



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ

**ΤΙΤΛΟΣ: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ ΣΤΑ**  
**ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΟΥ**  
**ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΟΣ**

Μεταπτυχιακή Διατριβή  
Βογιατζάκης Σταμάτης



**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**Αν. Καθηγητής Κονσολάκης Μιχαήλ (Επιβλέπων)**

**Αν. Καθηγητής Παπαευθυμίου Σπύρος**

**Καθηγητής Κορνίτσας Κωνσταντίνος**

## Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία με τίτλο «Επίδραση των συνθηκών πυρόλυσης ελαιοπυρήνα στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος» πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εκπαίδευσής μου στο πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Συστήματα Παραγωγής» στη Σχολή Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης κ. Κονσολάκη Μιχαήλ για την ανάθεση του θέματος της μεταπτυχιακής εργασίας μου και για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου πρόσφερε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Επίκουρο καθηγητή Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο και την κ. Τυροβολά Κωνσταντίνα για την πολύτιμη βοήθειά τους τόσο για την διεκπεραίωση των πειραμάτων προσρόφησης στο εργαστήριο του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος αλλά και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της διπλωματικής.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Κομνίτσα Κωνσταντίνο και την Διδάκτορα Κρητικάκη Άννα για την διεκπεραίωση των πειραμάτων χαρακτηρισμού στο εργαστήριο του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων αλλά και για την συνεχή υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω εκ βάθους καρδιάς την οικογένειά μου και όλους τους φίλους μου που με στήριζαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

## Περίληψη

Στο πλαίσιο της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής μελετήθηκε σε πρώτη φάση η παραγωγή βιοεξανθρακώματος από ελαιοπυρήνα που προέρχεται από την εταιρία ABEA που εδρεύει στα Χανιά και αποτελεί προϊόν επεξεργασίας των καρπών ελαιόδεντρου που ελήφθησαν από τις τοπικές αγροτικές καλλιέργειες του νομού Χανίων. Με χρήση του παραπάνω δείγματος, πραγματοποιήθηκε η παραγωγή βιοεξανθρακωμάτων σε δύο θερμοκρασίες πυρόλυσης (450 °C και 550 °C).

Μετά το στάδιο της παραγωγής των βιοεξανθρακωμάτων, ακολούθησε ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός τους. Πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για τον προσδιορισμό της απόδοσης της πυρόλυσης, των ποσοστών της τέφρας, της πτητικής ύλης, του pH, της ειδικής επιφάνειας, όπως και ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας FT/IR, θερμοβαρυμετρική ανάλυση TG και στοιχειακή ανάλυση των βιοεξανθρακωμάτων. Από τις συγκεκριμένες αναλύσεις προέκυψε ότι το βέλτιστο από τα δύο βιοεξανθρακώματα, βάσει φυσικοχημικών ιδιοτήτων, ήταν αυτό που προέκυψε από την πυρόλυση στην θερμοκρασία των 550 °C.

Το επόμενο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας αφορούσε στη μελέτη απομάκρυνσης της αντιβιοτικής ουσίας ciprofloxacin, με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος σταθερού pH 7 και των δύο βιοεξανθρακωμάτων ως προσροφητές. Αρχικά μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα των δύο βιοεξανθρακωμάτων σε συγκέντρωση της αντιβιοτικής ουσίας (ciprofloxacin) 25  $\mu\text{mol/L}$  σε θερμοκρασία 25 °C. Επειδή η προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος στους 550 °C ήταν ανώτερη από αυτή του βιοεξανθρακώματος στους 450 °C, η συνέχιση των πειραμάτων προσρόφησης έγινε αποκλειστικά με το πρώτο.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας (25 °C και 40 °C) στην προσρόφηση της αντιβιοτικής ουσίας. Η προσρόφηση της ciprofloxacin στα δείγματα του βιοεξανθρακώματος των 550 °C, μελετήθηκε με τα μοντέλα Langmuir (συντελεστής συσχέτισης  $R^2 > 0,989$ ) και Freundlich (συντελεστής συσχέτισης  $R^2 > 0,894$ ). Συγκεκριμένα, ο ρυθμός προσρόφησης στους 40 °C ήταν μεγαλύτερος, σε σχέση με τον ρυθμό στη θερμοκρασία των 25 °C, 0,017  $\mu\text{mol/mg}$  και 0,015  $\mu\text{mol/mg}$ , αντίστοιχα.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μοντελοποίηση των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης χρησιμοποιώντας τα κινητικά μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης. Για την προσομοίωση των αποτελεσμάτων έγινε χρήση του excel για την γραμμική μορφή και του προγράμματος Sigmaplot 12 για την μη γραμμική μορφή των δύο κινητικών μοντέλων. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης έδειξαν ότι το κινητικό μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης προσομοιώνει καλύτερα τα πειραματικά

δεδομένα προσρόφησης της ciprofloxacin (συντελεστής συσχέτισης  $R^2 > 0,964$ ), με τη γραμμική μορφή να υπερισχύει.

## Abstract

In the framework of this postgraduate thesis, the production of biochar from olive kernel was at first investigated. Olive kernel, which is a product of olive trees processing, obtained from the local agricultural crops of the prefecture of Chania, at the company ABEA. Biochar production was performed at two pyrolysis temperatures (450 °C and 550 °C).

After the production of biochars, their physicochemical assessment was carried out, involving the calculation of pyrolysis yield, char content, pH, volatile matter and surface area. In addition, FT/IR infrared spectroscopy analysis, TG thermogravimetric analysis and elemental analyses were carried out. It was determined that the optimum biochar, in terms of its physicochemical properties, was that obtained from the pyrolysis at 550 °C.

The removal of the antibiotic ciprofloxacin at pH 7 using both biochars as adsorbents, was next explored. The adsorption capacity of each biochar was initially studied at 25 °C using a concentration of ciprofloxacin 25 µmol/L. It was revealed that the adsorption capacity of the biochar produced at 550 °C was higher than that obtained at 450 °C.

The next step involved the effect of temperature (25 °C and 40 °C) on the absorption of the antibiotic ciprofloxacin over the optimum biochar, i.e. that produced at 550 °C. The absorption of ciprofloxacin at 550 °C was studied using the Langmuir ( $R^2 > 0.989$ ) and Freundlich models ( $R^2 > 0.894$ ). More specifically, the adsorption rates were 0.017 µmol/mg and 0.015 µmol/mg at 40°C and 25 °C, respectively.

Finally, kinetic adsorption experiments were modeled using the pseudo-first and pseudo-second order kinetic models. The results were simulated using the Excel for Windows and the Sigmaplot 12 programs for the linear and the nonlinear form of the two kinetic models. The results of this study showed that the pseudo-second-order kinetic model simulates better the experimental data (correlation coefficient  $R^2 > 0.964$ ), with the linear form to be the predominant one.

## Πίνακας Περιεχομένων

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....</b>	<b>2</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</b>	<b>3</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>5</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....</b>	<b>8</b>
<b>1.1 ΠΥΡΟΛΥΣΗ.....</b>	<b>8</b>
1.1.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ .....	8
1.1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ .....	8
1.1.3 ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ .....	9
1.1.3.1 Υγρά προϊόντα – Βιοέλαιο .....	9
1.1.3.2 Αέρια προϊόντα – Βιοαέριο σύνθεσης (Bio – syngas) .....	9
1.1.3.3 Στερεά προϊόντα – Βιοεξανθράκωμα (Biochar) .....	10
1.1.4 ΕΙΔΗ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ .....	10
1.1.5 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΥΡΟΛΥΣΗΣ.....	11
<b>1.2 ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ.....</b>	<b>13</b>
1.2.1 Δομή βιοεξανθρακώματος .....	13
1.2.2 Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων από νερά.....	14
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.....</b>	<b>17</b>
2.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ .....	17
2.2 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΦΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	18
2.3 ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ .....	18
2.3.1 ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ LANGMUIR .....	18
2.3.2 ΙΣΟΘΕΡΜΟΣ FREUNDLICH .....	19
2.4 Μελέτη κινητικών μοντέλων στα πειράματα προσρόφησης .....	20
2.4.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΨΕΥΔΟ-ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ .....	20
2.4.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΨΕΥΔΟ-ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ.....	21
<b>3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΥΛΙΚΑ.....</b>	<b>22</b>
3.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ.....	22
3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ .....	22
3.3 Μεθοδολογία προσρόφησης .....	24
3.3.1 Αντιδραστήρια και πειραματικός εξοπλισμός .....	24
3.3.2 Παρασκευή διαλυμάτων .....	25
3.3.3 Πειράματα προσρόφησης.....	26
3.3.4 Αναλυτική μέθοδος.....	26
<b>4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>	<b>29</b>
4.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΒΙΟΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΩΝ ΕΠ450 ΚΑΙ ΕΠ550 .....	29
4.1.1. Ιδιότητες.....	29
4.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση .....	30
4.1.3 Ανάλυση TG – DTG .....	30
4.1.4 Ανάλυση FTIR .....	32

4.1.5 pH <sub>zp</sub> .....	34
4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ .....	35
4.2.1 Προσροφητική ικανότητα ΕΠ450 και ΕΠ550 .....	35
4.2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ .....	36
4.2.3 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ .....	38
4.2.3.1 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ CIPROFLOXACIN ΜΕ ΕΠ550 ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 25 °C ....	38
4.2.3.2 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ CIPROFLOXACIN ΜΕ ΕΠ550 ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 40 °C ....	39
4.2.3.3 LANGMUIR ΚΑΙ FREUNDLICH .....	40
4.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ .....	42
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>43</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>44</b>
ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	44
ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	44

## Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό υπόβαθρο

### 1.1 Πυρόλυση

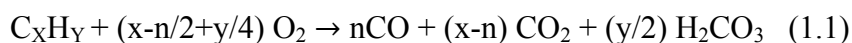
#### 1.1.1 Βασικές αρχές πυρόλυσης

Η πυρόλυση αποτελεί μία θερμική επεξεργασία καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες (300 – 1200 °C) υπό συνθήκες απουσίας οξειδωτικού μέσου (οξυγόνο). Μέσω ενός συνδυασμού πολύπλοκων μηχανισμών θερμικής διάσπασης επιτυγχάνεται η θερμική αποσύνθεση της οργανικής ύλης που περιέχεται στη βιομάζα. Η πυρόλυση αποτελεί, συγκριτικά με τις εναλλακτικές διεργασίες θερμικής επεξεργασίας (καύση, αεριοποίηση), τη λιγότερο ρυπογόνα μέθοδο, καθώς τα προϊόντα της έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε οξείδια του θείου (SO<sub>x</sub>) και οξείδια του αζώτου (NO<sub>x</sub>). Έτσι περιορίζεται η εκπομπή των αερίων του θερμοκηπίου, συμβάλλοντας στην μείωση της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Παρόλο που οι περισσότερες οργανικές ουσίες είναι θερμικά ασταθείς, με την απουσία οξυγόνου επιτυγχάνεται η θέρμανσή τους πάνω από το όριο θερμικής σταθερότητας, και παράγονται προϊόντα, που χωρίζονται σε τρία βασικά κλάσματα: αέριο, υγρό και στερεό (Tripathi et al., 2016). Επειδή σε συνθήκες εργαστηρίου είναι αδύνατη η παντελής απουσία οξυγόνου, το μέσο το οποίο παρέχεται σε έναν πυρολυτικό αντιδραστήρα για την πραγματοποίηση της θερμοδιάσπασης και της ελαχιστοποίησης των οξειδωτικών μέσων είναι το άζωτο υψηλής καθαρότητας (N<sub>2</sub>-99,9 %) (Βάμβουκα, 2009).

Η πυρόλυση είναι μια ταχέως αναπτυσσόμενη διεργασία που έχει μεγάλη προσαρμοστικότητα. Χρησιμοποιείται ως ένα πολύ ισχυρό εργαλείο για τη μείωση του όγκου των αποβλήτων και την μετατροπή τους σε προϊόντα με προστιθέμενη αξία όπως το βιοέλαιο, το βιοαέριο και το βιοεξανθράκωμα. Η επεξεργασία της βιομάζας γίνεται εύκολα αν και σε ορισμένες περιπτώσεις για να καταστεί η διαδικασία αποτελεσματικότερη πρέπει να γίνει προεπεξεργασία της. Η ευελιξία της διαδικασίας τόσο σε σχέση με τον τύπο της βιομάζας που χρησιμοποιείται όσο και με τις συνθήκες λειτουργίας της, την καθιστά μία από τις αποτελεσματικότερες θερμικές τεχνικές επεξεργασίας των αποβλήτων (Tripathi et al., 2016).

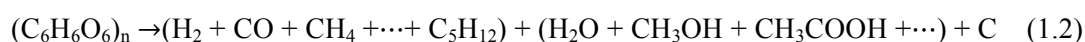
#### 1.1.2 Μηχανισμός της πυρόλυσης

Η διεργασία της πυρόλυσης είναι ισχυρά ενδόθερμη και απαιτεί μία εξωτερική πηγή ενέργειας. Στη εξαιρετικά περίπλοκη διεργασία αυτή λαμβάνουν χώρα πολλές διαφορετικές χημικές αντιδράσεις ανάμεσα στις οργανικές ενώσεις της βιομάζας. Στην περίπτωση που υπάρχει έστω και μικρή ποσότητα οξυγόνου, πραγματοποιείται σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:





Η πυρόλυση περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια, την πρωτεύουσα και την δευτερεύουσα πυρόλυση. Κατά την πρωτεύουσα πυρόλυση, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, λαμβάνει χώρα η αποπτηκοποίηση της βιομάζας στα βασικά πυρολυτικά παράγωγα, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζονται καρβοξυλικές, καρβονυλικές και υδροξυλικές ομάδες. Κατά την δευτερεύουσα πυρόλυση πραγματοποιείται η διάσπαση των πιο ανθεκτικών ενώσεων, η οποία μετατρέπει τη βιομάζα σε άνθρακα ή αέρια όπως  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  και  $\text{CO}_2$ . Μερικά πτητικά βιομόρια επανασυμπυκνώνονται σε μία υδατική φάση που ονομάζεται βιοέλαιο. Η παραπάνω διαδικασία μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη αντίδραση (Tripathi et al., 2016):



### 1.1.3 Προϊόντα πυρόλυσης

#### 1.1.3.1 Υγρά προϊόντα – Βιοέλαιο

Τα υγρά προϊόντα της πυρόλυσης αποτελούνται από ένα σκουρόχρωμο μίγμα νερού, σε περιεκτικότητα 15-35 %, και μία σειρά οργανικών χημικών ενώσεων, ιδιαίτερα οξυγονομένων υδρογονανθράκων, σε περιεκτικότητα 55-75 %. Η περιεκτικότητα οξυγόνου στο παραγόμενο βιοέλαιο εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων της αρχικής βιομάζας, την θερμοκρασία πυρόλυσης και τον χρόνο παραμονής της βιομάζας στον κλίβανο της πυρόλυσης. Η απόδοση του παραγόμενου βιοελαίου κυμαίνεται από 50 έως 70 %κ.β. (Βάμβουκα, 2009, Hu et al., 2019).

Το βιοέλαιο αποτελεί μία ανανεώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, λόγω των χαμηλών εκπομπών αέριων ρύπων, όπως  $\text{NO}_x$  και  $\text{SO}_x$ , κατά την καύση του. Ωστόσο, παρουσιάζει υψηλή περιεκτικότητα σε νερό, μεγάλο αριθμό οργανικών συστατικών όπως οξέα, αλκοόλες, κετόνες, φουράνια, φαινόλες κ.α., καθώς και οξυγονούχες ενώσεις. Επίσης έχει πολλά δραστικά μόρια, γεγονός που το καθιστά ασταθές (Hu et al., 2019). Επιπλέον χαρακτηρίζεται από χαμηλό σημείο ανάφλεξης, διαβρωτικότητα, χαμηλό pH, υψηλό ιξώδες και μεγάλο ποσοστό υγρασίας. Προκειμένου λοιπόν 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, απαιτείται επιπλέον επεξεργασία του (Tripathi et al., 2016).

#### 1.1.3.2 Αέρια προϊόντα – Βιοαέριο σύνθεσης (Bio – syngas)

Το αέριο παράγωγο της πυρολυτικής διεργασίας αποτελείται από ένα σύνολο αερίων, όπως μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ), διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ), υδρογόνο ( $\text{H}_2$ ), αιθυλένιο ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), αιθάνιο ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) καθώς και κάποια οργανικά αέρια σε μικρότερες ποσότητες όπως προπάνιο ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ), οξείδια του αζώτου

(NO<sub>x</sub>), οξείδια του θείου και αλκοόλες χαμηλού αριθμού ατόμων άνθρακα (Βάμβουκα, 2009, Tao Kan et al., 2016).

#### 1.1.3.3 Στερεά προϊόντα – Βιοεξανθράκωμα (Biochar)

Το βιοεξανθράκωμα είναι κατάλληλο για περιβαλλοντικές εφαρμογές ως προσροφητικό υλικό αλλά και για γεωργικές εφαρμογές ως εδαφοβελτιωτικό (Ahmad et al., 2014).

Οι λειτουργικές συνθήκες της πυρόλυσης επηρεάζουν καθοριστικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος (Tripathi et al., 2016). Επίσης η παραγωγή του είναι συγκριτικά πιο οικονομική από αυτή του ενεργού άνθρακα και παρουσιάζει ανάλογες ιδιότητες, αποτελώντας έτσι μια υποσχόμενη λύση στην αγορά των προσροφητικών προϊόντων. Σύμφωνα με τον οργανισμό International Biochar Initiative (IBI), τα βιοεξανθρακώματα μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κλάσεις, ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε άνθρακα (Mohan et al., 2014):

- Κλάση 1: C > 60 % κ.β.
- Κλάση 2: 30 < C < 60 % κ.β.
- Κλάση 3: 10 < C < 30 % κ.β.

#### 1.1.4 Είδη πυρόλυσης

##### • Βραδεία – συμβατική πυρόλυση (Slow pyrolysis)

Η βραδεία πυρόλυση είναι η πιο διαδεδομένη τεχνολογία για τη βελτιστοποίηση της παραγωγής του στερεού κλάσματος της πυρόλυσης, με ταυτόχρονη παραγωγή των κλασμάτων σε μικρότερες ποσότητες (Inyang et al., 2015). Η βιομάζα πυρολύεται σε θερμοκρασίας έως 400 – 500 °C, με βραδύ ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας (0,1-1 °C /s) και χρόνο παραμονής στον πυρολυτικό αντιδραστήρα μεταξύ 5 και 30 min. Η αργή πυρόλυση ευνοεί τον σχηματισμό του άνθρακα, αλλά παράλληλα σχηματίζονται σε μικρότερη ποσότητα υγρά και αέρια προϊόντα. Ο χαμηλός ρυθμός θέρμανσης και ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής του ατμού ευνοούν τις δευτερογενείς αντιδράσεις. Επίσης, η παρουσία ατμού για μεγαλύτερο διάστημα επιτρέπει την απομάκρυνση των ατμών της δευτερογενούς αντίδρασης με αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής του στερεού εξανθρακώματος (Tripathi et al., 2016).

##### • Ταχεία πυρόλυση (fast pyrolysis)

Η ταχεία πυρόλυση χαρακτηρίζεται από υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (850-1250 °C), υψηλούς ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας (10-200 °C/s) και μικρούς χρόνους παραμονής (1-10 sec) στον πυρολυτικό αντιδραστήρα. Η ταχεία πυρόλυση χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοελαίου. Κατα μέσο όρο παράγονται 60-75 %

κ.β. υγρό, 15-25 % κ.β. στερεό και 10-20 % κ.β. μη συμπυκνωμένο αέριο προϊόν. Στόχος της διαδικασίας αυτής είναι η επίτευξη της μέγιστης θερμοκρασίας για την μείωση του χρόνου έκθεσης της βιομάζας ώστε να ελαχιστοποιηθεί ο σχηματισμός του άνθρακα. Το αρνητικό της διαδικασίας είναι ότι το παραγόμενο βιοέλαιο είναι διαβρωτικό λόγω της χαμηλής τιμής του pH (3,1-3,6) (Tripathi et al., 2016).

- **Ακαριαία πυρόλυση (Flash pyrolysis)**

Η ακαριαία πυρόλυση θεωρείται μία τροποποιημένη εκδοχή της ταχείας πυρόλυσης. Χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλούς ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας λειτουργίας στο εύρος των 900-1000 °C για χρόνους παραμονής 0,1-1s. Ο μεγάλος ρυθμός θέρμανσης σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία και τον χαμηλό χρόνο παραμονής των ατμών οδηγεί σε μεγάλη απόδοση βιοεξανθρακώματος με μικρό ποσοστό άνθρακα (Tripathi et al., 2016). Επίσης ένα από τα σημαντικά μειονεκτήματα της συγκεκριμένης διαδικασίας είναι το υψηλό κόστος λειτουργία της, το οποίο την καθιστά ασύμφορη για παραγωγές μικρής κλίμακας (Βάμβουκα, 2009).

### 1.1.5 Λειτουργικές παράμετροι πυρόλυσης

- Είδος βιομάζας

Ως βιομάζα μπορεί να οριστεί ένα πολύπλοκο οργανικό ή ανόργανο στερεό προϊόν που προκύπτει από ζωντανούς ή μη οργανισμούς και είναι διαθέσιμο στην φύση. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά της βιομάζας είναι η κυτταρίνη (25-50 %κ.β.), η ημικυτταρίνη (15-40 %κ.β.), η λιγνίνη (10-40 %κ.β.) και ένα μικρό κλάσμα ανόργανης ορυκτής ύλης (Tao Kan et al., 2016), τα οποία επηρεάζουν άμεσα την απόδοση του παραγόμενου προϊόντος (Tripathi et al., 2016). Τα χαρακτηριστικά της κάθε βιομάζας, και ιδιαίτερα η σύστασή της, η αρχική υγρασία και το μέγεθος των πόρων της, επηρεάζουν την ποιότητα και τη τη σύσταση των τελικών παραγώγων της πυρόλυσης (Tao Kan et al., 2016). Συνήθως, πριν την πυρόλυση απαιτείται κάποια μορφή προεπεξεργασίας της βιομάζας. Ο σκοπός της είναι η αλλαγή ή ακόμα και η καταστροφή της λιγνοκυτταρινικής δομής, έτσι ώστε να μπορεί να ενισχυθεί η αποτελεσματικότητα της πυρόλυσης. Οι τεχνολογίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

- Φυσική (άλεση)
- Θερμική (επεξεργασία θερμού ύδατος με υπέρηχους, ακτινοβολία μικροκυμάτων)
- Χημική (επεξεργασία με οξέα, βάσεις και ιοντικά υγρά)
- Βιολογική (προσθήκη ενζύμων) με χρήση μυκήτων, ομάδων μικροοργανισμών και ενζύμων (Tao Kan et al., 2016)

- Θερμοκρασία λειτουργίας

Η θερμοκρασία της πυρόλυσης επηρεάζει την ικανότητα του βιοεξανθρακώματος να δεσμεύει τον άνθρακα, καθώς συμβάλλει σημαντικά στον καθορισμό της απόδοσης της παραγωγής του (biochar yield) (Chen et al., 2016). Η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης μειώνει την απόδοση του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος καθώς ενεργοποιούνται δευτερογενείς αντιδράσεις αυξάνοντας τα αέρια και υγρά προϊόντα (Tripathi et al., 2016), ενώ παράλληλα αυξάνει την περιεκτικότητά του σε άνθρακα, μειώνει τις ενεργές ομάδες οξυγόνου στην επιφάνειά του, επηρεάζει την περιεκτικότητά του σε αρωματικές ενώσεις και ανόργανα συστατικά, βελτιώνει την ειδική του επιφάνεια και ενισχύει τη χαμηλή θερμογόνο δύναμή του (Tao Kan et al., 2016). Συνεπώς, η χαμηλή θερμοκρασία πυρόλυσης είναι ιδανική για υψηλή απόδοση βιοεξανθρακώματος, αλλά η εύρεση της βέλτιστης θερμοκρασίας απαιτεί ξεχωριστά πειράματα για κάθε πρώτη ύλη.

- Χρόνος παραμονής

Ο χρόνος παραμονής επηρεάζει την ποιότητα και τα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος, σε σχέση με το μικροπορώδες και το μακροπορώδες. Ο μεγαλύτερος χρόνος παραμονής ενισχύει το μέγεθος των πόρων του βιοεξανθρακώματος. Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης αυξάνει το πορώδες του βιοεξανθρακώματος καθώς και το λόγο του μετασχηματισμού των αλειφατικών δομών C σε αρωματικές δομές C (Gray et al., 2014). Η πορώδης δομή είναι από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του βιοεξανθρακώματος που παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφιση ρύπων. Τα σωματίδια του βιοεξανθρακώματος έχουν μεγάλη επιφάνεια με συνέπεια περισσότερες θέσεις προσρόφησης (Tripathi et al., 2016).

- Ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας

Ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας κατά την πυρόλυση της βιομάζας επηρεάζει τη φύση και την σύσταση του τελικού προϊόντος. Για χαμηλό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας πυρόλυσης μειώνεται η πιθανότητα δευτερογενών αντιδράσεων. Για υψηλό ρυθμό θέρμανσης αυξάνεται η απόδοση του παραγόμενου αερίου και υγρού με ταυτόχρονη μείωση της παραγωγής βιοεξανθρακώματος (Tripathi et al., 2016). Πιο συγκεκριμένα, σε πειράματα πυρόλυσης σπόρων του φυτού κάρδαμου (Angin, 2013), όσο μεγαλώνει ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας τόσο μειώνεται η ειδική επιφάνεια του παραγόμενου βιοεξανθρακώματος. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μεγάλη απομάκρυνση πτητικών, όταν ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι μεγάλος (Angin, 2013).

## 1.2 Βιοεξανθράκωμα

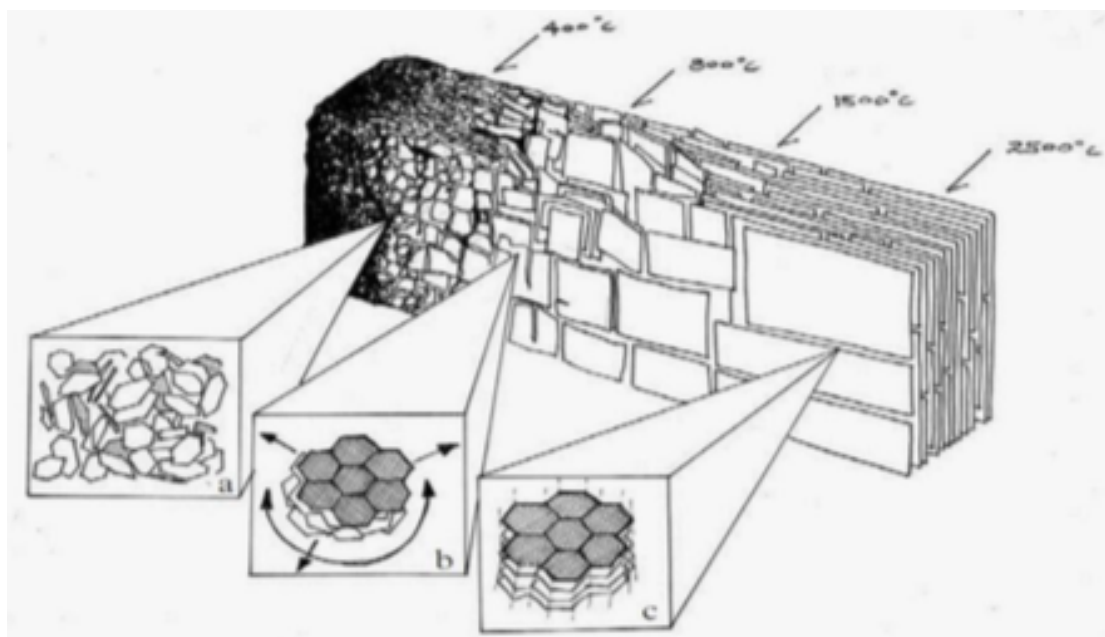
### 1.2.1 Δομή βιοεξανθρακώματος

Ο όρος βιοεξανθράκωμα (biochar) αναφέρεται στο στερεό πλούσιο σε άνθρακα, προϊόν της θερμικής αποσύνθεσης της βιομάζας υπό συνθήκες περιορισμένης παρουσίας ή πλήρους απουσίας οξυγόνου (πυρόλυση) σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία ( $<700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (Lehmann and Joseph, 2009).

Μία σημαντική ιδιότητα του βιοεξανθρακώματος είναι η ενισχυμένη πορώδης δομή του. Κατά την πυρόλυση, η βιομάζα μετατρέπεται σε ένα σημαντικό βαθμό σε πτητικές ενώσεις, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο διάκενα και ρωγμές στο αρχικό υλικό, και αυξάνοντας το πορώδες και την ειδική επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος (Inyang et al., 2015).

Σε θερμοκρασίες άνω των  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , η επιφάνεια του βιοεξανθρακώματος γίνεται λιγότερο πολική και περισσότερο αρωματική, επειδή χάνονται ενεργές ομάδες οξυγόνου και υδρογόνου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του βιοεξανθρακώματος ως προς τις οργανικές ενώσεις (Ahmad et al., 2014).

Στην Εικόνα 1 παρουσιάζεται σχηματικά η δομή του βιοεξανθρακώματος, σε διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης.

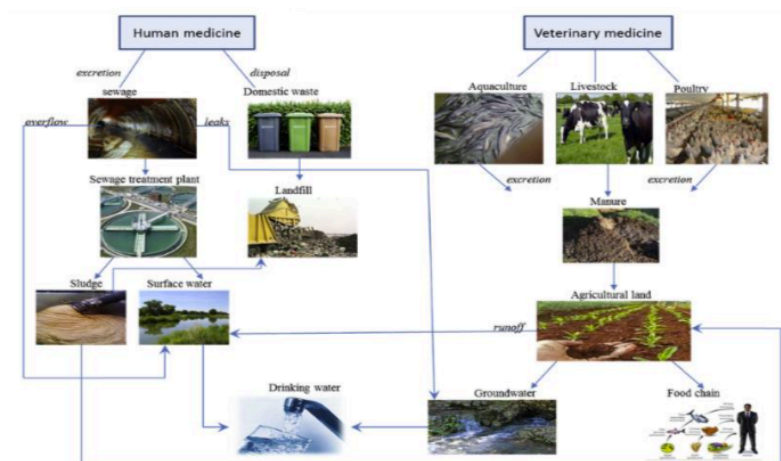


**Εικόνα 1:**Μορφολογική δομή του βιοεξανθρακώματος σε υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης, με αυξημένη αναλογία αρωματικού άνθρακα σε άμορφη μάζα (a), στρώματα φύλλων συζευγμένου αρωματικού άνθρακα (b), και δομή γραφίτη (c) (Chia et al., 2015).

Η ειδική επιφάνεια αποτελεί μία σημαντική ιδιότητα του βιοεξανθρακώματος, καθώς μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την προσροφητική του ικανότητα. Επίσης, σημαντική παράμετρος είναι η κατανομή των σωματιδίων στη δομή του. Η ιδιότητα αυτή εξαρτάται από την αρχική βιομάζα, τις συνθήκες και το είδος της πυρόλυσης. Κατά την συμβατική πυρόλυση, δημιουργούνται σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους που μπορούν να φτάσουν ακόμα και τα εκατοστά (cm) σε διάμετρο, ενώ κατά την ταχεία πυρόλυση δημιουργείται βιοεξανθράκωμα σε μορφή σκόνης (Ρεγκούζας, 2017).

### 1.2.2 Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων από νερά

Τα τελευταία χρόνια, τα αντιβιοτικά θεωρούνται ως μία σημαντική ομάδα περιβαλλοντικών ρύπων που είναι εξαιρετικά δύσκολο να απομακρυνθούν από τα υδατικά συστήματα (Kanakaraju et al., 2018). Η εντατική χρήση των αντιβιοτικών σε φάρμακα τόσο για τους ανθρώπους όσο και για τα ζώα έχουν φέρει επανάσταση στη θεραπεία ασθενειών και χρησιμοποιούνται ως αναστολείς των παθογόνων μικροοργανισμών. Έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως αυξητικές ουσίες στη βιομηχανία των ζωοτροφών, ιδιαίτερα στον τομέα της υδατοκαλλιέργειας, των πουλερικών και της μελισσοκομίας (Sarmah et al., 2006). Παρότι τα αντιβιοτικά έχουν σχεδιαστεί για τη θεραπεία ασθενειών σε ανθρώπους και ζώα, η συνεχής παρουσία τους στα υπόγεια ύδατα, τα αστικά λύματα και στο πόσιμο νερό, όπως περιγράφεται και στην Εικόνα 2, αποτελεί απειλή για την περιβαλλοντική σταθερότητα. Έτσι, αυτοί οι οργανικοί ρύποι έχουν θεωρηθεί ως ρύποι υψηλού ενδιαφέροντος τις τελευταίες δύο δεκαετίες (Kanakaraju et al., 2018). Έχουν καταγραφεί ως ομάδα ουσιών υψηλής επικινδυνότητας, λόγω της τοξικότητάς τους για τα φύκη και τα βακτήρια ακόμη και σε συγκεντρώσεις νανογραμμαρίων (Huang et al., 2017; Philip et al., 2018).



Εικόνα 2: Πηγές περιβαλλοντικής ρύπανσης από φάρμακα (Ebele et al., 2017)

Εκτεταμένες μελέτες έχουν διεξαχθεί για τα αντιβιοτικά με βάση τη τετρακυκλίνη, τη σουλφαμεθαζίνη και το σουλφοναμίδιο στα υδατικά μέσα, ενώ λίγες υπάρχουν σχετικά με την σιπροφλοξασίνη (CPX) (αποτελεί ένωση κινολόνης), παρά την εκτεταμένη χρήση της στους ανθρώπους και στα ζώα. Σε μελέτες εμφανίστηκαν συγκεντρώσεις (CPX) με εύρος τιμών 0.01 – 0.03 mg/L σε αγωγούς λυμάτων (Maul et al., 2006), 0.75 mg/kg σε ζωοτροφές (Martinez – Carballo et al., 2007), 0.64 – 45.59 mg/kg σε εκτρεφόμενα ζώα (Li et al., 2018) και 31mg/L σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Όπως και τα περισσότερα αντιβιοτικά, έχει αποδειχθεί ότι η ciprofloxacin είναι ανθεκτική στην βιοποικοδόμηση και γενοτοξικότητα για τους υδρόβιους οργανισμούς. Η παρουσία της ουσίας αυτής στο νερό, ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να ευνοήσει την εμφάνιση ανθεκτικότητας στα παθογόνα βακτήρια (Bizi et al., 2020). Όσον αφορά την ανθρώπινη υγεία, η ανθεκτικότητα στα αντιβιοτικά μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη λοιμοτοξικότητα, παθογένεια, έξαρση επιδημιών, οδηγώντας σε παρατεταμένη νοσηρότητα και νοσηλεία, ακόμη και σε θνησιμότητα. Όταν οι βακτηριακές λοιμώξεις αναπτύξουν ανθεκτικότητα στα αντιβιοτικά πρώτης γραμμής, ο έλεγχος των λοιμώξεων του ανθρώπου είναι προβληματικός και δαπανηρός, καθώς αυτό απαιτεί τη χρήση ισχυρότερων αντιβιοτικών ή και ανάπτυξη νέων (Sanganyado et. al., 2019).

Τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας νερού δεν μειώνουν τις συγκεντρώσεις της CPX, ενώ η μέθοδος της προσρόφησης χρησιμοποιείται ευρέως λόγω της εύκολης λειτουργίας της και του φθηνού κόστους (Bizi et al., 2020). Για την επιλογή των προσροφητών σημαντικό ρόλο παίζουν οι πορώδεις δομές, η ειδική επιφάνεια, η τροποποίηση των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων και η φθηνή και εύκολη διαθεσιμότητα των υλικών. Τα υλικά με βάση τον άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την απομάκρυνση της CPX από τα υδατικά διαλύματα. Ο ενεργός άνθρακας που προέρχεται από τα μπαμπού, από χρησιμοποιημένα μαγγανιούχα υγρά και από νανοσωλήνες άνθρακα με υδροξυλιωμένο οξύ, χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση της CPX από τα υδατικά μέσα (Huang et al., 2014; Li et al., 2014; Wang et al., 2015). Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα 615 mg/g CPX έχει παρατηρηθεί από ενεργό άνθρακα που προέρχεται από μπαμπού (Wang et al., 2015).

Μελέτες πυρολυτικού βιοεξανθρακώματος έχουν κερδίσει έδαφος έναντι του ενεργού άνθρακα τα τελευταία χρόνια λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων του που είναι κατάλληλες για την απομάκρυνση μιας σειράς οργανικών και ανόργανων ουσιών που βρίσκονται στο έδαφος και στο νερό (Ahmad et al., 2014). Διάφορες πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοεξανθρακώματος. Οι αναφερόμενες αλληλεπιδράσεις του βιοεξανθρακώματος με οργανικά μόρια έχουν επίσης αποδείξει την δέσμευση των αντιβιοτικών (Rajapaksha et al., 2015). Η ευελιξία του βιοεξανθρακώματος για την απομάκρυνση τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων ρύπων (Ahmad et al., 2014), μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία

ισχυρών προσροφητικών υλικών, ανεξάρτητα από τη πρώτη ύλη. Αν και το κόστος παραγωγής του βιοεξανθρακώματος είναι μικρότερο από αυτό του ενεργού άνθρακα, η ικανότητα προσρόφησης αντιβιοτικών είναι περιορισμένη εξαιτίας δύο βασικών λόγων. Πρώτον, αντιβιοτικά τύπου CPX είναι ιοντικής φύσης και μπορεί να προκαλέσουν ηλεκτροστατική απόθεση και δεύτερον το ιοντικό μέγεθος πολλών αντιβιοτικών δεν ταιριάζει στο μέγεθος των πόρων του βιοεξανθρακώματος (Bizi et al., 2020).

Οι πρακτικές εφαρμογές του συμβατικού βιοεξανθρακώματος για την απομάκρυνση των ρύπων χρειάζονται περαιτέρω βελτίωση. Πρόσφατες μελέτες επικεντρώνονται στην τροποποίηση της δομής και των ιδιοτήτων της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος, με σκοπό την αύξηση της αποτελεσματικότητάς του. Παρότι η μετατροπή του βιοεξανθρακώματος απαιτεί πρόσθετο κόστος, είναι πιθανό να οδηγήσει σε αλλαγές των ιδιοτήτων της επιφάνειας, των λειτουργικών ομάδων όπως επίσης του όγκου και της κατανομής των πόρων (Rajapaksha et al., 2016).

Οι εφαρμογές και η αποδοτικότητα των μεθόδων αυτών εξαρτώνται από τους τύπους των ρύπων (οργανικοί/άνοργανοι, ανιονικοί/ κατιοντικοί, υδρόφιλοι/ υδρόφοβοι, πολικοί/ μη πολικοί), τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τον σκοπό για τον οποίο χρησιμοποιούνται (Rajapaksha et al., 2016). Επίσης, παρατηρείται ότι το pH επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος (Abdel –Fattah et al., 2015).



## Κεφάλαιο 2: Προσρόφηση

### 2.1 Χαρακτηριστικά προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι η διεργασία της συσσώρευσης συστατικών ενός διαλύματος πάνω σε μία διεπιφάνεια στερεού–υγρού ή στερεού–αερίου. Η ουσία που μεραφέρεται από την υγρή φάση στην διεπιφάνεια καλείται προσροφόμενη ουσία (adsorbate). Η φάση προσρόφησης ονομάζεται προσροφητικό μέσο (adsorbent) (Ali et al., 2012). Οι παράμετροι που επηρεάζουν την προσρόφηση είναι η θερμοκρασία, το pH, ο χρόνος παραμονής, το μέγεθος των σωματιδίων, η συγκέντρωση της ουσίας και η φάση του προσροφητή και της προσροφημένης ουσίας (Crittenden et al., 2012).

Οι μορφές προσρόφησης διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- **Φυσική προσρόφηση:** Τα μόρια του ροφημένου είδους συγκρατούνται στην επιφάνεια του στερεού μέσω ασθενών δυνάμεων συγκράτησης, τύπου Van Der Waals. Τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης, χωρίς να έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης. Η φυσική προσρόφηση είναι μία διαδικασία πλήρως αναστρέψιμη.
- **Χημική προσρόφηση:** Μεταξύ του προσροφητή και της προσροφόμενης ουσίας αναπτύσσονται ισχυρές ελκτικές δυνάμεις, με τα μόρια της προσροφόμενης ουσίας να μην μετακινούνται επάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. Η διεργασία είναι μονοστρωματική και μη αναστρέψιμη εκτός και αν αυξηθεί η θερμοκρασία στην επιφάνεια του προσροφητή.
- **Εναλλαγή ιόντων:** Η προσρόφηση οφείλεται σε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ της προσροφόμενης ουσίας και του προσροφητή. Πιο συγκεκριμένα, ένα ιόν εναλλάσσεται με ένα ή περισσότερα ιόντα από την επιφάνεια του προσροφητή με ίδιο συνολικό φορτίο η σθένος.

Η διεργασία της προσρόφησης περιλαμβάνει τα εξής στάδια (Crittenden et al., 2012)

- **Μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού:** Γίνεται μεταφορά του οργανικού υλικού που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο.
- **Μεταφορά μέσω διάχυσης στη επιφανειακή στοιβάδα:** Γίνεται μεταφορά με διάχυση του οργανικού υλικού, μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος από τον κύριο όγκο του υγρού με κατεύθυνση την είσοδο των πόρων του προσροφητή.
- **Μεταφορά μέσω πόρων:** Γίνεται μετακίνηση του υλικού που έχει προσροφηθεί διαμέσου των πόρων, σε συνδυασμό με μοριακή διάχυση, είτε

μέσω του υγρού, είτε μέσω διάχυσης κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητή.

- **Προσρόφηση στη στερεή επιφάνεια:** Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται η προσκόλληση της προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

## 2.2 Μαθηματική έκφραση της προσρόφησης

Η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται, σε mol ανά g προσροφητή, υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (2.1)$$

Όπου,

- $C_o$ : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mol/L)
- $C_e$ : η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα όταν έχει επιτευχθεί ισορροπία (mol/L)
- $V$ : ο όγκος του διαλύματος (L)
- $m$ : η μάζα του προσροφητή (g)

Οι ισόθερμες καμπύλες περιγράφουν την διεργασία της προσρόφησης, προσδιορίζοντας την ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό υλικό σε σταθερή θερμοκρασία. Η σύγκριση των πειραματικών δεδομένων γίνεται μέσω εξισώσεων, ώστε να μπορεί κατανοηθεί και να ερμηνευθεί η διαδικασία.

Τα πειραματικά δεδομένα συσχετίζονται με τα αναμενόμενα αποτελέσματα, με βάση τον υπολογισμό των συντελεστών συσχέτισης (εγγύτητα τιμών  $R^2$  στο 1). Μία σχετικά υψηλή τιμή του  $R^2$ , υποδεικνύει ότι το μοντέλο περιγράφει επιτυχώς το μηχανισμό της προσρόφησης.

## 2.3 Εξισώσεις ισόθερμων

### 2.3.1 Ισόθερμος Langmuir

Το μοντέλο Langmuir χρησιμοποιείται όταν η προσρόφηση πραγματοποιείται σε μία ομογενή επιφάνεια με μονοστρωματική κάλυψή της, και χωρίς κάποια αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων ουσιών. Η εξίσωση του μοντέλου Langmuir είναι η ακόλουθη (Zhu et.al., 2012):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.2)$$

Η γραμμικοποιημένη μορφή της είναι:

$$\log q_e = \log K_L + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.3)$$

όπου

- $q_e$ : η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την επίτευξη της ισορροπίας ( $\mu\text{mol/g}$ )
- $q_m$ : η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού υλικού ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )
- $K_L$ : η σταθερά προσρόφησης του Langmuir ( $\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ )
- $C_e$ : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Οι σταθερές της ισόθερμης Langmuir μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του  $C_e/q_e$  ως προς  $C_e$  χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή του μοντέλου Langmuir, δηλαδή την εξίσωση (2.3):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad (2.4)$$

Από την ευθεία  $C_e/q_e$  συναρτήσει του  $C_e$  υπολογίζεται η κλίση της ευθείας που ισούται με τον όρο  $1/q_m$  και η τεταγμένη επί την αρχή που ισούται με τον όρο  $1/(q_m K_L)$  (Zhu et al., 2012). Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζονται οι τιμές των  $q_m$  και  $K_L$ . Οι τιμές  $q_e$  του μοντέλου Langmuir βρέθηκαν μέσω της εξίσωσης (2.2) χρησιμοποιώντας τις τιμές των  $q_m$  και  $K_L$ , που υπολογίσαμε, με βήμα για τις τιμές  $C_e$   $0.1 \mu\text{mol/L}$ .

### 2.3.2 Ισόθερμος Freundlich

Το μοντέλο Freundlich είναι ένα εμπειρικό μοντέλο που βασίζεται στην πολυστρωματική προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες. Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για το μοντέλο Freundlich είναι η ακόλουθη (Zhu et al., 2012):

$$q_e = K * (C_e)^{(1/n)} \dots (2.5)$$

Η γραμμικοποιημένη μορφή της είναι:

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f \quad (2.6)$$

Όπου

- $q_e$ : η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την επίτευξη της ισορροπίας ( $\mu\text{mol/g}$ )
- $K_f$ : η σταθερά προσρόφησης του Freundlich ( $\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ )
- $C_e$ : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση, ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

- $1/n$ : η παράμετρος έντασης του Freundlich

Από την εξίσωση της ευθείας (2.6) του  $\ln q_e$  ως προς  $\ln C_e$ , υπολογίζεται η κλίση της ευθείας που ισούται με τον όρο  $1/n$  και η τεταγμένη επί την αρχή που ισούται με τον όρο  $\ln K_F$ . Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζονται οι τιμές των  $n$  και  $K_F$  (Zhu et al., 2012):

Οι τιμές  $q_e$  του μοντέλου Freundlich υπολογίζονται μέσω της εξίσωσης (2.7) χρησιμοποιώντας τις τιμές των  $n$  και  $K_F$ , με βήμα για τις τιμές  $C_e$  0.1  $\mu\text{mol/L}$ .

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.8)$$

## 2.4 Μελέτη κινητικών μοντέλων στα πειράματα προσρόφησης

### 2.4.1 Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης

Η διαφορική εξίσωση του μοντέλου της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης εκφράζεται ως εξής :

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_1(q_e - q_t) \quad (2.9)$$

Εάν στην εξίσωση (2.7) τεθεί  $q_t = 0$  σε χρόνο  $t = 0$  και  $q_t = q_t$  στη χρονική στιγμή  $t$ , προκύπτει η βασική και συχνότερα εφαρμοζόμενη μη γραμμική μορφή της εξίσωσης (Tseng et.al., 2014):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.10)$$

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

$$y = a \cdot (1 - e^{-b \cdot x}) \quad (2.11)$$

Λογαριθμώντας την μη γραμμική μορφή, προκύπτει η εφαρμοζόμενη γραμμική μορφή (Plazinski et al., 2009):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (2.12)$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι της μορφής:

$$y = y_0 - a \cdot x \quad (2.13)$$

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)

- $k_1$ : σταθερά ταχύτητας αντίδρασης ψευδο-1<sup>ης</sup> τάξης ( $\text{min}^{-1}$ )

#### 2.4.1 Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης

Η διαφορική εξίσωση του μοντέλου της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης εκφράζεται ως εξής:

$$\frac{dp}{dt} = -k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.13)$$

Η γραμμική μορφή της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης περιγράφεται ως εξής:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.14)$$

Η μη γραμμική μορφή εξίσωσης για την κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης περιγράφεται ως εξής (Tseng, et.al., 2014):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + (k_2 q_e t)} \quad (2.15)$$

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

$$y = \frac{a \cdot x}{b + x} \quad (2.16)$$

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 ( $\text{min}$ )
- $k_2$ : σταθερά ταχύτητας αντίδρασης ψευδο-1<sup>ης</sup> τάξης ( $\text{min}^{-1}$ )

### 3. Πειραματικές μέθοδοι και υλικά

#### 3.1 Προετοιμασία πρώτων υλών

Ο ελαιοπυρήνας (ΕΠ) προέρχεται από την εταιρία ΑΒΕΑ που εδρεύει στα Χανιά και αποτελεί προϊόν επεξεργασίας των καρπών ελαιόδεντρου που ελήφθησαν από τις τοπικές αγροτικές καλλιέργειες του νομού Χανίων. Αρχικά τοποθετήθηκε σε κλίβανο στους 40 °C για 24 ώρες (ON-02, MEDLINE) (Εικόνα 3), ώστε να ξηρανθεί και στη συνέχεια αποθηκεύτηκε αεροστεγώς σε πλαστικές σακούλες έως ότου χρησιμοποιηθεί.



Εικόνα 3: Εργαστηριακός κλίβανος N-8L SELECTA

#### 3.2 Χαρακτηρισμός των πρώτων υλών και των βιοεξανθασμάτων

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας του ελαιοπυρήνα χρησιμοποιήθηκε φούρνος (ON-02, MEDLINE), ο οποίος προθερμάνθηκε στους 110 °C και δείγματα της πρώτης ύλης (6-7 gr) τοποθετήθηκαν ώστε να ξηρανθούν. Μετά από 24 ώρες θέρμανσης, τα δείγματα ζυγίστηκαν και η περιεκτικότητα σε υγρασία ορίστηκε ως η επί της % απώλεια βάρους του δείγματος.

Αρχικά, διεξήχθησαν εργαστηριακά πειράματα για να εξεταστεί η μεταβολή της απόδοσης της πυρόλυσης ανάλογα με την θερμοκρασία, τον χρόνο και το μέγεθος των τεμαχιδίων της πρώτης ύλης. Στη συνέχεια διεξήχθησαν πειράματα πυρόλυσης

μικρών ποσοτήτων της πρώτης ύλης (~ 50 g) στον εργαστηριακό κλίβανο N-8L SELECTA σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 450 – 550 °C, χρησιμοποιώντας κάψουλες από πορσελάνη. Στον κλίβανο διοχετεύτηκε άζωτο με ρυθμό 100 mL·min<sup>-1</sup> για 60 λεπτά για να αφαιρεθεί ο αέρας. Τα δύο δείγματα στη συνέχεια αναφέρονται ως ΕΠ450 και ΕΠ550. Ο ρυθμός θέρμανσης διατηρήθηκε στους 10 °C min<sup>-1</sup> και η χρόνος παραμονής της πρώτης ύλης στο θάλαμο ήταν 60 min. Μετά την ολοκλήρωση της πυρόλυσης, τα δείγματα απομακρύνθηκαν από τον φούρνο όταν η θερμοκρασία μειώθηκε στους 200 °C. Στη συνέχεια, τα προϊόντα τοποθετήθηκαν σε αφυγραντήρα. Η απόδοση της πυρόλυσης (Y<sub>p</sub>) προσδιορίστηκε για τα δύο βιοεξανθρακώματα στους 450 °C και στους 550 °C, από την επί της % απώλεια βάρους μετά την θέρμανση.

Η ανάλυση των στοιχείων C, H και N έγινε με τη χρήση του Flash 2000 Elemental Analyzer Thermo Scientific, βαθμονομημένο με τα BBOT standards (2,5-Bis(5-tert-butyl-2-benzo-oxanol-2-yl) thiophene). Όλα τα βιοεξανθρακώματα λειοτριβήθηκαν για 8 min πριν αναλυθούν με την CHNS.

Τα βιοεξανθρακώματα υποβλήθηκαν σε θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TG) χρησιμοποιώντας τον αναλυτή Diamond DTA-TG of Perkin Elmer (με ακρίβεια μέτρησης ± 2 °C, microbalance sensitivity <5 µg). Ο ρυθμός και η % απώλεια βάρους για κάθε δείγμα καθορίστηκε συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας, υπό δυναμικές συνθήκες, στην κλίμακα των 40–850 °C. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση, παρουσία αζώτου, με ρυθμό ροής 100 mL·min<sup>-1</sup> και γραμμικό ρυθμό θέρμανσης 10 °C min<sup>-1</sup>. Επίσης προσδιορίστηκαν οι πτητικές ουσίες (VM) και η περιεκτικότητα σε άνθρακα. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν δύο φορές και οι τιμές που αναφέρονται στην εργασία είναι οι μέσες.

Η ειδική επιφάνεια μετρήθηκε χρησιμοποιώντας το NOVA Surface Area Analyzer (Quantachrome instruments). Χρησιμοποιήθηκε επίσης η φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και η περίθλαση ακτίνων X (XRD) για την ανάλυση της μορφολογίας, της δομής και της ορυκτολογίας του βιοεξανθρακώματος, αντίστοιχα. Η ανάλυση FTIR έγινε στο εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, ενώ η XRD στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας (της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης).

Για τον προσδιορισμό του pH μηδενικού φορτίου δημιουργήθηκε διάλυμα συγκέντρωσης 0,005 M CaCl<sub>2</sub>, ακολούθησε βρασμός του διαλύματος ώστε να απομακρυνθεί το διαλυμένο CO<sub>2</sub> και το διάλυμα αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια, σε κωνικές φιάλες με καπάκι τοποθετήθηκαν 200 mL διαλύματος CaCl<sub>2</sub> και το pH ρυθμίστηκε σε τιμές από 2 έως 10 με τη χρήση διαλυμάτων HCl και NaOH συγκέντρωσης 0,5 M. Κατόπιν, σε κάθε φιάλη προστέθηκαν 0,06 g βιοεξανθρακώματος (ΕΠ450 και ΕΠ550) και

πραγματοποιήθηκε ανάδευση για 24 ώρες, σε μηχανικό αναδευτήρα στις 350 rpm. Μετά το πέρας της ανάδευσης μετρήθηκε η τελική τιμή του pH ( $pH_{final}$ ) σε κάθε φιαλίδιο και κατασκευάστηκε διάγραμμα της τελικής έναντι της αρχικής τιμής pH ( $pH_{final} - pH_{initial}$ ). Το σημείο όπου η αρχική τιμή pH ταυτίζεται με την τελική ( $pH_{initial} = pH_{final}$ ) ονομάζεται pH μηδενικού φορτίου ( $pH_{PZC}$ ) (Kosmulski et al., 2020).

### 3.3 Μεθοδολογία προσρόφησης

#### 3.3.1 Αντιδραστήρια και πειραματικός εξοπλισμός

Στα πειράματα της προσρόφησης η αντιβιοτική ουσία που χρησιμοποιήθηκε και τα χαρακτηριστικά της παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

**Πίνακας 1:** Φυσικοχημικές ιδιότητες σιπροφλοξασίνης (ciprofloxacin)

Φαρμακευτική ουσία	CAS number	Χημικός τύπος	Μοριακό βάρος (g/mol)	Καθαρότητα %	Εταιρία παραγωγής
<b>Ciprofloxacin</b>	<b>85721-33-1</b>	<b>C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>331.346</b>	<b>&gt;98</b>	<b>carbosynth</b>

Τα υδατικά διαλύματα παρασκευάστηκαν με την βοήθεια των εξής αντιδραστηρίων:

- Ακετονιτρίλιο (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N) – οργανικός διαλύτης
- Υπερκαθαρό Νερό (Ultrapure Water – UPW)
- KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – δισόξινο φωσφορικό Κάλιο
- Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – όξινο φωσφορικό Νάτριο

Ο πειραματικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι ο εξής:

- Ζυγός ακριβείας AUW220D της εταιρείας SHIMADZU
- Μαγνητικός αναδευτήρας stir SB161 της εταιρείας STUART
- Δονούμενη Τράπεζα (shacked table) KS 260 B της εταιρείας IKA
- Πεχάμετρο Mettler Toledo, MP 225
- Θερμοστατούμενος θάλαμος της εταιρείας WTW TS-606
- Φυγοκεντρική συσκευή Centrifuge 5415D της εταιρείας Eppendorf
- Φούρνος της εταιρείας BINDER
- Ξηραντήρας
- Συσκευή Απιονισμένου νερού της εταιρείας Elix 5, Millipore
- Συσκευή Υπερκάθαρου νερού της εταιρείας Simplicity UV, Millipore, pH = 5,5 και ηλεκτρικής αντίστασης 18,2 MΩ·cm, στους 25 °C
- Υγρός Χρωματογράφος Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid



### 3.3.2 Παρασκευή διαλυμάτων

Αρχικά κατασκευάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης για την αντιβιοτική ουσία Ciprofloxacin (CIP). Η καμπύλη βαθμονόμησης προέκυψε από την ανάλυση πρότυπου διαλύματος της ουσίας σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η αρχική συγκέντρωση της ουσίας, 10 mg/L, διαλύθηκε με την χρήση ρυθμιστικού διαλύματος σε σταθερό pH 7. Στη συνέχεια οι αραιώσεις των διαλυμάτων πραγματοποιούνταν πάλι με την χρήση του ρυθμιστικού διαλύματος σε σταθερό pH 7.

Στη συνέχεια παρασκευάστηκαν διαλύματα για τα πειράματα της προσρόφησης σε σταθερό pH 7. Πιο συγκεκριμένα, το σταθερό pH του διαλύματος (Phosphate Buffer) ρυθμίστηκε με συγκέντρωση φωσφορικών 10 mM (η παρασκευή του γινόταν με ανάμιξη 78 mL δισόξινου φωσφορικού καλίου 0.2 M ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) και 122 mL όξινου φωσφορικού νατρίου 0.2 M ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )). Η ποσότητα της ουσίας ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας. Η ουσία με αρχική συγκέντρωση 30  $\mu\text{mol/L}$ , διαλυόταν σε ογκομετρική φιάλη των 2L η οποία τοποθετούνταν σε μαγνητικό αναδευτήρα, για τουλάχιστον μία ημέρα, μέχρι να διαλυθεί πλήρως η ουσία. Στη συνέχεια, γίνονταν οι απαραίτητες αραιώσεις, σύμφωνα με τον νόμο της αραιώσης,  $c_1V_1 = c_2V_2$ , για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις (8  $\mu\text{mol/L}$ , 11  $\mu\text{mol/L}$ , 15  $\mu\text{mol/L}$ , 20  $\mu\text{mol/L}$ , 25  $\mu\text{mol/L}$ , 30  $\mu\text{mol/L}$ ) χρησιμοποιώντας το αρχικό stock της ουσίας και το ρυθμιστικό διάλυμα με pH 7, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.

**Πίνακας 2:** Αραιώσεις διαλυμάτων

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ( $\mu\text{M}$ )	STOCK (mL)	PHOSPHATE BUFFER (mL)
8	187	513
11	257	443
15	350	350
20	466	233
25	583	127
30	700	-

### 3.3.3 Πειράματα προσρόφησης

Αρχικά μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα των δύο βιοεξανθρακωμάτων ΕΠ450 και ΕΠ550 σε συγκέντρωση της προσροφητικής ουσίας (CIP) 25  $\mu\text{mol/L}$ . Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν διαλύματα με την αντιβιοτική ουσία με χρήση του ρυθμιστικού διαλύματος σε σταθερό pH 7. Σε 200 mL του κάθε διαλύματος προστέθηκαν 200 mg του προσροφητικού υλικού. Τα μίγματα τοποθετήθηκαν στον θερμοστατούμενο θάλαμο (WTW TS-606) και αναδεύοντουσαν σε δονούμενη τράπεζα (KS 260 B IKA) με σταθερή ανάδευση 320 rpm για παρατεταμένο χρονικό διάστημα στους 25 °C. Κάθε φορά που λαμβάνονταν δείγματα, περίπου 2mL το καθένα, αυτά τοποθετούνταν σε κωνικά φιαλίδια Eppendorf. Στη συνέχεια φυγοκεντρώνταν για 15 min στις 13000 rpm από μία έως τρεις φορές, με σκοπό να διαχωριστεί το προσροφητικό μέσο από το υδατικό διάλυμα. Τα απαλλαγμένα, από το προσροφητικό μέσο, δείγματα αναλυόταν στην HPLC για τη μέτρηση της υπολειμματικής συγκέντρωσης της ουσίας.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η προσρόφηση της αντιβιοτικής ουσίας Ciprofloxacin από το βιοεξανθράκωμα ΕΠ550 σε δύο θερμοκρασίες 25 °C και 40 °C. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν διαλύματα με την αντιβιοτική ουσία (CIP) στις συγκεντρώσεις των 8  $\mu\text{mol/L}$ , 11  $\mu\text{mol/L}$ , 15  $\mu\text{mol/L}$ , 20  $\mu\text{mol/L}$ , 25  $\mu\text{mol/L}$ , 30  $\mu\text{mol/L}$  με την χρήση του ρυθμιστικού διαλύματος σε σταθερό pH 7. Σε 200 mL του κάθε διαλύματος προστέθηκαν 200 mg του προσροφητικού υλικού (η ακριβής ποσότητα λαμβανόταν υπόψιν κάθε φορά στον υπολογισμό της συγκέντρωσης της προσροφόμενης ουσίας  $q_t$ ). Τα μίγματα τοποθετήθηκαν στον θερμοστατούμενο θάλαμο (WTW TS-606), καθώς αναδεύοντουσαν σε δονούμενη τράπεζα (KS 260 B IKA) με σταθερή ανάδευση 320 rpm για παρατεταμένο χρονικό διάστημα στους 25 °C και τους 40 °C. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγμα, από το οποίο απομακρυνόταν το προσροφητικό υλικό με φυγοκέντρωση. Με την αφαίρεση αυτού γινόταν η μέτρηση της υπολειμματικής συγκέντρωσης των ουσιών.

### 3.3.4 Αναλυτική μέθοδος

Η ανίχνευση και η ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης της φαρμακευτικής ουσίας έγινε με χρήση Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography - HPLC) στο Εργαστήριο Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης (υπεύθυνος εργαστηρίου Επίκουρος Καθηγητής Ξεκουκουλωτάκης Νικόλαος). Ο χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Waters (Waters Alliance 2695 HPLC system), ο οποίος είναι συνδεδεμένος με ανιχνευτή υπεριώδους-ορατού 996 PDA (Photodiode Array Detector) ή με ανιχνευτή απορρόφησης Waters 486 (Tunable Absorbance Detector).

Ο διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος πραγματοποιήθηκε στην

χρωματογραφική στήλη τύπου Luna C18 με διαστάσεις  $4,6 \times 250$  mm και μέγεθος σωματιδίων 5  $\mu$ m, στην οποία είχε συνδεθεί προ-στήλη (Security guard) διαστάσεων  $4 \times 3$  mm της εταιρείας Phenomenex. Η στήλη θερμοστατήθηκε στους 40 °C, ενώ ο όγκος του δείγματος προς ανάλυση ήταν 100  $\mu$ L και η ροή ήταν 1 mL/min. Επίσης, η διάρκεια της κάθε ανάλυσης των ουσιών ήταν 10 min.

Η σύσταση της κινητής φάσης αποτελούνταν από μίγμα φωσφορικού ρυθμιστικού διαλύματος (phosphate buffer) συγκέντρωσης 10 mM με pH 2.8 και από ακετονιτρίλιο, μεταβαλλόμενης πολικότητας (gradient), όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.

**Πίνακας 3:** Μέθοδος ανάλυσης ουσιών HPLC

HPLC	Χρόνος min	Ροή mL/min	Ρυθμιστικό Διάλυμα 10 mM pH=2.8 (%)	Ακετονιτρίλιο (%)
1	0.01	1.00	90.0	10.0
2	0.50	1.00	90.0	10.0
3	8.00	1.00	10.0	90.0
4	8.10	1.00	90.0	10.0
5	10.00	1.00	90.0	10.0

Τέλος, το μήκος κύματος του ανιχνευτή για την αντιβιοτική ουσία ήταν 278 nm ενώ ο χρόνος κατακράτησης ή έκλουσης (retention time) ήταν 6 min όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.

**Πίνακας 4:** Μήκος κύματος ανιχνευτή και χρόνος έκλουσης

Αντικαταθληπτική ουσία	Μήκος κύματος ανιχνευτή $\lambda_{\max}$ (nm)	Χρόνος Έκλουσης $t_r$ (min)
Ciprofloxacin	278	6

Η επεξεργασία και η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του προγράμματος Microsoft Excel 2016 και του Sigmaplot 12.



## 4. Αποτελέσματα και Συζήτηση

### 4.1 Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων ΕΠ450 και ΕΠ550

#### 4.1.1. Ιδιότητες

Στον Πίνακα 5 συνοψίζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τα βιοεξανθρακώματα ΕΠ450 και ΕΠ550. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία μειώνεται σημαντικά η απόδοση των βιοεξανθρακωμάτων, ήτοι 78 και 26,1 % για τα ΕΠ450 και ΕΠ550, αντίστοιχα. Η χαμηλή απόδοση της πυρόλυσης που παρατηρείται σε θερμοκρασία 550 °C οφείλεται στη συμπίκνωση των αλειφατικών ενώσεων και στην απώλεια CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> και CO.

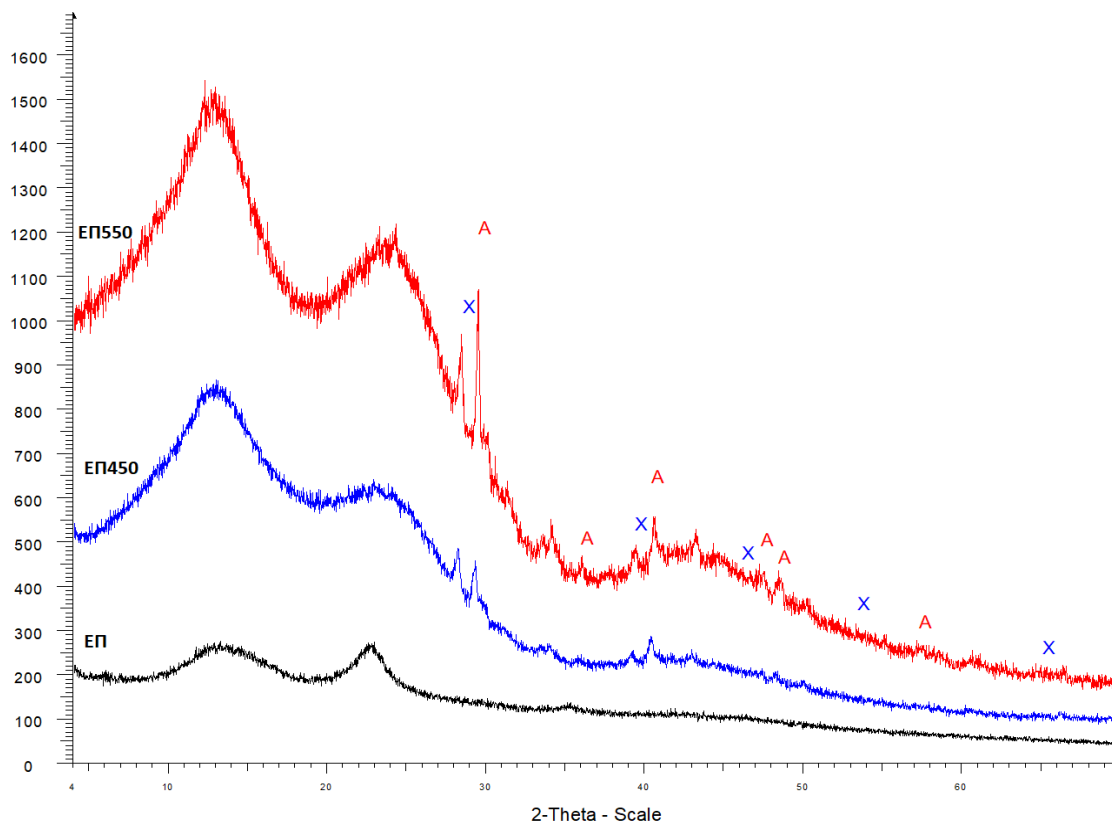
Το pH αυξάνει από 5,91 που είναι του αρχικού υλικού (ΕΠ) σε 10,4 και σε 11,1 στους 450 °C και στους 550 °C αντίστοιχα. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης τόσο μειώνεται το ποσοστό των πτητικών ενώσεων (από 36,7 % για το ΕΠ450 σε 27,1 % για το ΕΠ550). Επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας της πυρόλυσης αυξάνεται και το ποσοστό του άνθρακα από 41,5 σε 51,0. Τέλος, εντυπωσιακή είναι η αύξηση της ειδικής επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος καθώς το ΕΠ450 έχει ειδική επιφάνεια 5,0 m<sup>2</sup>/g, ενώ το ΕΠ550 έχει ειδική επιφάνεια 53,3 m<sup>2</sup>/g.

**Πίνακας 5:** Χαρακτηρισμός βιοεξανθρακωμάτων ΕΠ450 και ΕΠ550

	<b>ΕΠ</b>	<b>ΕΠ450</b>	<b>ΕΠ550</b>
Απόδοση βιοεξανθρακώματος %	-	78,8	26,14
pH	5,9	10,4	11,1
Πτητικές ουσίες, %		36,7	27,1
Μόνιμος άνθρακας, %	14,5	41,5	51,0
Ειδική επιφάνεια, m <sup>2</sup> /g	-	5,0	53,3
Τέφρα, %		3,6	4,6
% C		19	26,3
% H		5,2	1,6
% N		1,2	0,8

#### 4.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση

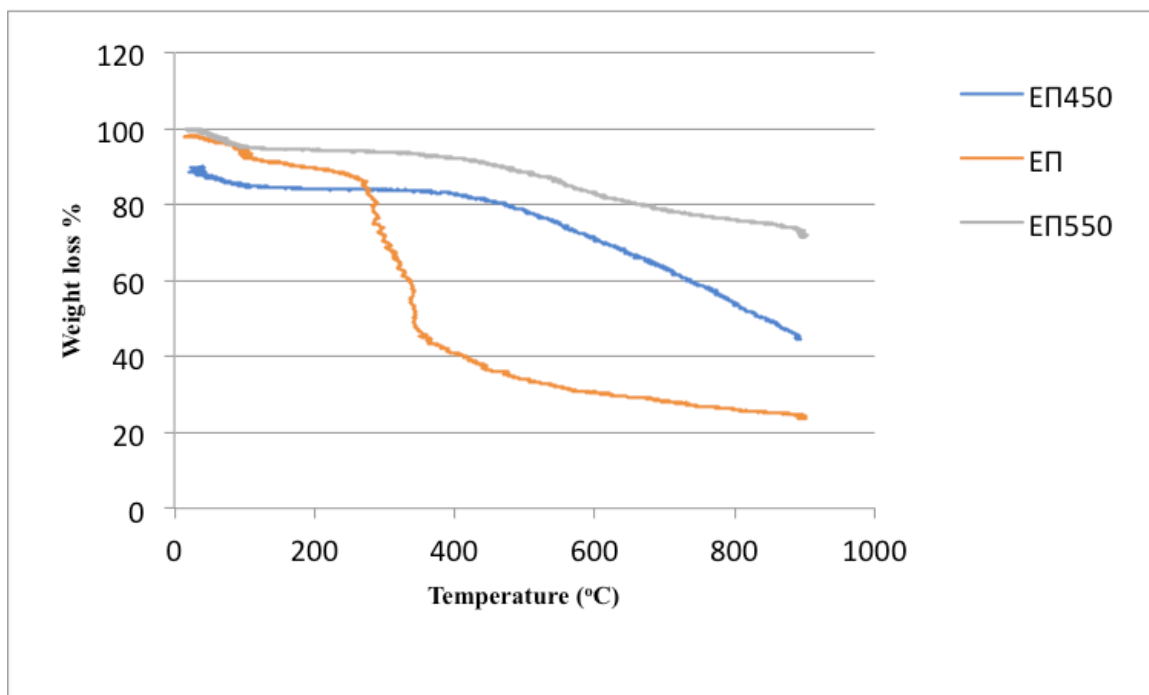
Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η ανάλυση XRD. Οι κορυφές που παρουσιάζονται τόσο στο ΕΠ450 όσο και στο ΕΠ550 και οφείλονται στον ασβεστίτη ( $\text{CaCO}_3$ ) και στον χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ) είναι αποτέλεσμα της αποσύνθεσης των οργανικών φάσεων σε θερμοκρασίες υψηλότερες των  $450^\circ\text{C}$ . Η παρουσία τους οφείλεται σε ακαθαρσίες, όπως η ατμοσφαιρική εναπόθεση σκόνης που μπορεί να υπάρχει στα δέντρα.



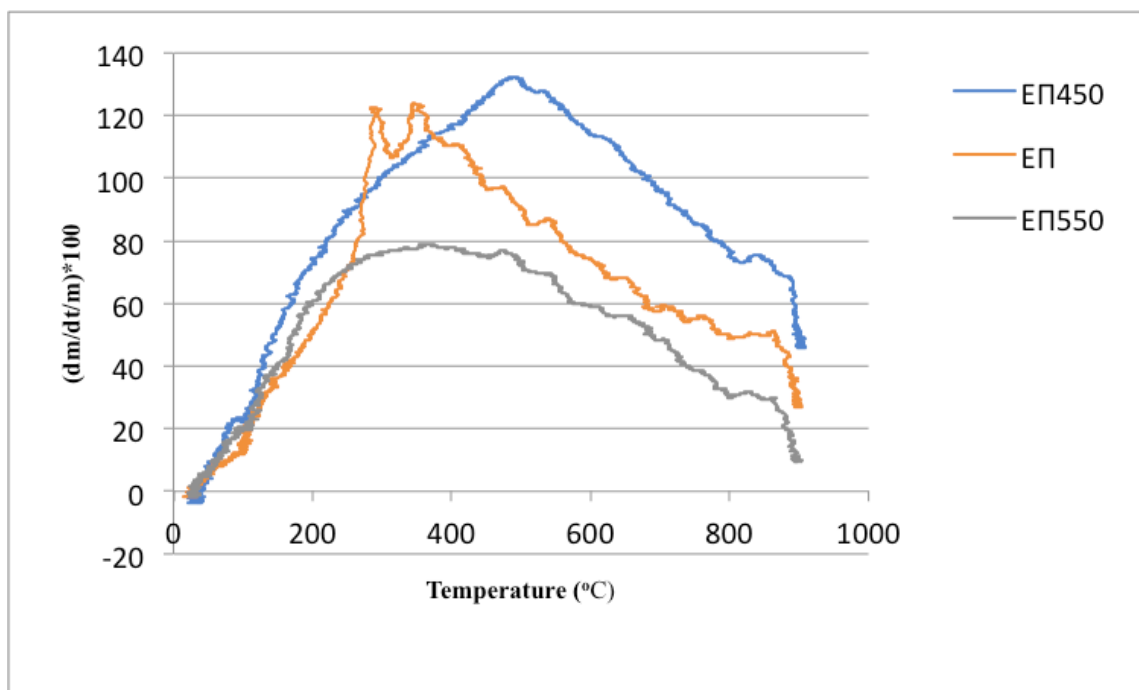
**Διάγραμμα 1:** Διάγραμμα XRD ελαιοπυρήνα και βιοεξανθρακωμάτων που παράγονται σε  $450^\circ\text{C}$  (ΕΠ450) και  $550^\circ\text{C}$  (ΕΠ550) (x: χαλαζίας  $\text{SiO}_2$ , a: ασβεστίτης  $\text{CaCO}_3$ )

#### 4.1.3 Ανάλυση TG – DTG

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η απώλεια βάρους (TG) και ο ρυθμός απώλειας βάρους (DTG) ως προς την θερμοκρασία για την πρώτη ύλη (ΕΠ) καθώς και για τα βιοεξανθρακώματα ΕΠ450 και ΕΠ550. Ο θόρυβος που δημιουργείται σε ορισμένα σημεία οφείλεται στα όργανα μέτρησης. Η συνολική απώλεια βάρους μειώνεται όταν η θερμοκρασία πυρόλυσης αυξάνεται και φθάνει το 78.3 % και 57.0 % για τα ΕΠ, ΕΠ450 και ΕΠ550, αντίστοιχα. Παρατηρείται μια απότομη απώλεια βάρους για το ΕΠ στην περιοχή θερμοκρασίας από τους  $340^\circ\text{C}$  έως τους  $370^\circ\text{C}$ , ενώ η απώλεια βάρους για τα βιοεξανθρακώματα ΕΠ450 και ΕΠ550 ακολουθεί ομαλή πορεία.

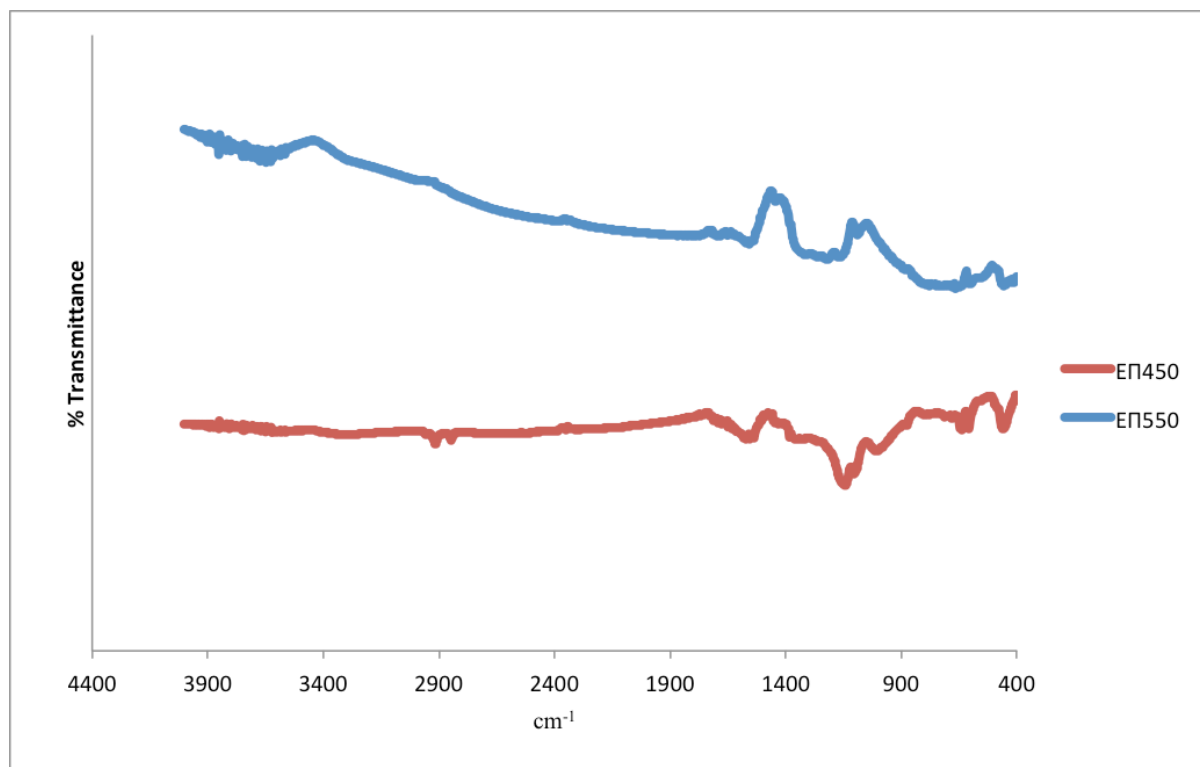


**Διάγραμμα 2:** Ανάλυση TG για το ΕΠ και τα βιοεξανθρακώματα ΕΠ450 και ΕΠ550.



**Διάγραμμα 3:** Ανάλυση DTG για το ΕΠ και τα βιοεξανθρακώματα ΕΠ450 και ΕΠ550.

#### 4.1.4 Ανάλυση FTIR



**Διάγραμμα 4:** Ανάλυση FTIR για τα βιοεξανθρακώματα ΕΠ450 και ΕΠ550.

Ο εκτενής δεσμός που υπάρχει στο βιοεξανθράκωμα ΕΠ550 περίπου στα  $3476\text{ cm}^{-1}$  υποδεικνύει την παρουσία ελεύθερων και ενδομοριακών δεσμών υδροξυλίου (-OH). Στο βιοεξανθράκωμα ΕΠ450 οι κορυφές αυτές έχουν εξαφανιστεί, κάτι που υποδεικνύει την απουσία υδροξυλίων και την αύξηση της υδροφοβικότητάς του. Οι δύο κορυφές στα  $2886$  και  $2928\text{ cm}^{-1}$  που παρατηρούνται στο ΕΠ450, εμφανίζονται εξαιτίας της παρουσίας ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα. Η δυναμική αυτών των δεσμών μειώνεται σημαντικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες εξαιτίας της αποσύνθεσης των ανθρακικών στοιχείων. Οι κορυφή περίπου στα  $1596\text{ cm}^{-1}$  συνδέεται με την παρουσία αρωματικών δεσμών C=O όπως το καρβοξύλιο (-COOH) ή C=C, ή δεσμό αρωματικών δακτυλίων και υποδεικνύει την παρουσία λιγνίνης μετά την αποσύνθεση. Τέτοιου είδους κορυφές είναι επίσης ισχυρές στις αναλύσεις των βιοεξανθρακωμάτων. Η αναλογία των κορυφών φαίνεται να αντανακλά στον βαθμό εξανθράκωσης της κυτταρίνης. Οι χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίζονται στο βιοεξανθρακώματα ΕΠ550 στα  $1484\text{ cm}^{-1}$ , συνδέονται με την μορφή δακτυλίων C6. Οι κορυφές που βρίσκονται στα  $1124$  και  $1172\text{ cm}^{-1}$  των ΕΠ550 και ΕΠ450 αντίστοιχα, είναι χαρακτηριστικές των δεσμών C-C-O ή C-O-C ή εξαιτίας των ασύμμετρων δονήσεων τάσης του δεσμού αλκοόλης C-O ή του αρωματικού δεσμού O-H.



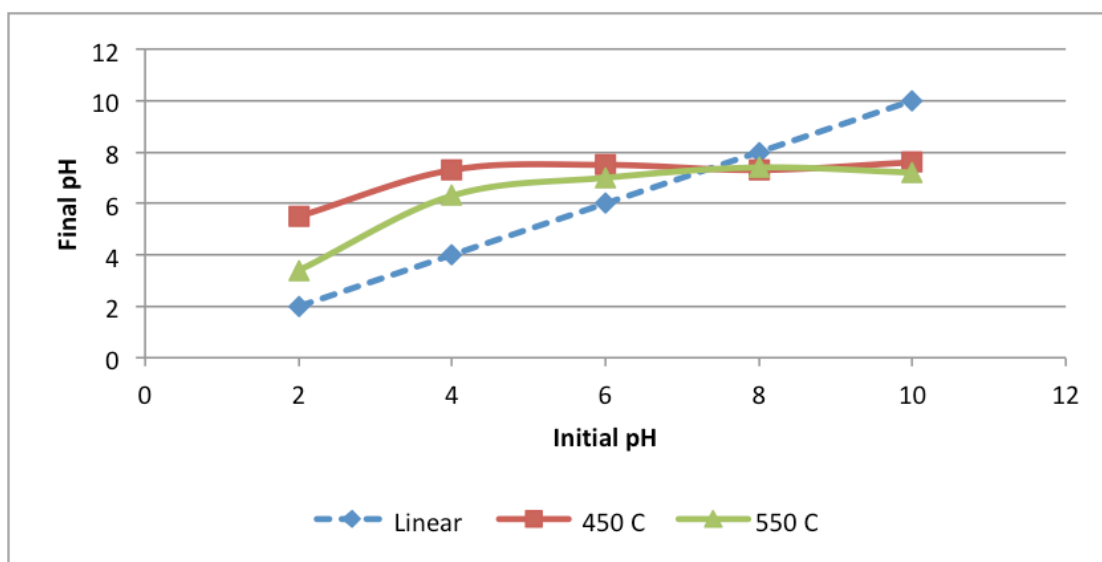
**Πίνακας 6:** Φασματοσκοπία FTIR για ΕΠ450 και ΕΠ550

Κυματαριθμός (cm <sup>-1</sup> )	Είδος δεσμού	Αναφορά
3476	Δονήσεις τάσης της υδροξυλομάδας (-OH)	(Yaman, 2004; Liu et al., 2013)
2928, 2886	Δονήσεις παραμόρφωσης της αλειφατικής ομάδας (C-H)	(Ghani et al., 2013; Angin et al., 2014)
1800, 1746	Δονήσεις της καρβονυλομάδας ή παρουσία καρβοξυλικών δεσμών	(Sharma et al., 2004; Cao et al., 2010)
1596	Δονήσεις τάσης καρβονιλίου αρωματικό δακτυλίου (C=O) (όπως -COOH) ή δόνηση τάσης της αρωματικής ταινίας στη λιγνίνη	(Pastorova et al., 1994; Chen et al., 2011; Gray et al., 2014; Mimmo et al., 2014)
1484	Δόνηση τάσης αρωματικής δομής C6	(Antal et al., 2003; Caglar et al., 2000; Cao et al., 2014)
1172, 1126	Αλιφατικοί αιθέρες, αλκοόλες C-O ή αρωματική κορυφή τάσης, δονήσεις παραμόρφωσης O-H, β- δεσμός γλυκόζης σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνη	(Antal et al., 2003; Mimmo et al., 2014)
628, 648	Δονήσεις τάσης ομάδας C-H	(Angin et al., 2014)
536, 466	-OH δεσμός κάμψης	(Ghani et al., 2013)

#### 4.1.5 pH<sub>zpc</sub>

Είναι γνωστό ότι το pH του διαλύματος επηρεάζει την επιφανειακή φόρτιση των προσροφητών, την απομάκρυνση των λειτουργικών ομάδων στις ενεργές θέσεις και το φορτίο των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5 το σημείο τομής της ευθείας με τις καμπύλες των δειγμάτων αποτελούν το σημείο μηδενικού φορτίου. Συνεπώς το pH<sub>zpc</sub> για το ΕΠ450 και ΕΠ550 είναι 7.4. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες τιμές του pH μηδενικού φορτίου για τα βιοεξανθρακώματα (Kosmulski et. al., 2009). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα βιοεξανθρακώματα παρουσιάζουν αμφοτερική συμπεριφορά, ως αποτέλεσμα των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνειά τους. Έτσι, οι τιμές του pH μηδενικού φορτίου, που υποδηλώνουν την ηλεκτροκινητική συμπεριφορά του βιοεξανθρακώματος, ποικίλλουν και εξαρτώνται από τις ιδιότητες της πρώτης ύλης, τον τρόπο της θερμικής επεξεργασίας και τη θερμοκρασία πυρόλυσης (Mondal et. al., 2016).

Σε pH υψηλότερο από τη τιμή του μηδενικού φορτίου, η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού είναι φορτισμένη αρνητικά, ενώ σε χαμηλότερο pH η επιφάνεια φορτίζεται θετικά (Kosmulski et al., 2020). Ως εκ τούτου, αναμένεται η προσρόφηση θετικών ιόντων (κατιόντων) να ευνοείται για τιμές pH μεγαλύτερες του 7.4, όπου μπορούν να σημειωθούν αυξημένες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.



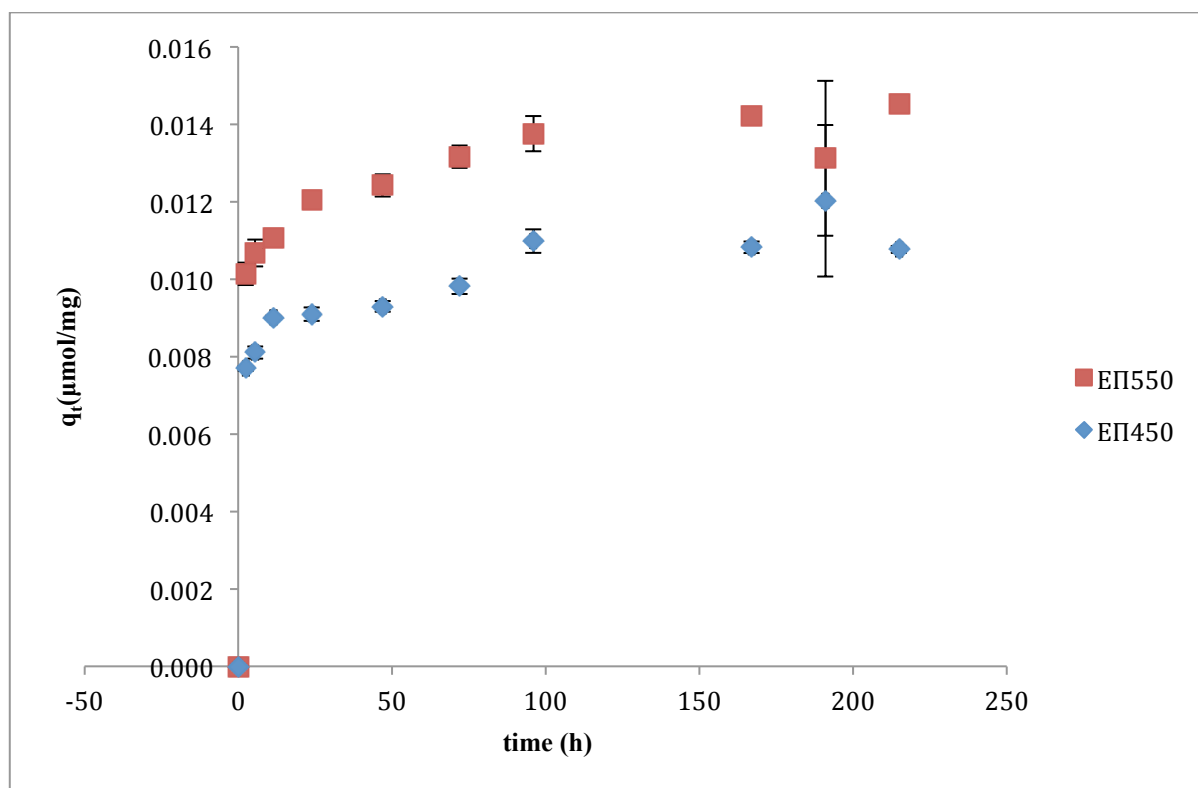
Διάγραμμα 5: Καμπύλες pH<sub>zpc</sub>

## 4.2 Πειράματα προσρόφησης

### 4.2.1 Προσροφητική ικανότητα ΕΠ450 και ΕΠ550

Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 3.3.3, αρχικά μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα των δύο βιοεξανθρακωμάτων ΕΠ450 και ΕΠ550 σε συγκέντρωση της προσροφητικής ουσίας (CIP) 25  $\mu\text{mol/L}$ . Η ποσότητα της ουσίας ciprofloxacin η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση (2.2).

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν σε όλες τις περιπτώσεις. Παράλληλα, για κάθε πείραμα, τοποθετούνταν στο θερμοστατούμενο θάλαμο, ένα διάλυμα ίδιας συγκέντρωσης χωρίς προσροφητή, ώστε να ελεγχθεί αν επηρεάζεται κάτω από αυτές τις συνθήκες. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση των επαναληπτικών πειραμάτων.



**Διάγραμμα 6:** Προσρόφηση ciprofloxacin σε ΕΠ450 και ΕΠ550 συγκέντρωσης 25  $\mu\text{mol/L}$  σε θερμοκρασία 25 °C. Σε 200mL ρυθμιστικού διαλύματος pH 7 προστέθηκαν 200 mg προσροφητικού υλικού (1 g/L).

Όπως παρατηρείται από το Διάγραμμα 6 η προσροφητική ικανότητα του ΕΠ550 σε σχέση με το βιοεξανθράκωμα ΕΠ450 είναι ανώτερη. Για το λόγο αυτό η συνέχιση των πειραμάτων προσρόφησης γίνεται αποκλειστικά με το ΕΠ550.

#### 4.2.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης κινητικών μοντέλων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την προσομοίωση των πειραματικών μας αποτελεσμάτων σε δύο βασικά κινητικά μοντέλα προσρόφησης, αυτά της κινητικής ψευδο-1<sup>ης</sup> και ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης. Οι εξισώσεις των κινητικών αυτών μοντέλων δίνονται στην Ενότητα (2.4).

Η προσέγγιση της κατασκευής της γραφικής παράστασης του κινητικού μοντέλου ψευδο-1<sup>ης</sup> τάξης με γραμμική παλινδρόμηση παρουσιάζει ένα σημαντικό μειονέκτημα. Για την κατασκευή της γραφικής παράστασης του  $\ln(q_e - q_t)$  συναρτήσει του χρόνου  $t$  θα πρέπει να είναι γνωστή η πειραματική τιμή του  $q_e$ , δηλαδή η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την επίτευξη της ισορροπίας, ενώ στη συνέχεια η τιμή αυτή υπολογίζεται θεωρητικά από την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας που προκύπτει. Το μειονέκτημα αυτό συχνά οδηγεί σε ασυμφωνία της πειραματικής τιμής του  $q_e$  με την θεωρητικά υπολογιζόμενη και ως εκ τούτου σε αδυναμία του κινητικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης να προσομοιάσει ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα όταν χρησιμοποιείται η γραμμική εξίσωση του μοντέλου. Ως εκ τούτου, η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων και ο υπολογισμός των παραμέτρων προσρόφησης θα πρέπει να πραγματοποιούνται με μη γραμμική παλινδρόμηση των μη γραμμικών εξισώσεων των κινητικών μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης, επειδή η μέθοδος αυτή είναι λιγότερο ευαίσθητη σε πειραματικά σφάλματα (Tseng et al., 2014).

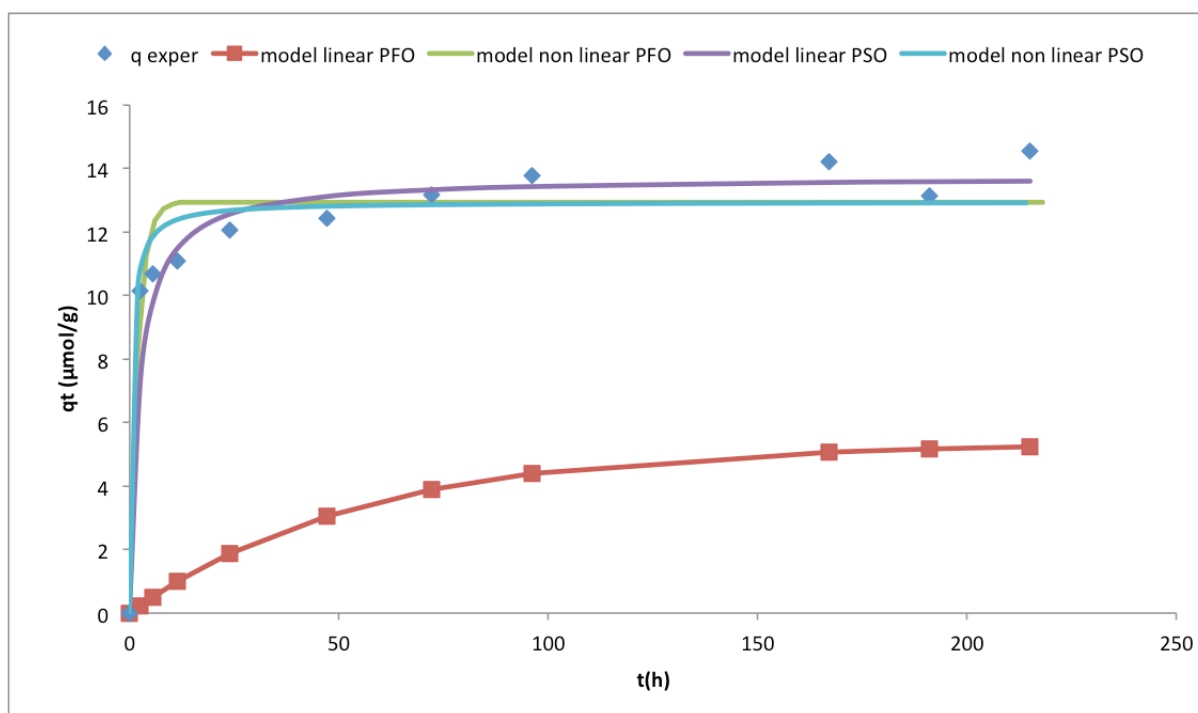
**Πίνακας 7:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων ψευδο-1<sup>ης</sup> και ψευδο-2<sup>ης</sup> τάξης για την ουσία ciprofloxacin.

Κινητικό μοντέλο	Κινητικές παράμετροι	Δείγμα	
		ΕΠ550	R <sup>2</sup>
	$q_{e,exp}$ (μmol/g)	14,534	
Linear PFO	$K_1$ (h <sup>-1</sup> )	0,0182	
Nonlinear PFO		0,5125	
Linear PFO	$q_e$ (μmol/g)	5,330	0,8632
Nonlinear PFO		12,943	0,9251
Linear PSO	$K_2$ (g μmol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	0,032	

Nonlinear PSO		0,150	
Linear PSO	$q_e$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	13,74	0,9968
Nonlinear PSO		12,94	0,964

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων απεικονίζονται στον Πίνακα 8, ενώ στο Διάγραμμα 7 παρουσιάζονται οι καμπύλες κινητικής των δύο μοντέλων καθώς και τα πειραματικά δεδομένα για την κινητική απομάκρυνσης της ciprofloxacin από το βιοεξανθράκωμα ΕΠ550 σε ρυθμιστικό διάλυμα pH 7.

Στην περίπτωση του γραμμικού μοντέλου της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης δεν περιγράφονται ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα, καθώς όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 7 απέχουν αρκετά μεταξύ τους. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται αφού η θεωρητική τιμή της συγκέντρωσης  $q_e$  (5,33  $\mu\text{mol/g}$ ) απέχει αρκετά από τη μέση τιμή των πειραματικών τιμών  $q_{\text{exp}}$  (14,534  $\mu\text{mol/g}$ ). Το μη γραμμικό μοντέλο της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης προσεγγίζει πολύ καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, αλλά όχι στο βέλτιστο βαθμό καθώς υπάρχει απόκλιση της πειραματικής τιμής της συγκέντρωσης  $q_{\text{exp}}$  (14,534  $\mu\text{mol/g}$ ) από αυτή του μοντέλου  $q_e$  (12,943  $\mu\text{mol/g}$ ).



**Διάγραμμα 7:** Προσομοίωση κινητικών μοντέλων στα πειραματικά δεδομένα απομάκρυνσης της ciprofloxacin συγκέντρωσης 25  $\mu\text{mol/L}$  σε θερμοκρασία 25 °C. Σε 200 mL ρυθμιστικού διαλύματος pH 7 προστέθηκαν 200 mg προσροφητικού υλικού (1000 mg/L).

Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων ήταν αποτελεσματικότερη με το γραμμικό μοντέλο της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης, καθώς ο συντελεστής συσχέτισης,  $R^2$ , ήταν 0,9968. Επίσης η θεωρητική τιμή της συγκέντρωσης ισορροπίας  $q_e$ , όπως αυτή υπολογίστηκε με βάση το γραμμικό κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης (13,74  $\mu\text{mol/L}$ ) προσεγγίζει σε μεγάλο βαθμό τη μέση τιμή των αντίστοιχων πειραματικών τιμών, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 7. Η προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων με την μη γραμμική μορφή του κινητικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα, με την θεωρητική τιμή της συγκέντρωσης ισορροπίας  $q_e$ , όπως αυτή υπολογίστηκε να προσεγγίζει την τιμή 12,94  $\mu\text{mol/L}$ , αρκετά κοντά στην πειραματική τιμή 14,534  $\mu\text{mol/g}$ .

### 4.2.3 Ισόθερμες προσρόφησης

Στο στάδιο αυτό, επιχειρήθηκε η περαιτέρω διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας του ΕΠ550 μέσω πειραμάτων ισορροπίας (ισόθερμες). Τα πειραματικά δεδομένα της ισορροπίας επεξεργάστηκαν με τα μοντελα Freundlich και Langmuir στη γραμμική τους μορφή, όπως παρουσιάζονται στην Ενότητα (2.3). Η μελέτη έγινε σε δύο θερμοκρασίες 25 °C και 40 °C.

#### 4.2.3.1 Ισόθερμες προσρόφησης ciprofloxacin με ΕΠ550 σε θερμοκρασία 25 °C

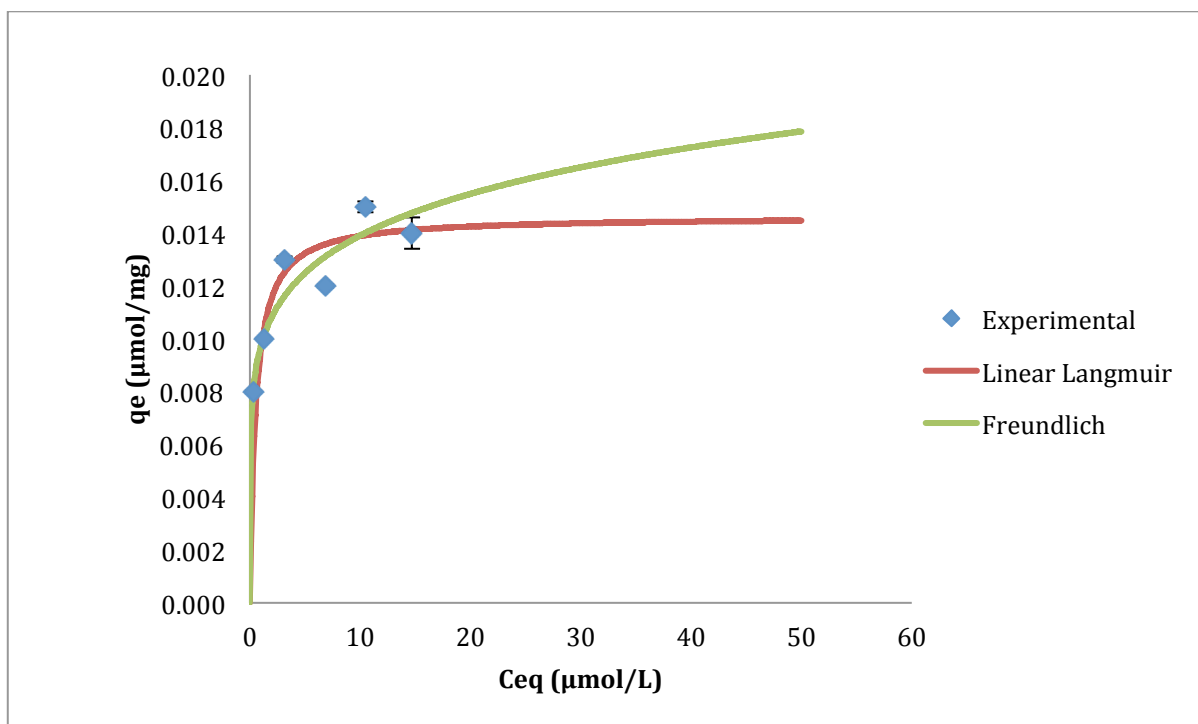
Οι αρχικές ποσότητες της ciprofloxacin στα δείγματα ήταν 8  $\mu\text{mol/L}$ , 11  $\mu\text{mol/L}$ , 15  $\mu\text{mol/L}$ , 20  $\mu\text{mol/L}$ , 25  $\mu\text{mol/L}$ , 30  $\mu\text{mol/L}$ , ενώ η ποσότητα του προσροφητή ήταν περίπου 200 mg (η ακριβής ποσότητα λαμβανόταν υπόψιν κάθε φορά στον υπολογισμό της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας  $q_t$ ). Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα ισούται με  $q_{\text{exp-max}}=0,015$   $\mu\text{mol/mg}$ .

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 7, οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης για το γραμμικό μοντέλο Langmuir, προσομοιάζουν πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα, με συντελεστή συσχέτισης  $R^2 = 0,989$ . Ωστόσο, το γραμμικό μοντέλο Freundlich δεν παρουσιάζει αντίστοιχα αποτελέσματα με συντελεστή συσχέτισης  $R^2 = 0,894$ .

**Πίνακας 7:** Παράμετροι ισόθερμων Langmuir και Freundlich για την προσρόφηση ciprofloxacin στους 25°C.

T(K)	T(°C)	Langmuir			Freundlich		
		$q_m$ ( $\mu\text{mol/mg}$ )	$K_L$ (L/ $\mu\text{mol}$ )	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
298	25	0,015	1,894	0,989	0,010	6,443	0,894

Στο διάγραμμα 7 παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις των ισοθέρμων Langmuir και Freundlich, με την ισόθερμη Langmuir να προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα..



**Διάγραμμα 7:** Ισόθερμες προσρόφησης της ciprofloxacin με το βιοεξανθράκωμα ΕΠ550 σε θερμοκρασία 25 °C με αρχικές συγκεντρώσεις 8, 11, 15, 20, 25 και 30  $\mu\text{mol/L}$ , χρησιμοποιώντας το μοντέλο Langmuir και το μοντέλο Freundlich.

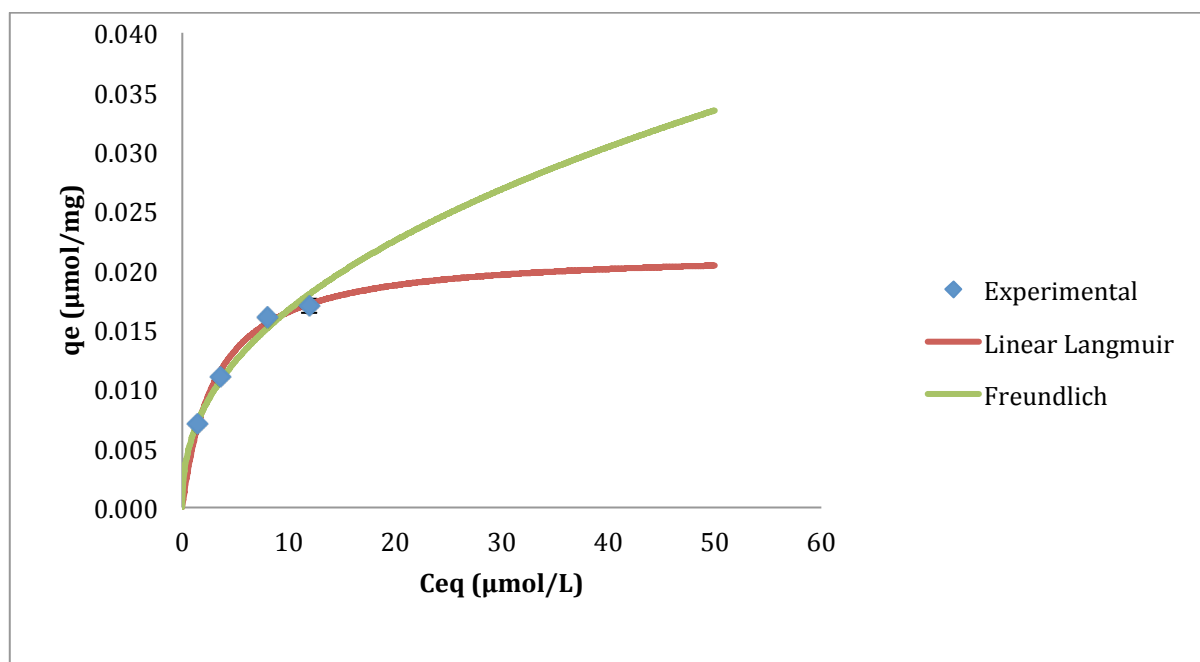
#### 4.2.3.2 Ισόθερμες προσρόφησης ciprofloxacin με ΕΠ550 σε θερμοκρασία 40 °C

Στο διάγραμμα 8, παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες της ciprofloxacin σε θερμοκρασία 40 °C. Οι αρχικές συγκεντρώσεις της ciprofloxacin στα δείγματα ήταν 8  $\mu\text{mol/L}$ , 11  $\mu\text{mol/L}$ , 25  $\mu\text{mol/L}$ , 30  $\mu\text{mol/L}$  και η ποσότητα του προσροφητή (ΕΠ550) ήταν περίπου 200 mg (η ακριβής ποσότητα λαμβανόταν υπόψιν κάθε φορά στον υπολογισμό της συγκέντρωσης της προσροφόμενης ουσίας  $q_t$ ). Η μέγιστη προσρόφηση ισούται με  $q_{\max}=0,017 \mu\text{mol/L}$ .

**Πίνακας 8:** Παράμετροι ισόθερμων για την προσρόφηση ciprofloxacin στους 40 °C.

T(K)	T(°C)	Langmuir			Freundlich		
		$q_m$ ( $\mu\text{mol/mg}$ )	$K_L$ (L/ $\mu\text{mol}$ )	$R^2$	$K_f$	n	$R^2$
313	40	0,018	0,455	0,994	0,006	2,659	0,956

Αντίστοιχα όπως και στους 25 °C τα αποτελέσματα του γραμμικού μοντέλου Langmuir, προσομοιάζουν πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα με συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  0,994. Ωστόσο και το γραμμικό μοντέλο Freundlich προσομοιάζει πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα με συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  0,956. Στο Διάγραμμα 8 εμφανίζονται οι γραφικές παραστάσεις των μοντέλων και μπορεί να παρατηρηθεί η ικανοποιητική προσομοίωση των αποτελεσμάτων.



**Διάγραμμα 8:** Ισόθερμες προσρόφησης της ciprofloxacin με το βιοεξανθράκωμα ΕΠ550 σε θερμοκρασία 40 °C με αρχικές συγκεντρώσεις 8, 11, 25 και 30 μmol/L, χρησιμοποιώντας το μοντέλο Langmuir και το μοντέλο Freundlich.

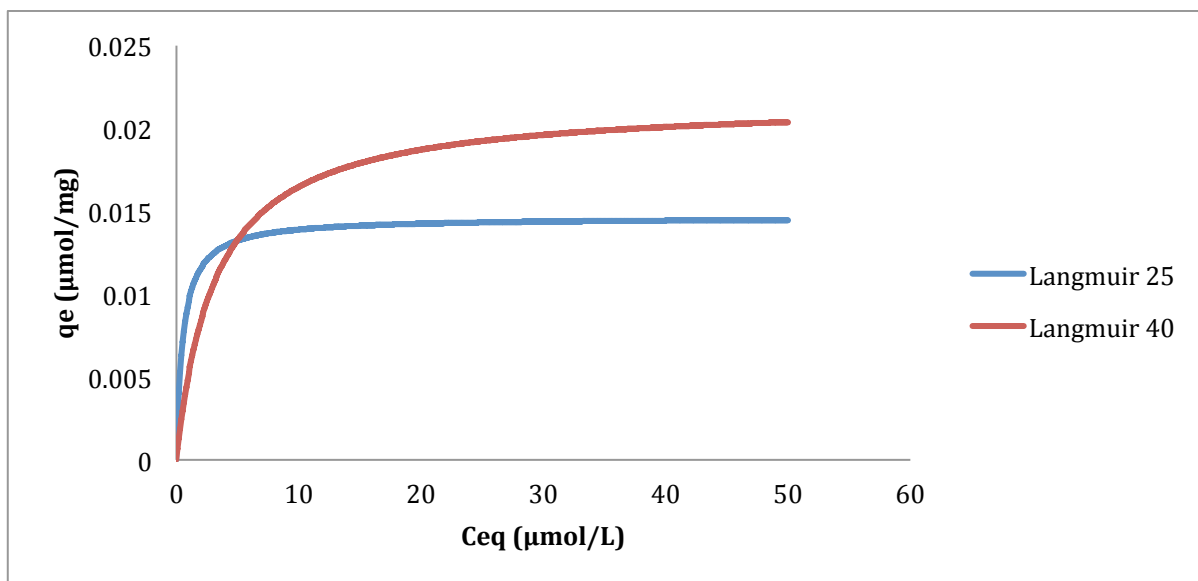
Συγκεντρωτικά το γραμμικό μοντέλο Langmuir προσομοιάζει τα πειραματικά δεδομένα καλύτερα από αυτό του Freundlich. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι η προσρόφηση της ciprofloxacin σε βιοεξανθράκωμα ΕΠ550 γίνεται μονοστιβαδιακά, σύμφωνα με το θεωρητικό υπόβαθρο του μοντέλου Langmuir (Zhu et al., 2012).

#### 4.2.3.3 Langmuir και Freundlich

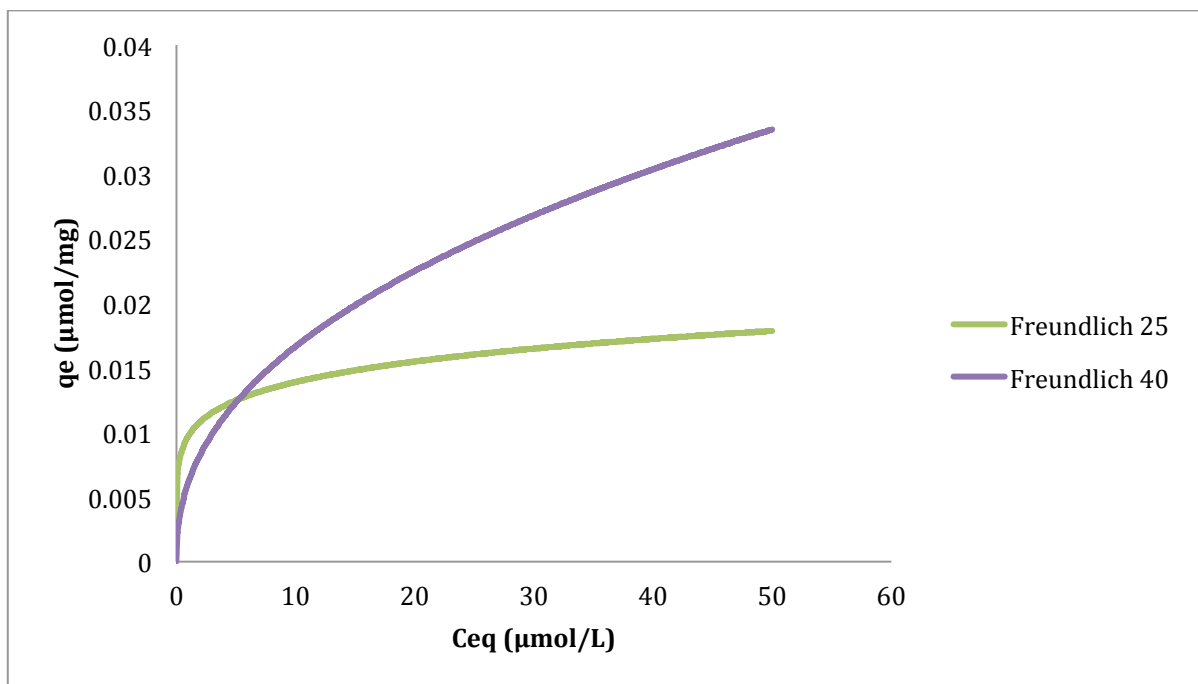
Συγκεντρώνοντας όλα τα παραπάνω δεδομένα, κατασκευάστηκαν τα Διάγραμμα 9 και 10, όπου φαίνονται τα μοντέλα Langmuir και Freundlich στις δύο θερμοκρασίες του πειράματος. Παρατηρείται και στα δύο διαγράμματα ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται και το ποσοστό προσρόφησης της ουσίας ciprofloxacin στην επιφάνεια του ΕΠ550. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι όταν αυξηθεί η θερμοκρασία προσρόφησης, αυξάνεται και το



ποσοστό της προσροφόμενης ουσίας. Ωστόσο, παρατηρείται ότι σε μεγαλύτερη θερμοκρασία χρειάζεται μεγαλύτερος χρόνος για να επέλθει η ισορροπία του συστήματος.



**Διάγραμμα 9:** Ισόθερμες προσρόφησης της ciprofloxacin με βιοεξανθράκωμα EPI550 σε θερμοκρασίες 25 °C (200 mg EPI550 σε διάρκεια 9 ημερών) και 40 °C (200 mg EPI550 σε διάρκεια 30 ημερών) χρησιμοποιώντας το μοντέλο Langmuir.



**Διάγραμμα 10:** Ισόθερμες προσρόφησης της ciprofloxacin με βιοεξανθράκωμα EPI550 σε θερμοκρασίες 25 °C (200 mg EPI550 σε διάρκεια 9 ημερών) και 40 °C (200 mg EPI550 σε διάρκεια 30 ημερών) χρησιμοποιώντας το μοντέλο Freundlich.

### 4.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων με άλλες εργασίες

Στον Πίνακα 9 συγκρίνονται τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας με τα αντίστοιχα άλλων εργασιών ως προς την προσρόφηση ciprofloxacin.

**Πίνακας 9:** Σύγκριση αποτελεσμάτων διαφορετικών προσροφητικών υλικών ως προς ciprofloxacin

Προσροφητικό υλικό	Θερμοκρασία °C	pH	Ποσότητα προσροφητή g L <sup>-1</sup>	q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Διάρκεια προσρόφησης (min)	Αναφορές
Μπεντονίτης	25	4.5	2.5	147.06	30	N. Genc et al., 2013
Ενεργός άνθρακας	25	5	0.05	231 ± 6	1440	Carabineiro et al., 2012
Νανοςωλήνες άνθρακα	25	5	0.05	135 ± 2	1440	Carabineiro et al., 2012
Γραφένιο	25	7	0.05	322.6	5	Zhu et al., 2015
Μοντοριλλονίτης	25	4 - 5.5	10	395	1440	Wang et al., 2011
Ενεργός άνθρακας	25	7.9	0.4	461.94	300	Zhang et al., 2017
ΕΠ550	25	7	1	3.31	12960	Παρούσα εργασία

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 9, τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας απέχουν πολύ από αυτό των υπολοίπων εργασιών ως προς την ποσότητα της ουσίας που προσροφάται, σε mol ανά g προσροφητή. Βέβαια πρέπει να τονιστεί ότι τα υλικά που χρησιμοποιούνται στις άλλες εργασίες είναι αποδεδειγμένα καλά προσροφητικά υλικά κάποια εκ των οποίων έχουν και εμπορικές εφαρμογές. Αντίθετα το υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι προϊόν πυρόλυσης αποβλήτων της επεξεργασίας των ελαιόκαρπων. Επιπλέον, πολλά από τα άλλα υλικά χαρακτηρίζονται από υψηλό κόστος παραγωγής.

## Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

Από τα πειραματικά αποτελέσματα της εργασίας μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα. Όσον αφορά στα δύο βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν, σύμφωνα με τις φυσικοχημικές αναλύσεις, σημαντικό συμπέρασμα είναι ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πυρόλυσης τόσο αυξάνεται και η ειδική επιφάνεια του υλικού, που παίζει σημαντικό ρόλο στην προσροφητική ικανότητα των υλικών, όπως παρατηρήθηκε και στα πειράματα προσρόφησης για το ΕΠ550.

Με βάση την προσομοίωση που πραγματοποιήθηκε με βάση δύο κινητικά μοντέλα, της ψευδο-πρώτης και της ψευδο-δεύτερης τάξης, παρατηρήθηκε ότι το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα, με την βέλτιστη προσομοίωση να παρατηρείται στο γραμμικό μοντέλο της.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση της ciprofloxacin σε ΕΠ550, ελέγχθηκε με την χρήση των μοντέλων Langmuir και Freundlich, όπου το μοντέλο Langmuir έδωσε καλύτερα αποτελέσματα. Συμπεραίνεται λοιπόν, ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται μονοστιβαδικά, ενώ επίσης όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και η απόδοση της προσροφητικής ικανότητας του βιοεξανθρακώματος. Ωστόσο, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία της προσρόφησης, απαιτείται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για να επέλθει η ισορροπία του συστήματος.

Τέλος, ως συνέχεια της παρούσας εργασίας προτείνεται η χημική τροποποίηση των παραγόμενων βιοεξανθρακωμάτων και η χρήση τους για την προσρόφηση άλλων αντιβιοτικών ή/και ρύπων.

## Βιβλιογραφία

### Ελληνική Βιβλιογραφία

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

Πεγκουζας Π., Μεταπτυχιακή Δ., (2017). Προσρόφιση ενδοκρινικών διαταρακτών σε βιοεξανθράκωμα από λυματολάσπη. Διπλωματική εργασία, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

### Ξένη Βιβλιογραφία

Abdel-Fattah T. M., Mahmoud M. E., Ahmed S. B., Huff M. D., Lee J. W., Kumar S.: (2015). Biochar from woody biomass for removing metal contaminants and carbon sequestration. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 22, 103–109.

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.

Ali I., Asim M., Khan T.A., (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management* 113, 170-183.

Angin, D., (2013). Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*, 128, 593-597.

Angin, D., & Şensöz, S. (2014). Effect of pyrolysis temperature on chemical and surface properties of biochar of rapeseed (*Brassica napus* L.). *International Journal of phytoremediation*, 16(7-8), 684-693.

Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619-1640.

Bingpeng Zhang, Xiuli Han, Pengju Gu, Shuqi Fang, Jing Bai, (2017), Response surface methodology approach for optimization of ciprofloxacin adsorption using carbon derived from the residue of desilicated rice husk, *Journal of Molecular Liquids*, 238, 316-325.

Çağlar, A., & Demirbaş, A. (2000). Conversion of cotton cocoon shell to liquid products by pyrolysis. *Energy Conversion and management*, 41(16), 1749-1756.

- Cao, X., Zhong, L., Peng, X., Sun, S., Li, S., Liu, S., & Sun, R. (2014). Comparative study of the pyrolysis of lignocellulose and its major components: Characterization and overall distribution of their biochars and volatiles. *Bioresource technology*, 155, 21-27.
- Chen, B., Chen, Z., & Lv, S. (2011). A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource technology*, 102(2), 716-723.
- 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.
- Crittenden J.C., Trussell R. R., Hand D.W., Howe K.J., Tchobanoglous G., (2012). Principles and Design, Third Edition: Principles and Design, Third Edition. MWH's Water Treatment.
- C.-J. Wang, Z. Li, W.-T. Jiang, (2011), Adsorption of ciprofloxacin on 2:1 dioctahedral clay minerals, *Applied Clay Science*, 53, 723–728.
- Ebele A.J., Abdallah M.A.-E., Harrad S., (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants* 3, 1-16.
- Edmond Sanganyado, Willis Gwenzi, (2019). Antibiotic resistance in drinking water systems: Occurrence, removal, and human health risks, *Science of the Total Environment*, 669, 785-797.
- Ghani, W. A. W. A. K., Mohd, A., da Silva, G., Bachmann, R. T., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U., & Ala'a, H. (2013). Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization. *Industrial Crops and Products*, 44, 18-24.
- Gray M., Johnson M.G., Dragila M.I., Kleber M. (2014). Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity. *Biomass and Bioenergy*, 61, 196–205.
- Huang, L., Wang, M., Shi, C., Huang, J., Zhang, B., (2014). Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Desalination and Water Treatment* 52 (13–15), 2678–2687.

Huang, X., Zheng, J., Liu, C., Liu, L., Liu, Y., Fan, H., (2017). Removal of antibiotics and resistance genes from swine wastewater using vertical flow constructed wetlands: Effect of hydraulic flow direction and substrate type. *Chemical Engineering Journal* 308, 692–699.

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.

Kanakaraju, D., Glass, B.D., Oelgemöller, M., (2018). Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal Environmental Management* 219, 189–207.

Kosmulski, M., (2009). pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid Interface Science*, 337, 439–448.

Kosmulski, M., (2020). The pH dependent surface charging and points of zero charge. VIII. Update, *Advances in Colloid and Interface Science*, 275.

Lehmann, J., & Joseph, S. (2009). *Biochar for environmental management: science and technology*. London: Earthscan.

Li, H., Zhang, D., Han, X., Xing, B., (2014). Adsorption of antibiotic ciprofloxacin on carbon nanotubes: pH dependence and thermodynamics. *Chemosphere* 95, 150–155.

Li, J., Yu, G., Pan, L., Li, C., You, F., Xie, S., Shang, X., (2018). Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves. *Journal of Environmental Science (China)*, 73, 20-30.

Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S. K., & Balasubramanian, R. (2013). Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103, 943-949.

Martinez-Carballo, E., Gonzalez-Barreiro, C., Scharf, S., Gans, O., (2007). Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria. *Environmental Pollution*, 148(2), 570-579.

Maul, J.D., Schuler, L.J., Belden, J.B., Whiles, M.R., Lydy, M.J., (2006). Effects of the antibiotic ciprofloxacin on stream microbial communities and detritivorous macro-invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(6), 598-606.

M. Bizi, F.E. EL Bachra, (2020). Evaluation of the ciprofloxacin adsorption capacity of common industrial minerals and application to tap water treatment, *Powder Technology*, 362, 323-333.

- Mimmo, T., Panzacchi, P., Baratieri, M., Davies, C. A., & Tonon, G. (2014). Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus× giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. *Biomass and Bioenergy*, 62, 149-157.
- 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.
- Mondal, S.; Bobde, K.; Aikat, K.; Halder, G. (2016). Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. *Journal Environmental Management*, 182, 581–594.
- N. Genc, E.C. Dogan, M. Yurtsever, (2013). Bentonite for ciprofloxacin removal from aqueous solution, *Water Science Technology* 68, 848–855.
- Pastorova, I., Botto, R. E., Arisz, P. W., & Boon, J. J. (1994). Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC-MS, FTIR, and NMR study. *Carbohydrate Research*, 262(1), 27-47.
- Philip, J.M., Aravind, U.K., Aravindakumar, C.T., (2018). Emerging contaminants in Indian environmental matrices – A review. *Chemosphere* 190, 307–326.
- 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.
- Rajapaksha A. U., Chen S. S., Tsang D. C.W., Zhang M., Vithanage M., Mandal S., Gao B., Bolan N. S., Ok Y. S.: (2016). Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. *Chemosphere* 148, 276–291.
- Sharma, R. K., Wooten, J. B., Baliga, V. L., Lin, X., Chan, W. G., & Hajaligol, M. R. (2004). Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, 83(11), 1469-1482.
- Sarmah, A.K., Meyer, M.T., Boxall, A.B.A., (2006). A global perspective on the use, sale, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics ( VAs ) in the environment. *Chemosphere* 65 (5), 725–759.
- S.A.C. Carabineiro, T. Thavorn-amornsri, M.F.R. Pereira, P. Serp, J.L. Figueiredo, (2012), Comparison between activated carbon, carbon xerogel and carbon nanotubes for the ad-

sorption of the antibiotic ciprofloxacin, *Catalysis Today* 186, 29–34.

Tao Kan, Vladimir Strezov, Tim J. Evans, (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126 – 1140.

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.

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.

Wang, Y.X., Ngo, H.H., Guo, W.S., (2015). Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal total-V. *Science of the Total Environment* 533, 32–39.

X. Hu and M. Gholizadeh, (2019). Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage, *Journal of Energy Chemistry*, 39, 109–143.

X. Zhu, D.C.W. Tsang, F. Chen, S.Y. Li, X. Yang, (2015), Ciprofloxacin adsorption on graphene and granular activated carbon: kinetics, isotherms, and effects of solution chemistry, *Environmental Technology* 36, 3094–3102.

Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy conversion and management*, 45(5), 651-671.

Yongfa Zhu, Jing Xu, Li Wang, (2012). Decontamination of Bisphenol A from Aqueous Solution by Graphene Adsorption. *Langmuir* 2012, 28, 22, 8418-8425.