A review. *ACS omega*, 6(48), 32342-32348.
- Kang, M. Y., Cho, S. H., Lim, Y. H., Seo, J. C., & Hong, Y. C. (2013). Effects of environmental cadmium exposure on liver function in adults. *Occupational and environmental medicine*, 70(4), 268-273.
- Komnitsas, K., Zaharaki, D., Bartzas, G., & Alevizos, G. (2017). Adsorption of scandium and neodymium on biochar derived after low-temperature pyrolysis of sawdust. *Minerals*, 7(10), 200.
- Koroneos, C. J., Boura, A., Filipopoulos, N., & Zabaniotou, A. A. . (1999). Technical, energy, environmental and financial analysis of alternative methods and new perspectives for agricultural wastes exploitation in Greece.
- Kowanga, K. D., Gatebe, E., Mauti, G. O., & Mauti, E. M. (2016). Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model and pseudo-second-order model studies of Cu (II) and Pb (II) using defatted Moringa oleifera seed powder. *The journal of phytopharmacology*, 5(2), 71-78.
- Lehmann, J. (2009). Terra preta Nova—where to from here. *Amazonian dark earths: Wim Sombroek's vision*, 473-486.
- Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2024). *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*. Taylor & Francis.
- Li, H., Dong, X., da Silva, E. B., de Oliveira, L. M., Chen, Y., & Ma, L. Q. (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, 178, 466-478.
- Li, Y., Gupta, R., Zhang, Q., & You, S. (2023). Review of biochar production via crop residue pyrolysis: Development and perspectives. *Bioresource technology*, 369, 128423.
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J. O., Thies, J., Luizão, F. J., Petersen, J., & Neves, E. G. (2006). Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil science society of America journal*, 70(5), 1719-1730.
- Lin, W., Zhou, J., & Sun, S. (2023). Cadmium and lead removal by Mg/Fe bimetallic oxide-loaded sludge-derived biochar: batch adsorption, kinetics, and mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(37), 86866-86878.
- Liu, S., Peng, S., Zhang, B., Xue, B., Yang, Z., Wang, S., & Xu, G. (2022). Effects of biochar pyrolysis temperature on thermal properties of polyethylene glycol/biochar composites as shape-stable biocomposite phase change materials. *RSC advances*, 12(16), 9587-9598.
- Liu, Z., Niu, W., Chu, H., Zhou, T., & Niu, Z. (2018). Effect of the carbonization temperature on the properties of biochar produced from the pyrolysis of crop residues. *BioResources*, 13(2), 3429-3446.

- Mantonanaki, A., Pelleri, F. M., & Gidarakos, E. (2015, September). Use of biochar generated from spent coffee grounds for the removal of Zn (II) from aqueous solutions. In *Proceedings of the 14th international conference on environmental science and technology, Rhodes, Greece* (pp. 3-5).
- Mekonnen Mossissa, H., M Afessa, M., T Nega, D., Ahsan Amjed, M., & Venkata Ramayya, A. (2024). Opportunities and challenges of harnessing biomass wastes for decentralized heat and energy generation and climate mitigation via fluidized-bed gasification pathway. *From Biomass to Biobased Products*, 2-31.
- Metcalf & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. New York: McGraw-Hill.
- Mudgal, V., Madaan, N., Mudgal, A., Singh, R. B., & Mishra, S. (2010). Effect of toxic metals on human health. *Open Nutraceuticals J*, 3(1), 94-99.
- Naji, H. A. (2018). Pathogenetic-based toxic-effects of cadmium chloride in Wistar rats. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 10(11), 2912-2915.
- Oh, T. K., Choi, B., Shinogi, Y., & Chikushi, J. (2012). Characterization of biochar derived from three types of biomass.
- Pariyar, P., Kumari, K., Jain, M. K., & Jadhao, P. S. (2020). Evaluation of change in biochar properties derived from different feedstock and pyrolysis temperature for environmental and agricultural application. *Science of the Total Environment*, 713, 136433.
- Park, J. H., Choppala, G. K., Bolan, N. S., Chung, J. W., & Chuasavathi, T. (2011). Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and soil*, 348(1), 439-451.
- Pelleri, F. M., Regkouzas, P., Manolikaki, I., & Diamadopoulos, E. (2021). Biochar production from waste biomass: Characterization and evaluation for agronomic and environmental applications. *Detritus*, 17, 15-29.
- Plácido, J., Bustamante-López, S., Meissner, K. E., Kelly, D. E., & Kelly, S. L. (2019). Comparative study of the characteristics and fluorescent properties of three different biochar derived-carbonaceous nanomaterials for bioimaging and heavy metal ions sensing. *Fuel Processing Technology*, 196, 106163.
- Rabiee Abyaneh, M., Nabi Bidhendi, G., & Daryabeigi Zand, A. (2024). Pb (II), Cd (II), and Mn (II) adsorption onto pruning-derived biochar: physicochemical characterization, modeling and application in real landfill leachate. *Scientific Reports*, 14(1), 3426.
- Rahman, Z., & Singh, V. P. (2019). The relative impact of toxic heavy metals (THMs)(arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environmental monitoring and assessment*, 191, 1-21.
- Rawat, J., Saxena, J., & Sanwal, P. (2019). Biochar: a sustainable approach for improving plant growth and soil properties. In *Biochar-an imperative amendment for soil and the environment*. IntechOpen.
- Sinicropi, M. S., Amantea, D., Caruso, A., & Saturnino, C. (2010). Chemical and biological properties of toxic metals and use of chelating agents for the

- pharmacological treatment of metal poisoning. *Archives of toxicology*, 84, 501-520.
- Sinicropi, M. S., Caruso, A., Capasso, A., Palladino, C., Panno, A., & Saturnino, C. (2010). Heavy metals: Toxicity and carcinogenicity. *Pharmacologyonline*, 2, 329-333.
- Song, Z., Lian, X., Ran, J., Zheng, X., Wang, X., & Lian, X. (2025). Effect of Cotton Stalk Biochar Content on the Properties of Cotton Stalk and Residual Film Composites. *Agriculture*, 15(12), 1243.
- Steiner, C., Glaser, B., Geraldes Teixeira, W., Lehmann, J., Blum, W. E., & Zech, W. (2008). Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal. *Journal of plant nutrition and soil science*, 171(6), 893-899.
- Stylianou, M., Christou, A., Dalias, P., Polycarpou, P., Michael, C., Agapiou, A., ... & Fatta-Kassinos, D. (2020). Physicochemical and structural characterization of biochar derived from the pyrolysis of biosolids, cattle manure and spent coffee grounds. *Journal of the energy institute*, 93(5), 2063-2073.+
- Takal, D. (2024). *FEASIBILITY OF COTTON GIN WASTE (CGW) BIOCHAR PRODUCTION IN THE TEXAS PANHANDLE: LAB-TO PILOT-SCALE INVESTIGATIONS* (Doctoral dissertation).
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70-85.
- Taskin, E., de Castro Bueno, C., Allegretta, I., Terzano, R., Rosa, A. H., & Loffredo, E. (2019). Multianalytical characterization of biochar and hydrochar produced from waste biomasses for environmental and agricultural applications. *Chemosphere*, 233, 422-430.
- Wang, W., Liu, X., Zhao, L., Guo, D., Tian, X., & Adams, F. (2006). Effectiveness of leaded petrol phase-out in Tianjin, China based on the aerosol lead concentration and isotope abundance ratio. *Science of the Total Environment*, 364(1-3), 175-187.
- Wang, X., Guo, Z., Hu, Z., & Zhang, J. (2020). Recent advances in biochar application for water and wastewater treatment: a review. *PeerJ*, 8, e9164.
- Woolf, D., Amonette, J. E., Street-Perrott, F. A., Lehmann, J., & Joseph, S. (2010). Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature communications*, 1(1), 56.
- Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Varjani, S., & Saravanan, A. J. B. R. (2020). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology reports*, 28, e00570.
- Yang, D., Wang, L., Li, Z., Tang, X., He, M., Yang, S., ... & Xu, J. (2020). Simultaneous adsorption of Cd (II) and As (III) by a novel biochar-supported nanoscale zero-valent iron in aqueous systems. *Science of the Total Environment*, 708, 134823.

- Yang, Z., Gluesenkamp, K. R., & Frazzica, A. (2021). Equilibrium vapor pressure properties for absorbent and adsorbent materials. *International Journal of Refrigeration*, 124, 134-166.
- Zabaniotou, A. A., Roussos, A. I., & Koroneos, C. J. (2000). A laboratory study of cotton gin waste pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 56(1), 47-59.
- Zhang, Y., Chen, Y., Meng, A., Li, Q., & Cheng, H. (2008). Experimental and thermodynamic investigation on transfer of cadmium influenced by sulfur and chlorine during municipal solid waste (MSW) incineration. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2), 309-319.
- Zhang, Y., Zhou, W., Liu, C., Liu, G., Li, Y., Ding, B., ... & Zhang, Z. (2024). Remediation of Pb and Cd contaminated sediments by wheat straw biochar and microbial community analysis. *Environmental Technology & Innovation*, 36, 103849.
- Zhao, M., Dai, Y., Zhang, M., Feng, C., Qin, B., Zhang, W., ... & Qiu, R. (2020). Mechanisms of Pb and/or Zn adsorption by different biochars: Biochar characteristics, stability, and binding energies. *Science of the Total Environment*, 717, 136894.

Ελληνική βιβλιογραφία

- Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., & West, R. (2002). Σχεδιασμός και οικονομική μελέτη εγκαταστάσεων για μηχανικούς. 4η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- Αϊβαλιώτη, Μ. (2011). Αποκατάσταση υδάτων ρυπασμένων από BTEX και MTBE με χρήση φυσικού και τροποποιημένου διατομίτη. Σύγκριση και συνδυασμός με άλλα φυσικά προσροφητικά υλικά (Doctoral dissertation, Πολυτεχνείο Κρήτης. Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος).
- Ανδρούτσου-Βασιλάκη, Π. (2021). Παραγωγή βιοεξανθρακώματος από φύλλα αλόης και στέμφυλα για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων.
- Αχειλάς Ι. (2015). Επίδραση θερμικής επεξεργασίας στην παραγωγή μεθανίου από αγροβιομηχανικά απόβλητα.
- Γαλανοπούλου-Σενδουκά Σ. (2002). Βιομηχανικά Φυτά-Βαμβάκι και υπόλοιπα κλωστικά Ελαιοδοτικά-Ζαχαρότευτλα-Καπνός. Αθήνα: Εκδόσεις Σταμούλη, 2.
- Γεντεκάκης, Ιωάννης;. (n.d.). Φυσικές Διεργασίες, ΑΝΑΛΥΣΗ & ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, Ιωάννης Γεντεκάκης, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά. Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.
- Γεωργίτης-Κουμουνδούρος, Χ. (2006). Επίδραση της κομποστοποίησης υπολειμμάτων εκκοκκισμού βαμβακιού σε καλλιέργεια σπανακιού, ρεπανιού και μαρουλιού σε διάφορες εποχές σποράς στο αγρόκτημα του Βελεστίνου (Bachelor's thesis).
- Γιδαράκος, Ε. (2006). Επικίνδυνα απόβλητα: διαχείριση και επεξεργασία. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις ΖΥΓΟΣ.

- Γιδαράκος, Ε., & Αϊβαλιώτη, Μ. (2005). Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους. *Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις ΖΥΓΟΣ*.
- Δεληγιάννη, Χ. (2020). Προσρόφηση χαλκού σε ενεργό βιοεξανθράκωμα μετά από πυρόλυση ελαιοπυρήνα.
- Διαμαντόπουλος, Ε. (2004). Προσρόφηση. Σημειώσεις Μαθήματος. Χανιά.
- Θεοχάρης, Ν. (2017). Αναερόβια χώνευση στερεών αποβλήτων εκκοκκιστηρίου . Διπλωματική Εργασία Πολυτεχνείου Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, 28-30.
- Κοττά, Σ. (2018). Παραγωγή, διαχείριση και αξιοποίηση αποβλήτων εκκοκκιστηρίων βάμβακος. Μελέτη περίπτωσης εκκοκκιστηρίου στη Λαμία.
- Λάλλα, Ν. & Μπάρδας, Χ. (2011). Η βαμβακοκαλλιέργεια στην περιφέρεια της Θεσσαλίας, προβλήματα και προοπτικές.
- Μαντωνανάκη, Α. (2014). *Έρευνα απομάκρυνσης Cu (II) και Pb (II) από υδατικό διάλυμα με χρήση βιοεξανθράκωματος (biochar) σε πειράματα συνεχούς ροής* (Master's thesis, Technical University of Crete (Greece)).
- Ξεζάκης, Κ. Γ. (2013). Μικροβιακή ποικιλομορφία κατά τη συγκομποστοποίηση υπολειμμάτων εκκοκκισμού βάμβακος.
- Πελλέρα, Φ.-Μ. (2010). Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιοεξανθράκωμα (biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων.
- Σιδέρη, Ι. Ν. Β. (2011). *Ολοκληρωμένη χρήση της πυρόλυσης για την αξιοποίηση της βιομάζας στην παραγωγή καυσίμων* (Bachelor's thesis).
- Τεχνίτη, Σ. (2012). Μελέτη χαρακτηρισμού και αξιοποίησης αγροβιομηχανικών αποβλήτων σε δομικά υλικά.
- Χρυσικόπουλος, Κ. (2013). Εισαγωγή στις διεργασίες καθαρισμού νερού και λυμάτων. *Εκδόσεις Τζιολα*.
- Χρυσικόπουλος, Κ. (2016). Σημειώσεις μαθήματος Χημικών Διεργασιών. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.