



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ»**

Μεταπτυχιακή Διατριβή

**Τίτλος: Προσρόφηση ενδοκρινικών διαταρακτών σε
βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη**



Παναγιώτης Ρεγκούζας

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος (επιβλέπων)

Επ. Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Καθηγητής Κωνσταντίνος Κομνίτσας

ΧΑΝΙΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2017

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος, αλλά και για την παροχή όλων των κατάλληλων υλικοτεχνικών μέσων και γνώσεων που έκαναν δυνατή την εκτέλεση των απαραίτητων πειραμάτων και αναλύσεων για την πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Εκτός αυτού θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την αδιάκοπη στήριξη και εμπιστοσύνη του στο πρόσωπό μου, κάτι το οποίο ελπίζω να ανταποδώσω με την ενασχόλησή μου στο εργαστήριο. Ακόμη, ευχαριστώ τους συμμετέχοντες καθηγητές της εξεταστικής μου επιτροπής, κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη και κ. Κωνσταντίνο Κορνίτσα για το ενδιαφέρον τους και την αξιολόγηση της συγκεκριμένης εργασίας.

Ακόμη μεγαλύτερες ευχαριστίες αρμόζουν στην υπεύθυνη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, Ελισάβετ Κουκουράκη, για το γεγονός ότι με άντεξε και με ώθησε προκειμένου να προχωρήσει και να υλοποιηθεί η διαδικασία του πειράματος γρήγορα και ομαλά. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ιωάννα Τζατζιμάκη για την πολύτιμη βοήθειά της σχετικά με την υπόδειξη των μεθόδων και των παραμέτρων λειτουργίας της εκχύλισης SPME, και της μέτρησης των δειγμάτων στον αέριο χρωματογράφο. Επίσης, ευχαριστίες πρέπει να αποδοθούν σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου, για την άψογη συνεργασία μας και για τη ύπαρξη φιλικού εργασιακού κλίματος, κάτι το οποίο ομορφαίνει την καθημερινή παρουσία μας στο εργαστήριο. Ευχαριστίες αρμόζουν και στον φίλο μου Μάριο Δασκαλάκη, για την πολύτιμη συντροφιά του κατά τις μεταμεσονύκτιους πειραματικούς μαραθώνιους που απαιτήθηκαν για την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής.

Θερμές ευχαριστίες αποδίδονται και στην κα. Ε. Καστανάκη και τον Δρ. Ε. Γιδαράκο, του Εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την εκπόνηση της Στοιχειακής Ανάλυσης, καθώς και στον Δρ. Πέτρο Σαμαρά, του Ερευνητικού Εργαστηρίου του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων, του Αλεξάνδρειου Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Θεσσαλονίκης, για την εκπόνηση των αναλύσεων ειδικής επιφάνειας και υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω ξανά τον κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη για την πολύτιμη βοήθειά του σχετικά με την

προσομοίωση των κινητικών μοντέλων, χωρίς την οποία δεν θα ολοκληρωνόταν εγκαίρως η παρούσα διατριβή. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Έφη Κομιώτη για την συμβολή της στην διαδικασία του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των βιοεξανθρακωμάτων μας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την αδιαμφισβήτητη και συνεχή ψυχολογική και οικονομική στήριξη και κατανόηση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, αλλά και για τη μεγάλη πίστη τους στο πρόσωπό μου όλα αυτά τα χρόνια. Ευελπιστώ ότι με την επιμονή και συνεχή δουλειά μου θα μπορέσω μία μέρα να αποσβέσω το ψυχικό, οικονομικό και συναισθηματικό κεφάλαιο που επένδυσαν στο πρόσωπό μου, κάνοντας αυτούς τους ανθρώπους περήφανους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής μελετήθηκε σε πρώτη φάση η παραγωγή βιοεξανθρακώματος από τρία διαφορετικώς επεξεργασμένα δείγματα λυματολάσπης. Τα δείγματα λυματολάσπης που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνταν από αερόβια δευτεροβάθμια ιλύ χωρίς την προσθήκη σιδήρου (Δείγμα 1, SS1), από πρωτοβάθμια ιλύ επεξεργασμένη με τη διαδικασία της αναερόβιας χώνευσης (Δείγμα 2, SS2), καθώς και από δευτεροβάθμια ιλύ με την προσθήκη σιδήρου (Δείγμα 3, SS3). Με χρήση των παραπάνω δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων σε δύο θερμοκρασίες πυρόλυσης (300°C και 500°C).

Μετά το στάδιο της παραγωγή των βιοεξανθρακωμάτων, ακολούθησε ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τους, όπου πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για τον προσδιορισμό της απόδοσης της πυρόλυσης, της τέφρας, του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της ειδικής επιφάνειας, καθώς και ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας FT/IR και στοιχειακή ανάλυση. Από τις συγκεκριμένες αναλύσεις προέκυψε το γεγονός ότι τα βέλτιστα βιοεξανθρακώματα, βάσει φυσικοχημικών ιδιοτήτων, ήταν αυτά που προέκυψαν από την πυρόλυση του Δείγματος 2, ενώ τα βιοεξανθρακώματα που προέκυψαν από το Δείγμα 3, ήταν τα πλουσιότερα αναφορικά με τη στοιχειακή τους σύνθεση.

Το επόμενο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας αφορούσε στη μελέτη απομάκρυνσης επτά ενδοκρινικών διαταρακτών από επιτραπέζιο νερό και λύμα, σε ρεαλιστικές συγκεντρώσεις, χρησιμοποιώντας τα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν ως προσροφητικά υλικά. Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες που χρησιμοποιήθηκαν ως ρύποι στην πειραματική διαδικασία ήταν οι: 2,4-Dichlorophenol, 2,3,4-Trichlorophenol, Bisphenol A, Carbamazepine, Androsterone, Estrone (E1) και 17α-Ethinylestradiol (EE2). Με βάση τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων, αποδείχθηκε ότι όλα τα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν ήταν ικανά να απομακρύνουν τους εν λόγω ρύπους ικανοποιητικά από το επιτραπέζιο νερό και το λύμα. Συγκεκριμένα, για τα πειράματα στο επιτραπέζιο νερό παρατηρήθηκε απομάκρυνση 67-99%, ενώ για τα πειράματα στο λύμα η απομάκρυνση κυμάνθηκε στο εύρος 35-97%. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σχετικά με την επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα των

βιοεξανθρακωμάτων, καθώς και της υδρόλυσης στο διάλυμα επιτραπέζιου νερού με την προσθήκη των ρύπων.

Το τελευταίο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας περιλάμβανε την προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων σε δύο κινητικά μοντέλα προσρόφησης, της ψευδο-1ης και ψευδο-2ης τάξης. Ο υπολογισμός των παραμέτρων των μοντέλων πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας μη γραμμική παλινδρόμηση στα πειραματικά δεδομένα. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης φανέρωσαν ότι στις περισσότερες περιπτώσεις απομάκρυνσης των περισσότερων ρύπων ακολουθείται κινητική ψευδο-2ης τάξης.

Πίνακας περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	12
2.1 Πυρόλυση.....	12
2.1.1 Βασικές αρχές πυρόλυσης.....	12
2.1.2 Μηχανισμός της πυρόλυσης.....	13
2.1.3 Προϊόντα πυρόλυσης.....	15
2.1.3.1 Υγρά προϊόντα-Βιοέλαιο (Bio-oil).....	15
2.1.3.2 Αέρια προϊόντα-Βιοαέριο σύνθεσης (Bio-syngas).....	16
2.1.3.3 Στερεά προϊόντα-Βιοεξανθράκωμα (Biochar).....	16
2.1.4 Είδη πυρόλυσης.....	18
2.1.4.1 Βραδεία-συμβατική πυρόλυση (Slow pyrolysis).....	18
2.1.4.2 Ταχεία πυρόλυση (Fast pyrolysis).....	18
2.1.4.3 Ακαριαία πυρόλυση (Flash pyrolysis).....	19
2.1.4.4 Πυρόλυση κενού (Vacuum pyrolysis).....	19
2.1.4.5 Ενδιάμεση πυρόλυση (Intermediate pyrolysis).....	20
2.1.4.6 Υδροπυρόλυση (Hydropyrolysis).....	20
2.1.5 Λειτουργικές παράμετροι πυρόλυσης	21
2.1.5.1 Είδος βιομάζας	21
2.1.5.2 Θερμοκρασία λειτουργίας	23
2.1.5.3 Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας.....	24
2.1.5.4 Χρόνος παραμονής	25
2.1.5.5 Ρυθμός παροχής αερίου	25
2.2 Πρώτη ύλη πυρόλυσης - Ιλύς από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων.....	26
2.3 Βιοεξανθράκωμα	30
2.3.1 Δομή βιοεξανθρακώματος.....	30
2.3.2 Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος.....	32
2.3.2.1 Αγρονομική εφαρμογή ως εδαφοβελτιωτικό.....	32
2.3.2.2 Εφαρμογή σε νερά ή εδάφη ως προσροφητή για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων	34
2.4 Ενδοκρινικοί διαταράκτες	39

2.4.1	2,4-Dichlorophenol.....	39
2.4.2	2,3,4-Trichlorophenol.....	40
2.4.3	Bisphenol A (BPA).....	41
2.4.4	Carbamazepine	41
2.4.5	Androsterone	42
2.4.6	Estrone (E1).....	42
2.4.7	17 α -Ethinylestradiol (EE2).....	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....		44
3.1	Σύντομη περιγραφή.....	44
3.2	Παραγωγή βιοεξανθρακώματος	44
3.2.1	Ιλύς: Πρώτη ύλη πυρόλυσης	44
3.2.2	Πυρόλυση βιομάζας	45
3.2.3	Αναλύσεις βιοεξανθρακωμάτων.....	47
3.2.3.1	Απόδοση πυρόλυσης	47
3.2.3.3	Προσδιορισμός pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας.....	48
3.2.3.4	Προσδιορισμός τέφρας.....	48
3.2.3.5	Στοιχειακή ανάλυση	49
3.2.3.6	Μέτρηση ειδικής επιφάνειας	49
3.2.3.7	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία FT/IR	49
3.3	Πειράματα απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών από νερό και λύμα	50
3.3.1	Δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής από Εγκατάσταση Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων	50
3.3.2	Αντιδραστήρια.....	51
3.3.3	Παρασκευή αρχικών διαλυμάτων με νερό και δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής .	52
3.3.4	Πειράματα προσρόφησης	53
3.3.5	Μελέτη επίδρασης του pH.....	54
3.3.6	Μελέτη επίδρασης της υδρόλυσης	54
3.3.7	Μικροεκχύλιση στερεής φάσης, SPME	55
3.3.8	Μέτρηση ενδοκρινικών διαταρακτών στο GC-MS	56
3.4.1	Κινητική ψευδο-1ης τάξης	58
3.4.2	Κινητική ψευδο-2ης τάξης	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ		61
4.1	Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων	61
4.1.1	Φυσικοχημικές αναλύσεις βιοεξανθρακωμάτων	61
4.1.2	Ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας FT/IR	64

4.2	Μελέτη απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών από νερό και δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής.....	67
4.2.1	Αποτελέσματα κινητικών πειραμάτων.....	67
4.2.2	Αποτελέσματα μελέτης επίδρασης του pH.....	80
4.3	Αποτελέσματα προσομοίωσης κινητικών μοντέλων.....	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		92
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		94
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....		102
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.....		104
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ.....		116
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV		158
	Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης (SPME).....	158
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V.....		160
	Αποτελέσματα μελέτης επίδρασης της υδρόλυσης.....	160

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, η προσπάθεια και η επιμονή για την προστασία του περιβάλλοντος έχει αποδειχθεί απαραίτητη, κάτι το οποίο οφείλεται στην ανεξέλεγκτη και μακροχρόνια επιβάρυνσή του από την ανθρώπινη δραστηριότητα. Η εμφάνιση της βιομηχανίας στον πλανήτη, δημιούργησε μία σειρά από αλυσιδωτές αντιδράσεις υποβάθμισης του περιβάλλοντος, λόγω της αέριας, υγρής και στερεής ρύπανσης που τη συνοδεύουν. Ένας από τους τρεις αυτούς βασικούς τομείς αφορά στη ρύπανση των υδάτων από υγρά απόβλητα, όπου και ανθίζει ο τομέας της μηχανικής υγρών αποβλήτων, εμφανίζοντας έντονη ακαδημαϊκή και ερευνητική δραστηριότητα παγκοσμίως.

Η αναγνώριση και η εύρεση μεθόδων επεξεργασίας αναφορικά με τους ρύπους που καταλήγουν σε μία Εγκατάσταση Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων έχει σημειώσει σημαντική πρόοδο τα τελευταία χρόνια, όμως είναι ακόμα ελλιπής. Ειδικότερα, η έρευνα στρέφεται πλέον στην αντιμετώπιση των Επίμονων και Αναδύομενων Ρύπων (Emerging Contaminants, ERs), οι οποίοι χαρακτηρίζονται από την εμφάνισή τους σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, της τάξης των ng/L-μg/L, καθώς και από την αδυναμία απομάκρυνσής τους από τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Μία σημαντική υποκατηγορία των ERs είναι οι ενδοκρινικοί διαταράκτες, οι οποίοι μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα στους ζωντανούς οργανισμούς, εάν καταλήξουν στο περιβάλλον, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις [Richardson & Kimura, 2015].

Ένας τομέας που δέχεται έντονη ερευνητική δραστηριότητα την τελευταία δεκαετία, σχετικά με τις τεχνολογίες αντιρρύπανσης του περιβάλλοντος, είναι η ανάπτυξη και εφαρμογή των προσροφητικών υλικών. Τα συγκεκριμένα υλικά εμφανίζουν ενισχυμένες φυσικοχημικές ιδιότητες, πορώδη δομή, καθώς και την ικανότητα να δεσμεύουν οργανικούς και ανόργανους ρύπους στην επιφάνειά τους. Ένα από τα πολλά υποσχόμενα προσροφητικά υλικά είναι και το βιοεξανθράκωμα (biochar). Το συγκεκριμένο υλικό προκύπτει από την πυρόλυση οποιασδήποτε μορφής βιομάζας υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Η θερμική επεξεργασία της πυρόλυσης οδηγεί στη δημιουργία ενός ενισχυμένου ανθρακώδους υλικού, το οποίο παρουσιάζει βελτιωμένη προσροφητική ικανότητα, υψηλή ειδική επιφάνεια, υψηλό πορώδες,

καθώς και ενισχυμένη στοιχειακή σύνθεση. Αυτό οδήγησε και στην έντονη χρήση του ερευνητικά στον τομέα της απομάκρυνσης ρύπων από εδάφη και υγρά απόβλητα [Biederman et al., 2013].

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν η παραγωγή και ο χαρακτηρισμός βιοξάνθρακωμάτων, από τρία διαφορετικά επεξεργασμένα δείγματα λυματολάσπης, σε δύο θερμοκρασίες πυρόλυσης, στους 300°C και στους 500°C. Στη συνέχεια, τα βιοξάνθρακώματα που παράχθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση επτά οργανικών ρύπων από δείγματα επιτραπέζιου νερού και δευτεροβάθμιας εκροής από Εγκατάσταση Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων. Τα πειραματικά αποτελέσματα επεξεργάστηκαν και θεωρητικά, προσομοιώνοντάς τα σε δύο κινητικά μοντέλα προσρόφησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Πυρόλυση

2.1.1 Βασικές αρχές πυρόλυσης

Η πυρόλυση αποτελεί μία θερμική επεξεργασία αποτέφρωσης σε υψηλές θερμοκρασίες (300-1200°C) υπό συνθήκες απουσίας οξειδωτικού μέσου (ατμοσφαιρικός αέρας, οξυγόνο). Συγκεκριμένα, επιτυγχάνει τη θερμική αποσύνθεση της οργανικής ύλης που περιέχεται στη βιομάζα μέσω ενός συνδυασμού πολύπλοκων μηχανισμών θερμικής διάσπασης και συμύκνωσης. Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της πυρόλυσης αποτελεί το γεγονός ότι είναι σημαντικά λιγότερο ρυπογόνα συγκριτικά με τις εναλλακτικές διεργασίες θερμικής επεξεργασίας (καύση, αεριοποίηση). Οι περισσότερες οργανικές ουσίες είναι θερμικά ασταθείς, αλλά με την απουσία οξυγόνου επιτυγχάνεται η θέρμανσή τους πάνω από το όριο θερμικής σταθερότητας, προσδίδοντας θερμικώς σταθερά προϊόντα, τα οποία διαχωρίζονται σε τρία βασικά κλάσματα: αέριο, υγρό και στερεό. [Van de Velden et al., 2010; Tripathi et al., 2016].

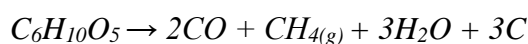
Από τα παραπάνω κλάσματα μπορούν να εξαχθούν διάφορα χρήσιμα προϊόντα, όπως υγρά και στερεά καύσιμα (βιοκαύσιμα), χημικά προϊόντα (διαλύτες και πρώτες ύλες της χημικής βιομηχανίας), καθώς και το στερεό εξανθράκωμα, το οποίο βρίσκεται πολλαπλές εφαρμογές στον αγρονομικό και περιβαλλοντικό τομέα [Boateng et al., 2015]. Επειδή όμως η παντελής απουσία οξυγόνου είναι πρακτικά αδύνατη σε ρεαλιστικές συνθήκες, είναι αναμενόμενη σε ένα μικρό βαθμό η οξείδωση της πρώτης ύλης. Συνήθως, το μέσο το οποίο παρέχεται σε έναν πυρολυτικό αντιδραστήρα για την πραγματοποίηση της θερμοδιάσπασης είναι το άζωτο υψηλής καθαρότητας (N_2 -99,9%), προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν τα οξειδωτικά φαινόμενα [Βάμβουκα, 2009].

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της πυρόλυσης αφορούν στο είδος της βιομάζας και ειδικότερα στον τύπο βιομάζας, την περιεχόμενη υγρασία, τον

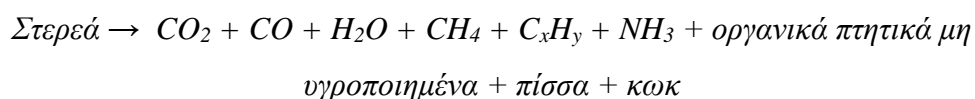
περιεχόμενο άνθρακα και το μέγεθος των πόρων της, τις λειτουργικές παραμέτρους της πυρόλυσης, όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας και ο χρόνος παραμονής, τις περιβαλλοντικές παραμέτρους, όπως ο τύπος και ο ρυθμός παροχής του φέροντος αερίου και τέλος κάποιες επιπλέον παράμετροι, όπως ο τύπος του πυρολυτικού αντιδραστήρα, η προεπεξεργασία της βιομάζας, η παρουσία καταλύτη και το είδος της πυρόλυσης. Το τελευταίο μπορεί να καθορίσει τη βελτιστοποίηση της παραγωγής, σχετικά με το ποσοστό των κλασμάτων τα οποία επιθυμεί να παράξει κανείς κατά την πυρολυτική διεργασία [Tripathi et al., 2016; Brown et al., 2015; Brassard et al., 2016].

2.1.2 Μηχανισμός της πυρόλυσης

Η διεργασία της πυρόλυσης είναι ισχυρά ενδόθερμη και για τη διεξαγωγή της είναι απαραίτητη μία εξωτερική πηγή ενέργειας. Κατά τη διάρκειά της λαμβάνουν χώρα πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις ανάμεσα στις οργανικές ενώσεις της βιομάζας. Ειδικότερα, για βιομάζες πλούσιες σε κυτταρίνη ο μηχανισμός διάσπασης πραγματοποιείται ως εξής:



Η τυπική μορφή της αντίδρασης της πυρόλυσης οξυγονομένων υδρογονανθράκων σε στερεή μορφή πραγματοποιείται ως εξής:

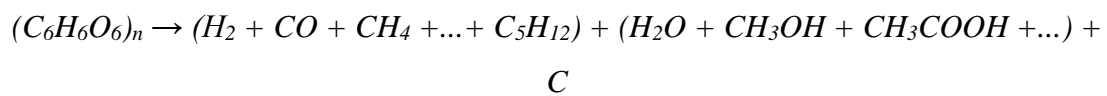


Η πίσσα περιέχει πολυκυκλικούς υδρογονάνθρακες, ενώ τα υπόλοιπα προϊόντα είναι καθαρός άνθρακας, υδρογόνο και οξυγόνο και άλλα αέρια. Αξίζει να σημειωθεί ότι ανάλογα με τη σύσταση του προς επεξεργασία υλικού, μπορεί να προκύψουν επικίνδυνα προϊόντα, όπως οξείδια του αζώτου (NO_x), υδρόθειο (H_2S), υδροχλώριο (HCl), υδροκυάνιο (HCN) κ.α., τα οποία χρήζουν ειδικής διαχείρισης, ειδικά όταν πρόκειται για παραγωγή μεγάλης κλίμακας [Γιδαράκος, 2013; Βάμβουκα, 2009].

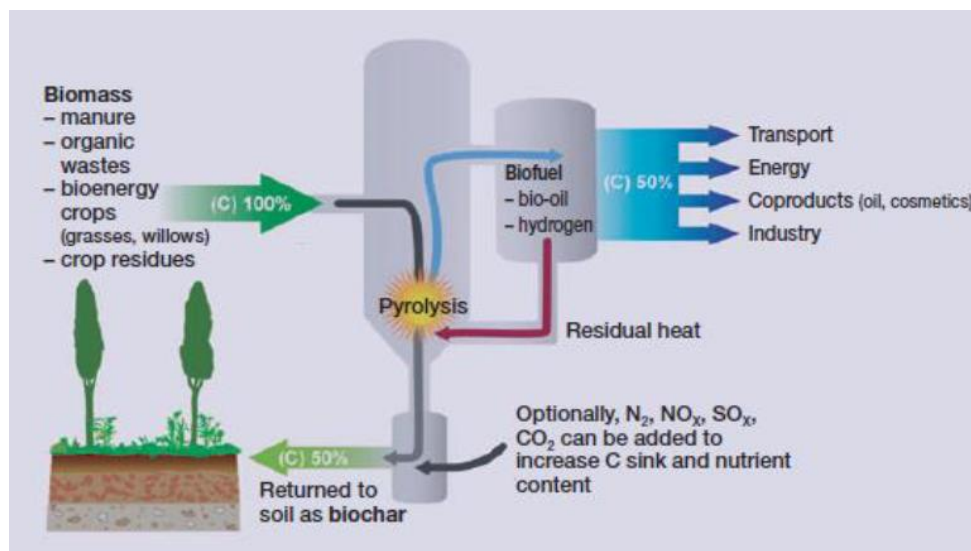
Στην περίπτωση που υπάρχει έστω και μικρή ποσότητα οξυγόνου, πραγματοποιείται σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Σύμφωνα με τους Tripathi et al., 2016, η πυρόλυση διακρίνεται σε δύο βασικά στάδια: την πρωτεύουσα και τη δευτερεύουσα πυρόλυση. Κατά την πρωτεύουσα πυρόλυση λαμβάνει χώρα η αποπτητικοποίηση της βιομάζας στα βασικά πυρολυτικά παράγωγα λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζονται καρβοξυλικές, καρβονυλικές και υδροξυλικές ομάδες. Κατά τη δευτερεύουσα πυρόλυση πραγματοποιείται η διάσπαση των πιο ισχυρών/βαρέων ενώσεων προκειμένου να μετατραπούν στα τρία βασικά κλάσματα της πυρόλυσης (αέριο, υγρό, στερεό), σύμφωνα με την εξής αντίδραση:



Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι τα υγρά παράγωγα της πυρόλυσης αποτελούνται κυρίως από πτητικές ενώσεις, οι οποίες με τη μείωση της θερμοκρασίας υπόκεινται σε συμπύκνωση, με αποτέλεσμα την υγροποίησή τους. Στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται σχηματικά η βασική αρχή λειτουργίας της πυρόλυσης.



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας της πυρόλυσης
[International Biochar Initiative, IBI].

2.1.3 Προϊόντα πυρόλυσης

2.1.3.1 Υγρά προϊόντα-Βιοέλαιο (Bio-oil)

Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης αποτελούνται από ένα σκουρόχρωμο μίγμα νερού, σε περιεκτικότητα 15-35%, καθώς και από μία σειρά οργανικών χημικών ενώσεων, και ιδιαίτερα οξυγονωμένων υδρογονανθράκων, σε περιεκτικότητα 55-75%. Το περιεχόμενο οξυγόνου στο παραγόμενο βιοέλαιο εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως το περιεχόμενο οξυγόνο στην αρχική βιομάζα, τη θερμοκρασία, καθώς και τον χρόνο παραμονής της πυρόλυσης [Βάμβουκα, 2009]. Το σύννηθες εύρος της θερμογόνου δύναμης του βιοελαίου, με βάση τη βιβλιογραφία, κυμαίνεται στα 10-20MJ/kg, τιμές οι οποίες αγγίζουν μόλις το 40-50% των συμβατικών καυσίμων, κάτι που οφείλεται στο περιεχόμενο οξυγόνο του βιοελαίου [Kan et al., 2016]. Σημαντικό ποσοστό στη σύστασή του αποτελεί η πίσσα (tar), η οποία αποτελεί ένα ρευστό υψηλού ιξώδους, πλούσιου σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, άνθρακα, οξυγόνο, υδρογόνο, άζωτο, θείο, καθώς και κάποιες ανόργανες ενώσεις σε χαμηλότερη περιεκτικότητα. Το βιοέλαιο αποτελεί μία ανανεώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, καθώς προκαλεί χαμηλές εκπομπές αέριων ρύπων, όπως NO_x και SO_x , κατά την καύση του. Βέβαια, λόγω του χαμηλού σημείου ανάφλεξης, της διαβρωτικότητας, του χαμηλού pH, του υψηλού ιξώδους και του υψηλού ποσοστού υγρασίας που χαρακτηρίζουν το βιοέλαιο, απαιτείται η αναβάθμισή/φινίρισμά του, προκειμένου να σταθεροποιηθεί και να μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως καύσιμο σε μηχανές εσωτερικής καύσης ή σε λέβητες, με στόχο την παραγωγή θερμικής ή ηλεκτρικής ενέργειας [Tripathi et al, 2016].

2.1.3.2 Αέρια προϊόντα-Βιοαέριο σύνθεσης (Bio-syngas)

Το αέριο παράγωγο της πυρολυτικής διεργασίας αποτελείται από ένα σύνολο αερίων, όπως μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μεθάνιο (CH₄), υδρογόνο (H₂), αιθυλένιο (C₂H₄), καθώς και κάποια οργανικά αέρια μεγαλύτερου μοριακού βάρους σε μικρότερες ποσότητες [Βάμβουκα, 2009]. Η σύσταση του βιοαερίου σύνθεσης το καθιστά κατάλληλο για απευθείας χρήση σε στροβίλους ή μηχανές εσωτερικής καύσης ως αέρια καύσιμη ύλη. Συγκεκριμένα, η σχετικά καλή κατώτερη θερμογόνος δύναμη που παρουσιάζει (20MJ/kg κατά μέσο όρο), σε συνδυασμό με τις μικρές έως μηδαμινές εκπομπές CO, NO_x και SO_x, συμβάλουν στον χαρακτηρισμό αυτού του συνόλου αερίων ως 'καθαρότερο' καύσιμο, σε σύγκριση με τα συμβατικά [Tripathi et al., 2016]. Σε συστήματα μεγάλης δυναμικότητας, το βιοαέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της ίδιας της διεργασίας, είτε για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, είτε για τη θέρμανση του πυρολυτικού αντιδραστήρα [Kan et al., 2016].

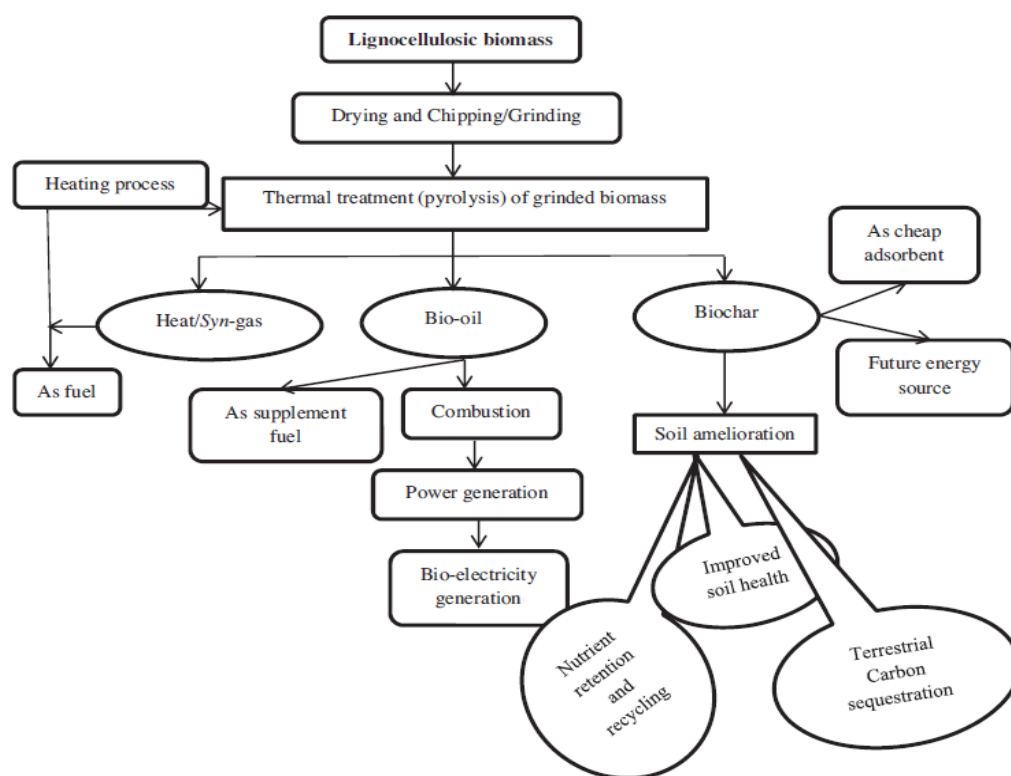
2.1.3.3 Στερεά προϊόντα-Βιοεξανθράκωμα (Biochar)

Το βιοεξανθράκωμα αποτελεί το δεύτερο μεγαλύτερο κλάσμα των προϊόντων της πυρόλυσης, μετά από το βιοέλαιο. Πρόκειται για ένα πορώδες υλικό, το οποίο είναι πλούσιο σε οργανικό άνθρακα και παρουσιάζει σημαντικά βελτιωμένες φυσικοχημικές παραμέτρους σε σύγκριση με το αρχικό περιεχόμενο της βιομάζας [Brassard et al., 2016]. Ειδικότερα, το βιοεξανθράκωμα παρουσιάζει βελτιωμένη ειδική επιφάνεια, μικροπορώδες και ανόργανο περιεχόμενο στη μορφή τέφρας, χαρακτηριστικά τα οποία το καθιστούν κατάλληλο για αγρονομικές χρήσεις ως εδαφοβελτιωτικό, αλλά και για περιβαλλοντικές εφαρμογές ως προσροφητικό υλικό [Ahmad et al., 2014]. Σε ορισμένες περιπτώσεις έχει αναφερθεί η χρήση του βιοεξανθράκωματος και ως στερεή καύσιμη ύλη, καθώς παρουσιάζει σχετικά καλές τιμές ανώτερης θερμογόνου δύναμης (20-36MJ/kg), ή/και σε συνδυασμό και με κάποιο άλλο στερεό καύσιμο, όπως ο λιγνίτης ή το συνηθισμένο κάρβουνο, πραγματοποιώντας συν-καύση [Kan et al., 2016]. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του βιοεξανθράκωματος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις λειτουργικές συνθήκες που

εφαρμόζονται κατά την πυρόλυση [Βάμβουκα, 2009]. Το συγκεκριμένο υλικό αποτελεί μία υποσχόμενη λύση στην αγορά των προσροφητικών προϊόντων, έχοντας ανάλογες ιδιότητες με τον ενεργό άνθρακα, αν και σε μικρότερο βαθμό, ενώ η παραγωγή του είναι σημαντικά πιο οικονομική συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα. Σύμφωνα με τον οργανισμό International Biochar Initiative (IBI), τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κλάσεις, ανάλογα με το περιεχόμενό τους σε άνθρακα [Mohan et al., 2014]:

- **Κλάση 1:** $C > 60\%$.
- **Κλάση 2:** $30\% < C < 60\%$.
- **Κλάση 3:** $10\% < C < 30\%$.

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται αναλυτικά ένα διάγραμμα ροής της πυρόλυσης, δίνοντας έμφαση στα πυρολυτικά παράγωγα και τις πιθανές τους χρήσεις.



Εικόνα 2: Διάγραμμα ροής πυρόλυσης [Singh et al., 2015].

2.1.4 Είδη πυρόλυσης

2.1.4.1 Βραδεία-συμβατική πυρόλυση (Slow pyrolysis)

Η συμβατική πυρόλυση αποτελεί την πιο διαδεδομένη τεχνολογία για τη βελτιστοποίηση της παραγωγής του στερεού κλάσματος της πυρόλυσης, του βιοεξανθρακώματος, με ταυτόχρονη παραγωγή των υπόλοιπων κλασμάτων της σε μικρότερες ποσότητες [Inyang et al., 2015]. Χαρακτηρίζεται από βραδείς ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας ($0,1-1^{\circ}\text{C/s}$) και υψηλούς χρόνους παραμονής (5-60min) στον πυρολυτικό αντιδραστήρα. Οι θερμοκρασίες στις οποίες λαμβάνει χώρα η συμβατική πυρόλυση κυμαίνονται συνήθως στο εύρος των $300-700^{\circ}\text{C}$. Κατά τη διεργασία αυτή ευνοούνται οι δευτερεύουσες αντιδράσεις της πυρόλυσης, με αποτέλεσμα να μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα τα αέρια παράγωγα και να προωθείται η αύξηση της παραγωγής του στερεού εξανθρακώματος [Brassard et al., 2016].

2.1.4.2 Ταχεία πυρόλυση (Fast pyrolysis)

Η ταχεία πυρόλυση στοχεύει στην βελτιστοποίηση της παραγωγής του αερίου και υγρού κλάσματος. Χαρακτηρίζεται από υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας ($850-1250^{\circ}\text{C}$), ταχείς ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας ($10-200^{\circ}\text{C/s}$) και σχετικά μικρούς χρόνους παραμονής (1-10sec) στον πυρολυτικό αντιδραστήρα. Η συγκεκριμένη διεργασία δύναται να αποδώσει κατά μέσο όρο 60-75% υγρό, 15-25% στερεό και 10-20% μη συμπυκνώσιμο αέριο προϊόν. Ταυτόχρονα παρουσιάζει κάποια αρνητικά χαρακτηριστικά, όπως το όξινο pH του παραγόμενου βιοελαίου (3,1-3,6), το οποίο είναι διαβρωτικό για τον αντιδραστήρα και απαιτεί ένα επιπλέον στάδιο επεξεργασίας-φινιρίσματος μετά το πέρας της διαδικασίας, ενώ απαιτείται και η ταχεία ψύξη των παραγόμενων υγρών προκειμένου να σταματήσει η διαδικασία μετατροπής τους [Brassard et al., 2016; Tripathi et al., 2016].

2.1.4.3 Ακαριαία πυρόλυση (Flash pyrolysis)

Η ακαριαία πυρόλυση μπορεί να θεωρηθεί μία βελτιωμένη εκδοχή της ταχείας πυρόλυσης, η οποία στοχεύει στην βελτιστοποίηση της παραγωγής του υγρού πυρολυτικού κλάσματος, του βιοελαίου. Λόγω των ακραίων συνθηκών λειτουργίας της συγκεκριμένης διεργασίας προωθείται η μεγιστοποίηση της παραγωγής του βιοελαίου, με ταυτόχρονη μείωση των υπολοίπων κλασμάτων. Ειδικότερα, χαρακτηρίζεται από τους υψηλότετους ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας που μπορούν να αγγίξουν και τους 1000°C/s, σε θερμοκρασίες λειτουργίας που κυμαίνονται στο εύρος των 900-1200°C για χρόνους παραμονής, μόλις 0,1-1s. Η ποιότητα και σταθερότητα του παραγόμενου βιοελαίου εξαρτώνται από το ποσοστό της τέφρας στην αρχική βιομάζα, καθώς και από την ποσότητα του παραγόμενου εξανθρακώματος. Ένα από τα σημαντικά μειονεκτήματα της συγκεκριμένης διεργασίας είναι το σημαντικά υψηλό κόστος λειτουργίας της, κάτι το οποίο την καθιστά οικονομικά ασύμφορη για παραγωγές μικρής κλίμακας [Tripathi et al., 2016; Βάμβουκα, 2009].

2.1.4.4 Πυρόλυση κενού (Vacuum pyrolysis)

Η συγκεκριμένη διεργασία αποτελεί μία παραλλαγή της συμβατικής πυρόλυσης, με την διαφορά ότι πραγματοποιείται υπό χαμηλή πίεση της τάξης των 0,05-0,2MPa και με ταυτόχρονη αφαίρεση των παραγόμενων αερίων με την εφαρμογή κενού στον αντιδραστήρα. Στις συγκεκριμένες συνθήκες επιτυγχάνεται η μείωση των δευτερευουσών αντιδράσεων της πυρόλυσης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ποσότητα και ποιότητα του παραγόμενου βιοελαίου. Ταυτόχρονα, παρόλο που δεν προωθείται η αύξηση της παραγωγής του βιοεξανθρακώματος, βελτιώνονται τα φυσικά χαρακτηριστικά του και κυρίως το πορώδες του, καθώς δημιουργούνται επιπλέον μικρο-πορώδεις (micro-porous) και μακρο-πορώδεις (macro-porous) δομές [Tripathi et al., 2016].

2.1.4.5 Ενδιάμεση πυρόλυση (Intermediate pyrolysis)

Η ενδιάμεση πυρόλυση αποτελεί μία διεργασία η οποία συνδυάζει τα θετικά χαρακτηριστικά της συμβατικής και της ταχείας πυρόλυσης, με στόχο τη μεγαλύτερη δυνατή ισορροπία στα τρία κλάσματα των προϊόντων που προκύπτουν. Λαμβάνει χώρα σε πιέσεις της τάξης των 0,1MPa και προωθεί την παραγωγή ξηρού βιοεξανθρακώματος σε περιεκτικότητα 15-25%, μη συμπυκνώσιμου αερίου σε περιεκτικότητα 20-30%, καθώς και πίσσας υψηλού μοριακού βάρους (high molecular tars) σε περιεκτικότητα 40-60%. Αναφορικά με τις συνθήκες λειτουργίας, η θερμοκρασία ανέρχεται στους 500-650°C, ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κυμαίνεται στο εύρος των 0,1-10°C/s και ο χρόνος παραμονής στον αντιδραστήρα ανέρχεται στα 300-1000s. Το βασικότερο πλεονέκτημα της ενδιάμεσης πυρόλυσης συγκριτικά με την ταχεία εντοπίζεται στο γεγονός ότι τα υγρά παράγωγα μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτούσια σε βραστήρες ή κινητήρες, ως υγρά καύσιμα [Tripathi et al., 2016].

2.1.4.6 Υδροπυρόλυση (Hydropyrolysis)

Η υδροπυρόλυση αποτελεί μία νέα τεχνική μετατροπής της βιομάζας σε βιοέλαιο. Οι συνθήκες λειτουργίας είναι ανάλογες με αυτές της ταχείας πυρόλυσης, με τη διαφορά ότι πραγματοποιείται προσθήκη υδρογόνου ή κάποιου άλλου στοιχείου με βάση το υδρογόνο, σε συνθήκες πίεσης μεγαλύτερης της ατμοσφαιρικής ($P=5-20\text{MPa}$). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η μείωση της περιεκτικότητας του οξυγόνου στο βιοέλαιο, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται η απόδοση της παραγωγής του βιοεξανθρακώματος. Η συγκεκριμένη τεχνική βρίσκεται ακόμη σε πρώιμα στάδια έρευνας, αλλά προσδίδει πολλά υποσχόμενα πειραματικά αποτελέσματα [Tripathi et al., 2016].

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται συνοπτικά οι συνθήκες λειτουργίας για όλα τα είδη πυρόλυσης που αναπτύχθηκαν παραπάνω.

Πίνακας 1: Σύνοψη λειτουργικών παραμέτρων για διαφορετικά είδη πυρόλυσης
[Tripathi et al., 2016].

	Slow	Fast	Flash	Intermediate	Vacuum	Hydro
Temperature (°C)	550-950	850-1250	900-1200	55-650	300-600	350-600
Heating rate (°C/s)	0,1-1,0	10-200	>1000	1,0-10	0,1-1,0	10-300
Residence time (s)	300-550	0,5-10	<1	0,5-20	0,001-1,0	>15
Pressure (Mpa)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01-0,02	5-20
Particle size (mm)	5-50	<1	<0,5	1-5	-	-

2.1.5 Λειτουργικές παράμετροι πυρόλυσης

2.1.5.1 Είδος βιομάζας

Η τελική φυσικοχημική σύνθεση των προϊόντων που προκύπτουν από τη διεργασία της πυρόλυσης εξαρτάται σε σημαντικότατο βαθμό από το είδος της βιομάζας που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη. Η βιομάζα μπορεί να οριστεί ως ένα πολύπλοκο οργανικό ή ανόργανο στερεό προϊόν που προκύπτει από ζωντανούς ή πρόσφατα ζωντανούς οργανισμούς και είναι διαθέσιμο στην φύση. Κάποια από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα είδη βιομάζας που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες πυρόλυσης παγκοσμίως είναι τα λιγνοκυτταρινούχα αγροτικά παραπροϊόντα, οι κοπριές ζώων, τα αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ), η λυματολάσπη βιολογικών καθαρισμών, αλλά και κάποιες κατηγορίες βιομηχανικών αποβλήτων [Βάμβουκα 2009; Tripathi et al., 2016]. Σε πολλά μέρη του κόσμου η βιομάζα χρησιμοποιείται ήδη ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας, προκειμένου να μετριαστεί η επιβάρυνση στο περιβάλλον από τις επικίνδυνες εκπομπές αέριων ρύπων, που προκύπτουν από την καύση συμβατικών καυσίμων, όπως για παράδειγμα ο λιγνίτης. Συγκεκριμένα, η Γερμανία, η Αυστραλία, το Ηνωμένο Βασίλειο, η Φινλανδία, η Τουρκία και η Σουηδία, έχουν αυξήσει σημαντικά την ποσοστιαία τους παραγωγή ενέργειας με βάση τη βιομάζα. Τα χαρακτηριστικά της κάθε βιομάζας, και ιδιαίτερα η στοιχειακή της σύνθεση, η αρχική της υγρασία και το μέγεθος των πόρων της, επηρεάζουν άμεσα την ποιότητα και σύσταση των τελικών παραγώγων της πυρόλυσης [Kan et al., 2016]. Επίσης,

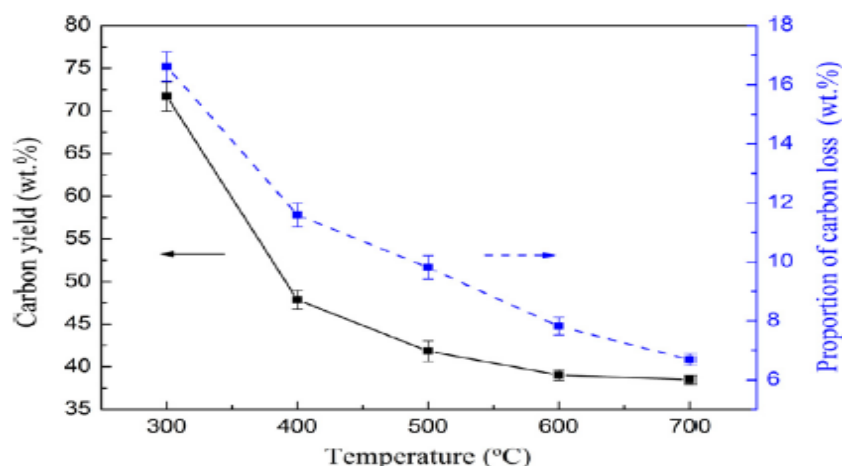
σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η προεπεξεργασία της βιομάζας, σε περίπτωση που λαμβάνει χώρα πριν από την πυρολυτική διαδικασία. Η προεπεξεργασία της βιομάζας μπορεί να είναι φυσικής, χημικής ή θερμικής φύσης, ενώ τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει και η έρευνα αναφορικά με την προσθήκη εναλλακτικών υλικών στην αρχική βιομάζα, όπως γραφένιο, νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs), καταλύτες και άλλα υλικά, προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες της υπό μελέτη βιομάζας και των πυρολυτικών της παραγώγων [Tan et al., 2016]. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται η στοιχειακή σύνθεση διαφορετικών τύπων βιομάζας, οι οποίοι χρησιμοποιούνται έντονα ερευνητικά σε διεργασίες πυρόλυσης.

Πίνακας 2: Στοιχειακή σύνθεση διαφορετικών τύπων βιομάζας [Tripathi et al., 2016].

Biomass group	Biomass name	Basis	C	O	H	N	S
Woody biomass	Olive tree wood	Dry	48.2	44.2	5.3	0.7	0.03
	Citrus tree wood	Dry	47.0	43.2	6.0	1.0	0.08
	Birch white	—	57.0	33.8	6.7	0.3	0.0
	Elm bark	—	46.9	39.1	5.3	0.6	0.0
	Oak wood	Dry	59.5	41.3	5.7	0.2	—
	Spruce wood	Dry	51.9	40.9	6.1	0.3	—
	Wood chips	Dry	48.1	45.7	5.9	0.08	—
	Canyon live oak	Dry	47.8	45.7	5.8	0.07	0.01
	Pine chips	Wet	47.0	45.7	6.5	0.5	0.22
	Saw dust	—	32.1	28.2	3.9	0.3	0.01
Agricultural biomass	Switch grass	—	39.7	31.2	5.0	0.7	0.16
	Arundo grass	—	45.7	42.6	6.1	—	0.27
	Red canary grass	—	44.9	39.6	5.7	—	0.2
	Lucerne	—	46.7	35.6	5.9	—	0.25
	Corn cob	Dry	49.0	44.5	5.4	0.5	0.20
	Rice straw	Dry	49.4	42.1	6.9	1.4	0.26
	Wheat straw	Dry	47.0	41.4	10.8	0.6	0.24
	Coconut shell	Dry	51.2	43.1	5.6	—	0.10
	Walnut shell	Dry	53.6	35.5	6.6	1.5	—
	Cotton husk	Dry	44.6	39.4	5.5	0.2	0.14
	Sunflower husk	Dry	52.9	35.9	6.6	1.4	0.15
	Mustard husk	Dry	46.1	44.7	9.2	0.4	0.20
	Empty fruit bunch	Dry	48.8	36.3	7.3	—	0.68
	Sorghum	—	34.0	60.2	4.5	0.8	0.02
	Sugarcane bagasse	Dry and ash free	48.7	44.1	6.7	0.5	0.08
	Coffee husk	—	46.8	47.1	4.9	0.6	0.60
Animal and human waste biomass	Tea waste	Dry	48.0	44.0	5.5	0.5	0.06
	Meat bone meal	—	57.3	20.8	8.0	12.2	1.69
	Chicken litter	—	60.5	25.3	6.8	6.2	1.20
	Poultry manure and feather	—	38.7	31.0	5.7	9.6	0.70
	Food waste	—	56.7	23.6	8.8	4.0	0.19
Industrial waste biomass	Municipal solid waste	—	36.4	10.1	5.0	1.4	0.83
	Sewage sludge	Dry	52.0	32.1	6.3	6.3	3.10
	Poultry sludge	—	48.2	27.0	7.6	8.0	0.40
	Paper waste	—	31.0	34.0	4.7	0.4	0.03
Aquatic biomass	Spirulina	—	42.9	39.2	8.5	8.9	0.49
	Nannochloropsis oceanica	—	50.0	34.5	7.5	7.5	0.47
	S. platensis	—	45.1	36.4	7.1	10.6	0.74
	Chlorella vulgaris	—	52.6	32.2	7.1	8.2	0.50

2.1.5.2 Θερμοκρασία λειτουργίας

Η θερμοκρασία λειτουργίας (operating temperature) αποτελεί ίσως τον βασικότερο παράγοντα επιρροής σχετικά με την τελική ποσοστιαία διαμόρφωση των κλασμάτων της πυρόλυσης, καθώς και με την τελική τους φυσικοχημική σύνθεση, τη χημική τους δομή και τη σταθερότητά τους. Σχετικά με την παραγωγή του βιοεξανθρακώματος, η θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει άμεσα την ικανότητά του να δεσμεύει τον άνθρακα (carbon sequestration), καθώς συμβάλλει σημαντικά στον καθορισμό της απόδοσης της παραγωγής του (biochar yield) [Chen et al., 2016]. Είναι αποδεδειγμένο ότι η αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης μειώνει σημαντικά την απόδοση παραγωγής του βιοεξανθρακώματος, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει το περιεχόμενό του σε άνθρακα, μειώνει τις ενεργές ομάδες οξυγόνου (O_2 functional groups) στην επιφάνειά του, επηρεάζει το περιεχόμενό του σε αρωματικές ενώσεις και ανόργανα συστατικά, βελτιώνει την ειδική του επιφάνεια και ενισχύει τη χαμηλή θερμογόνο δύναμή του (LHV) [Hossain et al., 2011; Kan et al., 2016]. Τα παραπάνω οφείλονται στο γεγονός ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας προωθούνται οι δευτερεύουσες αντιδράσεις της πυρόλυσης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η παραγωγή των αέριων και υγρών προϊόντων, με παράλληλη μείωση των στερεών. Συμπερασματικά, προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η παραγωγή του βιοεξανθρακώματος κατά την πυρόλυση, ενδείκνυνται χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, έως και $400^{\circ}C$ [Tripathi et al., 2016; Boateng et al., 2015]. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η επιρροή της θερμοκρασίας στην απόδοση παραγωγής βιοεξανθρακώματος από μπαμπού.



Σχήμα 1: Επιρροή της θερμοκρασίας πυρόλυσης στην απόδοση παραγωγής βιοεξανθρακώματος [Chen et al., 2016].

2.1.5.3 Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας

Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κατά την πυρόλυση αποτελεί με τη σειρά του έναν ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα για τη διεργασία, καθορίζοντας ουσιαστικά το είδος πυρόλυσης που πραγματοποιείται και επηρεάζοντας άμεσα την τελική φύση και δομή των προϊόντων της [Kan et al., 2016]. Σε χαμηλούς ρυθμούς προωθούνται οι πρωτεύουσες αντιδράσεις πυρόλυσης, ελαχιστοποιώντας τις δευτερεύουσες, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η απόδοση παραγωγής του βιοεξανθρακώματος. Αντίθετα, εάν ο ρυθμός αυτός είναι ταχύς, προωθούνται οι δευτερεύουσες αντιδράσεις της πυρόλυσης, ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιείται αποπολυμερισμός των πτητικών ενώσεων της βιομάζας, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η απόδοση της παραγωγής των υγρών και ιδιαίτερα των αέριων προϊόντων της πυρόλυσης [Tripathi et al., 2016; Βάμβουκα, 2009].

2.1.5.4 Χρόνος παραμονής

Μία ακόμα σχετικά σημαντική λειτουργική παράμετρος της πυρόλυσης αποτελεί ο χρόνος παραμονής της βιομάζας στον πυρολυτικό αντιδραστήρα. Η συγκεκριμένη παράμετρος δεν επηρεάζει τόσο την απόδοση παραγωγής του βιοεξανθρακώματος, αλλά κυρίως την ποιότητα και τα βασικά του χαρακτηριστικά, όπως την πορώδη δομή και την ειδική του επιφάνεια [Brassard et al., 2016]. Σύμφωνα με τους Tripathi et al., 2016, ο συνδυασμός υψηλού χρόνου παραμονής ατμών με χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης, βελτιστοποιούν την παραγωγή βιοεξανθρακώματος, βοηθώντας τον αποπολυμερισμό της βιομάζας, παρέχοντάς της επαρκή χρόνο ώστε να πραγματοποιηθούν οι απαραίτητες αντιδράσεις. Οι ιδανικοί χρόνοι παραμονής αναφορικά με την βελτιστοποίηση της παραγωγής του βιοεξανθρακώματος κυμαίνονται στο εύρος 30-60min.

2.1.5.5 Ρυθμός παροχής αερίου

Η συγκεκριμένη λειτουργική παράμετρος αφορά πρωτίστως στο είδος του αερίου, καθώς και στον ρυθμό παροχής του στον πυρολυτικό αντιδραστήρα. Τα συνηθέστερα είδη αερίων που χρησιμοποιούνται σε πυρολυτικές διεργασίες είναι το αργό (Ar), οι υδρατμοί και το άζωτο (N_2), με το τελευταίο να αποτελεί τη φθηνότερη και προτιμότερη επιλογή. Σχετικά με τον ρυθμό παροχής του φέροντος αερίου, έχει αποδειχθεί ότι δεν υπάρχει ισχυρή συσχέτιση με την απόδοση παραγωγής του βιοεξανθρακώματος, καθώς ακόμα και μία χαμηλή παροχή μπορεί να είναι ικανοποιητική και αποδοτική. Βέβαια, έχει παρατηρηθεί ότι εάν αυξηθεί αρκετά η παροχή, μπορεί να μειωθεί ο χρόνος παραμονής των ατμών, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ο επαναπολυμερισμός των πτητικών ουσιών στον πυρολυτικό αντιδραστήρα, μειώνοντας έτσι την απόδοση παραγωγής του βιοεξανθρακώματος [Tripathi et al., 2016; Kan et al., 2016].

2.2 Πρώτη ύλη πυρόλυσης - Ιλύς από εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων

Ένα από τα βασικότερα προβλήματα που καλείται να λύσει ένας μηχανικός σήμερα στις εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων (ΕΕΑΛ) αφορά τη διαχείριση της λυματολάσπης (sewage sludge) που προκύπτει κατά την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Η ταχύτατη αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, η οποία συνεπάγεται με την αύξηση της εισροής των ΕΕΥΑ, σε συνδυασμό με τη θέσπιση αυστηρότερων προδιαγραφών επεξεργασίας των λυμάτων, οδηγούν στην αύξηση του όγκου αυτών των αποβλήτων και στην ανάγκη εύρεσης αποδοτικότερων τεχνολογιών για την επεξεργασία τους [Agrafioti et al., 2013].

Σύμφωνα με τον Gikas [2014], η διαχείριση της ιλύος είναι μία από τις πιο απαιτητικές και οικονομικά ακριβές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε μία εγκατάσταση βιολογικού καθαρισμού. Συνήθως, το συγκεκριμένο απόβλητο επεξεργάζεται βιολογικά, με κύριο στόχο τη σταθεροποίησή του και εν συνεχεία τη διάθεσή του ως εδαφοβελτιωτικό ή την εναπόθεσή του σε έναν Χώρο Υγειονομικής Ταφής (ΧΥΤΑ). Η βιολογική επεξεργασία μπορεί να επιτευχθεί με αερόβια χώνευση (μέθοδος ενεργού ιλύος), αναερόβια χώνευση, αλκαλική σταθεροποίηση ή κομποστοποίηση [Rigby et al., 2016]. Αυτές οι μέθοδοι όμως είναι χρονοβόρες και όχι 100% αποτελεσματικές, καθώς λόγω της φύσης του αποβλήτου είναι πολύ πιθανό να είναι πλούσιο σε ανόργανους κυρίως ρύπους, ακόμα και μετά την επεξεργασία του, με αποτέλεσμα να είναι ακατάλληλο για εδαφική εφαρμογή [Lumley et al., 2014; Rigby et al., 2016]. Ταυτόχρονα, σύμφωνα με τον Gikas [2014], ο νέος παγκόσμιος στόχος για την επεξεργασία στερεών αποβλήτων είναι η ολική κατάργηση των ΧΥΤΑ (Zero to Landfill), κάτι το οποίο ωθεί τις μονάδες ΕΕΥΑ να βελτιστοποιήσουν τις εγκαταστάσεις τους, προκειμένου να μετατρέψουν το ρόλο τους από διαχειριστές αποβλήτων σε παραγωγούς καυσίμων, ενέργειας και αξιοποιήσιμων προϊόντων, αποφεύγοντας τη διάθεση των αποβλήτων τους στους ΧΥΤΑ.

Η λυματολάσπη, όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί ένα σύνθετο και δύσκολο στην επεξεργασία απόβλητο, καθώς διέπεται από κάποια αρνητικά χαρακτηριστικά. Ειδικότερα, έχει μία ιδιαίτερα υψηλή αρχική υγρασία της τάξης του 80-85%, μεγάλη

περιεκτικότητα σε οργανική ύλη και ποικιλία διαφορετικών οργανικών ενώσεων, καθώς και σημαντική περιεκτικότητα σε ανόργανες ενώσεις και τέφρα, όπως για παράδειγμα βαρέα μέταλλα και άλατα [Lumley et al., 2014; Agrafioti et al., 2013]. Για τους παραπάνω λόγους, πριν επεξεργαστεί η ιλύς βιολογικά ή θερμικά, συνήθως αφυδατώνεται και ξηραίνεται. Η ποσότητα των στερεών που εμπεριέχονται συνήθως στην ιλύ ανέρχεται στα $0,25\text{kg/m}^3$ ιλύος [Metcalf & Eddy, 2010]. Η στερεή μάζα που προκύπτει μετά από την αφαίρεση της υγρασίας αποτελεί τα λεγόμενα βιοστερεά (biosolids).

Τα βιοστερεά αποτελούν μία αξιοποιήσιμη πρώτη ύλη για βιολογικές ή θερμικές διεργασίες, καθώς διέπονται από κάποια σημαντικά χαρακτηριστικά. Ειδικότερα, σύμφωνα με τον Gikas, 2016, τα βιοστερεά εμπεριέχουν υψηλά ποσά ενέργειας, τα οποία μπορούν να εκμεταλλευτούν μέσω βιολογικών ή θερμικών διεργασιών, στοχεύοντας στην παραγωγή θερμικής ή ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και στην παραγωγή στερεών προϊόντων, πλούσιων σε οργανικό άνθρακα, όπως είναι το βιοεξανθράκωμα. Συγκεκριμένα, χαρακτηρίζονται από μία καλή θερμογόνο δύναμη (LHV), της τάξης των 15MJ/kg περίπου, με αποτέλεσμα να είναι αποδοτική η θερμική μετατροπή τους [Lumley et al., 2014]. Επίσης, είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά, όπως άνθρακας (C), άζωτο (N) και φώσφορος (P), καθώς και άλλα θρεπτικά σε μικρότερες συγκεντρώσεις (S, Mg, Ca, Cu, Zn, B) κάτι το οποίο θεωρητικά θα καθιστούσε τα βιοστερεά κατάλληλα για εδαφική εφαρμογή ως εδαφοβελτιωτικό και ως μηχανισμό δέσμευσης του άνθρακα, με αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών CO_2 στην ατμόσφαιρα και τη θετική τους επίδραση στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [Alvarez-Gaitan et al., 2016]. Όμως, επειδή συνήθως εμπεριέχουν στη δομή τους βαρέα μέταλλα, τέφρα (περίπου 30%), καθώς και παθογόνους μικροοργανισμούς (εάν συμπεριλάβουμε και τη δευτεροβάθμια ιλύ), η εδαφική τους εναπόθεση κρίνεται προβληματική, ακόμα και μετά από τη βιολογική τους επεξεργασία και σταθεροποίηση [Rigby et al., 2016].

Μέχρι πρόσφατα η διαχείριση των βιοστερεών προέβλεπε την εδαφική τους εφαρμογή (μετά από ξήρανση ή/και βιολογική επεξεργασία) σε ένα ποσοστό 60%, με κίνδυνο ρύπανσης και μόλυνσης τους εδάφους, ενώ ένα ποσοστό 40% αποτεφρωνόταν, στοχεύοντας στην καταστροφή τους, δημιουργώντας όμως προβλήματα λόγω των δευτερευόντων αέριων ρύπων που προκύπτουν από την καύση τους [Alvarez-Gaitan et al., 2016; Rigby et al., 2016].

Η περισσότερο εφαρμοσμένη και πιο αποδοτική μέχρι σήμερα τεχνολογία επεξεργασίας των βιοστερεών είναι η αναερόβια χώνευση. Στόχος της είναι κατά βάση η βιολογική σταθεροποίησή τους σε αντιδραστήρα ελεγχόμενης θερμοκρασίας, υπό αναερόβιες συνθήκες, με ταυτόχρονη παραγωγή βιοαερίου (αποτελούμενου κυρίως από CH_4 και CO_2), το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ή θερμικής ενέργειας [Gikas, 2014]. Το παραγόμενο στερεό προϊόν μπορεί εύκολα να αφυδατωθεί και να αποθηκευτεί για περαιτέρω επεξεργασία. Βασικοί παράγοντες επιρροής της διεργασίας αποτελούν ο χρόνος παραμονής των στερεών, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, η θερμοκρασία, η αλκαλικότητα, το pH, η παρουσία παρεμποδιστών (π.χ. τοξικές ουσίες και βαρέα μέταλλα), καθώς και η βιοδιαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών και των ιχνοστοιχείων [Metcalf & Eddy, 2010]. Όμως, η συγκεκριμένη διεργασία σταθεροποίησης διέπεται από αρκετά αρνητικά χαρακτηριστικά, συγκριτικά με την εναλλακτική θερμική επεξεργασία, τα οποία αναφέρονται παρακάτω [Gikas, 2016]:

- Προσφέρει μερική βιολογική σταθεροποίηση, όχι όμως 100% ολοκληρωμένη.
- Δεν συμβάλλει στη μείωση του όγκου του αποβλήτου.
- Απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι παραμονής (6-20 ημέρες).
- Το τελικό προϊόν είναι πλούσιο σε ενέργεια, αλλά δεν μπορεί να επιδεχτεί περαιτέρω βιολογική επεξεργασία.
- Το τελικό προϊόν απαιτεί μετα-επεξεργασία (ξήρανση, κομποστοποίηση, ασβεστοποίηση) προκειμένου να μπορεί να εναποτεθεί στο έδαφος ή σε ΧΥΤΑ/ΧΥΤΥ.
- Οι μικροοργανισμοί δεν μπορούν να αποδομήσουν τον περιεχόμενο στα βιοστερεά άνθρακα, με αποτέλεσμα να παραμένει αναξιοποίητος.
- Οι μεθανιογόνοι μικροοργανισμοί μπορούν να μετατρέψουν μόνο το 20-60% της οργανικής ύλης σε CH_4 , χάνοντας ένα σημαντικό ποσοστό ενεργειακής ανάκτησης.
- Προκαλούνται ανεπιθύμητες οσμές και όχληση κατά τη διεργασία.
- Ακατάλληλη τεχνολογία-ασύμφορη οικονομικά για μικρές μονάδες ΕΕΥΑ. Στην Αμερική, λιγότερο από το 20% των μονάδων ΕΕΥΑ χρησιμοποιούν το παραγόμενο βιοαέριο για την κάλυψη των ενεργειακών τους αναγκών.

Η αερόβια επεξεργασία της λυματολάσπης με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος αποτελεί με τη σειρά της μία συχνά εφαρμοζόμενη τεχνολογία, ιδιαίτερα σε εγκαταστάσεις μικρής δυναμικότητας. Περιλαμβάνει την τοποθέτηση του αποβλήτου σε ανοιχτή δεξαμενή με παροχή αέρα ή καθαρού οξυγόνου, με στόχο την ανάπτυξη των περιεχομένων μικροοργανισμών, οι οποίοι μπορούν να προσφέρουν βιολογική σταθεροποίηση, αποδομώντας την οργανική ύλη του υποστρώματος [Kazimierzczak, 2012]. Προκειμένου να είναι επιτυχημένη η διαδικασία, απαιτείται ελάχιστος χρόνος παραμονής τεσσάρων ημερών, υπό συνεχή ή διακοπτόμενη παροχή αερισμού. Το στερεό προϊόν που προκύπτει εμφανίζει το μειονέκτημα ότι μπορεί εύκολα να αποσυντεθεί, εάν δεν αποθηκευτεί κατάλληλα. Συγκριτικά με την αναερόβια χώνευση, η συγκεκριμένη διαδικασία είναι σημαντικά πιο ενεργοβόρα, λόγω της απαίτησης για ανάμιξη και μεταφορά του οξυγόνου στο υπόστρωμα της δεξαμενής, απαιτεί όμως λιγότερες δαπάνες σχετικά με τη συντήρησή της [Metcalf & Eddy, 2010].

Η αναβάθμιση της ποιότητας της αερόβιας ή αναερόβιας επεξεργασμένης ιλύος μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες φυσικές ή χημικές τεχνικές. Μία από αυτές είναι η χημική βελτίωση με προσθήκη σιδήρου, η οποία συντελεί κατά κύριο λόγο στην απομάκρυνση των φωσφορικών ενώσεων από την υγρή φάση, δημιουργώντας στερεά συσσωματώματα στην επιφάνεια του υγρού. Σημαντική παράμετρος για την επιτυχία της διαδικασίας αποτελεί η εύρεσης της κατάλληλης δόσης, προκειμένου να είναι επαρκής, αλλά ταυτόχρονα να μην προκαλεί φαινόμενα παρεμπόδισης, σε περίπτωση που προστεθεί παραπάνω ποσότητα από το επιθυμητό. Η συγκεκριμένη επεξεργασία προσφέρει διάφορα θετικά χαρακτηριστικά, όπως η αύξηση της ρυθμιστικής ικανότητας του αποβλήτου-αποδέκτη, η βελτιστοποίηση της διαδικασίας της νιτροποίησης, η μη αύξηση της αλκαλικότητας, καθώς και η ουδέτερη επίδραση στο pH [Metcalf & Eddy, 2010]. Ο σίδηρος προστίθεται συνήθως σε μία δεξαμενή κροκίδωσης σε μορφή άλατος μετάλλου, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται διαλυτές ενώσεις φωσφορικών, με τις πιο διαδεδομένες μορφές να είναι οι εξής:

- ❖ Θειούχος σίδηρος, FeSO_4 .
- ❖ Θειικός σίδηρος, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.
- ❖ Δισθενής χλωριούχος σίδηρος, FeCl_2 .
- ❖ Τρισθενής χλωριούχος σίδηρος, FeCl_3 .

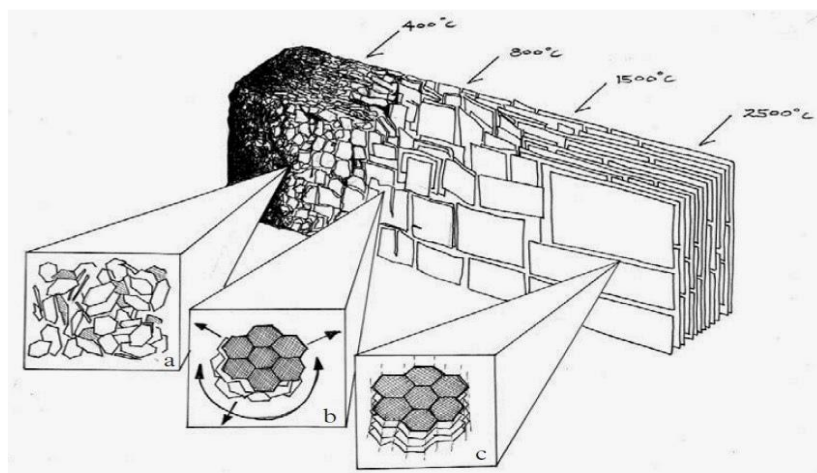
2.3 Βιοεξανθράκωμα

2.3.1 Δομή βιοεξανθρακώματος

Όπως ήδη προαναφέρθηκε στις προηγούμενες ενότητες, το βιοεξανθράκωμα αποτελεί το στερεό προϊόν της διαδικασίας της πυρόλυσης της βιομάζας. Είναι ένα πορώδες υλικό, πλούσιο σε οργανικό άνθρακα, το οποίο παρουσιάζει βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες και σταθερότητα, συγκριτικά με το αρχικό υλικό [Biederman et al., 2013]. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά συνδέονται έντονα με το είδος της βιομάζας που χρησιμοποιείται, καθώς και από τις λειτουργικές συνθήκες, κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η πυρόλυση. Εμφανίζει ανάλογες ιδιότητες με τον ενεργό άνθρακα, παρουσιάζοντας ενισχυμένη ειδική επιφάνεια εξανθρακώματος, διαφέροντας μόνο στην παραγωγή του, όπου στην παραγωγή βιοεξανθρακώματος δεν εφαρμόζεται το επιπλέον στάδιο της ενεργοποίησης (θερμικής ή χημικής) [Ahmad et al., 2014].

Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος είναι η ενισχυμένη πορώδης δομή που παρουσιάζει. Κατά τη διεργασία της πυρόλυσης, η βιομάζα μετατρέπεται σε έναν σημαντικό βαθμό σε πτητικές ενώσεις, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο διάκενα και ρωγμές στο αρχικό υλικό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του πορώδους και της ειδικής επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος, με τον βαθμό της αύξησης να εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τον χρόνο παραμονής [Inyang et al., 2015]. Επιπλέον, οι Ahmad et al., 2014 επισήμαναν ότι σε θερμοκρασίες άνω των 500°C, η επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος γίνεται λιγότερο πολική και περισσότερο αρωματική, καθώς χάνονται ενεργές ομάδες οξυγόνου και υδρογόνου, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας. Αυτό μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος σε συγκεκριμένες ομάδες, κυρίως οργανικών ουσιών. Συγκεκριμένα, παρατήρησαν ότι σε θερμοκρασία πυρόλυσης των 700°C, αυξήθηκε σημαντικά η προσροφητική ικανότητα βιοεξανθρακώματος από πευκοβελόνες σε δύο μη πολικές οργανικές ενώσεις, την

deisopropylatrazine και την trichloroethylene. Στην Εικόνα 3 παρουσιάζεται σχηματικά η δομή του βιοεξανθρακώματος, σε διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης.



Εικόνα 3: Μορφολογική δομή του βιοεξανθρακώματος σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης, a- αυξημένη αναλογία αρωματικού άνθρακα σε άμορφη μάζα, b- στοίβες φύλλων συζευγμένου αρωματικού άνθρακα, c- δομή γραφίτη [Chia et al., 2015].

Ακόμα, από το πορώδες του βιοεξανθρακώματος εξαρτάται και η ειδική του επιφάνεια, καθώς αυξάνεται όσο δημιουργούνται περισσότεροι πόροι. Η ειδική επιφάνεια αποτελεί μία σημαντικότητα με τη σειρά της παράμετρο, σχετικά με τις ευεργετικές ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος, καθώς μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την προσροφητική του ικανότητα και την συμπεριφορά του στο έδαφος, εάν χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό. Οι Chia et al., 2015 ταξινόμησαν τα βιοεξανθρακώματα σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το πορώδες τους:

- ❖ Μικροπορώδες (<2 nm).
- ❖ Μεσοπορώδες (2-50 nm).
- ❖ Μακροπορώδες (>50 nm).

Σημαντική φυσική παράμετρο αποτελεί και η κατανομή των σωματιδίων στη δομή του βιοεξανθρακώματος. Η συγκεκριμένη ιδιότητα εξαρτάται από την αρχική βιομάζα, αλλά και από τις συνθήκες και το είδος της πυρόλυσης. Κατά τη συμβατική πυρόλυση, δημιουργούνται σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους που μπορούν να

φτάσουν ακόμα και σε εκατοστά (cm) σε διάμετρο, ενώ κατά την ταχεία πυρόλυση δημιουργείται βιοεξανθράκωμα σε μορφή σκόνης.

2.3.2 Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος

2.3.2.1 Αγρονομική εφαρμογή ως εδαφοβελτιωτικό

Όταν το βιοεξανθράκωμα εφαρμόζεται στο έδαφος βελτιώνει τις φυσικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους, προσφέροντας μία πληθώρα από ευνοϊκές ιδιότητες. Ειδικότερα, το βιοεξανθράκωμα λειτουργεί ως υλικό που δεσμεύει στη δομή του τον οργανικό άνθρακα, με αποτέλεσμα να παρέχει μείωση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα, συμβάλλοντας θετικά στον μετριασμό του φαινομένου του θερμοκηπίου [Singh et al., 2015]. Ταυτόχρονα, ενισχύει την ποσότητα και διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών του εδάφους, κυρίως του αζώτου και του φωσφόρου, ενώ παράλληλα είναι καλή πηγή ιχνοστοιχείων, όπως σίδηρος, μαγνήσιο και ασβέστιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση μεγαλύτερων ποσοτήτων θρεπτικών συστατικών από την εκάστοτε καλλιέργεια και συνεπώς αποτελεσματικότερη ανάπτυξη φυτικού ιστού, ενώ παράλληλα συμβάλει στην ενδυνάμωση της άμυνας της καλλιέργειας ενάντια σε ασθένειες και παράσιτα [Jeffery et al., 2011]. Ταυτόχρονα, μειώνει τις απώλειες από την έκπλυση των θρεπτικών συστατικών στο έδαφος, ελαχιστοποιώντας με τον τρόπο αυτό τις ανάγκες λίπανσης της καλλιέργειας. Επίσης αυξάνει την κατακράτηση νερού στο έδαφος, ενώ, λόγω του αλκαλικού pH του, αυξάνει το pH των όξινων εδαφών [Biederman et al., 2013; Artiola et al., 2012].

Οι Lehmann and Joseph, 2009, δύο από τους πιο καταξιωμένους και πρώτους ερευνητές στον τομέα του βιοεξανθρακώματος, υπογράμμισαν τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν εδάφη εμπλουτισμένα με biochar, ως εξής:

- ❖ Μειωμένες εκπομπές οξειδίων του αζώτου (N₂O κ.α.).
- ❖ Αυξημένη κατακράτηση νερού από το έδαφος.
- ❖ Μεγαλύτερη ποικιλομορφία και ποσότητα μικροβιακών κοινοτήτων εδάφους.
- ❖ Αποτελεσματικότερος εδαφικός αερισμός.

- ❖ Μακροχρόνια αποθήκευση άνθρακα στο έδαφος.
- ❖ Μικρότερη ειδική πυκνότητα του εδάφους.
- ❖ Αυξημένη απόδοση παραγωγής της καλλιέργειας.
- ❖ Βελτιωμένη διαθεσιμότητα θρεπτικών συστατικών στους φυτικούς ιστούς.

Σύμφωνα με μελέτες, παρατηρήθηκε ότι ανεξάρτητα από τη μεταβλητότητα στα εδάφη, αλλά και από τα διαφορετικά κλίματα, η εφαρμογή του βιο-εξανθρακώματος οδήγησε στην αυξημένη υπέργεια παραγωγή φυτικού ιστού και υψηλότερης θρεπτικής αξίας και ποιότητας προϊόντος. Συγκεκριμένα αυξήθηκε η συγκέντρωση των μακροθρεπτικών στοιχείων των μαρουλιών (N, P, K), καθώς και ο άνθρακας του εδάφους, σε σύγκριση με καλλιέργειες χωρίς εφαρμογή βιο-εξανθρακώματος [Biederman et al., 2013]. Ο στόχος στον συγκεκριμένο τομέα εφαρμογής του βιοεξανθρακώματος είναι να μπορέσει να καλύψει τις ανάγκες χρήσης σύνθετων χημικών λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων σε μεγάλο βαθμό, μέχρι να καταφέρει να τα αντικαταστήσει ολοκληρωτικά, κάτι το οποίο είναι απαραίτητο για την προώθηση της αειφορίας.

Βέβαια, η επιτυχία μίας καλλιέργειας εμπλουτισμένης με βιοεξανθράκωμα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Δεδομένου ότι τα βιοεξανθρακώματα συνήθως παρουσιάζουν αλκαλικό pH, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει το pH του εδάφους, καθώς και η σύστασή του (σχετικά με τα επίπεδα των θρεπτικών στοιχείων του εδάφους) [Manolikaki et al., 2016]. Συγκεκριμένα, έχουν παρατηρηθεί πολύ πιο ευνοϊκά αποτελέσματα όταν το βιοεξανθράκωμα εφαρμόζεται σε όξινα και φτωχά εδάφη, όπου παρατηρήθηκαν σημαντικές αυξήσεις στην ποσότητα της παραγωγής και της θρεπτικής αξίας των καλλιεργειών [Artiola et al., 2012; Upadhyay et al., 2014]. Αντιθέτως, η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος σε αλκαλικά και γόνιμα εδάφη μπορεί να έχει αμφιλεγόμενα αποτελέσματα, προκαλώντας ουδέτερη [Marks et al., 2014] ή αρνητική επίδραση [Artiola et al., 2012] στην παραγωγή του φυτικού ιστού.

Ένας ακόμη παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την αποδοτικότητα μιας καλλιέργειας, όπου χρησιμοποιείται βιοεξανθράκωμα ως εδαφοβελτιωτικό, είναι η δόση που διατίθεται προς ανάμιξη με το εδαφικό υλικό. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η βέλτιστη δόση biochar κυμαίνεται στο εύρος του 2-6% της συνολικής μάζας. Επιπλέον, έχει αποδειχτεί ότι σε πολλές περιπτώσεις απαιτείται μία

περίοδος προσαρμογής και εξισορρόπησης του βιοεξανθρακώματος με το έδαφος στο οποίο εναποτίθεται, ο οποίος μπορεί να έχει διάρκεια από 1-6 μήνες. Ειδικότερα, πρέπει να αποβληθούν μέσω έκπλυσης τα περίσσεια άλατα, αλλά και τα θρεπτικά στοιχεία του εδάφους να μετατραπούν σε βιοδιαθέσιμη μορφή, προκειμένου να μπορούν να απορροφηθούν από την μελλοντική καλλιέργεια [Artiola et al., 2012; Jeffery et al., 2011]. Είναι λοιπόν κατανοητό ότι το βιοεξανθράκωμα έχει ένα πλούσιο μέλλον στον τομέα της αγροτοβιομηχανίας και με την πρόοδο της έρευνας θα μπορούσε να αποτελέσει ένα νέο προϊόν-κλειδί στον τομέα των εδαφοβελτιωτικών, λόγω της ανανεώσιμης και φιλικής προς το περιβάλλον φύσης του.

2.3.2.2 Εφαρμογή σε νερά ή εδάφη ως προσροφητή για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων

Από τα διάφορα ανθρακώδη υλικά, ο ενεργός άνθρακας είναι ιδιαίτερα διαδεδομένος και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την προσρόφηση ποικίλων ρύπων. Ο όρος 'ενεργός' χρησιμοποιείται για να δείξει τη βελτιωμένη ειδική επιφάνεια που διαθέτει ο άνθρακας, ως αποτέλεσμα της θερμικής ή της χημικής επεξεργασίας που έχει υποστεί μετά την πυρόλυση [Ahmad et al., 2014]. Το βιοεξανθράκωμα μοιάζει αρκετά με τον ενεργό άνθρακα, με την έννοια ότι παράγεται και αυτό μέσω της πυρόλυσης της βιομάζας και εμφανίζει πολλές φορές και αυτό μεγάλες ειδικές επιφάνειες και μικροπορώδη δομή. Ωστόσο, αυτό που κάνει το βιοεξανθράκωμα να διαφέρει από τον ενεργό άνθρακα είναι ότι κατά κανόνα το βιοεξανθράκωμα παράγεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης και δεν υφίσταται περαιτέρω ενεργοποίηση [Inyang et al., 2015]. Επίσης, το βιοεξανθράκωμα δεν ανθρακοποιείται πλήρως και το τμήμα που δεν έχει υποστεί ανθρακοποίηση (καρβοξυλικές, υδροξυλικές και φαινολικές λειτουργικές ομάδες της επιφάνειας που περιέχουν δεσμούς οξυγόνου) είναι ικανό να δεσμεύει ρύπους του εδάφους, όπως η οργανική ύλη του εδάφους. Τα χαρακτηριστικά αυτά του βιοεξανθρακώματος είναι ενδεικτικά της ικανότητάς του να εφαρμόζεται ως προσροφητικό υλικό για τη απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων του εδάφους και του νερού. Ωστόσο, πρέπει και πάλι να γίνει σαφές ότι η προσροφητική του ικανότητα είναι συνάρτηση διαφόρων παραμέτρων, όπως το είδος της αρχικής βιομάζας και οι συνθήκες της πυρόλυσης. Για παράδειγμα, όσο

αυξάνεται η θερμοκρασία της πυρόλυσης, τόσο βελτιώνεται η προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος, λόγω της περαιτέρω αύξησης της ειδικής του επιφάνειας και του πορώδους του [Ahmad et al., 2014]. Ακόμα, η χημική σύσταση, η αρωματικότητα και η πορώδης δομή του βιοεξανθρακώματος εξαρτώνται από τη διάρκεια της πυρόλυσης, τον ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας και το μέγεθος των σωματιδίων της βιομάζας [Mohan et al., 2014].

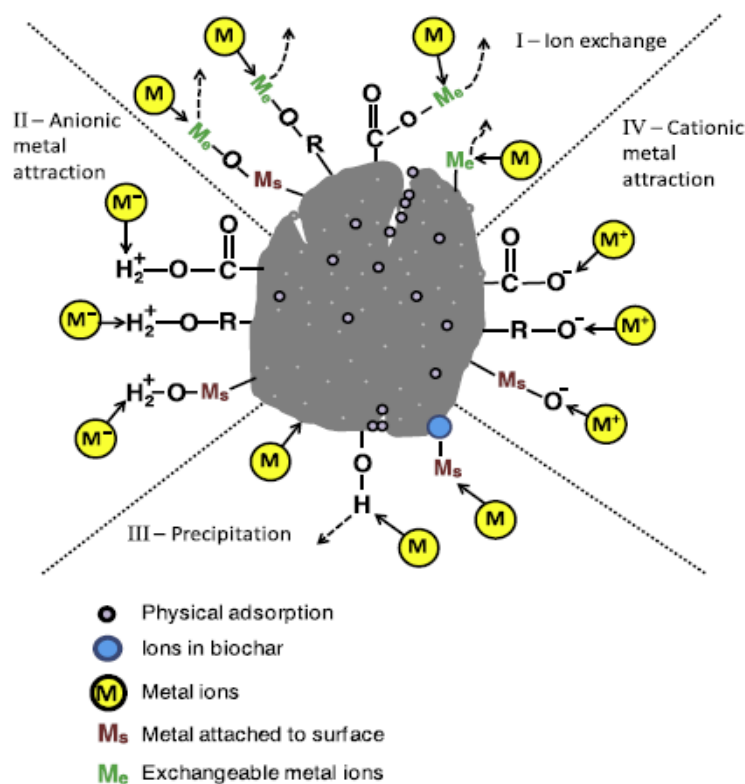
Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία το βιοεξανθράκωμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την προσρόφηση ανόργανων ενώσεων, με το ερευνητικό ενδιαφέρον να επικεντρώνεται στα βαρέα μέταλλα. Η ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να προσροφά βαρέα μέταλλα αποδίδεται κυρίως στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες άνθρακα και στα κατιόντα των μετάλλων, καθώς και στην ανταλλαγή ιόντων ανάμεσα στα επιφανειακά πρωτόνια και τα μεταλλικά κατιόντα. Επίσης, η παρουσία ανόργανων ενώσεων (π.χ. τέφρα και οξείδια μετάλλων), οξειδωτικών ομάδων (π.χ. καρβοξυλικές και λακτονικές) και βασικών ομάδων αζώτου, θα μπορούσαν να ενισχύσουν επιπλέον την ικανότητα προσρόφησης των ανθρακωδών υλικών [Mohan et al., 2014].

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά παρόντα στα πετρώματα και τα μεταλλεύματα και γι' αυτό εμφανίζονται πάντα στο έδαφος, ως ιζήματα, σε προϊόντα και σε ζωντανούς οργανισμούς. Η αυξημένη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στα παραπάνω μέσα, μπορεί να οδηγήσει στην ρύπανσή τους. Τα μέταλλα, σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις, δεν αποδομούνται, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Τελικά, ένα μέρος αυτών καταλήγει με τη βιολογική τροφική αλυσίδα στον άνθρωπο, στον οποίο μπορεί να προκληθούν χρόνιες ή οξείες βλάβες, με αποτέλεσμα τη σημαντική επιβάρυνση της υγείας του [Γιδαράκος, 2006].

Η χρήση του βιοεξανθρακώματος ως ένα φτηνό προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από ρυπασμένα ύδατα και εδάφη έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές. Η πλειοψηφία των μελετών επικεντρώνονται στην ακινητοποίηση των μεταλλικών κατιόντων, όπως As, Cr, Pb, Cu, Ni και Cd. Η Agrafioti et al., 2013 μελέτησε την εφαρμογή βιοεξανθρακώματος, παραγμένου από λυματολάσπη, ως προσροφητή As(V) και Cr(III) από υδατικά διαλύματα. Το συγκεκριμένο βιοεξανθράκωμα εμφανίστηκε αποδοτικό αναφορικά με το Cr(III) πετυχαίνοντας απομάκρυνση >70%, όμως στην περίπτωση του As(V) η

απομάκρυνση που επετεύχθη άγγιξε μόλις το 30%. Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων πραγματοποιείται απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το βιοεξανθράκωμα στα ύδατα (σηματική παρουσίαση στην Εικόνα 4), θα μπορούσαν να συνοψιστούν ως εξής [Mohan et al., 2014; Ahmad et al., 2014]:

- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του βαρέος μετάλλου και των μετάλλων που υπάρχουν στο βιοεξανθράκωμα, λόγω ηλεκτροστατικής συμπλοκοποίησης.
- Ανταλλαγή ιόντων μεταξύ του μετάλλου και μετάλλων του βιοεξανθρακώματος που είτε έχουν κατακρημνιστεί στην επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος είτε έχουν δημιουργήσει σύμπλοκα με επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, όπως η οργανική ύλη και τα οξείδια μετάλλων του βιοεξανθρακώματος.
- Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές καρβοξυλικές ομάδες.
- Δημιουργία συμπλόκων με ενεργές υδροξυλικές ομάδες.
- Επιφανειακή κατακρήμνιση.



Εικόνα 4: Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης βιοεξανθρακώματος με ανόργανους ρύπους [Ahmad et al., 2014].

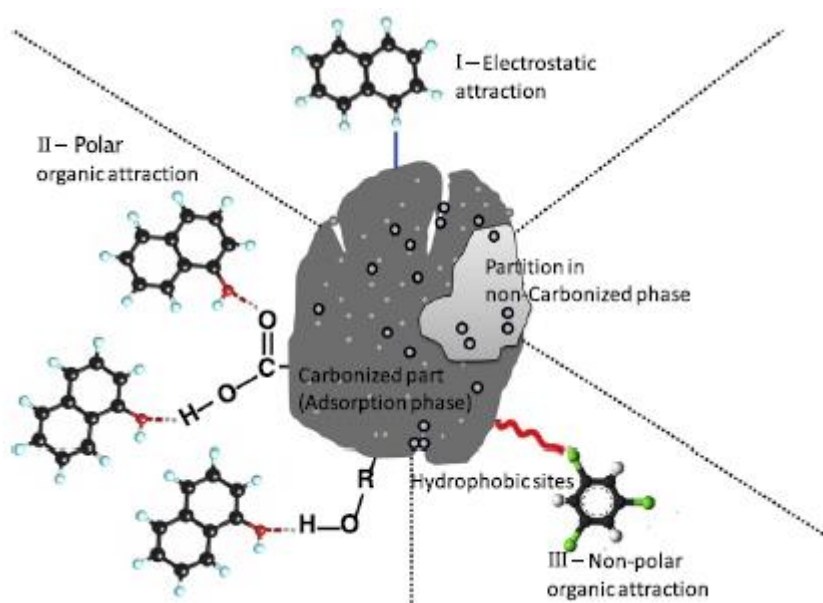
Ένας ακόμα μεγάλος τομέας εφαρμογής του βιοεξανθρακώματος αφορά στην προσρόφηση οργανικών ρύπων από νερά και εδάφη. Οι οργανικοί ρύποι και η παρουσία τους στο περιβάλλον αποτελούν ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα που αντιμετωπίζει ο πλανήτης σήμερα. Αυτές οι ουσίες μπορούν να προκαλέσουν φαινόμενα τοξικότητας στα οικοσυστήματα στα οποία εναποτίθενται, ακολουθούμενης από σημαντικά συμπτώματα στους ζωντανούς οργανισμούς, όπως μεταλλάξεις, αλλοιώσεις στο γενετικό υλικό, οξειδωτικό στρες, κατάρρευση του ανοσοποιητικού και νευρικού συστήματος, καθώς και μείωση της άμυνας των οργανισμών σε ασθένειες, παράσιτα κλπ. Έχει πλέον αποδειχτεί ότι οι διεργασίες ενός συμβατικού βιολογικού καθαρισμού δεν απομακρύνουν εξ ολοκλήρου μία πληθώρα από οργανικές ουσίες, όπως τα εντομοκτόνα, οι φαινόλες, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs), οι φαρμακευτικές ουσίες, οι ενδοκρινικοί διαταράκτες κ.α., με αποτέλεσμα να καθίσταται αναγκαία η εύρεση των κατάλληλων τεχνολογιών για την απομάκρυνσή τους από τα επιφανειακά νερά και τα υγρά απόβλητα [Richardson & Kimura, 2015].

Οι μηχανισμοί με τους οποίους επιτυγχάνεται η δέσμευση των οργανικών ρύπων από το βιοεξανθράκωμα παρουσιάζονται σχηματικά στην Εικόνα 5 και συνοψίζονται ως εξής [Inyang et al., 2015]:

- Μηχανισμοί πλήρωσης πόρων (pore-filling mechanisms).
- Διχοτόμηση (partitioning).
- Υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις (hydrophobic interactions).
- Αρωματικές και κατιοντικές-π αλληλεπιδράσεις (aromatic+cation-π interactions).
- Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (electrostatic interactions).
- Δεσμοί υδρογόνου (hydrogen bonding).

Οι Xu et al., 2011 παρατήρησαν ότι το βιοεξανθράκωμα φτιαγμένο από κανόλα στους 350°C εμφάνισε μία προσροφητική ικανότητα της τάξης των 256mg/g για διάφορες χρωστικές ουσίες σε διάλυμα απιονισμένου νερού. Οι Inyang et al., 2015 παρασκεύασαν τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα με νανο-σωλήνες άνθρακα (carbon nano-tubes) και παρατήρησαν αύξηση κατά 400% της ειδικής επιφάνειας και 50% της

προσροφητικής ικανότητας του πάνω στην χρωστική methylene-blue, σε σύγκριση με το 'τυφλό' μη τροποποιημένο βιοεξανθράκωμα. Οι Sun et al., 2015 παρασκεύασαν τροποποιημένα με κιτρικό, ταρταρικό και ακετικό οξύ βιοεξανθράκωματα και παρατήρησαν την ολοκληρωτική προσρόφηση της χρωστικής methylene-blue με μέγιστη προσροφητική ικανότητα 178,6mg/g. Οι Liu et al., 2015 μελέτησαν την προσρόφηση του φυτοφαρμάκου ατραζίνη με χρήση βιοεξανθράκωματος από σπόρους σόγιας, πετυχαίνοντας μία μέγιστη προσροφητική ικανότητα της τάξης των 3,1mg/g.



Εικόνα 5: Μηχανισμοί αλληλεπίδρασης βιοεξανθράκωματος με οργανικούς ρύπους [Ahmad et al., 2014].

Συμπερασματικά, το βιοεξανθράκωμα μπορεί να αποτελέσει μία υποσχόμενη και βιώσιμη λύση στον τομέα της αντιμετώπισης της ρύπανσης σε εδάφη και ύδατα. Η συνεχής και ραγδαία αναπτυσσόμενη έρευνα στον συγκεκριμένο τομέα προσδίδει πολλές ελπίδες για την παρασκευή τροποποιημένων υλικών, προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι ευεργετικές τους ιδιότητες. Το γεγονός ότι υπάρχουν ήδη πολλαπλές δημοσιεύσεις σχετικά με την απομάκρυνση 'συνήθων' οργανικών και ανόργανων ρύπων, στρέφει το ερευνητικό ενδιαφέρον στους πιο επίμονους και αναδυόμενους ρύπους, οι οποίοι εντοπίζονται σε μικρές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον, αλλά είναι ικανοί να δημιουργήσουν σημαντικά προβλήματα στους οργανισμούς-αποδέκτες [Richardson & Kimura, 2015].

2.4 Ενδοκρινικοί διαταράκτες

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες αποτελούν μέρος μίας μεγαλύτερης κατηγορίας ρύπων, των επίμονων και αναδύμενων (Emerging Contaminants, ECs). Πρόκειται για ρύπους οι οποίοι εμφανίζουν την τάση να ανιχνεύονται όλο και πιο συχνά στις εκροές μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, κάτι που σημαίνει ότι δεν απομακρύνονται με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας. Ακόμα, σημαντικό χαρακτηριστικό τους είναι ο μεγάλος κίνδυνος που ελλοχεύει για το οικοσύστημα στο οποίο εναποτίθενται, ακόμα και στις εξαιρετικά μικρές συγκεντρώσεις (ng/L-μg/L), στις οποίες ανιχνεύονται. Δύνανται να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα στους οργανισμούς αποδέκτες, όπως διατάραξη του ανοσοποιητικού συστήματος, ορμονικές μεταλλάξεις, θηλυκοποιήσεις σε άνδρες, οξειδωτικό στρες κλπ [Arditsoglou & Voutsas, 2012]. Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες περιλαμβάνουν με τη σειρά τους διάφορες υποκατηγορίες, όπως οι φαρμακευτικές ουσίες, ορμόνες, οιστρογόνα, ναρκωτικές ουσίες κ.α. Οι παραπάνω ουσίες μπορούν να καταλήξουν στα υγρά απόβλητα και στο περιβάλλον μέσω διαφόρων οδών, όπως με απευθείας απόρριψη στον αποδέκτη, μέσω έκπλυσης από το έδαφος, μέσω γεωργικών και κτηνοτροφικών δραστηριοτήτων, καθώς και διαμέσου της γαστρεντερικής οδού του ανθρώπου [Richardson & Kimura, 2015]. Από τα παραπάνω καθίσταται σαφής η ανάγκη εύρεσης νέων τεχνολογιών, οι οποίες να είναι αποτελεσματικές στην απομάκρυνση αυτών των επικίνδυνων ρύπων σε μονάδες ΕΕΥΑ, αλλά και σε ρυπασμένους αποδέκτες.

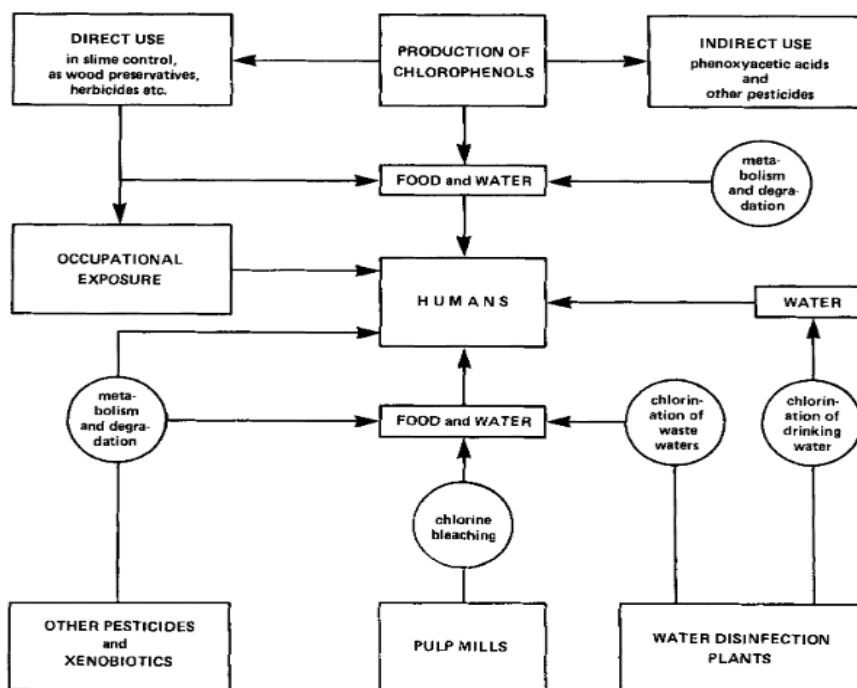
2.4.1 2,4-Dichlorophenol

Η συγκεκριμένη ουσία χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για την παραγωγή εντομοκτόνων, ζιζανιοκτόνων και φυτοφαρμάκων. Αυτά τα προϊόντα εφαρμόζονται σε καλλιέργειες για προστασία και καταλήγουν μέσω έκπλυσης σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, προκαλώντας κίνδυνο για το περιβάλλον. Ταυτόχρονα, όπως και οι περισσότερες οργανικές ουσίες που περιγράφονται σε αυτό το κεφάλαιο, κατά την μεταφορά τους στο περιβάλλον υπόκεινται σε διάφορα φαινόμενα, όπως υδρόλυση, βιοαποδόμηση, οξείδωση κλπ, με αποτέλεσμα να παράγουν επιπλέον μεταβολίτες ή να μετασχηματίζονται σε δευτερογενή προϊόντα [Laganá et al., 2002]. Η 2,4-

Dichlorophenol αποτελεί έναν τοξικό χλωριωμένο ρύπο, ο οποίος εντοπίζεται σε ανησυχητικές συγκεντρώσεις σε εκροές ΕΕΥΑ, επιφανειακά νερά και ιζήματα. Έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να προκαλέσει τοξικότητα σε άλγη, σε κύτταρα και ιστούς ζώων, καθώς και στα ψάρια, συμπεριλαμβανομένου του οικοσυστήματός τους. Μάλιστα, η συγκεκριμένη ουσία έχει συνδεθεί με τη σημαντική μείωση της αντιοξειδωτικής δράσης των οργανισμών [Chiron et al., 2007].

2.4.2 2,3,4-Trichlorophenol

Για την 2,3,4-Trichlorophenol ισχύουν τα ίδια δεδομένα με την 2,4-Dichlorophenol, καθώς ανήκουν στην ίδια κατηγορία, αυτή των χλωριωμένων φαινολών. Και αυτή με την σειρά της χρησιμοποιείται στην γεωργία κατά κύριο λόγο, για την παραγωγή φυτοφαρμάκων και παρασιτοκτόνων. Μία διαρκής επαφή ακόμα και με μικρές συγκεντρώσεις τέτοιου είδους ουσιών, μπορεί να προκαλέσει σοβαρές δερματικές και ηπατικές παθήσεις, πέρα από τα γενικότερα προβλήματα που προκαλούν στο ενδοκρινικό σύστημα των οργανισμών [Ahlborg et al., 2008]. Στην Εικόνα 6 παρουσιάζονται οι πηγές της ανθρώπινης έκθεσης σε χλωροφαινόλες.



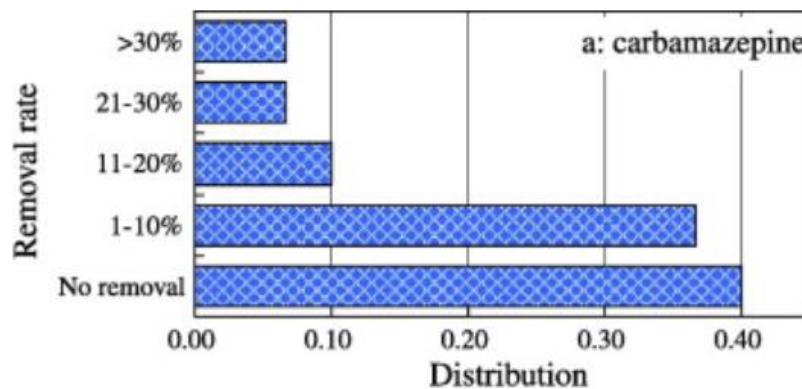
Εικόνα 6: Πηγές ανθρώπινης έκθεσης σε χλωροφαινόλες [Ahlborg et al., 2008].

2.4.3 Bisphenol A (BPA)

Η BPA θεωρείται ένας από τους πιο κοινούς ενδοκρινικούς διαταράκτες, καθώς παρουσιάζει συνεχώς αυξανόμενη παραγωγή και χρήση ανά τον κόσμο. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται έντονα στην παραγωγή εποξειδικών ρητινών, καθώς και ως υλικό επικάλυψης σε πλαστικά, κονσέρβες, μπουκάλια, βιομηχανικό εξοπλισμό κλπ. Ταυτόχρονα, έχει αποδειχθεί η ικανότητά της να προκαλεί οιστρογονικές διαταραχές, καθιστώντας την ιδιαίτερα επικίνδυνη ουσία για το υδάτινο περιβάλλον [Belfroid et al., 2002]. Η BPA μπορεί να είναι τοξική για τον άνθρωπο και ιδιαίτερα στις εγκυμονούσες γυναίκες, ακόμα και σε συγκεντρώσεις της τάξης των ng/l. Οι Pérez-Albaladejo et al., 2017 παρατήρησαν μετά από πειράματα ότι μόλις 0,1nM BPA μπορεί να προκαλέσει τοξικότητα στον πλακούντα, μετά από εικοσιτετράωρη έκθεση.

2.4.4 Carbamazepine

Η Carbamazepine είναι μία δραστική φαρμακευτική ουσία (Active Pharmaceuticals Ingredient, API), η οποία βρίσκει ευρεία χρήση για την αντιμετώπιση παθήσεων όπως οι επιληπτικές κρίσεις, η διπολική διαταραχή και η νευραλγία του τριδύμου. Ανάμεσα σε όλες τις κατηγορίες των APIs, η Carbamazepine ανιχνεύεται συχνότερα, αλλά και στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε εκροές ΕΕΥΑ και σε επιφανειακά νερά, λόγω της μεγάλης της ανθεκτικότητας στις συμβατικές μεθόδους απομάκρυνσης. Έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα στο νευρικό σύστημα των ζωντανών οργανισμών, καθώς εμποδίζει την παραγωγή ηλεκτρικών σημάτων υψηλής συχνότητας [Cunningham et al., 2010]. Έπειτα από την κατανάλωσή της ως συνταγογραφούμενο φάρμακο, καταλήγει μέσω των προϊόντων του ανθρώπινου μεταβολισμού στις μονάδες ΕΕΥΑ, στην αρχική της μορφή, αλλά και ως μεταβολικά προϊόντα. Η συχνότητα της εμφάνισης της Carbamazepine είναι τόσο υψηλή, ώστε να έχει προταθεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης ανθρωπογενούς ρύπανσης σε υδάτινα περιβάλλοντα [Zhang et al., 2008]. Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης της Carbamazepine σε μονάδες ΕΕΥΑ, τα οποία είναι βασισμένα σε πολλαπλές δημοσιευμένες εργασίες σε επιστημονικά περιοδικά.



Σχήμα 2: Ποσοστό απομάκρυνσης Carbamazepine σε μονάδες ΕΕΥΑ [Zhang et al., 2008].

2.4.5 Androsterone

Η Androsterone ανήκει στην κατηγορία των ανδρογόνων ορμονών και αποτελεί ένα ενδιάμεσο προϊόν για τη σύνθεση της τεστοστερόνης. Θεωρείται νευροδραστικό προϊόν, καθώς έχει τη δυνατότητα να λειτουργεί και να επηρεάζει το κεντρικό νευρικό σύστημα των ανθρώπινων οργανισμών. Η χρήση της Androsterone είναι ευρεία ανά τον κόσμο, καθώς χρησιμοποιείται σε κτηνιατρικές εφαρμογές, αλλά και παράνομα, ως αναβολικό στεροειδές προώθησης της μυϊκής ανάπτυξης, σε αθλητές bodybuilding, με αποτέλεσμα να αποτελεί απαγορευμένη ουσία από τη Διεθνή Ολυμπιακή Επιτροπή [Mundaca et al., 2012]. Από τα παραπάνω μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι η εμφάνιση και επιμονή της Androsterone στο περιβάλλον μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα στους ζωντανούς οργανισμούς και ιδιαίτερα στο ορμονικό τους σύστημα.

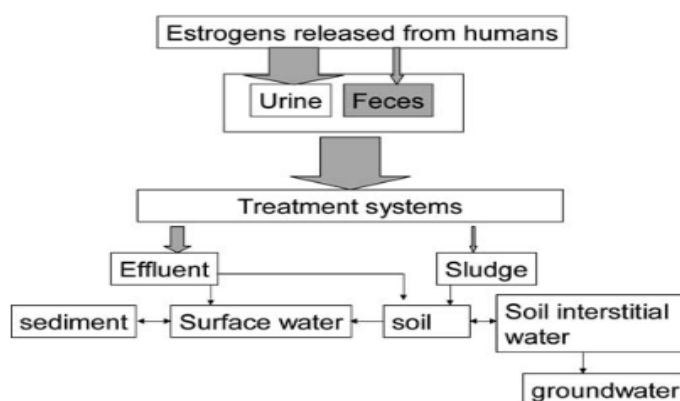
2.4.6 Estrone (E1)

Η E1 είναι μία ορμόνη που ανήκει στην κατηγορία των οιστρογόνων. Η συγκεκριμένη ορμόνη μπορεί να παραχθεί από μόνη της στον ανθρώπινο οργανισμό, αλλά χορηγείται και ως μορφή θεραπείας για διάφορες ανθρώπινες παθήσεις, όπως

ορμονικές διαταραχές, εμμηνόπαυση και γυναικολογικά προβλήματα. Σε αυτό συμβάλει η ικανότητά της να επηρεάζει την ανάπτυξη, τη διαφοροποίηση και τη λειτουργικότητα των αναπαραγωγικών οργάνων του ανθρώπου. Έρευνες έχουν δείξει ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις οιστρογόνων στα επιφανειακά νερά μπορούν να αυξήσουν σημαντικά την πιθανότητα καρκινογένεσεων στους οργανισμούς-αποδέκτες. Παράλληλα, έχουν βρεθεί πολλαπλά κρούσματα θηλυκοποιήσεων αρσενικών ψαριών σε επιβαρυμένα ποτάμια και λίμνες [de Mes et al., 2005]. Ως αποτέλεσμα, ακόμα και η ύπαρξη μικρών συγκεντρώσεων της ορμόνης αυτής είναι ικανή να προκαλέσει ανεπανόρθωτες ζημιές στους ζωντανούς οργανισμούς.

2.4.7 17 α -Ethinylestradiol (EE2)

Σε αντίθεση με την E1, η EE2 είναι ένα συνθετικό στεροειδές, το οποίο δεν παράγει από μόνος του ο ανθρώπινος οργανισμός. Ανήκει και αυτή με την σειρά της στα οιστρογόνα και χρησιμοποιείται ως αντισυλληπτικό ή για τον μετριασμό ορμονικών διαταραχών [Rocha et al., 2013]. Τα προβλήματα που μπορούν να προκληθούν από την παρουσία οιστρογόνων στο περιβάλλον περιγράφηκαν ήδη παραπάνω, αλλά στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί η πιθανή χρήση της EE2, ως ρύπου-δείκτη σε λύματα και επιφανειακά νερά, καθώς μπορεί να υποδηλώσει ρύπανση λόγω ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η οιστρογονική τοξικότητα της EE2 είναι σημαντικά υψηλότερη, συγκριτικά με την E1 [de Mes et al., 2005]. Στην Εικόνα 7 παρουσιάζονται τα μονοπάτια κατάληξης των οιστρογόνων στο περιβάλλον.



Εικόνα 7: Μονοπάτια κατάληξης οιστρογόνων στο περιβάλλον [de Mes et al., 2005].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

3.1 Σύντομη περιγραφή

Ο πειραματικός σχεδιασμός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής διαχωρίστηκε σε τρεις βασικούς τομείς. Σε πρώτο πλάνο, πραγματοποιήθηκε η συλλογή των πρώτων υλών για τις ανάγκες της πυρόλυσης, ακολουθούμενη από την επεξεργασία και την τελική τους μετατροπή σε βιοεξανθρακώμα. Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιήθηκαν και διάφορες φυσικοχημικές αναλύσεις, προκειμένου να χαρακτηριστούν τα δείγματα βιοεξανθρακώματος. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα προσρόφησης για τα διαφορετικά δείγματα βιοεξανθρακώματος που παράχθηκαν στο πρώτο στάδιο, μελετώντας την απομάκρυνση εφτά οργανικών ρύπων σε δείγματα επιτραπέζιου νερού και λύματος από μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν πειράματα σχετικά με την επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων, καθώς και πειράματα υδρόλυσης, προκειμένου να προσδιοριστεί η πιθανή μείωση/μετασχηματισμός των οργανικών ουσιών στο δείγμα νερού και λύματος. Τέλος, τα πειραματικά αποτελέσματα επεξεργάστηκαν προκειμένου να διαπιστωθεί το κινητικό μοντέλο που περιγράφει με τον βέλτιστο τρόπο την απομάκρυνση καθεμιάς από τις υπό μελέτη οργανικές ενώσεις.

3.2 Παραγωγή βιοεξανθρακώματος

3.2.1 Ιλύς: Πρώτη ύλη πυρόλυσης

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά δείγματα ιλύος. Το Δείγμα 1 (SS1) αφορά σε αφυδατωμένη δευτεροβάθμια ιλύ, χωρίς την προσθήκη σιδήρου στη δεξαμενή αερισμού, η οποία

προήλθε από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της Δημοτικής Επιχείρησης Ύδρευσης και Αποχέτευσης Βορείου Άξονα (ΔΕΥΑΒΑ) του Νομού Χανίων. Το Δείγμα 2 (SS2) αφορά σε αφυδατωμένη πρωτοβάθμια επεξεργασμένη με αναερόβια χώνευση ιλύ, ενώ το Δείγμα 3 (SS3) αφορά σε αφυδατωμένη ενεργό ιλύ (δευτεροβάθμια ιλύ), που προήλθε από δεξαμενή αερισμού στην οποία γινόταν προσθήκη σιδήρου. Τα δείγματα 2 και 3 παραλήφθηκαν από την Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης και Αποχέτευσης Χανίων (ΔΕΥΑΧ). Αφού μεταφέρθηκαν τα δείγματα στο εργαστήριο, τοποθετήθηκαν σε δίσκους και εισήχθησαν σε φούρνο ξήρανσης, όπου παρέμειναν για 48h στους 100°C προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία τους. Στη συνέχεια, τα ξηραμένα δείγματα αφαιρέθηκαν από τον φούρνο, κονιορτοποιήθηκαν έτσι ώστε η διάμετρος των κόκκων να είναι μικρότερη των 0,5mm και αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά αεροστεγή δοχεία, μέχρι να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος.

3.2.2 Πυρόλυση βιομάζας

Αφού προεπεξεργάστηκαν όλα τα δείγματα βιομάζας, ακολούθησαν οι διαδικασίες για την προετοιμασία και πραγματοποίηση της διεργασίας της πυρόλυσης. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινες κάψες χωρητικότητας περίπου 20-30g, οι οποίες στη συνέχεια παρατάχτηκαν μέσα στον φούρνο πυρόλυσης (ουσιαστικά σε συνθήκες σταθερής κλίνης) της εταιρείας 'Linn High Therm' (Εικόνα 8). Σύμφωνα με τον πειραματικό μας σχεδιασμό, η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε σε δύο θερμοκρασίες, στους 300°C και 500°C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας ίσο με 6°C/min, συνεχή παροχή καθαρού 99% αζώτου με ρυθμό 200ml/min και διάρκεια πυρόλυσης που ανήλθε στη 1h από τη στιγμή που επιτυγχανόταν η επιθυμητή θερμοκρασία.

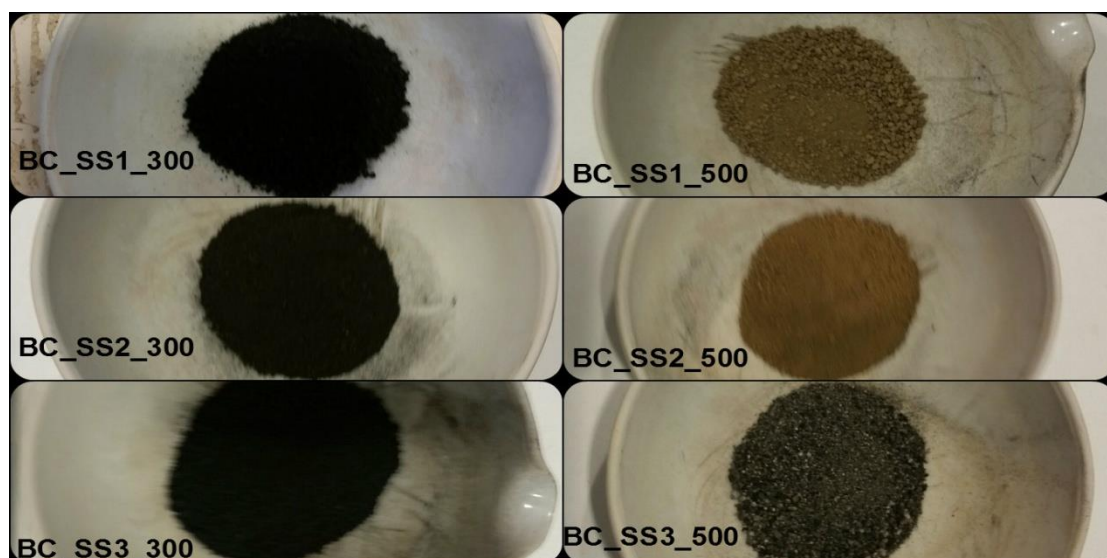
Μετά την πυρόλυση, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα μέχρι να φτάσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα αποθηκεύτηκαν σε αεροστεγή πλαστικά δοχεία μέχρι τα επόμενα στάδια της πειραματικής διαδικασίας. Η κωδικοποίηση των δειγμάτων βιοεξανθρακώματος που παράχθηκαν παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3 : Κωδικοποίηση δειγμάτων βιοεξανθρακώματος από ιλύ.

Αριθμός δείγματος	Κωδικός δείγματος
Δείγμα 1, 300 ⁰ C	BC_SS1_300
Δείγμα 1, 500 ⁰ C	BC_SS1_500
Δείγμα 2, 300 ⁰ C	BC_SS2_300
Δείγμα 2, 500 ⁰ C	BC_SS2_500
Δείγμα 3, 300 ⁰ C	BC_SS3_300
Δείγμα 3, 500 ⁰ C	BC_SS3_500



Εικόνα 8: Κλίβανος πυρόλυσης, Linn High Therm.



Εικόνα 9: Παρουσίαση βιοεξανθρακωμάτων από ιλύ μονάδας ΕΕΥΑ.

3.2.3 Αναλύσεις βιοεξανθρακωμάτων

3.2.3.1 Απόδοση πυρόλυσης

Η απόδοση της πυρόλυσης ορίζεται ως το πηλίκο της παραγόμενης ποσότητας βιοεξανθρακώματος προς το ξηρό βάρος του αρχικού υλικού (βιομάζα) επί τοις εκατό (%) και εκφράζεται από την παρακάτω σχέση [Agrafioti et al., 2013]:

$$Yield (\%) = \frac{M_{Biochar}}{M_{Βιομάζας}} \times 100\%$$

Για την ακρίβεια των πειραματικών μετρήσεων των μαζών, η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής:

- Αρχικά μετρήθηκε και σημειώθηκε το βάρος της κάθε κάψας.
- Στη συνέχεια μετρήθηκε το βάρος της κάψας, μαζί με την περιεχόμενη σε αυτή βιομάζα.
- Με το πέρας της πυρολυτικής διεργασίας μετρήθηκε εκ νέου το βάρος της κάψας, μαζί με το περιεχόμενο σε αυτή βιοεξανθράκωμα.

Με βάση την παραπάνω διαδικασία, η σχέση προσδιορισμού της απόδοσης μετατράπηκε ως εξής:

$$Yield (\%) = \frac{(M_{Biochar+κάψα} - M_{κάψας})}{(M_{Βιομάζας+κάψα} - M_{κάψας})} \times 100\%$$

Για τη ζύγιση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αναλυτικός ζυγός ακριβείας της εταιρίας 'Shimadzu Libror AEG-220'.

3.2.3.3 Προσδιορισμός pH και ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Για τις αναλύσεις σχετικά με το pH και την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο που υποδείχτηκε από τους Marks et al., 2014. Ειδικότερα, παρασκευάστηκαν σε κωνικές φιάλες διαλύματα βιοεξανθρακώματος με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1:10 w/v και τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανακίνησης, όπου παρέμειναν για 24h στις 60rpm. Το επόμενο στάδιο αφορά στη μέτρηση των επιθυμητών παραμέτρων, όπου χρησιμοποιήθηκαν τα όργανα CRISON INSTRUMENTS S.A (micropH 2202) και CRISON INSTRUMENTS S.A (microCM 2202) για την μέτρηση του pH και της EC αντίστοιχα. Και τα δύο όργανα λειτουργούν με τη μέθοδο των ηλεκτροδίων υάλου.

Για τη μέτρηση του pH απαιτείται ένα επιπλέον στάδιο, πρωτού πραγματοποιηθεί η πρώτη μέτρηση, αυτό της βαθμονόμησης. Συγκεκριμένα, πριν την έναρξη των πειραματικών μετρήσεων, μετρήθηκαν δύο stock διαλύματα pH=4 και pH=7, έτσι ώστε να ρυθμιστούν οι παράμετροι του οργάνου. Έπειτα πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις του pH, τοποθετώντας το ηλεκτρόδιο μέσα στην κωνική φιάλη του κάθε δείγματος. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τη μέτρηση της EC, παραλείποντας το στάδιο της βαθμονόμησης.

3.2.3.4 Προσδιορισμός τέφρας

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των βιοεξανθρακωμάτων σε τέφρα, ζυγίστηκαν 5g ξηρού δείγματος και τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένη πορσελάνινη κάψα (βάρος κάψας W_c). Στη συνέχεια ξαναζυγίστηκαν μαζί (βάρος W_1) και τοποθετήθηκαν σε κλίβανο, όπου παρέμειναν στους 750°C για 6h, σύμφωνα με την μέθοδο ASTM, 2007. Μετά την καύση, τα δείγματα παρέμειναν σε ξηραντήρα μέχρι να φτάσουν σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα μετρήθηκε το τελικό βάρος του στερεού υπολείμματος με την κάψα (βάρος W_2). Το τελικό ποσοστό της τέφρας για κάθε δείγμα καθορίστηκε ως εξής:

$$Total\ ash\ (\%) = \frac{W_2 - W_c}{W_1 - W_c} \times 100\%$$

3.2.3.5 Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στόχος της συγκεκριμένης ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός των βασικών χημικών στοιχείων από τα οποία απαρτίζονται τα βιοεξανθρακώματα. Αυτά τα στοιχεία είναι ο άνθρακας, το άζωτο, το υδρογόνο και το θείο. Ο στοιχειακός αναλυτής που χρησιμοποιήθηκε για τα δείγματά μας είναι το μοντέλο EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O.

3.2.3.6 Μέτρηση ειδικής επιφάνειας

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των βιοεξανθρακωμάτων πραγματοποιήθηκε με βάση τη μέθοδο BET (Brunauer-Emmet-Teller), όπου χρησιμοποιήθηκε το όργανο NOVA 2200, Thermo Scientific Surfer gas sorption analyzer. Η ανάλυση BET για τα δείγματά μας πραγματοποιήθηκε στο Ερευνητικό Εργαστήριο του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του Αλεξάνδρειου Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Θεσσαλονίκης.

3.2.3.7 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία FT/IR

Η συγκεκριμένη ανάλυση πραγματοποιείται προκειμένου να προσδιοριστεί το περιεχόμενο των βιοεξανθρακωμάτων σε ανόργανες ενώσεις. Χρησιμοποιείται συχνά για την ανίχνευση ενεργών ομάδων στην επιφάνεια διαφόρων υλικών. Για παράδειγμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση υδρογονανθράκων,

αρωματικών ενώσεων, ενώσεις φωσφόρου και αζώτου κ.ο.κ [Stuart, 2004]. Και αυτή η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο Ερευνητικό Εργαστήριο του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του Αλεξάνδρειου Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Θεσσαλονίκης.

3.3 Πειράματα απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών από νερό και λύμα

3.3.1 Δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής από Εγκατάσταση Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

Το δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής που χρησιμοποιήθηκε για της ανάγκες της πειραματικής μας διαδικασίας προήλθε από τη ΔΕΥΑ Χανίων και συγκεκριμένα από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της πόλεως των Χανίων. Το δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής παραλήφθηκε έπειτα από τη δεξαμενή δευτεροβάθμιας καθίζησης και πριν από το στάδιο της χλωρίωσης. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκε στο εργαστήριο, όπου ακολούθησε η διήθησή του με υαλόφιτρο τύπου GF/C 47mm Circle Whatman, προκειμένου να απομακρυνθούν τα περιεχόμενα στερεά. Τέλος, μετά τη διήθηση αποθηκεύτηκε σε πλαστικά μπουκάλια και τοποθετήθηκε σε ψυγείο μέχρι να χρησιμοποιηθεί στο πείραμα. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά της δευτεροβάθμιας εκροής.

Πίνακας 4: Χαρακτηρισμός της δευτεροβάθμιας εκροής.

Παράμετρος	Τιμή
TSS	7mg/L
BOD	6mg/L
COD	13-15mg/L
TOC	5,3ppm
pH	7,8

3.3.2 Αντιδραστήρια

Στην παρακάτω λίστα αναγράφονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τις πειραματικές μας ανάγκες:

- *Ενδοκρινικοί διαταράκτες:*
 - 2,4-Dichlorophenol 99,7%, Supelco, CAS Number: 120-83-2.
 - 2,3,4-Trichlorophenol 99,9%, Supelco, CAS Number: 15950-66-0.
 - Bisphenol A 99,5% (BPA), Dr Ehrenstorfer, CAS Number: 80-05-7.
 - Carbamazepine 99%, Dr Ehrenstorfer, CAS Number: 298-46-4.
 - Androsterone 97,7%, Sigma Aldrich, CAS Number: 53-41-8.
 - Estrone 99,3% (E1), Sigma Aldrich, CAS Number: 53-16-7.
 - 17 α -Ethinylestradiol 99,5% (EE2), Dr Ehrenstorfer, CAS Number: 57-63-6.
- *Οργανικοί διαλύτες:*
 - Methanol, Pestanal, Riedel-deHaen.
 - Acetonitrile, Chromasolv for HPLC, gradient grade, Sigma Aldrich.
- *Άλας:*
 - Sodium Chloride, Pancreac.
- *Φίλτρα διήθησης:*
 - Glass Microfibre Filters GF/C 47mm Circle, Whatman.

- 0,45 μm PVDF, Whatman.
- Ίνα SPME:
 - SPME Fiber Assembly 85 μm Polyacrylate Fused Silica 24 GA, Supelco.

3.3.3 Παρασκευή αρχικών διαλυμάτων με νερό και δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής

Το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας αφορούσε την προετοιμασία των αρχικών μας δειγμάτων σε επιτραπέζιο νερό και σε δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής. Η χημική ανάλυση του επιτραπέζιου νερού που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας διατριβής παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Χημική ανάλυση επιτραπέζιου νερού.

Παράμετρος	Μονάδα μέτρησης	Τιμή
pH	-	7,9
EC (@25 ⁰ C)	$\mu\text{S}/\text{cm}$	306
Στερεό υπόλειμμα (@180 ⁰ C)	mg/L	180
Ολική σκληρότητα	mg/L (CaCO ₃)	130,3
Κατιόντα		
Ca	mg/L	30
Mg	mg/L	14,1
Na	mg/L	7,6
K	mg/L	<0,5
NH ₄	mg/L	<0,1
Ανιόντα		
HCO ₃	mg/L	146
Cl	mg/L	13,1
SO ₄	mg/L	<6
NO ₃	mg/L	<5
NO ₂	mg/L	<0,05

Το διάλυμα που παρασκευαζόταν είχε συνολικό όγκο 500mL. Σε αυτό, προστίθεντο συγκεκριμένες ποσότητες από τους επτά οργανικούς ρύπους που μελετήθηκαν έτσι ώστε οι αρχικές τους συγκεντρώσεις να κυμαίνονται στα όρια:

- ❖ **2,4-Dichlorophenol:** 9-11 μg/L.
- ❖ **2,3,4-Trichlorophenol:** 10-11 μg/L.
- ❖ **Bisphenol A:** 31-33 μg/L.
- ❖ **Carbamazepine:** 90-110 μg/L.
- ❖ **Androsterone:** 17-18 μg/L.
- ❖ **E1:** 35-40 μg/L.
- ❖ **EE2:** 40-43 μg/L.

Στην συνέχεια, το διάλυμα τοποθετούνταν σε τράπεζα ανακίνησης για 1h στις 100rpm έτσι ώστε να ομογενοποιηθεί. Έπειτα, αποθηκεύονταν σε σκοτεινό μέρος, μέχρι να χρησιμοποιηθεί στα επόμενα στάδια.

3.3.4 Πειράματα προσρόφησης

Το επόμενο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας αφορούσε την πραγματοποίηση των πειραμάτων προσρόφησης των δειγμάτων βιοεξανθρακώματος στα παρασκευασμένα διαλύματα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε κωνικές φιάλες όπου για κάθε δείγμα, προστέθηκαν 50mL διαλύματος και 0,15g βιοεξανθρακώματος (Initial compound mix), το οποίο αντιστοιχεί σε δόση βιοεξανθρακώματος ίση με 3g/L. Στη συνέχεια, οι φιάλες τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανακίνησης, όπου και παρέμειναν καλυμμένες με χαρτί, προκειμένου να αποκλειστούν φαινόμενα φωτόλυσης. Εκεί παρέμειναν για διάφορα χρονικά διαστήματα, ανάλογα με τις πειραματικές μας ανάγκες, στις 150rpm. Συγκεκριμένα, οι χρόνοι που μελετήθηκαν για τα πειράματα στο επιτραπέζιο νερό ήταν 1h, 3h, 12h, 24h, ενώ στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής ανήλθαν στις 18h, 24h, 46h και 70h. Μετά το πέρας των απαιτούμενων χρόνων παραμονής, τα δείγματα αφαιρέθηκαν από την τράπεζα ανακίνησης και διηθήθηκαν με χρήση φίλτρου 0,45 μm PVDF, Whatman και αποθηκεύτηκαν αεροστεγώς σε σκοτεινό μέρος μέχρι να χρησιμοποιηθεί στα επόμενα στάδια.

3.3.5 Μελέτη επίδρασης του pH

Εκτός από τον βασικό κορμό των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκαν κάποια συμπληρωματικά, προκειμένου να διερευνηθεί ο βαθμός επίδρασης κάποιων παραμέτρων στην πειραματική διαδικασία. Ειδικότερα, μελετήθηκε ο ρόλος του pH στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης, πραγματοποιώντας πειράματα σε όξινο, ουδέτερο και αλκαλικό pH για τα τρία δείγματα βιοεξανθρακώματος στους 300°C. Προετοιμάστηκαν κωνικές φιάλες με τον τρόπο που περιγράφηκε παραπάνω και στη συνέχεια τροποποιήθηκε το pH τους με την προσθήκη οξέος ή βάσης, τοποθετώντας τα σε τράπεζα ανακίνησης για 3h. Τέλος, ακολούθησε η εκχύλιση SPME και η ανάλυσή τους στο GC-MS.

3.3.6 Μελέτη επίδρασης της υδρόλυσης

Η μελέτη της επίδρασης της υδρόλυσης πραγματοποιήθηκε στο παρασκευασμένο δείγμα επιτραπέζιου νερού, εμπλουτισμένου με τους υπό μελέτη ρύπους. Συγκεκριμένα, αφού παρασκευάστηκε το αρχικό (Initial) διάλυμα, τοποθετήθηκε σε τράπεζα ανακίνησης στις 150rpm, υπό συνθήκες απουσίας φωτός, προκειμένου να αποκλειστεί το ενδεχόμενο της φωτόλυσης. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία σε διάφορα χρονικά διαστήματα, ακολουθούμενη από την εκχύλιση SPME και τη μέτρησή τους στον αέριο χρωματογράφο. Τα χρονικά διαστήματα στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες ήταν 1h, 3h, 12h, 24h. Η συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκε προκειμένου να διαπιστωθεί το χρονικό διάστημα χρήσης του κάθε αρχικού διαλύματος, προτού κριθεί αναγκαία η απόρριψή του και η δημιουργία νέου διαλύματος.

3.3.7 Μικροεκχύλιση στερεής φάσης, SPME

Για τις ανάγκες του πειράματός μας χρησιμοποιήθηκε η ίνα SPME Fiber Assembly 85µm Polyacrylate Fused Silica 24 GA, Supelco, τοποθετημένη μέσα σε μεταλλικό holder. Πριν από την πρώτη χρήση μίας καινούριας ίνας πραγματοποιούνταν conditioning, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή και διαδοχικοί καθαρισμοί (clean) στον αέριο χρωματογράφο, μέχρι να είναι έτοιμη για χρήση. Επιπλέον, στην ίνα εφαρμοζόταν clean στο τέλος της κάθε πειραματικής ημέρας.

Η προετοιμασία της SPME περιείχε την τοποθέτηση 10ml υγρού δείγματος και 2,3g άλατος NaCl (περιεκτικότητα 23% w/v) σε γυάλινο amber φιαλίδιο όγκου 14ml. Ταυτόχρονα, στο φιαλίδιο τοποθετήθηκε ένας μαγνήτης για τις ανάγκες της ανάδευσης κατά την SPME και ρυθμίστηκε το pH του διαλύματος στο εύρος 2-2,5, σύμφωνα με τη βελτιστοποίηση της εκχύλισης SPME [Antonίου et al., 2009]. Έπειτα, αφού καλύφθηκε με καπάκι με septum από PTFE-silicon, το φιαλίδιο τοποθετήθηκε σε συσκευή vortex για 1min προκειμένου να διαλυθεί το άλας στο διάλυμα. Το πρώτο δείγμα που μετρούνταν ήταν το Initial, ακολουθούμενο από τα δείγματα από τα πειράματα προσρόφησης

Η διάταξη της SPME περιείχε υδατόλουτρο σε συνθήκες θερμοκρασίας 60°C, στις 530rpm. Το holder με την ίνα εισερχόταν στο φιαλίδιο έως την επιφάνεια του υγρού, όπου σταθεροποιούνταν, προκειμένου να εξέλθει στο σημείο εκείνο η ίνα μέσα στο διάλυμα. Εκεί παρέμενε για 1h προκειμένου να προσροφηθούν οι υπό μελέτη ουσίες στην επιφάνειά της. Το επόμενο στάδιο περιλαμβάνει την αφαίρεση του holder από το φιαλίδιο και την τοποθέτησή του στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου, ώστε να γίνει η εκρόφιση των ουσιών.

3.3.8 Μέτρηση ενδοκρινικών διαταρακτών στο GC-MS

Μετά από το στάδιο της εκχύλισης SPME η ίνα τοποθετούταν στον εισαγωγέα του αέριου χρωματογράφου με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας GCMS-QP5050A (Gas chromatograph Mass Spectrometer) Shimatzu. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με βάση τη μέθοδο που αναπτύχθηκε από την Antoniou et al., 2009 και τις τροποποιήσεις που προστέθηκαν από την Τζατζιμάκη, 2013. Η ίνα παρέμενε για 10 λεπτά στον εισαγωγέα, ενώ η ανάλυση διαρκούσε 50min. Τα αποτελέσματα προέκυπταν σε μορφή χρωματογραφήματος, όπου μετριούνταν τα εμβαδά (area) των κορυφών που αντιστοιχούσαν στις ουσίες και μέσω των καμπυλών βαθμονόμησης υπολογίζονταν οι συγκεντρώσεις.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι το σύστημα δουλεύει σε συνεχή λειτουργία. Πριν από την έναρξη κάθε πειραματικής ημέρα πραγματοποιούνταν αυτόματος έλεγχος των βασικών παραμέτρων λειτουργίας του ανιχνευτή με πρότυπη ουσία PTFBA (auto-tuning). Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι βασικές παράμετροι λειτουργίας του οργάνου.

Πίνακας 6: Παράμετροι λειτουργίας GC-MS.

Παράμετροι λειτουργίας	
Φέρον αέριο	Ήλιο 1,3ml/min
Split mode	Splitless 3min
Χρωματογραφική στήλη	DB5-ms30m×0,25mm×0,25μm
Χρόνος εκρόφισης	10min
Θερμοκρασία εισαγωγέα	290°C
Θερμοκρασία Interface	300°C
Σάρωση	90-130Amu με ρυθμό 0,5scan/s
Solvent delay	2min
Software	GC-MS Solution
Ionization mode	Electrode impact 70eV
Δυναμικό ανιχνευτή MS	Relative to tuning Αρχική θερμοκρασία 80°C
Πρόγραμμα θερμοκρασιακής ανόδου φούρνου	Άνοδος με 8°C/min στους 220°C για 1min
	Άνοδος με 5°C/min στους 265°C για 1min
	Άνοδος με 2°C/min στους 295°C για 5min

3.4 Μελέτη κινητικών μοντέλων στα πειράματα προσρόφησης

Προκειμένου να ερμηνευτούν οι πειραματικές μετρήσεις πιο αποτελεσματικά, προσομοιώθηκε η συμπεριφορά που εμφανίζει κάθε μια από τις υπό μελέτη οργανικές ενώσεις σε δύο κινητικά μοντέλα. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τα μοντέλα ψευδο-1ης και ψευδο-2ης τάξης, τα οποία είναι και τα πιο ευρέως διαδεδομένα μοντέλα για τη μελέτη της κινητικής που ακολουθούν τα πειράματα προσρόφησης [Tseng et al., 2014].

Για κάθε μοντέλο υπολογίστηκαν οι συντελεστές συσχέτισης R^2 και για κάθε ουσία επιλέχτηκε το μοντέλο που εμφανίζει το μεγαλύτερο R^2 (μέγιστο $R^2=1$), δηλαδή αυτό το οποίο περιγράφει καλύτερα την κινητική της αντίδρασης. Οι παράμετροι της μοντελοποίησης υπολογίστηκαν με την βοήθεια του προγράμματος Systat, SigmaPlot 12®, όπου εφαρμόστηκε η στατιστική μέθοδος της μη γραμμικής παλινδρόμησης. Τέλος, έχοντας υπολογίσει όλες τις παραμέτρους, δημιουργήθηκαν διαγράμματα με τη βοήθεια του προγράμματος Microsoft, Excel 2007®, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες που προέκυψαν μέσω της στατιστικής ανάλυσης για καθένα από τα δύο μοντέλα, καθώς και η καμπύλη των πειραματικών μας δεδομένων, προκειμένου να διαπιστωθεί και γραφικά η καταλληλότητα των υπό μελέτη μοντέλων. Για την εφαρμογή και των δύο μοντέλων, ήταν απαραίτητος ο υπολογισμός της χωρητικότητας της προσρόφησης (q_t) για κάθε χρονική στιγμή, ο οποίος πραγματοποιείται με την χρήση του παρακάτω τύπου:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m}$$

Όπου:

- C_0 : αρχική συγκέντρωση του ρύπου [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$].
- C_t : συγκέντρωση ουσίας την χρονική στιγμή t [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$].
- V : όγκος διαλύματος [L].
- m : μάζα προσροφητή [g].

- q_i : χωρητικότητα προσρόφησης [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].

Παρακάτω παρουσιάζονται οι γενικοί τύποι των κινητικών ψευδο-1ης και ψευδο-2ης τάξης, καθώς και η μετατροπή τους στην γραμμική και μη γραμμική μορφή.

3.4.1 Κινητική ψευδο-1ης τάξης

Η εξίσωση που περιγράφει την κινητική ψευδο-1ης τάξης είναι:

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_{p1} \cdot (q_e - q_t)$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω γενική μορφή της εξίσωσης για συνθήκες $q_i=0$, $t=0$ και $q_t=q_i$, $t=t$, προκύπτει η βασική και συχνότερα εφαρμοζόμενη μη γραμμική μορφή της εξίσωσης [Tseng et al., 2014]:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_{p1} \cdot t})$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί εύκολα να προσομοιωθεί με μη γραμμική παλινδρόμηση στο λογισμικό SigmaPlot, καθώς είναι της μορφής:

$$y = a \cdot (1 - e^{-b \cdot x})$$

Επιπλέον, λογαριθμώντας την μη γραμμική μορφή, προκύπτει η συχνότερα εφαρμοζόμενη γραμμική μορφή, ως εξής [Plazinski et al., 2009]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_{p1} \cdot t$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι της μορφής:

$$y = y_0 - a \cdot x$$

Όπου:

- q_i : χωρητικότητα προσρόφησης [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].

- q_e : q στην κατάσταση ισορροπίας [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].
- t : χρόνος πειράματος [min].
- k_{p1} : σταθερά ταχύτητας αντίδρασης ψευδο-1ης τάξης [min^{-1}].

3.4.2 Κινητική ψευδο-2ης τάξης

Η εξίσωση που περιγράφει την κινητική ψευδο-2ης τάξης είναι:

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_{p2} \cdot (q_e - q_t)^2$$

Η επικρατέστερη μη γραμμική μορφή εξίσωσης για την κινητική ψευδο-2ης τάξης περιγράφεται ως εξής [Tseng et al., 2014]:

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_{p2} \cdot t}{1 + k_{p2} \cdot q_e \cdot t}$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί εύκολα να προσομοιωθεί με μη γραμμική παλινδρόμηση στο λογισμικό SigmaPlot, καθώς είναι της μορφής:

$$y = \frac{a \cdot x}{b + x}$$

Όπου:

- q_t : χωρητικότητα προσρόφησης [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].
- q_e : q στην κατάσταση ισορροπίας [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].
- t : χρόνος πειράματος [min].
- k_{p2} : σταθερά ταχύτητας αντίδρασης ψευδο-1ης τάξης [min^{-1}].

Όσον αφορά την μη γραμμική μορφή της εξίσωσης της κινητικής ψευδο-2ης τάξης, οι El-Khaiary et al., 2010 παρουσίασαν τέσσερις εναλλακτικές γραμμικές μορφές της αρχικής εξίσωσης, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Γραμμικές μορφές εξίσωσης για την κινητική ψευδο-2ης τάξης.

Type	Linearized form	Plot	Effects of linearization
Linear 1	$\frac{t}{q} = \frac{1}{kq_m^2} + \frac{1}{q_m}t$	t/q vs. t	<ul style="list-style-type: none"> - Reversal of relative weights of data points because of $1/q$ in the dependent variable - t in both dependent and independent variables, leading to spurious correlation
Linear 2	$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{kq_m^2}\right)\frac{1}{t}$	$1/q$ vs. $1/t$	<ul style="list-style-type: none"> - Reversal of relative weights of data points because of $1/q$ in dependent variable - Independent variable is $1/t$, leading to distortion of error distribution
Linear 3	$q = q_m - \left(\frac{1}{kq_m}\right)\frac{q}{t}$	q vs. q/t	<ul style="list-style-type: none"> - q in both dependent and independent variables, leading to spurious correlation - The presence of q in the independent variable (q/t) introduces experimental error, violating a basic assumption in the method of least squares - $1/t$ in independent variable, leading to distortion of error distribution
Linear 4	$\frac{q}{t} = kq_m^2 - kq_mq$	q/t vs. q	<ul style="list-style-type: none"> - q in both dependent and independent variables, leading to spurious correlation - The presence of q in the independent variable introduces experimental error, violating a basic assumption in the method of least squares

Με βάση τους ίδιους ερευνητές, η γραμμική εξίσωση που περιγράφει πιο αποτελεσματικά και με την μεγαλύτερη ακρίβεια την κινητική ψευδο-2ης τάξης είναι η εξίσωση Linear 1.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

4.1 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων

4.1.1 Φυσικοχημικές αναλύσεις βιοεξανθρακωμάτων

Προκειμένου να χαρακτηριστούν τα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν με την διεργασία της πυρόλυσης στο εργαστήριο, πραγματοποιήθηκε μία σειρά από φυσικοχημικές αναλύσεις. Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με τη μέτρηση του pH και της EC, την απόδοση της πυρόλυσης, την περιεκτικότητα σε τέφρα, τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας S_{BET} , καθώς και την στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων, για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε άνθρακα, άζωτο και υδρογόνο.

Πίνακας 8: Αποτελέσματα φυσικοχημικών αναλύσεων για τον χαρακτηρισμό των βιοεξανθρακωμάτων.

	BC_SS1_300	BC_SS1_500	BC_SS2_300	BC_SS2_500	BC_SS3_300	BC_SS3_500
Yield (%)	58,8	32,3	52,6	40,7	41,9	19,8
pH	6,7	8,4	7,2	7,8	7,1	7,7
EC (μS/cm)	915	2420	2360	2880	335	1618
Ash (%)	46,9	88,1	66,7	87,7	37,1	87,7
S_{BET} (m²/g)	7,1	17,8	17,7	20,2	13,5	14,1
C (%)	33,1	3,1	15,9	2,8	40,2	4,8
N (%)	4,9	0,3	2,4	0,2	5,9	1,4
H (%)	4,1	0,7	1,5	0,4	3,2	1,1

Με βάση τις παραπάνω πειραματικές μετρήσεις, διαπιστώνει κανείς ότι η απόδοση της πυρόλυσης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης και για τα τρία διαφορετικά δείγματα ιλύος, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο, καθώς σε υψηλότερες θερμοκρασίες απελευθερώνονται περισσότερες πτητικές ενώσεις,

μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο την παραγωγή του στερεού κλάσματος της πυρολυτικής διαδικασίας [Kan et al., 2013; Chen et al., 2016]. Ειδικότερα, η απόδοση για τα δείγματα στους 300°C κυμαίνεται στο εύρος 42-59%, ενώ στους 500°C κυμαίνεται στο εύρος 20-41%. Τα αποτελέσματα συμβαδίζουν με τα ευρήματα άλλων ερευνητών από τη διεθνή βιβλιογραφία. Οι Gonzaga et al., 2017 κατέγραψαν απόδοση πυρόλυσης βιοστερεών της τάξης του 36,5%, σε θερμοκρασία πυρόλυσης 500-700°C. Οι Agraftoti et al., 2013 σημείωσαν απόδοση βιοεξανθρακώματος από λυματολάσπη της τάξης του 58,1% και 27%, στους 300°C και 500°C αντίστοιχα. Αντιθέτως, οι Liu et al., 2014 σημείωσαν ελαφρώς καλύτερη απόδοση, της τάξης του 46,3%, σε θερμοκρασία πυρόλυσης 450°C.

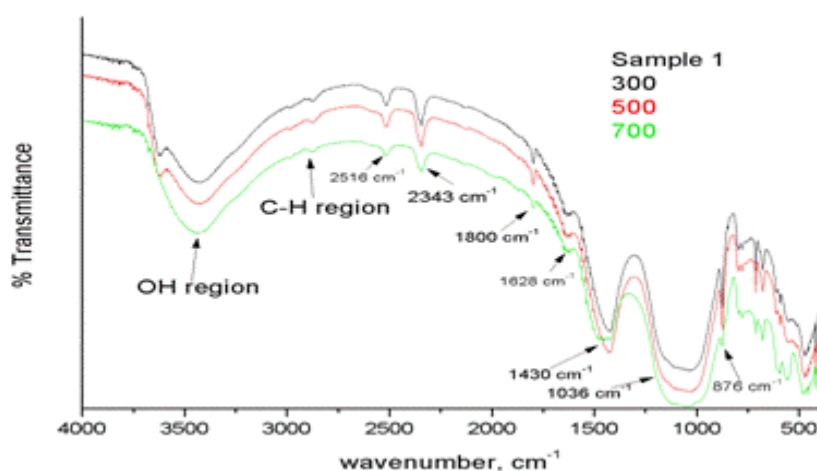
Στα δείγματά μας παρατηρήθηκαν αυξημένες τιμές του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της ειδικής επιφάνειας για τα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν στους 500°C, συγκριτικά με τα δείγματα των 300°C. Και αυτά τα αποτελέσματα είναι αναμενόμενα, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης οδηγεί στη βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του βιοεξανθρακώματος [Biederman et al., 2013; Tripathi et al., 2016]. Με βάση τη βιβλιογραφία [Liu et al., 2014; Chia et al., 2015; Gonzaga et al., 2017], τα βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη παρουσιάζουν ουδέτερο προς αλκαλικό pH, το οποίο αυξάνεται με τη θερμοκρασία πυρόλυσης. Αυτό είναι φανερό και στα πειραματικά μας αποτελέσματα, όπου το pH κυμαίνεται στο εύρος 6,7-8,4. Σχετικά με την ειδική επιφάνεια των βιοεξανθρακωμάτων μας, για τα δείγματα στους 300°C κυμαίνεται στο εύρος των 7,1-17,7 m²/g, ενώ στους 500°C κυμαίνεται στο εύρος των 14,1-20,2m²/g. Η ειδική επιφάνεια είναι ένα χαρακτηριστικό που συνδέεται άμεσα με την προσροφητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων. Τα δείγματά μας εμφανίζουν ελαφρώς καλύτερες τιμές από τον μέσο όρο (15 m²/g) για βιομάζες προερχόμενες από αγροτοβιομηχανικά απόβλητα [Ahmad et al., 2014; Liu et al., 2015]. Συγκριτικά με άλλες έρευνες σχετικές με βιοεξανθρακώματα από λυματολάσπη, οι Jin et al., 2017 σημείωσαν σημαντικά χαμηλότερες ειδικές επιφάνειες και συγκεκριμένα 0,7-8,5m²/g, για θερμοκρασίες πυρόλυσης στους 400-600°C, ενώ οι Agraftoti et al., 2013 παρατήρησαν παρόμοια συμπεριφορά με τα δικά μας δείγματα, και συγκεκριμένα 4m²/g στους 300°C και 18m²/g στους 500°C.

Επιπλέον, μία πολύ σημαντική παράμετρος που χαρακτηρίζει τα δείγματά μας είναι το ποσοστό της τέφρας, το ποσοστό δηλαδή των ανόργανων στοιχείων στη δομή του βιοεξανθρακώματος, το οποίο είναι αυξημένο για όλα τα δείγματά μας, και ιδιαίτερα στην υψηλή θερμοκρασία πυρόλυσης, όπου τα ποσοστά ξεπερνούν το 87%. Όσον αφορά στη στοιχειακή ανάλυση, παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, η στοιχειακή σύνθεση όλων των βιοεξανθρακωμάτων υποβαθμίζεται σημαντικά. Ειδικότερα, σχετικά με τον άνθρακα, ο οποίος αποτελεί σημαντικότερο χημικό στοιχείο που χαρακτηρίζει τα βιοεξανθρακώματα, στους 300°C παρουσιάζει ποσοστά της τάξης του 16-40%, ενώ στους 500°C τα ποσοστά μειώνονται μόλις στο εύρος 3-5%. Το φαινόμενο της υποβάθμισης της στοιχειακής σύνθεσης, αλλά και της μείωσης της απόδοσης παραγωγής στη θερμοκρασία πυρόλυσης των 500°C, μπορεί να αποδοθεί σε δύο βασικούς παράγοντες. Ο πρώτος αφορά στα υψηλά ποσοστά τέφρας που χαρακτηρίζουν τα συγκεκριμένα δείγματα, κάτι το οποίο υποδεικνύει την επικράτηση των ανόργανων ενώσεων στη σύνθεση του βιοεξανθρακώματος. Ο δεύτερος παράγοντας συνδέεται άμεσα με τον πρώτο, καθώς επιβεβαιώνει ότι οι ανόργανες ενώσεις που εμπεριέχονται στην βιομάζα μας, και ειδικότερα η παρουσία βαρέων μετάλλων, λειτουργούν παρεμποδιστικά στην ικανότητα αποθήκευσης του οργανικού άνθρακα στη δομή του βιοεξανθρακώματος, με αποτέλεσμα ο άνθρακας να απελευθερώνεται σε αέρια μορφή.

Εάν συγκρίνουμε τα βιοεξανθρακώματα που παρήχθησαν από τα τρία διαφορετικά δείγματα λυματολάσπης παρατηρούμε ότι το δείγμα BC_SS2 παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές σε όλες τις φυσικοχημικές παραμέτρους και στις δύο θερμοκρασίες, σε σχέση με τα υπόλοιπα. Ταυτόχρονα όμως, παρουσιάζει και μειωμένες τιμές αναφορικά με τα τρία βασικά χημικά στοιχεία που προσδιορίστηκαν κατά την στοιχειακή ανάλυση. Στο συγκεκριμένο είδος ανάλυσης υπερτερεί το δείγμα BC_SS3 για τις δύο θερμοκρασίες που μελετήθηκαν.

4.1.2 Ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας FT/IR

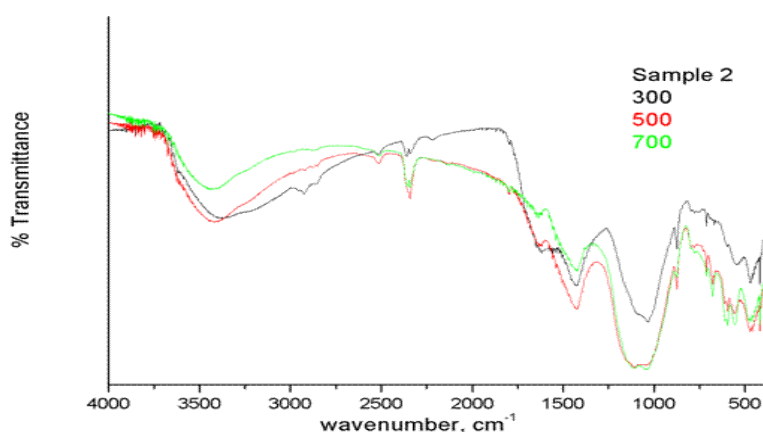
Η ανάλυση FT/IR αποτελεί ένα αποδοτικό εργαλείο σχετικά με την ανίχνευση ενεργών ομάδων και με τη συλλογή πληροφοριών για το είδος των δεσμών, σε ανόργανα ή οργανικά δείγματα. Στα Σχήματα 3, 4 και 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εν λόγω ανάλυσης για τα δείγματα βιοεξανθρακώματος BC_SS1, BC_SS2 και BC_SS3 αντίστοιχα, για τις δύο θερμοκρασίες πυρόλυσης που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.



Σχήμα 3: Ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας FT/IR για τα βιοεξανθρακώματα από το Δείγμα 1 (SS1) λυματολάσσης.

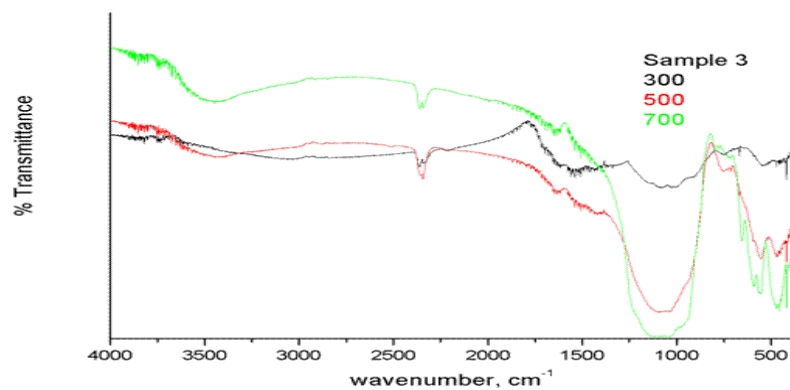
Από το Σχήμα 3 μπορούν να εξαχθούν διάφορα χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με την σύσταση των βιοεξανθρακωμάτων. Ειδικότερα, η διπλή κορυφή γύρω στα 2343cm⁻¹ μπορεί να αγνοηθεί γιατί οφείλεται στο CO₂ του ατμοσφαιρικού αέρα. Στην περιοχή γύρω στα 3500cm⁻¹ είναι η περιοχή των υδροξυλίων (OH⁻). Η περιοχή γύρω στα 2900cm⁻¹ είναι χαρακτηριστική της υδρογονανθρακικής αλυσίδας (C-H, CH₂ κτλ). Δεδομένου της απουσίας οργανικών ενώσεων, κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα υψηλά ποσοστά τέφρας για τα δείγματά μας, οι πολύ μικρές κορυφές που εμφανίζονται σε αυτήν την περιοχή οφείλονται σε ανόργανες ενώσεις. Οι κορυφές κοντά στο 2900cm⁻¹, καθώς και στα 2516, 1800, 1628, 1430, και 876cm⁻¹ οφείλονται

στο ανθρακικό ασβέστιο. Η περιοχή κάτω από 1000 συνήθως ονομάζεται περιοχή αποτυπώματος (fingerprint region) γιατί εκεί υπάρχουν μοναδικές απορροφήσεις. Επίσης, η κορυφή στα 876cm^{-1} είναι χαρακτηριστική του καλσίτη, ο οποίος είναι μια από τις μορφές εμφάνισης του ανθρακικού ασβεστίου. Τέλος, στα 1036cm^{-1} υπάρχει ευρεία απορρόφηση, η οποία πιθανώς οφείλεται σε φωσφορικά άλατα του ασβεστίου ή άλλων μετάλλων.



Σχήμα 4: Ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας FT/IR για τα βιοεξανθρακώματα από το Δείγμα 2 (SS2) λυματολάσσης.

Στο Σχήμα 4 μπορεί να παρατηρήσει κανείς μία ανάλογη συμπεριφορά με αυτή των βιοεξανθρακωμάτων από το Δείγμα 1. Παρατηρείται και πάλι η κορυφή του καλσίτη στα 876cm^{-1} , ενώ η κορυφή γύρω στα 2900cm^{-1} που υπάρχει στο δείγμα των 300°C εξαφανίζεται στο δείγμα των 500°C , κάτι που σημαίνει ότι το δείγμα των 300°C έχει ένα μικρό υπόλειμμα οργανικής ουσίας. Τέλος, παρατηρείται και εδώ μία ευρεία κορυφή από τα 1036cm^{-1} ως τα 1100cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη φωσφορικών αλάτων.



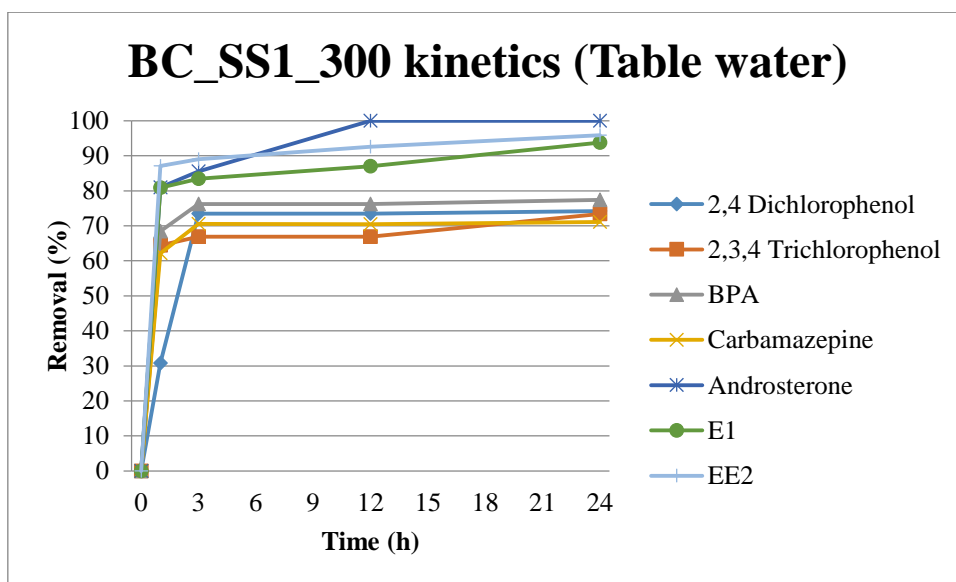
Σχήμα 5: Ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας FT/IR για τα βιοεξανθρακώματα από το Δείγμα 3 (SS3) λυματολάσσης.

Από το Σχήμα 5 μπορεί να συμπεράνει κανείς μία ελαφρώς διαφορετική συμπεριφορά για τα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν από το Δείγμα 3 (SS3) λυματολάσσης, συγκριτικά με τα άλλα δύο δείγματα. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση αυτή το ανθρακικό ασβέστιο είναι από ελάχιστο έως ανύπαρκτο, ενώ κυριαρχεί η ύπαρξη των φωσφορικών αλάτων. Επιπλέον το δείγμα των 300°C δεν απέδωσε ιδιαίτερα αξιόπιστη μέτρηση, λόγω της υψηλής συνολικής απορρόφησης που εμφανίζει.

4.2 Μελέτη απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών από νερό και δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής

4.2.1 Αποτελέσματα κινητικών πειραμάτων

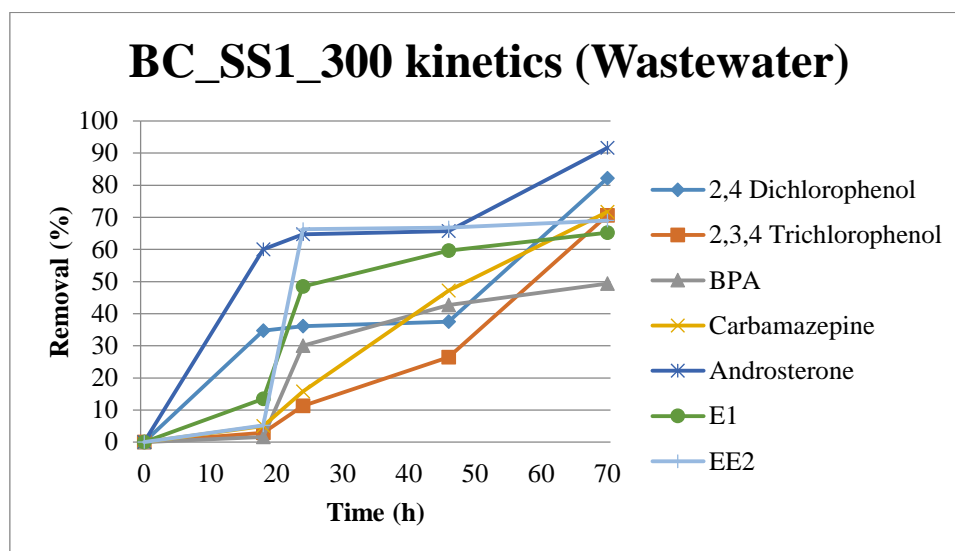
Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση των υπό μελέτη ρύπων από δείγματα επιτραπέζιου νερού και δείγματος δευτεροβάθμιας εκροής, για κάθε ένα από τα βιοεξανθρακώματα που παρήχθησαν στις δύο θερμοκρασίες πυρόλυσης.



Σχήμα 6: Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από επιτραπέζιο νερό με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.

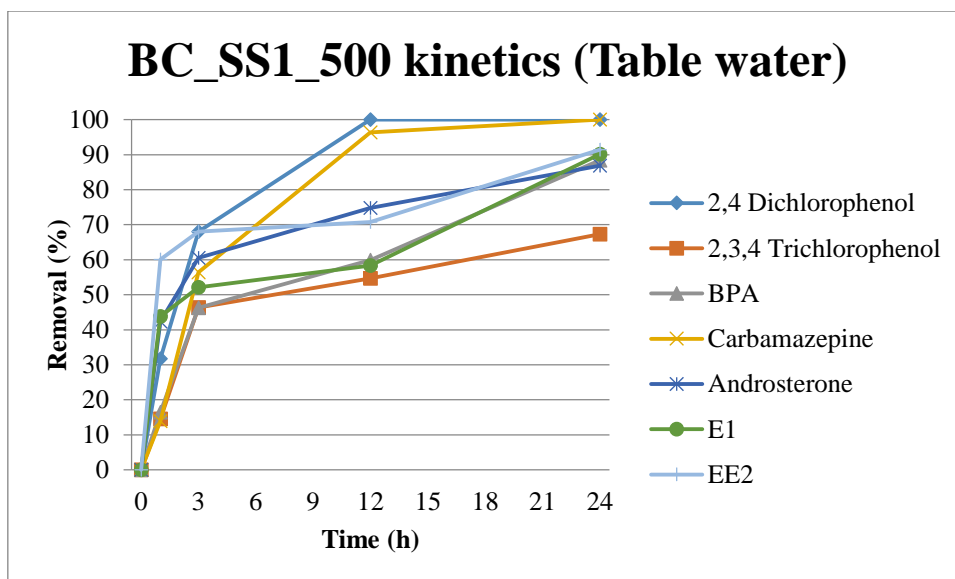
Από το Σχήμα 6 παρατηρεί κανείς ότι το βιοεξανθράκωμα BC_SS1_300 πέτυχε μία πολύ καλή απομάκρυνση για το σύνολο των υπό μελέτη ρύπων στο επιτραπέζιο νερό, η οποία κυμάνθηκε στο εύρος 71-99%. Ειδικότερα, για τις ουσίες 2,4-Dichlorophenol, E1 και EE2 επετεύχθη απομάκρυνση άνω του 91% σε διάστημα 24h, ενώ οι υπόλοιποι ρύποι απομακρύνθηκαν κατά 71-78% από το επιτραπέζιο νερό στο ίδιο χρονικό διάστημα. Ένα ακόμη σημαντικό χαρακτηριστικό είναι ότι σε όλες τις

ουσίες, εκτός από την Androsterone, επιτυγχάνεται απομάκρυνση άνω του 60% από την πρώτη κιόλας ώρα (1h).



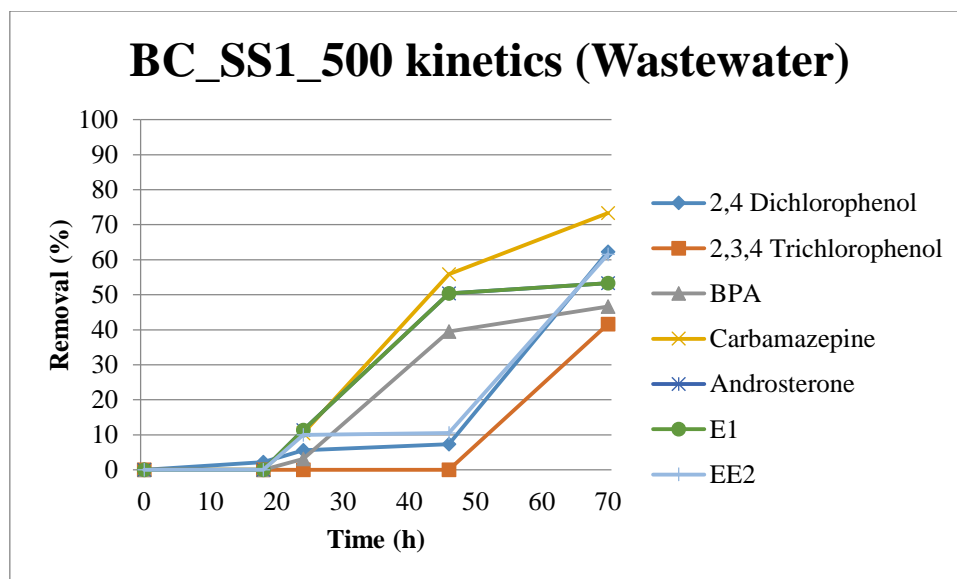
Σχήμα 7: Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.

Στο Σχήμα 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση του ίδιου βιοεξανθρακώματος (BC_SS1_300) στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής. Είναι φανερή η αλλαγή της συμπεριφοράς του βιοεξανθρακώματος στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, πρώτον από τους αυξημένους χρόνους μέτρησης που ανέρχονται έως και τις 70h, και δεύτερον από το γεγονός ότι οι απομακρύνσεις που επιτυγχάνονται κυμαίνονται στο εύρος 49-92%. Για την BPA παρουσιάστηκε ποσοστό απομάκρυνσης που άγγιξε μόλις το 50%, για τις ουσίες E1, EE2 και 2,3,4-Trichlorophenol επετεύχθη απομάκρυνση 65-70%, ενώ οι ουσίες 2,4-Dichlorophenol και Androsterone απομακρύνθηκαν σε ποσοστό άνω του 80%. Επίσης, σημαντικό χαρακτηριστικό αποτελεί το γεγονός ότι στο χρονικό διάστημα των 24h, το ποσοστό απομάκρυνσης για την πλειοψηφία των ρύπων δεν ξεπερνάει το 50%. Ο βασικότερος λόγος για τον οποίο παρατηρείται αυτή η συμπεριφορά στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής είναι η ύπαρξη και άλλων οργανικών ενώσεων σε αυτό, με αποτέλεσμα να δημιουργείται το φαινόμενο του ανταγωνισμού, όσον αφορά στην προσρόφηση ουσιών στη δομή του βιοεξανθρακώματος.



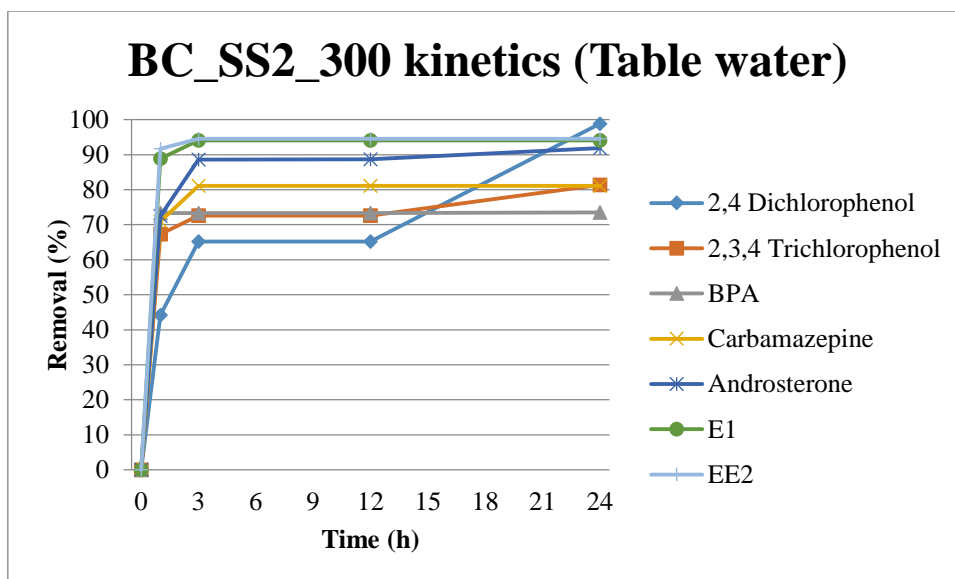
Σχήμα 8: Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από επιτραπέζιο νερό με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.

Στο Σχήμα 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση του βιοεξανθρακώματος από το Δείγμα 1 στους 500°C (BC_SS1_500), για τα πειράματα στο επιτραπέζιο νερό. Εδώ παρατηρούμε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης για όλες τις ουσίες (67-99%), εκτός από την 2,3,4-Trichlorophenol, η οποία απομακρύνθηκε σε μέγιστο ποσοστό ίσο με 67%. Οι ουσίες 2,4-Dichlorophenol και Carbamazepine σημείωσαν απομάκρυνση που άγγιξε σχεδόν το 100%, ενώ οι υπόλοιποι ρύποι απομακρύνθηκαν κατά 87-92%. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι σε αντίθεση με το βιοεξανθράκωμα από το Δείγμα 1 στους 300°C, στην περίπτωση αυτή απαιτείται περισσότερος χρόνος για να επιτευχθεί μία καλύτερη απομάκρυνση. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι για την πλειοψηφία των ρύπων, απομάκρυνση ανώτερη του 45% επέρχεται μόνο μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος 3h.



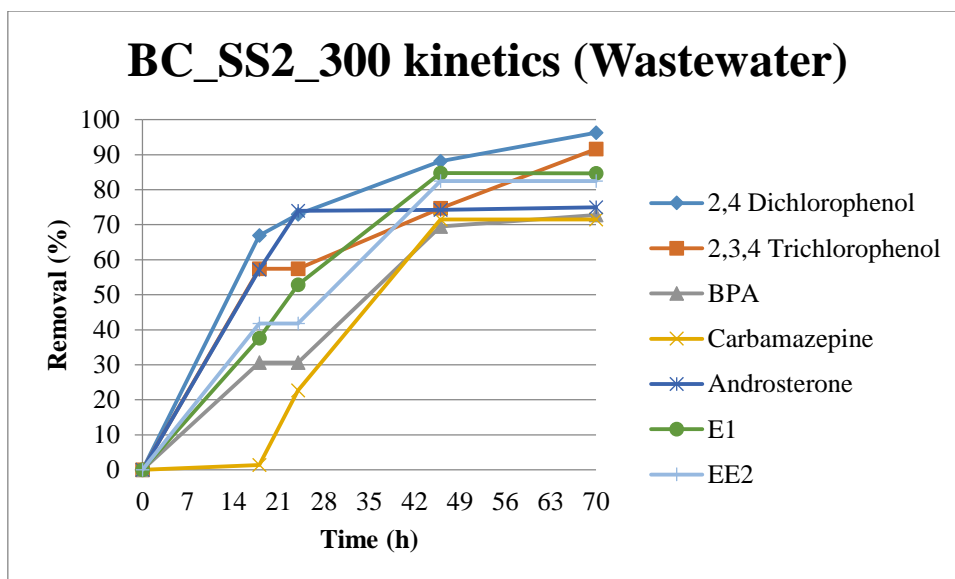
Σχήμα 9: Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.

Στο Σχήμα 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση του βιοεξανθρακώματος από το Δείγμα 1 στους 500°C (BC_SS1_500), για τα πειράματα στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής. Είναι φανερό, ότι το συγκεκριμένο βιοεξανθράκωμα εμφανίζει τη χειρότερη συμπεριφορά σχετικά με την απομάκρυνση των υπό μελέτη ρύπων στο λύμα, συγκριτικά με τα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν από το ίδιο δείγμα (SS1) στα αντίστοιχα πειράματα. Τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμάνθηκαν στο εύρος 42-78%, με τις ουσίες BPA και 2,3,4-Trichlorophenol να απομακρύνονται σε ποσοστό μικρότερο του 50%. Οι υπόλοιποι ρύποι απομακρύνθηκαν σε ποσοστά που κυμάνθηκαν στο εύρος 51-61%, ενώ μόνο η Carbamazepine απομακρύνθηκε σε ποσοστό 73,3%. Αξίζει να αναφερθεί ότι για όλους τους ρύπους η απομάκρυνση δεν ξεπέρασε το 10% στο χρονικό διάστημα των πρώτων 24h, κάτι το οποίο συνεχίστηκε για τις ουσίες 2,3,4-Trichlorophenol και 2,4-Dichlorophenol μέχρι και το χρονικό διάστημα των 46h, κρίνοντας ουσιαστικά αυτό το βιοεξανθράκωμα μη αποδοτικό στους ρύπους αυτούς.



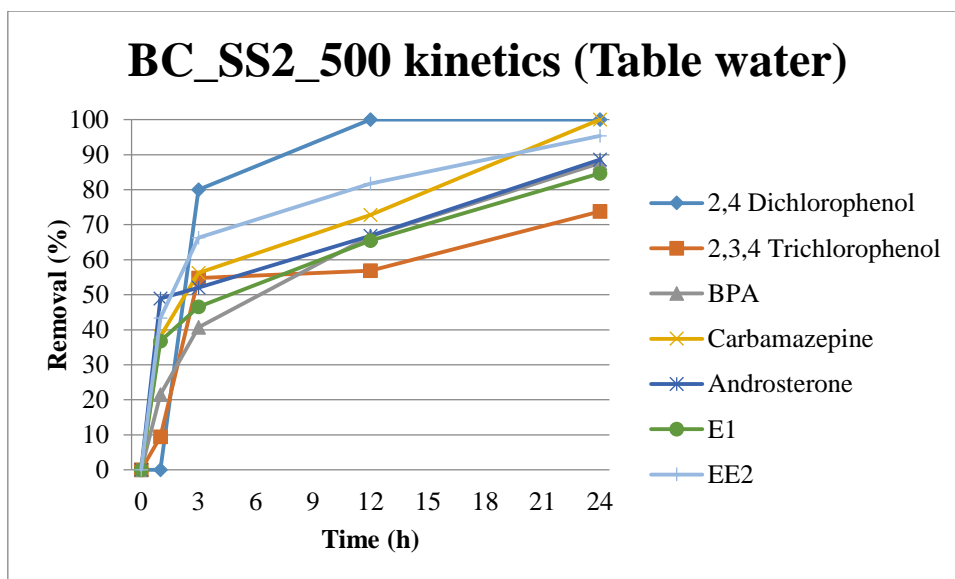
Σχήμα 10: Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από επιτραπέζιο νερό με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.

Στο Σχήμα 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση του βιοεξανθρακώματος από το Δείγμα 2 στους 300°C (BC_SS2_300), για τα πειράματα στο επιτραπέζιο νερό. Εδώ παρατηρούνται καλές απομακρύνσεις, οι οποίες κυμαίνονται στο εύρος 74-99%. Οι ουσίες που εμφάνισαν τη μεγαλύτερη απομάκρυνση είναι οι 2,4-Dichlorophenol, E1 και EE2 και Androsterone, με ποσοστά 92-99%, παρουσιάζοντας ανάλογη συμπεριφορά με το βιοεξανθράκωμα BC_SS1_300, στο επιτραπέζιο νερό. Οι υπόλοιπες ουσίες απομακρύνθηκαν σε ποσοστά του εύρους 74-81%. Ακόμα, όλες οι ουσίες εκτός της 2,4-Dichlorophenol πέτυχαν απομάκρυνση μεγαλύτερη του 65% στο χρονικό διάστημα 1h, ενώ παράλληλα για τις ίδιες ουσίες, η ισορροπία επήλθε από το χρονικό διάστημα των μόλις 3h.



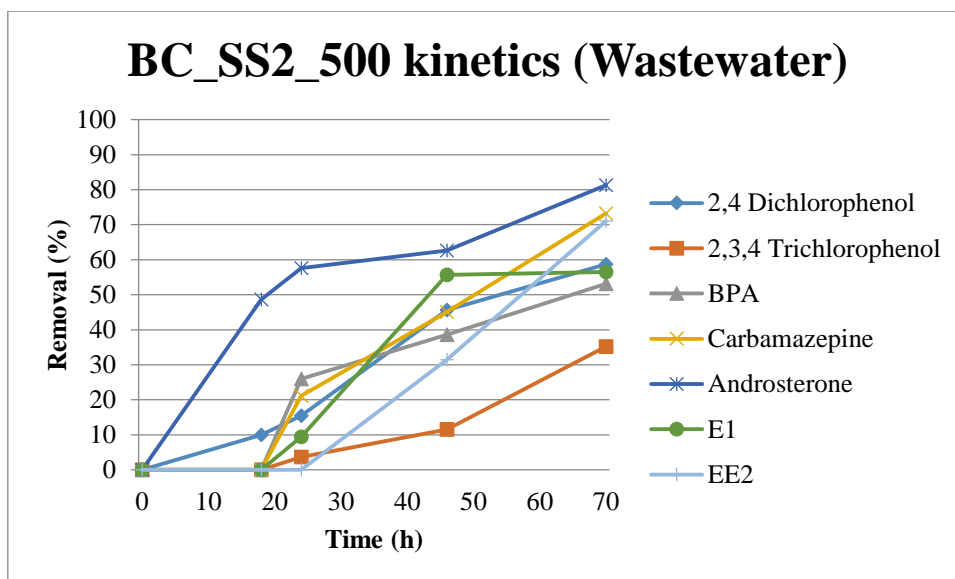
Σχήμα 11: Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.

Στο Σχήμα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση του βιοεξανθρακώματος από το Δείγμα 2 στους 300°C (BC_SS2_300), για τα πειράματα στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής. Αντίθετα με το αντίστοιχο πείραμα με το βιοεξανθράκωμα του Δείγματος 1, σε αυτή την περίπτωση οι απομακρύνσεις που επετεύχθησαν ήταν αρκετά καλές, της τάξης του 72-96% σε διάστημα 70h. Μάλιστα η ισορροπία για όλες σχεδόν τις ουσίες πραγματοποιήθηκε από το χρονικό διάστημα των 46h. Οι καλύτερες απομακρύνσεις παρατηρήθηκαν για τις δύο φαινόλες, 2,4-Dichlorophenol και 2,3,4-Trichlorophenol, με ποσοστά άνω του 90%, ενώ οι υπόλοιπες ουσίες απομακρύνθηκαν ικανοποιητικά σε ποσοστά 72-85%. Παρατηρούμε επίσης ότι η ουσία που σημείωσε τη χειρότερη απόδοση είναι η Carbamazepine, η οποία αρχίζει να απομακρύνεται ικανοποιητικά μετά το χρονικό διάστημα των 24h.



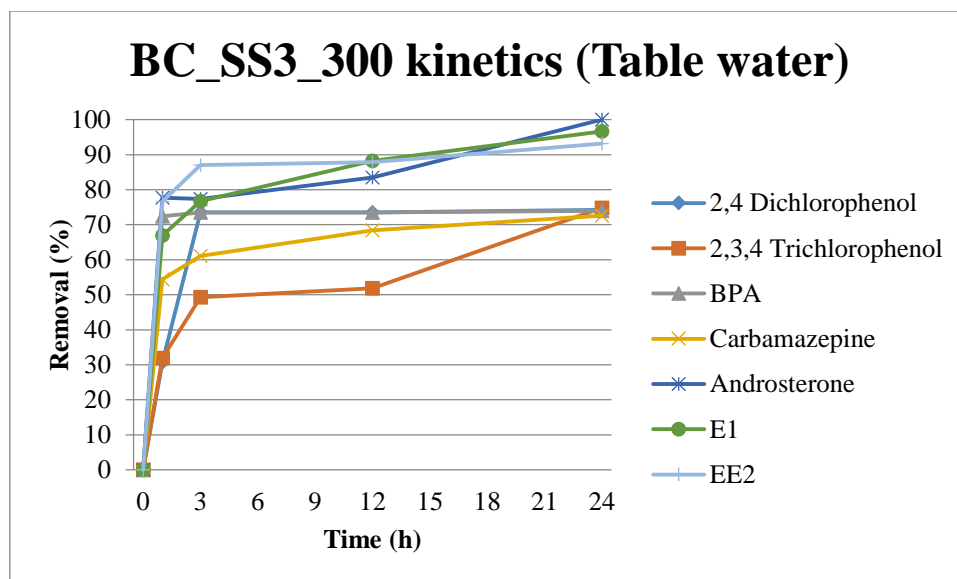
Σχήμα 12: Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από επιτραπέζιο νερό με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση του βιοεξανθρακώματος από το Δείγμα 2 στους 500°C (BC_SS2_500), για τα πειράματα στο επιτραπέζιο νερό. Το Δείγμα 2 συνεχίζει και εδώ να προσδίδει αποδοτικά βιοεξανθρακώματα, πετυχαίνοντας απομάκρυνση της τάξης του 74-99% σε διάστημα 24h για το σύνολο των υπό μελέτη ουσιών. Οι ουσίες 2,4-Dichlorophenol, Carbamazepine και EE2 σημείωσαν απομάκρυνση άνω του 95%, ενώ η 2,3,4-Trichlorophenol παρουσίασε τη χαμηλότερη επίδοση, της τάξης του 74%. Η απομάκρυνση των υπόλοιπων ουσιών κυμάνθηκε στο εύρος 85-89%. Ένα επιπλέον σημαντικό στοιχείο είναι το γεγονός ότι από τις τρεις πρώτες ώρες, οι ουσίες έχουν ήδη αρχίσει να προσροφώνται στο βιοεξανθράκωμα ικανοποιητικά, πετυχαίνοντας απομάκρυνση άνω του 40%. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι το συγκεκριμένο βιοεξανθράκωμα παρουσιάζεται αρκετά πιο αποδοτικό, σε σύγκριση με το αντίστοιχο βιοεξανθράκωμα και πείραμα, το οποίο παράχθηκε από το Δείγμα 1 (SS1).



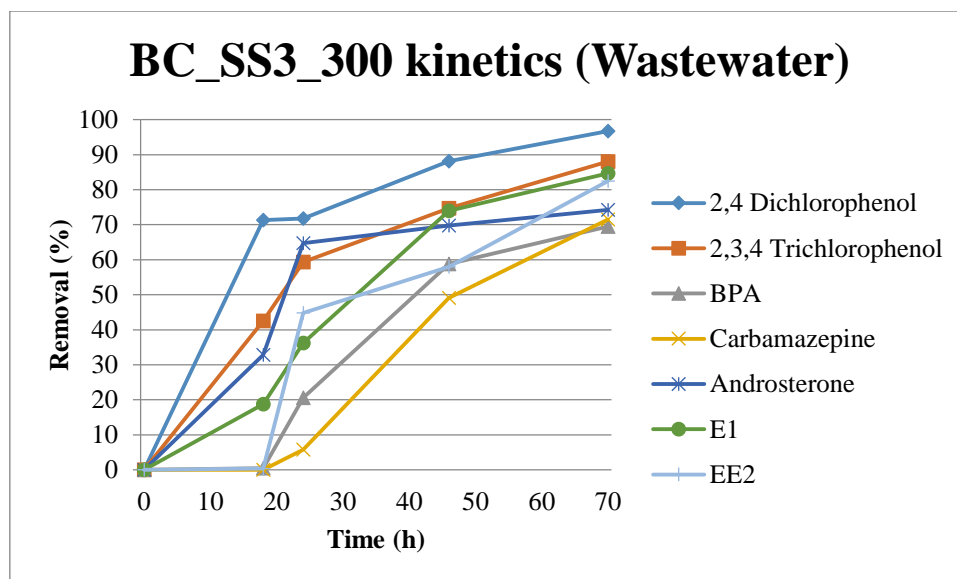
Σχήμα 13: Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.

Στο Σχήμα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση του βιοεξανθρακώματος από το Δείγμα 2 στους 500°C (BC_SS2_500), για τα πειράματα στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής. Εδώ παρατηρείται μία μέτρια απόδοση για το συγκεκριμένο βιοεξανθράκωμα, όπως ακριβώς συνέβη και στο αντίστοιχο πείραμα με το βιοεξανθράκωμα BC_SS1_500. Οι απομακρύνσεις των ουσιών κυμάνθηκαν στο εύρος 35-81%, με την Androsterone να εμφανίζει τη μέγιστη απομάκρυνση, ίση με 81,3%. Αντίθετα για την ουσία 2,3,4-Trichlorophenol επετεύχθη απομάκρυνση μόλις 35,2% σε διάστημα 70h, ενώ οι ουσίες Carbamazepine και EE2 εμφάνισαν καλύτερες απομακρύνσεις, της τάξης του 71-73%. Η απομάκρυνση των υπόλοιπων ουσιών κυμάνθηκε στο εύρος 53-59%. Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι για όλες τις ουσίες εκτός από την Androsterone, ικανοποιητική απομάκρυνση άρχισε να επιτυγχάνεται μετά το πέρας 24h.



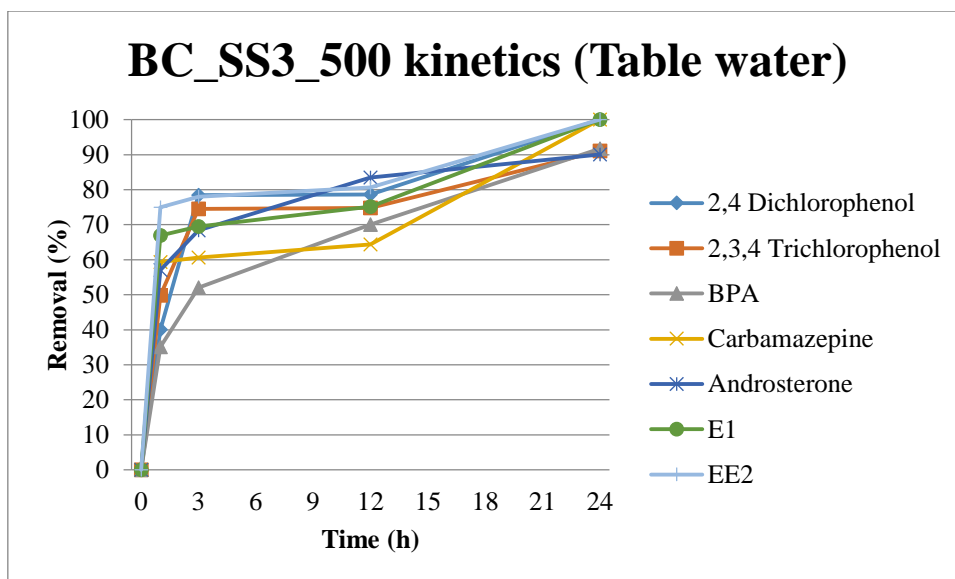
Σχήμα 14: Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από επιτραπέζιο νερό με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.

Στο Σχήμα 14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση του βιοεξανθρακώματος από το Δείγμα 3 στους 300°C (BC_SS3_300), για τα πειράματα στο επιτραπέζιο νερό. Όπως και στα άλλα δύο αντίστοιχα πειράματα με τα βιοεξανθρακώματα από τα δείγματα SS1 και SS2, το συγκεκριμένο βιοεξανθράκωμα παρουσίασε πολύ καλές απομακρύνσεις που κυμάνθηκαν στο εύρος 73-99%. Η απομάκρυνση των ουσιών διαχωρίστηκε σε δύο κατηγορίες, βάσει αποδοτικής απομάκρυνσης, με τους ρύπους 2,3,4-Trichlorophenol, BPA και Carbamazepine να σημειώνουν απομάκρυνση 73-75% και τους υπόλοιπους ρύπους να πετυχαίνουν απομάκρυνση άνω του 93%. Επίσης, και σε αυτή την περίπτωση σε όλες τις ουσίες σημειώνεται απομάκρυνση άνω του 50%, σε χρονικό διάστημα 3h.



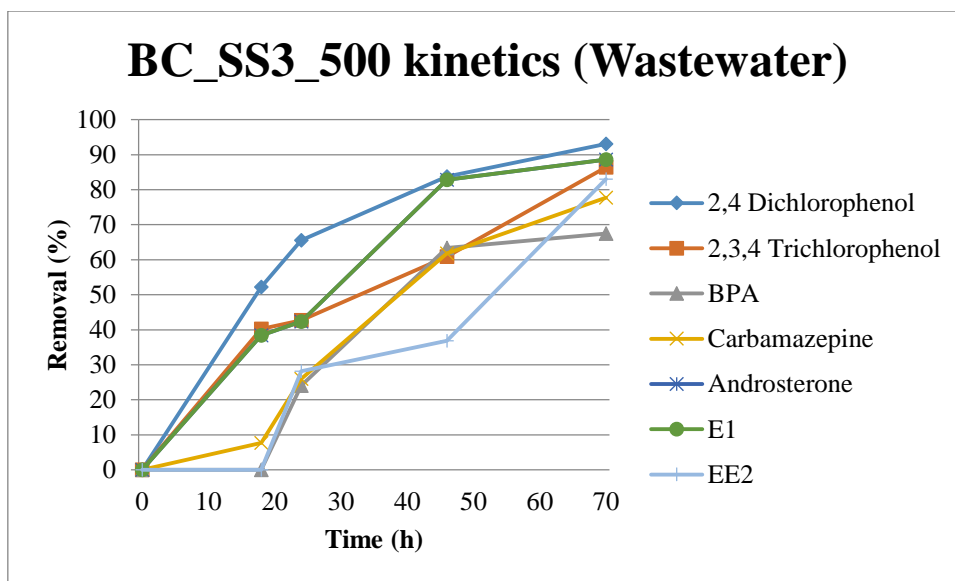
Σχήμα 15: Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.

Στο Σχήμα 15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση του βιοεξανθρακώματος από το Δείγμα 3 στους 300°C (BC_SS3_300), για τα πειράματα στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής. Το συγκεκριμένο βιοεξανθράκωμα πέτυχε την καλύτερη απόδοση, συγκριτικά με τα αντίστοιχα βιοεξανθρακώματα από τα δείγματα SS1 και SS2, πετυχαίνοντας απομακρύνσεις που κυμάνθηκαν στο εύρος 70-97%. Η ουσία 2,4-Dichlorophenol παρουσίασε τη μέγιστη απομάκρυνση με ποσοστό 96,7%, οι ουσίες 2,3,4-Trichlorophenol, E1 και EE2 απομακρύνθηκαν στο εύρος του 82,5-88%, ενώ οι υπόλοιπες ουσίες περιορίστηκαν στο εύρος 70-74%. Και εδώ βέβαια παρατηρείται το γεγονός ότι ικανοποιητική απομάκρυνση αρχίζει να πραγματοποιείται μετά το πέρας 24h.



Σχήμα 16: Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από επιτραπέζιο νερό με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.

Στο Σχήμα 16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση του βιοεξανθρακώματος από το Δείγμα 3 στους 500°C (BC_SS3_500), για τα πειράματα στο επιτραπέζιο νερό. Εδώ είναι φανερή η κυριαρχία του συγκεκριμένου βιοεξανθρακώματος, όχι μόνο στα αντίστοιχα πειράματα, αλλά στο σύνολο των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Τα ποσοστά απομάκρυνσης των υπό μελέτη ουσιών κυμάνθηκαν στο εύρος 90-99%, παρέχοντας σχεδόν ολοκληρωτική απομάκρυνση για όλες τις ουσίες. Οι ρύποι E1, EE2, BPA και Carbamazepine απομακρύνθηκαν σε ποσοστό που άγγιξε σχεδόν το 100%, ενώ οι υπόλοιπες ουσίες σημείωσαν απομάκρυνση 90-92%. Τέλος, το σύνολο των ουσιών άρχισε να απομακρύνεται ικανοποιητικά, σε ποσοστό άνω του 50%, από τις πρώτες τρείς ώρες των πειραμάτων προσρόφησης.



Σχήμα 17: Απομάκρυνση ενδοκρινικών διαταρακτών από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.

Στο Σχήμα 17 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την απομάκρυνση του βιοεξανθρακώματος από το Δείγμα 3 στους 500°C (BC_SS3_500), για τα πειράματα στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής. Και αυτό το πείραμα επιβεβαιώνει το γεγονός ότι από το Δείγμα 3 της ιλύος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματά μας προέκυψαν τα αποδοτικότερα βιοεξανθρακώματα, όσον αφορά στην απόδοσή τους στην απομάκρυνση των υπό μελέτη ρύπων σε επιτραπέζιο νερό και σε δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η απομάκρυνση των ουσιών κυμάνθηκε στο εύρος 68-93%, με την ουσία 2,4-Dichlorophenol να παρουσιάζει τη μέγιστη απομάκρυνση με ποσοστό 93,1%, την ουσία BPA να περιορίζεται στο 67,5% και τις υπόλοιπες ουσίες να σημειώνουν απομάκρυνση της τάξης του 78-88%. Και εδώ βέβαια, ικανοποιητική απομάκρυνση άρχισε να επιτυγχάνεται μετά το πέρας 24h.

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται συνολικά τα εύρη απομάκρυνσης των υπό μελέτη ρύπων για τα πειράματα όλων των βιοεξανθρακωμάτων, σε επιτραπέζιο νερό και λύμα.

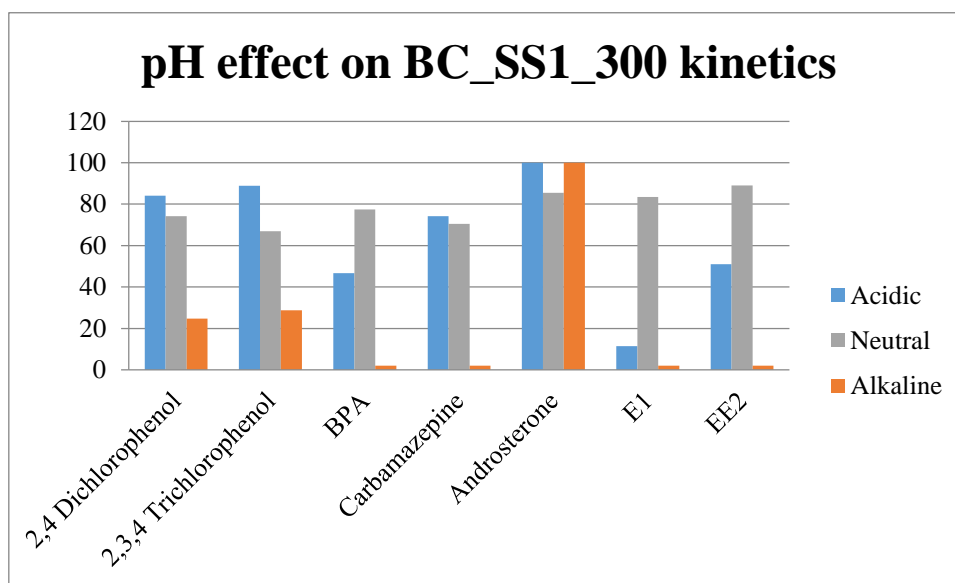
Πίνακας 9: Αποτελέσματα απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών με την χρήση βιοεξανθρακωμάτων σε επιτραπέζιο νερό και σε δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής.

Sample	Removal (%)	
	Table water	Wastewater
BC_SS1_300	71-99	42-92
BC_SS1_500	67-99	42-78
BC_SS2_300	74-99	72-96
BC_SS2_500	74-99	35-81
BC_SS3_300	73-99	70-97
BC_SS3_500	90-99	68-93

Από τον Πίνακα 9 παρατηρεί κανείς ότι οι απομακρύνσεις που επιτυγχάνονται στα πειράματα του επιτραπέζιου νερού είναι υψηλότερες από αυτές στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής. Αυτό είναι λογικό, καθώς στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής υπάρχει και πληθώρα άγνωστων οργανικών ή ανόργανων ουσιών, οι οποίες προσροφώνται ανταγωνιστικά με τους υπό μελέτη ρύπους, μειώνοντας την απόδοση του βιοεξανθρακώματος και αυξάνοντας τον απαιτούμενο χρόνο παραμονής. Επίσης, από τα τρία δείγματα ιλύος που χρησιμοποιήσαμε στα πειράματά μας, το Δείγμα 3 (SS3) οδήγησε στην παραγωγή των αποδοτικότερων βιοεξανθρακωμάτων και στις δύο θερμοκρασίες, ακολουθούμενου από τα βιοεξανθρακώματα του Δείγματος 2 (SS2), με τελευταία σε απόδοση τα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν από το Δείγμα 1.

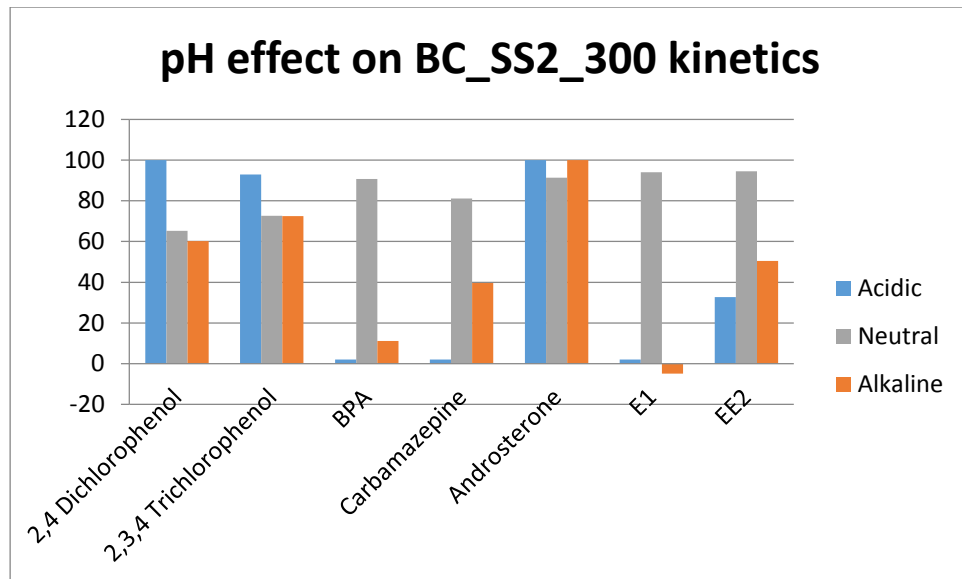
4.2.2 Αποτελέσματα μελέτης επίδρασης του pH

Στα Σχήματα 18-20 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα, σχετικά με την επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα των βιοεξανθρακωμάτων. Υπενθυμίζεται ότι στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν τα τρία βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν στους 300°C, για τα διαφορετικά δείγματα βιομάζας, σε χρονικό διάστημα 3h.



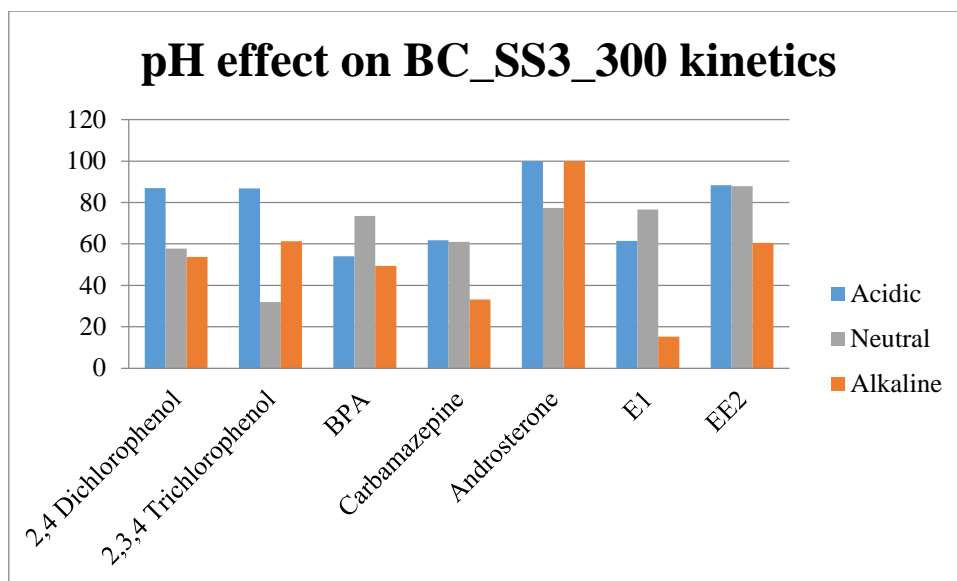
Σχήμα 18: Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.

Από το Σχήμα 18 φαίνεται ότι στις περισσότερες περιπτώσεις των υπό μελέτη ρύπων, τα πειράματα με το ουδέτερο pH, αυτά δηλαδή τα οποία δεν τροποποιήθηκαν με την προσθήκη οξέος ή βάσης πριν από το πείραμα. Στις περιπτώσεις όπου το όξινο δείγμα παρουσιάζει καλύτερη απόδοση μπορούν να παραβλεφθούν, καθώς οι διαφορές είναι μικρές, αλλά και λόγω της αύξησης του κόστους επεξεργασίας, σε περίπτωση που κρίναμε απαραίτητη την επεξεργασία με κάποιο οξύ.



Σχήμα 19: Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.

Στο Σχήμα 19 επικρατεί ανάλογη εικόνα με αυτή του δείγματος BC_SS1_300, με τα δείγματα ουδέτερου pH να καθίστανται τα πλέον κατάλληλα. Και εδώ παρατηρούμε την υπεροχή του όξινου pH σε τρεις περιπτώσεις, χωρίς όμως αυτό να μπορεί να σταθεί εμπόδιο στην γενικότερη επικράτηση του ουδέτερου pH. Επίσης, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι σε αυτό το δείγμα, το αλκαλικό pH φαίνεται να λειτουργεί για κάποιες ουσίες, σε αντίθεση με το δείγμα BC_SS1_300, όπου η εφαρμογή του κρίθηκε εντελώς μη αποδοτική.



Σχήμα 20: Επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.

Στο Σχήμα 20 παρουσιάζεται η επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300. Τα αποτελέσματα είναι ανάλογα με αυτά των άλλων δύο βιοεξανθρακωμάτων, με το βιοεξανθράκωμα ουδέτερου pH να κρίνεται το καταλληλότερο για την πιο αποδοτική απομάκρυνση των υπό μελέτη ρύπων από δείγμα επιτραπέζιου νερού. Η υπεροχή του όξινου pH κρίνεται και σε αυτή την περίπτωση αμελητέα, εκτός από την ουσία 2,3,4-Trichlorophenol, για την οποία το όξινο pH είναι αρκετά πιο αποδοτικό.

4.3 Αποτελέσματα προσομοίωσης κινητικών μοντέλων

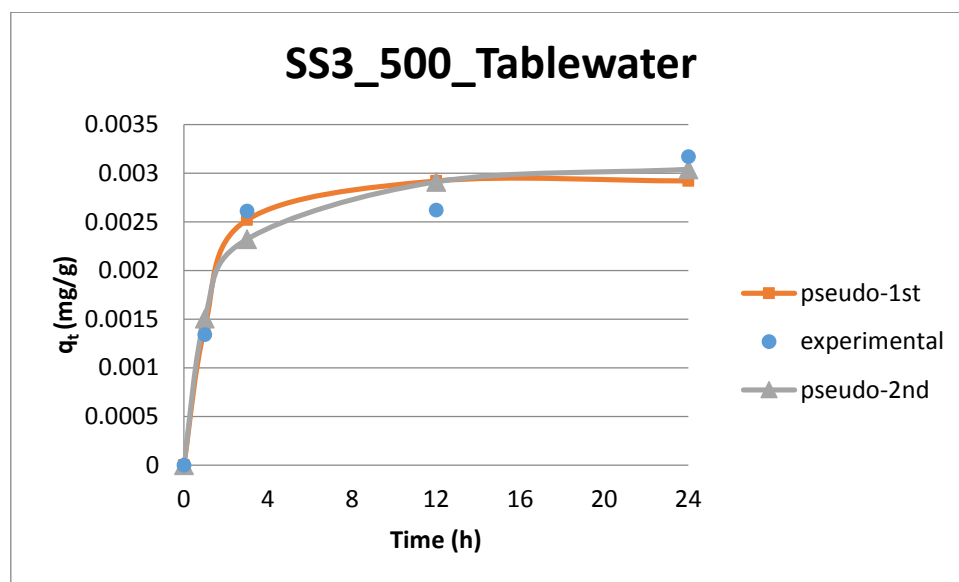
Στη συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την προσομοίωση των πειραματικών μας αποτελεσμάτων σε δύο βασικά κινητικά μοντέλα προσρόφησης, αυτά της κινητικής ψευδο-1ης και ψευδο-2ης τάξης. Στους Πίνακες 10-16 παρουσιάζονται τα παραπάνω αποτελέσματα για κάθε έναν από τους επτά ρύπους που μελετήθηκαν, δίνοντας ταυτόχρονα τις τιμές βασικών παραμέτρων για κάθε μοντέλο.

Πίνακας 10: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων ψευδο-1ης και ψευδο-2ης τάξης για την ουσία 2,4-Dichlorophenol.

Sample	2,4-Dichlorophenol kinetics							Model
	Pseudo-1st order			Pseudo-2nd order				
	q _e (mg·g ⁻¹)	k _{p1} (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg·g ⁻¹)	b	k _{p2} (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²	
Table water								
BC_SS1_300	0,00278	1,1·10 ⁻²	0,976	0,00299	1,053	5,294	0,94	Pseudo-1st
BC_SS2_300	0,00285	1,2·10 ⁻²	0,902	0,00312	1,031	5,181	0,927	Pseudo-2nd
BC_SS3_300	0,00283	9,8·10 ⁻²	0,982	0,00306	1,158	4,703	0,996	Pseudo-2nd
BC_SS1_500	0,00284	7·10 ⁻³	0,999	0,00318	1,937	2,706	0,992	Pseudo-1st/2nd
BC_SS2_500	0,00306	5,6·10 ⁻²	0,887	0,00359	2,988	1,554	0,858	Pseudo-1st
BC_SS3_500	0,00292	1,1·10 ⁻²	0,975	0,00318	1,112	4,713	0,968	Pseudo-1st
Wastewater								
BC_SS1_300	0,00659	1,3·10 ⁻⁴	0,86	0,01	184,5	1·10 ⁻²	0,862	Pseudo-1st/2nd
BC_SS2_300	0,00351	1,1·10 ⁻³	0,997	0,00416	12,99	30,8·10 ⁻²	0,999	Pseudo-1st/2nd
BC_SS3_300	0,00348	11,2·10 ⁻⁴	0,991	0,00407	11,36	36,1·10 ⁻²	0,996	Pseudo-2nd
BC_SS1_500	5,499	6,8·10 ⁻⁸	0,649	3,877	1,7·10 ⁵	2,5·10 ⁻⁸	0,649	Pseudo-1st/2nd
BC_SS2_500	0,941	5,5·10 ⁻⁷	0,963	4,955	1,6·10 ⁵	2,1·10 ⁻⁸	0,962	Pseudo-1st/2nd
BC_SS3_500	0,00356	7,5·10 ⁻⁴	0,999	0,00459	23,34	15,6·10 ⁻²	0,998	Pseudo-1st/2nd

Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των κινητικών μοντέλων για την ουσία 2,4-Dichlorophenol. Η συγκεκριμένη ουσία ακολουθεί

κινητική ψευδο-1ης τάξης για τα δείγματα βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300, BC_SS2_500 και BC_SS3_500, ψευδο-2ης τάξης για τα δείγματα BC_SS2_300 και BC_SS3_300 στο επιτραπέζιο νερό, ενώ σχετικά με το δείγμα BC_SS1_500, δεν ήταν ξεκάθαρη η επιλογή του κατάλληλου μοντέλου, καθώς και τα δύο περιέγραφαν καλά την κινητική απομάκρυνσης του ρύπου. Αντίθετα, στα πειράματα στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής τα περισσότερα δείγματα προσομοιώθηκαν αποτελεσματικά και από τα δύο μοντέλα, εκτός από τα δείγματα BC_SS3_300, το οποίο ακολούθησε την κινητική ψευδο-2ης τάξης. Επίσης, είναι αναγκαίο να αναφερθεί ότι η προσομοίωση για τα δείγματα BC_SS1_500 και BC_SS2_500 στο λύμα, δεν ήταν πολύ καλή για κανένα από τα δύο μοντέλα, παρόλο που απέδωσε τελικώς πειραματικά αποτελέσματα. Στο Σχήμα 21 παρουσιάζονται οι καμπύλες κινητικής των δύο προσομοιωμένων μοντέλων, καθώς και των πειραματικών μας δεδομένων για την κινητική απομάκρυνσης της 2,4-Dichlorophenol από το δείγμα βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500 στο επιτραπέζιο νερό. Τα διαγράμματα για τα υπόλοιπα δείγματα βιοεξανθρακώματος βρίσκονται στο Παράρτημα ΙΙΙ.



Σχήμα 21: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,4-Dichlorophenol από δείγμα επιτραπέζιου νερού με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.

Πίνακας 11: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων ψευδο-1ης και ψευδο-2ης τάξης για την ουσία 2,3,4-Trichlorophenol.

2,3,4-Trichlorophenol kinetics								
Sample	Pseudo-1st order			Pseudo-2nd order				Model
	q _e (mg·g ⁻¹)	k _{p1} (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg·g ⁻¹)	b	k _{p2} (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²	
Table water								
BC_SS1_300	0,00239	4,5·10 ⁻²	0,993	0,00244	0,101	67,63	0,995	Pseudo-1st/2nd
BC_SS2_300	0,00265	3,6·10 ⁻²	0,988	0,00272	0,166	36,91	0,992	Pseudo-2nd
BC_SS3_300	0,00217	1·10 ⁻²	0,909	0,0024	1,262	5,503	0,936	Pseudo-2nd
BC_SS1_500	0,00207	6,3·10 ⁻³	0,963	0,0024	2,487	2,792	0,962	Pseudo-1st/2nd
BC_SS2_500	0,00228	6,2·10 ⁻³	0,914	0,00268	2,679	2,321	0,908	Pseudo-1st
BC_SS3_500	0,00285	1,5·10 ⁻²	0,972	0,00305	0,724	7,548	0,977	Pseudo-2nd
Wastewater								
BC_SS1_300	4,844	1·10 ⁻⁷	0,848	7,575	2,5·10 ⁵	8,7·10 ⁻⁹	0,847	Pseudo-1st/2nd
BC_SS2_300	0,00332	7,7·10 ⁻⁴	0,98	0,0042	21,42	18,5·10 ⁻²	0,987	Pseudo-2nd
BC_SS3_300	0,00345	6·10 ⁻⁴	0,994	0,00469	32,41	11·10 ⁻²	0,993	Pseudo-1st/2nd
BC_SS1_500	4,208	5,3·10 ⁻⁸	0,524	1,315	9,7·10 ⁴	1,3·10 ⁻⁷	0,526	Pseudo-1st/2nd
BC_SS2_500	3,043	7,8·10 ⁻⁸	0,789	1,839	1,3·10 ⁵	7·10 ⁻⁸	0,788	Pseudo-1st/2nd
BC_SS3_500	0,00387	3,7·10 ⁻⁴	0,979	0,00571	62,29	4,7·10 ⁻²	0,982	Pseudo-2nd

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των κινητικών μοντέλων για την ουσία 2,3,4-Trichlorophenol. Όσον αφορά στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο επιτραπέζιο νερό, η κινητική που ακολούθησε ο ρύπος για το 50% των δειγμάτων βιοεξανθρακώματος ήταν αυτή της ψευδο-2ης τάξης, με τα δείγματα BC_SS1_300 και BC_SS1_500 να περιγράφονται επαρκώς και από τα δύο μοντέλα, ενώ το δείγμα BC_SS2_500 ακολούθησε κινητική ψευδο-1ης τάξης. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, παρατηρείται ότι στην πλειοψηφία των περιπτώσεων και τα δύο μοντέλα περιγράφουν αναλόγως την κινητική του ρύπου, εκτός από τα δείγματα BC_SS2_300 και BC_SS3_500, τα οποία ακολούθησαν κινητική ψευδο-2ης τάξης. Ωστόσο, στην περίπτωση και αυτής της ουσίας, τα δείγματα BC_SS1_300, BC_SS1_500 και BC_SS2_500 δεν προσομοιώθηκαν αρκετά αποτελεσματικά, με κανένα από τα δύο μοντέλα στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής.

Πίνακας 12: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων ψευδο-1ης και ψευδο-2ης τάξης για την ουσία BPA.

BPA								
Sample	Pseudo-1st order			Pseudo-2nd order				Model
	q _e (mg·g ⁻¹)	k _{p1} (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg·g ⁻¹)	b	k _{p2} (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²	
Table water								
BC_SS1_300	0,00838	3,7·10 ⁻²	0,999	0,00852	0,129	15,16	0,998	Pseudo-1st/2nd
BC_SS2_300	0,00807	11,2·10 ⁻²	0,998	0,00807	0,0021	983,5	0,999	Pseudo-1st/2nd
BC_SS3_300	0,00806	6,8·10 ⁻²	0,998	0,00808	0,0198	10,42	0,999	Pseudo-1st/2nd
BC_SS1_500	0,00811	4·10 ⁻³	0,93	0,00989	4,202	40,1·10 ⁻²	0,956	Pseudo-2nd
BC_SS2_500	0,00871	3,6·10 ⁻³	0,968	0,01054	4,376	36,1·10 ⁻²	0,988	Pseudo-2nd
BC_SS3_500	0,00848	6,8·10 ⁻³	0,936	0,00959	2,022	85,9·10 ⁻²	0,968	Pseudo-2nd
Wastewater								
BC_SS1_300	0,01244	8,7·10 ⁻³	0,844	0,023	214,7	3,4·10 ⁻³	0,843	Pseudo-1st/2nd
BC_SS2_300	0,01144	1,9·10 ⁻²	0,96	0,01838	82,53	1,1·10 ⁻²	0,957	Pseudo-1st
BC_SS3_300	4,346	2,6·10 ⁻⁵	0,887	85,35	7,6·10 ⁵	3·10 ⁻¹⁰	0,888	Pseudo-1st/2nd
BC_SS1_500	6,152	1,2·10 ⁻⁵	0,82	24,89	3,5·10 ⁵	1,9·10 ⁻⁹	0,81	Pseudo-1st
BC_SS2_500	1,355	6,3·10 ⁻⁵	0,882	38,03	4,5·10 ⁵	1·10 ⁻⁹	0,883	Pseudo-1st/2nd
BC_SS3_500	1,413	8,1·10 ⁻⁵	0,857	82,04	7,2·10 ⁵	3·10 ⁻¹⁰	0,858	Pseudo-1st/2nd

Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των κινητικών μοντέλων για την ουσία BPA. Αναφορικά με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο επιτραπέζιο νερό, η κινητική που ακολούθησε ο ρύπος για τα δείγματα βιοεξανθρακώματος στους 500°C ήταν αυτή της ψευδο-2ης τάξης, ενώ για τα δείγματα που παράχθηκαν στους 300°C, τα δύο μοντέλα περιέγραψαν την κινητική του ρύπου εξίσου αποτελεσματικά. Αντίθετα στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής μόνο δύο δείγματα ακολούθησαν κινητική ψευδο-1ης τάξης και συγκεκριμένα τα δείγματα BC_SS2_300 και BC_SS1_500, ενώ στα υπόλοιπα δείγματα δεν ήταν ξεκάθαρη η επιλογή του καταλληλότερου μοντέλου, καθώς οι τιμές R^2 και για τα δύο μοντέλα ήταν πολύ κοντινές.

Πίνακας 13: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων ψευδο-1ης και ψευδο-2ης τάξης για την ουσία Carbamazepine.

Carbamazepine								
Sample	Pseudo-1st order			Pseudo-2nd order				Model
	q _e (mg·g ⁻¹)	k _{p1} (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg·g ⁻¹)	b	k _{p2} (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²	
Table water								
BC_SS1_300	0,02203	47,9·10 ⁻²	0,985	0,02316	0,149	4,829	0,998	Pseudo-2nd
BC_SS2_300	0,02493	95,3·10 ⁻²	0,985	0,02623	0,152	4,18	0,998	Pseudo-2nd
BC_SS3_300	0,02178	2,6·10 ⁻²	0,982	0,02288	0,314	2,319	0,995	Pseudo-2nd
BC_SS1_500	0,03153	2,3·10 ⁻³	0,924	0,03562	3,881	12,1·10 ⁻²	0,975	Pseudo-2nd
BC_SS2_500	0,02701	7·10 ⁻³	0,92	0,03058	1,975	27,6·10 ⁻²	0,957	Pseudo-2nd
BC_SS3_500	0,02407	2,3·10 ⁻²	0,826	0,02628	0,565	1,122	0,866	Pseudo-2nd
Wastewater								
BC_SS1_300	22,09	2,7·10 ⁻⁷	0,938	600,9	1,7·10 ⁶	n.d.	0,937	Pseudo-1st
BC_SS2_300	2,809	2,5·10 ⁻⁶	0,843	1072	2,6·10 ⁶	n.d.	0,842	Pseudo-1st
BC_SS3_300	32,71	1,7·10 ⁻⁷	0,856	978,3	2,9·10 ⁶	n.d.	0,855	Pseudo-1st
BC_SS1_500	27,56	2,2·10 ⁻⁷	0,869	761,1	2,1·10 ⁶	n.d.	0,868	Pseudo-1st
BC_SS2_500	24,12	2,5·10 ⁻⁷	0,915	665,5	1,9·10 ⁶	n.d.	0,914	Pseudo-1st
BC_SS3_500	7,498	9,2·10 ⁻⁷	0,944	1889	4,6·10 ⁶	n.d.	0,943	Pseudo-1st

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των κινητικών μοντέλων για την ουσία Carbamazepine. Στην περίπτωση του εν λόγω ρύπου, το μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική της απομάκρυνσής της στο επιτραπέζιο νερό ήταν αυτό της ψευδο-2ης τάξης για όλα τα δείγματα βιοεξανθρακώματος. Αντίθετα, στην περίπτωση των πειραμάτων στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, ακολουθήθηκε η κινητική της ψευδο-1ης τάξης για όλα τα δείγματα βιοεξανθρακώματος. Βέβαια, είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι το μοντέλο ψευδο-2ης τάξης δεν κατάφερε να προσομοιώσει τα πειραματικά δεδομένα στο λύμα, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να υπολογιστεί καν η σταθερά k_{p2} για τα εν λόγω δείγματα βιοεξανθρακώματος. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι η Carbamazepine σε όλα τα πειράματα στο λύμα άρχισε να απομακρύνεται ικανοποιητικά μετά από το μεγάλο χρονικό διάστημα των 24h.

Πίνακας 14: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων ψευδο-1ης και ψευδο-2ης τάξης για την ουσία Androsterone.

Androsterone								
Sample	Pseudo-1st order			Pseudo-2nd order				Model
	q _e (mg·g ⁻¹)	k _{p1} (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg·g ⁻¹)	b	k _{p2} (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²	
Table water								
BC_SS1_300	0,00529	3,3·10 ⁻²	0,987	0,00549	0,222	13,68	0,996	Pseudo-2nd
BC_SS2_300	0,00516	2,7·10 ⁻²	0,999	0,00532	0,258	12,14	0,998	Pseudo-1st/2nd
BC_SS3_300	0,00488	3,9·10 ⁻²	0,966	0,00507	0,191	17,21	0,976	Pseudo-2nd
BC_SS1_500	0,00477	1·10 ⁻²	0,967	0,00519	1,151	2,79	0,99	Pseudo-2nd
BC_SS2_500	0,0044	1,3·10 ⁻²	0,869	0,00481	0,935	3,71	0,994	Pseudo-2nd
BC_SS3_500	0,00473	1,7·10 ⁻²	0,965	0,00507	0,642	5,12	0,992	Pseudo-1st
Wastewater								
BC_SS1_300	0,00473	1·10 ⁻³	0,941	0,00567	13,16	21,6·10 ⁻²	0,955	Pseudo-2nd
BC_SS2_300	0,00432	1,5·10 ⁻³	0,986	0,00474	6,061	58·10 ⁻²	0,979	Pseudo-1st
BC_SS3_300	0,00451	7,7·10 ⁻⁴	0,929	0,00587	23,35	12,2·10 ⁻²	0,921	Pseudo-1st
BC_SS1_500	0,00455	7·10 ⁻⁴	0,99	0,0059	25,15	11,2·10 ⁻²	0,994	Pseudo-1st/2nd
BC_SS2_500	0,00444	8,5·10 ⁻⁴	0,972	0,00552	18,4	16,4·10 ⁻²	0,98	Pseudo-2nd
BC_SS3_500	0,00643	2,8·10 ⁻⁴	0,942	0,01	85,93	1,9·10 ⁻²	0,944	Pseudo-1st/2nd

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των κινητικών μοντέλων για την ουσία Androsterone. Αναφορικά με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο επιτραπέζιο νερό, η κινητική που ακολούθησε ο ρύπος για την πλειοψηφία των δειγμάτων βιοεξανθρακώματος ήταν αυτή της ψευδο-2ης τάξης, με το δείγμα BC_SS3_500 να είναι αυτά στα οποία σημειώθηκε κινητική ψευδο-1ης τάξης. Σχετικά με το δείγμα BC_SS2_300, η επιλογή του μοντέλου δεν ήταν ξεκάθαρη, καθώς και τα δύο προσομοίωσαν αρκετά αποτελεσματικά την κινητική απομάκρυνσης του ρύπου. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, τα δείγματα BC_SS1_300 και BC_SS2_500 ακολούθησαν κινητική ψευδο-1ης τάξης, τα δείγματα BC_SS2_300 και BC_SS3_300 ακολούθησαν κινητική ψευδο-2ης τάξης, ενώ τα δείγματα BC_SS1_500 και BC_SS3_500 προσομοιώθηκαν εξίσου αποτελεσματικά και από τα δύο μοντέλα.

Πίνακας 15: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων ψευδο-1ης και ψευδο-2ης τάξης για την ουσία E1.

E1								
Sample	Pseudo-1st order			Pseudo-2nd order				Model
	q _e (mg·g ⁻¹)	k _{p1} (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg·g ⁻¹)	b	k _{p2} (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²	
Table water								
BC_SS1_300	0,0106	4,2·10 ⁻²	0,991	0,0108	13,1·10 ⁻²	11,78	0,995	Pseudo-2nd
BC_SS2_300	0,0119	4,8·10 ⁻²	1	0,012	6,3·10 ⁻²	22,05	0,999	Pseudo-1st/2nd
BC_SS3_300	0,0106	2,2·10 ⁻²	0,971	0,0113	45,6·10 ⁻²	3,71	0,991	Pseudo-2nd
BC_SS1_500	0,00835	1,2·10 ⁻²	0,835	0,00921	1,11	1,64	0,886	Pseudo-2nd
BC_SS2_500	0,00879	7,3·10 ⁻³	0,915	0,00982	1,78	95,4·10 ⁻²	0,956	Pseudo-2nd
BC_SS3_500	0,0098	2,7·10 ⁻²	0,915	0,0105	39·10 ⁻²	4,07	0,94	Pseudo-2nd
Wastewater								
BC_SS1_300	0,0112	4·10 ⁻⁴	0,877	0,01732	62,35	1,5·10 ⁻²	0,872	Pseudo-1st
BC_SS2_300	0,0134	5,2·10 ⁻⁴	0,977	0,0192	42,21	2,1·10 ⁻²	0,971	Pseudo-1st
BC_SS3_300	0,0253	1,5·10 ⁻⁴	0,961	0,0467	212,5	1,7·10 ⁻³	0,96	Pseudo-1st/2nd
BC_SS1_500	4,341	4,2·10 ⁻⁷	0,838	92,21	8,7·10 ⁵	2·10 ⁻¹⁰	0,839	Pseudo-1st/2nd
BC_SS2_500	3,807	5·10 ⁻⁷	0,836	71,98	6,3·10 ⁵	4·10 ⁻¹⁰	0,835	Pseudo-1st/2nd
BC_SS3_500	0,0152	3,7·10 ⁻⁴	0,979	0,0235	66,6	1·10 ⁻²	0,976	Pseudo-1st

Στον Πίνακα 15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των κινητικών μοντέλων για την ουσία E1. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο επιτραπέζιο νερό, η κινητική που ακολούθησε ο ρύπος για την πλειοψηφία των δειγμάτων βιοεξανθρακώματος ήταν αυτή της ψευδο-2ης τάξης, εκτός από το δείγμα BC_SS2_300, για το οποίο και τα δύο μοντέλα δούλεψαν εξίσου αποδοτικά. Αντίθετα, στην περίπτωση του δείγματος δευτεροβάθμιας εκροής, η E1 ακολούθησε κινητική ψευδο-1ης τάξης στα μισά δείγματα βιοεξανθρακώματος που μελετήθηκαν, εκτός από τα δείγματα BC_SS3_300, BC_SS1_500 και BC_SS2_500, για τα οποία η επιλογή του καταλληλότερου μοντέλου δεν ήταν ξεκάθαρη, λόγω των πολύ κοντινών τιμών στα υπολογισμένα R^2 .

Πίνακας 16: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων ψευδο-1ης και ψευδο-2ης τάξης για την ουσία EE2.

EE2								
Sample	Pseudo-1st order			Pseudo-2nd order				Model
	q _e (mg·g ⁻¹)	k _{p1} (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg·g ⁻¹)	b	k _{p2} (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²	
Table water								
BC_SS1_300	0,01219	4,7·10 ⁻²	0,997	0,0132	8,9·10 ⁻²	1,4·10 ⁻³	0,998	Pseudo-1st/2nd
BC_SS2_300	0,01355	5,9·10 ⁻²	1	0,01361	3,3·10 ⁻²	37,45	0,999	Pseudo-1st/2nd
BC_SS3_300	0,01253	3,2·10 ⁻²	0,997	0,01288	19,96·10 ⁻²	6,48	0,998	Pseudo-1st/2nd
BC_SS1_500	0,01039	2,4·10 ⁻²	0,934	0,01106	43,8·10 ⁻²	3,44	0,956	Pseudo-2nd
BC_SS2_500	0,01181	9,5·10 ⁻³	0,973	0,01293	1,29	99,9·10 ⁻²	0,992	Pseudo-2nd
BC_SS3_500	0,01161	3,4·10 ⁻²	0,957	0,0121	23,6·10 ⁻²	5,84	0,968	Pseudo-2nd
Wastewater								
BC_SS1_300	0,0122	4,7·10 ⁻⁴	0,71	0,01845	51,27	1,8·10 ⁻²	0,703	Pseudo-1st
BC_SS2_300	0,01444	4,7·10 ⁻⁴	0,965	0,02105	47,56	1,7·10 ⁻²	0,961	Pseudo-1st
BC_SS3_300	0,04442	6,5·10 ⁻⁶	0,866	0,09212	5282	3,4·10 ⁻⁵	0,865	Pseudo-1st/2nd
BC_SS1_500	17,7	8,5·10 ⁻⁸	0,699	83,25	9,2·10 ⁵	2·10 ⁻¹⁰	0,698	Pseudo-1st/2nd
BC_SS2_500	18,96	1·10 ⁻⁷	0,789	93,77	8,1·10 ⁵	2·10 ⁻¹⁰	0,79	Pseudo-1st/2nd
BC_SS3_500	13,12	1,8·10 ⁻⁷	0,874	143,4	7,2·10 ⁵	1·10 ⁻¹⁰	0,875	Pseudo-1st/2nd

Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των κινητικών μοντέλων για την ουσία EE2. Και σε αυτή την περίπτωση, σχετικά με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο επιτραπέζιο νερό, ο ρύπος ακολούθησε κινητική ψευδο-2ης τάξης για τα δείγματα βιοεξανθρακώματος στους 500°C, ενώ για τα δείγματα βιοεξανθρακώματος που παράχθηκαν στους 300°C, η επιλογή του καταλληλότερου μοντέλου δεν ήταν εφικτή. Αντίστοιχα, στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, η πλειοψηφία των δειγμάτων βιοεξανθρακώματος παρουσίασαν κινητική ψευδο-1ης τάξης ή ψευδο-2ης τάξης, εκτός από τα δείγματα BC_SS1_300 και BC_SS2_300, τα οποία παρουσίασαν κινητική ψευδο-1ης τάξης. Ακόμη, παρατηρεί κανείς ότι για τα δείγματα βιοεξανθρακώματος στους 500°C που τοποθετήθηκαν στο λύμα, η προσομοίωση των μοντέλων δεν ήταν αρκετά ικανοποιητική, σημειώνοντας χαμηλές τιμές R^2 .

Σύμφωνα με τους El-Khaiary et al., [2010], στις περιπτώσεις όπου δύο μοντέλα προσομοιώνουν εξίσου καλά τα πειραματικά δεδομένα, παρουσιάζοντας πολύ κοντινές τιμές R^2 , δεν είναι ορθή και ξεκάθαρη η επιλογή του καταλληλότερου μοντέλου. Ακόμη, το γεγονός ότι σε πολλές περιπτώσεις, ιδιαίτερα αναφορικά με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, παρατηρήθηκε ότι κανένα από τα δύο μοντέλα δεν προσομοίωναν αρκετά αποτελεσματικά τα πειραματικά μας δεδομένα, παρόλο που η προσομοίωση προσέδωσε αποτελέσματα. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε δύο βασικούς παράγοντες: ο πρώτος αφορά το γεγονός ότι σε πολλές περιπτώσεις, χρειάστηκε ένα εύλογο χρονικό διάστημα, μεγαλύτερο των 24h, προκειμένου να ξεκινήσει η διαδικασία απομάκρυνσης των ρύπων, ενώ ο δεύτερος παράγοντας αφορά την μη ξεκάθαρη επίτευξη της ισορροπίας στην απομάκρυνση των ουσιών, κατά τα τελευταία στάδια της δειγματοληψίας, δηλαδή στο χρονικό διάστημα των 70h.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα πειραματικά μας αποτελέσματα μπορεί να εξαχθεί μία σειρά χρήσιμων συμπερασμάτων. Όσον αφορά στα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν, οι φυσικοχημικές αναλύσεις, αλλά και η γενικότερη συμπεριφορά τους στα κινητικά πειράματα προσρόφησης, καθιστούν τα δείγματα που προέκυψαν από το Δείγμα 3 (SS3) ιλύος, δηλαδή δευτεροβάθμια ιλύς με προσθήκη σιδήρου στη δεξαμενή αερισμού, ως τα αποδοτικότερα συγκριτικά με τα άλλα δύο δείγματα. Ακόμη, αξίζει να τονιστεί και πάλι η παρουσία υψηλού ποσοστού τέφρας στα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν, κάτι το οποίο λειτούργησε παρεμποδιστικά στην περαιτέρω ενίσχυση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων και της στοιχειακής σύνθεσης των βιοεξανθρακωμάτων. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα το αυξημένο ποσοστό του ανόργανου κλάσματος στην δομή των βιοεξανθρακωμάτων, επηρεάζοντας αρνητικά την ενίσχυσή τους σε οργανικό άνθρακα.

Τα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν σημείωσαν συνολικά αρκετά καλά ποσοστά απομάκρυνσης, τα οποία κυμάνθηκαν στο εύρος 67-99% στα πειράματα στο επιτραπέζιο νερό, ενώ στα πειράματα στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, οι υπό μελέτη ρύποι απομακρύνθηκαν κατά 35-97%. Είναι φανερό η μείωση της απόδοσης στην απομάκρυνση των ρύπων στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο, λόγω των ανταγωνιστικών σχέσεων που δημιουργούνται με τις επιπλέον οργανικές και ανόργανες ενώσεις που εμπεριέχονται.

Με βάση την προσομοίωση που πραγματοποιήθηκε πάνω σε δύο κινητικά μοντέλα, της ψευδο-1ης και της ψευδο-2ης τάξης, παρατηρήθηκε ότι σε πολλές περιπτώσεις, η κινητική που ακολουθούσαν οι υπό μελέτη ρύποι δεν ήταν ξεκάθαρη, καθώς και τα δύο μοντέλα την περιέγραφαν με σχεδόν ταυτόσημη ακρίβεια. Επίσης, είναι αναγκαίο να σημειωθεί ότι η προσομοίωση των εν λόγω μοντέλων δεν ήταν αρκετά ικανοποιητική για κάποια δείγματα, τα οποία αφορούσαν σε πειράματα κυρίως στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής.

Με την πρόοδο της έρευνας και της τεχνολογίας, είναι δεδομένο ότι το βιοεξανθράκωμα θα προωθηθεί στην αγορά ως ένα βιώσιμο προσροφητικό υλικό. Η

προσπάθεια και εύρεση τεχνικών για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του αποτελεί το κλειδί στην μελλοντική του πρόοδο. Η επιτυχία ενός τέτοιου υλικού είναι ικανή να προσθέσει έναν απαραίτητο λίθο στην προσπάθεια προστασίας του περιβάλλοντος.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

Δ. Βάμβουκα. (2009). Βιομάζα, βιοενέργεια & περιβάλλον. Εκδόσεις Τζιόλα. Αθήνα, Ελλάδα.

Ε. Γιδαράκος (2005): Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση, Επεξεργασία, Διάθεση. Εκδόσεις Ζυγός. Αθήνα, Ελλάδα.

Ε. Γιδαράκος (2013): Στερεά Απόβλητα: Διαχείριση και Σχεδιασμός Συστημάτων, Πολυτεχνείο Κρήτης.

Ι. Τζατζιμάκη (2013): Σύγκριση απομάκρυνσης ενδοκρινικών διαταρακτών με προσρόφιση σε ρητίνες και φωτοκατάλυση. Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης

Διεθνής βιβλιογραφία

Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2013). Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72-78.

Ahlborg, U. G., Thunberg, T. M., & Spencer, H. C. (2008). Chlorinated phenols: occurrence, toxicity, metabolism, and environmental impact. *CRC Critical Reviews in Toxicology*, 7(1), 1-35.

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.

Alvarez-Gaitan, J. P., Short, M. D., Lundie, S., & Stuetz, R. (2016). Towards a comprehensive greenhouse gas emissions inventory for biosolids. *Water Research*, 96, 299-307.

Antoniou, C. V., Koukouraki, E. E., & Diamadopoulos, E. (2009). Analysis of selected pharmaceutical compounds and endocrine disruptors in municipal wastewater using solid-phase microextraction and gas chromatography. *Water Environment Research*, 81(7), 664-669.

Arditsoglou, A., & Voutsas, D. (2012). Occurrence and partitioning of endocrine-disrupting compounds in the marine environment of Thermaikos Gulf, Northern Aegean Sea, Greece. *Marine Pollution Bulletin*, 64(11), 2443-2452.

Artiola, J. F., Rasmussen, C., & Freitas, R. (2012). Effects of a biochar-amended alkaline soil on the growth of romaine lettuce and bermudagrass. *Soil Science*, 177(9), 561-570.

ASTM D1762. Reapproved 2007. Standard method for chemical analysis of wood charcoal. ASTM, USA.

Belfroid, A., van Velzen, M., van der Horst, B., & Vethaak, D. (2002). Occurrence of bisphenol A in surface water and uptake in fish: evaluation of field measurements. *Chemosphere*, 49(1), 97-103.

Biederman, L. A., & Harpole, W. S. (2013). Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *GCB bioenergy*, 5(2), 202-214.

Boateng, A. A., Garcia-Perez, M., Mašek, O., Brown, R., & del Campo, B. (2015). Biochar production technology. *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Routledge, London, 63-87.

Brassard, P., Godbout, S., & Raghavan, V. (2016). Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanisms involved. *Journal of Environmental Management*, 181, 484-497.

Brown, R., Campo, B. D., Boateng, A. A., Garcia-Perez, M., & Masek, O. (2015). Fundamentals of biochar production. *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Routledge, London, 39-62.

Chen, D., Yu, X., Song, C., Pang, X., Huang, J., & Li, Y. (2016). Effect of pyrolysis temperature on the chemical oxidation stability of bamboo biochar. *Bioresource Technology*, 218, 1303-1306.

Chia, C. H., Downie, A., & Munroe, P. (2015). Characteristics of biochar: physical and structural properties. *Biochar for environmental management: science and technology*. Earthscan Books Ltd, London, 89-109.

Chiron, S., Minero, C., & Vione, D. (2007). Occurrence of 2, 4-dichlorophenol and of 2, 4-dichloro-6-nitrophenol in the Rhône river delta (Southern France). *Environmental Science & technology*, 41(9), 3127-3133.

Cunningham, V. L., Perino, C., Vincent, J. D., Hartmann, A., & Bechter, R. (2010). Human health risk assessment of carbamazepine in surface waters of North America and Europe. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 56(3), 343-351.

De Mes, T., Zeeman, G., & Lettinga, G. (2005). Occurrence and fate of estrone, 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol in STPs for domestic wastewater. *Reviews in environmental science and bio/technology*, 4(4), 275.

Eisert, R., & Pawliszyn, J. (1997). New trends in solid-phase microextraction. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 27(2), 103-135.

El-Khaiary, M. I., Malash, G. F., & Ho, Y. S. (2010). On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems. *Desalination*, 257(1), 93-101.

Gikas, P. (2014). Electrical energy production from biosolids: a comparative study between anaerobic digestion and ultra-high-temperature gasification. *Environmental technology*, 35(17), 2140-2146.

Gikas, P. (2016). Ultra high temperature gasification of municipal wastewater primary biosolids in a rotary kiln reactor for the production of synthesis gas. *Journal of environmental management* (In Press). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.02.043>

Gonzaga, M. I. S., Mackowiak, C. L., Comerford, N. B., da Veiga Moline, E. F., Shirley, J. P., & Guimaraes, D. V. (2017). Pyrolysis methods impact biosolids-derived biochar composition, maize growth and nutrition. *Soil and Tillage Research*, 165, 59-65.

Hossain, M. K., Strezov, V., Chan, K. Y., Ziolkowski, A., & Nelson, P. F. (2011). Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92(1), 223-228.

Inyang, M., & Dickenson, E. (2015). The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: a review. *Chemosphere*, 134, 232-240.

Jeffery, S., Verheijen, F. G., Van Der Velde, M., & Bastos, A. C. (2011). A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, ecosystems & environment*, 144(1), 175-187.

Jin, J., Wang, M., Cao, Y., Wu, S., Liang, P., Li, Y., Zhang, J., Zhang, J., Wong, N. H., Shan, S. & Christie, P. (2016). Cumulative effects of bamboo sawdust addition on pyrolysis of sewage sludge: Biochar properties and environmental risk from metals. *Bioresource Technology*, 228, 218-226.

Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.

Kazimierczak, M. (2012). Sewage sludge stabilization indicators in aerobic digestion—a review. *Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW. Land Reclamation*, 44(2), 101-109.

Laganà, A., Bacaloni, A., De Leva, I., Faberi, A., Fago, G., & Marino, A. (2002). Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters. *Analytica Chimica Acta*, 462(2), 187-198.

Lehmann, J. & Joseph, S. (2009). Biochar for Environmental Management: An Introduction. *Biochar for Environmental Management-Science and Technology*, UK, Earthscan.

Liu, T., Liu, B., & Zhang, W. (2014). Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis: its application in soil amendment. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23(1), 271-275.

Liu, N., Charrua, A. B., Weng, C. H., Yuan, X., & Ding, F. (2015). Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: a comparative study. *Bioresource Technology*, 198, 55-62.

Lord, H., & Pawliszyn, J. (2000). Evolution of solid-phase microextraction technology. *Journal of Chromatography A*, 885(1), 153-193.

Lumley, N. P., Ramey, D. F., Prieto, A. L., Braun, R. J., Cath, T. Y., & Porter, J. M. (2014). Techno-economic analysis of wastewater sludge gasification: A decentralized urban perspective. *Bioresource technology*, 161, 385-394.

Manolikaki, I. I., Mangolis, A., & Diamadopoulos, E. (2016). The impact of biochars prepared from agricultural residues on phosphorus release and availability in two fertile soils. *Journal of Environmental Management*, 181, 536-543.

Marks, E. A., Alcañiz, J. M., & Domene, X. (2014). Unintended effects of biochars on short-term plant growth in a calcareous soil. *Plant and soil*, 385(1-2), 87-105.

Metcalf, L., Eddy, H. P., & Tchobanoglous, G. (2010). Waste Water Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse. *McGraw-Hill*.

Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., & Pittman, C. U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresource technology*, 160, 191-202.

Mundaca, R. A., Moreno-Guzmán, M., Eguílaz, M., Yáñez-Sedeño, P., & Pingarrón, J. M. (2012). Enzyme biosensor for androsterone based on 3 α -hydroxysteroid dehydrogenase immobilized onto a carbon nanotubes/ionic liquid/NAD⁺ composite electrode. *Talanta*, 99, 697-702.

Pérez-Albaladejo, E., Fernandes, D., Lacorte, S., & Porte, C. (2017). Comparative toxicity, oxidative stress and endocrine disruption potential of plasticizers in JEG-3 human placental cells. *Toxicology in Vitro*, 38, 41-48.

Plazinski, W., Rudzinski, W., & Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. *Advances in colloid and interface science*, 152(1), 2-13.

Richardson, S. D., & Kimura, S. Y. (2015). Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry*, 88(1), 546-582.

Rigby, H., Clarke, B. O., Pritchard, D. L., Meehan, B., Beshah, F., Smith, S. R., & Porter, N. A. (2016). A critical review of nitrogen mineralization in biosolids-amended soil, the associated fertilizer value for crop production and potential for emissions to the environment. *Science of the Total Environment*, 541, 1310-1338.

Rocha, S., Domingues, V. F., Pinho, C., Fernandes, V. C., Delerue-Matos, C., Gameiro, P., & Mansilha, C. (2013). Occurrence of bisphenol A, estrone, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol in Portuguese Rivers. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 90(1), 73-78.

Singh, R., Babu, J. N., Kumar, R., Srivastava, P., Singh, P., & Raghubanshi, A. S. (2015). Multifaceted application of crop residue biochar as a tool for sustainable agriculture: an ecological perspective. *Ecological Engineering*, 77, 324-347.

Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamental and Applications*. University of Technology, Sydney, Australia.

Sun, L., Chen, D., Wan, S., & Yu, Z. (2015). Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids. *Bioresource Technology*, 198, 300-308.

Tan, X. F., Liu, Y. G., Gu, Y. L., Xu, Y., Zeng, G. M., Hu, X. J., Liu, S. B., Wang, X., Liu, S. M. & Li, J. (2016). Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource technology*, 212, 318-333.

Tseng, R. L., Wu, P. H., Wu, F. C., & Juang, R. S. (2014). A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. *Chemical Engineering Journal*, 237, 153-161.

Tripathi, M., Sahu, J. N., & Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467-481.

Upadhyay, K. P., George, D., Swift, R. S., & Galea, V. (2014). The influence of biochar on growth of lettuce and potato. *Journal of Integrative Agriculture*, 13(3), 541-546.

Xu, R. K., Xiao, S. C., Yuan, J. H., & Zhao, A. Z. (2011). Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. *Bioresource Technology*, 102(22), 10293-10298.

Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., & Dewil, R. (2010). Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable energy*, 35(1), 232-242.

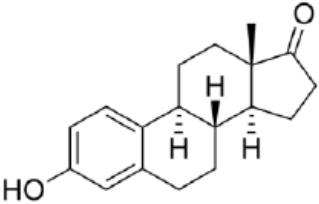
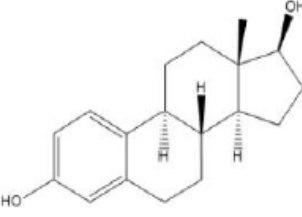
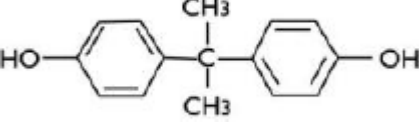
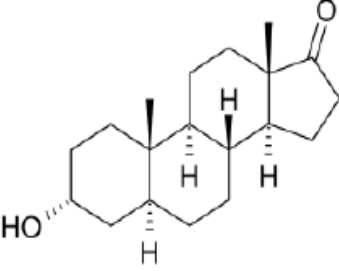
Zhang, Y., Geißen, S. U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151-1161.

Διαδίκτυο

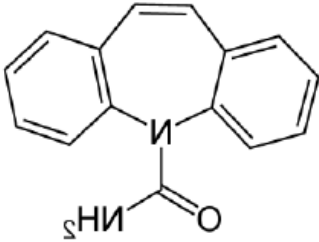
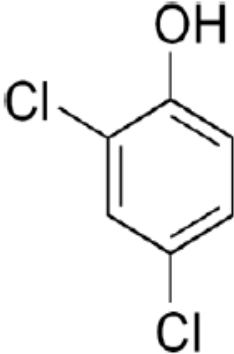
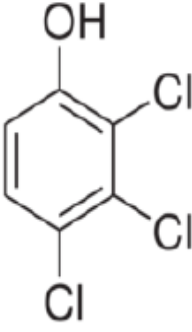
International Biochar Initiative: www.biochar-international.org

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Πίνακας 17: Χημικά χαρακτηριστικά των οργανικών ρύπων.

Δομή	Χαρακτηριστικά	Δομή	Χαρακτηριστικά
	<p>Ονομασία Estrone</p> <p>M.T. C₁₈H₂₂O₂</p> <p>M.B. (g/mol) 270,366</p> <p>Διαλυτότητα (mg/L, 25°C) 30</p> <p>log K_{ow} 3,13</p> <p>log K_{oc} 3,40-3,81</p> <p>log K_d 2,2-2,8</p> <p>pK_a 10,77</p>		<p>Ονομασία 17β-estradiol</p> <p>M.T. C₁₈H₂₄O₂</p> <p>M.B. (g/mol) 272,38</p> <p>Διαλυτότητα (mg/L, 25°C) 3,6 @27°C</p> <p>log K_{ow} 4,01</p> <p>log K_{oc} 4,48</p> <p>log K_d 2,3-2,8</p> <p>pK_a 10,71</p>
Δομή	Χαρακτηριστικά	Δομή	Χαρακτηριστικά
	<p>Ονομασία Bisphenol A</p> <p>M.T. C₁₅H₁₆O₂</p> <p>M.B. (g/mol) 228,29</p> <p>Διαλυτότητα (mg/L, 25°C) 120-300</p> <p>log K_{ow} 3,4</p> <p>log K_{oc} 3,18</p> <p>log K_d -</p> <p>pK_a 9,6-11,3</p>		<p>Ονομασία Androsterone</p> <p>M.T. C₁₉H₃₀O₂</p> <p>M.B. (g/mol) 290,44</p> <p>Διαλυτότητα (mg/L, 25°C) 12</p> <p>log K_{ow} 3,932</p> <p>log K_{oc} -</p> <p>log K_d -</p> <p>pK_a 15,14</p>

Πίνακας 17: Χημικά χαρακτηριστικά των οργανικών ρύπων (συνέχεια).

Δομή	Χαρακτηριστικά		Δομή	Χαρακτηριστικά	
	Όνομασία	Carbamazepine		Όνομασία	2,4-Dichlorophenol
	M.T.	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O		M.T.	C ₆ H ₄ Cl ₂ O
	M.B. (g/mol)	236,269		M.B. (g/mol)	163
	Διαλυτότητα (mg/L, 25°C)	18		Διαλυτότητα (mg/L, 25°C)	4500 mg/mL @ 27°C
	log k _{ow}	2,45		log k _{ow}	3,06
	log k _{oc}	3,59		log k _{oc}	2,54
	log k _d	3,48		log k _d	-
	pK _a	13,9		pK _a	7,89
Δομή	Χαρακτηριστικά			Χαρακτηριστικά	
	Όνομασία	2,3,4-Trichlorophenol		Όνομασία	
	M.T.	C ₆ H ₃ Cl ₃ O		M.T.	
	M.B. (g/mol)	197,45		M.B. (g/mol)	
	Διαλυτότητα (mg/L, 25°C)	97,5		Διαλυτότητα (mg/L, 25°C)	
	log k _{ow}	3,8		log k _{ow}	
	log k _{oc}	-		log k _{oc}	
	log k _d	-		log k _d	
	pK _a	7,59		pK _a	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

Πίνακας 18: Πειραματικά αποτελέσματα απομάκρυνσης ρύπων για το βιοεξανθράκωμα BC_SS1_300 στο επιτραπέζιο νερό.

Compound	Initial ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS1_300_1h			SS1_300_3h			SS1_300_12h			SS1_300_24h		
		Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
2,4 Dichlorophenol	11	7,6	30,8	0,00113	2,9	73,5	0,00270	2,9	73,5	0,00270	2,8	74,2	0,00272
2,3,4 Trichlorophenol	10,4	3,7	64,4	0,00223	3,4	66,9	0,00232	3,4	66,9	0,00232	2,8	73,4	0,00254
BPA	32,8	10,3	68,5	0,00749	7,8	76,2	0,00833	7,8	76,2	0,00833	7,4	77,4	0,00846
Carbamazepine	96,4	36,5	62,1	0,01995	28,4	70,5	0,02266	28,4	70,5	0,02265	27,9	71,1	0,02285
Androsterone	17	3,2	81,0	0,00459	2,5	85,5	0,00485	0,5	100,0	0,00550	0,5	100,0	0,00550
E1	36	6,9	80,9	0,00971	6,0	83,4	0,01001	4,7	87,0	0,01044	2,3	93,8	0,01125
EE2	42	5,4	87,1	0,01219	4,6	89,1	0,01247	3,1	92,6	0,01296	1,7	95,8	0,01342

Πίνακας 19: Πειραματικά αποτελέσματα απομάκρυνσης ρύπων για το βιοεξανθράκωμα BC_SS2_300 στο επιτραπέζιο νερό.

Compound	Initial ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS2_300_1h			SS2_300_3h			SS2_300_12h			SS2_300_24h		
		Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
2,4 Dichlorophenol	10,8	6,0	44,1	0,00159	3,8	65,2	0,00235	3,8	65,2	0,00235	0,5	98,8	0,00343
2,3,4 Trichlorophenol	10,5	3,4	67,3	0,00235	2,9	72,6	0,00254	2,9	72,6	0,00254	2,0	81,3	0,00285
BPA	33	8,8	73,3	0,00806	8,8	73,3	0,00806	8,8	73,3	0,00806	8,7	73,5	0,00809
Carbamazepine	95,2	27,7	70,9	0,02251	18,0	81,1	0,02572	18,0	81,1	0,02574	18,0	81,1	0,02574
Androsterone	17,2	4,7	72,5	0,00416	2,0	88,6	0,00508	2,0	88,6	0,00508	1,4	91,9	0,00527
E1	38	4,2	88,9	0,01126	2,2	94,1	0,01192	2,2	94,1	0,01192	2,2	94,1	0,01192
EE2	43	3,6	91,7	0,01315	2,4	94,5	0,01355	2,4	94,5	0,01355	2,4	94,5	0,01355

Πίνακας 20: Πειραματικά αποτελέσματα απομάκρυνσης ρύπων για το βιοεξανθράκωμα BC_SS3_300 στο επιτραπέζιο νερό.

Compound	Initial ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS3_300_1h			SS3_300_3h			SS2_300_12h			SS3_300_24h		
		Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
2,4 Dichlorophenol	11	6,6	40,1	0,00147	4,6	57,8	0,00212	2,4	78,4	0,00288	2,4	78,4	0,00287
2,3,4 Trichlorophenol	10,4	7,1	31,9	0,00111	5,3	49,3	0,00171	5,0	51,8	0,00180	2,6	74,8	0,00259
BPA	32,8	9,0	72,4	0,00792	8,7	73,5	0,00804	8,7	73,5	0,00804	8,5	74,0	0,00809
Carbamazepine	96,4	44,0	54,4	0,01748	37,5	61,1	0,01962	30,5	68,4	0,02198	26,4	72,6	0,02333
Androsterone	17	3,8	77,7	0,00441	3,8	77,4	0,00439	2,8	83,5	0,00473	0,5	100,0	0,00550
E1	36	11,9	66,9	0,00803	8,4	76,7	0,00920	4,2	88,2	0,01058	1,2	96,7	0,01160
EE2	42	9,8	76,6	0,01072	5,5	87,0	0,01218	5,1	87,9	0,01231	2,9	93,2	0,01305

Πίνακας 21: Πειραματικά αποτελέσματα απομάκρυνσης ρύπων για το βιοεξανθράκωμα BC_SS1_300 στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής.

Compound	Initial ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS1_300_18h			SS1_300_24h			SS1_300_46h			SS1_300_70h		
		Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
2,4 Dichlorophenol	11	7,2	34,7	0,00127	7,0	36,1	0,00132	6,9	37,5	0,00137	2,0	82,1	0,00301
2,3,4 Trichlorophenol	11	10,7	2,9	0,00011	9,8	11,3	0,00041	8,1	26,4	0,00097	3,2	70,6	0,00259
BPA	33	32,5	1,6	0,00018	23,1	30,0	0,00330	18,9	42,7	0,00470	16,7	49,4	0,00543
Carbamazepine	109	103,5	5	0,00182	91,8	15,8	0,00574	57,6	47,2	0,01715	30,8	71,7	0,02605
Androsterone	17	6,8	60	0,00340	6,0	64,7	0,00367	5,8	65,7	0,00372	1,4	91,6	0,00519
E1	40	34,6	13,5	0,00180	20,6	48,5	0,00647	16,1	59,6	0,00795	13,9	65,2	0,00869
EE2	42,8	40,6	5,2	0,00074	14,4	66,3	0,00946	14,2	66,8	0,00953	13,3	69,0	0,00984

Πίνακας 22: Πειραματικά αποτελέσματα απομάκρυνσης ρύπων για το βιοεξανθράκωμα BC_SS2_300 στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής.

Compound	Initial ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS2_300_18h			SS2_300_24h			SS2_300_46h			SS2_300_70h		
		Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
2,4 Dichlorophenol	11	3,6	66,9	0,00245	3,0	72,9	0,00267	1,3	88,1	0,00323	0,4	96,3	0,00353
2,3,4 Trichlorophenol	10,9	4,6	57,4	0,00209	4,6	57,4	0,00209	2,8	74,7	0,00272	0,9	91,6	0,00333
BPA	32,9	22,8	30,6	0,00336	22,8	30,6	0,00336	10,0	69,5	0,00762	8,9	72,8	0,00798
Carbamazepine	110	108,5	1,4	0,00050	85,0	22,7	0,00833	31,4	71,5	0,02621	31,4	71,5	0,02622
Androsterone	17	7,3	57,1	0,00324	4,4	74,0	0,00419	4,4	74,2	0,00421	4,3	75,0	0,00425
E1	39,9	24,9	37,6	0,00500	18,8	52,9	0,00703	6,1	84,7	0,01127	6,1	84,7	0,01127
EE2	43	25,0	41,8	0,00599	25,0	41,8	0,00599	7,5	82,5	0,01182	7,5	82,5	0,01183

Πίνακας 23: Πειραματικά αποτελέσματα απομάκρυνσης ρύπων για το βιοεξανθράκωμα BC_SS3_300 στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής.

Compound	Initial ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS3_300_18h			SS3_300_24h			SS2_300_46h			SS3_300_70h		
		Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
2,4 Dichlorophenol	11	3,2	71,3	0,00261	3,1	71,8	0,00263	1,3	88,1	0,00323	0,4	96,7	0,00355
2,3,4 Trichlorophenol	10,9	6,3	42,5	0,00154	4,4	59,3	0,00215	2,8	74,7	0,00272	1,3	88,0	0,00320
BPA	33	32,8	0,5	0,00005	26,2	20,6	0,00227	13,6	58,8	0,00647	10,1	69,5	0,00765
Carbamazepine	109	109,0	0,0	0,00000	102,7	5,8	0,00210	55,5	49,1	0,01784	31,1	71,5	0,02598
Androsterone	17,1	11,5	32,8	0,00187	6,0	64,7	0,00369	5,2	69,8	0,00398	4,4	74,2	0,00423
E1	39	31,7	18,8	0,00244	24,9	36,2	0,00471	10,1	74,0	0,00962	6,0	84,7	0,01101
EE2	43	42,8	0,4	0,00006	23,7	44,8	0,00642	18,1	58,0	0,00831	7,5	82,5	0,01183

Πίνακας 24: Πειραματικά αποτελέσματα απομάκρυνσης ρύπων για το βιοεξανθράκωμα BC_SS1_500 στο επιτραπέζιο νερό.

Compound	Initial ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS1_500_1h			SS1_500_3h			SS1_500_12h			SS1_500_24h		
		Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
2,4 Dichlorophenol	9	6,1	31,7	0,00095	2,9	68,0	0,00204	0,5	100,0	0,00283	0,5	100,0	0,00283
2,3,4 Trichlorophenol	10	8,5	14,5	0,00048	5,4	46,4	0,00155	4,5	54,7	0,00182	3,3	67,3	0,00224
BPA	31	25,9	16,5	0,00170	16,6	46,3	0,00478	12,4	59,9	0,00619	3,6	88,4	0,00914
Carbamazepine	90	77,4	14	0,00419	39,2	56,4	0,01692	3,2	96,4	0,02892	0,5	100,0	0,02983
Androsterone	18	10,4	42	0,00254	7,1	60,5	0,00363	4,5	74,8	0,00449	2,4	86,9	0,00521
E1	35	19,7	43,8	0,00511	16,8	52,1	0,00608	14,6	58,3	0,00680	3,5	90,1	0,01051
EE2	40,2	16,0	60,1	0,00805	12,8	68,1	0,00912	11,8	70,7	0,00948	3,4	91,5	0,01226

Πίνακας 25: Πειραματικά αποτελέσματα απομάκρυνσης ρύπων για το βιοεξανθράκωμα BC_SS2_500 στο επιτραπέζιο νερό.

Compound	Initial ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS2_500_1h			SS2_500_3h			SS2_500_12h			SS2_500_24h		
		Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
2,4 Dichlorophenol	9,4	9,4	0,0	0,00000	1,9	80,0	0,00251	0,5	100,0	0,00297	0,5	100,0	0,00297
2,3,4 Trichlorophenol	10,2	9,2	9,5	0,00032	4,6	54,8	0,00186	4,4	56,8	0,00193	2,7	73,8	0,00251
BPA	32	25,1	21,5	0,00230	19,0	40,7	0,00434	10,7	66,7	0,00711	4,0	87,6	0,00935
Carbamazepine	94,3	58,3	38,2	0,01199	41,3	56,2	0,01767	25,6	72,8	0,02288	0,5	100,0	0,03127
Androsterone	17,9	9,1	48,9	0,00292	8,6	52,1	0,00311	5,9	66,8	0,00399	2,0	88,6	0,00529
E1	35,5	22,4	36,8	0,00435	19,0	46,5	0,00550	12,2	65,5	0,00775	5,4	84,7	0,01002
EE2	40,5	23,0	43,3	0,00585	13,7	66,3	0,00894	7,4	81,7	0,01103	1,9	95,3	0,01287

Πίνακας 26: Πειραματικά αποτελέσματα απομάκρυνσης ρύπων για το βιοεξανθράκωμα BC_SS3_500 στο επιτραπέζιο νερό.

Compound	Initial ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS3_500_1h			SS3_500_3h			SS2_500_12h			SS3_500_24h		
		Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
2,4 Dichlorophenol	10	6,0	40,1	0,00134	2,2	78,4	0,00261	2,1	78,6	0,00262	0,5	100,0	0,00317
2,3,4 Trichlorophenol	10,4	5,2	49,9	0,00173	2,7	74,5	0,00258	2,6	74,8	0,00259	0,9	91,1	0,00316
BPA	31,5	20,4	35,1	0,00369	15,1	52,0	0,00546	9,5	70,0	0,00735	2,6	91,7	0,00963
Carbamazepine	95	38,6	59,4	0,01880	37,4	60,6	0,01919	33,8	64,4	0,02039	0,5	100,0	0,03150
Androsterone	17,1	7,4	57,0	0,00325	5,4	68,4	0,00390	2,8	83,5	0,00476	1,7	90,1	0,00513
E1	36	11,9	66,9	0,00803	11,0	69,5	0,00834	8,9	75,2	0,00902	0,5	100,0	0,01183
EE2	40,5	10,1	75,0	0,01013	8,9	78,0	0,01053	7,9	80,6	0,01088	0,5	100,0	0,01333

Πίνακας 27: Πειραματικά αποτελέσματα απομάκρυνσης ρύπων για το βιοεξανθράκωμα BC_SS1_500 στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής.

Compound	Initial ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS1_500_18h			SS1_500_24h			SS1_500_46h			SS1_500_70h		
		Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
2,4 Dichlorophenol	11	10,8	2,2	0,00008	10,4	5,6	0,00020	10,2	7,4	0,00027	4,2	62,2	0,00228
2,3,4 Trichlorophenol	11	11,0	0,0	0,00000	11,0	0,0	0,00000	11,0	0,0	0,00000	6,4	41,6	0,00153
BPA	33	33,0	0,0	0,00000	32,0	3,1	0,00034	20,0	39,5	0,00435	17,6	46,6	0,00513
Carbamazepine	109	109,0	0	0,00000	97,7	10,4	0,00378	48,1	55,9	0,02031	29,1	73,3	0,02663
Androsterone	17	9,1	47	0,00264	8,8	48,0	0,00272	5,7	66,2	0,00375	3,8	77,9	0,00441
E1	40	40,0	0,0	0,00000	35,5	11,3	0,00151	19,8	50,4	0,00672	18,7	53,3	0,00711
EE2	42,8	42,8	0,0	0,00000	38,5	10,0	0,00143	38,3	10,5	0,00150	16,5	61,5	0,00877

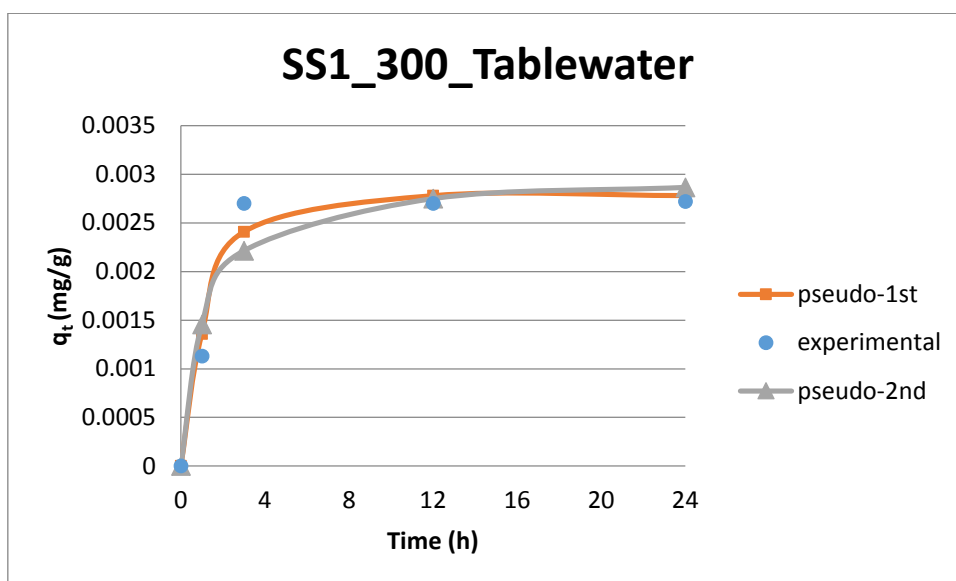
Πίνακας 28: Πειραματικά αποτελέσματα απομάκρυνσης ρύπων για το βιοεξανθράκωμα BC_SS2_500 στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής.

Compound	Initial ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS2_500_18h			SS2_500_24h			SS2_500_46h			SS2_500_70h		
		Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
2,4 Dichlorophenol	11	9,9	10,0	0,00037	9,3	15,5	0,00057	6,0	45,6	0,00167	4,5	58,7	0,00215
2,3,4 Trichlorophenol	10,9	10,9	0,0	0,00000	10,5	3,7	0,00013	9,6	11,5	0,00042	7,1	35,2	0,00128
BPA	32,9	32,9	0,0	0,00000	24,3	26,0	0,00285	20,2	38,6	0,00423	15,4	53,1	0,00582
Carbamazepine	110	110,0	0,0	0,00000	86,7	21,1	0,00775	60,4	45,1	0,01654	29,5	73,2	0,02684
Androsterone	17	8,7	48,7	0,00276	7,2	57,6	0,00326	6,4	62,6	0,00355	3,2	81,3	0,00461
E1	39,9	38,4	3,8	0,00051	36,1	9,4	0,00125	17,7	55,7	0,00741	17,4	56,5	0,00751
EE2	43	43,0	0,0	0,00000	43,0	0,0	0,00000	29,5	31,5	0,00452	12,5	71,0	0,01018

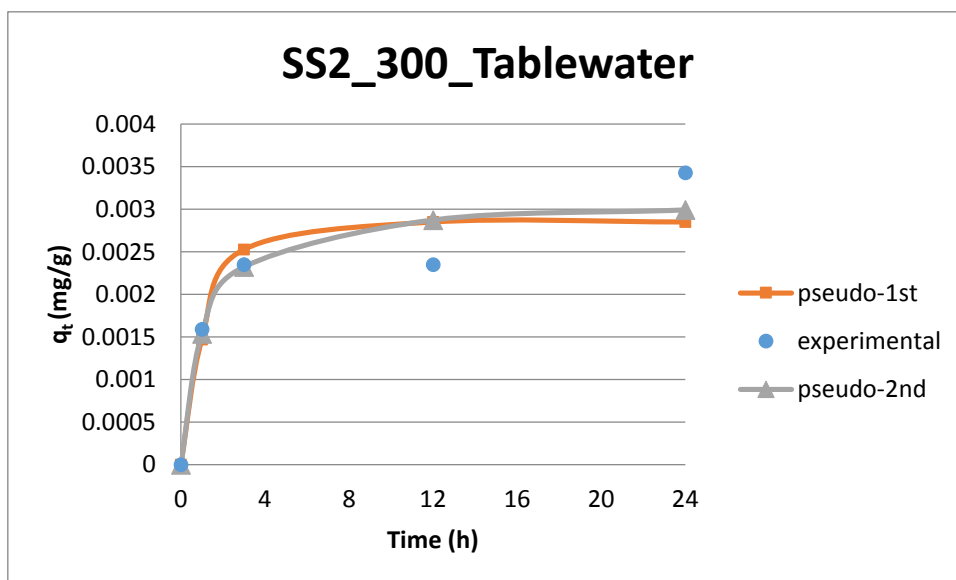
Πίνακας 29: Πειραματικά αποτελέσματα απομάκρυνσης ρύπων για το βιοεξανθράκωμα BC_SS3_500 στο δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής.

Compound	Initial ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS3_500_18h			SS3_500_24h			SS2_500_46h			SS3_500_70h		
		Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Final ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Removal (%)	q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
2,4 Dichlorophenol	11	5,3	52,2	0,00191	3,8	65,6	0,00241	1,8	83,8	0,00307	0,8	93,1	0,00341
2,3,4 Trichlorophenol	10,9	6,5	40,2	0,00146	6,2	42,7	0,00155	4,3	60,9	0,00221	1,5	86,4	0,00314
BPA	33	33,0	0,0	0,00000	25,0	24,1	0,00265	12,1	63,4	0,00697	10,7	67,5	0,00743
Carbamazepine	109	100,6	7,7	0,00280	80,7	26,0	0,00945	41,6	61,8	0,02245	24,3	77,7	0,02823
Androsterone	17,1	12,8	25,1	0,00143	8,7	49,0	0,00279	8,0	53,2	0,00303	3,1	81,9	0,00467
E1	39	24,0	38,4	0,00499	22,5	42,3	0,00550	6,7	82,8	0,01076	4,4	88,6	0,01152
EE2	43	43,0	0,0	0,00000	30,9	28,2	0,00404	27,1	36,9	0,00529	7,3	83,0	0,01190

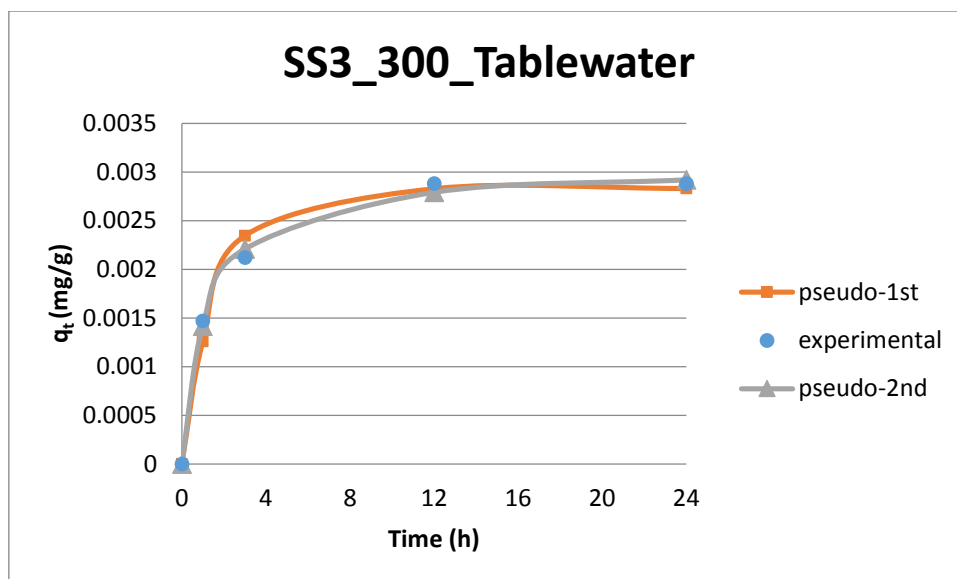
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ



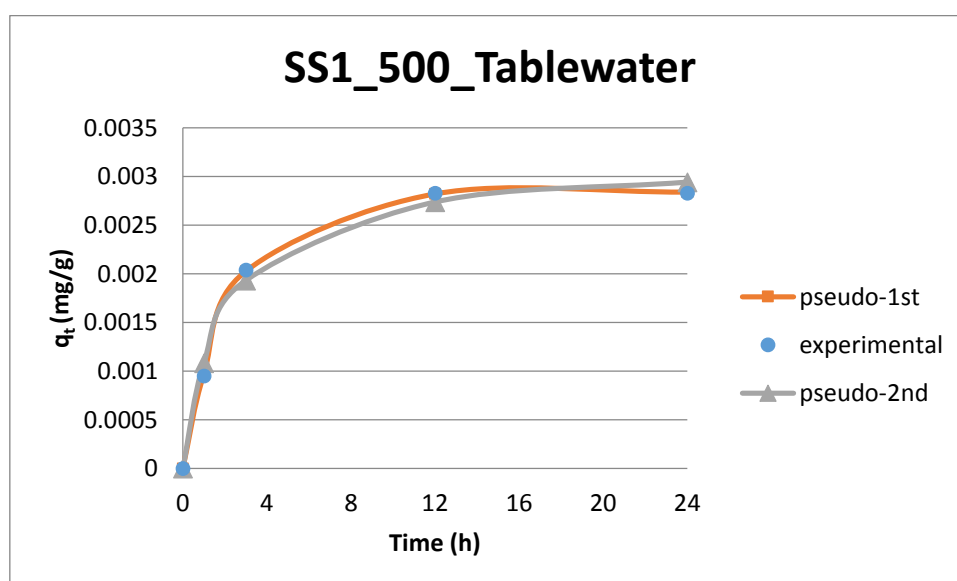
Σχήμα 22: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,4-Dichlorophenol από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.



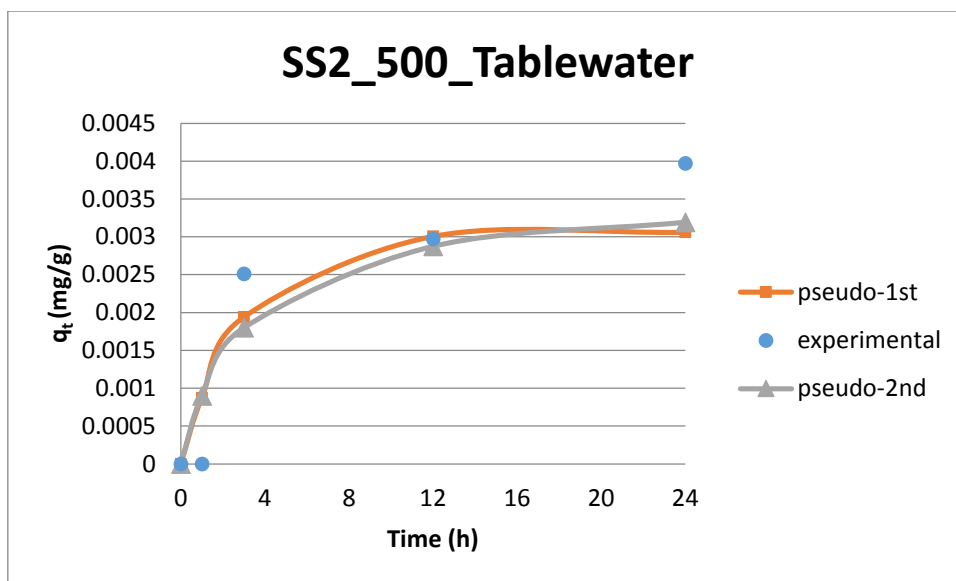
Σχήμα 23: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,4-Dichlorophenol από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.



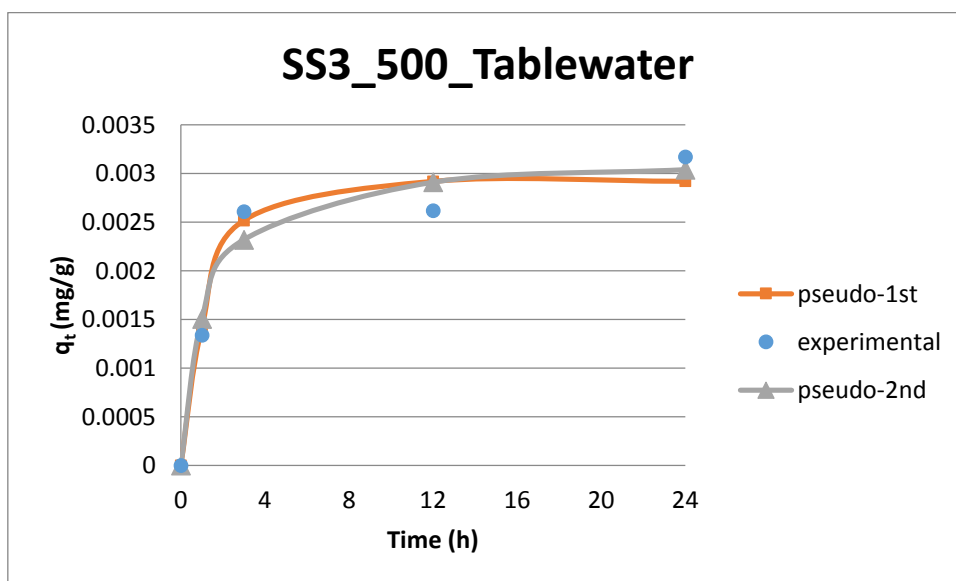
Σχήμα 24: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,4-Dichlorophenol από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.



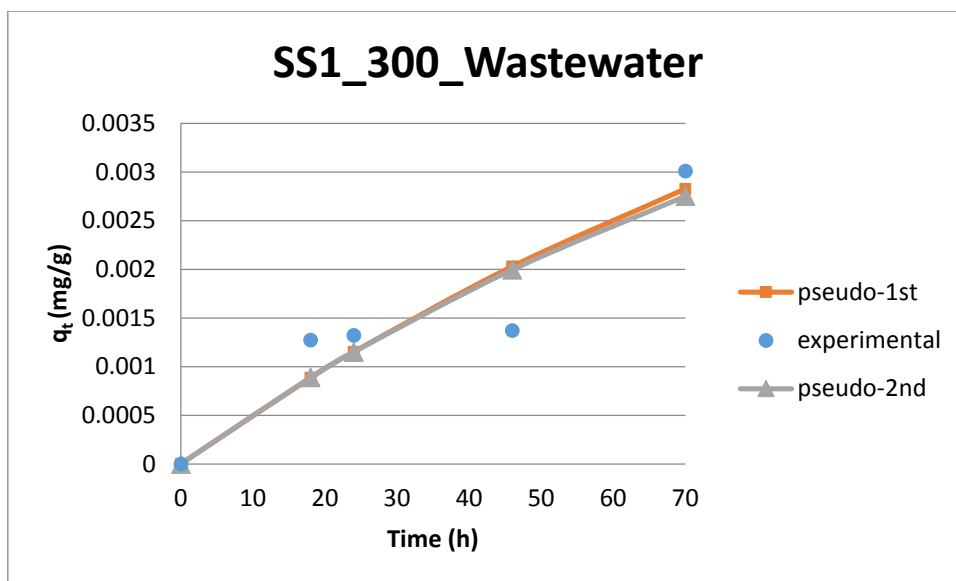
Σχήμα 25: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,4-Dichlorophenol από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.



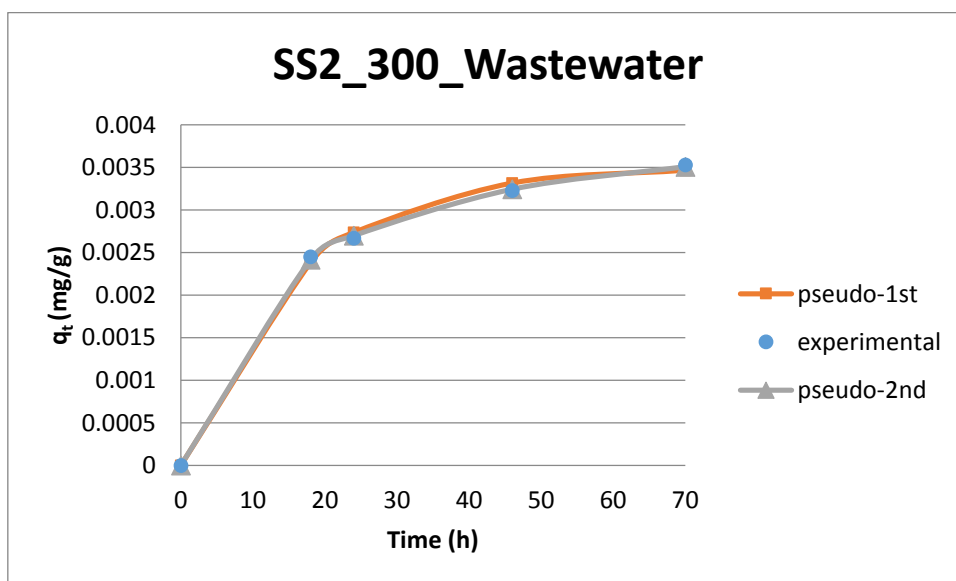
Σχήμα 26: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,4-Dichlorophenol από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.



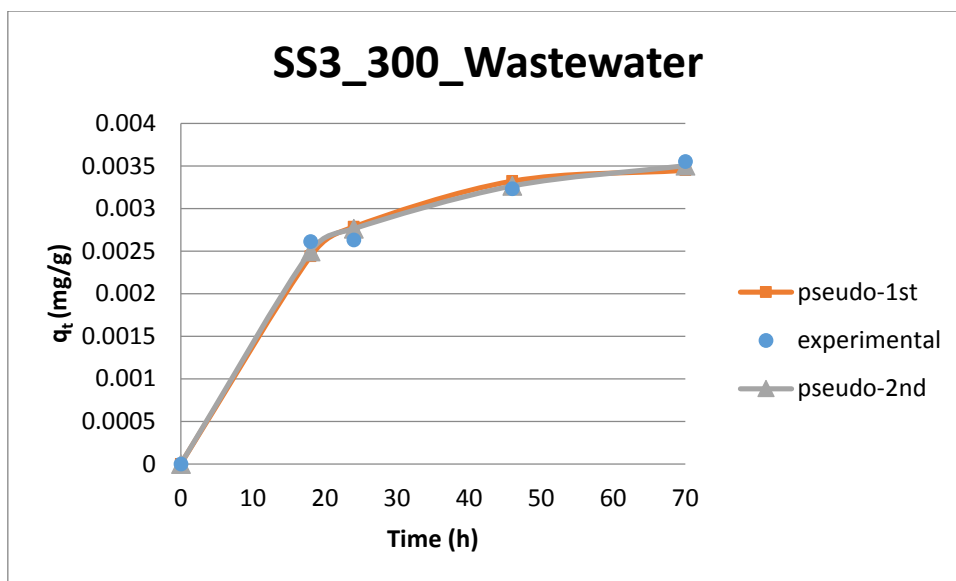
Σχήμα 27: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,4-Dichlorophenol από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.



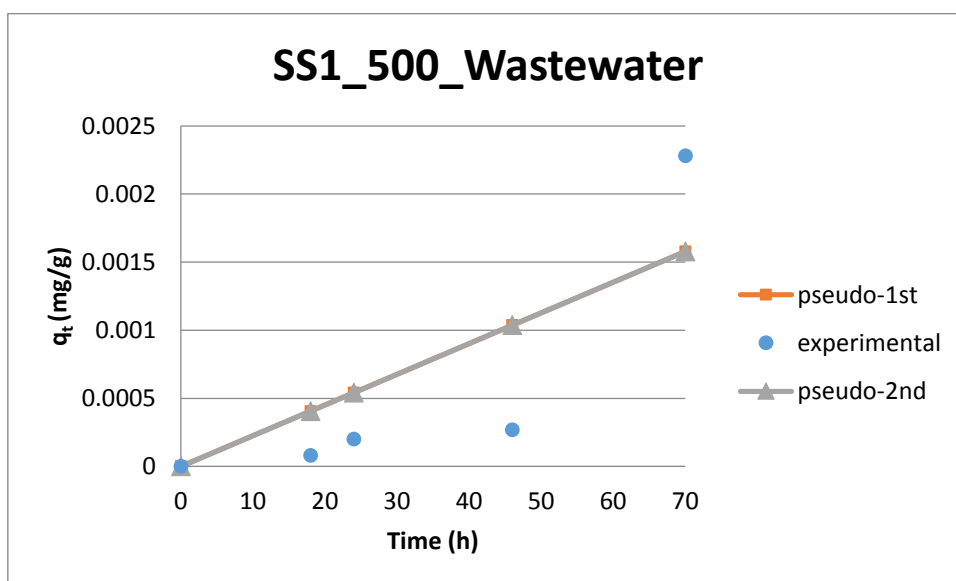
Σχήμα 28: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,4-Dichlorophenol από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.



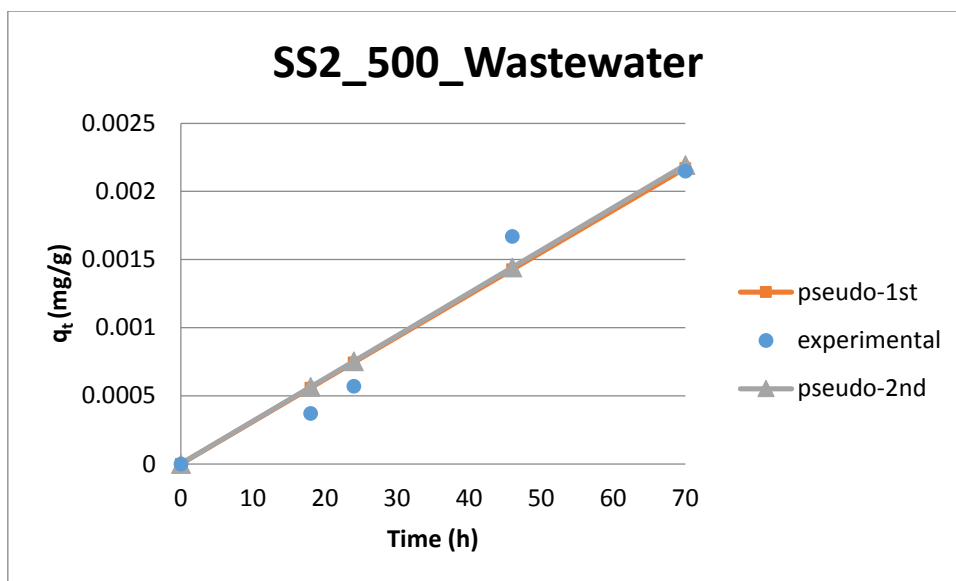
Σχήμα 29: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,4-Dichlorophenol από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.



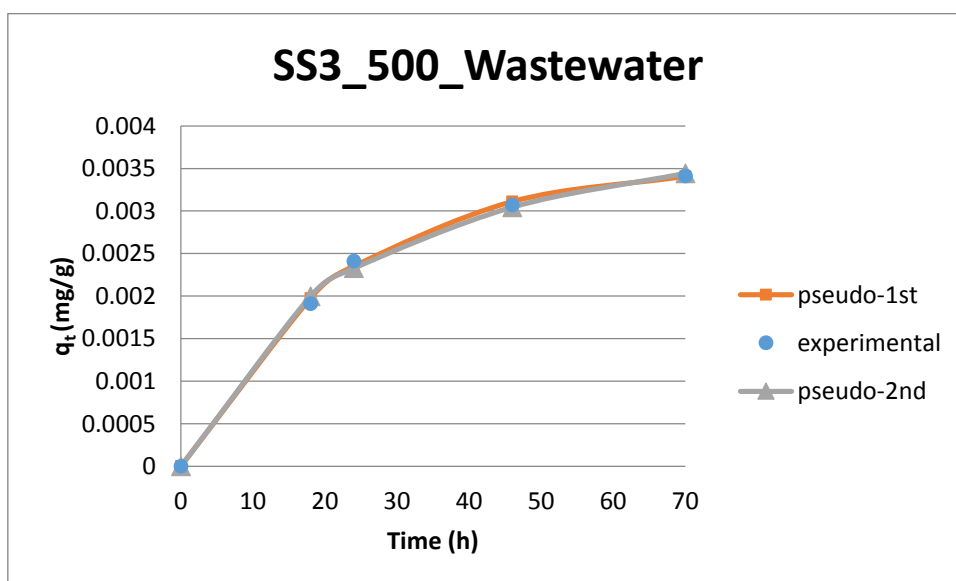
Σχήμα 30: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,4-Dichlorophenol από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.



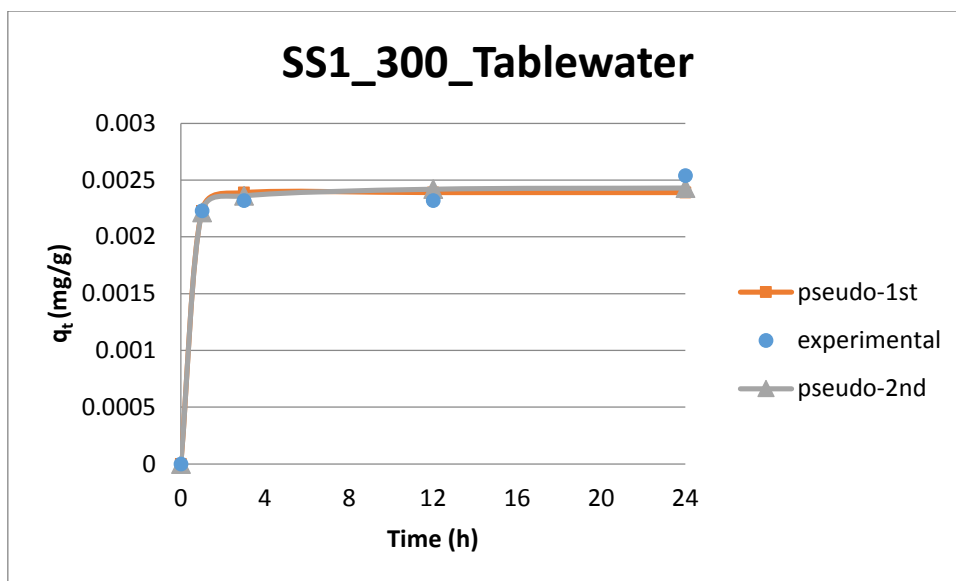
Σχήμα 31: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,4-Dichlorophenol από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.



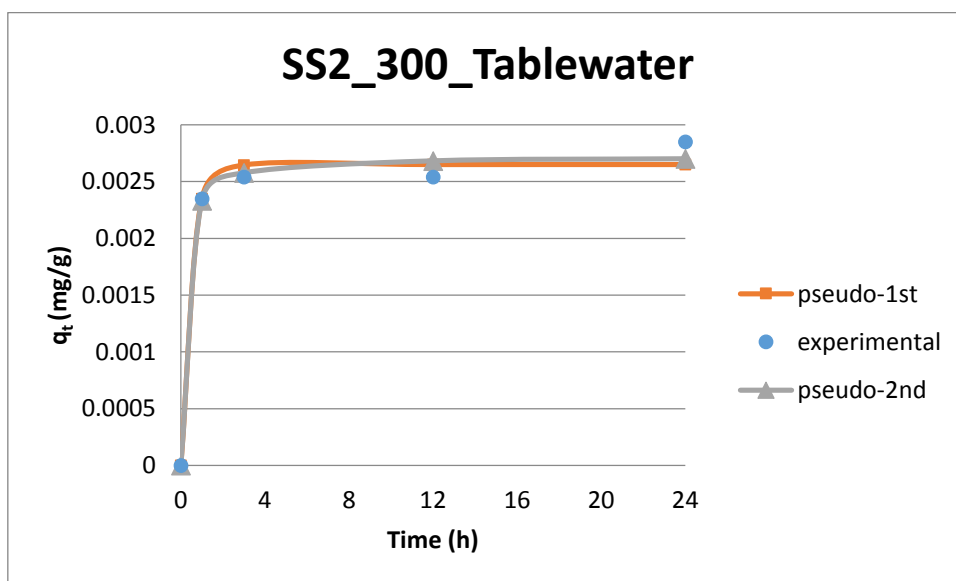
Σχήμα 32: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,4-Dichlorophenol από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.



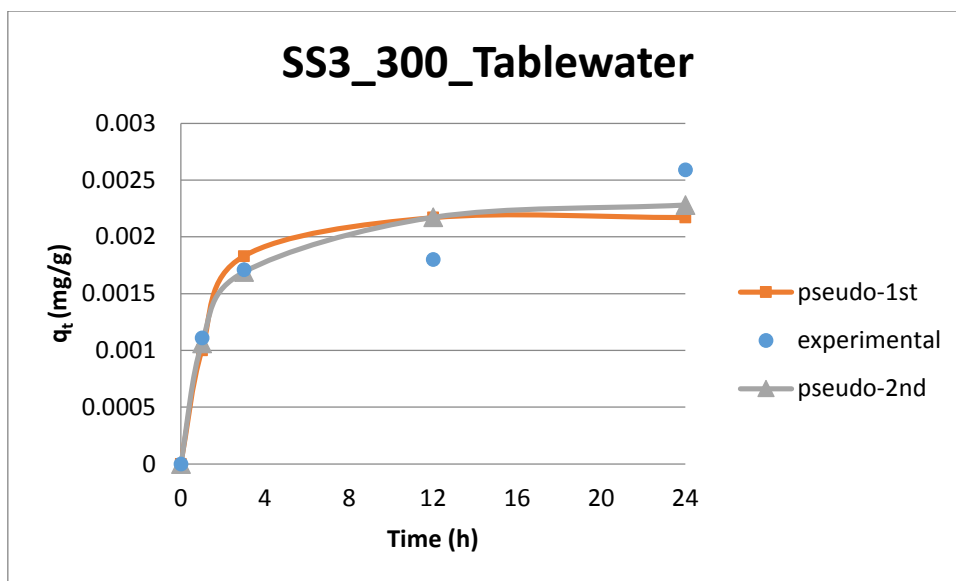
Σχήμα 33: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,4-Dichlorophenol από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.



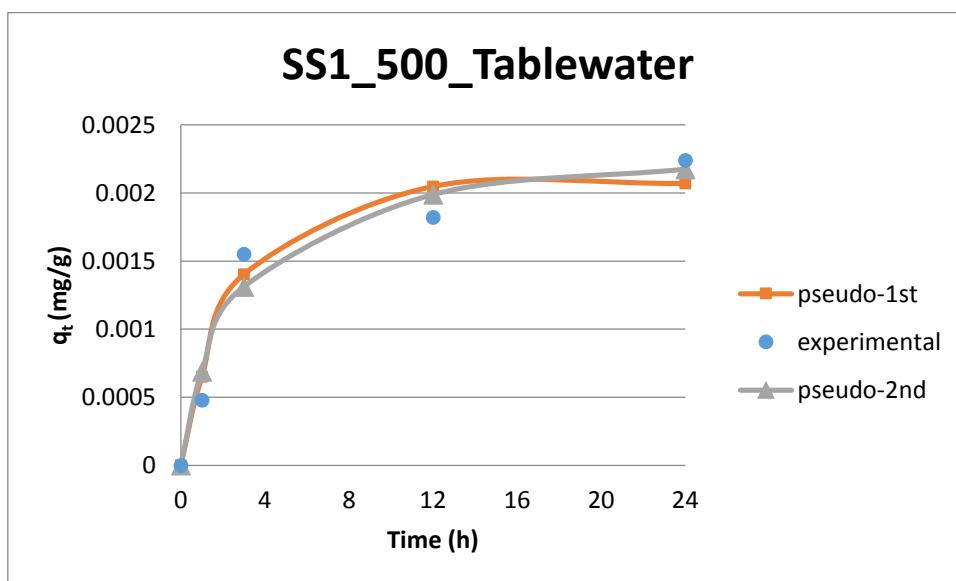
Σχήμα 34: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,3,4-Trichlorophenol από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.



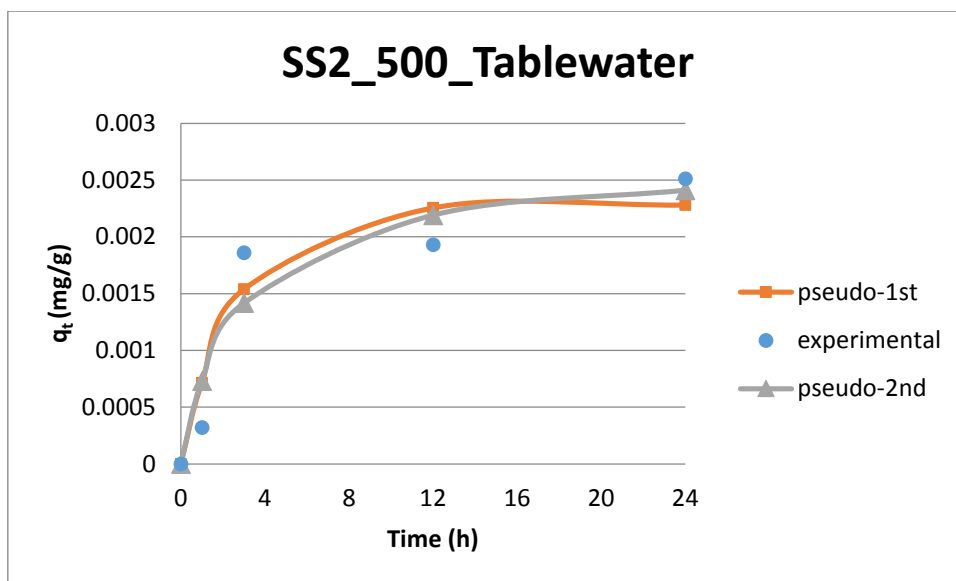
Σχήμα 35: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,3,4-Trichlorophenol από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.



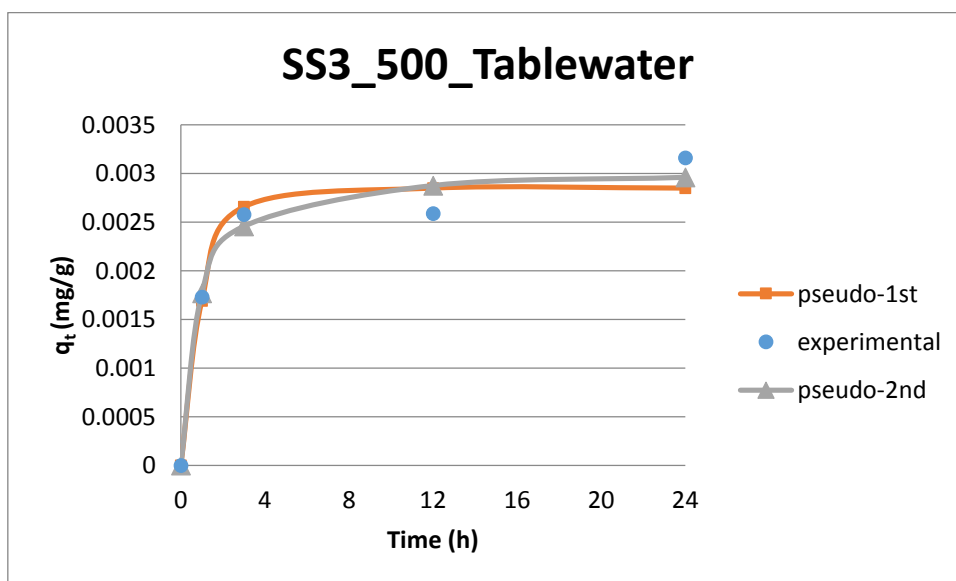
Σχήμα 36: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,3,4-Trichlorophenol από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.



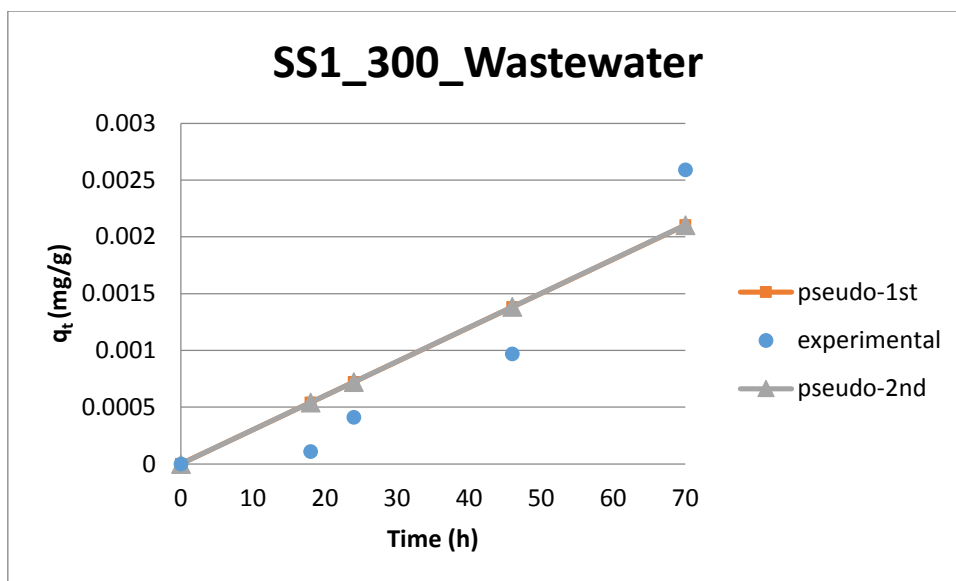
Σχήμα 37: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,3,4-Trichlorophenol από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.



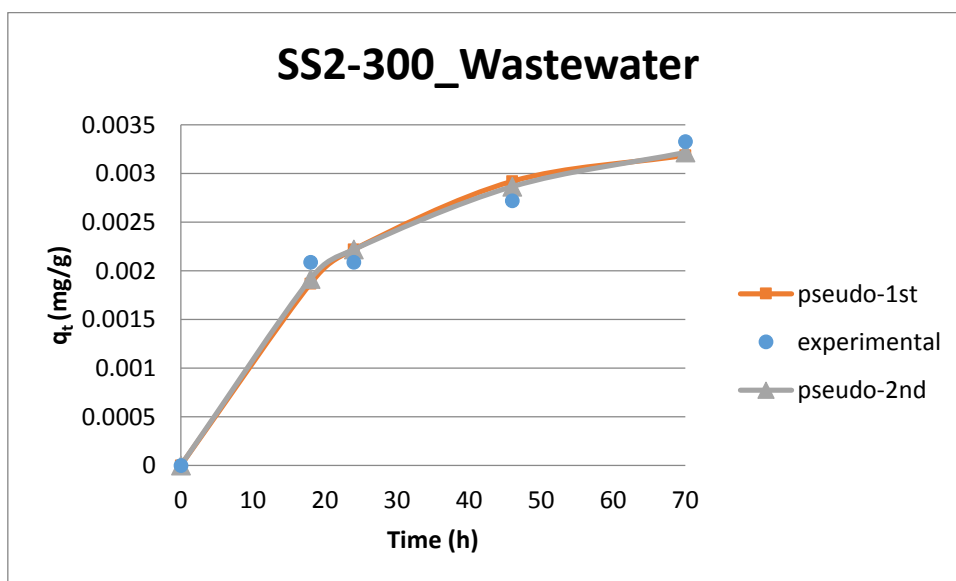
Σχήμα 38: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,3,4-Trichlorophenol από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.



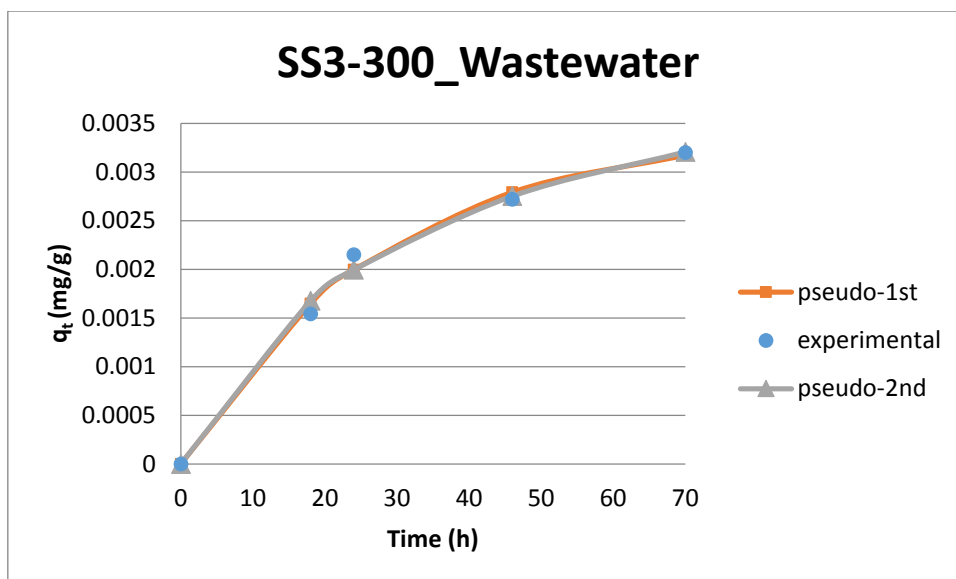
Σχήμα 39: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,3,4-Trichlorophenol από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.



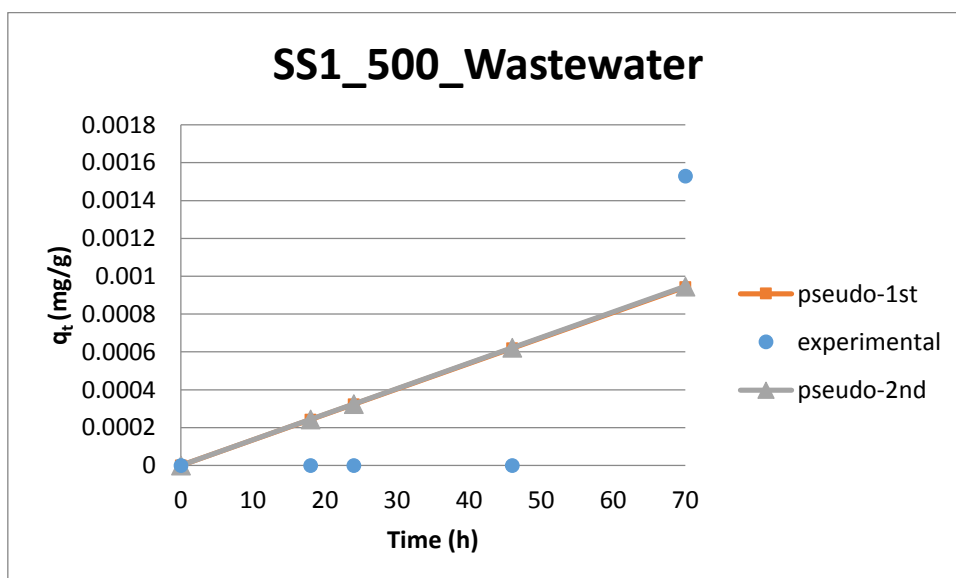
Σχήμα 40: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,3,4-Trichlorophenol από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.



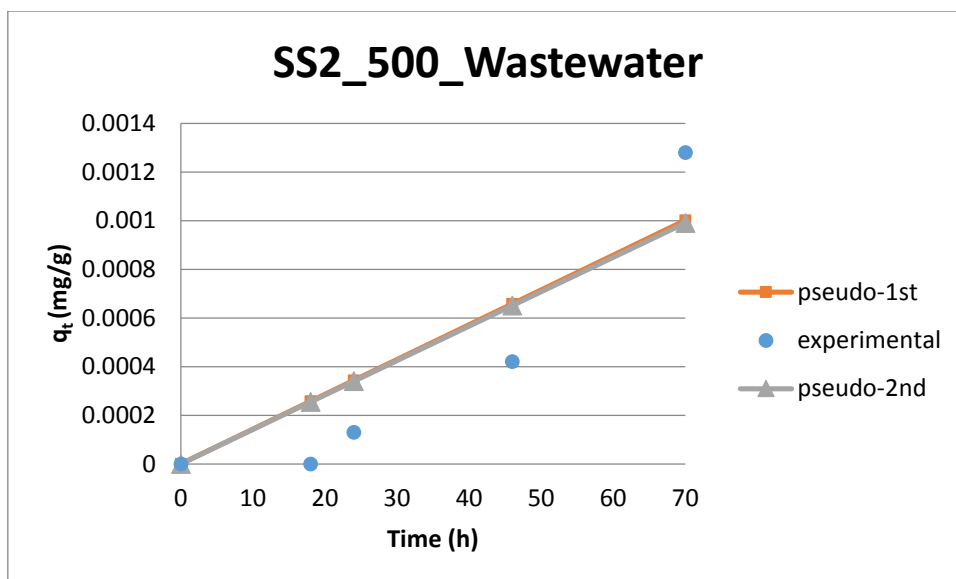
Σχήμα 41: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,3,4-Trichlorophenol από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.



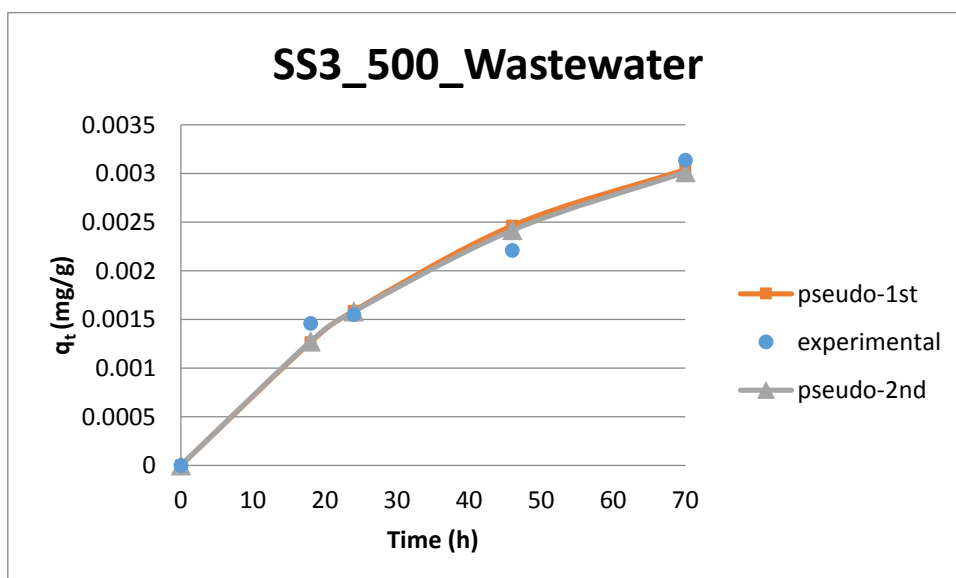
Σχήμα 42: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,3,4-Trichlorophenol από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.



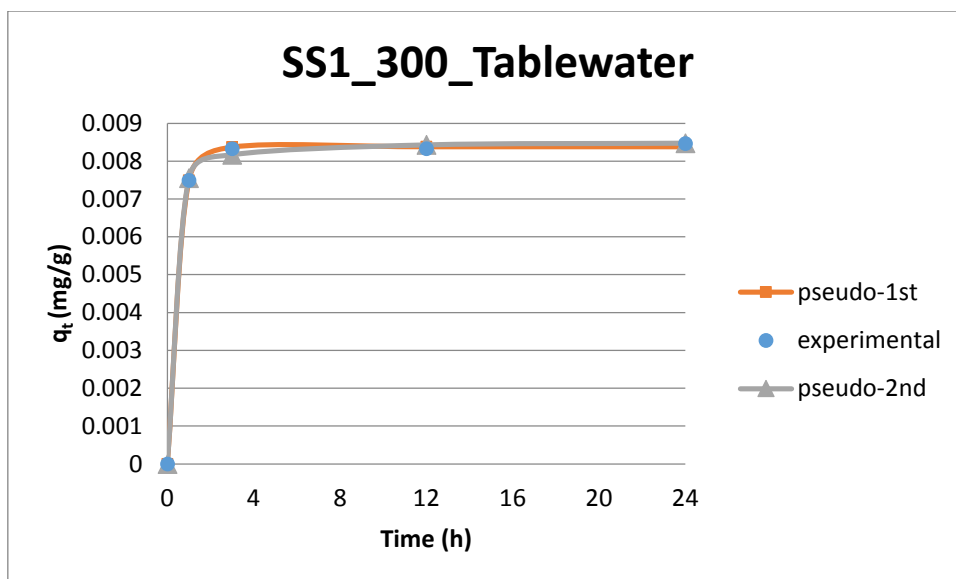
Σχήμα 43: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,3,4-Trichlorophenol από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.



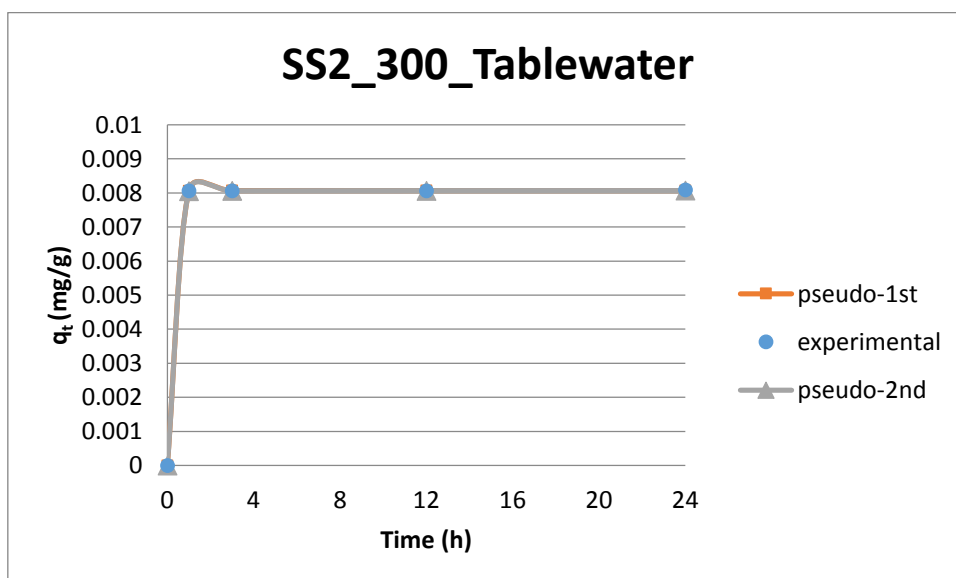
Σχήμα 44: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,3,4-Trichlorophenol από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.



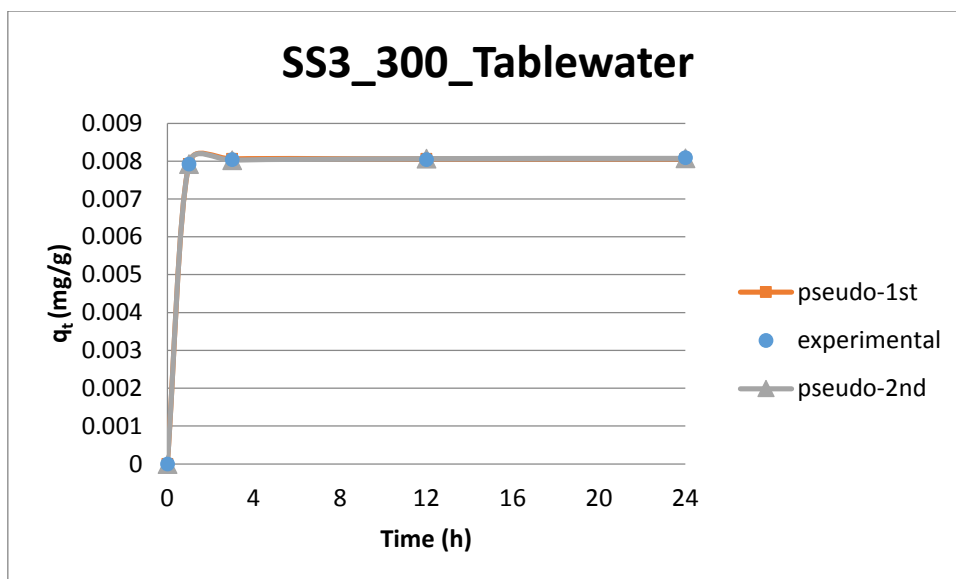
Σχήμα 45: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της 2,3,4-Trichlorophenol από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.



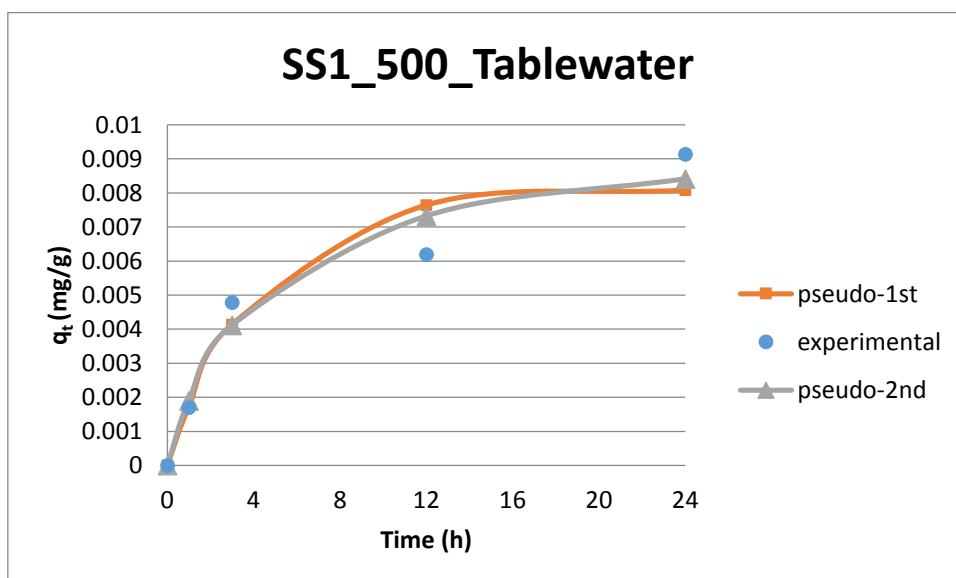
Σχήμα 46: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της BPA από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.



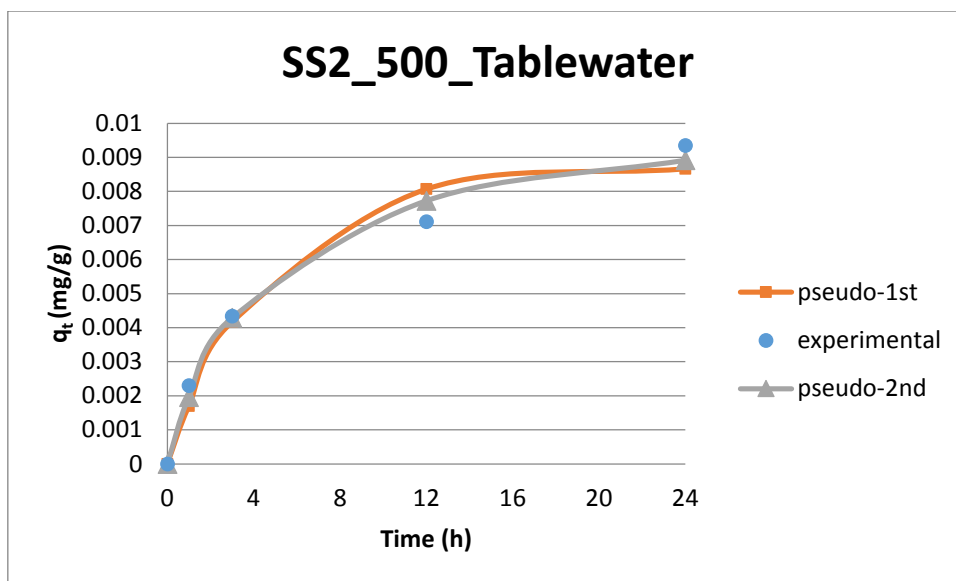
Σχήμα 47: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της BPA από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.



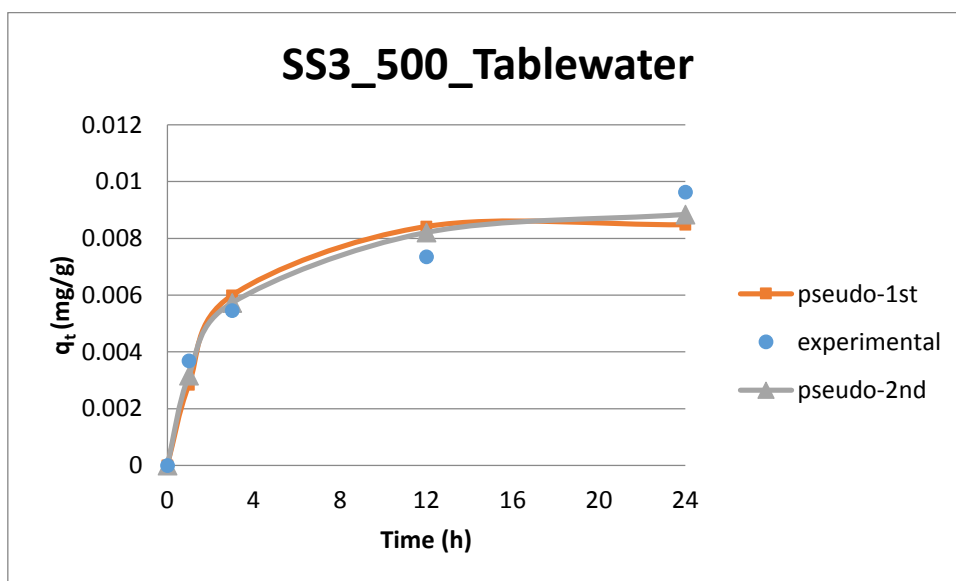
Σχήμα 48: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της BPA από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.



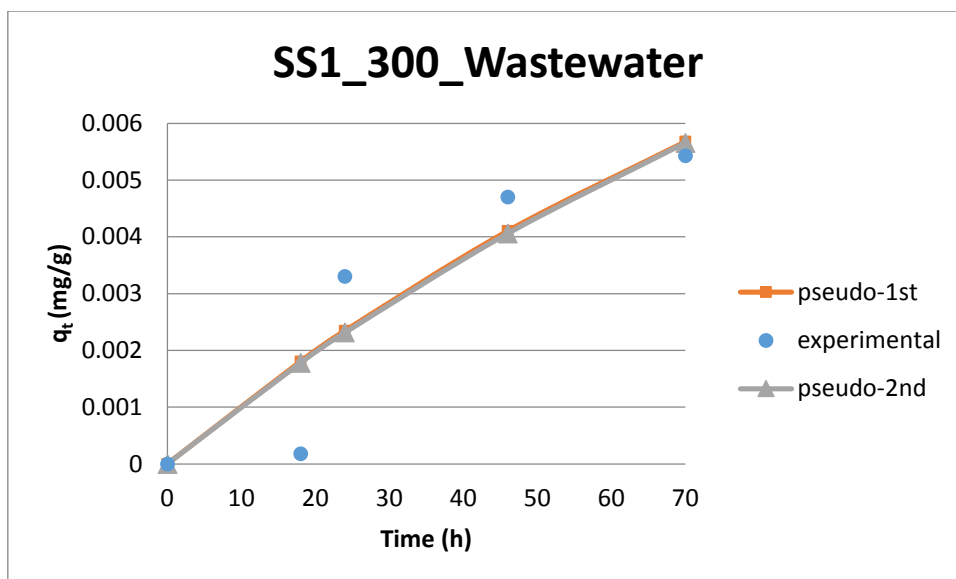
Σχήμα 49: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της BPA από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.



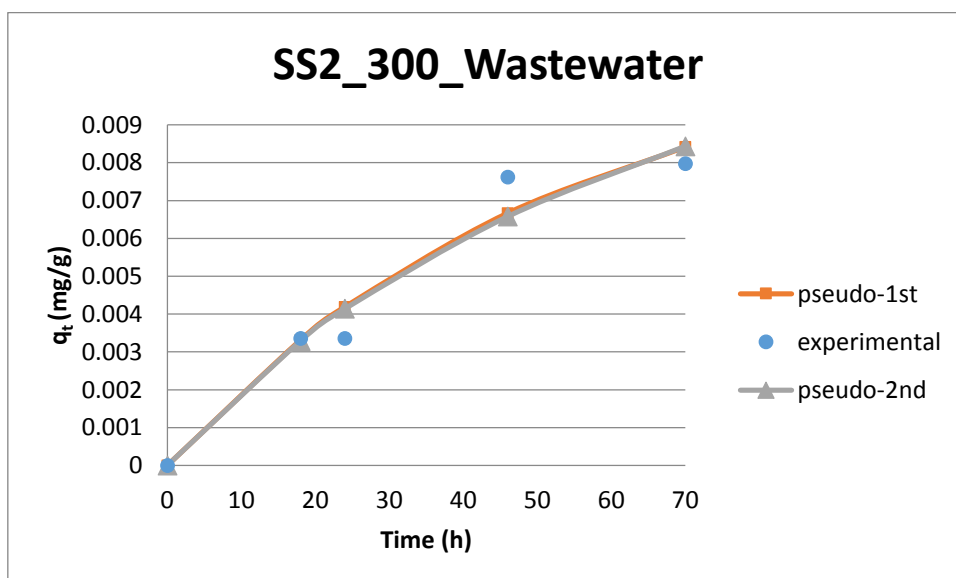
Σχήμα 50: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της BPA από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.



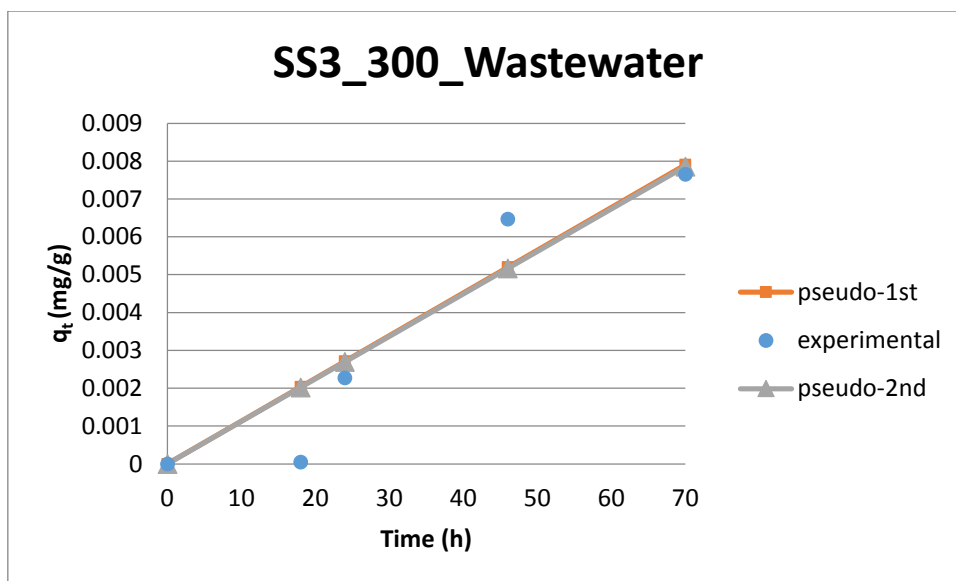
Σχήμα 51: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της BPA από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.



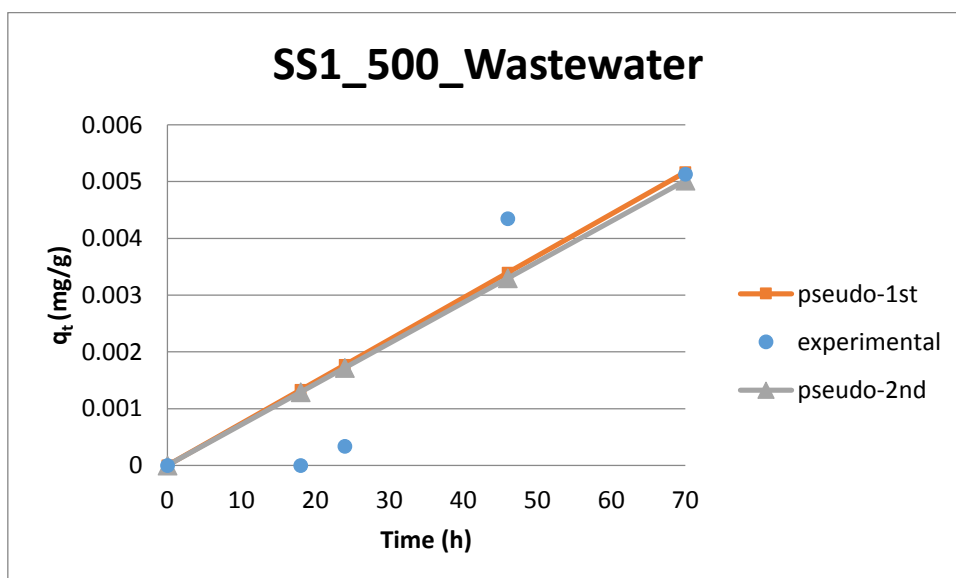
Σχήμα 52: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της BPA από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.



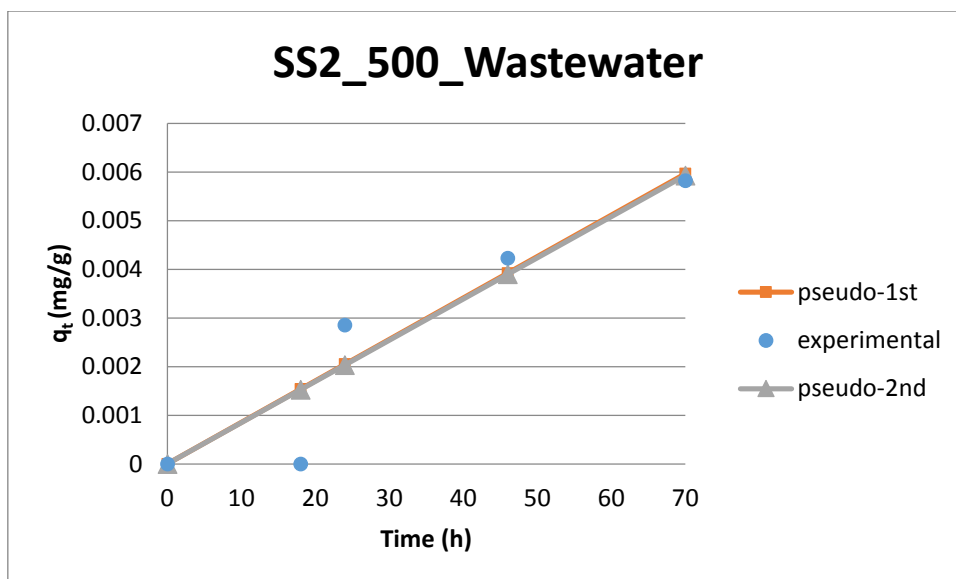
Σχήμα 53: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της BPA από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.



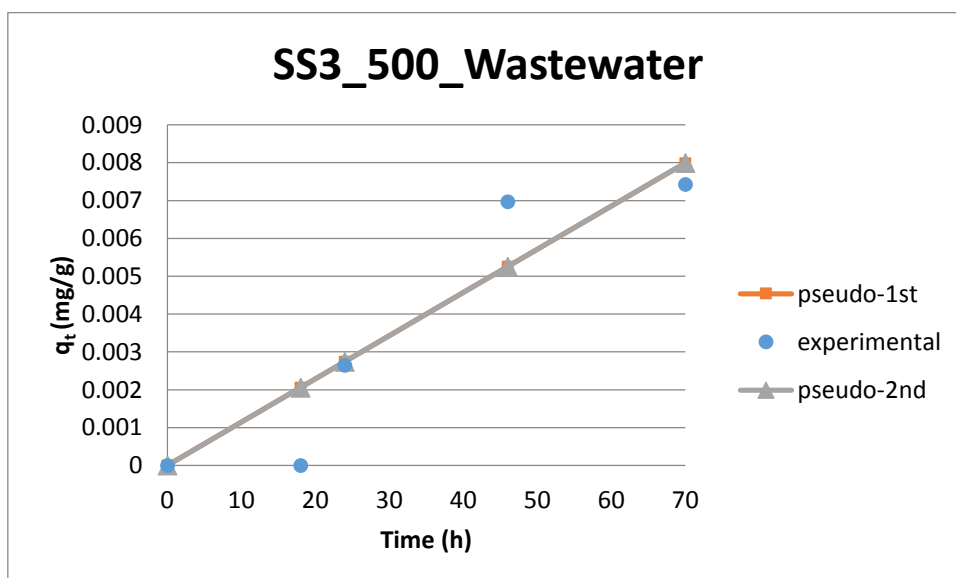
Σχήμα 54: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της BPA από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.



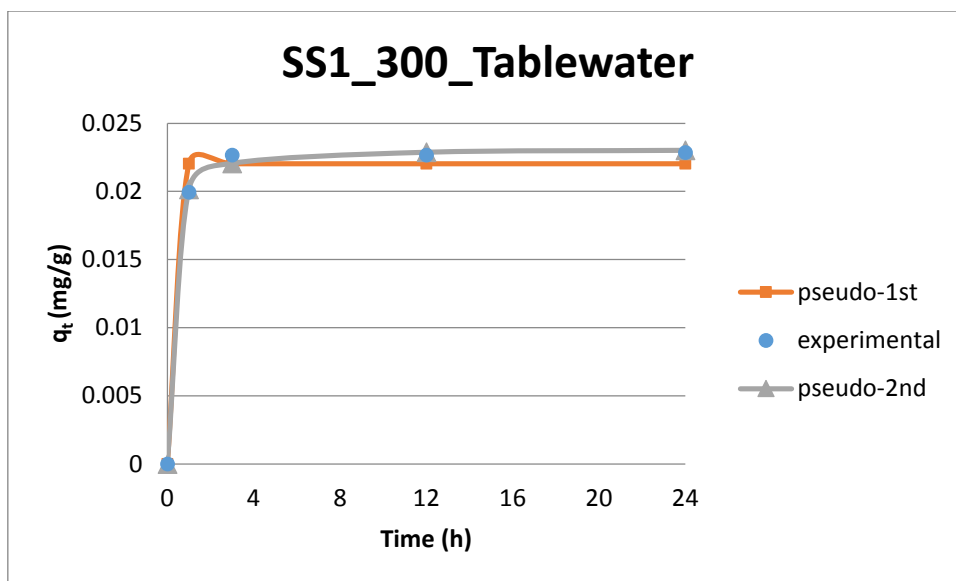
Σχήμα 55: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της BPA από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.



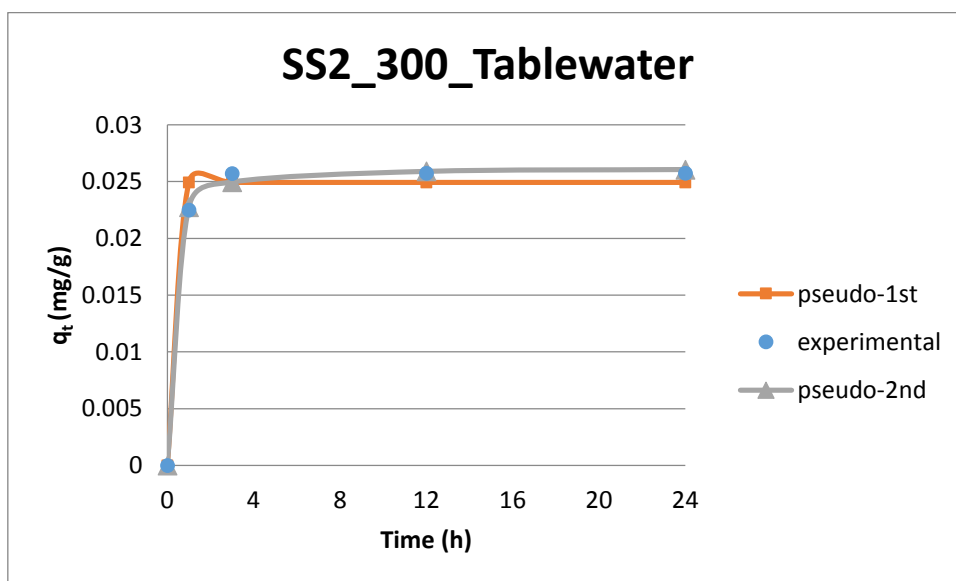
Σχήμα 56: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της BPA από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.



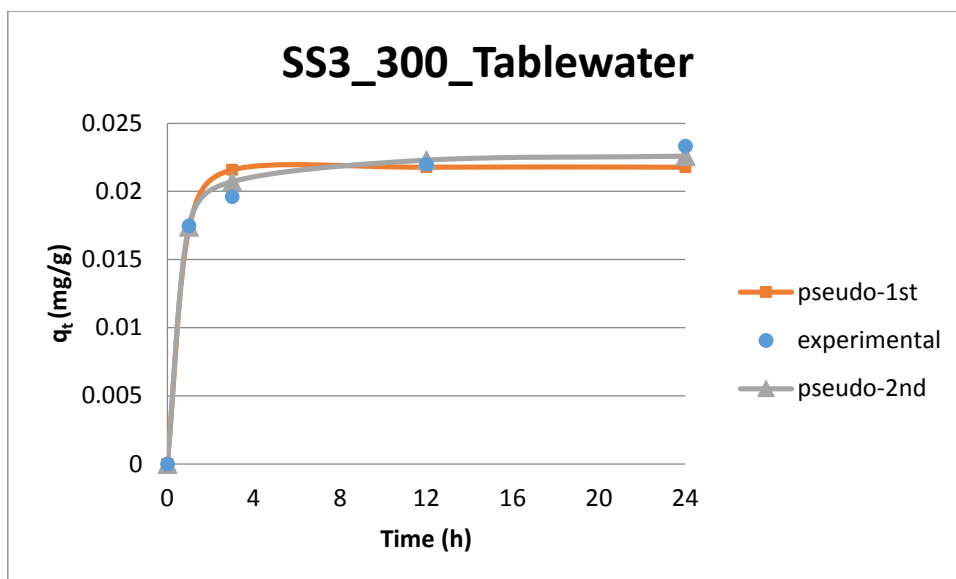
Σχήμα 57: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της BPA από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.



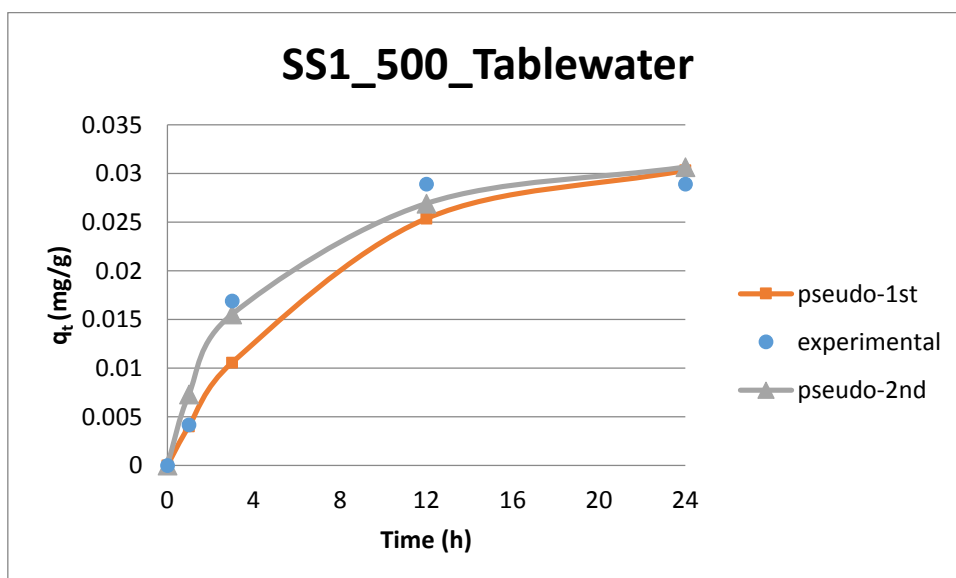
Σχήμα 58: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Carbamazepine από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.



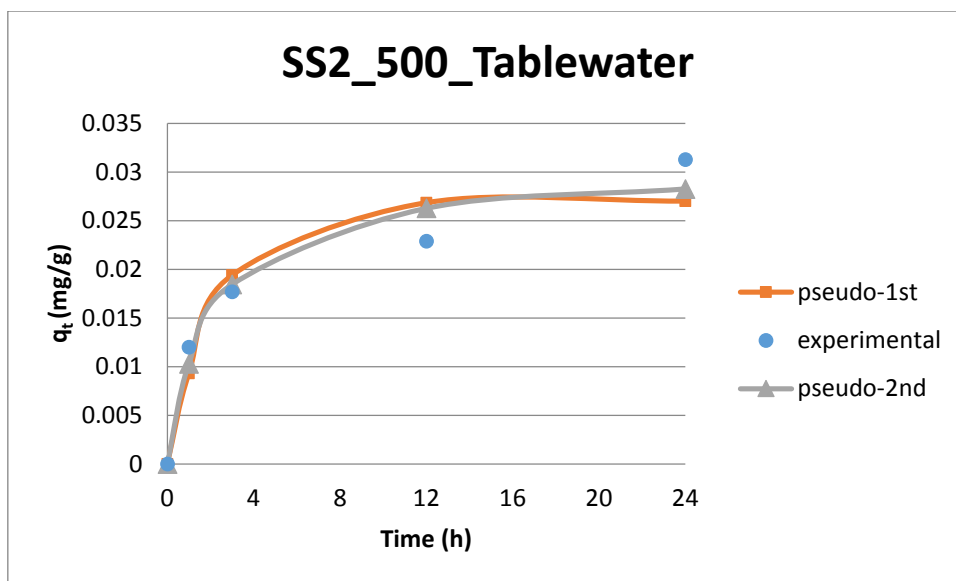
Σχήμα 59: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Carbamazepine από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.



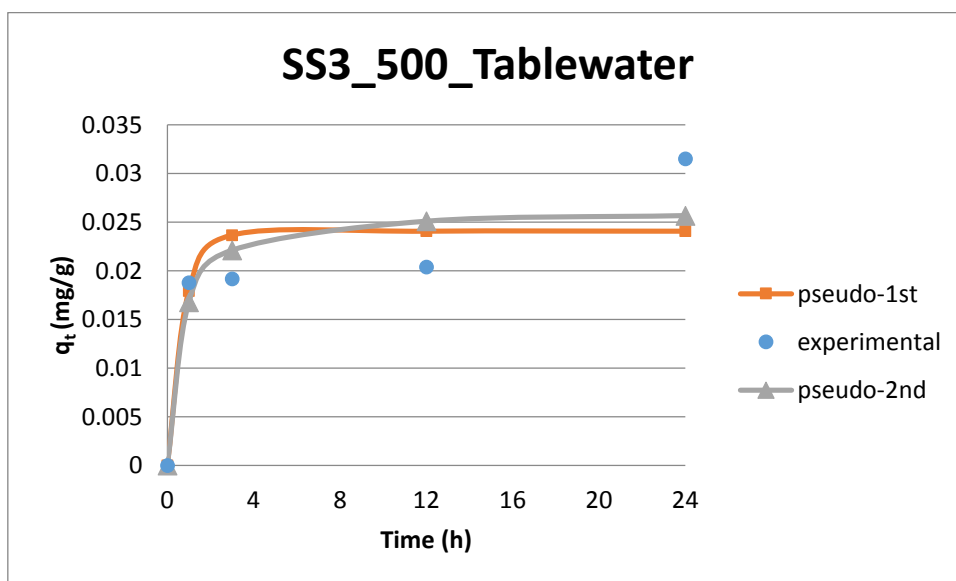
Σχήμα 60: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Carbamazepine από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.



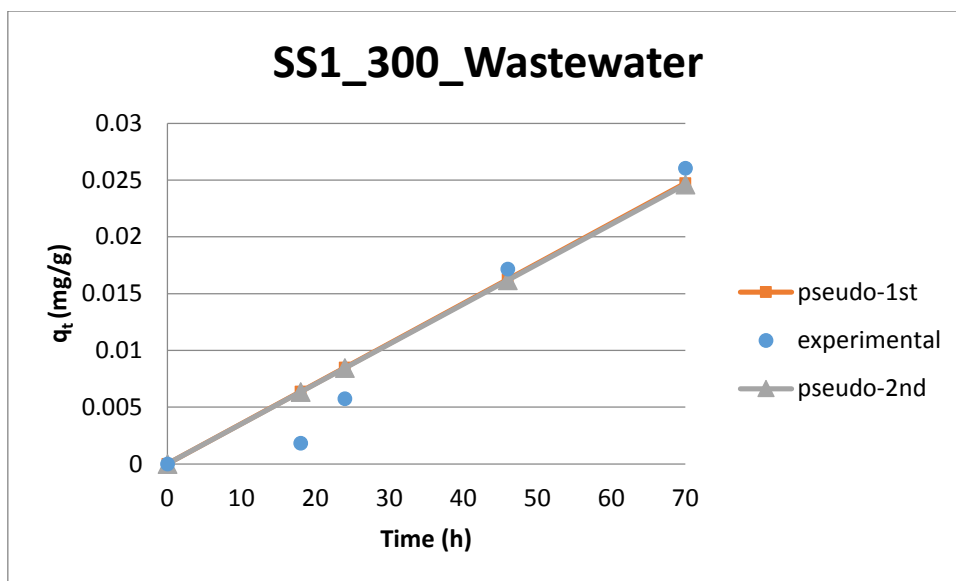
Σχήμα 61: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Carbamazepine από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.



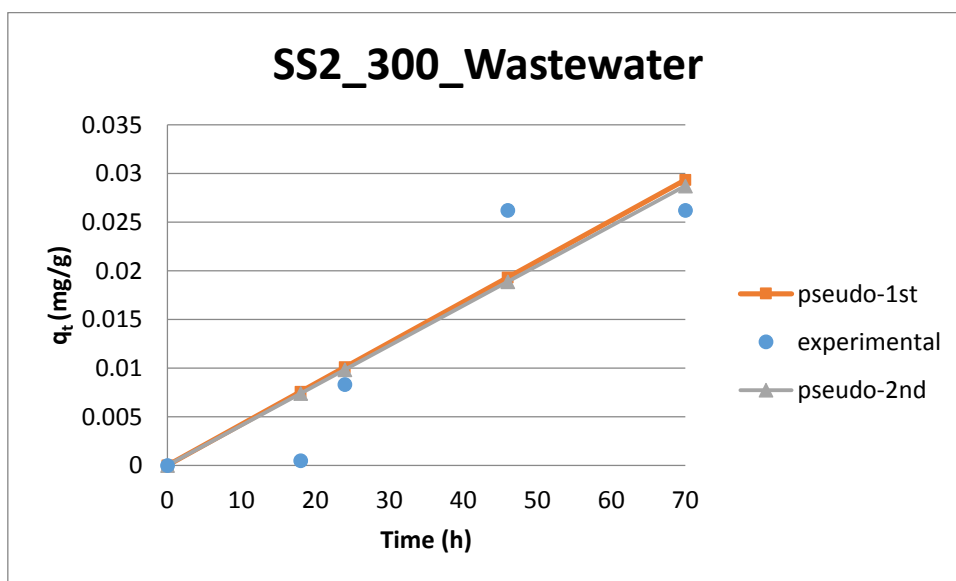
Σχήμα 62: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Carbamazepine από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.



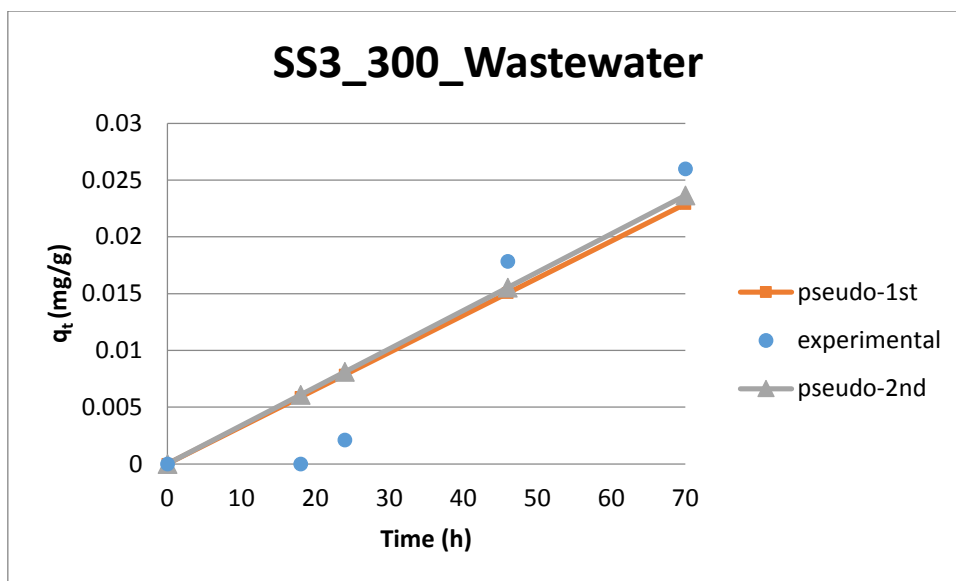
Σχήμα 63: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Carbamazepine από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.



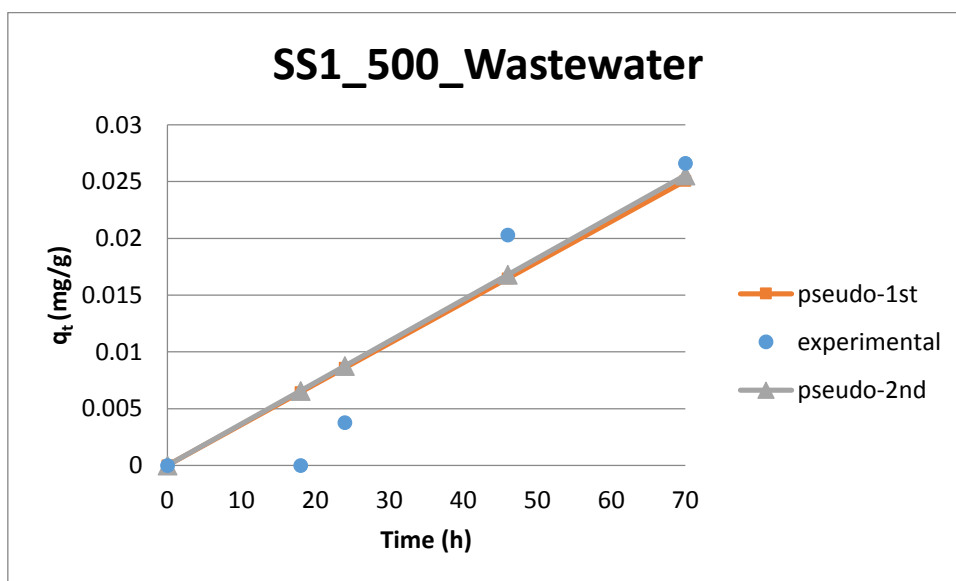
Σχήμα 64: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Carbamazepine από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.



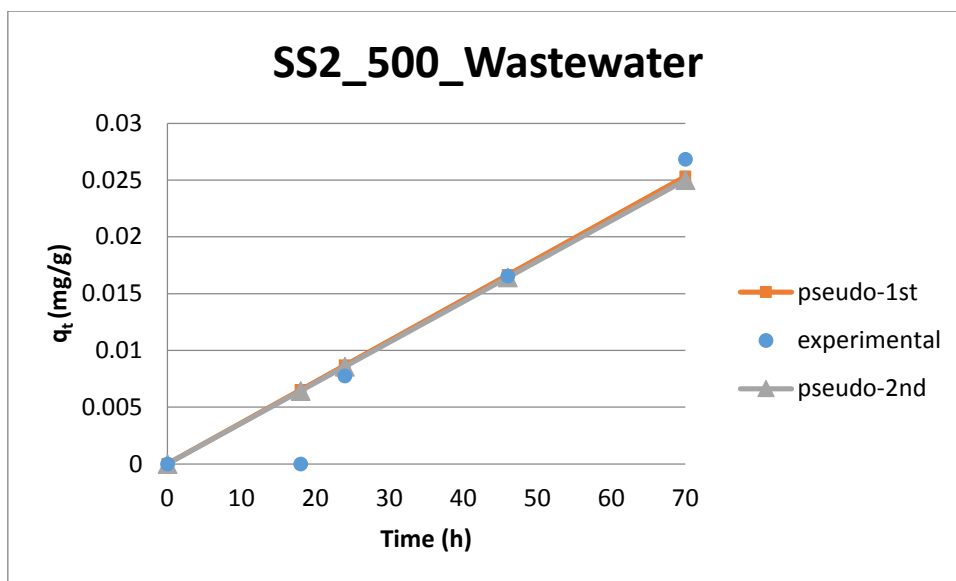
Σχήμα 65: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Carbamazepine από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.



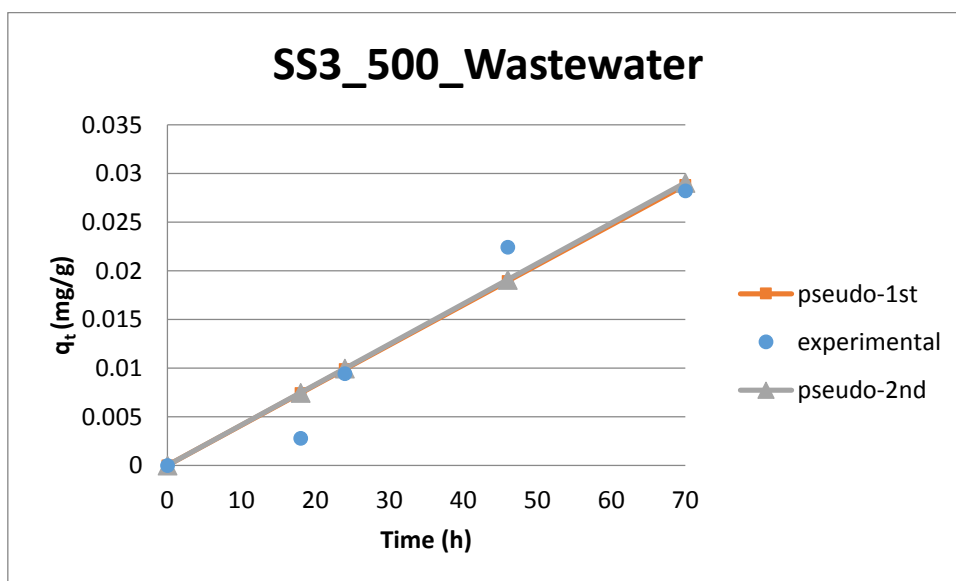
Σχήμα 66: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Carbamazepine από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.



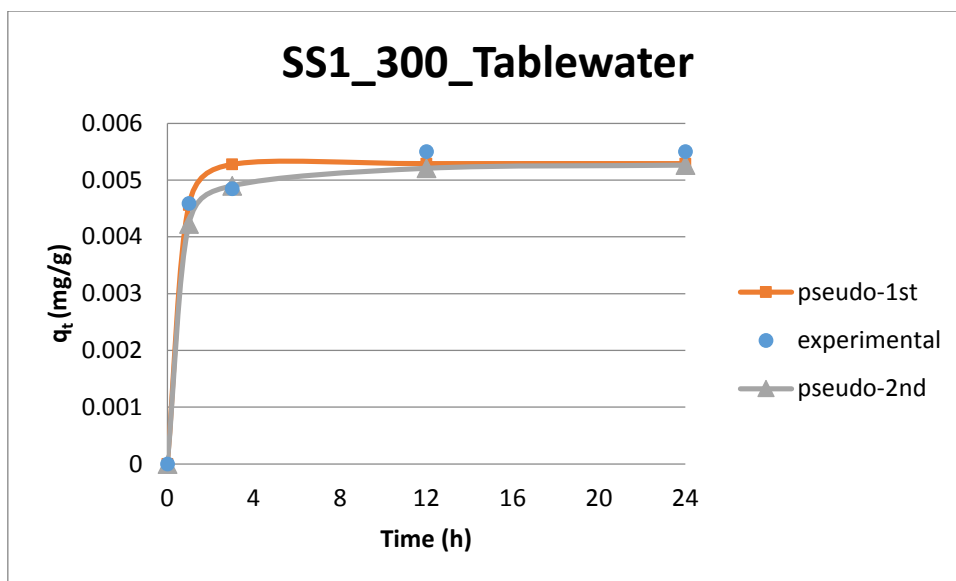
Σχήμα 67: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Carbamazepine από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.



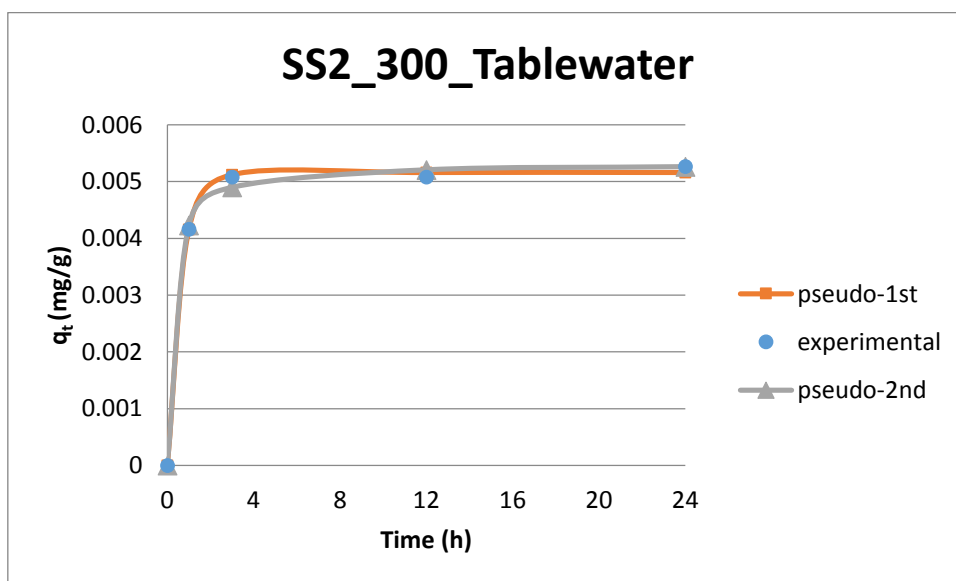
Σχήμα 68: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Carbamazepine από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.



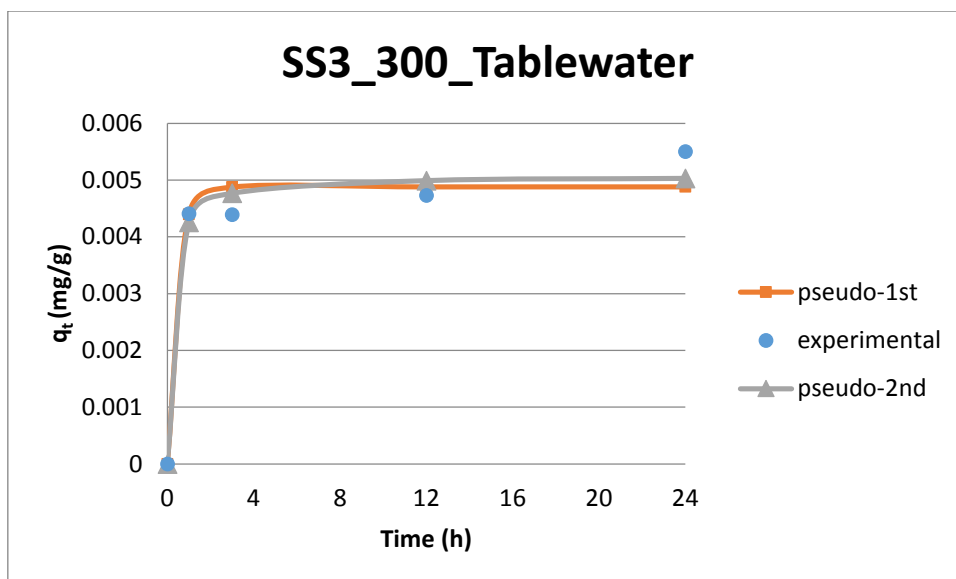
Σχήμα 69: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Carbamazepine από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.



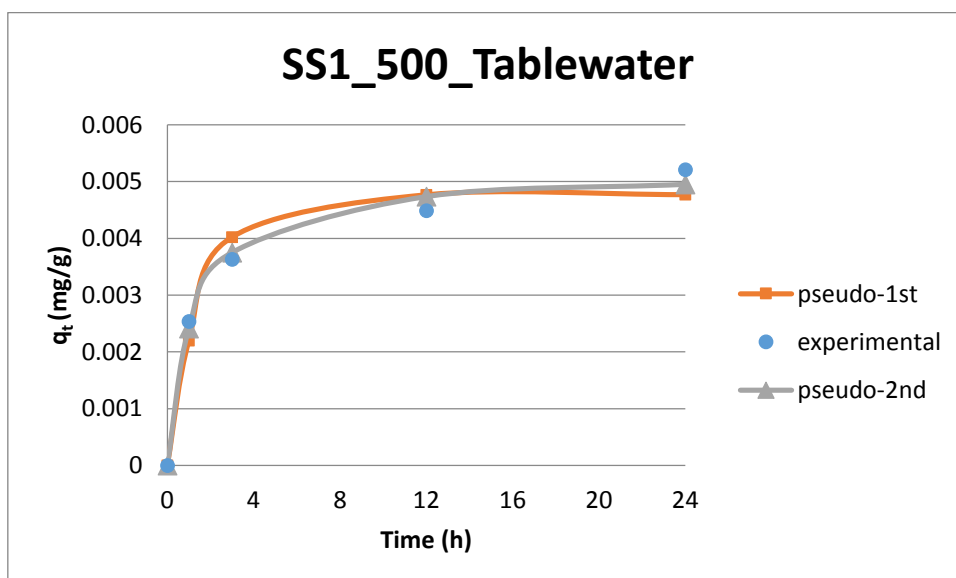
Σχήμα 70: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Androsterone από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.



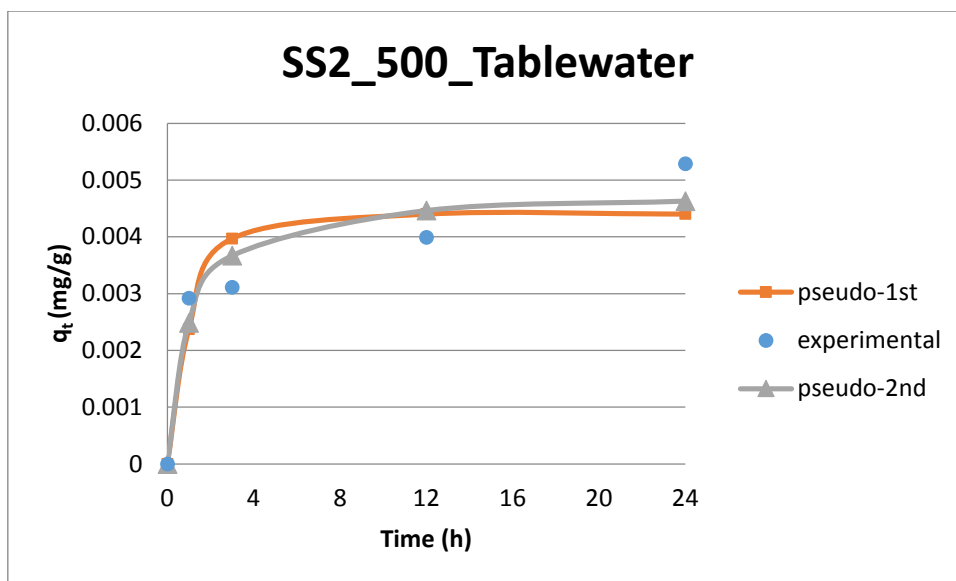
Σχήμα 71: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Androsterone από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.



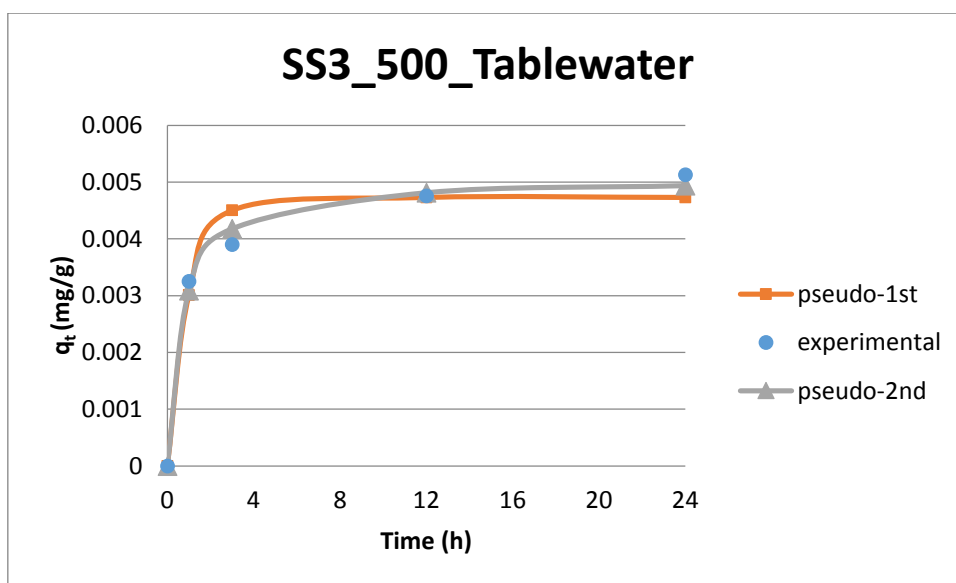
Σχήμα 72: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Androsterone από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.



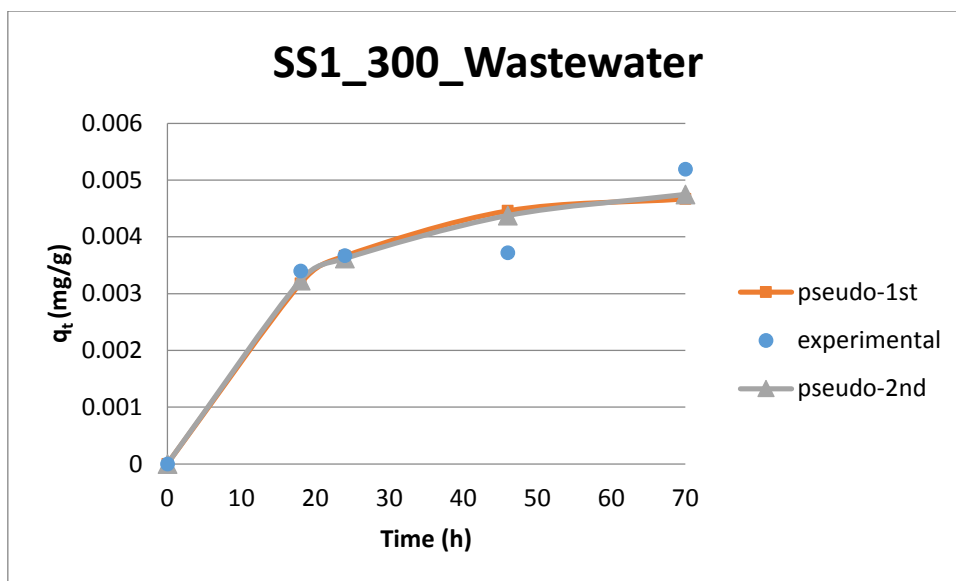
Σχήμα 73: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Androsterone από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.



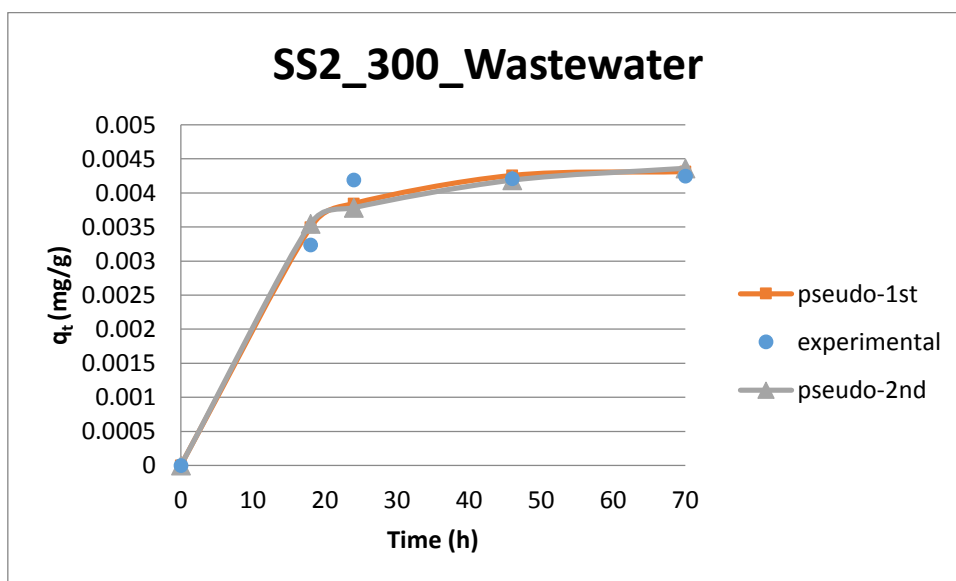
Σχήμα 74: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Androsterone από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.



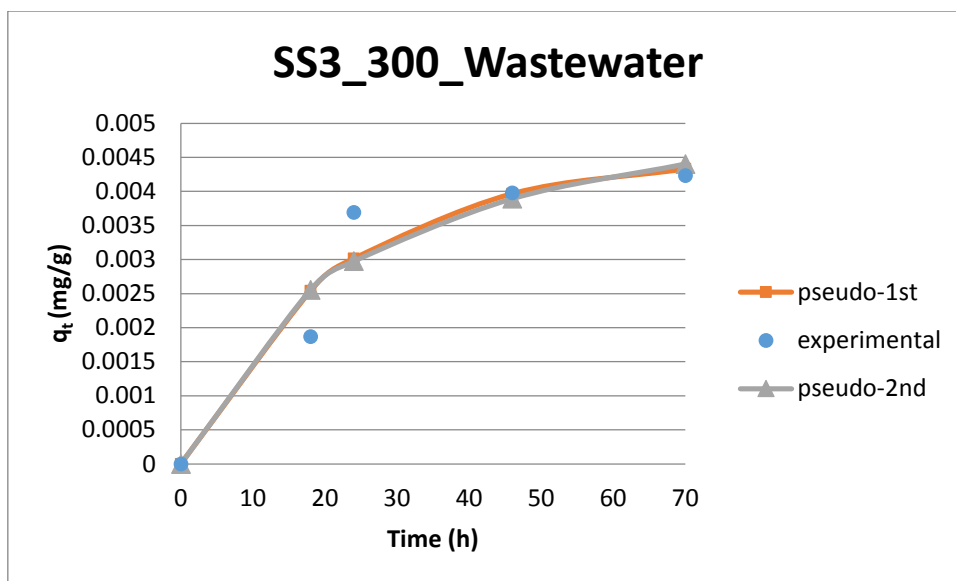
Σχήμα 75: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Androsterone από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.



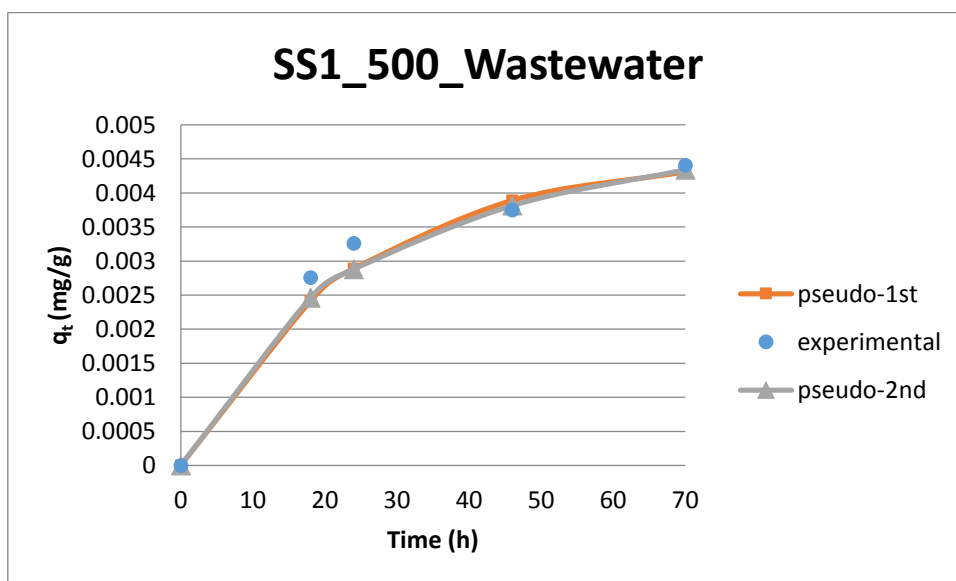
Σχήμα 76: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Androsterone από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.



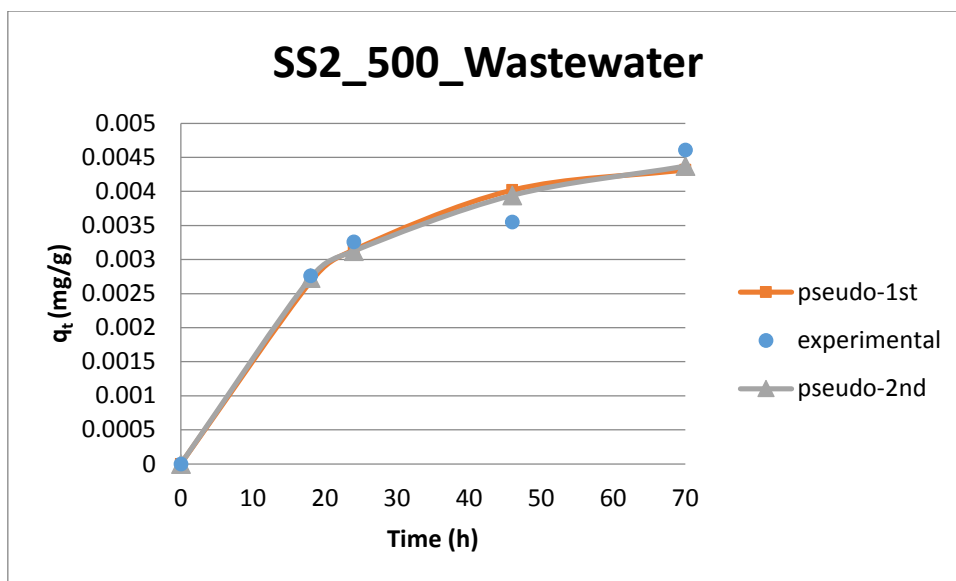
Σχήμα 77: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Androsterone από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.



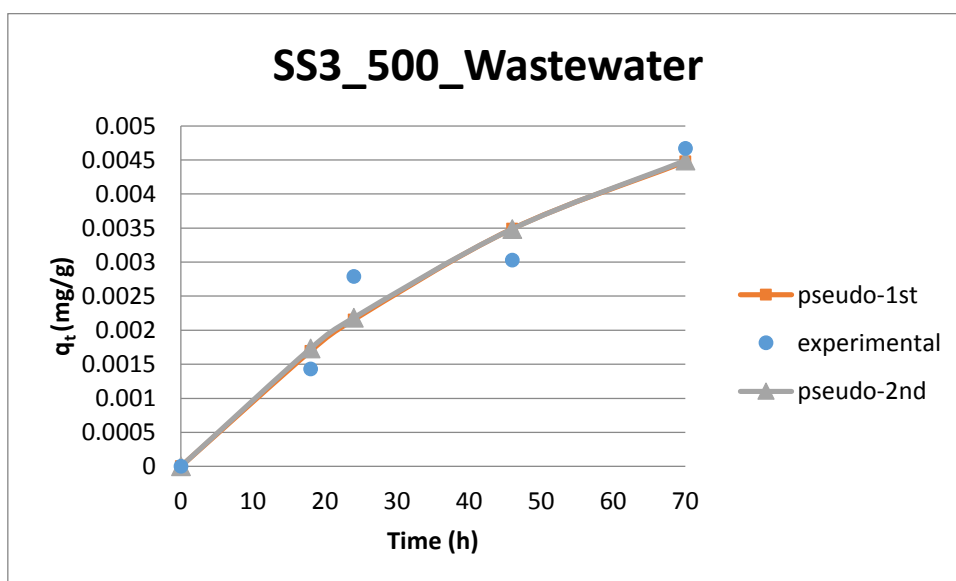
Σχήμα 78: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Androsterone από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.



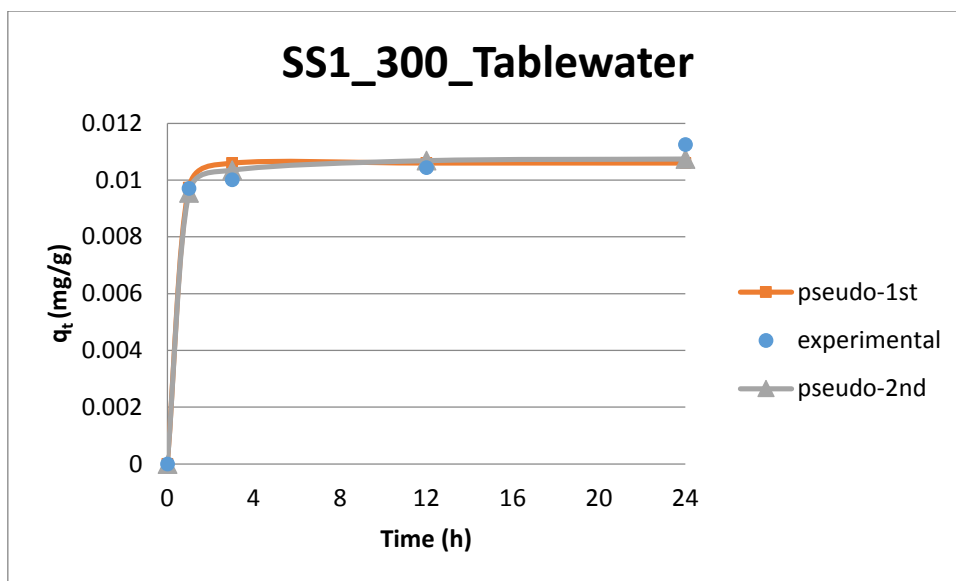
Σχήμα 79: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Androsterone από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.



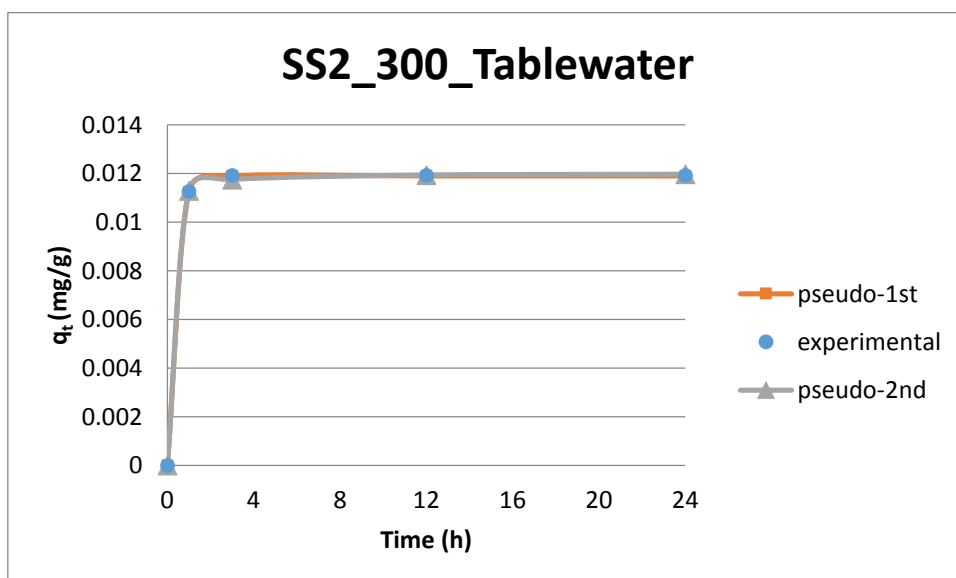
Σχήμα 80: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Androsterone από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.



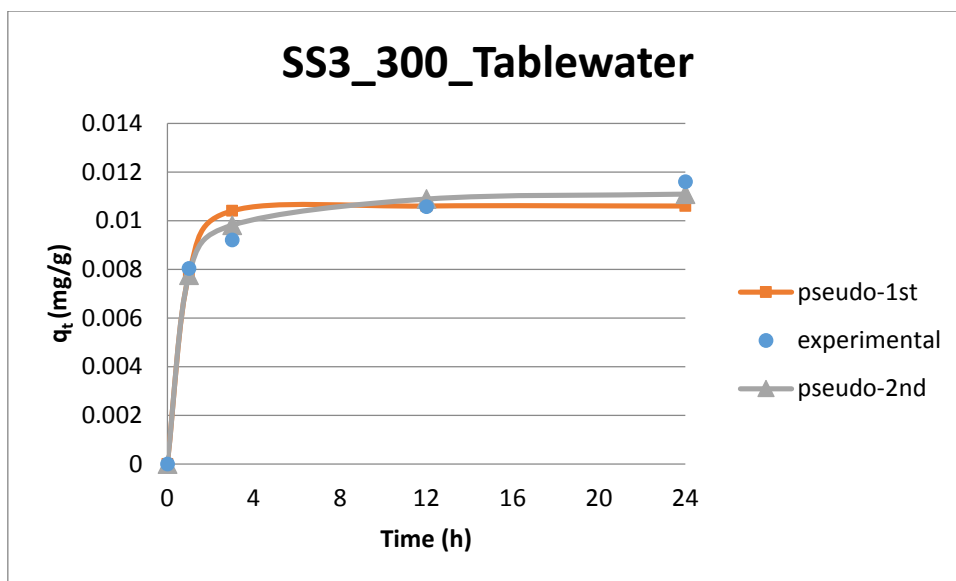
Σχήμα 81: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της Androsterone από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.



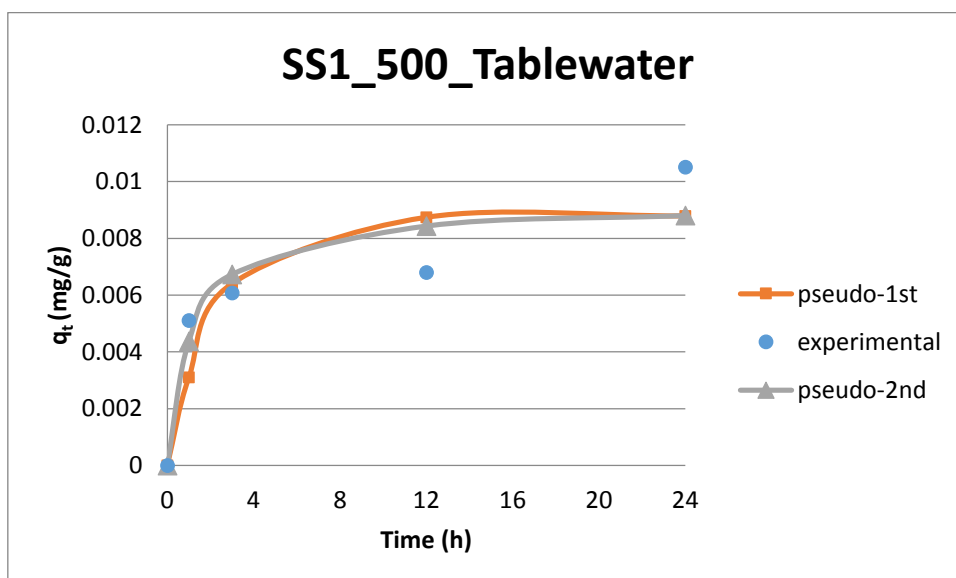
Σχήμα 82: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της E1 από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.



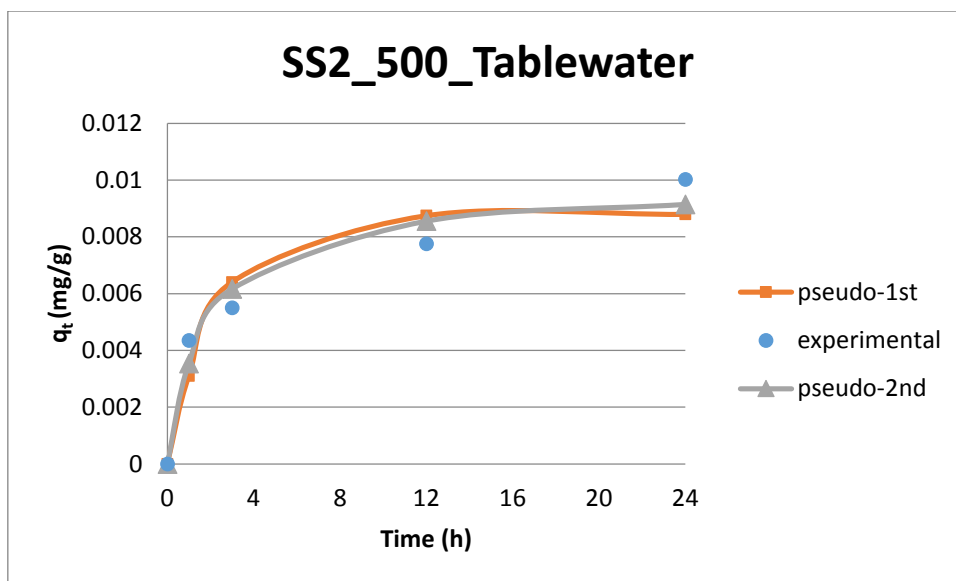
Σχήμα 83: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της E1 από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.



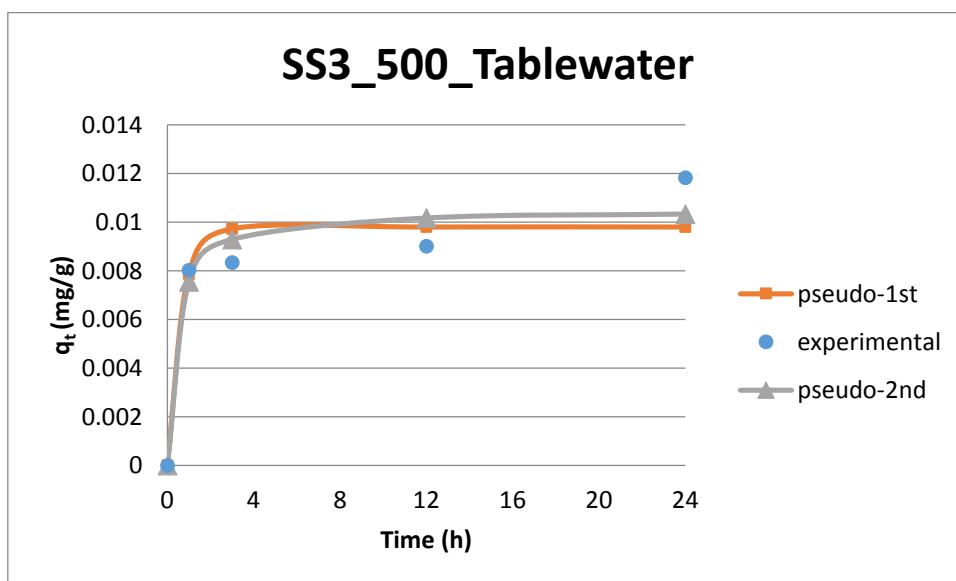
Σχήμα 84: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της E1 από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.



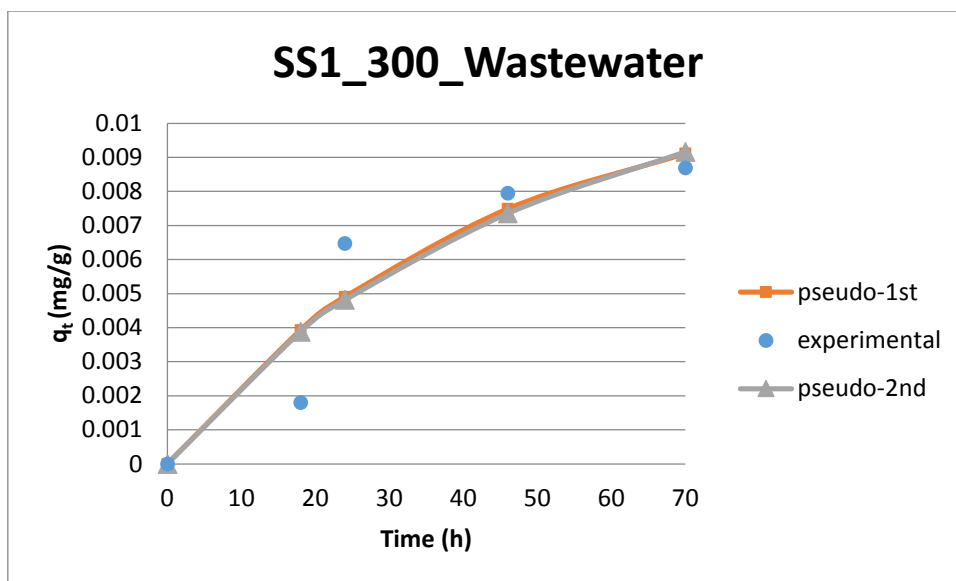
Σχήμα 85: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της E1 από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.



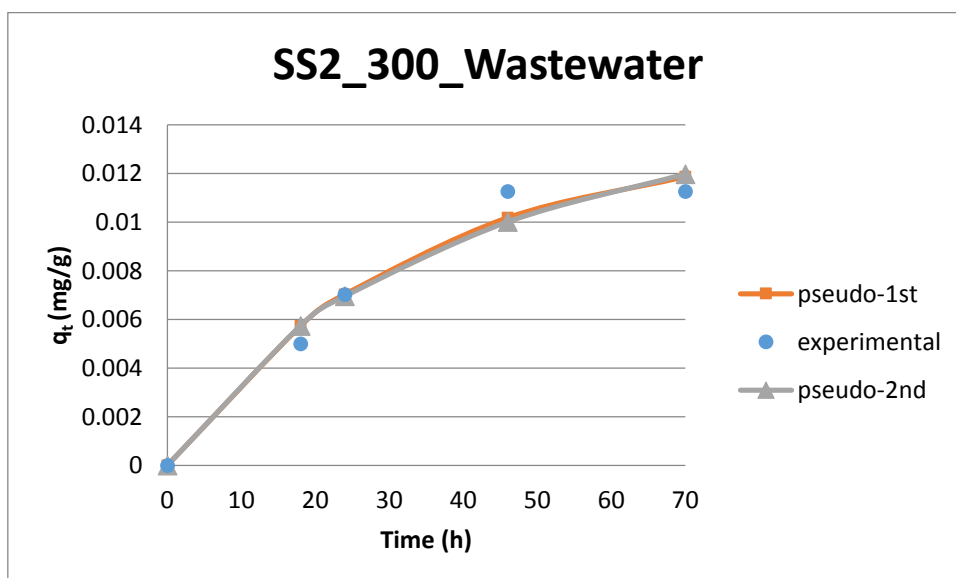
Σχήμα 86: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της E1 από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.



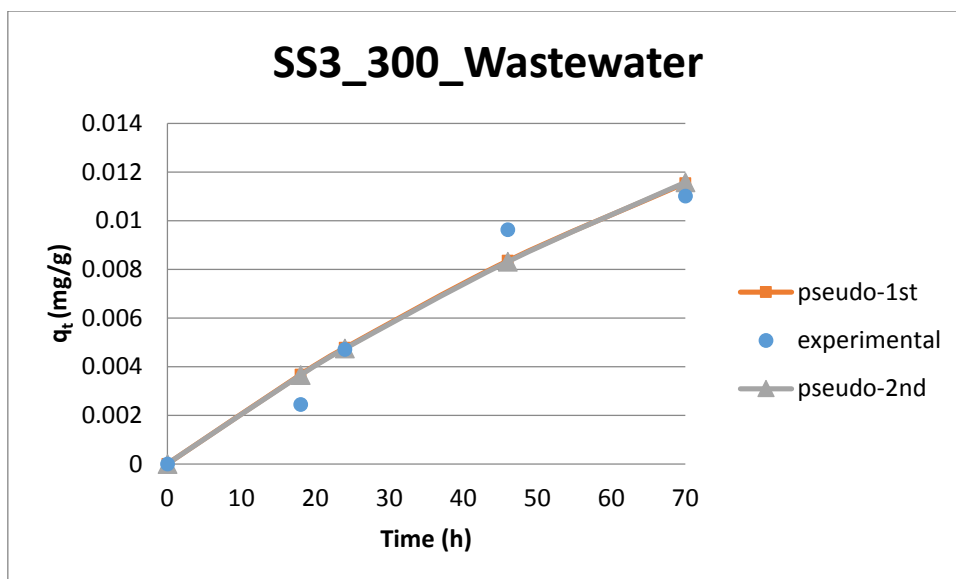
Σχήμα 87: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της E1 από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.



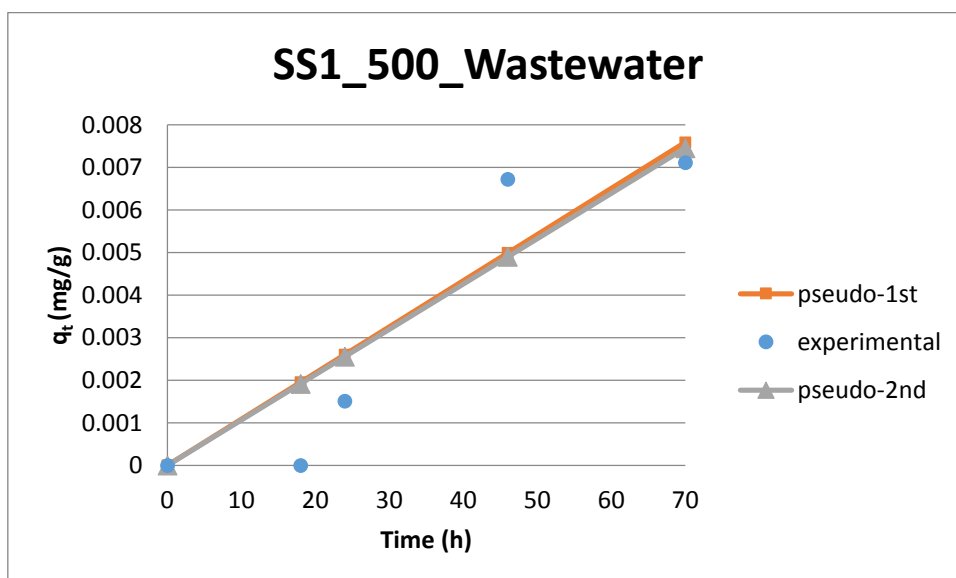
Σχήμα 88: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της E1 από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.



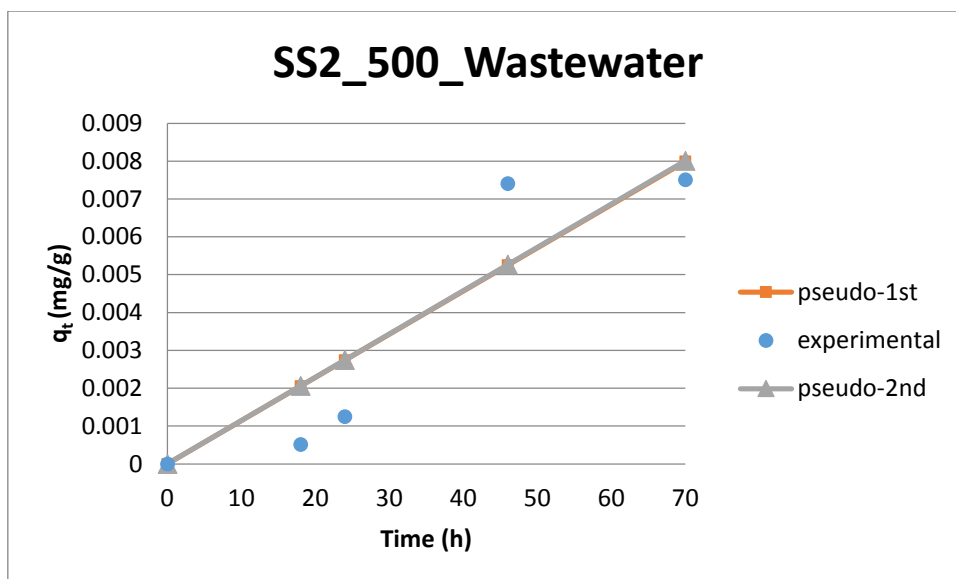
Σχήμα 89: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της E1 από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.



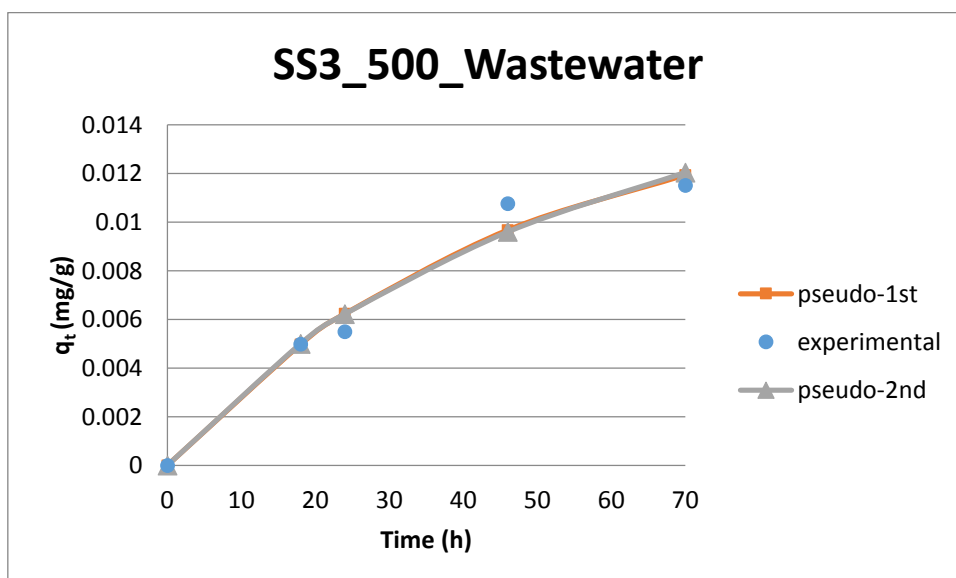
Σχήμα 90: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της E1 από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.



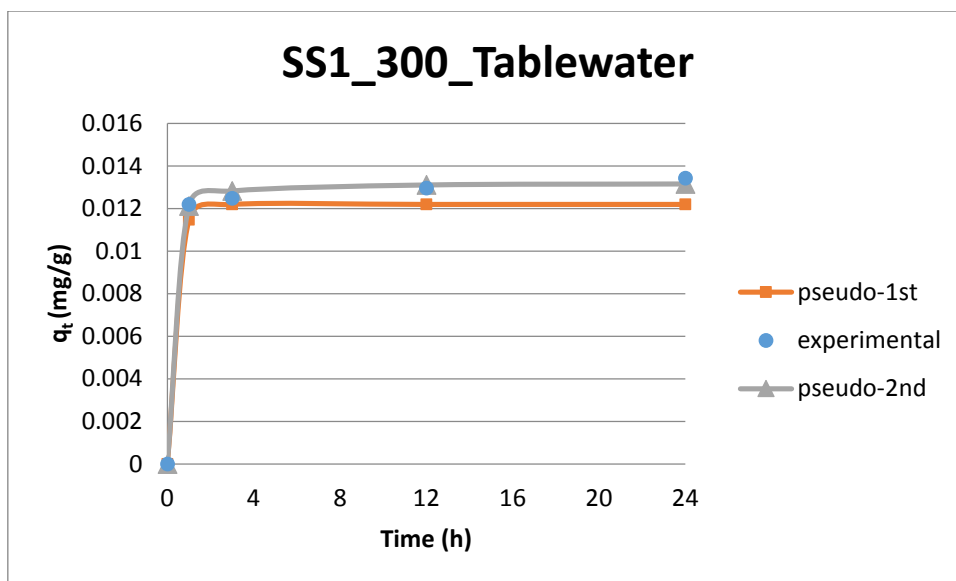
Σχήμα 91: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της E1 από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.



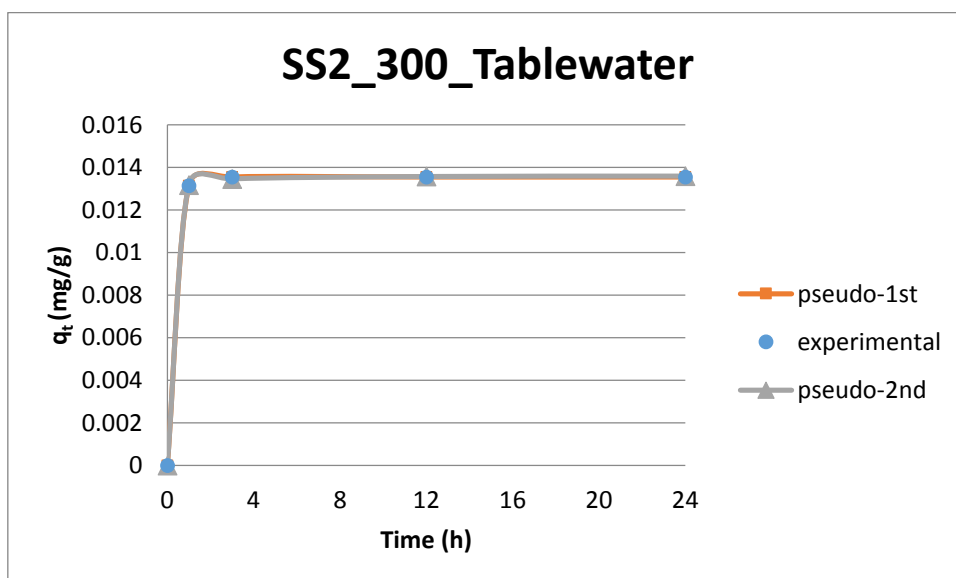
Σχήμα 92: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της E1 από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.



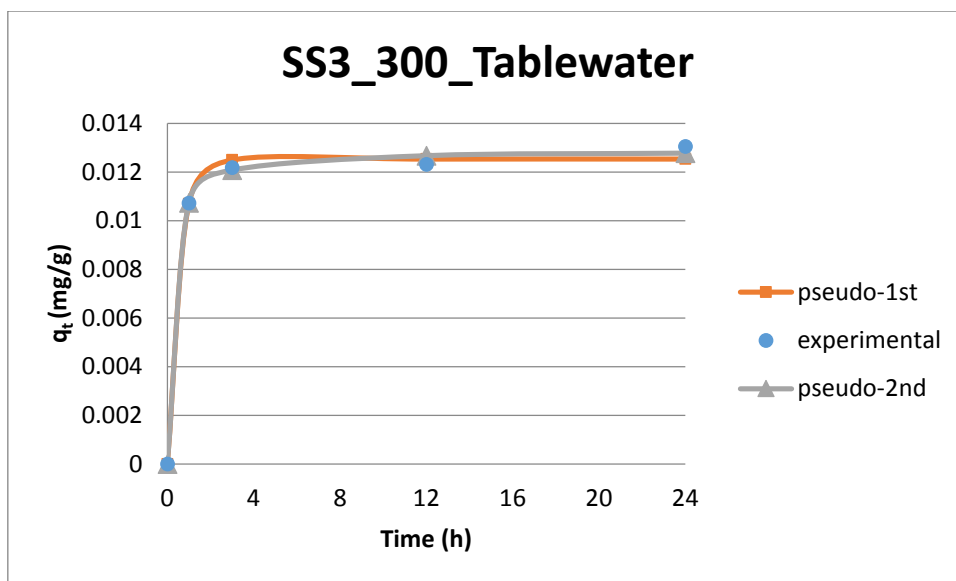
Σχήμα 93: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της E1 από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.



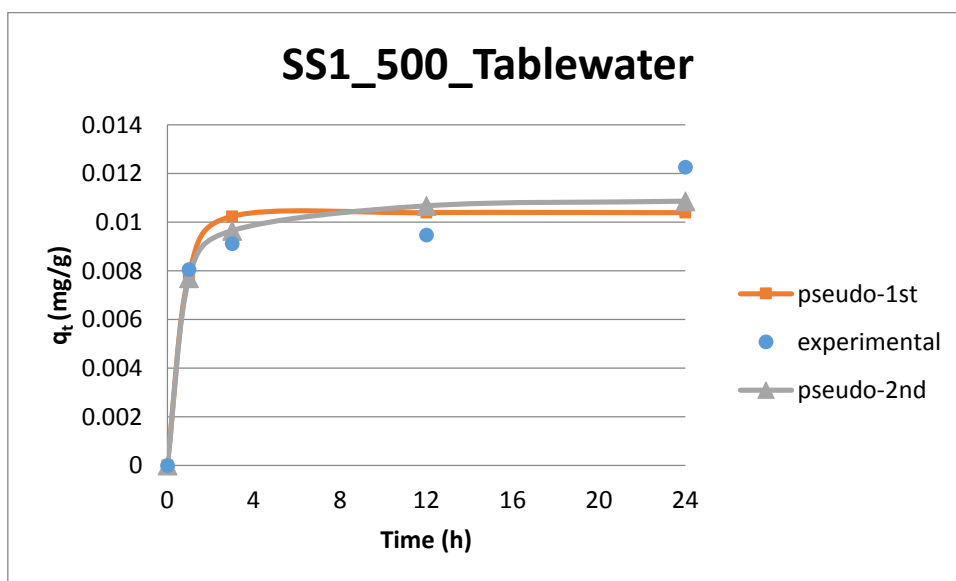
Σχήμα 94: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της EE2 από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.



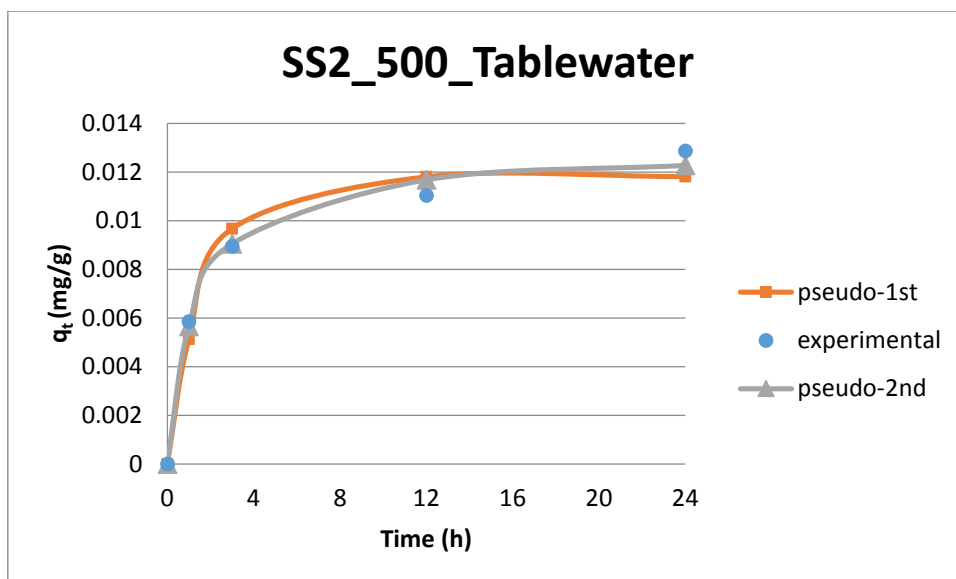
Σχήμα 95: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της EE2 από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.



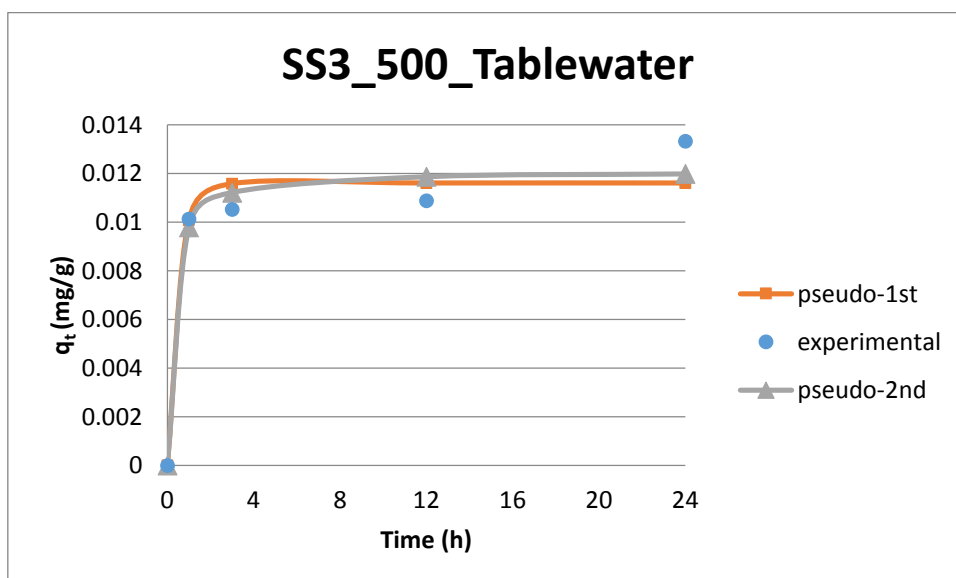
Σχήμα 96: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της EE2 από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.



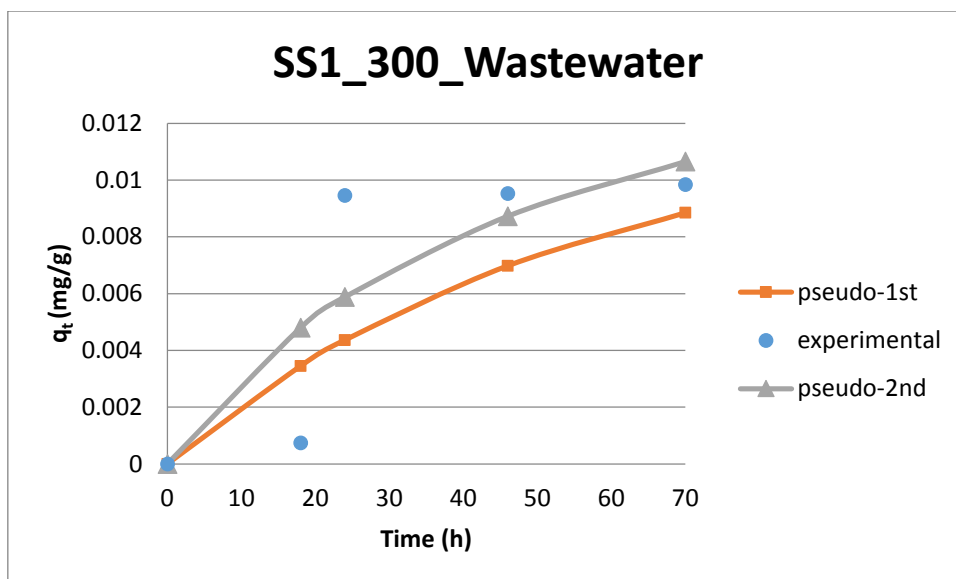
Σχήμα 97: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της EE2 από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.



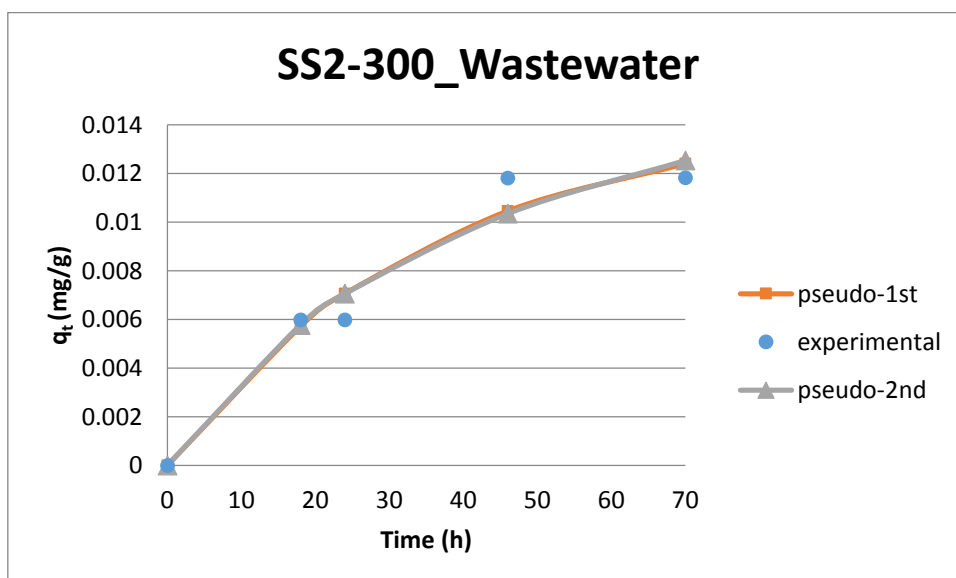
Σχήμα 98: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της EE2 από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.



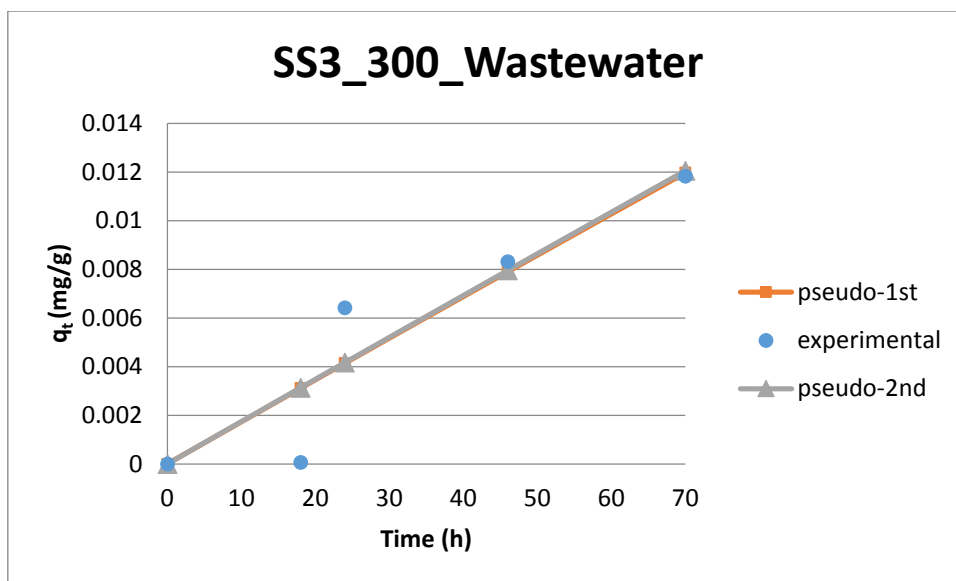
Σχήμα 99: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της EE2 από δείγμα επιτραπέζιου νερού, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.



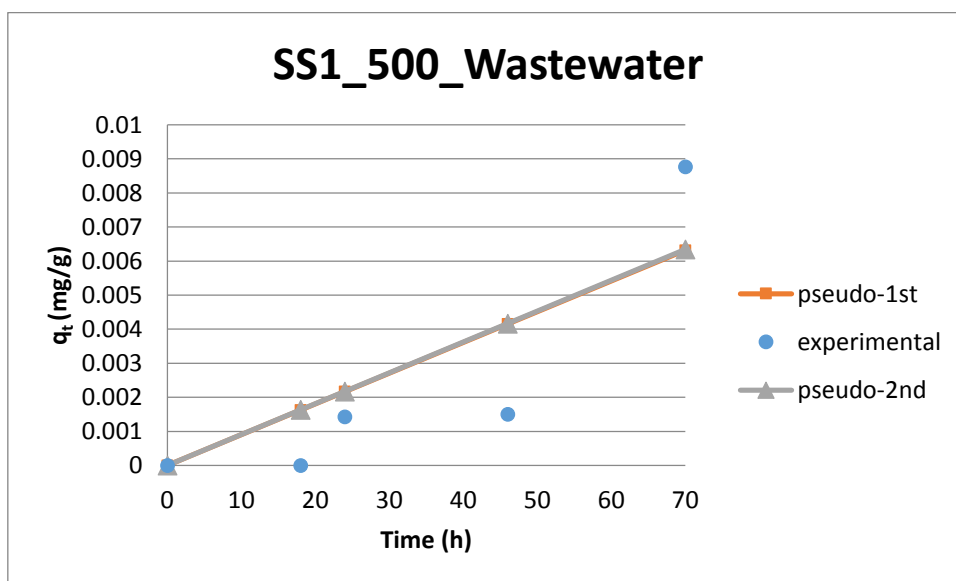
Σχήμα 100: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της EE2 από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_300.



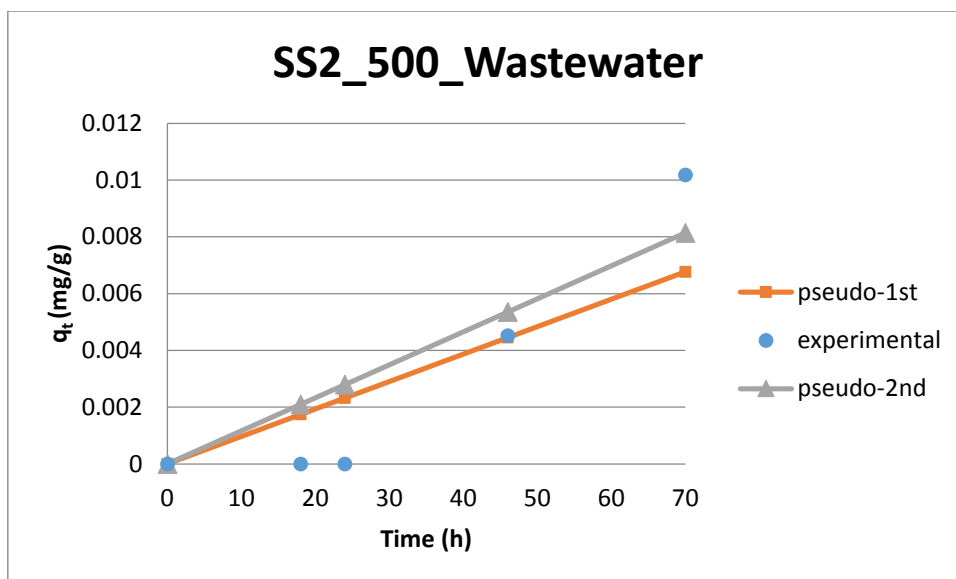
Σχήμα 101: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της EE2 από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_300.



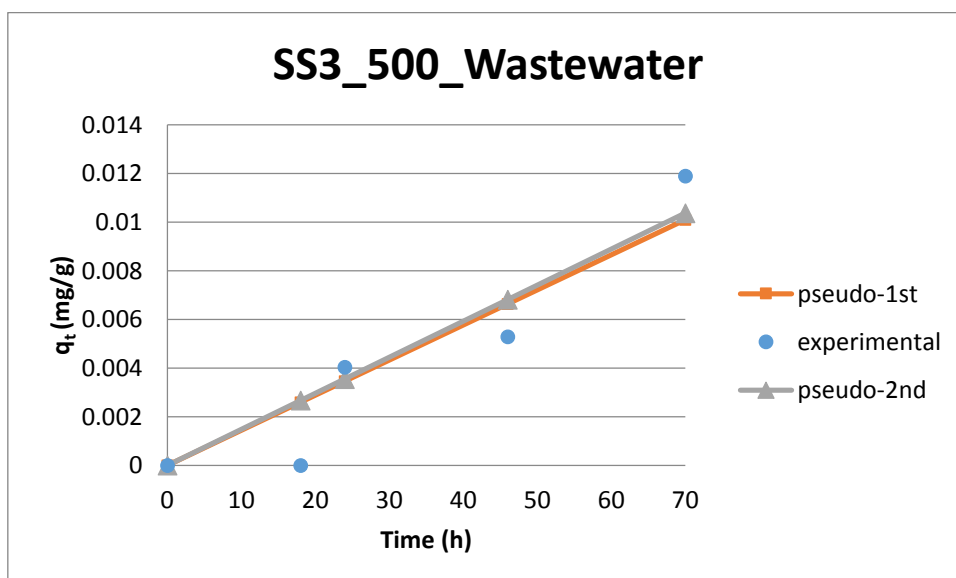
Σχήμα 102: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της EE2 από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_300.



Σχήμα 103: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της EE2 από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS1_500.



Σχήμα 104: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της EE2 από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS2_500.

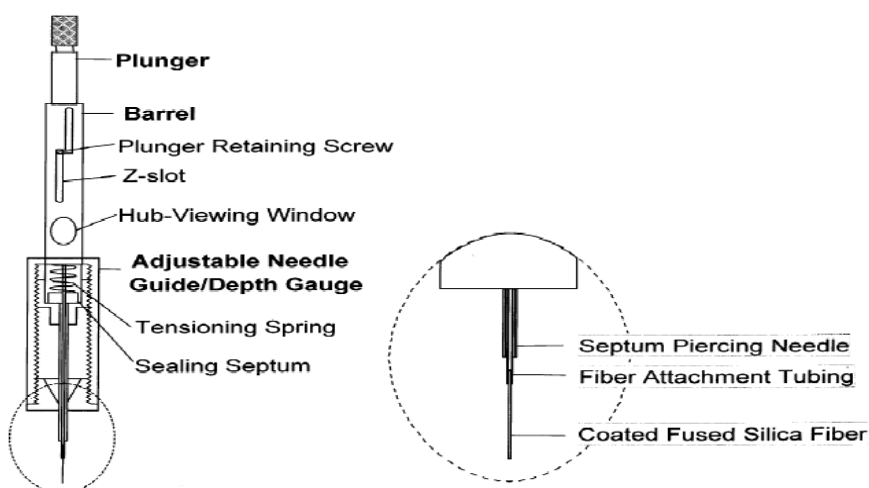


Σχήμα 104: Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της EE2 από δείγμα δευτεροβάθμιας εκροής, με χρήση του βιοεξανθρακώματος BC_SS3_500.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV

Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης (SPME)

Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης (Solid-Phase-Micro-Extraction, SPME) αποτελεί μία διεργασία εκχύλισης υγρού-στερεού, η οποία στηρίζεται στη ρόφηση των αναλυτών από την στερεή φάση εκχύλισης της ίνας. Η διάταξη (Εικόνα 10) περιλαμβάνει μία επαναχρησιμοποιούμενη σύριγγα (holder), μέσα στην οποία βρίσκεται τοποθετημένη μία ίνα από τηγμένο διοξείδιο του πυριτίου (fused silica), το οποίο είναι περαιτέρω επικαλυμμένο από υμένιο πολυακρυλικού υλικού (PA) ή και από κάποιο διαφορετικό υλικό [Eisert & Pawliszyn, 1997].

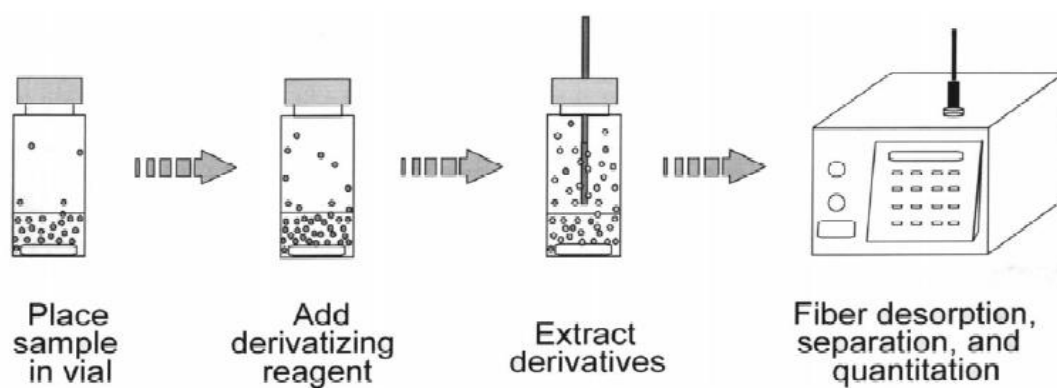


Εικόνα 10: Περιγραφή διάταξης SPME [Lord & Pawliszyn, 2000].

Η διαδικασία περιλαμβάνει την τοποθέτηση της σύριγγας σε αεροστεγώς σφραγισμένο φιαλίδιο, όπου και παραμένει για κάποιο χρονικό διάστημα, μέχρι να επέλθει η ισορροπία των υπό μελέτη χημικών ενώσεων με τη στερεά φάση. Σε αυτό το σημείο είναι αναγκαίο να τονιστεί ότι εάν η διαδικασία διακοπεί πριν από τον απαιτούμενο χρόνο ισορροπίας, τότε πιθανότατα η μέτρηση δεν θα είναι έγκυρη, καθώς θα έχει ροφηθεί ένα μέρος μόνο από τις ουσίες. Τέλος, η σύριγγα αφαιρείται

από το φιαλίδιο και τοποθετείται άμεσα σε αέριο χρωματογράφο, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η εκρόφιση των ενώσεων στο μηχανήμα, οδηγώντας στην συλλογή αποτελεσμάτων με τη μορφή χρωματογραφήματος [Lord & Pawliszyn, 2000].

Η επιτυχία της εκχύλισης SPME εξαρτάται και από την εύρεση των βέλτιστων παραμέτρων για την ενίσχυση της προσρόφησης των υπό μελέτη ουσιών από την ίνα. Οι παράμετροι αυτές είναι το pH, η θερμοκρασία του διαλύματος, ο ρυθμός ανάδευσης, η πίεση και η ιοντική ισχύς του διαλύματος. Για τη βελτίωση της ιοντικής ισχύος προστίθεται συνήθως κάποιο άλας, όπως για παράδειγμα το χλωριούχο νάτριο.

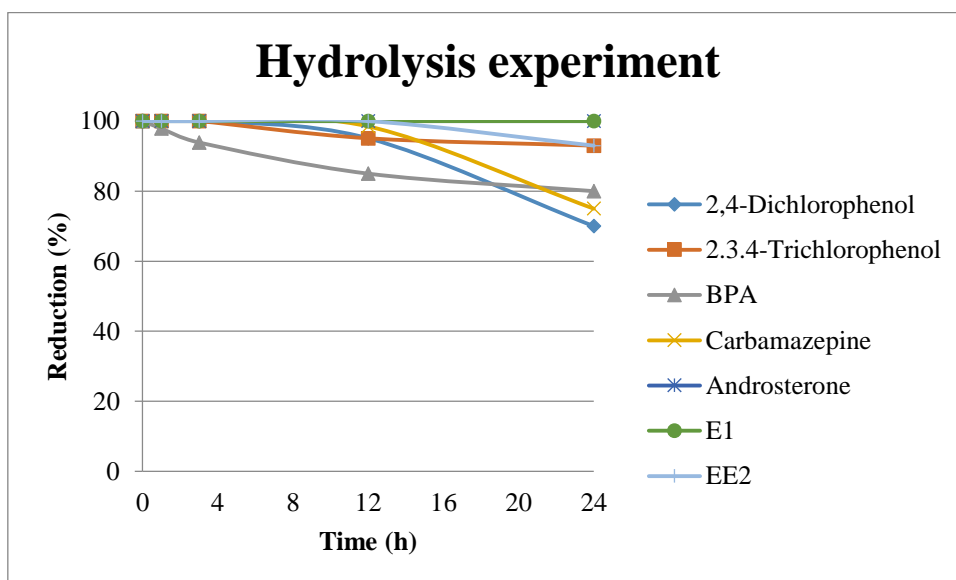


Εικόνα 11: Διάγραμμα ροής SPME [Lord & Pawliszyn, 2000].

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V

Αποτελέσματα μελέτης επίδρασης της υδρόλυσης

Τα πειράματα της υδρόλυσης πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να διαπιστώσουμε το ασφαλές χρονικό διάστημα κατά το οποίο μπορούμε να πραγματοποιήσουμε πειράματα, χρησιμοποιώντας το ίδιο αρχικό διάλυμα (Initial), προτού το αντικαταστήσουμε με νέο. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων υδρόλυσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 21.



Σχήμα 105: Επίδραση της υδρόλυσης στη μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων σε επιτραπέζιο νερό.

Από το Σχήμα 21 παρατηρεί κανείς ότι το φαινόμενο της υδρόλυσης είναι όντως υπαρκτό για τις ουσίες μας, οι οποίες από το χρονικό διάστημα των 12h και μετά, αρχίζουν να υποβαθμίζονται στο διάλυμα. Μάλιστα, στο χρονικό διάστημα των 24h παρατηρείται μείωση στο εύρος του 10-30% για την πλειοψηφία των ρύπων, κάτι το οποίο μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το αρχικό διάλυμα που παρασκευάζαμε, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την πραγματοποίηση πειραμάτων για μέγιστο χρονικό διάστημα ίσο με 24h.