



ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

‘Μελέτη της προσρόφησης καδμίου από λιγνίτη χαμηλής θερμογόνου δύναμης.
Διερεύνηση της ενίσχυσης της προσροφητικής ικανότητας’

Κατσουράκης Φώτης

Εξεταστική Επιτροπή :

Πεντάρη Δέσποινα, Λέκτορας (Επιβλέπουσα)
Αλεβίζος Γεώργιος, Επίκουρος Καθηγητής
Βάμβουκα Δέσποινα, Καθηγήτρια

Χανιά 2015

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής καθώς και για τις σημαντικές γνώσεις που αποκόμισα κατά τη διάρκεια της παρουσίας μου στο εργαστήριο Ανόργανης και Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Δέσποινα Πεντάρη, τον κο Αλεβίζο Γεώργιο και την κα Βάμβουκα Δέσποινα.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω την κα Παντελάκη Όλγα και την κα Ρεπούσκου Ευτυχία για την εργαστηριακή βοήθεια που μου παρείχαν.

Τέλος , θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και εκείνους οι οποίοι διαδραμάτισαν, με την παρουσία τους και τις συμβουλές τους, σημαντικό ρόλο στη μέχρι σήμερα πορεία μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της προσρόφησης καδμίου (Cd) από λιγνίτη χαμηλής ποιότητας καθώς και η σύγκριση της με την προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα. Επίσης μελετήθηκε η ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας του λιγνίτη και του ενεργού άνθρακα, με την προσθήκη νανοσωματιδίων σιδήρου στα οργανικά υλικά χρησιμοποιώντας σαν πηγή σιδήρου τρισθενή χλωριούχο σίδηρο (FeCl_3). Για τη μελέτη της ενίσχυσης της προσροφητικής ικανότητας του λιγνίτη (MT2) και του ενεργού άνθρακα (AC) παρασκευάστηκαν δύο προσροφητικά υλικά που αποτελούνται :

A) Το πρώτο από λιγνίτη MT2 και νάνο-σωματίδια χλωριούχου σιδήρου (FeCl_3)

B) Το δεύτερο από ενεργό άνθρακα και νάνο-σωματίδια χλωριούχου σιδήρου (FeCl_3).

Μετά την παρασκευή των προϊόντων ακολούθησε ο χαρακτηρισμός τους και η διερεύνηση της προσροφητικής τους ικανότητας . Ο χαρακτηρισμός έγινε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και μέτρηση της ειδικής επιφάνειας με φυσική ρόφηση αερίου (BET). Η διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας του λιγνίτη και του ενεργού άνθρακα καθώς και των ενισχυμένων τελικών προϊόντων (ενεργός άνθρακας/σίδηρος και λιγνίτης/σίδηρος) πραγματοποιήθηκε με κινητικά πειράματα και πειράματα ισορροπίας (ισόθερμες). Τα πειραματικά δεδομένα των ισόθερμων συγκρίθηκαν με τα μοντέλα Freundlich και Langmuir στη γραμμικοποιημένη τους μορφή με σκοπό να ελεγχθεί ποιο από τα δύο μοντέλα ανταποκρίνεται καλύτερα στα δικά μας πειραματικά δεδομένα.

Από τα κινητικά πειράματα προσρόφησης προκύπτει ότι επέρχεται ισορροπία και για τα 4 υλικά περίπου στις 12 ώρες. Σε κατάσταση ισορροπίας ο λιγνίτης παρουσιάζει ικανοποιητική προσροφητική ικανότητα της τάξεως των 15,5 mg καδμίου ανά γραμμάριο λιγνίτη, μικρότερη από την προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα που είναι της τάξεως των 18,3 mg καδμίου ανά γραμμάριο ενεργού άνθρακα. Η προσθήκη νανοσωματιδίων σιδήρου στα οργανικά υλικά αύξησε σημαντικά την προσροφητική τους ικανότητα έχοντας μάλιστα πιο δραστική επίδραση στην προσροφητική ικανότητα του λιγνίτη. Έτσι σε κατάσταση ισορροπίας το υλικό λιγνίτη / σιδήρου (MT2Fe) παρουσιάζει προσροφητική ικανότητα της τάξεως των 22,8 mg καδμίου ανά γραμμάριο MT2Fe οριακά μεγαλύτερη από την προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα/ σιδήρου (ACFe) που είναι της τάξεως των 22,4 mg καδμίου ανά γραμμάριο ACFe.

Επίσης από τα πειράματα ισορροπίας προκύπτει ότι, το μέγιστο ποσοστό ρόφησης καδμίου παρατηρείται για συγκέντρωση καδμίου 10 mg/L, όπου προσροφάται στο MT2 το 90,2%, στο

AC το 91,5%, στο MT2Fe το 93,8% και στο ACFe το 92,8%. Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης των υλικών είναι για το MT2 25,5 mg/g, για τον AC 30 mg/g, για το MT2Fe 34,7 mg/g και για τον ACFe 36,5 mg/g για υδατικό διάλυμα καδμίου αρχικής συγκέντρωσης 1000ppm σε χρόνο 24 ώρες.

ABSTRACT

In the present thesis Cadmium (Cd) sorption by low-rank lignite (MT2) was studied. A comparison between the adsorption capacity of activated carbon (AC) and lignite is presented while the enhancement of the adsorption capacity, by adding nano-scale zero valent iron onto AC and MT2 was investigated. To study the enhancement of adsorption capacity, two materials were synthesized (MT2Fe, ACFe). The sorbents were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX) while their sorption efficiency, for Cd removal, was investigated with kinetic and equilibrium studies performed in batch conditions.

The experiments showed that sorption equilibrium was achieved within 12 h for all materials and that maximum adsorption capacity of MT2, AC, MT2Fe, and ACFe was 25.5 mg/g, 30 mg/g, 34.7mg/ and 36.5mg/g respectively. The results of the equilibrium experiments proved to fit better to the Freundlich equation. The addition of iron nanoparticles in organic materials significantly increased adsorptive capacity, having even more drastic effect on the adsorption capacity of lignite.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
Κεφάλαιο 1 ^ο	9
1.1 Λιγνίτης.....	9
1.1.1 Εισαγωγή.....	9
1.1.2 Χρήση λιγνίτη ως προσροφητικό υλικό.....	9
1.2 Ενεργός Άνθρακας.....	10
1.3 Νάνο-υλικά.....	10
1.3.1 Εφαρμογές Νανোসωματιδίων.....	12
1.3.2 Νανোসωματίδια Σιδήρου.....	13
1.3.2.1 Σύνθεση Νανοσιδήρου.....	13
1.3.2.2 Νανোসωματίδια Σιδήρου Για Την Αποκατάσταση Περιβάλλοντος.....	13
1.4 Περιβαλλοντική Ρύπανση Από Βαρέα Μέταλλα	15
1.4.1 Βαρέα Μέταλλα.....	15
1.4.2 Κάδμιο.....	17
1.4.3 Επιδράσεις Καδμίου Στον Ανθρώπινο Οργανισμό.....	18
1.5 Η Προσρόφηση Ως Διαδικασία Απορρύπανσης Των Υδάτων	19
1.5.1 Ρόφηση.....	19

1.5.2 Εξισώσεις Ισόθερμων.....	20
Κεφάλαιο 2ο.....	23
2.1 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS).....	23
2.1.1 Αρχή Λειτουργίας Του Φασματόμετρου Ατομικής Απορρόφησης.....	24
2.2 Μέτρηση Της Ειδικής Επιφάνειας Και Της Κατανομής Των Πόρων Με Φυσική Ρόφηση Αερίου (BET).....	25
2.2.1 Ειδική επιφάνεια.....	25
2.2.2 Ρόφηση Αερίου Σε Στερεό.....	26
2.2.3 Πειραματική Διαδικασία.....	26
2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	26
2.3.1 Αρχή Λειτουργίας SEM.....	27
Κεφάλαιο 3ο.....	28
3.1 Εισαγωγή.....	28
3.2 Λιγνίτης MT2 – Προέλευση Και Χαρακτηρισμός.....	29
3.3 Σύνθεση MT ₂ Fe και ACF _e	29
3.4 Δοκιμές Προσρόφησης Καδμίου.....	30
3.4.1 Κινητικά Πειράματα Προσρόφησης.....	30
3.4.2 Πειράματα Ισορροπίας.....	31
Κεφάλαιο 4ο.....	32
4.1 Χαρακτηρισμός Προϊόντος.....	32
4.2 Αποτελέσματα Πειραμάτων Προσρόφησης.....	35

4.2.1 Κινητικά Πειράματα.....	35
4.2.2 Ισόθερμες Προσρόφησης.....	40
Κεφάλαιο 5ο.....	51
5.1 Συμπεράσματα – Παρατηρήσεις.....	52
Βιβλιογραφία.....	54

Εισαγωγή

Στόχοι Της Παρούσας Διπλωματικής Εργασίας

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας λιγνίτη χαμηλής ποιότητας στην απομάκρυνση καδμίου (Cd) από το νερό, καθώς και η μελέτη της ενίσχυσης της προσροφητικής ικανότητας του λιγνίτη με την προσθήκη νανοσωματιδίων σιδήρου, χρησιμοποιώντας τρισθενή χλωριούχο σίδηρο (FeCl_3) σαν πηγή σιδήρου. Επίσης, σκοπός της εργασίας είναι η σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του λιγνίτη με την προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα. Η επίτευξη του στόχου αυτού θα συμβάλλει στην επίλυση του περιβαλλοντικού προβλήματος της μόλυνσης υδάτων από βαρέα μέταλλα και πιο συγκεκριμένα από κάδμιο, ενώ ταυτόχρονα αξιοποιείται λιγνίτης χαμηλής θερμογόνου δύναμης.

Δομή Διπλωματικής Εργασίας

Στο Κεφάλαιο 1 αναφέρεται ότι είναι χρήσιμο γύρω από το λιγνίτη, τον ενεργό άνθρακα, τα νανουλικά, τη διαδικασία της προσρόφησης και όποια άλλη θεωρητική έννοια χρειάζεται να επεξηγηθεί. Στο Κεφάλαιο 2 αναφέρονται συνοπτικά οι μέθοδοι και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των υλικών. Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται αναλυτική περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας για τη σύνθεση των υλικών και παρουσιάζονται οι δοκιμές προσρόφησης καδμίου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αναφέρονται και σχολιάζονται στο Κεφάλαιο 4. Τέλος στο Κεφάλαιο 5 αναφέρονται τα συμπεράσματα από την εκπόνηση των πειραμάτων, καθώς και τα συμπεράσματα από την επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Θεωρητικό Μέρος

1.1 Λιγνίτης

1.1.1 Εισαγωγή

Ο λιγνίτης ανήκει στους γαιάνθρακες με μικρό σχετικά βαθμό ενανθράκωσης. Στον όρο αυτό δεν αποδίδονται πάντα από όλους τους επιστήμονες οι ίδιες φυσικοχημικές ιδιότητες. Οι ίδιοι οι λιγνίτες ποικίλουν από κοίτασμα σε κοίτασμα και οι ποιοτικές αποκλίσεις θεωρούνται φυσιολογικές ακόμα και μέσα στο ίδιο το κοίτασμα. Οι λιγνίτες διακρίνονται στους μαλακούς (γαιώδεις) και στους σκληρούς (συμπαγείς, αλαμπείς ή στιλπνούς). Οι πρώτοι έχουν χρώμα σκούρο καστανό έως καστανόμαυρο, αποσαθρώνονται εύκολα, είναι λεπτοστρωματώδεις, φυλλώδεις και σπάνια συμπαγείς. Συχνά διακρίνονται σε αυτούς φυτικά λείψανα και ανόργανη ύλη (χαλαζίας, ασβεστίτης, γύψος, άστριοι, μαρμαρυγίες κ.α). Οι σκληροί λιγνίτες έχουν συναφείς χρωματισμούς, είναι συμπαγείς και σπάνια παρατηρούνται σε αυτούς φυτικά υπολείμματα ή κάποια στρώση. Στην Ελλάδα, υπάρχουν σημαντικά αποθέματα ενός άλλου τύπου λιγνίτη γνωστού ως ξυλίτης. Ο ξυλώδης τύπος αποτελείται κατά πλειοψηφία από συστατικά δέντρων (κορμοί, κλαδιά, ρίζες, φύλλα) και μερικές φορές φέρει ποσότητες ανόργανης ύλης. Ο ξυλίτης είναι σκληρός, συχνά ινώδης και για την κοπή του χρησιμοποιείται πριόνι. Τα λιγνιτικά αποθέματα της Ελλάδος εντοπίζονται στη Μεγαλόπολη, Πτολεμαΐδα, Αμύνταιο, Φλώρινα, Κομνηνά, Κοζάνη, Ελασσόνα και Δράμα.[1]

1.1.2 Ο Λιγνίτης ως Προσροφητικό Υλικό

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα τελευταία χρόνια στην τεχνολογία γαιανθράκων οι λεγόμενες εξωηλεκτρικές χρήσεις τους. Πρόκειται για εφαρμογές που χρησιμοποιούν τους <<χαμηλής>> αξίας λιγνίτες, οι οποίοι κρίνονται ακατάλληλοι για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, λόγω της χαμηλής θερμαντικής ικανότητας (θερμογόνος δύναμη) ή της υψηλής περιεκτικότητας σε ανόργανα ορυκτά (τέφρα). Μία από αυτές τις εφαρμογές είναι η χρήση αυτών των γαιανθράκων ως προσροφητικά υλικά στην επεξεργασία υδάτων με σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Η εφαρμογή αυτή έχει κεντρίσει το επιστημονικό ενδιαφέρον διότι πρόκειται για μια αποτελεσματική, απλή και οικονομική μέθοδο περιβαλλοντικής αποκατάστασης.[2]

1.2 Ενεργός Άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας (activated carbon) είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως ως προσροφητικό σε διάφορες βιομηχανίες, όπως είναι οι χημικές, οι πυρηνικές, οι φαρμακευτικές, οι βιομηχανίες τροφίμων και οι βιομηχανίες εξόρυξης. Τις τελευταίες δεκαετίες χρησιμοποιείται για εφαρμογές που σχετίζονται με την προστασία του περιβάλλοντος, όπως ο καθαρισμός του νερού και των λυμάτων στους βιολογικούς καθαρισμούς, στα φίλτρα αερίων, στην επεξεργασία των καυσαερίων κ.ά.

Γενικά, ο ενεργός άνθρακας (AC) μπορεί να παραχθεί από οποιοδήποτε οργανικό υλικό, το οποίο είναι πλούσιο σε άνθρακα, με θέρμανση σε ελεγχόμενο περιβάλλον και σε κενό αέρα. Η διαδικασία αυτή προσδίδει στον άνθρακα εξαιρετικά πορώδη επιφάνεια. Οι πλέον συχνές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του ενεργού άνθρακα είναι το εξανθράκωμα, ο λιγνίτης, η τύρφη, ο φλοιός καρύδας (coconut carbon), ο ασφαλτούχος άνθρακας (bituminous coal) και το ξύλο.

Τα κύρια χαρακτηριστικά του ενεργού άνθρακα, τα οποία τον καθιστούν υλικό με υψηλές προσροφητικές ικανότητες, είναι το αναπτυγμένο πορώδες του και η μεγάλη ειδική του επιφάνεια. Συνήθως, η ειδική επιφάνεια που παρατηρείται κυμαίνεται από 600 έως 1600 m²/g η οποία ισοδυναμεί όσο δέκα φορές το εμβαδόν ενός ποδοσφαιρικού γηπέδου. Ωστόσο, μπορεί να επιτευχθεί και ενεργός άνθρακας με ειδική επιφάνεια έως και 3000 m²/g. [3]

1.3 Νανουλικά

Ο όρος νανουλικό αναφέρεται σε φυσικό ή μεταποιημένο υλικό που περιέχει σωματίδια, σε μη δεσμευμένη μορφή ή ως σύμπυγμα ή συσσωμάτωμα και του οποίου ποσοστό τουλάχιστον 50% των σωματιδίων στην αριθμητική κατανομή μεγέθους έχει μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις σε κλίμακα μεγέθους 1 nm – 100nm.(Σύμφωνα με σύσταση της Ευρωπαϊκής Ένωσης στις 18/10/2011) [4]. Όλα τα υλικά που υπάρχουν στο μακρόκοσμο, όπως είναι τα μεταλλικά, τα ημιαγώγιμα, τα κεραμικά ή τα πολυμερή, μπορούν να κατασκευαστούν και στη νανομετρική κλίμακα.

Στη νανοτεχνολογία ένα σωματίδιο ορίζεται ως ένα μικρό σε διαστάσεις αντικείμενο, το οποίο συμπεριφέρεται ως μία ολοκληρωμένη μονάδα τόσο όσον αφορά την κίνησή του στο χώρο, αλλά και όσον αφορά τις ιδιότητές του[5]. Τα σωματίδια στη νανομετρική κλίμακα μπορούν να χωριστούν σε επιμέρους κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθός τους. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα λεπτά σωματίδια (fine particles), των οποίων οι διαστάσεις κυμαίνονται από 100 – 2500 nm, ενώ στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα πολύ λεπτά σωματίδια (ultra-fine particles)

με διαστάσεις από 1 – 100 nm. Στην ευρύτερη κατηγορία των σωματιδίων στη νανοκλίμακα δε συμπεριλαμβάνονται τα ξεχωριστά μόρια, αν και το μέγεθός τους βρίσκεται σε αυτό το εύρος.

Για την ταξινόμηση των νανουλικών υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις, οι οποίες στηρίζονται σε κάποιο χαρακτηριστικό γνώρισμα των υλικών, όπως για παράδειγμα οι διαστάσεις τους, η χημική τους σύνθεση, η διαδικασία παραγωγής τους, τα πεδία εφαρμογής τους κ.τ.λ. Ένα είδος ταξινόμησης είναι η μορφή του νανουλικού στο χώρο. Με βάση αυτή την ταξινόμηση υπάρχουν τέσσερις τύποι, τα νανοσωματίδια, τα νανοκαλώδια/νανοσωλήνες, τα νανοστρώματα και οι νανόσποροι [6]. Από τις κατηγορίες αυτές θα μας απασχολήσουν τα νανοσωματίδια τα οποία αναλύονται στην επόμενη Ενότητα.

Τα νανοσωματίδια μπορούν να κατασκευαστούν με φυσικές ή χημικές μεθόδους. Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες που εμφανίζουν τα νανοσωματίδια είναι ο λόγος της επιφάνειας προς τη μάζα τους, ο οποίος είναι αρκετά μεγαλύτερος σε σχέση με άλλα σωματίδια. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας, οι αντιδράσεις των νανοσωματιδίων γίνονται με πολύ πιο γρήγορους ρυθμούς. Επίσης, η μεγάλη επιφάνεια των νανοσωματιδίων τους επιτρέπει να απορροφούν και να μεταφέρουν και άλλα σύνθετα υλικά. Επιπλέον, η μεγάλη επιφάνεια των νανοσωματιδίων αυξάνει τον αριθμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων υλικών στα νανοςύνθετα υλικά, των οποίων κύρια συστατικά στοιχεία αποτελούν τα νανοσωματίδια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα νανοςύνθετα υλικά να παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή, καθώς και θερμική διαστολή και χημική αντίσταση. Τα νανοσωματίδια διαθέτουν διαστάσεις πολύ μικρότερες από αυτές του κρίσιμου μήκους κύματος του φωτός, γεγονός που τα καθιστά διαφανή. Η ιδιότητα αυτή των νανοσωματιδίων χρησιμοποιείται στους τομείς της κοσμετολογίας και της συσκευασίας.

Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι για την παρασκευή μεταλλικών νανοσωματιδίων. Μερικές από αυτές είναι : η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), η συμπύκνωση αδρανών αερίων, η παλμική εκτομή με λέιζερ, παραγωγή με σπινθήρα εκκένωσης, η θερμική αποσύνθεση, η θερμική αναγωγή των οξειδίων, η υδρογόνωση των μεταλλικών συμπλοκών και η αναγωγή από υδατικά διαλύματα σιδήρου. Οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν διακρίνονται σε απαγωγικές 'top down' ή επαγωγικές 'bottom up'. Οι τεχνικές 'top down' βασίζονται στον κατακερματισμό μια δομής σε μικρότερες ενώ στον αντίποδα βρίσκονται οι τεχνικές 'bottom up' που σκοπό έχουν τη σύνθεση μίας δομής από μικρότερες.

1.3.1 Εφαρμογές Νανοσωματιδίων

Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται στην ιατρική, για ενεργειακές εφαρμογές, στη νανοηλεκτρική και στη γεωχημεία.

Στην **ιατρική**, η νανοτεχνολογία μπορεί να βοηθήσει σε επίπεδο διάγνωσης, αλλά και θεραπείας. Αναφέρεται ενδεικτικά ότι έχουν αναπτυχθεί συσκευές που απεικονίζουν με ακρίβεια τις βιολογικές λειτουργίες του ανθρώπινου οργανισμού. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια για τη μεταφορά θεραπευτικών ουσιών και για τη διάγνωση ασθενειών σε κυτταρικό επίπεδο. Σημαντική επίσης είναι και η μελέτη της νανοτεχνολογίας προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης χειρουργικών εργαλείων και ρομποτικών συστημάτων, με σκοπό την ελαχιστοποίηση των κινδύνων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια μίας ιατρικής διαδικασίας.[7]

Στις **ενεργειακές εφαρμογές** η νανοτεχνολογία προσφέρει λύσεις για τη μείωση των αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, που προκύπτουν από την παραγωγή, την αποθήκευση και τη χρήση ενέργειας.[8]

Η **νανοηλεκτρονική** στοχεύει στην κατασκευή μικρότερων και γρηγορότερων ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, καθώς και στη δημιουργία νέων ηλεκτρονικών στοιχείων τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς της καθημερινότητας του ανθρώπου, όπως είναι η γρηγορότερη επικοινωνία, η δημιουργία ισχυρών συστημάτων αποθήκευσης πληροφοριών, η χρήση μικρότερων σε μέγεθος υπολογιστικών συστημάτων, η ανάπτυξη συστημάτων έξυπνων αισθητήρων κ.τ.λ.[5]

Στη **γεωχημεία** αναφέρονται ως παραδείγματα συμμετοχής νανοδιεργασιών σε γεωχημικές διεργασίες τα εξής :

- η αποσάθρωση των ορυκτών
- η αλληλεπίδραση ορυκτών βακτηριδίων
- η μεταφορά μετάλλων κατά την Όξινη Απορροή Μεταλλίων

Με την κατανόηση αυτών των φυσικών διαδικασιών είναι δυνατόν να καταφέρουμε να εμποδίσουμε τη δημιουργία τους ή να επιτύχουμε την εργαστηριακή τους σύνθεση.

1.3.2 Νανοσωματίδια Σιδήρου

Τα νανοσωματίδια σιδήρου χρησιμοποιούνται ευρέως σαν προσροφητικό υλικό, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας τους, ενώ καθίστανται χρήσιμα και στην ιατρική λόγω της ιδιότητάς τους να διατηρούν τις μαγνητικές τους ιδιότητες.

1.3.2.1 Σύνθεση Νανοσιδήρου

Η παρασκευή μικρής ποσότητας νανοσιδήρου μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση απλών χημικών αντιδραστηρίων και τον ελάχιστο εξοπλισμένο εργαστηριακό εξοπλισμό[9]. Η αναγωγή σιδηρούχων αλάτων με βοροϋδρίδιο είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος[10]. Η μέθοδος αυτή παράγει εξαιρετικά δραστικά σωματίδια, τα οποία είναι συνήθως διασκορπισμένα και το μέγεθός τους κυμαίνεται από δεκάδες έως εκατοντάδες νανόμετρα και έτσι καθίστανται επιρρεπή σε συσσωμάτωση. Το υψηλό κόστος των αντιδραστηρίων και η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων υδρογόνου καθιστούν δύσκολη τη βιομηχανική εφαρμογή αυτής της μεθόδου.

Μια ακόμα μέθοδος για την παρασκευή νανο-σιδήρου είναι η καρβοθερμική αναγωγή δισθενούς σιδήρου. Στη καρβοθερμική αναγωγή χρησιμοποιείται θερμική ενέργεια και αναγωγικοί παράγοντες σε αέρια μορφή (H_2 , CO_2 , CO κ.α.), οι οποίοι παράγονται κατά τη θερμική αποσύνθεση υλικών με βάση τον άνθρακα, ώστε να πραγματοποιηθεί η αναγωγή οξειδίων του σιδήρου ή υδατικού δισθενούς σιδήρου[11]. Νανοσωματίδια σιδήρου μπορούν να παραχθούν και με τη μέθοδο της ηλεκτρόλυσης, καθώς και με αναγωγή δισθενούς σιδήρου με τη χρήση πολυφαινολικών εκχυλισμάτων όπως ο καφές και το πράσινο τσάι.

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, η σύνθεση του νανοσιδήρου έγινε με αναγωγή των ιόντων χλωριούχου σιδήρου ($FeCl_3$) με βοροϋδρίδιο του νατρίου ($NaBH_4$) με τη μέθοδο 'bottom up'. Η πειραματική διαδικασία σύνθεσης του νανοσιδήρου παρουσιάζεται και αναλύεται στο Κεφάλαιο 3.

1.3.2.2 Νανοσωματίδια Σιδήρου Για την Αποκατάσταση Περιβάλλοντος

Δύο είναι οι παράγοντες που συμβάλουν στη χρήση των νανοσωματιδίων σιδήρου, ως ένα εξαιρετικά ευέλικτο εργαλείο για περιβαλλοντικές εφαρμογές[8]. Ο πρώτος είναι το μικρό μέγεθός τους, το οποίο κυμαίνεται από 1 έως 100 nm. Επειδή τα νανοσωματίδια μεταφέρονται εύκολα με τη ροή των υπογείων υδάτων, μπορεί να εγχυθεί υπό πίεση ή και με βαρύτητα πολφός νερού νανοσωματιδίων σε μολυσμένη κηλίδα. Τα νανοσωματίδια μπορούν να παραμείνουν εν αιωρήσει για μεγάλες χρονικές περιόδους, ώστε να δημιουργηθεί ζώνη καθαρισμού in 'situ'.

Ο δεύτερος παράγοντας είναι η τεράστια ευελιξία που παρέχουν τα νανোসωματίδια σιδήρου, τόσο σε 'in situ' όσο και σε 'ex situ' εφαρμογές. Για παράδειγμα, τα νανোসωματίδια σιδήρου εύκολα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πολφός σε κατάλληλους αντιδραστήρες για τον καθαρισμό μολυσμένων εδαφών, ιζημάτων και στερεών αποβλήτων. Επίσης, τα νανোসωματίδια σιδήρου αγκυρώνονται σε στερεό πλέγμα ενεργοποιημένου άνθρακα ή ζεόλιθου και χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό υδάτων, λυμάτων και απαερίων. Έχει αποδειχθεί ότι η υποεπιφανειακή έγχυση πολφού με αιωρούμενα νανোসωματίδια μετασχηματίζει αποτελεσματικά χλωριωμένες οργανικές ενώσεις[12]. Στον Πίνακα Α.5.1 διακρίνονται οι πλέον συχνά εμφανιζόμενοι περιβαλλοντικοί ρύποι που μπορούν να καθαριστούν με νανোসωματίδια σιδήρου.

Πίνακας Α.5.1 Περιβαλλοντικοί ρύποι που δύναται να καθαριστούν με νανোসωματίδια σιδήρου [8]

Χλωροπαράγωγα του μεθανίου	Χλωροβενζόλια	Φυτοφάρμακα	Τριαλογονομεθάνια
Carbon tetrachloride (CCl ₄)	Hexachlorobenzene (C ₆ Cl ₆)	DDT (C ₁₄ H ₉ Cl ₅)	Bromoform(CHBr ₃)
Chloroform(CHCl ₃)	Pentachlorobenzene (C ₆ HCl ₅)	Lindane (C ₆ H ₆ Cl ₆)	Dibromochloromethane (CHBr ₂ Cl)
Dichloromethane(CH ₂ Cl ₂)	Tetrachlorobenzenes (C ₆ H ₂ Cl ₄)	Οργανικές βαφές	Dichlorobromomethane (CHBrCl ₂)
Chloromethane (CH ₃ Cl)	Trichlorobenzenes (C ₆ H ₃ Cl ₃)	Orange II (C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S)	Χλωροπαράγωγα του αιθενίου
Ιόντα βαρέων μετάλλων	Dichlorobenzenes (C ₆ H ₄ Cl ₂)	Chrysoidine (C ₁₁ H ₁₃ ClN ₄)	Tetrachloroethene (C ₂ Cl ₄)
Cadmium (Cd ²⁺)	Χλωριομένοι υδρογονάνθρακες	Acid Orange	Trichloroethane (C ₂ HCl ₃)
Mercury (Hg ²⁺)	PCBs	Acid Red	Cis-Dichloroethene (C ₂ H ₂ Cl ₂)
Nickel (Ni ²⁺)	Dioxins	Ανόργανα Ανιόντα	Trans-Dichloroethere (C ₂ HCl ₃)
Silver(Ag ⁺)	Pentachlorophenol (C ₆ HCl ₅ O)	Arsenic (AsO ₄ ⁻³)	1.1-Dichloroethere (C ₂ H ₂ Cl ₂)

1.4 Περιβαλλοντική Ρύπανση Από Βαρέα Μέταλλα

1.4.1 Βαρέα Μέταλλα

Δεν υπάρχει συμφωνημένος ορισμός βάσει κριτηρίων για τα βαρέα μέταλλα, αλλά χρησιμοποιούνται αρκετά κριτήρια για τον ορισμό τους που συμπεριλαμβάνουν την πυκνότητα, το ειδικό βάρος, τον ατομικό αριθμό ή τη θέση του στοιχείου στον περιοδικό πίνακα[13]. Όσον αφορά το κριτήριο της πυκνότητας, τα βαρέα μέταλλα κυμαίνονται από 3,5 g/cm³ έως 7 g/cm³ περίπου, είναι δηλαδή σχετικά πυκνά. Επίσης, ο όρος βαρέα μέταλλα αναφέρεται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21(σκότιο) και του 84(πολώνιο), ενώ πολλές φορές στη βιβλιογραφία ως βαρέα μέταλλα αναφέρονται τα μέταλλα με ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου[14]. Τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών. Είναι συντηρητικοί ρύποι, δηλαδή η συνολική μάζα τους παραμένει σταθερή, παρόλο που μπορεί να επέλθει αλλαγή στη χημική τους μορφή. Αντίθετα με τις τοξικές οργανικές ενώσεις, δεν μπορούν να μετατραπούν σε αβλαβή προϊόντα.

Τα βαρέα μέταλλα σχετίζονται με πλήθος ανθρώπινων δραστηριοτήτων, με τη χρήση τους στη χημική βιομηχανία να αποτελεί τον κανόνα. Βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, φωτογραφικών υλικών, παρασιτοκτόνων, συσσωρευτών, πυρομαχικών κλπ χρησιμοποιούν σε διάφορες ποσότητες ενώσεις που περιέχουν βαρέα μέταλλα, είτε σαν πρώτη ύλη είτε σαν καταλύτες. Πολλές βιομηχανίες χρησιμοποιούν χάλκινους σωλήνες για τη ψύξη των μηχανημάτων και λόγω της διάβρωσης μεγάλες ποσότητες χαλκού οδηγούνται στη θάλασσα κατά την έξοδο του νερού από το σύστημα ψύξης. Επίσης, τα αστικά λύματα περιέχουν κάποιες ποσότητες βαρέων μετάλλων που προέρχονται από την κατανάλωση βιομηχανικών προϊόντων, που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων, όπως η χρήση απορρυπαντικών. Η χρήση μολυβδου στη βενζίνη έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων ενώσεων μολύβδου στην ατμόσφαιρα, που εν συνεχεία μέσω των νερών της βροχής οδηγούνται στα ποτάμια ή απευθείας στη θάλασσα. Ένας ακόμα παράγοντας εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας σε σωματίδια, που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων και τα οποία στη συνέχεια με τα νερά της βροχής καταλήγουν στη θάλασσα, είναι η καύση των απορριμμάτων. Οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις αρσενικού, χρωμίου και σεληνίου, τα οποία εναποτίθενται στα ύδατα και στο έδαφος. Ένα μέρος των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στη θάλασσα οφείλεται και σε φυσικές πηγές, όπως η διάβρωση πετρωμάτων που είναι πλούσια σε ορυκτά που περιέχουν βαρέα μέταλλα.

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης για το νερό, όταν η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει τα μέγιστα επιτρεπτά όρια. Τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης του πόσιμου νερού για μέταλλα, όπως έχουν οριστεί από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α (EPA), παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4.1. Αν η συγκέντρωση μετάλλων στο νερό υπερβεί τα

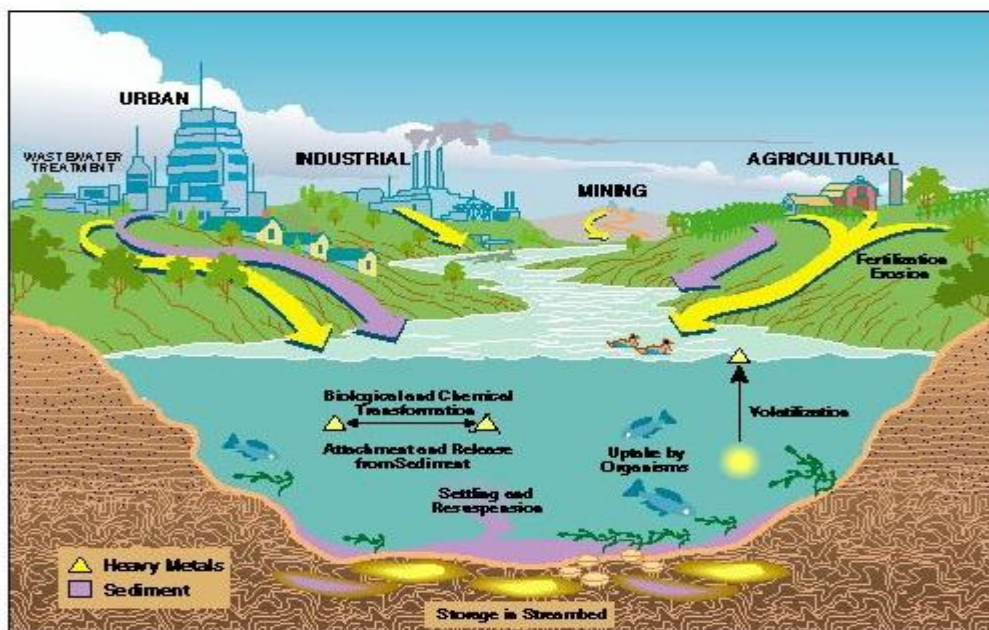
ανώτερα επιτρεπτά όρια, αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης και θέτουν σε κίνδυνο την υγεία των ζώντων οργανισμών.

Ο κυριότερος μηχανισμός δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων με το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων.

Η χημική μορφή ενός μετάλλου επηρεάζει το βαθμό της προσρόφησης ή της δέσμευσης σε σωματίδια, ενώ προσδιορίζει και την τοξικότητά του. Συχνά, τα ελεύθερα ένυδρα μεταλλικά ιόντα είναι τοξικά για την υδρόβια χλωρίδα και πανίδα, ενώ το σύμπλοκο μετάλλου δεν είναι.

**Πίνακας 1.4.1 : Μέγιστα επίπεδα ρύπανσης προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα
(Πηγή EPA ,2006)[15]**

ΜΕΤΑΛΛΑ	Μέγιστη Επιτρεπτή Συγκέντρωση MCL(mg/L)
Αντιμόνιο	0,006
Αρσενικό	0,0010
Βάριο	2
Βηρύλλιο	0,004
Κάδμιο	0,005
Χρώμιο	0,1
Χαλκός	1,3
Μόλυβδος	0,0015
Υδράργυρος	0,002
Σελήνιο	0,05
Θάλλιο	0,002



Εικόνα 1.4.1.1 : Τρόποι ρύπανσης των υδάτων από βαρέα μέταλλα

1.4.2 Κάδμιο

Το κάδμιο υπάρχει σε διάφορες ποσότητες στον αέρα, το νερό, τις τροφές και ανακαλύφθηκε το 1817 από τον F. Stromeyer και τον K.S.L. Herman[16]. Ο Stromeyer παρατήρησε σε δείγματα ανθρακικού ψευδάργυρου ένα καφέ οξείδιο και ένα κίτρινο σουφλίδιο. Θερμαίνοντας το σουφλίδιο και πραγματοποιώντας αναγωγή, κατάφερε να απομονώσει ένα λευκό μέταλλο το οποίο ονόμασε κάδμιο από το αρχαίο ελληνικό όνομα « Καδμία». Με μόνη εξαίρεση το σπάνιο σουφλίδιο γρηνοκίτη (CdS), το κάδμιο δεν έχει δικά του ορυκτά. Το κάδμιο λαμβάνεται εύκολα από τα συνηθισμένα ορυκτά του ψευδαργύρου, όπως ο σφαλερίτης (ZnS), στα οποία βρίσκεται πάντοτε σε μικρά ποσοστά (συνήθως μικρότερα του 1%). Έχει ατομικό αριθμό 48 και ατομικό βάρος 112.40. Ανήκει στη δεύτερη σειρά των μετάλλων μετάπτωσης (5^η Περίοδος) και βρίσκεται στην Ομάδα IIB(12) του Περιοδικού Πίνακα. Στην καθαρή του μορφή είναι ένα αρκετά μαλακό, ελατό, όλκιμο, μπλε-λευκό δισθενές μέταλλο και οξειδώνεται επιφανειακά στον αέρα. Είναι παρόμοιο από πολλές απόψεις με τον ψευδάργυρο και σχηματίζει σύμπλοκες ενώσεις.

Το κάδμιο χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι χρήση του σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες (μπαταρίες Ni-Cd), προστατευτικές επικαλύψεις σιδηρών αντικειμένων, εύηχτα κράματα, στη βιομηχανία χρωμάτων (θειούχο κάδμιο) και στους πυρηνικούς αντιδραστήρες (λόγω της ιδιότητάς του να απορροφά νετρόνια)[17]. Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια αντικατάστασης του λόγω της τοξικότητάς του από μη τοξικά μέταλλα με παραπλήσιες ιδιότητες, όπως ο κασσίτερος.

1.4.3 Επιδράσεις του Καδμίου στον Ανθρώπινο Οργανισμό

Η τοξικολογία του καδμίου μπορεί να θεωρηθεί πολύπλοκη διότι προσβάλλει πολλά συστήματα. Με την εισπνοή εισέρχεται στους πνεύμονες και σημειώνεται κατακράτηση 25-30%, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος και τη διαλυτότητα των σωματιδίων στα οποία περιέχεται το κάδμιο. Η απορρόφηση από το έντερο είναι μικρή περίπου 5-10% και ο ρυθμός της αυξάνει σε άτομα με χαμηλά αποθέματα σιδήρου. Μετά την απορρόφηση το κάδμιο σχηματίζει μεταλλοθειονεΐνη, μια πρωτεΐνη χαμηλού μοριακού βάρους. Η συγκεκριμένη πρωτεΐνη περιέχει στο μόριο της θειο-αμινοξέα, τα οποία ρυθμίζουν στους ιστούς τα επίπεδα των απαραίτητων μετάλλων, ειδικά του ψευδαργύρου και του χαλκού. Το κάδμιο εισέρχεται στο μόριο της μεταλλοθειονεΐνης, επειδή ο μεταβολισμός του είναι παρόμοιος με του ψευδαργύρου και περίπου 85% του καδμίου είναι ενωμένο με αυτήν την πρωτεΐνη. Το σύμπλεγμα καδμίου- μεταλλοθειονεΐνης μεταφέρεται στη συνέχεια στα νεφρά όπου και προκαλεί καταστροφή των σωληναρίων όταν η συγκέντρωση καδμίου υπερβεί τα 200mg/ kg βάρους.

Ο χρόνος ημιζωής του καδμίου στο σώμα είναι περίπου 7-30 χρόνια και η αποβολή του αργή. Η κύρια οδός αποβολής είναι τα ούρα. Το κάδμιο συσσωρεύεται στο ήπαρ και τα νεφρά και σε μικρές ποσότητες και σε άλλα όργανα. Κατά τη χύτευση του καδμίου μπορεί να προκληθεί οξεία δηλητηρίαση από εισπνοή ατμών οξειδίων του καδμίου, τα φαινόμενα της οποίας εμφανίζονται μετά από 4-10 ώρες με δύσπνοια, βήχα και βάρος στο στήθος. Εμφανίζονται επίσης συμπτώματα όπως πυρετός και μυαλγίες εντοπιζόμενες στη μέση και στα άκρα. Μετά από 24-48 ώρες από την έκθεση παρουσιάζεται οξύ πνευμονικό οίδημα, το οποίο σε ελαφρές περιπτώσεις υποχωρεί μέσα σε μία εβδομάδα. Σε βαριές περιπτώσεις η δύσπνοια είναι επιδεινούμενη με συρρίπτουσα αναπνοή και αιμοπτύσεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις, μέσα σε μία εβδομάδα επισυμβαίνει ο θάνατος[18]. Χρόνια δηλητηρίαση με κάδμιο μπορεί να προκαλέσει αύξηση της ευθραυστότητας των οστών και παραμόρφωση του σκελετού. Για άγνωστους λόγους μέχρι σήμερα, η απορρόφηση του καδμίου από το αναπνευστικό σύστημα είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική μέσω του καπνού και γι' αυτό η περιεκτικότητα σε κάδμιο στο αίμα των καπνιστών είναι κατά πολύ υψηλότερη από τους μη καπνιστές.

Η φυσιολογική αποβολή του καδμίου από τα ούρα είναι κάτω από 2 mg την ημέρα και αυξάνει με την ηλικία. Η μέση τιμή της φυσιολογικής συγκέντρωσης καδμίου στο αίμα είναι κάτω από 10 mg/ g του συνολικού αίματος. Οι συγκεντρώσεις στο αίμα δε σχετίζονται με την χρόνια ή την οξεία έκθεση στο μέταλλο. Οι οριακές τιμές για τη σκόνη του καδμίου είναι 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για 8ωρη απασχόληση και 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ως ανώτατη τιμή (Occupational Safety and Health Administration)[19].

1.5 Η Ρόφηση ως Διαδικασία Απορρύπανσης των Υδάτων

1.5.1 Ρόφηση

Ο όρος ρόφηση αναφέρεται στις διαδικασίες της προσρόφησης (adsorption) και της απορρόφησης (absorption), ενώ χρησιμοποιείται επίσης και για την περιγραφή της ιοντοανταλλαγής (ion-exchange). Η διαφορά μεταξύ της απορρόφησης και της προσρόφησης είναι ότι η προσρόφηση περιγράφει τη συσσώρευση του ρύπου στην επιφάνεια ενός στερεού σωματιδίου, ενώ η απορρόφηση περιγράφει την πρόσληψη του ρύπου και την ενσωμάτωση στη φυσική δομή του στερεού. Το αντίστροφο της προσρόφησης είναι η εκρόφηση.

Η ρόφηση αποτελεί μία σημαντική διεργασία, καθώς επηρεάζει την τύχη και την επίδραση των ουσιών στο περιβάλλον. Το γεγονός αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό καθώς, γνωρίζουμε ότι ουσίες με ίδια μοριακή δομή εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά, ανάλογα με το αν βρίσκονται σε αέρια φάση, αν περιβάλλονται από μόρια νερού και αντίθετα φορτισμένα ιόντα, προσκολλημένα στην επιφάνεια στερεών ή μέσα στο έδαφος.

Η προσρόφηση μίας ουσίας σε μία επιφάνεια οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη δράση των δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια, άτομα ή ιόντα της προσροφημένης ουσίας και την επιφάνεια του προσροφητή [20]. Ανάλογα με τη φύση των δυνάμεων αυτών διακρίνονται δύο σημαντικές κατηγορίες προσρόφησης : η φυσική και η χημική προσρόφηση. Στη φυσική προσρόφηση (φυσιορρόφηση) αναπτύσσονται δυνάμεις van der Waals μεταξύ της προσροφημένης ουσίας και του υποστρώματος. Οι δυνάμεις van der Waals έχουν μεγάλη εμβέλεια, αλλά είναι ασθενείς και η ενέργεια που ελευθερώνεται όταν ένα σωματίδιο προσροφάται, είναι της ίδιας τάξεως με την ενθαλπία συμπύκνωσης. Οι τυπικές τιμές της ενθαλπίας της φυσιορρόφησης κυμαίνονται στην περιοχή των 20 KJ mol^{-1} . Η μικρή αυτή μεταβολή της ενθαλπίας δεν επαρκεί για να προκαλέσει διάσπαση των δεσμών, για το λόγο αυτό ένα φυσιορροφημένο μόριο διατηρεί τη χημική του ταυτότητα. Στη χημική προσρόφηση (χημειορρόφηση), τα σωματίδια προσκολλώνται στην επιφάνεια σχηματίζοντας έναν χημικό δεσμό, συνήθως ομοιοπολικό, και τείνουν να καταλάβουν θέσεις που μεγιστοποιούν τον αριθμό προσαρμογής τους με το υπόστρωμα. Η ενθαλπία χημειορρόφησης είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτή της φυσιορρόφησης και κυμαίνεται στην περιοχή των 200 KJ mol^{-1} . Ένα χημειορροφημένο μόριο μπορεί να διασπαστεί, λόγω της αλληλεπίδρασης με τα τροχιακά σθένους των ατόμων της επιφάνειας. Η ύπαρξη μοριακών θραυσμάτων στην επιφάνεια κατά τη χημειορρόφηση είναι μία από τις αιτίες της καταλυτικής δράσης των επιφανειών.

Περιγραφή της προσρόφησης γίνεται συνήθως μέσα από τις ισόθερμες, γίνεται δηλαδή περιγραφή της ποσότητας της προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό υλικό σαν

συνάρτηση της πίεσής του (σε περίπτωση αερίου), ή της συγκέντρωσης του (σε περίπτωση υγρού) σε σταθερή θερμοκρασία. Τα πειραματικά δεδομένα συγκρίνονται με κάποιες εξισώσεις ώστε να κατανοηθεί και να ερμηνευθεί η διαδικασία. Υπάρχουν διάφορες εξισώσεις, είτε εμπειρικές, είτε βασισμένες σε φυσικοχημικά ή θερμοδυναμικά μοντέλα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν η εξίσωση ισόθερμης Langmuir και η εξίσωση Freundlich.

Για την κατανόηση της προσρόφησης είναι απαραίτητη εκτός από τη μελέτη της ισορροπίας και η μελέτη του ρυθμού προσέγγισης στην ισορροπία, ο οποίος ρυθμίζεται από την ταχύτητα με την οποία τα μόρια της διαλυμένης ουσίας μεταφέρονται από την υγρή φάση στην επιφάνεια του στερεού. Η μεταφορά των μορίων επηρεάζεται από παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού και της προσροφούμενης ουσίας, τις διαστάσεις των πόρων και τις ρευστοδυναμικές συνθήκες.

Χωρητικότητα Προσρόφησης [21]

Η ποσότητα του ρύπου που έχει απορροφηθεί από το προσροφητικό μέσο (mg Cd ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού) υπολογίστηκε, σύμφωνα με τη σχέση :

$$q_t = (C_o - C_t) V/m_s$$

όπου q_t : η χωρητικότητα της προσρόφησης (mg/g)

C_o : η συγκέντρωση του καδμίου αρχικά

C_t : η συγκέντρωση του καδμίου στο διάλυμα σε χρόνο t

V : ο όγκος του διαλύματος των αποβλήτων σε λίτρα (L)

m_s : η μάζα του προσροφητικού υλικού σε γραμμάρια (g)

1.5.2 Εξισώσεις Ισόθερμων

Εξίσωση Ισόθερμης Langmuir [22]

Η εξίσωση αυτή δημιουργήθηκε για την περιγραφή της ρόφησης αερίων σε στερεές επιφάνειες.

$$C_e/q_e = 1/q_m K_L + (1/q_m) C_e$$

Όπου K_L : σταθερά ισορροπίας Langmuir εκφρασμένη σε $L \cdot g^{-1}$

q_e : χωρητικότητα προσρόφησης (mg/g)

q_m : μέγιστη ποσότητα προσροφημένης ουσίας ανά γραμμάριο προσροφητή (mg/g)

C_e : συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία (mg/L)

Με βάση τις παραπάνω εξισώσεις εάν γίνει διάγραμμα του $1/q_e$ έναντι του $1/C_e$ τότε μπορούν να υπολογιστούν οι σταθερές q_m και K_L .

Η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί αυτή την εξίσωση όταν ισχύουν τα παρακάτω :

- Ύπαρξη ορισμένου αριθμού θέσεων στο ροφητή
- Οι θέσεις ρόφησης είναι ίδιες μεταξύ τους
- Κάθε θέση δεσμεύει μόνο ένα μόριο
- Οι θέσεις ρόφησης δεν αντιδρούν μεταξύ τους
- Η θερμότητα ρόφησης (ΔH) είναι σταθερή για όλα τα σημεία, δηλαδή υπάρχει ομοιογενής επιφάνεια προσροφητικού υλικού.

Εξίσωση Ισόθερμης Freundlich [23]

Η ισόθερμος Freundlich εφαρμόζεται σε μονοστρωματική (χημειορρόφηση) και σε πολυστρωματική προσρόφηση (φυσιορρόφηση). Αποτελεί μία εμπειρική περιγραφή και οι σταθερές προσδιορίζονται εμπειρικά. Χρησιμοποιείται για την περιγραφή της ρόφησης οργανικών ενώσεων σε ετερογενείς θέσεις ρόφησης.

Η ισόθερμος Freundlich αποτελεί διπαραμετρική εξίσωση. Οι παράμετροι K_F και $1/n$ προσδιορίζονται με την προσαρμογή πειραματικών δεδομένων με τη χρήση της παρακάτω σχέσης :

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e$$

όπου

q_e : χωρητικότητα προσρόφησης (mg/g)

C_e : συγκέντρωση ισορροπίας προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα σε mg/L

K_F : σταθερά Freundlich (ένδειξη μέγιστης ποσότητας προσρόφησης σε $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mg})^{1/n}$)

n : εκθέτης Freundlich ενδεικτικός της έντασης προσρόφησης (ποικίλει ανάλογα την ετερογένεια του στερεού προσροφητικού υλικού).

Εάν στη παραπάνω σχέση τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας προσρόφησης παρασταθούν σε άξονες $\log q_e$ και $\log C_e$, θα διαγράφουν ευθεία γραμμή (στην περίπτωση που λαμβάνει χώρα προσρόφηση Freundlich). Οι παράμετροι K_F και $1/n$, προσδιορίζονται από την τεταγμένη επί την αρχή και την κλίσης της εν λόγω ευθείας, αντίστοιχα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Μέθοδοι και Όργανα που Χρησιμοποιήθηκαν

2.1 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) [24]

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης αποτελεί την περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέθοδο για τον προσδιορισμό σχεδόν όλων των μετάλλων επαμφοτερίζοντων στοιχείων, καθώς και των P, As, B, Te, Se από τα αμέταλλα.

Οι βασικές αρχές λειτουργίας της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS) διατυπώνονται ως εξής :

- Όλα τα άτομα μπορούν να απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Όταν τα άτομα απορροφούν ακτινοβολία, τα ηλεκτρόνια τους από τη θεμελιώδη κατάσταση διεγείρονται σε υψηλότερης ενέργειας τροχιές.
- Τα μήκη κύματος στα οποία απορροφάται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι χαρακτηριστικό του κάθε χημικού στοιχείου. Δηλαδή, εάν ένα δείγμα που περιέχει χαλκό, μόλυβδο και μαγγάνιο εκτεθεί σε χαρακτηριστική ακτινοβολία που εκπέμπεται από πηγή χαλκού, τότε μόνο τα άτομα του χαλκού θα απορροφήσουν αυτήν την ακτινοβολία.

Κάθε μετάπτωση από τις διάφορες ηλεκτρονιακές στάθμες χαρακτηρίζεται από διαφορετική ενέργεια, που αντιστοιχεί σε διαφορετικό μήκος κύματος. Στην AAS ενδιαφέρουν οι μεταπτώσεις που ξεκινούν από τη θεμελιώδη κατάσταση και καταλήγουν σε μία διεγερμένη. Στο ατομικό φάσμα ενός στοιχείου οι μεταπτώσεις αυτές αντιστοιχούν στις γραμμές συντονισμού γ. Το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των απορροφούντων ατόμων στο δείγμα. Ισχύει ο θεμελιώδης νόμος των Lambert-Beer

$$A = \log(P_0/P) = -\log T = e \cdot b \cdot c$$

Όπου

A : η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

P₀ : η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

T : η διαπερατότητα

b : η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

e : η μοριακή απορροφητικότητα

c : η συγκέντρωση

Για την ποσοτική ανάλυση, αρχικά γίνεται μέτρηση της απορρόφησης μιας σειράς πρότυπων διαλυμάτων, κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς και στη συνέχεια γίνεται μέτρηση της απορρόφησης των άγνωστων δειγμάτων και συγκρίνονται με εκείνες των προτύπων.



Εικόνα 2.1.1 : Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης Πολυτεχνείου Κρήτης

2.1.1 Αρχή Λειτουργίας του Φασματομέτρου Ατομικής Απορρόφησης

Ένα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τα παρακάτω βασικά τμήματα :

1. **Μια πηγή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας.** Στην AAS για την ανάλυση κάθε στοιχείου, χρησιμοποιείται διαφορετική πηγή ακτινοβολίας για το κάθε στοιχείο. Τις περισσότερες φορές χρησιμοποιούνται καθοδικές λυχνίες, οι λεγόμενες Λυχνίες Κοίλης Καθόδου (H.C.L) (Hollow Cathode Lamp).
2. Έναν ατομοποιητή για τη δημιουργία ελεύθερων ατόμων, συνήθως με τη βοήθεια της θερμότητας.

3. Έναν μονοχρωμάτορα για την επιλογή και απομόνωση μιας στενής περιοχής από την εκπεμπόμενη ακτινοβολία.

4. Έναν ανιχνευτή για τη μέτρηση του ποσοστού ακτινοβολίας. Η εκπεμπόμενη από την πηγή ακτινοβολία αφού απομονωθεί από το μονοχρωμάτορα, πρέπει να μετατραπεί σε ηλεκτρικό σήμα, να ενισχυθεί και στη συνέχεια να μετρηθεί. Αυτή η μετατροπή στα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης γίνεται σχεδόν αποκλειστικά σε φωτοπολλαπλασιαστές, επειδή κανένας άλλος τύπος ανιχνευτή δεν παρέχει ανάλογη ευαισθησία στην περιοχή μήκους κύματος που γίνονται οι αναλύσεις ατομικής απορρόφησης.

5. Ηλεκτρονικό όργανο επεξεργασίας του σήματος.

Ο τρόπος ανάλυσης με τη φλόγα είναι ο πιο συνηθισμένος για την AAS, παρόλο που τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και μέθοδοι χωρίς φλόγα. Η φλόγα είναι μια χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε αέρια φάση. Η ιδανική φλόγα πρέπει να απελευθερώνει την απαιτούμενη ποσότητα θερμικής ενέργειας για τη διάσπαση των χημικών δεσμών του δείγματος. Διαφορετικά δείγματα απαιτούν διαφορετικά είδη φλόγας, τα οποία και επιτυγχάνονται με κατάλληλους συνδυασμούς καυσίμων και οξειδωτικού.

2.2 Μέτρηση της Ειδικής Επιφάνειας με Φυσική Ρόφηση Αερίου (BET)

Η μέθοδος BET σύμφωνα με τη θεωρία που ανέπτυξαν οι Brauner, Emmett και Teller (1938), στηρίζεται στη ρόφηση αερίου σε στερεό. Συγκεκριμένα, όταν ένα δείγμα στερεού περιβάλλεται με ένα ροφημένο στρώμα αερίου, με την κατάλληλη οργανολογία μπορεί να ανιχνευθεί η επιφανειακή τραχύτητα, αλλά και η εσωτερική δομή των πόρων σε ατομικό επίπεδο. Επομένως, η ρόφηση αερίου σε στερεές επιφάνειες είναι ένα πολύ σημαντικό φαινόμενο, που παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία επιφανειών και τη μικροδομή των υλικών.

2.2.1 Ειδική Επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια (specific surface area) ενός πορώδους μέσου ορίζεται ως η εσωτερική επιφάνεια (δηλαδή η επιφάνεια των τοιχωμάτων των πόρων) ανά μονάδα μάζας (S_g) ή ανά μονάδα ολικού όγκου (S_v) του πορώδους μέσου και προσδιορίζει την ελεύθερη επιφάνεια του υλικού που μπορεί να έρθει σε επαφή με μία υγρή ή αέρια ουσία. Προσροφητικά υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια παρουσιάζουν υψηλότερη προσροφητική ικανότητα από προσροφητές με χαμηλότερη ειδική επιφάνεια. Η μονάδα μέτρησης της ειδικής επιφάνειας, είναι m^2/g υλικού.

2.2.2 Ρόφηση Αερίου σε Στερεό

Γενικά το φαινόμενο της ρόφησης παρατηρείται ως επί το πλείστον, όταν μια καθαρή στερεή επιφάνεια έρχεται σε επαφή με ένα αέριο. Αυτό γίνεται αντιληπτό από τη μείωση της πίεσης του αερίου και την αύξηση του βάρους του στερεού. Με την μέτρηση των μεταβολών αυτών, μετά την αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ αερίου και στερεού, μπορεί να υπολογιστεί το ποσό του αερίου που ροφήθηκε το οποίο εξαρτάται από τη θερμοκρασία T , την πίεση P και το δυναμικό αλληλεπίδρασης E μεταξύ αερίου και στερεού. Η γραφική παράσταση του ποσού που ροφάται, συναρτήσει της πίεσης P σε σταθερή θερμοκρασία, ονομάζεται ισόθερμος ρόφησης για τη συγκεκριμένη διεπιφάνεια στερεού-αερίου. Το δυναμικό ρόφησης είναι εκείνο που κάνει τις ισόθερμες ρόφησης χαρακτηριστικές για τα ζεύγη στερεού-αερίου, καθώς εξαρτάται από τις ιδιότητές τους αλλά και την έκταση της ρόφησης.

2.2.3 Πειραματική Διαδικασία

Το δείγμα τοποθετείται σε γυάλινο σωλήνα ειδικής κατασκευής και συνδέεται αεροστεγώς στη συσκευή, αφού πρώτα ξηρανθεί και αφαιρεθεί κάθε ίχνος υγρασίας. Αρχικά γίνεται βαθμονόμηση της συσκευής ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία. Γίνεται έκκενωση του σωλήνα για την αφαίρεση του ατμοσφαιρικού αέρα. Στη συνέχεια, μετρίεται ο όγκος του δοχείου που δεν καταλαμβάνει το δείγμα (νεκρός όγκος). Για την μέτρηση του νεκρού όγκου χρησιμοποιείται αέριο άζωτο, το οποίο συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο και ροφάται ελάχιστα από τα περισσότερα υλικά. Ακολουθεί νέα εκκένωση και το δοχείο βυθίζεται σε υγρό άζωτο με μείωση της θερμοκρασίας στους 77K. Κατά το τελικό στάδιο της βαθμονόμησης, αέριο άζωτο διοχετεύεται στο δοχείο μέχρι συγκεκριμένης και προκαθορισμένης πίεσης. Με το τέλος της παραπάνω διαδικασίας βαθμονόμησης οι τιμές αποθηκεύονται στη μνήμη διάταξης.

2.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) [25]

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης επιτρέπει την παρατήρηση επιφάνειας στερεών με υψηλή ευκρίνεια και σε συγκεκριμένα σημεία εστίασης με τη χρήση ηλεκτρονικής δέσμης.

Για τη δημιουργία ειδώλου του προς εξέταση αντικειμένου σε μια οθόνη, το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητικούς φακούς. Εκτός από την παρατήρηση του δείγματος σε μεγάλη μεγέθυνση, το SEM μπορεί να δώσει και στοιχειακή μικροανάλυση των συστατικών στο σημείο παρατήρησης, αφού συνδυαστεί με EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Ο βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια προκαλεί διέγερση των ατόμων στην περιοχή της εστίασης και την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας και ακτίνων X που είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο. Το SEM αναλύει την ένταση και το μήκος της

εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, επιτρέποντας έτσι τη στοιχειακή ανάλυση στο εξεταζόμενο σημείο.

2.3.1 Αρχή Λειτουργίας

Το SEM αποτελείται από:

1. Την ηλεκτρονική οπτική κολόνα
2. Το θάλαμο δοκιμίων και ανιχνευτών.

Ο θάλαμος πιστολιού όπου γεννιέται η δέσμη ηλεκτρονίων, περιέχεται στην ηλεκτρονική κολόνα. Η εστιασμένη, με τη βοήθεια, ηλεκτρομαγνητικών φακών, ηλεκτρονική δέσμη (beam spot, probe) προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου, το οποίο δημιουργεί εκπομπές ανάλογα τις ιδιότητες του υλικού στο σημείο πρόσπτωσης. Επίσης, η δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δοκιμίου σε παράλληλες ευθείες γραμμές μέσα σε ένα πάρα πολύ μικρό τετράγωνο και προβάλλει την επιφάνεια αυτή στην οθόνη του υπολογιστή, δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό μεγάλη μεγέθυνση.

Βασική αρχή του SEM είναι ο συγχρονισμός της σάρωσης της δέσμης με τη σάρωση μιας εξωτερικής οθόνης. Όσο μικρότερη είναι η επιφάνεια σάρωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η μεγέθυνση.

Τα δείγματα μας εξετάστηκαν στο εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL 5400, συνδεδεμένο με το σύστημα μικροανάλυσης EDS INCA ENERGY 300 της εταιρίας OXFORD.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Σύνθεση του Υλικού και Δοκιμές Προσρόφησης

3.1 Εισαγωγή

Η πειραματική διαδικασία χωρίζεται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την παρασκευή των υλικών και το χαρακτηρισμό τους, ενώ το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει τις δοκιμές προσρόφησης ρύπου Cd και την αξιολόγηση της προσροφητικής ικανότητας των υλικών. Πιο συγκεκριμένα :

Α΄ Στάδιο :

- Ο ενεργός άνθρακας και ο λιγνίτης MT2 εμποτίστηκαν με διάλυμα νιτρικού οξέως (HNO_3) συγκέντρωσης 1M και παρέμειναν για 24 ώρες σε δοχείο. Στη συνέχεια ανακτήθηκαν μέσω διήθησης και αποθηκεύτηκαν.
- Παρασκευή διαλύματος χλωριούχου σιδήρου (FeCl_3) συγκέντρωσης 1M.
- Ένωση ενεργού άνθρακα/λιγνίτη MT2 με FeCl_3 σε κλειστό μπουκάλι και παραμονή για 3 ώρες, υπό την παρουσία αζώτου με σκοπό την απομάκρυνση του οξυγόνου.
- Το διάλυμα αραιώθηκε με τη χρήση απιονισμένου νερού και αιθανόλης (1:1 v/v).
- Χρήση βοροϋδριδίου του νατρίου (NaBH_4), ώστε να αναχθούν τα ιόντα του σιδήρου σε σίδηρο μηδενικού φορτίου.
- Ανάκτηση του υλικού μέσω διήθησης σε κενό και τοποθέτηση στο φούρνο με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας.
- Χαρακτηρισμός τελικού προϊόντος.

Β' Στάδιο :

- Δοκιμές προσρόφησης ρύπου Cd με χρήση ενεργού άνθρακα και λιγνίτη MT2, καθώς και των υλικών που παρασκευάστηκαν στο πρώτο στάδιο (ACFe, MT2Fe) σαν προσροφητικά μέσα.
- Αξιολόγηση της προσροφητικής ικανότητας των υλικών με τη βοήθεια κινητικών πειραμάτων και πειραμάτων ισορροπίας.

3.2 Λιγνίτης MT2 – Προέλευση και Χαρακτηρισμός

Ο λιγνίτης MT2 που χρησιμοποιήσαμε στο πείραμα μας είναι τύρφη, αργιλούχος μαύρου χρώματος με προέλευση τη Δράμα (μεσαίο τμήμα λιγνιτοφορίας). Στον Πίνακα 3.2.1 παρατίθεται η ορυκτολογική σύσταση του MT2 [26].

Πίνακας 3.2.1 : Ορυκτολογική σύσταση MT2[26]

Ορυκτά	Ποσοστό (%)
Καολινίτης	24
Ασβεσίτης	2,1
Ανυδρίτης	7,1
Χαλαζίας	15,7
Σιδηροπυρίτης	0,8
Πλαγιόκλαστα	7,6
Μοσχοβίτης/Ιλλίτης	33,2
Βασσανίτης	9,5

3.3 Σύνθεση ACFe και MT2Fe

Αρχικά ο ενεργός άνθρακας και ο λιγνίτης εμποτίστηκαν με νιτρικό οξύ (HNO_3) συγκέντρωσης 1M και παρέμειναν σε δοχείο 24 ώρες. Ακολούθησε ανάκτηση των υλικών μέσω διήθησης και με εκτεταμένη χρήση απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια, 1g ενεργού άνθρακα/λιγνίτη ενώθηκαν με 30mL διαλύματος χλωριούχου σιδήρου (FeCl_3) σε αεροστεγώς κλειστό δοχείο και παρέμειναν για τρεις ώρες, υπό την παρουσία αζώτου με σκοπό την απομάκρυνση του αέρα από το διάλυμα.

Το μίγμα αραιώθηκε πέντε φορές χρησιμοποιώντας διάλυμα απιονισμένου νερού και αιθανόλης (1:1 v/v), χρησιμοποιήθηκαν δηλαδή 60mL αιθανόλης και 60mL απιονισμένου νερού.

Μετά την αραιώση του σιδηρούχου διαλύματος με αιθανόλη και νερό τοποθετήθηκε το δοχείο με το υλικό σε μαγνητικό αναδευτήρα και παρασκευάσαμε 100mL διαλύματος βοροϋδριδίου του νατρίου (NaBH_4) συγκέντρωσης 0,2M (χρησιμοποιήθηκαν στα 100mL νερού 0,68g (NaBH_4)). Τα 100mL διαλύματος NaBH_4 προστέθηκαν στάγδην στο σιδηρούχο διάλυμα με ρυθμό 1mL/min και ενώ είχε ξεκινήσει η μαγνητική ανάδευση. Ο σίδηρος ανάγεται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση :



Αξίζει να σημειωθεί ότι η ένταση του μαγνητικού αναδευτήρα ήταν πολύ χαμηλά ρυθμισμένη, με σκοπό την αποφυγή καταστροφής της επιφάνειας του άνθρακα και του λιγνίτη αντίστοιχα. Με την προσθήκη του NaBH_4 σταμάτησε η μαγνητική ανάδευση και το υλικό παρέμεινε για περίπου μισή ώρα στο δοχείο. Η ανάκτηση του τελικού προϊόντος έγινε μέσω διήθησης σε κενό και ενώ το υλικό εκπλύθηκε πολύ καλά με ακετόνη ώστε να απομακρυνθεί το νερό και να αποφευχθεί η οξείδωση του προϊόντος. Τέλος τοποθετήθηκε το υλικό στο φούρνο μέχρι να απομακρυνθεί εντελώς η υγρασία και αποθηκεύτηκε σε ξηραντήρα κενού.

3.4 Δοκιμές Προσρόφησης Καδμίου

3.4.1 Κινητικά Πειράματα Προσρόφησης

Σε φιαλίδια των 10mL εισήχθησαν 5mL υδατικό διάλυμα καδμίου συγκέντρωσης 500ppm και 0,05g MT2Fe , 0,05g ACFe που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο, καθώς και 0,05g MT2 και 0,05g AC (αρχικά υλικά). Η αναλογία αυτή επιλέχθηκε από τη Βιβλιογραφία[27]. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε αναταράκτη και αφέθηκαν να κινούνται για χρόνους 0,25h , 0,50h , 0,75h , 1h , 2h , 5h, 12h, 36h. Τα δείγματα στη συνέχεια διηθήθηκαν με φίλτρο Whatman No5 και οι συγκεντρώσεις του καδμίου στα διηθήματα προσδιορίστηκαν με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Για πιο ακριβή έλεγχο της διαδικασίας παρασκευάστηκαν δύο δείγματα για κάθε συγκέντρωση υδατικού διαλύματος καδμίου καθώς και δύο τυφλά διαλύματα, για να δούμε αν το νερό αποβάλλει κάδμιο. Τέλος, οι τιμές του pH κατά την διάρκεια των πειραμάτων κυμαίνονταν μεταξύ 4-5. Οι τιμές αυτές του pH θεωρούνται οι βέλτιστες για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων σε χαμηλής ποιότητας άνθρακες[28,29], για το λόγο αυτό δε χρειάστηκε να ρυθμιστεί το pH κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας.

3.4.2 Πειράματα Ισορροπίας

Σε φιάλες των 10mL εισήχθησαν 0,05 g MT2Fe 0,05 g ACFe αντίστοιχα, από το υλικό που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο και 0,05 g από τα αρχικά υλικά (MT2 και AC), καθώς και 5mL υδατικά διαλύματα καδμίου συγκεντρώσεων 10, 50, 100, 300 , 500, 700 και 1000ppm. Οι φιάλες αφέθηκαν στον αναταράκτη για 24 ώρες. Το pH μετρήθηκε στην αρχή και κατά την διάρκεια των πειραμάτων και λάμβανε τιμές μεταξύ 4-5. Όπως και στη παραπάνω διαδικασία, έτσι και εδώ παρασκευάστηκαν δύο δείγματα για κάθε συγκέντρωση καδμίου. Στη συνέχεια, τα δείγματα διηθηθήκαν με φίλτρο Whatman No5 και μετρήθηκαν με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα.

Έγινε προσπάθεια προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις Langmuir : $C_e/q_e = 1/q_m K_L + (1/q_m)C_e$ [22] και Freundlich : $\log q_e = \log K_f + (1/n)\log C_e$ [23]. Κατασκευάστηκαν ισόθερμες Langmuir και Freundlich στη γραμμικοποιημένη τους μορφή, με σκοπό τον υπολογισμό των παραμέτρων q_m, K_L και n, K_f αντίστοιχα, καθώς επίσης για να εξακριβωθεί ποιο μοντέλο ανταποκρίνεται στα δικά μας δεδομένα με σύγκριση των συντελεστών συσχέτισης R^2 σε κάθε υλικό.

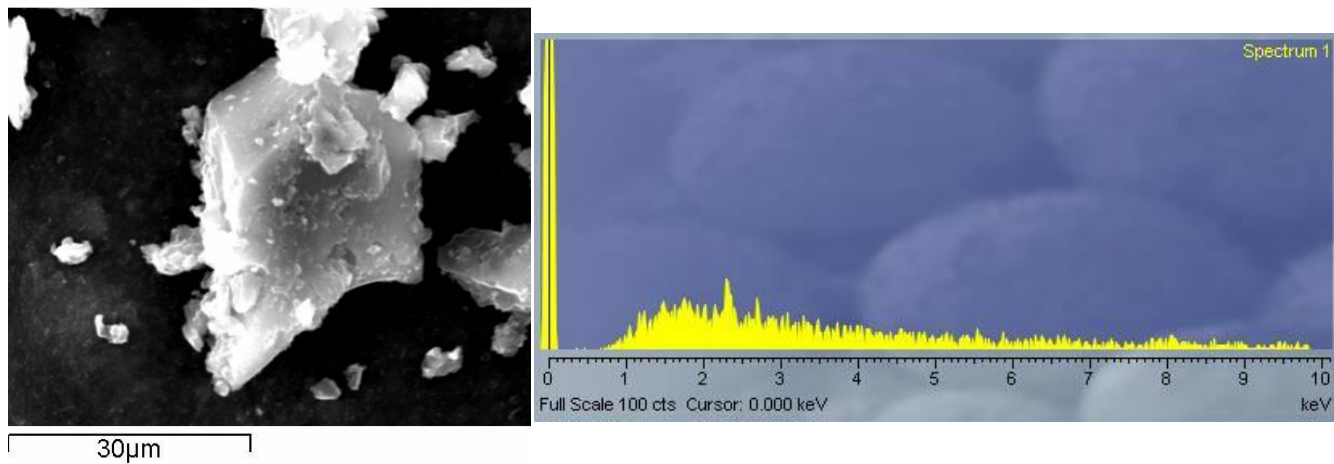
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Πειραματικά Αποτελέσματα

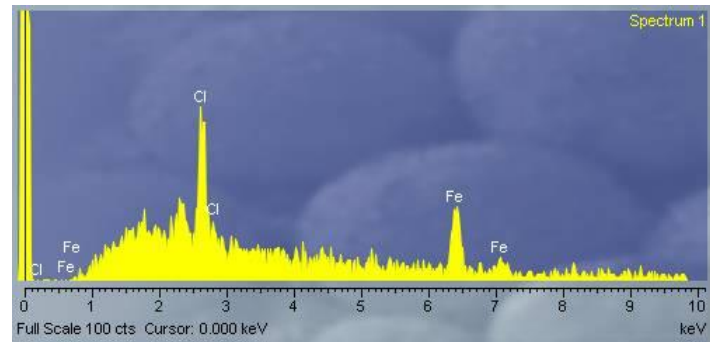
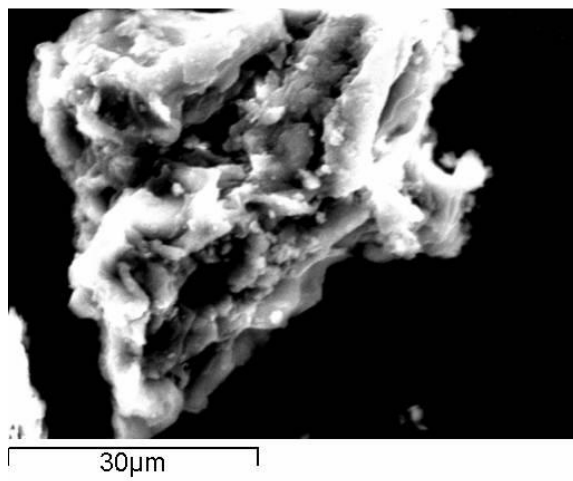
4.1 Χαρακτηρισμός του Προϊόντος

SEM

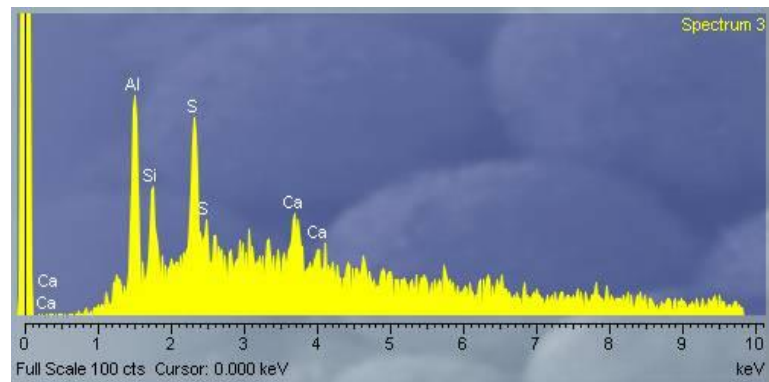
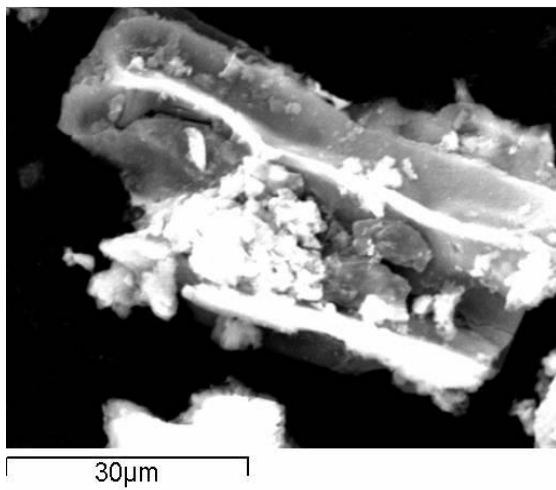
Η τοποθέτηση του σιδήρου στον ενεργό άνθρακα και το λιγνίτη ήταν επιτυχής. Αυτό διακρίνεται και στις Εικόνες 4.2.2 και 4.2.4 όπου παρατηρούνται συστοιχίες νανοσωματιδίων σιδήρου. Ακολουθούν οι εικόνες από το SEM και τα αντίστοιχα φάσματα EDS για όλα τα υλικά.



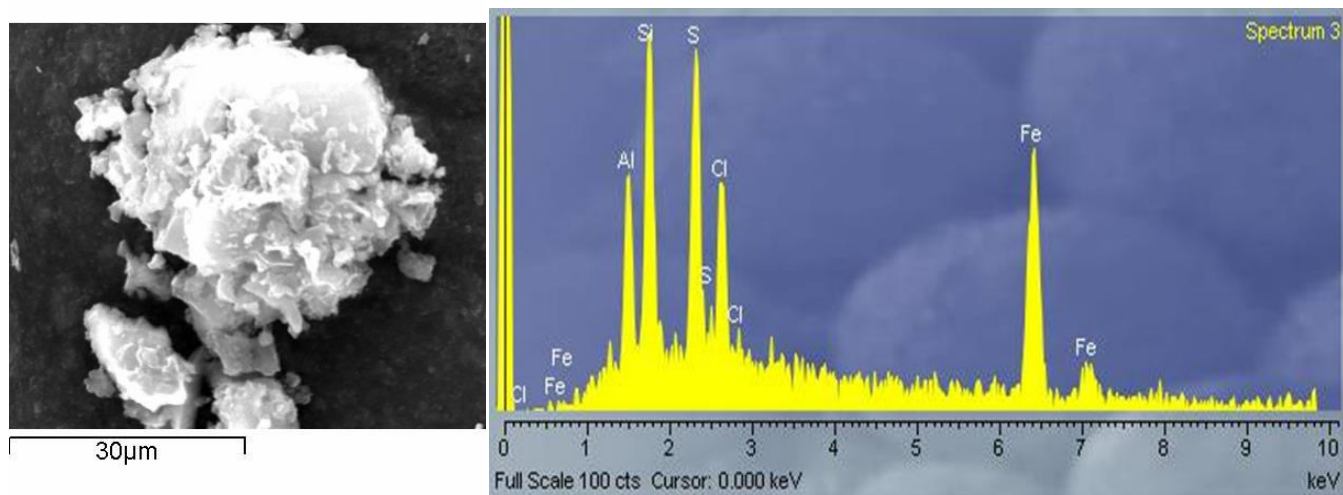
Εικόνα 4.1.1 : Εικόνα από SEM για τον ενεργό άνθρακα (AC) και το αντίστοιχο EDS



Εικόνα 4.1.2 : Εικόνα από SEM για τον ενεργό άνθρακα/σίδηρο και το αντίστοιχο EDS



Εικόνα 4.1.3 : Εικόνα SEM για τον λιγνίτη και το αντίστοιχο EDS



Εικόνα 4.2.4 : Εικόνα από το SEM για λιγνίτη/σίδηρο και το αντίστοιχο EDS

BET

Έχουμε 4 συνολικά δείγματα ενεργού άνθρακα και λιγνίτη. Τα αρχικά (AC, MT2) και τα τελικά ενισχυμένα με χλωριούχο σίδηρο (ACFe και MT2Fe).

Πίνακας 3.4.1. Ειδική επιφάνεια δειγμάτων

Δείγματα	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)
AC	927
MT2	154
AC/Fe	800
MT2/Fe	109

Η ειδική επιφάνεια των προσροφητικών υλικών, όπως αναμενόταν, μειώθηκε μετά την προσθήκη σιδήρου. Ο ενεργός άνθρακας (AC) παρουσιάζει την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (927 m²/g), η οποία και ανταποκρίνεται στη Βιβλιογραφία [3].

4.2 Αποτελέσματα Πειραμάτων Προσρόφησης

4.2.1 Κινητικά Πειράματα

Στον Πίνακα 4.2.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του καδμίου με το χρόνο για τον ACFe και το MT2Fe, αντίστοιχα, καθώς και η ποσότητα προσροφημένου καδμίου ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού (MT2Fe και ACFe) .

Στον Πίνακα 4.2.2 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του καδμίου με το χρόνο για τον ενεργό άνθρακα και το λιγνίτη, αντίστοιχα, καθώς και η ποσότητα προσροφημένου καδμίου ανά γραμμάριο υλικού (MT2 και AC) .

Πίνακας 4.2.1 : Συγκέντρωση ρύπου σε κάθε χρονική περίοδο για MT2/Fe και AC/Fe

Χρόνος (h)	Cd (mg/L) στο διάλυμα MT2/Fe[Ct]	Cd (mg/L) στο διάλυμα AC/Fe[Ct]	qt (mg Cd/g MT2/Fe)	qt (mg Cd/g AC/Fe)
0	660	660	0	0
0,25	620	625	4	3,5
0,5	590	596	7	6,4
0,75	544	553	11,6	10,7
1	510	520	15	14
2	480	484	18	17,6
5	455	457	20,5	20,3
12	432	436	22,8	22,4
36	423	428	23,7	23,2

Όπου Ct : η συγκέντρωση καδμίου μετά από χρόνο t σε mg/L

qt : mg προσροφημένου καδμίου ανά g προσροφητικού υλικού και υπολογίζεται

$$qt = (C_0 - C_t) V / m$$

με C₀ : αρχική συγκέντρωση καδμίου σε mg/L

V : όγκος ρυπασμένου διαλύματος σε L

m : μάζα προσροφητικού υλικού σε g

Πίνακας 4.2.2 : Συγκέντρωση ρύπου σε κάθε χρονική περίοδο για MT2 και AC

Χρόνος (h)	Cd (mg/L) στο διάλυμα MT2[Ct]	Cd (mg/L) στο διάλυμα AC[Ct]	qt (mg Cd/g MT2)	qt (mg Cd/g AC)
0	490	490	0	0
0,25	463	461	2,7	2,9
0,5	442	438	4,8	5,2
0,75	419	413	7,1	7,7
1	395	388	9,5	10,2
2	375	367	11,5	12,3
5	358	335	13,2	15,5
12	335	307	15,5	18,3
36	329	299	16,1	19,1

Όπου Ct : η συγκέντρωση καδμίου μετά από χρόνο t σε mg/L

qt : mg προσροφημένου καδμίου ανά g προσροφητικού υλικού και υπολογίζεται

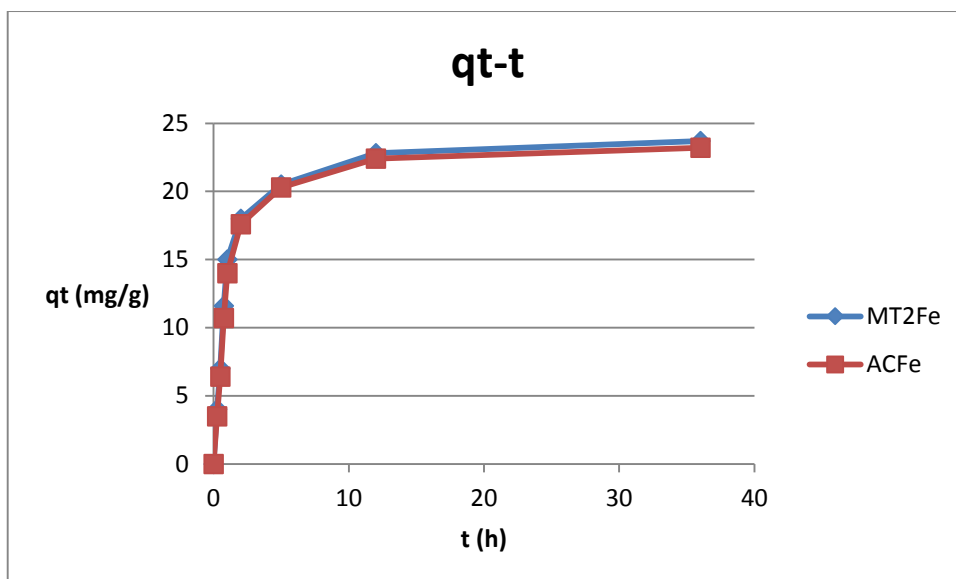
$qt = (C_0 - C_t) V/m$

με C₀ : αρχική συγκέντρωση καδμίου σε mg/L

V : όγκος ρυπασμένου διαλύματος σε L

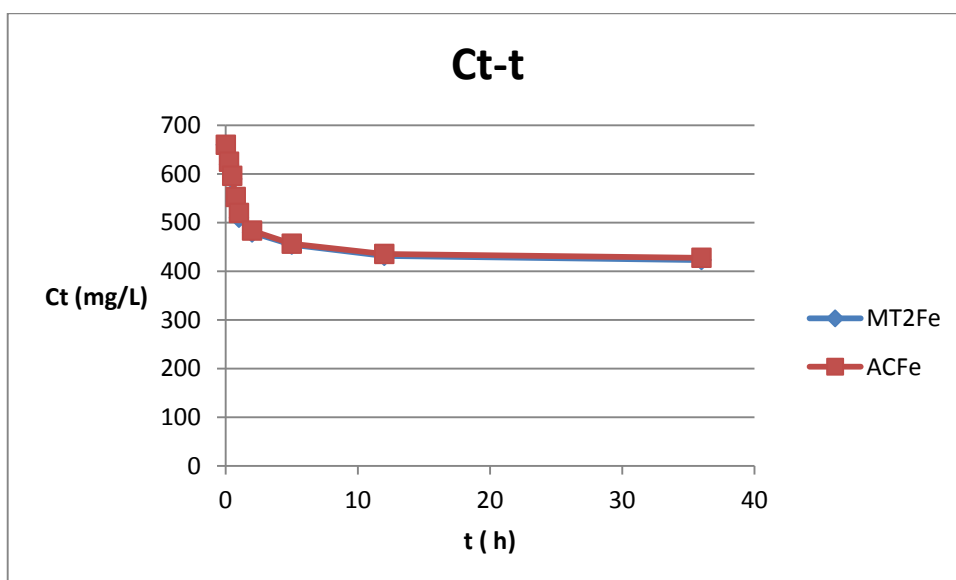
m : μάζα προσροφητικού υλικού σε g

Τα Διαγράμματα 4.2.1 και 4.2.2 που ακολουθούν απεικονίζουν τη μεταβολή της συγκέντρωσης του καδμίου στο χρόνο για MT2Fe και ACFe, ενώ τα Διαγράμματα 4.2.3 και 4.2.4 απεικονίζουν τη μεταβολή της συγκέντρωσης του καδμίου στο χρόνο για τα αρχικά υλικά (MT2 και AC). Τέλος τα Διαγράμματα 4.2.5 και 4.2.6 απεικονίζουν συγκεντρωτικά και τα 4 υλικά, με σκοπό την ευκολότερη σύγκρισή τους.

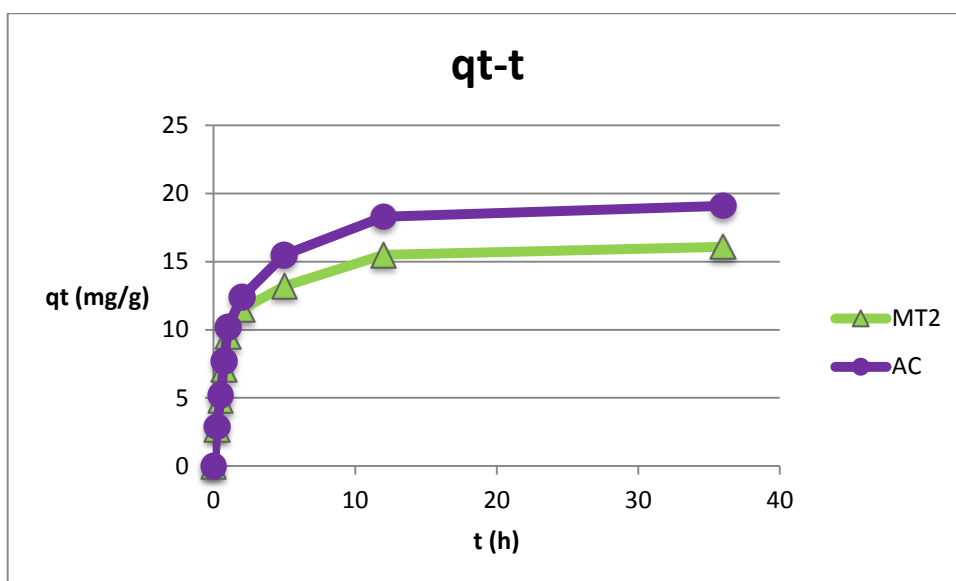


Διάγραμμα 4.2.1 : Μεταβολή της συγκέντρωσης ρύπου στη στερεά φάση σε συνάρτηση με το χρόνο για MT2Fe και ACFE.

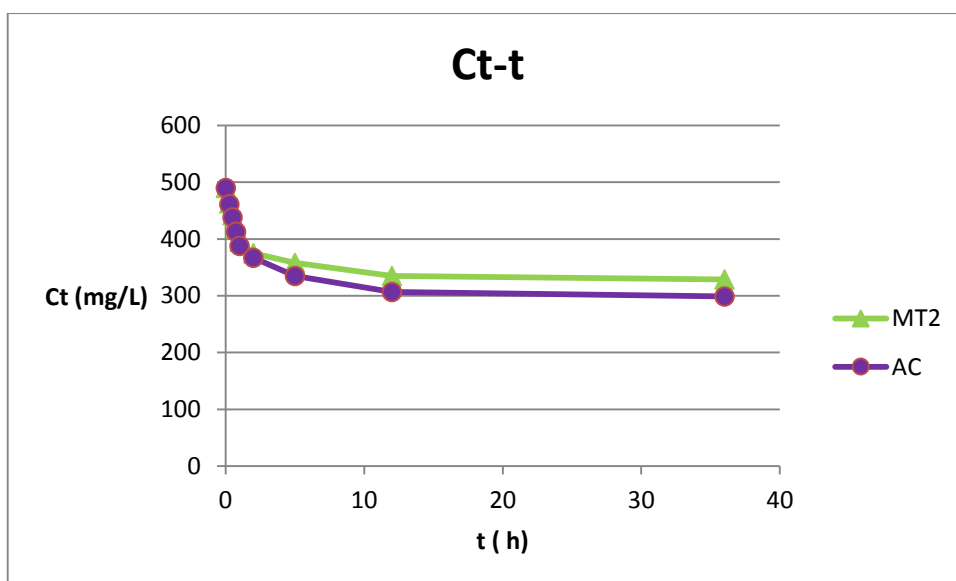
Τα δύο υλικά παρουσιάζουν παρόμοια προσροφητική ικανότητα με αυτή του MT2Fe να είναι οριακά πιο ισχυρή, όπως διακρίνεται στο Διάγραμμα 4.2.1.



Διάγραμμα 4.2.2 : Μεταβολή της συγκέντρωσης του Cd στο διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για MT2/Fe και AC/Fe

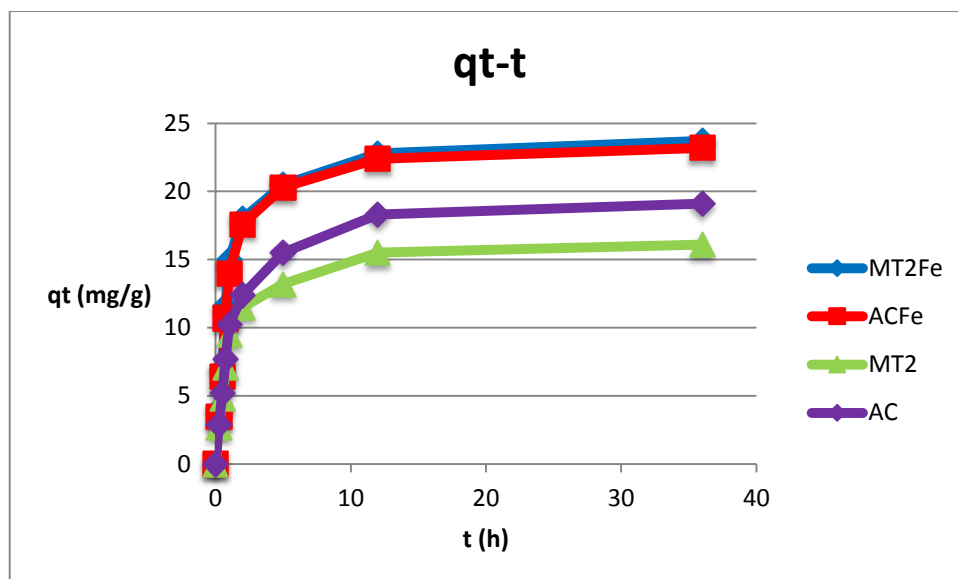


Διάγραμμα 4.2.3 Μεταβολή της συγκέντρωσης ρύπου στη στερεά φάση σε συνάρτηση με το χρόνο για MT2 και AC.



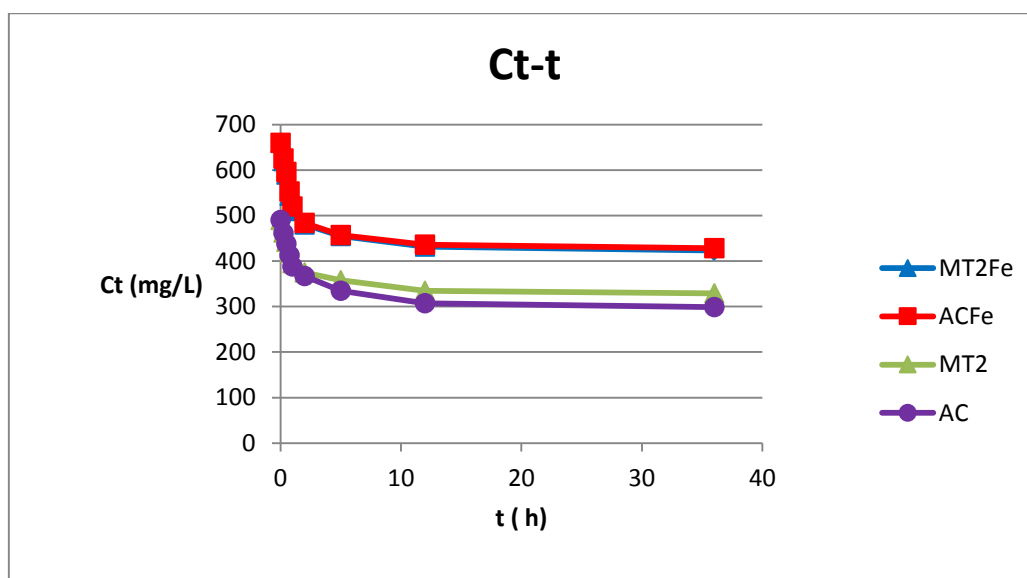
Διάγραμμα 4.2.4 : Μεταβολή της συγκέντρωσης του Cd στο διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για MT2 και AC

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.2.3 και 4.2.4, η προσρόφηση καδμίου είναι υψηλότερη στον ενεργό άνθρακα (AC), ενώ στις 12 ώρες έχει επέλθει ισορροπία.



Διάγραμμα 4.2.5 Μεταβολή της συγκέντρωσης ρύπου στη στερεά φάση σε συνάρτηση με το χρόνο για τα 4 υλικά

Μετά την προσθήκη νανοσωματιδίων σιδήρου ο ενεργός άνθρακας και ο λιγνίτης αύξησαν σημαντικά την προσροφητική τους ικανότητα. Μάλιστα ο MT2Fe παρουσιάζει πλέον υψηλότερη προσροφητική ικανότητα από τον AC και τον ACFe.



Διάγραμμα 4.2.6 : Μεταβολή της συγκέντρωσης του Cd στο διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για τα 4 υλικά

4.2.2 Ισόθερμες Προσρόφησης

Οι συγκεντρώσεις καδμίου στα διαλύματα προσδιορίστηκαν με φασματοόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.3 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.2.3 Συγκέντρωση καδμίου πριν και μετά της διαδικασία προσρόφησης

Αρχική συγκέντρωση Cd(mg/L)	Τελική συγκέντρωση (Ce) Cd (mg/L) για AC	Τελική συγκέντρωση (Ce) Cd (mg/L) για ACFe	Τελική συγκέντρωση (Ce) Cd (mg/L) για MT2	Τελική συγκέντρωση (Ce) Cd (mg/L) για MT2Fe
10	0,85	0,72	0,98	0,62
50	4,52	4,12	5,4	3,1
100	15,8	14,9	17,5	14,1
300	152	149	184	139
500	305	245	338	241
700	400	350	452	358
1000	700	635	745	653

Η προσροφητική ικανότητα του MT2 είναι η χαμηλότερη από τους 4 προσροφητές . Αντίθετα την υψηλότερη, για συγκεντρώσεις έως 500 mg/L, παρουσιάζει ο MT2Fe, ενώ στις συγκεντρώσεις άνω των 500 mg/L την υψηλότερη προσροφητική ικανότητα εμφανίζει ο ACFe.

Στη συνέχεια έγινε μία εκτίμηση της απορρόφησης σε ποσοστό επί τοις εκατό με χρήση του τύπου :

$$\text{Ρόφηση \%} = [(\text{Αρχική συγκέντρωση} - \text{Τελική συγκέντρωση}) / \text{Αρχική συγκέντρωση}] \times 100$$

Στον Πίνακα 4.2.4 , στο Πίνακα 4.2.5 και στα Διαγράμματα 4.2.7 , 4.2.8 , 4.2.9, 4.2.10, 4.2.11, 4.2.12 και 4.2.13 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα ποσοστά ρόφησης καδμίου, καθώς και η συγκέντρωση ισορροπίας προσροφημένης ουσίας στη στερεή φάση (q_e) για τα 4 υλικά.

Πίνακας 4.2.4 : Ποσοστό ρόφησης % Cd σε κάθε διάλυμα και συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας στη στερεή φάση (qe) για AC και MT2

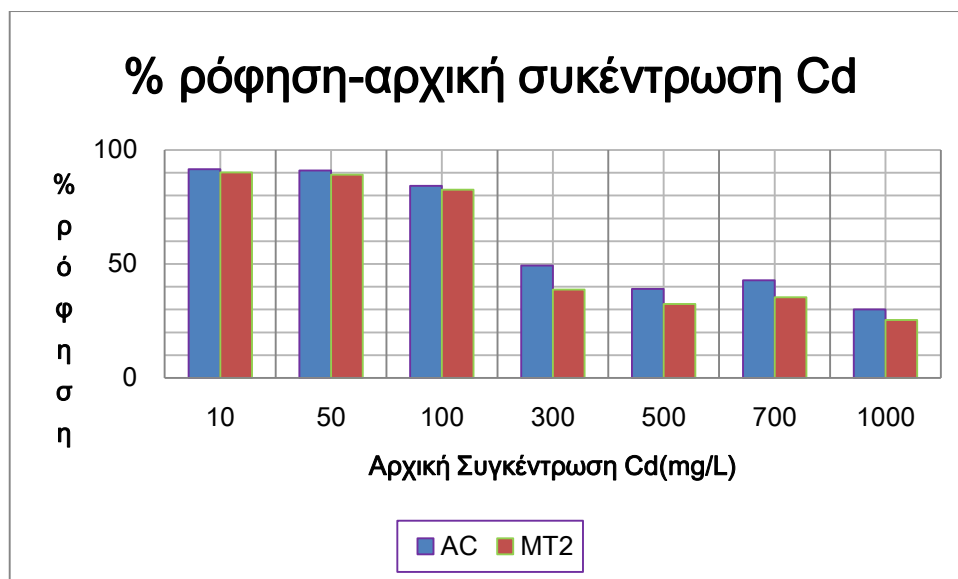
Αρχική συγκέντρωση Cd(mg/L)	% ρόφηση MT2	% ρόφηση AC	qe(mg Cd/gMT2)	qe(mg Cd/gAC)
10	90,2	91,5	0,90	0,92
50	89,2	90,96	4,46	4,55
100	82,5	84,2	8,25	8,42
300	38,7	49,3	11,6	14,8
500	32,4	39	16,2	19,5
700	35,4	42,9	24,8	30
1000	25,5	30	25,5	30

Το μέγιστο ποσοστό ρόφησης για τον ενεργό άνθρακα και τον λιγνίτη MT2 εμφανίζεται στην χαμηλή συγκέντρωση καδμίου 10mg/L.

Πίνακας 4.2.5 : Ποσοστό ρόφησης % Cd σε κάθε διάλυμα και συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας στη στερεή φάση (qe) για ACFe και MT2Fe

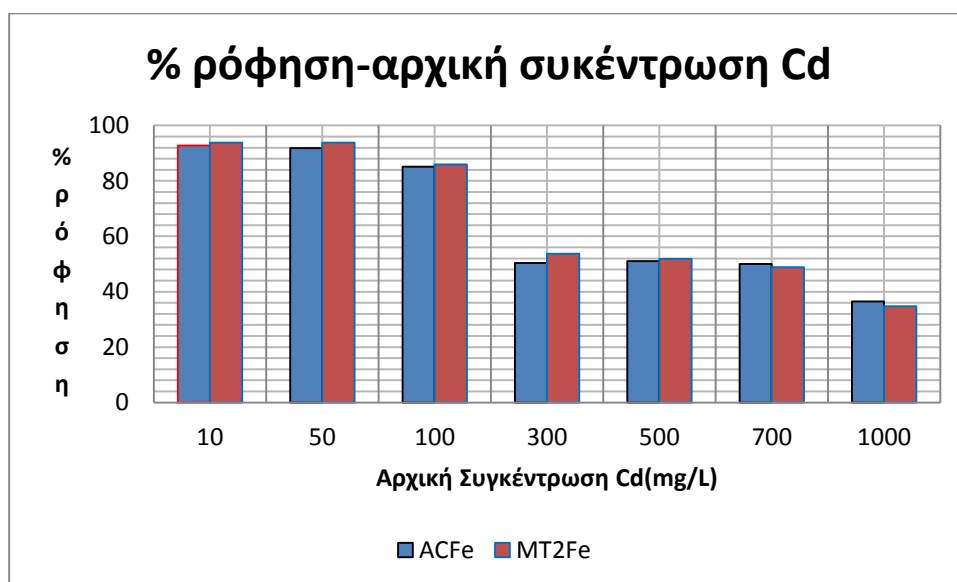
Αρχική συγκέντρωση Cd(mg/L)	% ρόφηση MT2Fe	% ρόφηση ACFe	qe(mg Cd/gMT2Fe)	qe(mg Cd/gACFe)
10	93,8	92,8	0,94	0,93
50	93,8	91,8	4,7	4,59
100	85,9	85,1	8,59	8,51
300	53,7	50,3	16,1	15,1
500	51,8	51	25,9	25,5
700	48,9	50	34,2	35
1000	34,7	36,5	34,7	36,5

Παρατηρείται αύξηση του ποσοστού ρόφησης καδμίου, μετά την προσθήκη σιδήρου και στα δύο υλικά. Το μέγιστο ποσοστό ρόφησης για το MT2Fe και για το ACFe παρατηρείται για συγκέντρωση καδμίου 10 mg/L. Επίσης, η προσθήκη σιδήρου στα οργανικά υλικά αύξησε σημαντικά το ποσοστό ρόφησης για τις υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου.



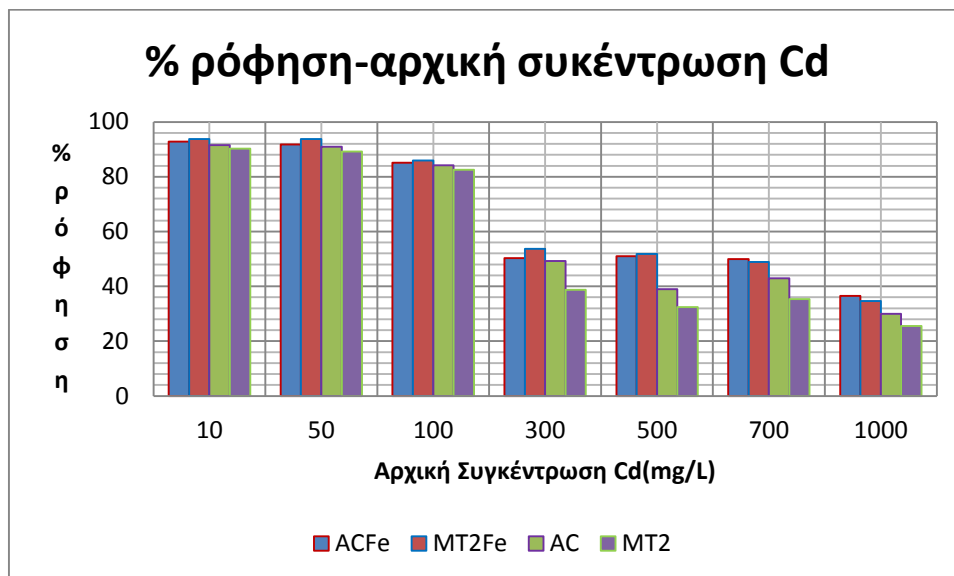
Διάγραμμα 4.2.7 : Ποσοστό % ρόφησης Cd σε κάθε διάλυμα για MT2 και AC.

Ο ενεργός άνθρακας (AC), όπως αναμενόταν, παρουσιάζει υψηλότερο ποσοστό ρόφησης καδμίου (Cd) από το λιγνίτη (MT2) σε όλες τις συγκεντρώσεις.



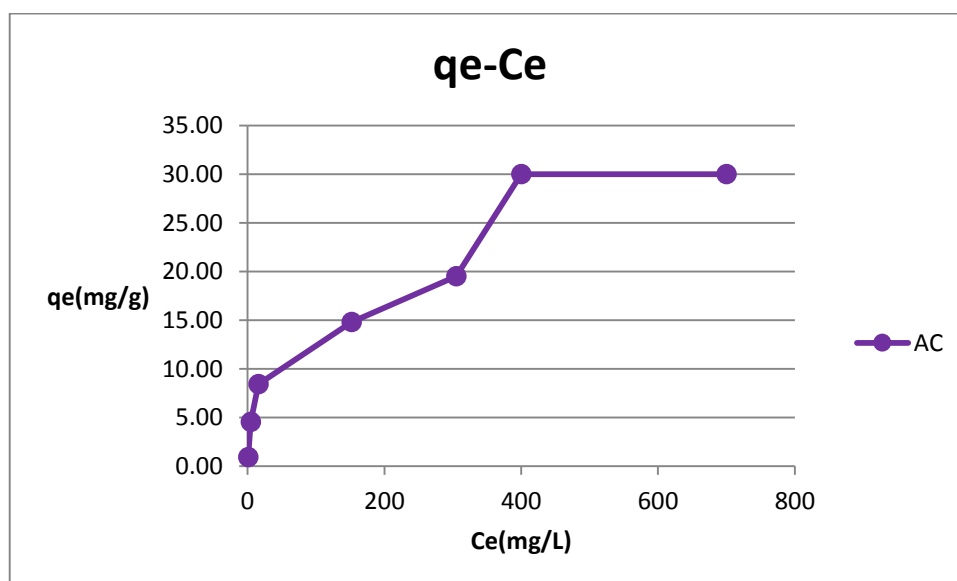
Διάγραμμα 4.2.8 : Ποσοστό % ρόφησης Cd σε κάθε διάλυμα για MT2Fe και ACFE.

Μετά την ενίσχυση με τρισθενή χλωριούχο σίδηρο (FeCl_3) ο λιγνίτης (MT2Fe) παρουσιάζει υψηλότερα ποσοστά % ρόφησης στις συγκεντρώσεις μέχρι 500 (mg/L) όπως διακρίνεται στο Διάγραμμα 4.2.8.

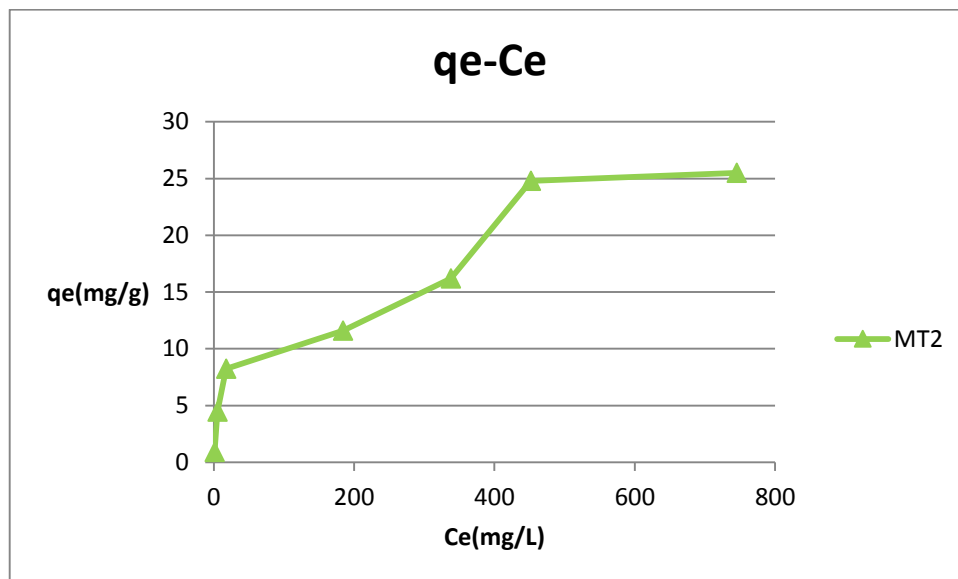


Διάγραμμα 4.2.9 : Ποσοστό % ρόφησης Cd σε κάθε διάλυμα για τα 4 υλικά

Το Διάγραμμα 4.2.9 παρουσιάζει το ποσοστό ρόφησης % για κάθε συγκέντρωση διαλύματος καδμίου για τα 4 προσροφητικά. Το MT2Fe εμφανίζει το υψηλότερο ποσοστό προσρόφησης στις συγκεντρώσεις μέχρι 500 mg/L. Στις συγκεντρώσεις άνω των 500 mg/L ο ACFe παρουσιάζει τα υψηλότερα ποσοστά προσρόφησης καδμίου. Το υψηλότερο ποσοστό προσρόφησης παρατηρείται στη συγκέντρωση των 10 mg/L για το MT2Fe και είναι της τάξεως του 93,8%.

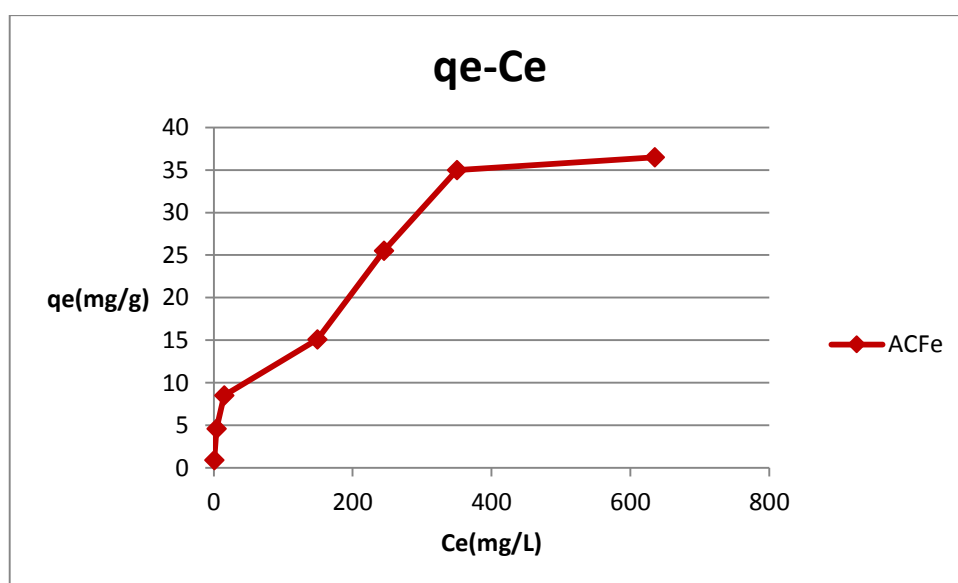


Διάγραμμα 4.2.10 : Διάγραμμα συγκέντρωσης ισορροπίας (Ce) σε συνάρτηση με τη χωρητικότητα προσρόφησης στην ισορροπία (qe) για AC

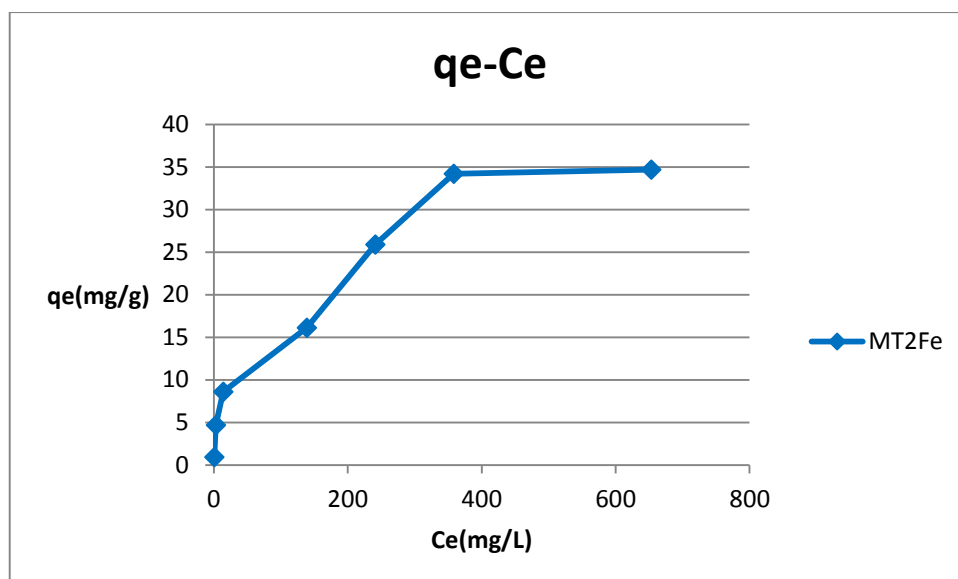


Διάγραμμα 4.2.11 : Διάγραμμα συγκέντρωσης ισορροπίας (C_e) σε συνάρτηση με τη χωρητικότητα προσρόφησης στην ισορροπία (q_e) για MT2

Παρατηρείται απότομη αύξηση της χωρητικότητας προσρόφησης (q_e) των οργανικών υλικών στις συγκεντρώσεις καδμίου έως 500 mg/L. Στις υψηλότερες συγκεντρώσεις έχει επέλθει κορεσμός. Όπως διακρίνεται στα Διαγράμματα 4.2.10 και 4.2.11, η χωρητικότητα προσρόφησης του AC είναι υψηλότερη από του MT2, ενώ η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης του AC είναι 30 mg/g. Σε σύγκριση με τους χαμηλού κόστους προσροφητές η προσροφητική ικανότητα του MT2 κρίνεται ικανοποιητική.[27,30]



Διάγραμμα 4.2.12 : Διάγραμμα συγκέντρωσης ισορροπίας (C_e) σε συνάρτηση με τη χωρητικότητα προσρόφησης στην ισορροπία (q_e) για ACFE

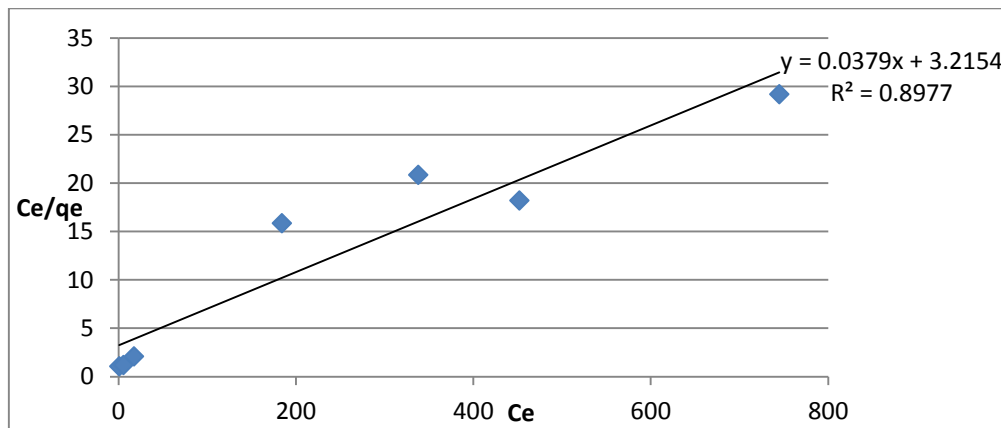


Διάγραμμα 4.2.13 : Διάγραμμα συγκέντρωσης ισορροπίας (Ce) σε συνάρτηση με τη χωρητικότητα προσρόφησης στην ισορροπία (qe) για MT2Fe

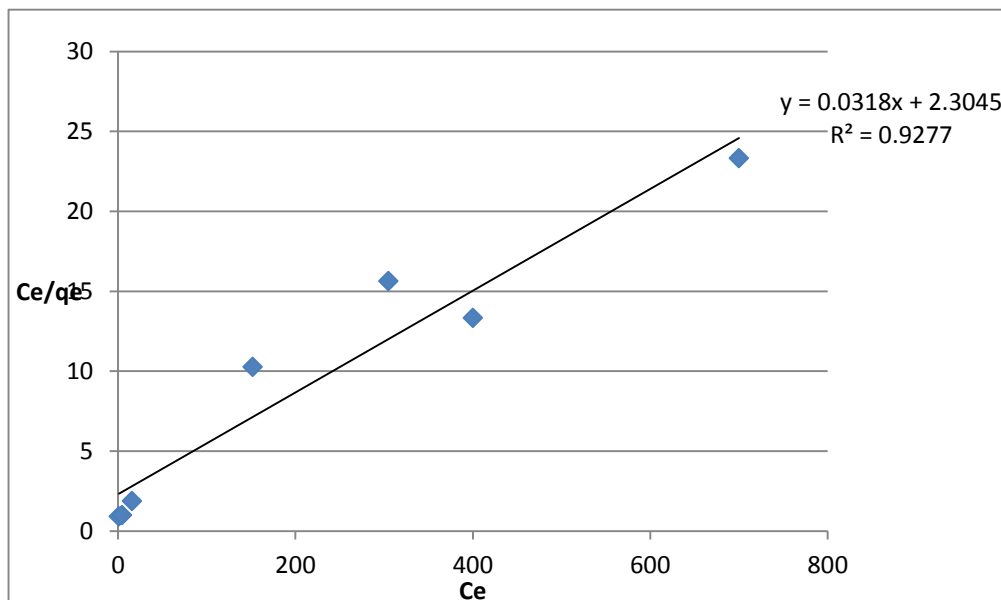
Ο MT2Fe και ο ACFE αύξησαν την χωρητικότητα προσρόφησης μετά την προσθήκη σιδήρου. Η προσροφητική ικανότητα του MT2 αυξήθηκε δραστικά. Έτσι, ο MT2Fe παρουσιάζει υψηλότερη χωρητικότητα προσρόφησης από τον AC, σε όλες τις συγκεντρώσεις καδμίου. Επίσης, η χωρητικότητα προσρόφησης του MT2Fe είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη του ACFE, στις συγκεντρώσεις καδμίου μέχρι 500 mg/L. Τέλος, η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης του MT2Fe είναι 34,7 mg/L και του ACFE 36,5 mg/L.

Ισόθερμες Langmuir

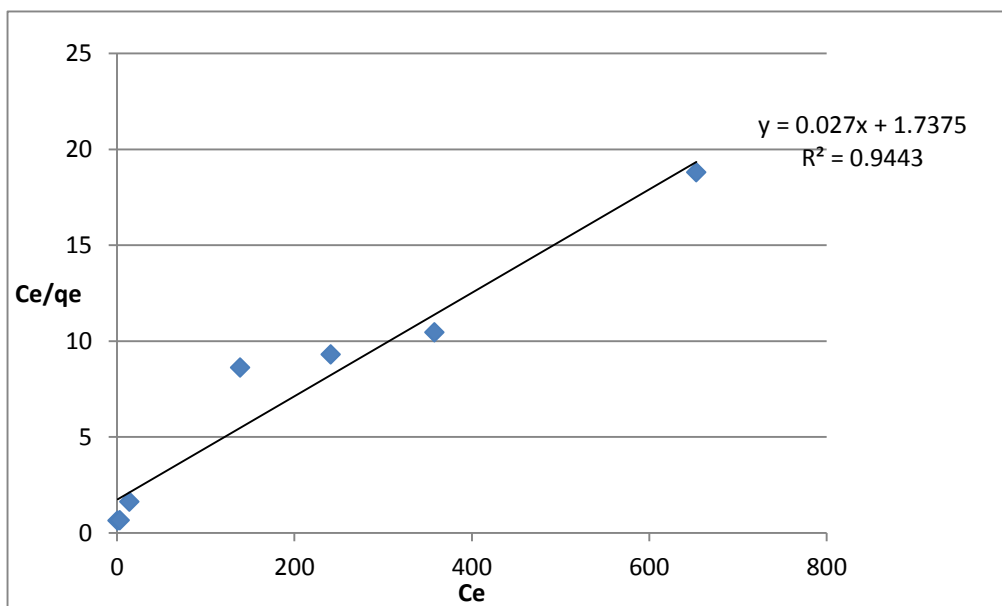
Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich στη γραμμικοποιημένη τους μορφή, με σκοπό να εξακριβωθεί ποιο μοντέλο ανταποκρίνεται στα δικά μας δεδομένα.



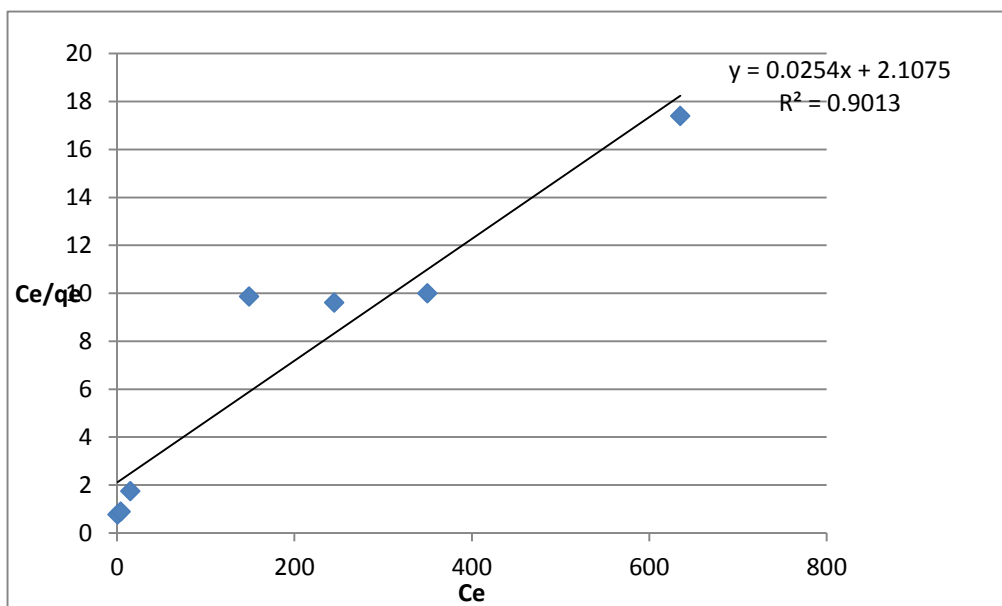
Διάγραμμα 4.2.14 Ισόθερμη Langmuir για MT2



Διάγραμμα 4.2.15 Ισόθερμη Langmuir για AC

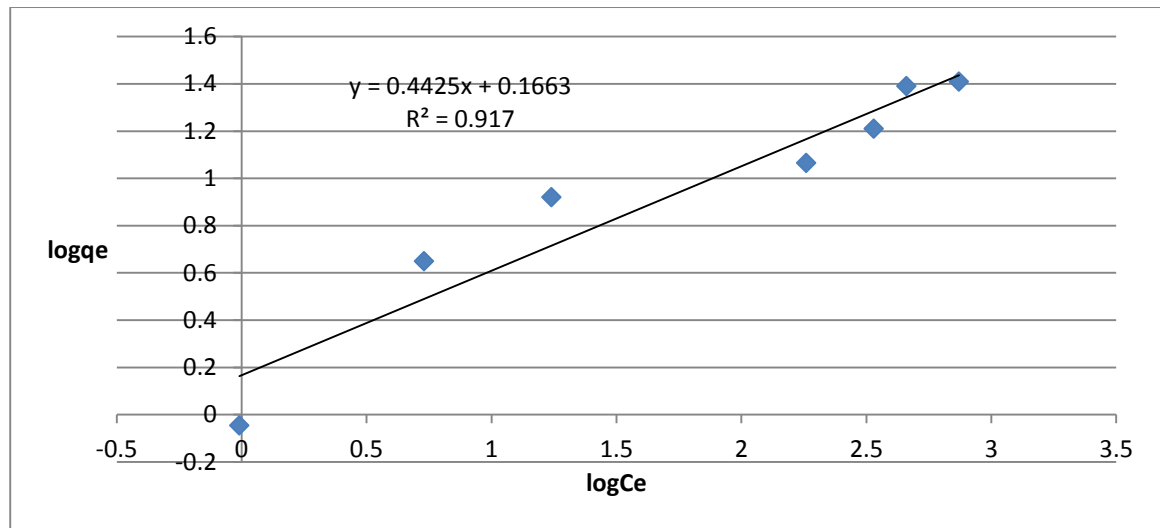


Διάγραμμα 4.2.16 Ισόθερμη Langmuir για MT2Fe

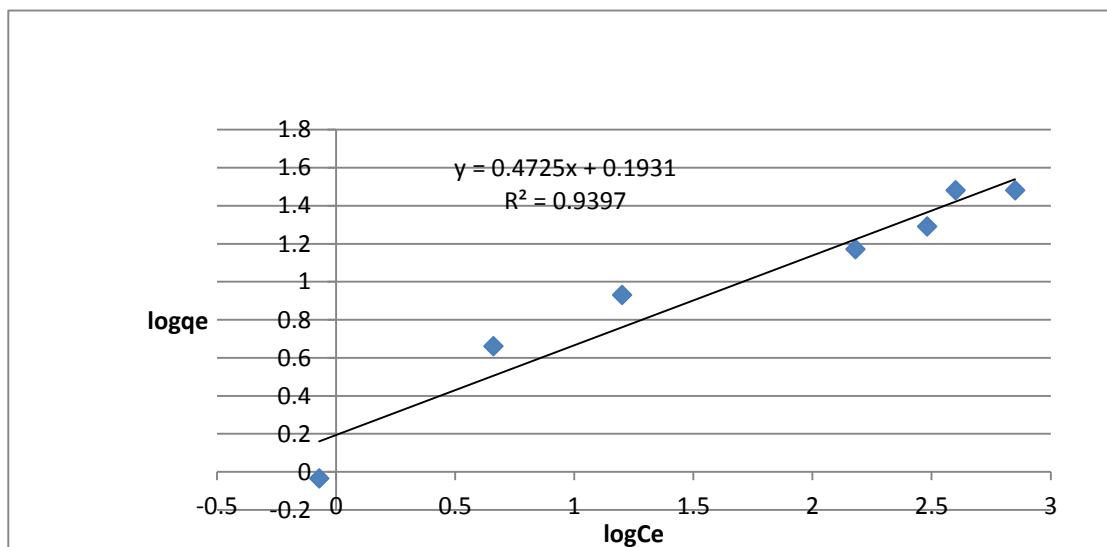


Διάγραμμα 4.2.17 Ισόθερμη Langmuir για ACFe

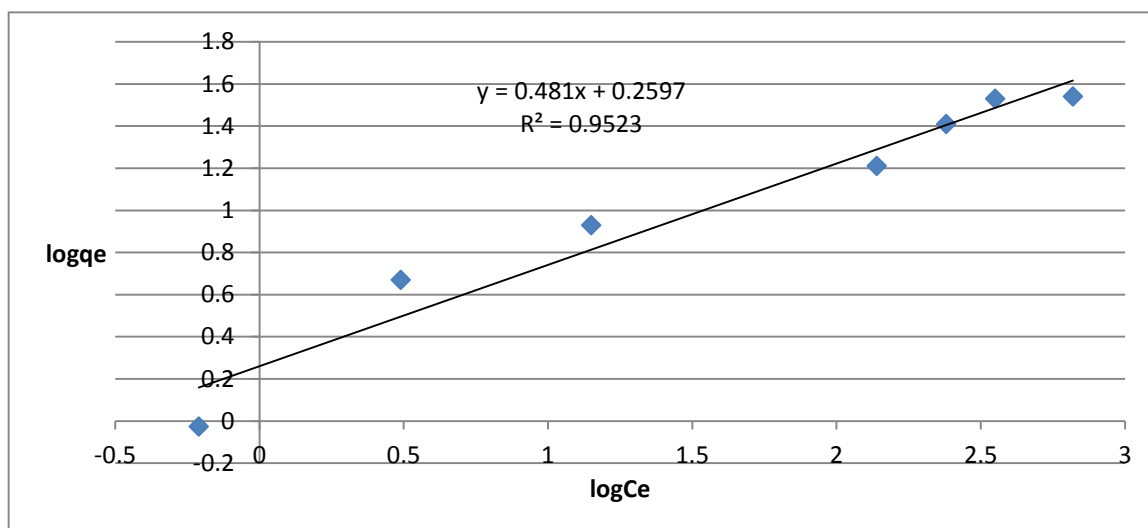
Ισόθερμες Freundlich



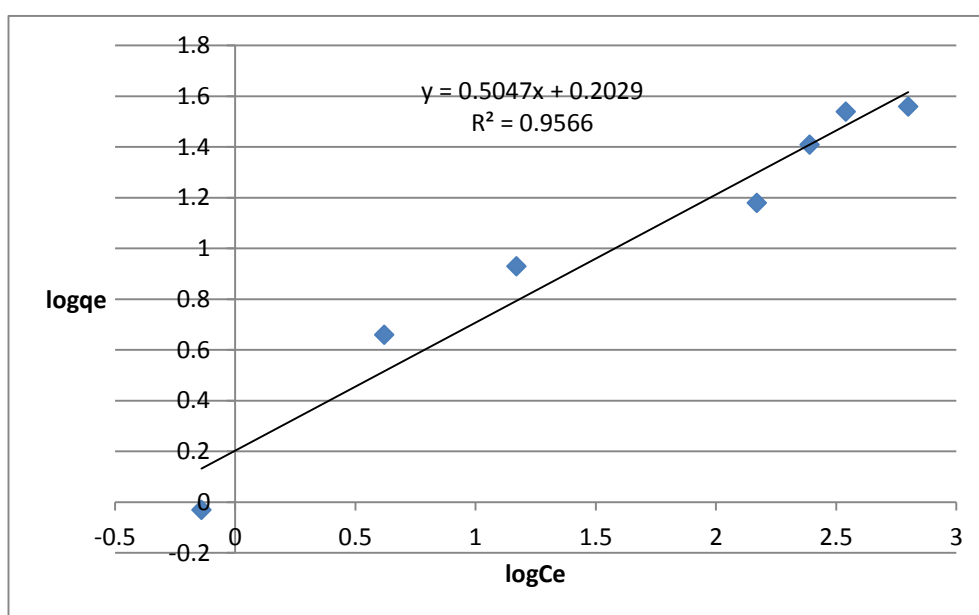
Διάγραμμα 4.2.18 Ισόθερμη Freundlich για MT2



Διάγραμμα 4.2.19 Ισόθερμη Freundlich για AC



Διάγραμμα 4.2.20 Ισόθερμη Freundlich για MT2Fe



Διάγραμμα 4.2.21 Ισόθερμη Freundlich για ACFe

Πίνακας 4.2.6 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Ισόθερμων για MT2

	K_F	n	R^2
Freundlich	1,466	2,262	0,917
	$K_L(L/g)$	$q_m(mg\ Cd/g\ MT2)$	R^2
Langmuir	86,892	27,027	0,897

Πίνακας 4.2.7 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Ισόθερμων για AC

	K_F	n	R^2
Freundlich	1,560	2,119	0,939
	$K_L(L/g)$	$q_m(mg\ Cd/g\ MT2)$	R^2
Langmuir	74,322	32,258	0,927

Πίνακας 4.2.8 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Ισόθερμων για MT2Fe

	K_F	n	R^2
Freundlich	1,816	2,079	0,952
	$K_L(L/g)$	$q_m(mg\ Cd/g\ MT2)$	R^2
Langmuir	64,333	37,037	0,944

Πίνακας 4.2.9 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Ισόθερμων για ACFe

	K_F	n	R^2
Freundlich	1,592	1,984	0,956
	$K_L(L/g)$	$q_m(mg\ Cd/g\ MT2)$	R^2
Langmuir	84,28	40	0,901

Από τους παραπάνω πίνακες προκύπτει πως το μοντέλο Freundlich ανταποκρίνεται καλύτερα και στα 4 υλικά, διότι ο συντελεστής συσχέτισης R^2 είναι μεγαλύτερος και πιο κοντά στη μονάδα από τον αντίστοιχο του μοντέλου Langmuir. Για όλα τα υλικά η παράμετρος n της ισόθερμης Freundlich είναι μεγαλύτερη της μονάδας. Αυτό υποδηλώνει υψηλή ένταση προσρόφησης, μεταξύ προσροφόμενης ουσίας και προσροφητή και είναι ενδεικτική της χημιορρόφησης. [31]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Συμπεράσματα

Αρχικά η προσπάθεια να τοποθετηθεί ο σίδηρος πάνω στα οργανικά υλικά υπήρξε επιτυχής, αυτό διακρίνεται από τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της μέτρησης ειδικής επιφάνειας (BET) που παρουσιάζονται στην Ενότητα 3.4

Από τα πειράματα προσρόφησης προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα :

- Η προσροφητική ικανότητα του λιγνίτη κρίνεται ικανοποιητική
- Η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα είναι υψηλότερη από αυτή του λιγνίτη
- Με την προσθήκη του σιδήρου στο λιγνίτη και στον ενεργό άνθρακα βελτιώθηκε σημαντικά η προσροφητική τους ικανότητα, ειδικά στις υψηλές συγκεντρώσεις
- Με την προσθήκη σιδήρου ο λιγνίτης παρουσιάζει οριακά καλύτερη προσροφητική ικανότητα από την αντίστοιχη του ενεργού άνθρακα στις συγκεντρώσεις μέχρι 500ppm. Επίσης, ο MT2Fe παρουσιάζει πλέον υψηλότερη προσροφητική ικανότητα από τον AC σε όλες τις συγκεντρώσεις καδμίου.
- Από τα κινητικά πειράματα προκύπτει ότι στις 12 ώρες περίπου έχει επέλθει ισορροπία
- Με την αύξηση της συγκέντρωσης καδμίου παρατηρούμε ότι μειώνεται το ποσοστό προσρόφησης. Το μεγαλύτερο ποσοστό προσρόφησης καδμίου και για τα 4 υλικά, παρουσιάζεται στη συγκέντρωση των 10 mg/L. Το αποτέλεσμα αυτό χαρακτηρίζει τα υλικά μας ως καλούς προσροφητές, διότι στο περιβάλλον η συγκέντρωση καδμίου στο νερό είναι αρκετά χαμηλή.
- Το μοντέλο Freundlich ήταν εκείνο που προσαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα και για τα 4 υλικά (AC, MT2, ACFe , MT2Fe).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Παπανικολάου, Κ. (2003). **Κοιπασματολογία Ενεργειακών Πόρων**, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- [2]] M. Jochova, M. Puncocar, J. Horacek, K. Stamberg, D. Vopalka, **Fuel** **83** (2004)
- [3] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, 2006. **Activated Carbon**, Elsevier.
- [4] **http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:EL:PDF**
- [5] Ανδρέας Τ. Χατζηαφράτης 'Νανοδιηλεκτρικά στις ηλεκτρικές μονώσεις υψηλών τάσεων' Διπλωματική εργασία 2012.
- [6] **<http://www.zukuenftigetechnologien.de//11.pdf>**
- [7] D. Nedra Karunaratne, **Nanotechnology in medicine**. J. Natn Sci Foundation Sri Lank, Vol.35 No.3 (2007).
- [8] Wei-xian Zhang : **Nanoscale iron particles for environmental remediation : An Overview** , Journal of Nanoparticle Research Vol.5 (2003).
- [9] R.A Crane, T.B Scott, **Nanoscale zero-valent iron : Future prospects for an emerging water treatment technology**. Journal of Hazardous Materials, Vol. 211-212 (2012).
- [10] C.B Wang, W.X Zhang, **Synthesizing nano scale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs**, Environmental Science and Technology, Vol.31 (1997).
- [11] L.B Hoch, E.J Mack, B.W. Hydutsky, J.M Skluzacek, T.E Mallouk, **Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium**, Environmental Science and Technology, Vol.42 (2008).

- [12] Elliot D. and W.Zhang, 2001 **Field assessment of nanoparticles for groundwater treatment**. Enviromental Science and Technology, Vol.35.
- [13] Duffus JH (2002) ‘ **Heavy Metals - A Meaningless Term?** ‘ Pure and Applied Chemistry 74
- [14] Β.Γκέκας, Ν. Φραντεσκάκη, Ε. Κατσίβελα, **Τεχνολογίες επεξεργασίας τοξικών – επικίνδυνων αποβλήτων**, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- [15] [http : //water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#one](http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#one)
- [16] Α.Γ. Γαληνός, ‘**Ανόργανη Χημεία : Στοιχεία – Ενώσεις** ‘, έκδοση Α, Εκδόσεις Γ.Κ Παρισιανός, Αθήνα 1980
- [17] [http : //www.chem.uoa.gr](http://www.chem.uoa.gr)
- [18] www.iatronet.gr
- [19] www.acgih.org
- [20] P.W Atkins, **Φυσικοχημεία III**, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- [21] Yoh – Shan Ho, **Reviews of second-order models for adsorption systems**. Journal of Hazardous Materials Vol.136 Issue 3 (2006).
- [22] Langmuir, I. , **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. Journal of the American Chemical Society, Vol.40 (1918).
- [23] Freundlich, H.M.F , **Over the adsorption in solution**. Journal of Physical Chemistry Vol.57A (1906).
- [24] [http : //www.mred.tuc.gr/fileadmin/users.data/mred/yliko_labs/geochemistry/AAS atomic adsorption.pdf](http://www.mred.tuc.gr/fileadmin/users.data/mred/yliko_labs/geochemistry/AAS_atomic_adsorption.pdf)
- [25] Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman C., Echlin P., Lifshin E., Sowyer Land Michael J. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis** 3rd edition (2003).

- [26] D.Pentari , V. Perdikatsis, D. Katsimicha, A. Kanaki : **Sorption properties of low calorific value Greek lignites: Removal of lead, cadmium, zinc and copper ions from aqueous solutions.** Journal of Hazardous Materials (2009).
- [27] Hardijeet K. Borai, Meera Joseph, Denis M. O'Carroll : **Kinetics and Thermodynamics of Cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles,** Journal of Hazardous Materials Vol.186 (2011)
- [28] C.Lao, Z. Zeldon, X. Gamisans, M.Sole, **Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions by a low-rank coal (leonardite),** Sep. Purif. Technol. 45 (2005)
- [29] C. Arpa, E. Basyilmaz, S. Bektas, O. Genc, Y. Yurum, **Cation exchange properties of low-rank Turkish coals: removal of Hg, Cd, and Pb from wastewater,** Fuel Process. Technol. 68 (2000)
- [30] Wang Chunfeng, LI Jiansheng, SUN Xia, Wang Lianjun, Sun Xiuyun, **Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals,** Journal Of Environmental Sciences 21 (2009)
- [31] M.R. Taha, K. Ahmad, A.A Aziz, Z. Chick, **Geoenvironmental aspects of tropical residual soils,** Tropical Residual Soils Engineering, A.A Balkema Publishers, London, UK, 2009