



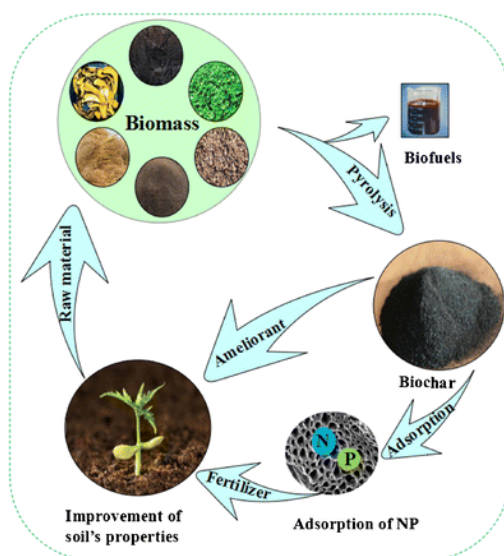
# ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

## Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

### «ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΧΡΙΣΤΙΝΑ ΔΕΛΗΓΙΑΝΝΗ



XANIA, 2020

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



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος**

**«ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΒΙΟΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ  
ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΕΛΑΙΟΠΥΡΗΝΑ»**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΧΡΙΣΤΙΝΑ ΔΕΛΗΓΙΑΝΝΗ**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Καθηγητής Απόστολος Γιαννής (επιβλέπων)  
Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης  
Καθηγήτρια Παρασκευή Παναγιωτοπούλου

**ΧΑΝΙΑ, 2020**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η προσρόφηση χαλκού Cu (II) από υδατικό διάλυμα σε βιοεξανθράκωμα (biochar) ελαιοπυρήνα. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με χρήση ολόκληρου του ελαιοπυρήνα, αλλά και ξεχωριστά μόνο με το κουκούτσι και την πούλπα, όλα εκ των οποίων πυρολύθηκαν στους 400 °C. Επίσης, μελετήθηκε η προσρόφηση χαλκού σε βιοεξανθρακώματα (ολόκληρο, κουκούτσι, πούλπα) μετά από επεξεργασία με υδροξείδιο του καλίου (KOH) και χλωριούχο ψευδάργυρο (ZnCl<sub>2</sub>) στους 800 °C.

Το σύνολο των πυρολυμένων δειγμάτων χαρακτηρίστηκε ως προς το pH, την περιεχόμενη τέφρα, την στοιχειακή τους ανάλυση, τον προσδιορισμό μετάλλων, την ειδική επιφάνεια (BET) και τη φασματοσκοπία (FTIR). Τα ανεπεξέργαστα υλικά χαρακτηρίστηκαν επίσης και ως προς την υγρασία τους, τα πτητικά στερεά και τον μόνιμο άνθρακα. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από πειράματα προσρόφησης, τα οποία έδειξαν ότι τα υλικά που υπέστησαν χημική επεξεργασία από KOH και ZnCl<sub>2</sub> δεν ήταν αποτελεσματικά για την προσρόφηση Cu (II). Ακολούθως, εκτελέστηκαν πειράματα κινητικής προσρόφησης του χαλκού Cu (II) μόνο στα μη χημικά επεξεργασμένα βιοεξανθρακώματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η πούλπα του ελαιοπυρήνα λειτουργεί εμφανώς καλύτερα για απομάκρυνση χαλκού και έτσι, ακολούθησαν τα πειράματα της ισορροπίας προσρόφησης του χαλκού Cu (II) μόνο για την πούλπα. Συνολικά, μελετήθηκε η επίδραση τεσσάρων παραγόντων και συγκεκριμένα του pH, του χρόνου επαφής, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης Cu (II) στο διάλυμα.

Τα βιοεξανθρακώματα υλικά έδειξαν τόσο θετική όσο και αρνητική επιρροή σε όλους τους εξεταζόμενους παράγοντες, καθώς και ελαφρώς διαφορετική συμπεριφορά, λόγω της διαφορετικής τους σύστασης. Επίσης, εφαρμόστηκαν 6 μοντέλα για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων της κινητικής και της ισορροπίας προσρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόστηκαν τα μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και διασωματιδιακής διάχυσης για την κινητική και τα μοντέλα γραμμικής ισόθερμης, ισόθερμης Freundlich και ισόθερμης Langmuir για την ισορροπία προσρόφησης. Τα μοντέλα που περιγράφουν πιο ικανοποιητικά τα υπό μελέτη προσροφούμενα υλικά είναι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης για την κινητική προσρόφησης και τα μοντέλα Ισόθερμης Freundlich και Langmuir συνδυαστικά για την ισορροπία προσρόφησης.

Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι, το υλικό που παρουσίασε το καλύτερο αποτέλεσμα ήταν η πούλπα πυρολυμένη στους 400 βαθμούς Κελσίου χωρίς περεταίρω χημική επεξεργασία, και συγκεκριμένα επεξεργασμένη με pH 6, με χρόνο επαφής 4 ώρες, θερμοκρασία 45 °C και για 10 mg/L χαλκού CU (II) συγκέντρωση στο διάλυμα.

## ABSTRACT

The main objective of the dissertation is the adsorption of copper Cu (II) from an aqueous solution to biochar from olive pit. Experiments were conducted using not only the entire olive pit, but also using separately its kernel and pulp, all of which were pyrolyzed at 400 °C. In addition, the adsorption of copper on biochar (whole, kernel, pulp) after treatment with potassium hydroxide (KOH) and zinc chloride (ZnCl<sub>2</sub>) at 800 °C was studied.

All pyrolyzed samples were characterized in terms of pH, ash content, elemental composition, metal determination, specific surface area (BET) and spectroscopy (FTIR). The unprocessed materials were also characterized in reference to their moisture content, volatile matter content and permanent carbon content. A series of adsorption experiments were then performed, which showed that the materials treated with KOH and ZnCl<sub>2</sub> were not effective in adsorbing Cu (II). Subsequently, kinetic adsorption experiments of copper Cu (II) were performed only on non-chemically treated biochars. The results showed that the olive pulp biochar worked significantly better for copper adsorption and thus, the Cu (II) copper adsorption equilibrium experiments were only conducted for the pulp biochar. In total, the effect of four factors was studied, namely pH, contact time, temperature and Cu (II) concentration in the solution.

The biochars showed both positive and negative influence on all the examined factors, as well as slightly different behavior, due to their different composition. In addition, 6 models were applied to process the results of the kinetic and the adsorption equilibrium experiments. More specifically, pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models were applied for the kinetic experiments and linear isotherm, Freundlich isotherm and Langmuir isotherm models were applied for the adsorption equilibrium experiments. The models that most satisfactorily describe the materials studied are the pseudo-second order model for the kinetic experiments and the Freundlich and Langmuir isotherm models in combination for the adsorption equilibrium.

In conclusion, the material that showed the best results was the pulp, which was pyrolyzed at 400 °C without further chemical treatment and specifically treated at pH 6, with a contact time of 4 hours, temperature 45 ° C and for 10 mg / L copper CU (II) concentration in the solution.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Απόστολο Γιαννή, για την ανάθεση αυτής της διπλωματικής εργασίας, η οποία ήταν όχι μόνο ενδιαφέρουσα, αλλά και μια πολύτιμη εμπειρία για την μελλοντική μου πορεία. Θα ήθελα να τον ευχαριστήσω επίσης για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και για την σημαντική του καθοδήγηση.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Ελένη Καστανάκη, ΕΔΙΠ, για την εξαιρετική συνεργασία και την βοήθεια που μου έδωσε για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας στον εργαστηριακό χώρο.

Επιπλέον, ευχαριστίες αρμόζουν και στα εργαστήρια του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, αλλά και του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για την συνεισφορά τους στην διεξαγωγή μέρους αναλύσεων της διπλωματικής αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής και συγκεκριμένα τον κ. Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη και την κα. Παρασκευή Παναγιωτοπούλου.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	2
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	3
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ .....	4
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	7
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ .....	9
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	11
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	12
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	13
2.1 Βαρέα μέταλλα .....	13
2.1.1 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις από Ρύπανση Βαρέων Μετάλλων .....	13
2.1.2 Χαλκός Cu (II).....	14
2.1.3 Μέθοδοι Απομάκρυνσης Βαρέων Μετάλλων.....	15
2.2 Προσρόφηση.....	17
2.2.1 Αρχές Προσρόφησης.....	17
2.2.2 Μέθοδος Κινητικής Προσρόφησης.....	19
2.2.3 Μέθοδος Ισορροπίας Προσρόφησης.....	21
2.2.4 Εφαρμογές Προσρόφησης – Προσροφητικά Μέσα.....	25
2.3 Αγρο-βιομηχανικά Απόβλητα .....	28
2.3.1 Αξιοποίηση Αγρο-βιομηχανικών Αποβλήτων.....	28
2.3.2 Ελαιοπυρήνας .....	30
2.3.3 Αξιοποίηση του Αγρο-βιομηχανικών Αποβλήτων και Ελαιοπυρήνα .....	31
2.4 Μέθοδος Πυρόλησης - Βιοεξανθράκωμα (biochar) .....	34
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	39
3.1 Περιγραφή .....	39
3.2 Χαρακτηρισμός υλικών .....	39
3.2.1 Προσδιορισμός υγρασίας .....	39
3.2.2 Προσδιορισμός Τέφρας .....	40
3.2.3 Προσδιορισμός Πτητικής Ύλης .....	40
3.2.4 Προσδιορισμός Μόνιμου Άνθρακα.....	41
3.2.5 Προσδιορισμός pH .....	41
3.2.6 Στοιχειακή Ανάλυση.....	41

3.2.7 Προσδιορισμός Μετάλλων .....	42
3.2.8 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET) .....	43
3.2.9 Προσδιορισμός Φασματοσκοπικής Μέτρησης (FTIR).....	43
3.3 Πειράματα Πυρόλυσης.....	44
3.3.1 Γενική Μεθοδολογία Ενεργοποίησης Ελαιοπυρήνα – Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος (biochar) .....	44
3.3.2 Ενεργοποίηση Ελαιοπυρήνα με Προσθήκη Αντιδραστηρίων KOH και ZnCl <sub>2</sub> .....	45
3.4 Πειράματα Προσρόφησης.....	46
3.4.1 Γενική Μεθοδολογία Προσρόφησης.....	47
3.4.2 Επίδραση pH .....	49
3.4.3 Επίδραση Χρόνου Επαφής - Κινητικά πειράματα .....	50
3.4.4 Μοντέλα κινητικής προσρόφησης .....	50
3.4.5 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu (II) και θερμοκρασίας - Πειράματα Ισορροπίας.....	51
3.4.6 Μοντέλα ισορροπίας προσρόφησης .....	52
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....	54
4.1 Χαρακτηρισμός υλικών .....	54
4.1.1 Προσδιορισμός Μετάλλων .....	55
4.1.2 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET) .....	56
4.1.3 Προσδιορισμός Φασματοσκοπικής Μέτρησης (FTIR).....	56
4.2 Πειράματα Πυρόλυσης.....	58
4.2.1 Ενεργοποίηση Ελαιοπυρήνα με απλή Πυρόλυση .....	58
4.2.2 Ενεργοποίηση Ελαιοπυρήνα με Προσθήκη Αντιδραστηρίων KOH και ZnCl <sub>2</sub> .....	60
4.3 Πειράματα Προσρόφησης.....	61
4.3.1 Επίδραση pH .....	61
4.3.2 Επίδραση Χρόνου Επαφής.....	69
4.3.3 Πειράματα Κινητικής Προσρόφησης .....	72
4.3.4 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu (II) και θερμοκρασίας.....	75
4.3.5 Πειράματα Ισορροπίας Προσρόφησης .....	78
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	82
5.1 Συμπεράσματα.....	82
5.2 Προτάσεις .....	84
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	85



A. Ελληνική Βιβλιογραφία .....	85
B. Ξένη βιβλιογραφία .....	86
Γ. Διαδίκτυο .....	89
7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	90
A. Δεδομένα Πειραμάτων Προσρόφησης.....	90
Πειράματα Επίδρασης pH .....	90
Πειράματα Επίδρασης Χρόνου επαφής .....	91
Πειράματα Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu (II) και θερμοκρασίας.....	92
B. Δεδομένα Μελέτης Κινητικής Προσρόφησης.....	92
Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης .....	92
Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης .....	93
Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης .....	93
Γ. Δεδομένα Μελέτης Ισορροπίας Προσρόφησης.....	94
Μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης .....	94
Μοντέλο Ισόθερμης Freundlich .....	94
Μοντέλο Ισόθερμης Langmuir .....	95

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ετήσια παραγωγή ελαιοπυρήνα στη Ελλάδα (Βολικάκη, 2008).....	30
Πίνακας 2: Μέση σύσταση ελαιοπυρήνα (Κυριτσάκης, 1993).....	31
Πίνακας 3: Κωδικοποιημένες Ονομασίες Biochar .....	44
Πίνακας 4: Κωδικοποιημένες Ονομασίες χημικά επεξεργασμένων Biochar .....	46
Πίνακας 5: Δεδομένα Πειραμάτων Προσρόφησης .....	47
Πίνακας 6: Χαρακτηρισμός Ακατέργαστων Υλικών .....	54
Πίνακας 7: Συγκέντρωση Μετάλλων των Ακατέργαστων Υλικών .....	55
Πίνακας 8: Ειδική Επιφάνεια (BET) Πυρολυμένων Υλικών.....	56
Πίνακας 9: Απόδοση Πυρολυμένων Υλικών στους 400 °C.....	58
Πίνακας 10: Χαρακτηρισμός Πυρολυμένων Υλικών στους 400°C .....	59
Πίνακας 11: Απόδοση Πυρολυμένων Υλικών στους 800 °C.....	60
Πίνακας 12: Χαρακτηρισμός Πυρολυμένων και Χημικά Επεξεργασμένων Υλικών στους 800 °C.....	61
Πίνακας 13: Παράμετροι μοντέλων Κινητικής Προσρόφησης χαλκού Cu (II).....	75
Πίνακας 14: Κωδικοποιημένες ονομασίες Biochar Πούλπας για μελέτη Ισορροπίας Προσρόφησης.....	75
Πίνακας 15: Παράμετροι μοντέλων Ισορροπίας Προσρόφησης χαλκού Cu (II) .....	81
Πίνακας 16: Δεδομένα Επίδρασης pH – Υλικά πυρολυμένα στους 400 °C.....	90
Πίνακας 17: Δεδομένα Επίδρασης pH – Χημικώς Επεξεργασμένα Υλικά με KOH, πυρολυμένα στους 800°C .....	90
Πίνακας 18: Δεδομένα Επίδρασης pH – Χημικώς Επεξεργασμένα Υλικά με ZnCl <sub>2</sub> , πυρολυμένα στους 800°C .....	91
Πίνακας 19: Δεδομένα Επίδρασης Χρόνου επαφής – Υλικά πυρολυμένα στους 400 °C .....	91

Πίνακας 20: Δεδομένα Επίδρασης Αρχικής Συγκέντρωσης Cu (II) και θερμοκρασίας – Πούλπα πυρολυμένη στους 400 °C .....	92
Πίνακας 21: Δεδομένα Μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης – Υλικά πυρολυμένα στους 400 °C .....	92
Πίνακας 22: Δεδομένα Μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης – Υλικά πυρολυμένα στους 400 °C .....	93
Πίνακας 23: Δεδομένα Μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης – Υλικά πυρολυμένα στους 400 °C.....	93
Πίνακας 24: Δεδομένα Μοντέλου Γραμμικής Ισόθερμης – Πούλπα πυρολυμένη στους 400 °C .....	94
Πίνακας 25: Δεδομένα Μοντέλου Ισόθερμης Freundlich – Πούλπα πυρολυμένη στους 400 °C .....	94
Πίνακας 26: Δεδομένα Μοντέλου Ισόθερμης Langmuir – Πούλπα πυρολυμένη στους 400 °C .....	95

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Γραφική απεικόνιση μοντέλων Γραμμικής Ισόθερμης, Ισόθερμης Freundlich και Ισόθερμης Langmuir (Γιδαράκος, 2006) .....	21
Διάγραμμα 2: Κατανομή δύο διαφορετικών ουσιών σε ένα διάλυμα, ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης $k_d$ (Γιδαράκος, 2006) .....	22
Διάγραμμα 3: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο $1/n$ (Γιδαράκος, 2006) .....	23
Διάγραμμα 4: Αποτελέσματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) .....	57
Διάγραμμα 5: %Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει pH - Υλικά Πυρολυμένα στους 400 °C .....	62
Διάγραμμα 6: %Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει pH - Χημικώς Επεξεργασμένα Υλικά με KOH, Πυρολυμένα στους 800 °C .....	62
Διάγραμμα 7: %Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει pH - Χημικώς Επεξεργασμένα Υλικά με Zn, Πυρολυμένα στους 800 °C .....	63
Διάγραμμα 8: Προσροφητική Ικανότητα $q_e$ (mg/g) συναρτήσει pH - Υλικά Πυρολυμένα στους 400 °C .....	64
Διάγραμμα 9: Προσροφητική Ικανότητα $q_e$ (mg/g) συναρτήσει pH - Χημικώς Επεξεργασμένα Υλικά με KOH, Πυρολυμένα στους 800 °C .....	65
Διάγραμμα 10: Προσροφητική Ικανότητα $q_e$ (mg/g) συναρτήσει pH - Χημικώς Επεξεργασμένα Υλικά με Zn, Πυρολυμένα στους 800 °C .....	65
Διάγραμμα 11: %Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει pH, σύγκριση όλων των βιοεξανθρακωμάτων .....	67
Διάγραμμα 12: Προσροφητική Ικανότητα $q_e$ (mg/g) συναρτήσει pH, σύγκριση όλων των βιοεξανθρακωμάτων .....	67
Διάγραμμα 13: %Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει χρόνου επαφής (min) - Υλικά Πυρολυμένα στους 400 °C .....	69
Διάγραμμα 14: Προσροφητική Ικανότητα $q_e$ (mg/g) συναρτήσει χρόνου επαφής (min) - Υλικά Πυρολυμένα στους 400 °C .....	70
Διάγραμμα 15: Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης – Υλικά Πυρολυμένα στους 400 °C .....	72

Διάγραμμα 16: Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης – Υλικά Πυρολυμένα στους 400 °C .....	73
Διάγραμμα 17: Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης – Υλικά Πυρολυμένα στους 400 °C .....	74
Διάγραμμα 18: %Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει αρχικής συγκέντρωσης χαλκού CU(II) - Υλικό Πούλπας ελαιοπυρήνα για 25, 35 και 45 °C.....	76
Διάγραμμα 19: Προσροφητική Ικανότητα $q_e$ (mg/g) συναρτήσει αρχικής συγκέντρωσης χαλκού CU(II) - Υλικό Πούλπας ελαιοπυρήνα για 25, 35 και 45 °C... ..	77
Διάγραμμα 20: Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης – Πούλπα Πυρολυμένη στους 400 °C .....	78
Διάγραμμα 21: Μοντέλο ισόθερμης Freundlich – Πούλπα Πυρολυμένη στους 400 °C .....	79
Διάγραμμα 22: Μοντέλο ισόθερμης Langmuir – Πούλπα Πυρολυμένη στους 400 °C... ..	80

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Αγρο-βιομηχανικά απόβλητα ("A beginner's guide to composting", 2020) .	29
Εικόνα 2: Αξιοποίηση ελαιοπυρήνα (Mill, 2020).....	32
Εικόνα 3: Μετατροπή αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων σε βιοεξανθράκωμα (biochar) (Mašek et al., 2020).....	34
Εικόνα 4: Εδάφη Terra Preta του Αμαζονίου ("Terra preta", 2020).....	35
Εικόνα 5: Σχηματική περιγραφή διαδικασίας χαρακτηρισμού ακατέργαστων υλικών.	42
Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της Πυρόλυσης .....	45
Εικόνα 7: Εξοπλισμός Πειραμάτων της Προσρόφησης (φυσάλιδα Falcon, σύριγγες και φίλτρα σύριγγας 0,45 μm) .....	47
Εικόνα 8: Σχηματική Απεικόνιση των Πειραμάτων της Προσρόφησης .....	48

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη προσρόφησης χαλκού Cu (II) από υδατικό διάλυμα, μέσω βιοεξανθρακώματος ελαιοπυρήνα, το οποίο λειτούργησε ως προσροφητικό μέσο. Το υπό μελέτη υλικό προήλθε από τους Μύλους Κρήτης και επρόκειτο για ανεπεξέργαστο κουκούτσι ελιάς το οποίο υπέστη πυρόλυση στους 400 °C, κατά την οποία το υλικό μετατράπηκε σε βιοεξανθράκωμα μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης (θερμική επεξεργασία), απουσία οξυγόνου. Ένας ακόμα στόχος της διπλωματικής εργασίας ήταν η έρευνα της προσροφητικής ικανότητας του ίδιου υλικού, με την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων υδροξειδίου του καλίου (KOH) και χλωριούχου ψευδαργύρου (ZnCl<sub>2</sub>).

Το μεγάλο ενδιαφέρον για την προσρόφηση του χαλκού στην παρούσα διπλωματική εργασίας προήλθε από το γεγονός ότι με το πέρασ του χρόνου, το ζήτημα της ρύπανσης των υδάτων και του εδάφους από μέταλλα απασχολεί ολοένα και περισσότερο την επιστημονική κοινότητα. Το αποτέλεσμα αυτής της ρύπανσης είναι άμεσα συνδεδεμένο με την ανθρώπινη ζωή και ως εκ τούτου την υγεία και έτσι, ο κοινός στόχος είναι η εύρεση αποτελεσματικότερων μεθόδων απομάκρυνσης των μετάλλων αυτών.

Βασικές πηγές ρύπανσης από μέταλλα αποτελούν οι αστικές, βιομηχανικές αλλά και αγρο-βιομηχανικές δραστηριότητες, από τις οποίες απορρίπτονται υγρά και στερεά απόβλητα, με αποτέλεσμα την εναπόθεσή τους στο υδάτινο περιβάλλον. Τα μέταλλα που εμπεριέχονται σε αυτά τα απόβλητα έχουν την ιδιαιτερότητα να μην μπορούν να βιοαποδομηθούν, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς και ιδιαίτερα σε ανώτερα στάδια της τροφικής αλυσίδας, καταλήγοντας έτσι να λειτουργούν αυξητικά. Με αυτό τον τρόπο, μέσω των υπολοίπων ζωντανών οργανισμών, η επιρροή στην υγεία των ανθρώπων είναι πολύ μεγάλη. Συγκεκριμένα ο χαλκός Cu (II) είναι ένα από τα βαρέα μέταλλα με τη περισσότερη επικινδυνότητα, λόγω του γεγονότος ότι είναι ευρέως διαδεδομένος ρύπος στο περιβάλλον και προέρχεται κυρίως από βιομηχανικές δραστηριότητες αλλά και από χημικά που χρησιμοποιούνται σε αγροτικές δραστηριότητες.

Σύμφωνα με τι μελέτες των τελευταίων χρόνων, μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους απομάκρυνσης μετάλλων είναι αυτή της προσρόφησης. Το κόστος όμως των προσροφητικών μέσων αποτέλεσε κύριο λόγο για την αναζήτηση νέων υλικών (κυκλική οικονομία), όπως είναι τα στερεά αγρο-βιομηχανικά απόβλητα. Μέσω της μετατροπής τους σε ενεργό βιοεξανθράκωμα, αποτελούν υλικά με υψηλή προσροφητική ικανότητα και ταυτόχρονα βοηθούν στη μείωση του προβλήματος της διαχείρισης των αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων.

## 2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Βαρέα μέταλλα

Με τον όρο βαρέα μέταλλα, γίνεται αναφορά στην ομάδα των μετάλλων, των οποίων το ειδικό βάρος ζυγίζει περισσότερο από αυτό του σιδήρου. Σε αυτή τη κατηγορία ανήκουν ενδεικτικά ο μόλυβδος, το νικέλιο, ο υδράργυρος, το κάδμιο, το χρώμιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο και άλλα και είναι φυσικά στοιχεία, δηλαδή μπορούν να βρεθούν είτε στο περιβάλλον σε αέρα, νερό και έδαφος, είτε σε συγκεντρώσεις μέσα στους ζωντανούς οργανισμούς (Δασενάκης, 2020). Σε κάποιες περιπτώσεις, ορισμένα από τα βαρέα μέταλλα όπως ο χαλκός μπορεί να θεωρηθούν και ζωτικά για κάποιους οργανισμούς, όταν βρίσκονται σε ελάχιστες συγκεντρώσεις, οι οποίες κατατάσσονται στην κατηγορία των ιχνοστοιχείων (trace metals). Παρ' όλα αυτά, όταν αυτά τα μέταλλα βρεθούν σε συγκεντρώσεις που ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια, υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης και τοξικότητας (Δασενάκης, 2020).

Η απουσία αποικοδόμησης τους σε αντίθεση με τις οργανικές ουσίες, οδηγεί στη συσσώρευση και στην παραμονή τους στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αισθητή είναι η παρουσία τους ως εκ τούτου στα υγρά και στερεά απόβλητα, γεγονός που δημιουργεί προβλήματα στο έδαφος (Οικονομόπουλος, 2005). Παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το pH και η συγκέντρωσή των μετάλλων στο περιβάλλον επηρεάζουν την τοξικότητά τους καθώς και την επίδρασή τους στη λειτουργία και την ανάπτυξη ζωντανών οργανισμών. Κύριες και σημαντικές πηγές ρύπανσης από μέταλλα θεωρούνται οι γεωργικές, βιομηχανικές και τεχνολογικές δραστηριότητες όπως μεταξύ άλλων η παραγωγή και ο εμπλουτισμός μεταλλικών αντικειμένων, η εκμετάλλευση μεταλλευμάτων, η ρίψη βιομηχανικών αποβλήτων και η χρήση λιπασμάτων (Αναστασιάδου, 2011).

#### 2.1.1 Περιβαλλοντικές Επιπτώσεις από Ρύπανση Βαρέων Μετάλλων

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων αυξάνεται σε τοξικά επίπεδα λόγω ρύπανσης του περιβάλλοντος. Μια σημαντική επίπτωση του περιβάλλοντος από τις εκτεταμένες συγκεντρώσεις μετάλλων είναι η παρεμπόδιση και επιβάρυνση της ανάπτυξης και των βασικών διεργασιών των οργανισμών. Παράλληλα, παρατηρείται η έντονη επίδρασή τους σε θηλαστικά και πουλιά, λόγω της βιοσυσσώρευσής τους στην τροφική αλυσίδα. Τέλος, τα βιομηχανικά απόβλητα εμπεριέχουν ολοένα και μεγαλύτερες ποσότητες μετάλλων, καθιστώντας σοβαρό τον κίνδυνο συνεχόμενης αύξησής των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων με την πάροδο των χρόνων (Δασενάκης, 2020).



### 2.1.2 Χαλκός Cu (II)

Ο χαλκός Cu(II) ανήκει στην κατηγορία των πιο επικίνδυνων βαρέων μετάλλων, αφού όπως και τα υπόλοιπα μέταλλα δεν είναι ικανός να βιοαποδομηθεί, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας. Επίσης, είναι αρκετά συνηθισμένος, αφού υπάρχει στο περιβάλλον είτε φυσικά είτε παραγόμενος από τον άνθρωπο, μέσω αστικών, βιομηχανικών αλλά και αγρο-βιομηχανικών δραστηριοτήτων.

Ο χαλκός ως μέταλλο έχει χαρακτηριστική κοκκινωπή μορφή και κυβική κρυσταλλική δομή, με ατομικό αριθμό 29 και μοριακό βάρος 63.546 g/mol (Πελλέρα, 2010). Κάποια άλλα χαρακτηριστικά του περιλαμβάνουν την πλαστικότητα του, την εύκολη επεξεργασία του, την καλή αγωγιμότητά του, την διαλυτότητά του σε όξινα pH και την χαμηλή χημική αντιδραστικότητά του. Σε ξηρές συνθήκες, ο χαλκός παρουσιάζει σταθερότητα, ενώ σε υγρές συνθήκες παράγει ένα πράσινο επιφανειακό φιλμ, το οποίο το προστατεύει από την έντονη υποβάθμιση. Σε παγκόσμιο επίπεδο, παράγονται περίπου 12 εκατομμύρια τόνοι χαλκού ετησίως, εκ των οποίων μόνο οι 2 εκατομμύρια τόνοι ανακυκλώνονται (Copper (Cu) - Chemical properties, Health and Environmental effects, 2020).

Σύμφωνα με την οξειδωσή του, ο χαλκός μπορεί να βρεθεί στο περιβάλλον ως Cu<sub>0</sub>, Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> και Cu<sup>3+</sup>, με το δεύτερο και τρίτο να είναι οι συνηθέστερες μορφές. Συναντάται αυτοφυής αλλά και ενσωματωμένος σε ορυκτά και η μέση συγκέντρωσή του στη επιφάνεια της Γης είναι 50 μg/g. Λόγω του τόσο μεγάλου εύρους του, ο χαλκός μπορεί να βρεθεί όχι μόνο στο χερσαίο, αλλά και στο υδάτινο και αέριο περιβάλλον (Δασενάκης, 2020).

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι το βασικό pH δημιουργεί κατακρήμνιση του χαλκού Cu (II) στα υδατικά διαλύματα σε μορφή ιζήματος και έτσι, στην παρούσα διπλωματική εργασία, τα υπό μελέτη διαλύματα υπέστησαν ρύθμιση του pH τους σε όξινο με χρήση αραιού οξέος HNO<sub>3</sub> και βάσης NaOH, ώστε να αποφευχθούν πειραματικά σφάλματα.

### Αξιοποίηση χαλκού Cu(II)

Ο χαλκός χρησιμοποιείται εκτενώς σε αστικές, βιομηχανικές και αγρο-βιομηχανικές δραστηριότητες και έτσι, η αξιοποίησή του γίνεται ποικιλοτρόπως.

Το μεγαλύτερο ποσοστό του χαλκού και συγκεκριμένα το 60% αξιοποιείται για παραγωγή ηλεκτρικού εξοπλισμού, το 20% χρησιμοποιείται για κατασκευαστικά υλικά και το 15% αξιοποιείται για την κατασκευή βιομηχανικών μηχανημάτων. Το υπόλοιπο 5% χρησιμοποιείται σε κράματα, όπως το κράμα από μείγμα χαλκού-ψευδαργύρου που ονομάζεται ορείχαλκος, ο μπρούτζος, το κράμα από μείγμα χαλκού-κασσίτερου-ψευδάργυρου και το κράμα από μείγμα χαλκού και νικελίου (Copper (Cu) - Chemical properties, Health and Environmental effects, 2020).

Επιπλέον, αξιοποίηση του χαλκού περιλαμβάνεται και σε κάποιες γεωργικές δραστηριότητες. Πιο συγκεκριμένα, διάφορες ενώσεις με βάση τον χαλκό χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση των καλλιεργειών, είτε ως ζιζανιοκτόνα είτε ως βελτιωτικά φυλλωμάτων (Κοκκινάκη, 2005).

## **Οι επιπτώσεις του χαλκού στην υγεία και το περιβάλλον**

Λόγω του γεγονότος ότι χρησιμοποιείται ευρέως, όλο και περισσότερος χαλκός καταλήγει στο περιβάλλον και μπορεί να γίνει αρκετά τοξικός αν βρεθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Ο χαλκός τείνει να συσσωρεύεται στους ζωντανούς οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας, κάτι το οποίο επιφέρει προβλήματα υγείας. Συγκεκριμένα για τον άνθρωπο, καταναλώνοντας μεγάλες ποσότητες χαλκού μέσω της τροφής ή του νερού, κινδυνεύει από δυσλειτουργίες σε ήπαρ, νεφρά και έντερο. Λόγω όμως της εμετικής δράσης του μετάλλου αυτού, τα προβλήματα υγείας στον άνθρωπο μπορούν να προληφθούν (Δασενάκης, 2020). Ακόμα και η απλή έκθεση στον χαλκό οδηγεί σε διατάραξη της ανθρώπινης υγείας, αν αυτή η έκθεση είναι μακροχρόνια. Αυτή η διατάραξη της υγείας μπορεί να είναι προσωρινή, με τη μορφή πυρετού, στομαχόπνου, ζαλάδας και άλλα, ή χρόνια με αποτέλεσμα εγκεφαλικής βλάβης (Copper (Cu) - Chemical properties, Health and Environmental effects, 2020).

Όσων αφορά το περιβάλλον, οι υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού μπορεί να επηρεάσουν και να παρεμποδίσουν την ανάπτυξη διαφόρων φυτών, αναταράσσοντας έτσι την βιοποικιλότητα και κατά συνέπεια τη τροφική αλυσίδα. (Δασενάκης, 2020). Επίσης, ο χαλκός μπορεί να αναστείλει τη λειτουργία διαφόρων μικροοργανισμών του εδάφους και να τους παρεμποδίσει να εκτελέσουν τις διεργασίες στις οποίες λαμβάνουν μέρος. Τέλος, τα ζώα επηρεάζονται επίσης από πρόσληψη χαλκού μέσω των φυτών. Συγκεκριμένα οι αγελάδες και τα πρόβατα μπορούν να δηλητηριαστούν ακόμα και από χαμηλές συγκεντρώσεις χαλκού, λόγω του λιγότερο ανθεκτικού πεπτικού τους συστήματος (Copper (Cu) - Chemical properties, Health and Environmental effects, 2020).

### **2.1.3 Μέθοδοι Απομάκρυνσης Βαρέων Μετάλλων**

Οι αρνητικές επιπτώσεις της παρουσίας βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο και στο περιβάλλον έχουν οδηγήσει τους επιστήμονες σε έρευνα και ανάπτυξη μεθόδων απομάκρυνσης αυτών των στοιχείων.

Για την απομάκρυνση μετάλλων έχουν αναφερθεί πολλές μέθοδοι όπως η κατακρήμνιση, η βιορόφηση, η προσρόφηση, η αντίστροφη όσμωση, η συγκόλληση, η ηλεκτροδιαπίδυση, η ανταλλαγή ιόντων, η ηλεκτροσυσσωμάτωση και η εκχύλιση με διαλύτη, οι οποίες ανάλογα την περίπτωση είναι περισσότερο ή λιγότερο αποτελεσματικές. Για παράδειγμα, οι μέθοδοι ανταλλαγής ιόντων και η προσρόφηση στερεών είναι περισσότερο αποτελεσματικές σε

χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων. Αξίζει να σημειωθεί ότι διάφοροι λόγοι, όπως το υψηλό κόστος, έχουν οδηγήσει σε χρήση χαμηλού κόστους προσροφητικών υλικών, όπως επί παραδείγματι κάποια είδη ρυζιού, διάφορα είδη βιοεξανθρακώματος και τέφρα (Gupta et al., 2010).

Οι ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι απομάκρυνσης μετάλλων είναι οι εξής:

- **Κατακρήμνιση**

Η κατακρήμνιση θεωρείται μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα και είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Η κατακρήμνιση των βαρέων μετάλλων πραγματοποιείται υπό τη μορφή αδιάλυτων υδροξειδίων ή σουλφιδίων, τα οποία χαρακτηρίζονται από αλκαλικό pH (Μαντωνανάκη, 2013).

- **Ανταλλαγή ιόντων**

Άλλη μία μέθοδος που χρησιμοποιείται εξίσου συχνά και επιτυχώς για την απομάκρυνση των μετάλλων είναι η επεξεργασία με ιοντοανταλλαγή. Ο εναλλάκτης ιόντων χρησιμοποιείται για την ανταλλαγή κατιόντων ή ανιόντων από το περιβάλλον και η εφαρμογή του μειώνει σε χαμηλό επίπεδο τη συγκέντρωση των ιόντων μετάλλου. Η μέθοδος της ιοντοανταλλαγής όμως, εκτός του υψηλού κόστους εφαρμογής, παρουσιάζει δυσκολία στο χειρισμό συμπυκνωμένου διαλύματος, αδυναμία στην επιλογή της ανταλλαγής των ιόντων και ευαισθησία στα pH των διαλυμάτων (Μαντωνανάκη, 2013; Πελλέρα, 2010)

- **Ηλεκτροσυσσωμάτωση**

Η ηλεκτροσυσσωμάτωση είναι μια μέθοδος η οποία βασίζεται στη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος για την απομάκρυνση μετάλλων, αιωρούμενων στερεών, διαλυμένων μετάλλων και χρωστικών ουσιών. Πιο συγκεκριμένα, στα υγρά απόβλητα οι ρύποι διατηρούνται σε διάλυμα με ηλεκτρικό φορτίο. Η παροχή ιόντων αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου προκαλεί τη μεταβολή τους και την μετατροπή του ιζήματος σε σταθερή μορφή (Μαντωνανάκη, 2013).

- **Αντίστροφη Όσμωση**

Η αντίστροφη όσμωση είναι μια διαδικασία απομάκρυνσης μετάλλων που χρησιμοποιεί ημιπερατές μεμβράνες, οι οποίες ανακτούν τα μεταλλικά ιόντα από ένα αραιό διάλυμα (Ahluwalia & Goyal, 2007).

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

## 2.2 Προσρόφηση

### 2.2.1 Αρχές Προσρόφησης

Με τον όρο προσρόφηση, γίνεται αναφορά στη συσσώρευση μιας ουσίας στη διεπαφή μεταξύ δύο φάσεων, όπως στερεό και υγρό ή στερεό και αέριο. Η ουσία, η οποία προσροφάται κατά τη διεπαφή ονομάζεται «προσρόφημα» (adsorbate) και το στερεό, το οποίο προσροφά της ουσία ονομάζεται «προσροφητής» (adsorbent). Οι πρώτες μελέτες αναφερόμενες σε προσρόφηση ήταν από τον C.W. Scheele το 1773, ο οποίος εξέταζε την πρόσληψη αερίων από άνθρακα και αργίλους (Bhatnagar & Sillanpää, 2010).

Η διαδικασία της προσρόφησης θεωρείται μία από τις σημαντικότερες για τη ρύθμιση της ρύπανσης των υδάτων και των εδαφών, αφού καταφέρνει να απομακρύνει όχι μόνο μέταλλα, αλλά και άλλα συστατικά και ουσίες, μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο τοξικότητας. Ως προσροφητής μπορεί να δράσει το έδαφος, κάποια οξείδια μετάλλων όπως οξείδια αργίλου ή σιδήρου, αλλά και ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος είναι από τους πιο διαδεδομένους προσροφητές, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς του. (Γιδαράκος, 2006; Ξεκουκουλωτάκης, 2011)

Η προσρόφηση μπορεί να συμβεί με τη βοήθεια διαφόρων μηχανισμών. Μερικοί από αυτούς είναι αυτοί, οι οποίοι παρατίθενται παρακάτω (Metcalf & Eddy, 2003; Δασενάκης, 2020):

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

Η διαδικασία της προσρόφησης επιτυγχάνεται μέσα από τέσσερα στάδια (Μαντωνανάκη, 2013; Metcalf & Eddy, 2003):

1. Το **πρώτο στάδιο** είναι αυτό της **μεταφοράς από τον όγκο του υγρού**, όπου μέσω τη ροής και της επαφής, γίνεται μεταφορά του προσροφήματος από το υγρό μέσα στο οποίο υπάρχει προς το οριακό στρώμα της επιφάνειας του προσροφητή.
2. Το **δεύτερο στάδιο** είναι αυτό της **διάχυσης μέσω της επιφανειακής στοιβάδας του προσροφητή**, όπου μέσω της διεπαφής προσροφήματος και προσροφητή, επιτυγχάνεται η εισχώρηση της ουσίας, με σκοπό την επικείμενη κατεύθυνση της ουσίας προς τους πόρους του προσροφητικού μέσου.
3. Το **τρίτο στάδιο** είναι αυτό της **μεταφοράς στους πόρους του προσροφητή**, όπου επιτυγχάνεται η εισχώρηση της ουσίας στους πόρους του προσροφητικού μέσου μέσω διάχυσης στο υγρό που περιέχουν, με σκοπό την επικείμενη προσρόφησή της.
4. Το **τέταρτο στάδιο**, το οποίο είναι και το τελευταίο, είναι αυτό της **προσρόφησης**, όπου επιτυγχάνεται η συγκράτηση της ουσίας η οποία εισχώρησε από τους πόρους του προσροφητή, οι οποίοι ήταν διαθέσιμοι.

Σε κάθε διαδικασία προσρόφησης, το πιο βραδύ από τα στάδια που προ ειπώθηκαν είναι και αυτό που θα καθορίσει και το είδος του ρυθμιστικού σταδίου προσρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχουν τρεις κατηγορίες προσρόφησης, σύμφωνα με τις δυνάμεις που ενεργούν για την εκπλήρωσή της (Metcalf & Eddy, 2003; Γιδαράκος & Αϊβαλιώτη; Bhatnagar & Sillanpää, 2010):

- **Προσρόφηση Ανταλλαγής**, όπου η ουσία συσσωρεύεται λόγω της επιρροής ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητή
- **Φυσική Προσρόφηση (ή Ρόφηση)**, όπου η ουσία συσσωρεύεται λόγω της επιρροής των δυνάμεων van der Waals ή άλλων παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητή.
- **Χημική Προσρόφηση (ή Ρόφηση)**, όπου η ουσία συσσωρεύεται λόγω της επιρροής των δυνάμεων των χημικών δεσμών μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητή.

### 2.2.2 Μέθοδος Κινητικής Προσρόφησης

Η μέθοδος της Κινητικής Προσρόφησης επιδιώκεται για την διερεύνηση του μηχανισμού προσρόφησης των βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα του χαλκού Cu (II), ο οποίος είναι αυτός που αφορά την παρούσα διπλωματική εργασία. Επίσης, μέσω της μεθόδου αυτής, επιτυγχάνεται καλύτερη μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης, κάτι που δεν συμβαίνει πάντα με την πειραματική μελέτη της προσρόφησης (Διαμαντόπουλος, 2004). Τα μοντέλα που περιγράφουν αυτή τη μέθοδο και χρησιμοποιούνται σε αυτή την εργασία είναι το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης και το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης.

#### 2.2.2.1 Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

Η εξίσωση του Lagergren περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο και αποτελεί μια από τις παλιότερες εξισώσεις για την κατανόηση του μηχανισμού προσρόφησης και είναι η εξής (Μαντωνανάκη, 2013):

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

Όπου:

$k_1$ : η σταθερά ρυθμού ψευδο-πρώτης τάξης (hours<sup>-1</sup>)

$q_e$ : μέγιστη πειραματική προσροφούμενη ποσότητα χαλκού CU(II) σε κατάσταση ισορροπίας ανά μάζα προσροφητή (mg/g)

$q_t$ : προσροφούμενη ποσότητα χαλκού CU(II) ανά πάσα στιγμή χρόνο  $t$  ανά μάζα προσροφητή (mg/g)

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

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

Με λογαρίθμηση προκύπτει:

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

### 2.2.2.2 Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

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

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

Όπου:

$K_2$ : η σταθερά ρυθμού ψευδο-δεύτερης τάξης (mg/g hours<sup>-1</sup>)

$q_e$ : μέγιστη πειραματική προσροφούμενη ποσότητα χαλκού CU(II) σε κατάσταση ισορροπίας ανά μάζα προσροφητή (mg/g)

$q_t$ : προσροφούμενη ποσότητα χαλκού CU(II) ανά πάσα στιγμή χρόνο  $t$  ανά μάζα προσροφητή (mg/g)

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

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

### 2.2.2.3 Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης

Το συγκεκριμένο μοντέλο αποτελεί ρυθμιστικό στάδιο για τη διαδικασία της προσρόφησης, δηλαδή είναι το πιο αργό στάδιο και ελέγχει την διεργασία (Παλλέρα, 2010). Η εξίσωση που το περιγράφει είναι η εξής (Al-Ghouti et al, 2005; Qodan et al, 2007):

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C$$

Όπου:

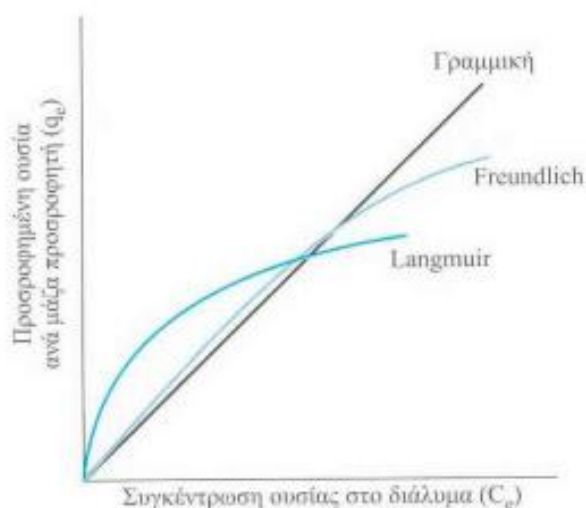
$q_t$ : προσροφούμενη ποσότητα χαλκού  $\text{Cu(II)}$  ανά πάσα στιγμή χρόνο  $t$  ανά μάζα προσροφητή (mg/g)

$C$ : σταθερά πάχους του οριακού στρώματος (mg/g)

$K_{id}$ : σταθερά ρυθμού διασωματιδιακής διάχυσης (mg/g hours<sup>1/2</sup>)

### 2.2.3 Μέθοδος Ισορροπίας Προσρόφησης

Η μέθοδος της Ισορροπίας Προσρόφησης επιδιώκεται για την διερεύνηση της διεργασίας της προσρόφησης σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας. Με αυτό τον τρόπο, παρέχονται πληροφορίες για τη προσροφητική ικανότητα του υλικού, αλλά και μελετάται η συμπεριφορά της τελικής συγκέντρωσης του διαλύματος σε σχέση με την αρχική (Διαμαντόπουλος, 2004). Τα μοντέλα που περιγράφουν αυτή τη μέθοδο και χρησιμοποιούνται σε αυτή την εργασία είναι το μοντέλο γραμμικής ισόθερμης, το μοντέλο ισόθερμης Freundlich και το μοντέλο ισόθερμης Langmuir.



Διάγραμμα 1: Γραφική απεικόνιση μοντέλων Γραμμικής Ισόθερμης, Ισόθερμης Freundlich και Ισόθερμης Langmuir (Γιδαράκος, 2006)



### 2.2.3.1 Μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης

Η εξίσωση που περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο είναι η εξής (Μαντωνανάκη, 2013):

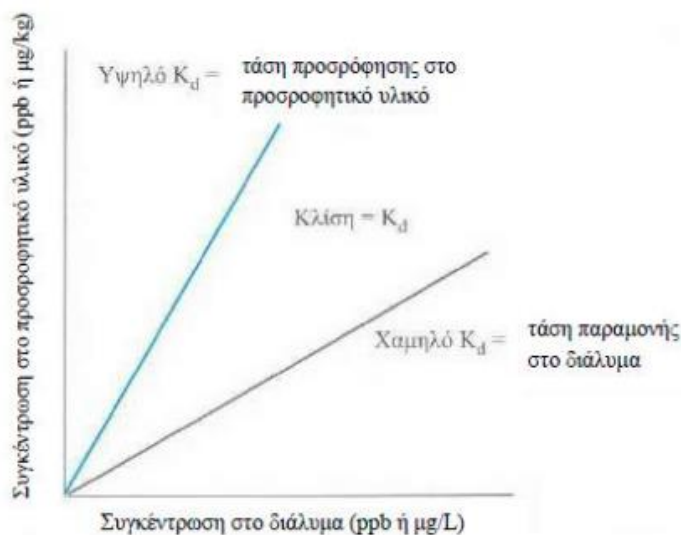
$$q_e = K_d \cdot C_e$$

Όπου:

$q_e$ : μέγιστη πειραματική προσροφούμενη ποσότητα χαλκού CU(II) σε κατάσταση ισορροπίας ανά μάζα προσροφητή (mg/g)

$K_d$ : ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης (L<sub>3</sub>/m)

$C_e$ : η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (m/L<sub>3</sub>)



Διάγραμμα 2: Κατανομή δύο διαφορετικών ουσιών σε ένα διάλυμα, ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης  $K_d$  (Γιδαράκος, 2006)

### 2.2.3.2 Μοντέλο Ισόθερμης Freundlich

Σύμφωνα με τον (Γιδαράκος, 2006) το μοντέλο Ισόθερμης Freundlich χρησιμοποιείται ευρύτερα όσων αφορά την προσρόφηση βαρέων μετάλλων από βιοεξανθρακώματα. Η εξίσωση που περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο είναι η εξής (Μαντωνανάκη, 2013):

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

Όπου:

$q_e$ : μέγιστη πειραματική προσροφούμενη ποσότητα χαλκού CU(II) σε κατάσταση ισορροπίας ανά μάζα προσροφητή (mg/g)

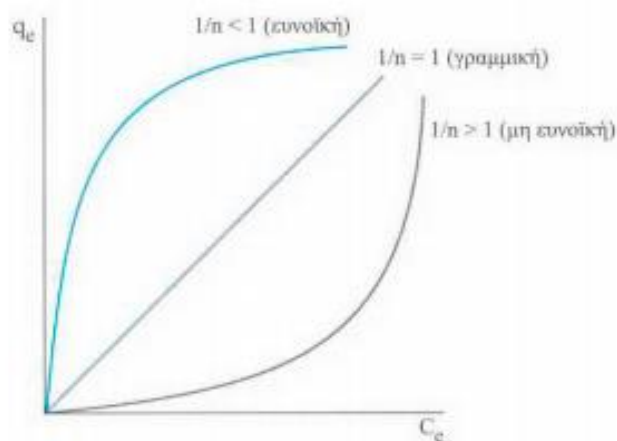
$C_e$ : η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (m/L<sub>3</sub>)

$K$ : συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich, ο οποίος αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που μπορεί να προσροφηθεί, [(m/m)(m/L<sub>3</sub>)<sup>-1/n</sup>]

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

Με λογαρίθμηση προκύπτει:

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



Διάγραμμα 3: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο  $1/n$  (Γιδαράκος, 2006)

### 2.2.3.3 Μοντέλο Ισόθερμης Langmuir

Σύμφωνα με τον (Metcalf & Eddy, 2003; Διαμαντόπουλος, 2004; Γιδαράκος & Αίβαλιώτη, 2005; Reed & Matsumoto, 1993) το μοντέλο Ισόθερμης Langmuir προκύπτει από τις παραδοχές που ακολουθούν:

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

Η εξίσωση που περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο είναι η εξής (Μαντωνανάκη, 2013):

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

Όπου:

$q_e$ : μέγιστη πειραματική προσροφούμενη ποσότητα χαλκού CU(II) σε κατάσταση ισορροπίας ανά μάζα προσροφητή (mg/g)

$C_e$ : η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (m/L<sub>3</sub>)

$Q$ : παράμετρος της ισόθερμης Langmuir (m/m)

$b$ : παράμετρος της ισόθερμης Langmuir (L<sub>3</sub>/m)

Με αντιστροφή και διαχωρισμό των μεταβλητών προκύπτει:

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

## 2.2.4 Εφαρμογές Προσρόφησης – Προσροφητικά Μέσα

Οι κύριες **εφαρμογές προσρόφησης** σύμφωνα με (Διαμαντόπουλος, 2004) είναι οι εξής:

- Απομάκρυνση οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό
- Απομάκρυνση οσμών και γεύσης από το πόσιμο νερό
- Αποχλωρίωση νερού
- Αποχρωματισμός υγρών τροφίμων ή νερού
- Απομάκρυνση ατμών και οργανικών από τα απαέρια
- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά απόβλητα (βιομηχανικά)
- Χρήση σε μάσκες αυτοπροστασίας από βλαβερά ή τοξικά αέρια στο περιβάλλον

Επίσης, σύμφωνα με (Bhatnagar & Sillanpää, 2010), κάποια από τα πιο γνωστά προσροφητικά μέσα μπορούν να διακριθούν στις εξής κατηγορίες:

### 1. Εμπορικά Προσροφητικά Μέσα

Σε αυτή τη κατηγορία ανήκουν υλικά, τα οποία έχουν ελεγχθεί και ερευνηθεί εκτενώς ως προς τον έλεγχο της ρύπανσης των υδάτων και της προσροφητικής τους ικανότητας. Μερικά από αυτά είναι τα εξής:

- **Silica gel**

Τα Silica gel θεωρούνται καλό προσροφητικό μέσω και χρησιμοποιούνται σε πολλές βιομηχανίες για την απομάκρυνση διαφορετικών ρύπων. Τα gel αυτά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν βάση κατανομής σε τρεις τύπους και συγκεκριμένα στα gel κανονικής πυκνότητας, στα ενδιάμεσης πυκνότητας και στα χαμηλής πυκνότητας. Η κατηγορία της κανονικής πυκνότητας παρουσιάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια, όταν αυτή παρασκευάζεται σε όξινο μέσο, ενώ η κατηγορία της ενδιάμεσης και της χαμηλής πυκνότητας παρουσιάζει μικρή ειδική επιφάνεια.

- **Ενεργοποιημένη Αλουμίνα**

Η ενεργοποιημένη αλουμίνα αποτελείται από μερικώς υδροξυλιωμένα οξείδια αλουμινίου  $Al_2O_3$ , τα οποία δεν βρίσκονται σε ισορροπία και έχει σχετικά μικρή ειδική επιφάνεια. Χρησιμοποιείται ευρέως για την απομάκρυνση νερού από οργανικά υγρά, όπως είναι η βενζίνη, η κηροζίνη, διάφορα έλαια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ακόμα και από διάφορους χλωριωμένους υδρογονάνθρακες. Η αλουμίνα ενεργοποιείται κατά τη θέρμανση, καθώς οι ομάδες υδροξυλίου απομακρύνονται από το ένυδρο κομμάτι της και με αυτό τον τρόπο σχηματίζεται η πορώδης και στερεή μορφή της ενεργοποιημένης αλουμίνας.

- **Ζεόλιθος**

Ως ζεόλιθους ονομάζουμε τα προσροφητικά μέσα, τα οποία αποτελούνται από αλουμινιοπυριτικά (aluminosilicates) με αναλογία Si / Al από το 1 μέχρι το άπειρο. Οι ζεόλιθοι είναι επιλεκτικά προσροφητικοί, ενώ τα υλικά που έχουν βάση τον ζεόλιθο προσαρμόζονται εύκολα και χρησιμοποιούνται σε απορρυπαντικά, αποσκληρυντικά νερού, ως καταλύτες σε βιομηχανίες πετρελαίου, σε διαδικασίες διαχωρισμού όπως αυτές των μοριακών κόσκινων, αλλά και ως προσροφητικά μέσα για το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρόθειο. Μπορούμε να συναντήσουμε 40 διαφορετικά είδη ζεόλιθων στη φύση, αλλά και περισσότερα από 100 είδη συνθετικών ζεόλιθων.

- **Ενεργός Άνθρακας**

Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα από τα πιο δημοφιλή και ευρέως χρησιμοποιούμενα προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση διαφορετικών ρύπων, με τον προκάτοχό του, το κάρβουνο, να έχει αναγνωριστεί ως το παλιότερο γνωστό προσροφητικό μέσο. Η παραγωγή του γίνεται μέσω μιας διαδικασίας αφυδάτωσης και ανθρακοποίησης η οποία ακολουθείται από ενεργοποίηση, με το παραγόμενο προϊόν του ενεργού άνθρακα να έχει αρκετά πορώδη δομή και μεγάλη ειδική επιφάνεια. Ο ενεργός άνθρακας είναι ένας προσροφητής που προσαρμόζεται αρκετά εύκολα, απομακρύνοντας έτσι ένα μεγάλο φάσμα ρύπων, όπως φυτοφάρμακα, απορρυπαντικά, βαφές μεταλλικά ιόντα και ανιόντα, φαινόλες και πολλές ακόμη χημικές ουσίες. Ένα μειονέκτημα του ενεργού άνθρακα είναι το υψηλό κόστος του, το οποίο περιορίζει κάποιες φορές την εκτεταμένη χρήση του.

## **2. Προσροφητικά Μέσα Χαμηλού Κόστους**

Το κόστος ενός προσροφητικού μέσου είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που καθορίζουν τη χρήση του. Γι' αυτό το λόγο, έχουν καταβληθεί προσπάθειες για την ανάπτυξη εναλλακτικών προσροφητικών μέσων, τα οποία μπορούν να κατασκευαστούν από πληθώρα πρώτων υλών, οι οποίες είναι εύκολες στην εύρεση, χαμηλές στο κόστος και μπορούν εύκολα να ενεργοποιηθούν. Η παρασκευή τέτοιων εναλλακτικών προσροφητικών μέσων δεν έχει μόνο πλεονεκτήματα οικονομικής φύσης, αλλά και περιβαλλοντικής φύσης, αφού μιλάμε για επαναχρησιμοποίηση και επαναδιάθεση προϊόντων. Τα προσροφητικά μέσα χαμηλού κόστους μπορούν να προέλθουν από διαφορετικά είδη αποβλήτων, όπως τα βιομηχανικά, τα αστικά, αγρο-βιομηχανικά, καθώς και τα γεωργικά απόβλητα. Μερικά από αυτά είναι τα εξής:

- **Βιομηχανικά και Αστικά Απόβλητα**

Οι εκτεταμένες βιομηχανικές δραστηριότητες παράγουν τεράστια ποσότητα στερεών αποβλήτων ως υποπροϊόντα, εκ των οποίων απορρίπτεται ένα μεγάλο κομμάτι, προκαλώντας έτσι θέμα διάθεσης. Με τη χρήση των στερεών αποβλήτων ως προσροφητικά μέσα χαμηλού κόστους μειώνεται όγκος τους και ταυτόχρονα μειώνεται και η ρύπανση των λυμάτων με λογικό κόστος. Μερικά από αυτά είναι η ιπτάμενη τέφρα, τα απόβλητα βιομηχανιών χαρτιού, δέρματος, αλουμινίου, χάλυβα και λιπασμάτων, αλλά και η παραγόμενη λάσπη διάφορων βιομηχανιών.

- **Γεωργικά και Αγρο-βιομηχανικά απόβλητα**

Τα γεωργικά και αγρο-βιομηχανικά απόβλητα αποτελούνται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνες, λιγνίνη και διάφορα εκχυλίσματα και τα χαρακτηριστικά τους είναι ότι βρίσκονται σε αφθονία, είναι οικονομικά, είναι φιλικά προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο και είναι εύκολα ανανεώσιμα. Τα απόβλητα αυτά είναι μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση για την απομάκρυνση διαφορετικών ρύπων σε χερσαίο και υδάτινο περιβάλλον, αφού έχουν χαμηλή περιεκτικότητα τέφρας και η σύσταση τους προσδίδει την κατάλληλη σκληρότητα για ευκολία στην επεξεργασία. Μερικά υλικά που ανήκουν στα γεωργικά και αγρο-βιομηχανικά απόβλητα είναι τα κελύφη από ξηρούς καρπούς, οι φλούδες και τα κουκούτσια από φρούτα, τα απόβλητα ελιάς (ελαιοπυρήνας), τα απόβλητα του καφέ και του τσαγιού, τα απόβλητα από την επεξεργασία δημητριακών, τα φύλλα ή οι ρίζες διάφορων φυτών, το κομπόστ και πολλά ακόμα. Τα απόβλητα αυτά χρησιμοποιούνται είτε στην αρχική τους μορφή, είτε ύστερα από κάποια αρχική επεξεργασία ή χημική τροποποίηση.

## 2.3 Αγρο-βιομηχανικά Απόβλητα

### 2.3.1 Αξιοποίηση Αγρο-βιομηχανικών Αποβλήτων

Ο όρος αγρο-βιομηχανικά απόβλητα αναφέρεται στα οργανικά απορρίμματα των αγροτικών και γεωργικών βιομηχανιών, τα οποία μπορεί να είναι φυτά, καρποί και φρούτα από καλλιέργειες, χαρτί, φλούδες ή κελύφη και πολλά ακόμα. Τα αγροβιομηχανικά απόβλητα αποτελούνται από λιγνοκυτταρινικές ουσίες, οι οποίες απαρτίζονται από ημικυτταρίνες, κυτταρίνη, λιγνίνη και διάφορα εκχυλίσματα. Τα υλικά λιγνοκυτταρινικών ουσιών συμπεριλαμβάνονται στην ομάδα υλικών της βιομάζας, καθώς και της φωτομάζας, λόγω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης, η οποία λαμβάνει χώρα κατά την παραγωγή τους. Τα τρία πρώτα συστατικά τους, δηλαδή οι ημικυτταρίνες, η κυτταρίνη και η λιγνίνη, έχουν υψηλή συνεισφορά μάζας, λόγω των μεγάλων μοριακών βαρών τους σε αντίθεση με το τέταρτο συστατικό, δηλαδή τα εκχυλίσματα, τα οποία δεν προσφέρουν μεγάλη ποσότητα μάζας, αφού το μοριακό τους βάρος είναι σχετικά μικρό (Demirbas, 2009). Τα αγρο-βιομηχανικά προϊόντα παράγονται σε εκτεταμένες ποσότητες, γεγονός που δημιουργεί πρόβλημα διάθεσης. Γι' αυτό το λόγο, το ενδιαφέρον για την επαναχρησιμοποίησή τους, είτε χωρίς επεξεργασία είτε επεξεργασμένα τμήματα από αυτά, αυξάνεται ολοένα (Πελλέρα, 2010). Στη συνέχεια, ακολουθούν πιο αναλυτικά τα συστατικά των λιγνοκυτταρινικών ουσιών (Demirbas, 2009):

- **Ημικυτταρίνες**

Οι Ημικυτταρίνες απαρτίζονται από πληθώρα μονοσακχαριτών με σημαντικότερο την ξυλόζη και σχηματίζουν αλυσίδες σακχάρων πεντόζης, οι οποίες συγκρατούν τις ίνες της κυτταρίνης των φυτών. Οι αλυσίδες αυτές αποτελούνται από κοντούς και άμορφους κλάδους, οι οποίοι προσδίδουν στις ημικυτταρίνες το χαρακτηριστικό της εν μέρη διαλυτότητας και διόγκωσης στο νερό, όπως και επίσης τη δυνατότητα της πιο εύκολης υδρόλυσης. Οι ημικυτταρίνες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες βάση της κύριας αλυσίδας τους, τις ομοπολυμερείς αλυσίδες και τις ετεροπολυμερείς αλυσίδες. Οι ομοπολυμερείς αλυσίδες αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα σάκχαρα ίδιας κατηγορίας, ενώ οι ετεροπολυμερείς αλυσίδες αποτελούνται από διαφορετικές κατηγορίες σακχάρων.

- **Κυτταρίνη**

Η κυτταρίνη είναι μια γραμμική αλυσίδα πολυμερούς με κύριο και επαναλαμβανόμενο στοιχείο την κελοβιόζη, η οποία σχηματίζεται κατά τη σύνδεση ανυδρογλυκόζης με γλυκόζη. Ταυτόχρονα, μέσω αυτής της σύνδεσης, παράγονται δεσμοί υδρογόνου εντός της αλυσίδας, οι οποίοι διατάσσουν παράλληλα τις αλυσίδες κυτταρίνης και σχηματίζουν κρυσταλλική μορφή. Μετέπειτα, το σύνολο αυτών των γραμμικών αλυσίδων σχηματίζουν μικρο-ίνες, οι οποίες ενώνονται στη δομή του κυτταρικού τοιχώματος. Η μορφή των αλυσίδων της κυτταρίνης της προσδίδουν το χαρακτηριστικό της αδιαλυτότητας και της δύσκολης υδρόλυσης.

- **Λιγνίνη**

Λιγνίνη ονομάζεται το φυτικό πολυμερές αρωματικών ενώσεων, το οποίο σε συνδυασμό με τις ημικυτταρίνες βοηθούν στη συγκράτηση των ινών της κυτταρίνης των φυτών. Η δομή της είναι τρισδιάστατη και αποτελείται από αλκυλοφαινόλες. Η περίπλοκή αυτή δομή της περιλαμβάνει διάφορα μόρια όπως υδροξύλιο, μεθοξύλιο και καρβονύλιο, τα οποία οφείλονται για την υψηλή πολικότητα της λιγνίνης. Τέλος, η λιγνίνη διενεργεί ως υποστηρικτικό μέσο, παρέχοντας αντοχή στα φυτά και ταυτόχρονα περιορίζοντας το νερό που διαπερνά μέσω των αγωγών από τις ρίζες στα φύλλα του φυτού, με σκοπό τη προστασία του από την υποβάθμιση.

- **Εκχυλίσματα**

Εκχυλίσματα ονομάζονται όλες εκείνες οι οργανικές ουσίες, οι οποίες έχουν μικρό μοριακό βάρος και καλή διαλυτότητα σε ουδέτερους διαλύτες. Στην κατηγορία των εκχυλισμάτων ανήκουν και η ρητίνη, τα λίπη και τα λιπαρά οξέα, οι αλκοόλες, οι τανίνες, το κερί και άλλα.



Εικόνα 1: Αγρο-βιομηχανικά απόβλητα ("A beginner's guide to composting", 2020)



Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται ένα συγκεκριμένο προϊόν των αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων, το οποίο είναι ο ελαιοπυρήνας.

### 2.3.2 Ελαιοπυρήνας

Ελαιοπυρήνας ή πυρηνόξυλο ονομάζεται το προϊόν που παράγεται μετά την διαδικασία διεξαγωγής λαδιού και στην πραγματικότητα πρόκειται για κουκούτσι ελιάς. Το υλικό αυτό ανήκει στα αγρο-βιομηχανικά απόβλητα και διατίθεται σε αφθονία, αφού η παραγωγή λαδιού είναι εκτεταμένη, τόσο στην Ελλάδα, όσο και στη Μεσόγειο (Ιταλία, Ισπανία) (Pagnanelli et al., 2010). Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη παραγωγή ελιάς στον κόσμο λαμβάνει χώρα στην Ισπανία με περίπου 6 εκατομμύρια τόνους ετησίως, ενώ η Ελλάδα βρίσκεται στην τρίτη θέση παγκοσμίως, με παραγωγή περίπου δύο με δυόμισι τόνους ετησίως ("FAOSTAT", 2020). Παρακάτω αναφέρονται οι περιοχές της Ελλάδας στις οποίες γίνεται η παραγωγή ελαιοπυρήνα:

Πίνακας 1: Ετήσια παραγωγή ελαιοπυρήνα στη Ελλάδα (Βολικάκη, 2008)

NOMOS	ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟ (Τόνου/έτος)
1. Ηράκλειο	46,766
2. Μεσσηνία	42,760
3. Χανιά	32,110
4. Ηλεία	24,147
5. Λέσβος	24,048
6. Λακωνία	23,470
7. Αχαΐα	18,185
8. Κέρκυρα	17,558
9. Εύβοια	16,343
10. Λασιθί	16,272

Όπως όλα τα αγρο-βιομηχανικά απόβλητα έτσι και ο ελαιοπυρήνας αποτελείται από λιγνοκυτταρινικές ουσίες και ως εκ τούτου και από διαφορετικές ενεργές ομάδες όπως καρβοξυλικές, υδροξυλικές, μεθοξυλικές και φαινολικές, οι οποίες συμβάλουν στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Συγκεκριμένα οι καρβοξυλικές και οι φαινολικές ομάδες οφείλονται για το όξινο pH του (Pagnanelli et al., 2010). Ακολουθεί η μέση σύσταση του ελαιοπυρήνα:

Πίνακας 2: Μέση σύσταση ελαιοπυρήνα (Κυριτσάκης, 1993)

Συστατικά	Περιεκτικότητα (%)
Νερό	6.9
Πρωτεΐνες	6
Λίπη	1
Κυτταρίνη	26.4
Τέφρα	6.5
Εξαργώγμα Υλικά	53.2

Λόγω των ενεργών ομάδων που προ ειπώθηκαν, ο ελαιοπυρήνας αποτελεί ιδανικό υλικό για την προετοιμασία ενεργού άνθρακα, με σκοπό τη χρήση του για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα (Pagnanelli et al., 2010).

### 2.3.3 Αξιοποίηση του Αγρο-βιομηχανικών Αποβλήτων και Ελαιοπυρήνα

#### Αξιοποίηση Ελαιοπυρήνα

Ο ελαιοπυρήνας είναι ένα υλικό που μπορεί να αξιοποιηθεί εκτενώς και η εύρεσή του είναι εύκολη, λόγω μεγάλης διάθεσης από τις βιομηχανίες παραγωγής ελιάς. Μερικές από τις χρήσεις του είναι οι εξής:

- **Ζωοτροφή:** Διαχωρίζοντας τον ελαιοπυρήνα σε κάποιες βιομηχανίες που διαθέτουν τα κατάλληλα μηχανήματα, παράγονται δύο υποπροϊόντα, το ένα με βάση τη κυτταρίνη και το άλλο με βάση τη πρωτεΐνη. Το δεύτερο υποπροϊόν είναι και αυτό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ζωοτροφή και προσφέρεται σε βιομηχανίες (Κυριτσάκης, 1993).

- **Παρασκευή τούβλων και πλαστικών:** Σε ορισμένες περιπτώσεις, ο ελαιοπυρήνας υπόκειται σε επεξεργασία μέσω άλεσης και ύστερα διατίθεται σε τέτοιου είδους βιομηχανίες (Κυριτσάκης, 1993).
- **Εδαφοβελτιωτικό:** Κατά την ανάμιξή του με άλλα στερεά και υγρά απόβλητα αλλά και κομπόστ, ο ελαιοπυρήνας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό καλής απόδοσης για γεωργικές καλλιέργειες (Κυριτσάκης, 1993).
- **Καύσιμη ύλη:** Μια από τις συνηθέστερες χρήσεις του ελαιοπυρήνα είναι η αξιοποίηση του ως καύσιμη ύλη. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση του μπορεί να γίνει για παραγωγή θερμότητας, για θέρμανση του νερού, αλλά και για παραγωγή ενέργειας στα ίδια τα ελαιουργεία απ' όπου παράγεται (Κυριτσάκης, 1993; Βολικάκη, 2008)
- **Βιοεξανθράκωμα:** Στην παρούσα εργασία θα εξεταστή η χρήση του ελαιοπυρήνα ως ενεργό βιοεξανθράκωμα, το οποίο χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και άλλων ρύπων από τα υγρά διαλύματα.



Εικόνα 2: Αξιοποίηση ελαιοπυρήνα (Mill, 2020)

## Αξιοποίηση Αγρο-βιομηχανικών Αποβλήτων

Τα αγρο-βιομηχανικά απόβλητα μπορούν να αξιοποιηθούν ποικιλοτρόπως, λόγω των μεγάλων ποσοτήτων που παράγονται από τις βιομηχανίες. Μερικές από τις χρήσεις τους είναι οι εξής (Πελλέρα, 2010):

- **Παραγωγή ενέργειας:** Μια από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους αξιοποίησης των αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων κατά τη οποία το προϊόν χρησιμοποιείται για καύσιμη ύλη ή μετά από επεξεργασία παράγει υγρά και αέρια καύσιμα. Κάποια παραδείγματα υγρών καυσίμων μπορεί να είναι η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ (bio-diesel), ενώ άλλα παραδείγματα αέριων καυσίμων είναι το μεθάνιο, το υδρογόνο, το βιοαέριο και το syngas, το οποίο είναι μίγμα διαφόρων αερίων (Gómez et al., 2010; Santos et al., 2010).
- **Παραγωγή σακχάρων:** Μέσω της διαδικασίας της υδρόλυσης, μπορούν να παραχθούν διάφορα σάκχαρα και να εξαχθούν φρουκτόζη και γλυκόζη (Luz et al., 2008).
- **Προσρόφηση ρύπων:** Αποτελεί επίσης διαδεδομένη μέθοδο αξιοποίησης αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων και αφορά και τη μελέτη της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Μέσω διάφορων μεθόδων όπως της πυρόλυσης, της υδροθερμικής επεξεργασίας, της χημικής επεξεργασίας και άλλων, τα υλικά χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, ρύπων και άλλων βλαβερών ουσιών από υγρά διαλύματα, είτε στην ακατέργαστη είτε στην κατεργασμένη τους μορφή, η οποία μπορεί να είναι το βιοεξανθράκωμα (Pagnanelli et al., 2010; Demirbas, 2009; Benaïssa & Elouchdi, 2007).

## 2.4 Μέθοδος Πυρόλυσης - Βιοεξανθράκωμα (biochar)

Σύμφωνα με τη (Πολίτη, 2018) ένα πορώδες και πλούσιο σε άνθρακα προϊόν, το οποίο είναι αποτέλεσμα πυρόλυσης βιομάζας απουσία οξυγόνου, ονομάζεται βιοεξανθράκωμα (biochar). Είναι ένα προϊόν σταθερό στο περιβάλλον, λόγω του συνόλου των στοιχείων που αποτελείται όπως η τέφρα και οι πτητικές ενώσεις, καθώς και της υψηλής περιεκτικότητάς του σε άνθρακα που έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό αρωματικών ενώσεων. Οι διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης και οι πρώτες ύλες δημιουργούν συνθήκες ανταλλαγής κατιόντων και επιφάνειες τέτοιου μεγέθους που δεσμεύουν ένα μεγάλο αριθμό οργανικών και ανόργανων ρύπων (Besley et al., 2011; Bruun, 2011).

Το biochar έχει χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτικό ποιότητας εδάφους στο παρελθόν, πολύ νωρίτερα από τα πρόσφατα ερευνητικά ευρήματα σχετικά με τη δέσμευση του άνθρακα λόγω των κλιματικών αλλαγών. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η χρήση biochar για την βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους και τη δέσμευση άνθρακα βρίσκεται στο επίκεντρο ενδιαφέροντος τόσο της επιστημονικής αλλά και της πολιτικής κοινότητας. Η σχετική έρευνα σε ειδικά ερευνητικά κέντρα μελέτης biochar φαίνεται να εξελίσσεται ραγδαία κυρίως στην Αυστραλία, στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής και στο Ηνωμένο Βασίλειο (Μαντωνανάκη, 2013).



Εικόνα 3: Μετατροπή αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων σε βιοεξανθράκωμα (biochar) (Mašek et al., 2020)

## Ιστορικές καταγραφές

Πρώτες καταγραφές σε biochar μαρτυρούνται 10.000 χρόνια πριν, σε εδάφη στην περιοχή του Αμαζονίου. Η συγκεκριμένη περιοχή, η οποία είναι γνωστή ως 'Terra Preta', θεωρείτο ιδιαίτερα γόνιμη. Η σημαντική διαφορά του 'Terra Preta' με εδάφη άλλων περιοχών έγκειται στην περιεκτικότητα ξυλάνθρακα σε υψηλό ποσοστό, η οποία οφείλεται στο γεγονός ότι οι ντόπιοι σκόπιμα χρησιμοποιούσαν άνθρακα για να ενισχύσουν την ποιότητα εδάφους. Η βελτίωση του εδάφους και η δέσμευση του άνθρακα είναι οι βασικές ομοιότητες του 'Terra Preta' με το biochar, παρά το γεγονός ότι η ποιότητα του biochar σε συνθήκες πυρόλυσης έχει εξελιχθεί από την αρχαιότητα. Επιπρόσθετα, τα εδάφη στα οποία εφαρμόζεται το biochar είναι πλούσια σε συνθετικά και οργανικά λιπάσματα, ενώ τα εδάφη 'Terra Preta' λόγω της μακροχρόνιας λήψης άνθρακα και της εναρμόνιση με μικρόβια χαρακτηρίζονται από διαδικασίες οξειδωσης, τόσο βιοτικές όσο και αβιοτικές (Μαντωνανάκη, 2013; Bruun, 2011).



Εικόνα 4: Εδάφη Terra Preta του Αμαζονίου ("Terra preta", 2020)

## Παραγωγή βιοεξανθράκωματος (biochar) μέσω Πυρόλυσης

Το βιοεξανθράκωμα (biochar) είναι προϊόν αργής πυρόλυσης. Πιο συγκεκριμένα, η διαδικασία της πυρόλυσης αφορά στη θέρμανση οργανικής ύλης σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία οξυγόνου και στη παραγωγή τριών προϊόντων: βιοεξανθράκωμα, αέριο και βιοέλαιο (Jeffery et al., 2011).



Μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης παράγεται και μετατρέπεται η βιομάζα με απώτερο σκοπό την χρήση του στερεού παραγώγου για ενεργό άνθρακα ή καύσιμα (Demirbas and Arin, 2002). Η αργή πυρόλυση ενισχύει την απόδοση του βιοεξανθρακώματος ενώ η ταχεία πυρόλυση αυξάνει την απόδοση του βιοελαίου. Η ποιότητα των προϊόντων πυρόλυσης εξαρτάται από διαδικαστικούς παράγοντες, όπως οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται και η σύστασή τους, ο ρυθμός θέρμανσης και οι μέγιστες τιμές θερμοκρασίας πυρόλυσης (Jeffery et al., 2011).

Το υγρό προϊόν ταχείας πυρόλυσης ονομάζεται βιοέλαιο και η σύνθεσή του αποτελείται από ένα συνδυασμό οξυγονούχων οργανικών ενώσεων και υδρογονανθράκων όπως μεθανόλη, κετόνες, φαινόλες και οξέα. Παράλληλα παράγεται κι συνθετικό αέριο (syngas), το οποίο εκτός από υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα έχει στη σύστασή του και μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό, καθώς και πτητικές οργανικές ενώσεις (Laird et al., 2009). Το βιοέλαιο είναι μια πηγή ενέργειας εύκολη στην αποθήκευση, τη μεταφορά και στην παραγωγή χημικών ουσιών, θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας. Η χρήση του όμως ως καύσιμο μπορεί να επιφέρει αρνητικές επιπτώσεις λόγω της χαμηλής θερμαντικής του αξίας και της όξινης σύστασής του, όπως διάβρωση ενός κινητήρα εσωτερικής καύσης (Mohan, et al., 2006).

Το στερεό προϊόν αργής πυρόλυσης ονομάζεται βιοεξανθράκωμα, το οποίο σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών πυρόλυσης διατηρεί υψηλά επίπεδα άνθρακα και επιδρά στην αύξηση της βιομάζας των καλλιεργειών και στη βελτίωση της ποιότητας του εδάφους. Ο συνδυασμός βιοεξανθρακώματος με οργανικούς ρύπους και μέταλλα έχει επίσης καταγραφεί ως χρήσιμος στην αποκατάσταση του εδάφους (Tang et al., 2013). Η απόδοσή του βιοεξανθρακώματος εξαρτάται από το είδος της πυρόλυσης, αφού η αργή ή η ταχεία πυρόλυση δημιουργεί διαφορετικές ιδιότητες στο βιοεξανθράκωμα με αποτέλεσμα το προϊόν να έχει αντίστοιχα διαφορετικά αποτελέσματα στην ποιότητα του εδάφους. Υπάρχουν διαφορετικές μορφές βιοεξανθρακώματος ανάλογα το υλικό από το οποίο προέρχονται, οι οποίες είναι εμφανείς στη διαφορετικότητα της σύνθεσης της επιφάνειάς του και τον αριθμό των λειτουργικών ομάδων που επηρεάζουν τη λειτουργικότητά του (Μαντωνανάκη, 2013).

### **Δομή και ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος**

Το είδος της βιομάζας σε συνδυασμό με το είδος της πυρόλυσης είναι βασικοί παράγοντες για την τελική μορφή του βιοεξανθρακώματος. Σε χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης η δομή του είναι κρυσταλλική με συζευμένες αρωματικές ενώσεις, οι οποίες σε υψηλότερες θερμοκρασίες γίνονται παράλληλες. Σε περίπτωση ακαριαίας πυρόλυσης, παίρνει τη μορφή λεπτόκκοκης σκόνης ενώ σε περίπτωση συμβατικής πυρόλυσης παίρνει τη μορφή χονδρόκκοκης σκόνης. Είναι πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε το μέγεθος των σωματιδίων του κυρίως στην περίπτωση που θα χρησιμοποιηθεί στο έδαφος. Η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων συνεπάγεται αύξηση της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ της επιφάνειας και του πυρήνα του σωματιδίου, με αποτέλεσμα την υψηλή θερμοκρασία της επιφάνειας. Αυτός μπορεί να είναι κι ένας λόγος της αύξησης της απόδοσης πυρόλυσης σε βιοεξανθράκωμα και της μείωσης σε αέριο και βιοέλαιο (Bruun 2010; Μπουράς, 2012).

Οι συνθήκες πυρόλυσης επηρεάζουν επίσης το πορώδες του βιοεξανθρακώματος, αφού έχει παρατηρηθεί ότι βιοεξανθράκωμα υψηλών θερμοκρασιών έχει μεγαλύτερη επιφάνεια και μεγαλύτερο πορώδες. Αυτό οφείλεται στη εμφάνιση πόρων και ρωγμών λόγω των κενών που δημιουργούνται εξαιτίας της απώλειας μάζας στη μορφή πτητικών οργανικών ενώσεων που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης (Bruun, 2010).

Το μέγεθος και η κατανομή πόρων του βιοεξανθρακώματος είναι άμεσα συνδεδεμένα με την ικανότητα προσρόφησης ιχνοστοιχείων και οργανικού υλικού και την κατακράτηση θρεπτικών και νερού. Ο προσδιορισμός της επιφάνειας του βιοεξανθρακώματος γίνεται μέσω της μεθόδου αέριας απορρόφησης και της απορρόφησης  $N_2$ . Η κατανομή πόρων του βιοεξανθρακώματος περιλαμβάνει μικροπορώδη, τα οποία μπορεί να είναι μικρότερα από 2 nm, από 2 έως 50 nm ή μεγαλύτερα από 50 nm. Βιοεξανθράκωμα από ξυλώδη βιομάζα έχει μεγαλύτερη επιφάνεια και περισσότερες αναλογίες σε μεσοπόρους (Bruun 2010; Μπουράς, 2012).

Η σύνθεση του βιοεξανθρακώματος είναι ανομοιογενής και αποτελείται από ένα συνδυασμό σταθερών και ασταθών στοιχείων όπως τέφρα, άνθρακα και πτητικές ενώσεις, καθώς και πολυάριθμων λειτουργικών ομάδων, όπως υδροξύλιο, ακετόνη, εστερομάδες ( $C = O$ ), αλδεΐδομάδες ( $C = O$ ) H, αμινομάδες  $NH_2$ , νιτρομάδες  $NO_2$ , και καρβοξυλομάδες ( $C = O$ ) OH. Η ανόμοια επιφάνειά του μπορεί να είναι υδρόφιλη και υδρόφοβη και είναι ικανό να αντιδρά με ένα ποικίλο αριθμό οργανικών και ανόργανων ενώσεων. Η περιεκτικότητά του σε οργανικό άνθρακα είναι υψηλή και περιλαμβάνει σε μορφή δακτυλίων έξι άτομα άνθρακα αρωματικών ενώσεων. Το ανομοιογενές της σύνθεσής του το καθιστά πιο σταθερό στο περιβάλλον (Laird et al., 2009).

Για περιπτώσεις ξυλώδους βιομάζας όπου τα ανόργανα άλατα είναι λιγότερα, οι υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης οδηγούν σε υψηλότερη περιεκτικότητα άνθρακα σε σχέση με άλλων ειδών βιομάζας, όπως λίπασμα, που οδηγεί σε χαμηλότερη περιεκτικότητα άνθρακα λόγω των περισσότερων ανόργανων αλάτων που περιέχει. Για παράδειγμα, σύμφωνα με την έρευνα των Gaskin et al (2010), οι οποίοι σύγκριναν την περιεκτικότητα άνθρακα βιοεξανθρακώματος που παράγεται από φύλλα πεύκου με την περιεκτικότητα άνθρακα βιοεξανθρακώματος που παράγεται από απόβλητα πτηνοτροφείων, συμπέραναν ότι, σε συνθήκες πυρόλυσης 500 βαθμών Κελσίου, η περιεκτικότητα σε άνθρακα του βιοεξανθρακώματος από φύλλα πεύκου ήταν μεγαλύτερη (817 g/kg) σε σχέση με την περιεκτικότητα σε άνθρακα του βιοεξανθρακώματος από απόβλητα πτηνοτροφείων (399 g/kg) (Μαντωνανάκη, 2013).



## Εφαρμογές βιοεξανθρακώματος

Οι εφαρμογές του βιοεξανθρακώματος είναι διαφορετικές και ποικίλες.

Μία εφαρμογή αφορά στην χρήση του ως **προσροφητικό υλικό**. Πιο συγκεκριμένα, η κατάλληλη διεργασία μέσω πυρόλυσης παράγει βιοεξανθράκωμα με αυξημένες προσροφητικές ικανότητες, ιδιαίτερα αποτελεσματικές για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων και την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων. Επίσης, το βιοεξανθράκωμα έχει τη δυνατότητα απομάκρυνσης ρυπαντικών ουσιών από υδατικά διαλύματα (Μπουράς, 2012; Πελλέρα, 2010).

Οι ιδιότητες του βιοεξανθρακώματος το καθιστούν υψηλής γεωργικής αξίας για **εφαρμογή στο έδαφος**, λόγω της ικανότητάς κατακράτησης θρεπτικών στοιχείων και συγκράτησης νερού, μείωσης εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και δέσμευσης άνθρακα. Η αποτελεσματικότητά του έγκειται συχνά στην ανάμιξή του με σπόρους και λιπάσματα και στο σκάλισμα του εδάφους (Duku et al., 2011). Η εφαρμογή του στο έδαφος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του εδάφους, ανάλογα με την ποιότητά του και τις κλιματικές συνθήκες. Έχει παρατηρηθεί ότι παράγοντες όπως το πορώδες, η ικανότητα κατακράτησης νερού από το έδαφος, η πυκνότητα του εδάφους και η κινητικότητα μετάλλων στο έδαφος επηρεάζονται από την εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος. Πιο αναλυτικά, το πορώδες του εδάφους επηρεάζεται από το μέγεθος των πόρων του βιοεξανθρακώματος. Στην περίπτωση αύξησης του πορώδους του εδάφους, το βιοεξανθράκωμα έχει την ικανότητα κατακράτησης νερού από το έδαφος για σημαντικά μεγάλο χρονικό διάστημα. Επιπρόσθετα, λόγω της μικρότερης πυκνότητάς του από τα ανόργανα εδάφη, οδηγεί στη μείωση της συνολικής πυκνότητας του εδάφους όταν εφαρμοστεί (Μαντωνανάκη, 2013). Τέλος, η εφαρμογή του βιοεξανθρακώματος στο έδαφος προκαλεί αύξηση του pH του εδάφους και επιδρά στην κινητικότητα των μετάλλων. Έχει παρατηρηθεί ότι η διαλυτοποίηση και η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων από τα φυτά είναι μικρή όταν τα επίπεδα pH του εδάφους είναι μεγαλύτερα του 6.5 (Μάστακα, 2007).

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Περιγραφή

Το υπό μελέτη υλικό προήλθε από τους Μύλους Κρήτης και επρόκειτο για ανεπεξέργαστο κουκούτσι ελιάς το οποίο υπέστη πυρόλυση στους 400 °C, κατά την οποία το υλικό μετατρέπεται σε βιοεξανθράκωμα μέσω της θερμότητας, απουσία οξυγόνου. Ένας ακόμα στόχος της διπλωματικής εργασίας ήταν η έρευνα της προσροφητικής ικανότητας του ίδιου υλικού, με την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων υδροξειδίου του καλίου (KOH) και χλωριούχου ψευδαργύρου (ZnCl<sub>2</sub>).

Πριν λάβουν χώρα οι διαδικασίες που προ ειπώθηκαν, το υλικό πλύθηκε για την απομάκρυνση λαδιού και χώματος και ύστερα υπέστη ξήρανση στους 105-110 °C για 24 ώρες. Μετέπειτα, ο ελαιοπυρήνας μεταφέρθηκε σε εργαστήριο του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, όπου και έγινε άλεση και διαχωρισμός μέσω κόσκινων σε τρία υπό υλικά, το ολόκληρο και τα προϊόντα αυτού, δηλαδή το κουκούτσι και η πούλπα. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των τριών αυτών υλικών και πιο συγκεκριμένα, ο προσδιορισμός υγρασίας, τέφρας, πτητικής ύλης, μόνιμου άνθρακα, pH, στοιχειακής ανάλυσης, μετάλλων, ειδικής επιφάνειας (BET) και φασματοσκοπικής μέτρησης (FTIR).

Μετά το πέρας του χαρακτηρισμού, τα υλικά πυρολύθηκαν στους 400 °C, είτε χωρίς κάποια περεταίρω επεξεργασία, είτε υπέστησαν χημική επεξεργασία με προσθήκη αντιδραστηρίων υδροξειδίου του καλίου (KOH) και χλωριούχου ψευδαργύρου (ZnCl<sub>2</sub>) και ύστερα πυρολύθηκαν δεύτερη φορά στους 800 °C.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα προσρόφησης των τριών υλικών, όπως και τα πειράματα κινητικής και ισορροπίας προσρόφησης.

#### 3.2 Χαρακτηρισμός υλικών

Πριν την άλεση του ελαιοπυρήνα, προηγήθηκε ο προσδιορισμός της υγρασίας του υλικού.

##### 3.2.1 Προσδιορισμός υγρασίας

Αρχικά, ζυγίστηκαν ποσότητες ελαιοπυρήνα σε ειδικά δοχεία και εν συνεχεία τοποθετήθηκαν στον φούρνο σε θερμοκρασία 105-110 °C για 24 ώρες, με σκοπό την ξήρανσή τους. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρόνου, τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα μέχρι να εξισορροπηθεί η θερμοκρασία τους με τη θερμοκρασία του δωματίου και τέλος, ζυγίστηκαν ξανά. Με αυτό τον τρόπο, υπολογίστηκε το ποσοστό υγρασίας του υλικού, μέσω της απώλειας της μάζας, ως εξής:

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

Όπου:

$W_{in}$ : η αρχική μάζα του δείγματος σε g

$W_{out}$ : η τελική μάζα του δείγματος μετά την ξήρανση σε g

### 3.2.2 Προσδιορισμός Τέφρας

Μετά τον προσδιορισμό υγρασίας, ο ελαιοπυρήνας αλέσθηκε σε σφαιρόμυλο του εργαστηρίου του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και έπειτα διαχωρίστηκε βάση μεγέθους από κόσκινο σε δύο ακόμα κατηγορίες εκτός από τον ολόκληρο πυρήνα, οι οποίες είναι το κουκούτσι, το οποίο είναι το σκληρό κομμάτι του ελαιοπυρήνα και η πούλπα, η οποία αποτελεί το μαλακό μέρος του πυρήνα. Συνολικά, τα μετέπειτα πειράματα έγιναν με χρήση αυτών των τριών υλικών, τα οποία μετά το κόσκινο είχαν μέγεθος κάτω από 500μm και φυλάχθηκαν σε δοχεία στο εργαστήριο διαχείρισης τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων.

Για τον προσδιορισμό της τέφρας χρησιμοποιήθηκαν πορσελάνινα χωνευτήρια χωρίς το καπάκι τους, στα οποία ζυγίστηκε 1g του εκάστοτε υλικού. Εν συνεχεία, τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν στον κλίβανο, όπου και παρέμειναν στους  $575 \pm 25$  °C για μία ώρα και στο τέλος ζυγίστηκαν ξανά. Με αυτό τον τρόπο, υπολογίστηκε το ποσοστό τέφρας κάθε υλικού ως εξής:

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

Όπου:

A: η μάζα του χωνευτηρίου και της τέφρας σε g

B: η μάζα του χωνευτηρίου σε g

C: η αρχική μάζα του δείγματος σε g

### 3.2.3 Προσδιορισμός Πτητικής Ύλης

Για τον προσδιορισμό της πτητικής ύλης χρησιμοποιήθηκαν ξανά πορσελάνινα χωνευτήρια, αυτή τη φορά όμως μαζί με το καπάκι τους, στα οποία ζυγίστηκε 1g του εκάστοτε υλικού. Εν συνεχεία, τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν στον κλίβανο, όπου και παρέμειναν στους 950 °C για 7 min και στο τέλος ζυγίστηκαν ξανά. Με αυτό τον τρόπο, υπολογίστηκε το ποσοστό τέφρας κάθε υλικού ως εξής:

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

Όπου:

A: η αρχική μάζα του δείγματος σε g

B: η τελική μάζα του δείγματος μετά την καύση σε g

### 3.2.4 Προσδιορισμός Μόνιμου Άνθρακα

Ο προσδιορισμός του ποσοστού του μόνιμου άνθρακα βγαίνει έχοντας τις τιμές τέφρας και πτητικής ύλης, ως εξής:

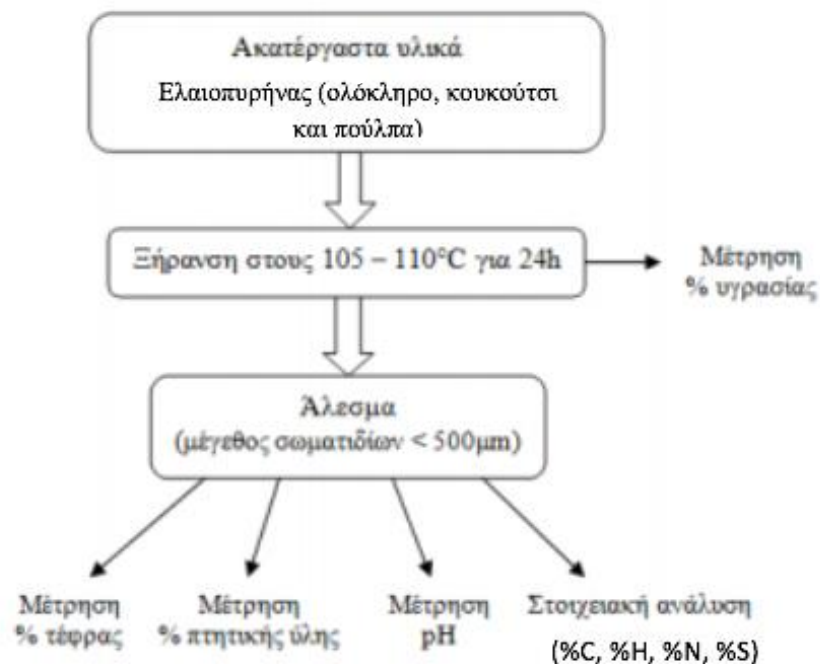
$$\text{Μόνιμος Άνθρακας} = 100 - (\text{Τέφρα\%} + \text{Πτητική Ύλη\%})$$

### 3.2.5 Προσδιορισμός pH

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

### 3.2.6 Στοιχειακή Ανάλυση

Η διαδικασία της στοιχειακής ανάλυσης έλαβε χώρα στον αναλυτή «EuroVector, Elemental Analysis CHNS-O», ο οποίος προσδιορίζει το ποσοστό του εκάστοτε υλικού σε άνθρακα (C), υδρογόνο (H), άζωτο(N) και θείο (S). Αρχικά, ζυγίζεται η ποσότητα του 1,5mg μέσα σε μια κάψα κασσίτερου, η οποία στη συνέχεια διπλώνεται προσεκτικά με χρήση τσιμπιδας και τοποθετείτε σε δειγματολήπτη προς μέτρηση. Στη συνέχεια, έγινε καύση των δειγμάτων στους 1020 °C και ο διαχωρισμός των αερίων κάθε στήλης. Τέλος, προσδιορίζεται το ποσοστό συγκέντρωσης κάθε στοιχείου που υπάρχει στο προς μελέτη δείγμα.



Εικόνα 5: Σχηματική περιγραφή διαδικασίας χαρακτηρισμού ακατέργαστων υλικών

### 3.2.7 Προσδιορισμός Μετάλλων

Ο προσδιορισμός μετάλλων των υλικών γίνεται μέσω της μεθόδου της όξινης χώνευσης. Κατά τη μέθοδο αυτή, τοποθετείται το εκάστοτε υλικό μαζί με ισχυρού νιτρικού  $\text{HNO}_3$  σε αναλογία στερεού προς υγρό 0.3 προς 10 g/ml σε μπουκάλι τύπου Falcon και αναδεύονται για 72 h με ταχύτητα 200rpm σε τράπεζα ανάδευσης, με σκοπό τη διάλυση της μήτρας του υλικού και τη διαλυτοποίηση των μετάλλων. Ακολούθησε η διήθησή του υγρού με χρήση φίλτρου σύριγγας διαμέτρου πόρων 0.45  $\mu\text{m}$ . Τέλος, τα διηθημένα δείγματα μεταφέρθηκαν στο Εργαστήριο Υδρογεωργικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος για τον προσδιορισμό μετάλλων, με χρήση του μηχανήματος «ICP-MS».

### 3.2.8 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET)

Η ειδική επιφάνεια προσδιορίζεται από την εξωτερική επιφάνεια του εκάστοτε υλικού προς το βάρος του και υπολογίζεται από την απορρόφηση κάποιου αερίου πάνω στην επιφάνεια των κόκκων. Αρχικά, ζυγίζεται 0,1 mg του εκάστοτε υλικού και στη συνέχεια ξηραίνεται για 10 -12 ώρες στους 100 °C -110 °C. Έπειτα, το δείγμα τοποθετείται σε γυάλινο κελί και θερμαίνεται υπό κενό ή με ροή αερίου για 12 ωρών με σκοπό την απομάκρυνση διαφόρων μολυσματικών παραγόντων. Μετά το πέρας των 12 ωρών, το κελί τοποθετείται στη συσκευή, όπου μικρά ποσά αερίου αζώτου εισάγονται στο θάλαμο του δείγματος. Στο τέλος αυτής της διαδικασίας, μετράται η ειδική επιφάνεια και το δείγμα φυλάσσεται σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η «NOVA 2200, QUANTACHROME» του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, η οποία χρησιμοποιεί αέριο άζωτο ως αέριο προσρόφησης.

### 3.2.9 Προσδιορισμός Φασματοσκοπικής Μέτρησης (FTIR)

Η διαδικασία του προσδιορισμού φασματοσκοπικής μέτρησης γίνεται υπέρυθρα με μετασχηματισμό Fourier και λειτουργεί απορροφώντας ένα τμήμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας του δείγματος στο οποίο προσπίπτει, με χρήση μεταβαλλόμενης συχνότητας. Το εκάστοτε υλικό μετατρέπεται σε μορφή ταμπλέτας με την ανάμειξή του με 100 g Βρωμιούχου Καλίου KBr, σε αναλογία υλικού προς KBr 1 προς 100. Το μείγμα αυτό τοποθετείται σε πρέσα με πίεση 10 – 14 tn για 3 min. Το τελικό προϊόν της ταμπλέτας είναι και αυτό το οποίο χρησιμοποιείται στο μηχάνημα φασματοσκοπικής μέτρησης, το οποίο στη παρούσα περίπτωση έγινε σε ένα εργαστήριο στην Κίνα, ύστερα από μεταφορά των δειγμάτων από τον επιβλέπων κ. Γιαννή Απόστολο.

### 3.3 Πειράματα Πυρόλυσης

#### 3.3.1 Γενική Μεθοδολογία Ενεργοποίησης Ελαιοπυρήνα – Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος (biochar)

Η διαδικασία της πυρόλυσης πραγματοποιήθηκε και για τα τρία υλικά (ολόκληρος ελαιοπυρήνας, κουκούτσι και πούλπα) στους 400 °C για 2 h απουσία οξυγόνου. Τα υλικά τοποθετήθηκαν σε μεγάλες ποσότητες σε πορσελάνινα χωνευτήρια μαζί με το καπάκι τους και συμπίεστηκαν πολύ καλά προς αποφυγήν παγίδευσης αέρα. Εν συνεχεία, τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν στον κλίβανο, όπου και πυρολύθηκαν στις συνθήκες που περιγράφονται παραπάνω. Η διαδικασία της πυρόλυσης επαναλήφθηκε αρκετές φορές, έως ότου να δημιουργηθεί επαρκής ποσότητα από κάθε υλικό για τη συνέχεια των πειραμάτων.

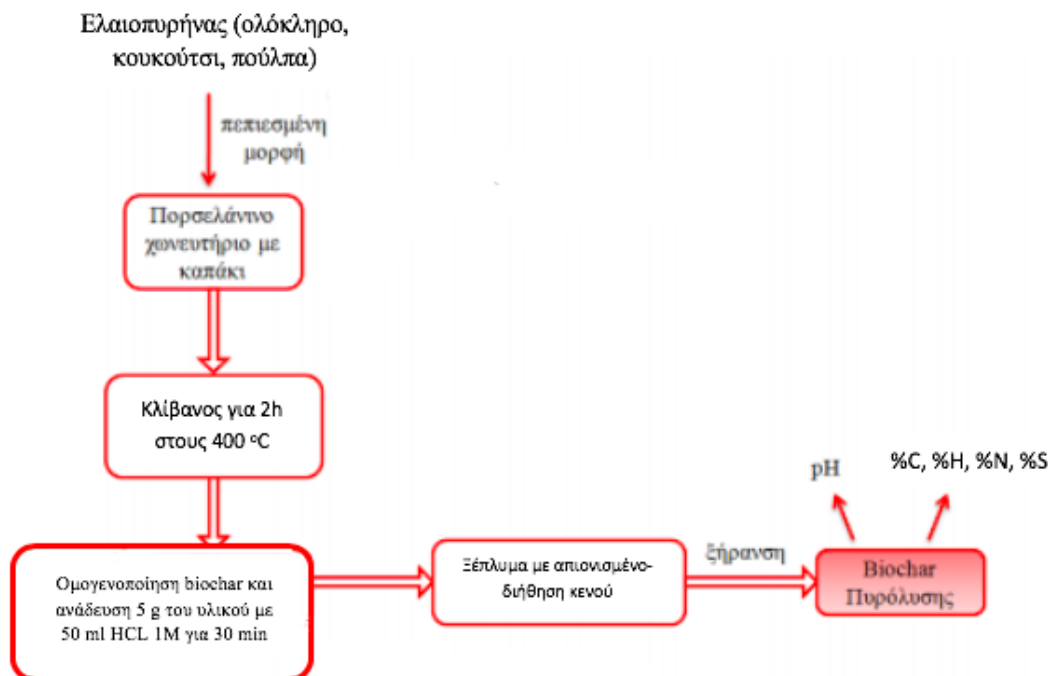
Μετά το πέρας κάθε πυρόλυσης, το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα τοποθετήθηκε σε γουδί προς κονιορτοποίηση και ύστερα, δημιουργήθηκε διάλυμα με 5 g του κάθε πυρολυμένου υλικού μαζί με 50 ml HCL 1M σε μία κωνική φιάλη, η οποία τοποθετήθηκε στην τράπεζα ανάδευσης για 30 min, με σκοπό την απομάκρυνση της περίσσειας τέφρας και ανθρακικών. Έπειτα, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε διηθητικό φίλτρο μέσα σε μια αντλία διήθησης κενού, όπου και ξεπλύθηκε αρκετές φορές με απιονισμένο νερό. Κατά τη διάρκεια της διήθησης, μετρήθηκε το pH του υγρού που παράχθηκε από την έκπλυση, έως ότου αυτό να φτάσει 5,5 pH, όσο δηλαδή και του απιονισμένου νερού. Στο τελικό στάδιο, τα biochar οδηγήθηκαν σε φούρνο ξήρανσης για 24 h για να απομακρυνθεί η υγρασία τους, κονιορτοποιήθηκαν ξανά και τοποθετήθηκαν σε πλαστικά σακουλάκια, τα οποία αποθηκεύτηκαν σε ξηραντήρα μέχρι να χρησιμοποιηθούν στα προσεχή πειράματα. Αυτά τα biochar χαρακτηρίστηκαν εκ νέου ως προς τον προσδιορισμό του pH και της στοιχειακής τους ανάλυσης.

Ακολουθεί πίνακας με κωδικοποιημένες ονομασίες για τα biochar που παράχθηκαν σε αυτό το στάδιο:

*Πίνακας 3: Κωδικοποιημένες Ονομασίες Biochar*

<i>Είδος υλικού</i>	<i>Κωδικοποιημένη Ονομασία</i>
<b>Ολόκληρος ελαιοπυρήνας, Πυρόλυση στους 400 °C</b>	W-P400
<b>Κουκούτσι, Πυρόλυση στοις 400 °C</b>	K-P400
<b>Πούλπα, Πυρόλυση στους 400 °C</b>	P-P400

Επίσης, ακολουθεί σχέδιο που περιγράφει την παραπάνω διαδικασία της πυρόλυσης:



Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της Πυρόλυσης

### 3.3.2 Ενεργοποίηση Ελαιοπυρήνα με Προσθήκη Αντιδραστηρίων KOH και ZnCl<sub>2</sub>

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εξετάστηκε επίσης και η συμπεριφορά του βιοεξανθρακώματος, το οποίο υπόκειται σε χημική επεξεργασία με προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων του υδροξειδίου του καλίου (KOH) και του χλωριούχου ψευδαργύρου (ZnCl<sub>2</sub>), το καθένα και για τις τα τρία τμήματα του πυρήνα που προαναφέρθηκαν (ολόκληρο, κουκούτσι, πούλπα). Μέρος από τα βιοεξανθρακώματα της προηγούμενης πυρόλυσης εμπλουτίστηκαν χημικά σε αναλογία στερεού προς υγρού χημικού διαλύματος 1 προς 3,5 g/g και εν συνεχεία πυρολύθηκαν για δεύτερη φορά στους 800 βαθμούς Κελσίου για 1h. Έπειτα, ακολουθήθηκε η προαναφερθείσα διαδικασία, δηλαδή το παραγόμενο βιοεξανθράκωμα κονιορτοποιήθηκε, αναδεύτηκαν 5 g του κάθε πυρολυμένου υλικού μαζί με 50 ml HCL 1M για 30 min, ξεπλύθηκαν με απιονισμένο μέχρι να φτάσουν 5,5 pH, διηθήθηκαν, ξηράθηκαν για 24 h, κονιορτοποιήθηκαν ξανά και τέλος αποθηκεύτηκαν μέχρι να χρησιμοποιηθούν στα προσεχή πειράματα. Αυτά τα biochar χαρακτηρίστηκαν επίσης ως προς τον προσδιορισμό του pH και της στοιχειακής τους ανάλυσης.



Ακολουθεί πίνακας με κωδικοποιημένες ονομασίες για τα biochar που παράχθηκαν σε αυτό το στάδιο:

*Πίνακας 4: Κωδικοποιημένες Ονομασίες χημικά επεξεργασμένων Biochar*

Είδος Υλικού	Κωδικοποιημένη Ονομασία
Ολόκληρος ελαιοπυρήνας, Πυρόλυση στους 800 °C, επεξεργασία με <b>KOH</b>	<b>W-KOH-P800</b>
Κουκούτσι, Πυρόλυση στους 800°C, επεξεργασία με <b>KOH</b>	<b>K-KOH-P800</b>
Πούλπα, Πυρόλυση στους 800°C, επεξεργασία με <b>KOH</b>	<b>P-KOH-P800</b>
Ολόκληρος ελαιοπυρήνας, Πυρόλυση στους 800°C, επεξεργασία με <b>ZnCl<sub>2</sub></b>	<b>W-Zn-P800</b>
Κουκούτσι, Πυρόλυση στους 800°C, επεξεργασία με <b>ZnCl<sub>2</sub></b>	<b>K-Zn-P800</b>
Πούλπα, Πυρόλυση στους 800°C, επεξεργασία με <b>ZnCl<sub>2</sub></b>	<b>P-Zn-P800</b>

### 3.4 Πειράματα Προσρόφησης

Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν και για τα τρία απλώς πυρολυμένα υλικά (ολόκληρο ελαιοπυρήνα, κουκούτσι και πούλπα), αλλά και για τα 6 χημικά επεξεργασμένα υλικά με υδροξείδιο του καλίου (KOH) και χλωριούχο ψευδάργυρο (ZnCl<sub>2</sub>), όπου και μελετήθηκαν οι επιδράσεις του pH, του χρόνου επαφής και της αρχικής συγκέντρωσης CU (II) σε συνδυασμό με την επίδραση της θερμοκρασίας.

Ακολουθούν τα δεδομένα με βάση τα οποία μελετήθηκαν οι παραπάνω επιδράσεις:

Πίνακας 5: Δεδομένα Πειραμάτων Προσρόφησης

Πείραμα	pH	Χρόνος Επαφής	Αρχική Συγκέντρωση CU(II) (mg/L)	Θερμοκρασία °C
Επίδραση pH	2,3,4,5,6	2 h	20	25
Επίδραση χρόνου επαφής	6	20, 40 (min) 1, 1,5, 2, 4, 24 h	20	25
Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης CU(II) - Επίδραση της θερμοκρασίας	6	4 h	1, 5, 10, 20, 30, 50	25, 35, 45

### 3.4.1 Γενική Μεθοδολογία Προσρόφησης

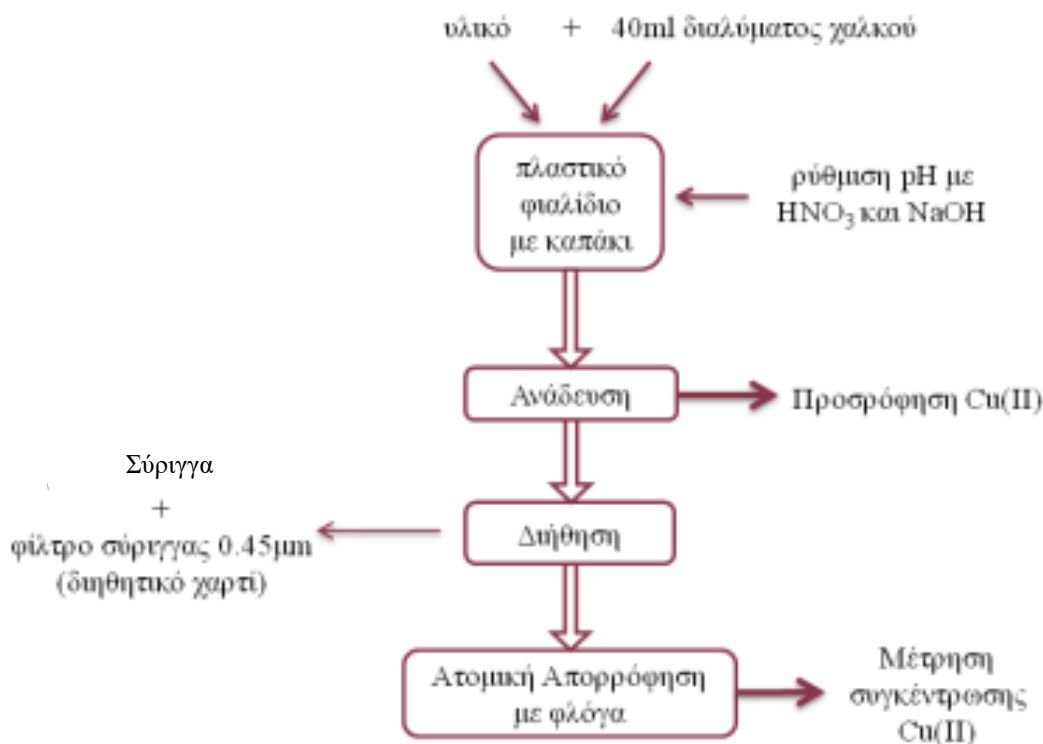
Κατά την αρχή της πειραματικής διαδικασίας, ζυγίστηκα 0,3 g από καθένα από 9 διαφορετικά υλικά μέσα σε φιαλίδιο τύπου Falcon και προτέθηκαν 40ml του εκάστοτε διαλύματος χαλκού. Ακολουθεί η ρύθμιση του pH κάθε φιαλιδίου με χρήση αραιού οξέος  $\text{HNO}_3$  και βάσης  $\text{NaOH}$  με τη βοήθεια μικροπιπέτας και η έντονη ανακίνησή τους σε τράπεζα ανάδευσης για τον εκάστοτε χρόνο, σε εκάστοτε θερμοκρασία. Στη συνέχεια, τα δείγματα διηθούνται χρησιμοποιώντας φίλτρο σύριγγας 0,45  $\mu\text{m}$  για να απομακρυνθεί το στερεό τμήμα του διαλύματος και οξυνίζονται με χρήση πυκνού νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$  65%) ώστε να φτάσουν pH μικρότερο του 2. Τέλος, αποθηκεύονται στο ψυγείο μέχρι την ανάλυσή τους.



Εικόνα 7: Εξοπλισμός Πειραμάτων της Προσρόφησης (φιαλίδια Falcon, σύριγγες και φίλτρα σύριγγας 0,45  $\mu\text{m}$ )

Η ανάλυση των αποθηκευμένων δειγμάτων γίνεται μέσω του μηχανήματος φασματοσκοπικής ατομικής απορρόφησης «AAS 6800» της εταιρίας Shimadzu, το οποίο μετρά την απορροφημένη ακτινοβολία σε κάθε δείγμα με χρήση φλόγας, υπολογίζοντας έτσι την συγκέντρωση που έχει μείνει. Η παραγόμενη ακτινοβολία του μηχανήματος (50-60 Hz) ρυθμίζεται αναλόγως με το μέταλλο το οποίο καλείται να μετρήσει και έτσι, απορρίπτει άλλες ακτινοβολίες, οι οποίες δεν ανήκουν στην ίδια συχνότητα. Με σκοπό τον συγχρονισμό του οργάνου, κατασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων του χαλκού, ώστε να κατασκευαστεί η καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία αποτέλεσε σημείο αναφοράς για τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων δειγμάτων που μετρήθηκαν. Τα πρότυπα διαλύματα που κατασκευάστηκαν ήταν 0,5 , 1, 2, 3, 5, 10 και 20 ppm χαλκού Cu(II) (Κολοσιώνης, 2020).

Ακολουθεί η σχηματική απεικόνιση των πειραμάτων προσρόφησης:



Εικόνα 8: Σχηματική Απεικόνιση των Πειραμάτων της Προσρόφησης

Γνωρίζοντας την αρχική και την τελική συγκέντρωση χαλκού Cu(II) στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας της προσρόφησης, υπολογίστηκε η %απομάκρυνση για κάθε δείγμα το οποίο εξετάστηκε ως προς την προσροφητική του ικανότητα ως εξής (Μαντωνανάκη, 2013):

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

Όπου: R: απομάκρυνση %

C<sub>o</sub>: η αρχική συγκέντρωση χαλκού Cu(II) στο διάλυμα σε ppm

C<sub>e</sub>: η τελική συγκέντρωση χαλκού Cu(II) στο διάλυμα σε ppm

Επίσης, βάση των ίδιων δεδομένων, υπολογίστηκε και η προσροφητική ικανότητα q<sub>e</sub> ως εξής (Μαντωνανάκη, 2013):

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

Όπου:

q<sub>e</sub>: η προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε mg/g

C<sub>o</sub>: η αρχική συγκέντρωση χαλκού Cu (II) στο διάλυμα σε ppm

C<sub>e</sub>: η τελική συγκέντρωση χαλκού Cu(II) στο διάλυμα σε ppm

V: ο όγκος του διαλύματος σε L

m: η μάζα του κάθε υλικού biochar σε g

### 3.4.2 Επίδραση pH

Για το πρώτο στάδιο των πειραμάτων προσρόφησης, διατηρήθηκαν σταθερές οι παράμετροι της συγκέντρωσης του χαλκού Cu (II) στα 20 mg/L, της θερμοκρασίας στους 25 °C, της δόσης προσροφητή στα 0,3 g και του χρόνου επαφής στις 2 ώρες. Η μεταβλητή παράμετρος ήταν το pH, το οποίο ρυθμίστηκε με αραιό οξύ HNO<sub>3</sub> και βάση NaOH στις τιμές 2, 3, 4, 5 και 6 και μελετήθηκε η επίδρασή του.

### 3.4.3 Επίδραση Χρόνου Επαφής - Κινητικά πειράματα

Για το δεύτερο στάδιο των πειραμάτων προσρόφησης, διατηρήθηκαν σταθερές οι παράμετροι της συγκέντρωσης του χαλκού Cu (II) στα 20 mg/L, της θερμοκρασίας στους 25 °C, της δόσης προσροφητή στα 0,3 g και του pH στην τιμή 6, η οποία ήταν βέλτιστη στο πρώτο στάδιο. Η μεταβλητή παράμετρος ήταν ο χρόνος επαφής, ο οποίος διακυμαίνονταν μεταξύ των τιμών 20 και 40 min και 1, 1,5, 2, 4 και 24 h και μελετήθηκε η επίδρασή του. Ύστερα από τη διεξαγωγή των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκαν τα μοντέλα κινητικής.

### 3.4.4 Μοντέλα κινητικής προσρόφησης

Για τη μελέτη των τριών μοντέλων κινητικής προσρόφησης, δημιουργήθηκαν διαγράμματα βάση κινητικών εξισώσεων που ακολουθούν.

#### 3.4.4.1 Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

Η εξίσωση που περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο είναι η εξής (Μαντωνανάκη, 2013):

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

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου, δημιουργείται διάγραμμα του λογάριθμου της μέγιστης πειραματικής προσροφούμενης ποσότητας χαλκού Cu(II) σε κατάσταση ισορροπίας μείον τη προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu(II) ανά πάσα στιγμή  **$\log(q_{e,exp} - q_t)$**  συναρτήσει του χρόνου  **$t$** . Από την κλίση της ευθείας προκύπτει η παράμετρος ρυθμού ενέργειας  **$k_1$**  και από την τεταγμένη τη μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu(II) σε κατάσταση ισορροπίας  **$\log q_{e,cal}$** .

#### 3.4.4.2 Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Η εξίσωση που περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο είναι η εξής (Μαντωνανάκη, 2013):

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

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου, δημιουργείται διάγραμμα του πηλίκου του χρόνου προς τη προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu(II) ανά πάσα στιγμή  $t/q_t$  συναρτήσει του χρόνου  $t$ . Από την κλίση της ευθείας προκύπτει προσροφούμενης ποσότητας χαλκού Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή  $q_e$  και από την τεταγμένη η σταθερά ρυθμού  $k_2$ .

#### 3.4.4.3 Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης

Η εξίσωση που περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο είναι η εξής (Μαντωνανάκη, 2013):

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C$$

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου, δημιουργείται διάγραμμα της προσροφούμενης ποσότητας χαλκού Cu(II) ανά πάσα στιγμή  $q_t$  συναρτήσει του χρόνου  $t^{1/2}$ . Από την κλίση της ευθείας προκύπτει η διασωματιδιακή σταθερά του ρυθμού διάχυσης  $k_{id}$  και από την τεταγμένη το πάχος της επιφάνειας  $C$ .

Όσο αυξάνεται η τιμή της  $C$ , τόσο αυξάνεται και η επίδραση του οριακού στρώματος του υλικού στη διαδικασία πειραμάτων προσρόφησης.

#### 3.4.5 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu (II) και θερμοκρασίας - Πειράματα Ισορροπίας

Για το τρίτο στάδιο των πειραμάτων προσρόφησης, διατηρήθηκαν σταθερές οι παράμετροι της δόσης προσροφητή στα 0,3 g, του pH στην τιμή 6 και του χρόνου επαφής στις 4 ώρες, η οποία ήταν η βέλτιστη τιμή στο δεύτερο στάδιο. Οι μεταβλητές παράμετροι ήταν η συγκέντρωση του χαλκού Cu(II), η οποία διακυμαίνονταν μεταξύ των τιμών 1, 5, 10, 20, 30, 50 mg/L και η θερμοκρασία, η οποία διακυμαίνονταν μεταξύ των τιμών 25, 35 και 45 °C. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, μελετήθηκε η επίδρασή των παραμέτρων αυτών και στο τέλος των διαδικασιών, πραγματοποιήθηκαν τα μοντέλα ισορροπίας προσρόφησης.

### 3.4.6 Μοντέλα ισορροπίας προσρόφησης

Για τη μελέτη των τριών μοντέλων ισορροπίας προσρόφησης, δημιουργήθηκαν διαγράμματα βάση ισόθερμων γραμμικών εξισώσεων που ακολουθούν.

#### 3.4.6.1 Μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης

Η εξίσωση που περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο είναι η εξής (Μαντωνανάκη, 2013):

$$q_e = K_d \cdot C_e$$

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου, δημιουργείται διάγραμμα της προσροφούμενης ποσότητας χαλκού Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή  $q_e$  συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης χαλκού Cu(II) στο διάλυμα  $C_e$ . Από την κλίση της ευθείας προκύπτει ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης  $K_d$ .

#### 3.4.6.2 Μοντέλο Ισόθερμης Freundlich

Η εξίσωση που περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο είναι η εξής (Μαντωνανάκη, 2013):

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

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου, δημιουργείται διάγραμμα του λογάριθμου της προσροφούμενης ποσότητας χαλκού Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή  $\log q_e$  συναρτήσει του λογάριθμου της τελικής συγκέντρωσης χαλκού Cu(II) στο διάλυμα  $\log C_e$ . Από την κλίση της ευθείας προκύπτει η παράμετρος ενέργειας προσρόφησης  $1/n$  και από την τεταγμένη ο συντελεστής κατανομής μέγιστης προσροφητικής ικανότητας  $K$ .

### 3.4.6.3 Μοντέλο Ισόθερμης Langmuir

Η εξίσωση που περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο είναι η εξής (Μαντωνανάκη, 2013):

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

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου, δημιουργείται διάγραμμα του πηλίκου της προσροφούμενης ποσότητας χαλκού Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή προς τη τελική συγκέντρωση χαλκού Cu(II) στο διάλυμα  $C_e/q_e$  συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης χαλκού Cu(II) στο διάλυμα  $C_e$ . Από την κλίση της ευθείας προκύπτει η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα  $Q$  και από την τεταγμένη η παράμετρος ενέργειας προσρόφησης υλικών  $b$ .



## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Παρακάτω, παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των διαδικασιών του πειραματικού μέρους.

### 4.1 Χαρακτηρισμός υλικών

Μέσω των πειραμάτων χαρακτηρισμού των ακατέργαστων υλικών, δηλαδή του ολόκληρου ελαιοπυρήνα, του κουκουτσιού και της πούλπας πριν την πυρόλυση, προκύπτουν τα αποτελέσματα του παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6: Χαρακτηρισμός Ακατέργαστων Υλικών

Ακατέργαστο Υλικό	Υγρασία %	Τέφρα %	Πτητική Ύλη %	Μόνιμος Άνθρακας %	pH	%N	%C	%H	%S
Ολόκληρος ελαιοπυρήνας	51	2.26	79.64	18.10	5.36	1.71	51.46	8.88	-
Κουκούτσι	51	1.32	80.41	18.27	4.88	1.46	51.33	11.73	-
Πούλπα	51	2.33	77.65	20.01	5.90	2.29	50.01	11.41	-

Με τη μελέτη των αποτελεσμάτων παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό Τέφρας (2.33%) και Μόνιμου Άνθρακα (20.01%) ανήκει στην πούλπα, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό Πτητικής Ύλης (80.41%) ανήκει στο κουκούτσι του ελαιοπυρήνα. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι σε σχέση με άλλες διπλωματικές διατριβές, ο ελαιοπυρήνας έχει το μεγαλύτερο ποσοστό Πτητικής Ύλης από τα υπόλοιπα αγροβιομηχανικά στερεά απόβλητα (Πελλέρα,2010). Επιπροσθέτως, όλα τα υλικά του ελαιοπυρήνα έχουν όξινο pH. Τέλος, εξετάζοντας τα αποτελέσματα της Στοιχειακής Ανάλυσης παρατηρείται πως το κυριότερο συστατικό της σύνθεσης και των τριών υλικών είναι ο άνθρακας (C). Τα ποσοστά του αζώτου (N) και του θείου (S) είναι χαμηλά σε όλα τα υλικά, με το θείο να τείνει στο μηδέν, το οποίο σημαίνει ότι ο ελαιοπυρήνας δημιουργεί λιγότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις κατά την καύση του (W.D. Chanaka Udayanga et al. 2019).

#### 4.1.1 Προσδιορισμός Μετάλλων

Μέσω του προσδιορισμού μετάλλων των ακατέργαστων υλικών, προκύπτουν τα αποτελέσματα του παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 7: Συγκέντρωση Μετάλλων των Ακατέργαστων Υλικών

Μέταλλο	Ολόκληρο	Κουκούτσι	Πούλπα
B	822	289.5	993.5
Na	22.475	13.265	20.48
Mg	18.28	4.8765	32.855
Al	2.9225	0.464	12.905
Si	<DL	<DL	<DL
K	374.25	221.55	416.65
Ca	180	-80	232.5
Cr	145	61.5	265.5
Mn	272.5	73	547.5
Fe	849.5	349	2238.5
Co	<DL	<DL	<DL
Ni	118	69.5	138.5
Cu	644.5	108	585.5
Zn	7610	1233	8505
As	<DL	<DL	<DL
Se	184	87	21.5
Mo	505.5	138	38
Cd	<DL	<DL	94
Hg	30	45.5	2.5
Pb	97.5	73.5	84

Από τα παραπάνω αποτελέσματα παρατηρούμε πως τα μέταλλα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα υλικά του ελαιοπυρήνα είναι το Βάριο, ο Σίδηρος, ο Χαλκός, ο Μόλυβδος και ο Ψευδάργυρος, με τον τελευταίο να βρίσκεται στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα και στα τρία δείγματα. Στην παρούσα διπλωματική επιλέχθηκε η ενασχόληση με την απομάκρυνση του χαλκού Cu (II) από υδατικά διαλύματα όχι μόνο λόγω της επικινδυνότητας αυτού του μετάλλου, αλλά και λόγω της τόσο υψηλής συγκέντρωσης στην οποία βρίσκεται στα δείγματά.

#### 4.1.2 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET)

Μέσω της διαδικασίας της εύρεσης ειδικής επιφάνειας (BET), προκύπτουν τα αποτελέσματα του παρακάτω πίνακα:

*Πίνακας 8: Ειδική Επιφάνεια (BET) Πυρολυμένων Υλικών*

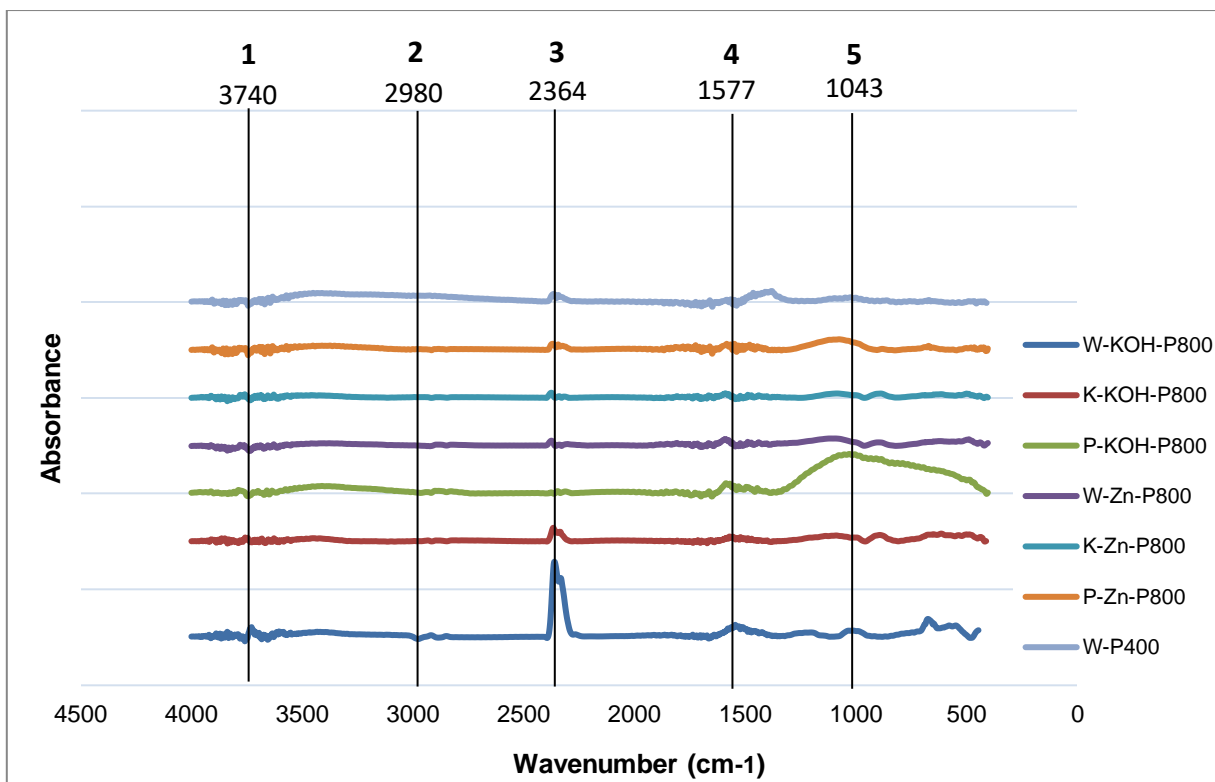
Υλικό	BET (m <sup>2</sup> /g)
W-P400	0.313
K-P400	0.203
P-P400	1.38
W-KOH-P800	111.6
W-Zn-P800	315.4

Βάση των αποτελεσμάτων, παρατηρείται ότι η ειδική επιφάνεια του υλικού της πούλπας είναι η μεγαλύτερη από τα τρία πυρολυμένα υλικά του ελαιοπυρήνα, ενώ ο ολόκληρος ελαιοπυρήνας, ο οποίος επεξεργάστηκε χημικά και πυρολύθηκε εκ νέου στους 800 °C παρουσιάζει φανερά μεγαλύτερες ειδικές επιφάνειες, με αυτή του πυρολυμένου με ψευδάργυρο (ZnCl<sub>2</sub>) υλικού να είναι η μεγαλύτερη (315.4 m<sup>2</sup>/g).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το γεγονός της μεγάλης απόκλισης των ειδικών επιφανειών των πυρολυμένων υλικών με KOH και ZnCl<sub>2</sub> δεν είναι απαραίτητο κριτήριο ένδειξης της καλύτερης προσροφητικής ικανότητας. Επιπλέον, υπάρχουν πολλοί άλλοι ισάξιοι παράγοντες που καθορίζουν την προσρόφηση και σύμφωνα με άρθρα, είναι δυνατόν ένα υλικό με μεγάλη ειδική επιφάνεια να μην έχει την καλύτερη απόδοση προσρόφησης (Marbán, 2016).

#### 4.1.3 Προσδιορισμός Φασματοσκοπικής Μέτρησης (FTIR)

Μέσω της διαδικασίας του προσδιορισμού της Φασματοσκοπικής μέτρησης (FTIR), προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα:



Διάγραμμα 4: Αποτελέσματα Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Η ταυτοποίηση των κορυφών που παρουσιάζονται παραπάνω μπορεί να ερμηνευτεί ως εξής (Ouallal, Hassan, et al., 2020; Abdelhadi et al., 2017; Ying et al., 2017; Jabs, 2020):

1. Η κορυφή με τον αριθμό 1 (3740  $\text{cm}^{-1}$ ) αντιστοιχεί σε κορυφές υδροξυλίου και καρβοξυλίου  $\text{-OH}$  και σχετίζεται με διαφορετικούς τύπους φάσεων του ελαιοπυρήνα. Επίσης, υπάρχει παρουσία Καολινίτη, ο οποίος αντιστοιχεί σε δονητική ενέργεια στρέψης του  $\text{Al-OH}$ .
2. Η κορυφή με τον αριθμό 2 (2980  $\text{cm}^{-1}$ ) αντιστοιχεί σε υδρογονανθρακική αλυσίδα με δεσμούς  $\text{C-H}$ , οι οποίες έχουν επέκταση μέθουλου και μεθυλένιο που υπάρχουν στη δομή της Λιγνίνης.
3. Η κορυφή με τον αριθμό 3 (2364  $\text{cm}^{-1}$ ) αντιστοιχεί σε κορυφές θειόλης και συγκεκριμένα σε ομάδα σουλφανυλίου  $\text{-SH}$ , το οποίο μπορεί να συσχετιστεί με κάποια πρωτεΐνη ή οργανικά μόρια που υπάρχουν στον πυρήνα της ελιάς. Η ομάδα της θειόλης αντιστοιχεί στις Αλκοόλες.

4. Η κορυφή με τον αριθμό 4 (1577  $\text{cm}^{-1}$ ) αντιστοιχεί σε κορυφές της πεπτικής ομάδας Αμίδη II (Amide II). Οι αμίνες αυτές προέρχονται από ενέργειες δόνησης κάμψης N-H σε συνδυασμό με δονητικές ενέργειες στρέψης C-N και ανήκουν στις πρωτεΐνες.
5. Η κορυφή με τον αριθμό 5 (1043  $\text{cm}^{-1}$ ) αντιστοιχεί σε αλκοόλες C-O και ξυλογλυκάνη C-C, οι οποίες ανήκουν στους Πολυσακχαρίτες.

## 4.2 Πειράματα Πυρόλυσης

Η πυρόλυση εκτελέστηκε αρχικά για τα ακατέργαστα υλικά στους 400 °C και μετέπειτα εκτελέστηκε για δεύτερη φορά για τα χημικά επεξεργασμένα υλικά στους 800 °C. Και για τις δύο περιπτώσεις, παρατηρήθηκε απώλεια μάζας, η οποία οφείλεται στην αεριοποίηση και μετατροπή του οργανικού υλικού κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης.

### 4.2.1 Ενεργοποίηση Ελαιοπυρήνα με απλή Πυρόλυση

Μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης των ακατέργαστων υλικών στους 400 °C για 2 h, προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα % Απόδοσης:

Πίνακας 9: Απόδοση Πυρολυμένων Υλικών στους 400 °C

Βιοεξανθράκωμα	%Απόδοση
W-P400	70.44
K-P400	69.86
P-P400	73.18

Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη απόδοση είναι αυτή της πούλπας του ελαιοπυρήνα και η χειρότερη αυτή του κουκουτσιού. Όπως είναι αναμενόμενο, ο ολόκληρος ελαιοπυρήνας, ο οποίος εμπεριέχει και το μέρος του κουκουτσιού και το μέρος της πούλπας, έχει ενδιάμεση απόδοση από τα άλλα δύο υλικά.

Μετά την πυρόλυση, τα υλικά αυτά χαρακτηρίστηκαν εκ νέου ως προς τη Τέφρα, το pH και τη στοιχειακή τους ανάλυση που παρατίθεται παρακάτω:

*Πίνακας 10: Χαρακτηρισμός Πυρολυμένων Υλικών στους 400°C*

Βιοεξανθράκωμα	Τέφρα %	pH	%N	%C	%H	%S
<b>Ολόκληρος ελαιοπυρήνας</b>	6.26	11.94	1.34	80.23	5.73	-
<b>Κουκούτσι</b>	3.36	11.05	1.19	86.01	5.91	-
<b>Πούλπα</b>	7.21	12.13	1.38	80.59	6.44	-

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του **Πίνακα 8** με αυτά του **Πίνακα 4** παρατηρούμε αρχικά μεγάλη αύξηση της τέφρας και στα τρία υλικά, η οποία δικαιολογείται λόγω της κατανάλωσης-μετατροπής του οργανικού άνθρακα μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης, με αποτέλεσμα τα ανόργανα υλικά να εμφανίζονται εμπλουτισμένα.

Επιπροσθέτως, παρατηρείται αύξηση του pH όλων των υλικών του ελαιοπυρήνα, με αποτέλεσμα να είναι πλέον βασικό και όχι όξινο. Αυτό συμβαίνει διότι υπάρχει αυξημένη ποσότητα τέφρας και δημιουργία πτητικών κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης, τα οποία κάνουν το pH των υλικών πιο βασικό. Το βασικό pH δημιουργεί κατακρήμνιση του χαλκού Cu (II) υδατικού διαλύματος σε μορφή ιζήματος και έτσι, τα πειράματα προσροφητικής ικανότητας μπορούν να οδηγηθούν σε σφάλμα. Γι' αυτό το λόγο, όλα τα παραγόμενα βιοεξανθράκωματα υπέστησαν επεξεργασία πλύσης με HCl τη μείωση του pH τους κοντά στο 3, δηλαδή τη μετατροπή του pH σε όξινο.

Τέλος, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της Στοιχειακής Ανάλυσης παρατηρείται πως το κυριότερο συστατικό της σύνθεσης και των τριών υλικών παραμένει ο άνθρακας (C), ο οποίος όμως έχει έντονη αύξηση που οφείλεται στην παραγωγή άνθρακα μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης. Το άζωτο (N) και το υδρογόνο (H) έχουν υποστεί επίσης μικρή αύξηση, ενώ το θείο (S) δεν υπάρχει στην σύνθεση του βιοεξανθρακώματος ελαιοπυρήνα, όπως και στα ανεπεξέργαστα υλικά.

#### 4.2.2 Ενεργοποίηση Ελαιοπυρήνα με Προσθήκη Αντιδραστηρίων KOH και ZnCl<sub>2</sub>

Η πυρόλυση εκτελέστηκε για δεύτερη φορά για τα χημικά επεξεργασμένα υλικά στους 800 °C για 1h και μέσω αυτής της διαδικασίας προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα % Απόδοσης:

Πίνακας 11: Απόδοση Πυρολυμένων Υλικών στους 800 °C

Βιοξανθράκωμα	%Απόδοση
W-KOH-P800	88.52
K-KOH-P800	88.26
P-KOH-P800	93.52
W-Zn-P800	91.90
K-Zn-P800	90.29
P-Zn-P800	95.83

Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη απόδοση είναι αυτή της πούλπας του ελαιοπυρήνα εμπλουτισμένη με ZnCl<sub>2</sub>, με την απόδοση της πούλπας εμπλουτισμένης με KOH να ακολουθεί. Η χειρότερη απόδοση ήταν και για τα δύο χημικά αντιδραστήρια αυτή του κουκουτσιού. Όπως είναι αναμενόμενο, ο ολόκληρος ελαιοπυρήνας, ο οποίος εμπεριέχει και το μέρος του κουκουτσιού και το μέρος της πούλπας, έχει ενδιάμεση απόδοση και στις δύο περιπτώσεις. Σε σχέση με τα αποτελέσματα του πίνακα 7, παρατηρείται αύξηση της απόδοσης σε όλα τα υλικά, γεγονός που αιτιολογείται, καθώς με την πυρόλυση αυξάνεται και η απόδοση του βιοξανθρακώματος και στην περίπτωση μας, τα υλικά αυτά πυρολύθηκαν δεύτερη φορά.

Μετά την πυρόλυση, τα υλικά αυτά χαρακτηρίστηκαν εκ νέου ως προς το pH τους που παρατίθεται παρακάτω:

Πίνακας 12: Χαρακτηρισμός Πυρολυμένων και Χημικά Επεξεργασμένων Υλικών στους 800 °C

Βιοεξανθράκωμα	pH
W-KOH-P800	12.47
K-KOH-P800	12.01
P-KOH-P800	12.59
W-Zn-P800	3.26
K-Zn-P800	2.58
P-Zn-P800	3.42

Κατά την επεξεργασία των παραπάνω αποτελεσμάτων, παρατηρείται αύξηση του pH όλων των υλικών του επεξεργασμένου με KOH ελαιοπυρήνα, με αποτέλεσμα να είναι πλέον βασικό και όχι όξινο όπως αυτό των ακατέργαστων. Αυτό συμβαίνει διότι, όπως και με την απλή πυρόλυση, υπάρχει και σε αυτή τη περίπτωση αυξημένη ποσότητα τέφρας και δημιουργία πτητικών, με αποτέλεσμα το τελικό pH να είναι βασικό. Λόγω της κατακρήμνισης του χαλκού Cu (II) υδατικού διαλύματος που προαναφέρθηκε στον χαρακτηρισμό των απλά πυρολυμένων υλικών στους 400 °C, τα παραγόμενα βιοεξανθράκωματα με KOH επεξεργάζονται παρομοίως με πλύση με HCl για τη μείωση του pH τους κοντά στο 3, δηλαδή τη μετατροπή του pH σε όξινο. Τα παραγόμενα βιοεξανθράκωματα με ZnCl<sub>2</sub> έχουν ήδη όξινο pH και άρα δεν χρειάζεται η πλύση με HCl.

### 4.3 Πειράματα Προσρόφησης

Η διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης έγινε για τα τρία βιοεξανθράκωματα, δηλαδή τον ολόκληρο ελαιοπυρήνα, το κουκούτσι και την πούλπα. Μετά από κάθε πείραμα, όπου εξεταζόταν και διαφορετική παράμετρος, διεξήχθησαν κάποια συμπεράσματα, τα οποία έπαιξαν ρόλο στον τρόπο διεξαγωγής της εξέτασης της επόμενης παραμέτρου.

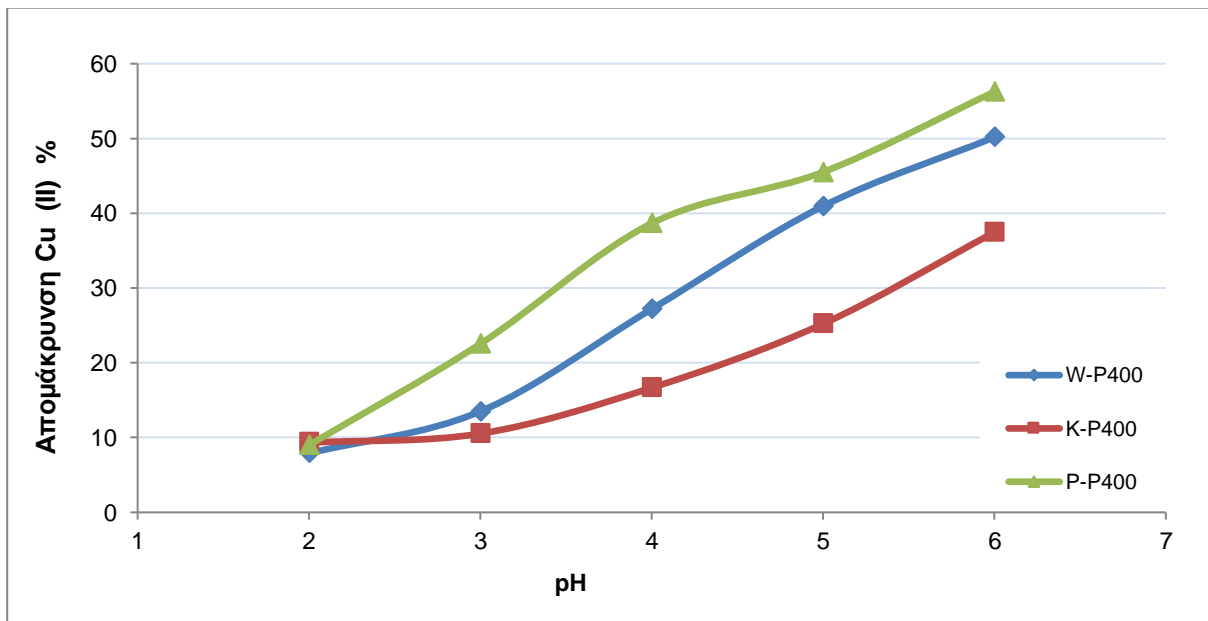
#### 4.3.1 Επίδραση pH

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το pH αποτελεί ίσως τον πιο σημαντικό παράγοντα, ο οποίος επιδρά στην προσροφητική ικανότητα βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα (Πελλέρα, 2010; Nagral et al, 2015). Καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το ποσοστό απομάκρυνσης του εκάστοτε μετάλλου που μελετάται και αναλόγως το πόσο όξινο ή βασικό είναι, τα αποτελέσματα οδηγούν σε διαφορετικά συμπεράσματα.

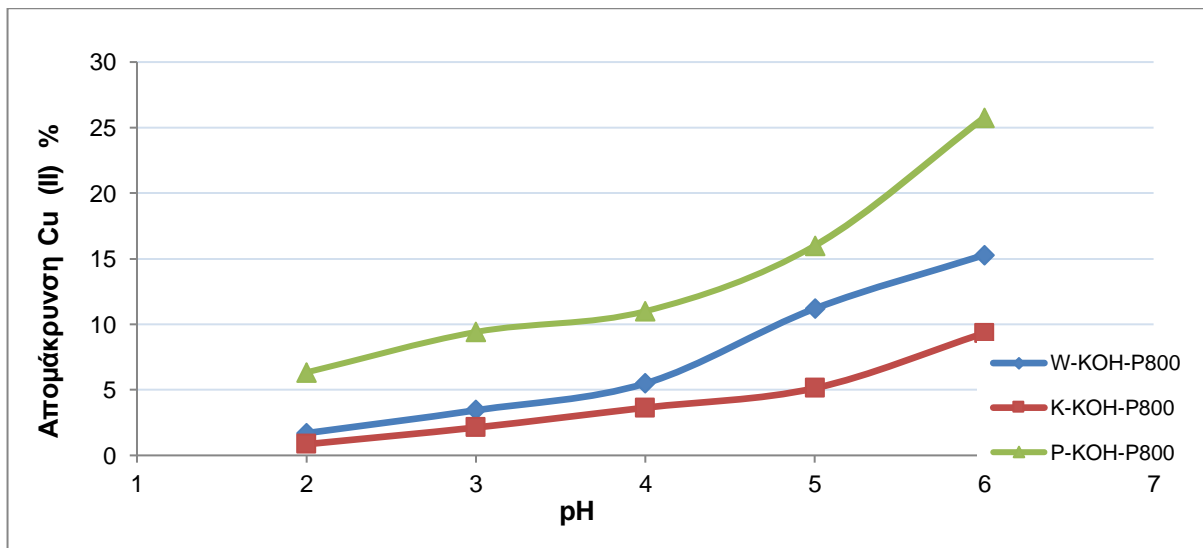


Τα αποτελέσματα της επίδρασης του pH από 2 έως 6 στην προσρόφηση του χαλκού Cu II από τα υδατικά διαλύματα που κατασκευάστηκαν, με προσροφητές τα σκέτα και τα χημικώς επεξεργασμένα βιοεξανθρακώματα, ακολουθούν στα κάτωθι διαγράμματα.

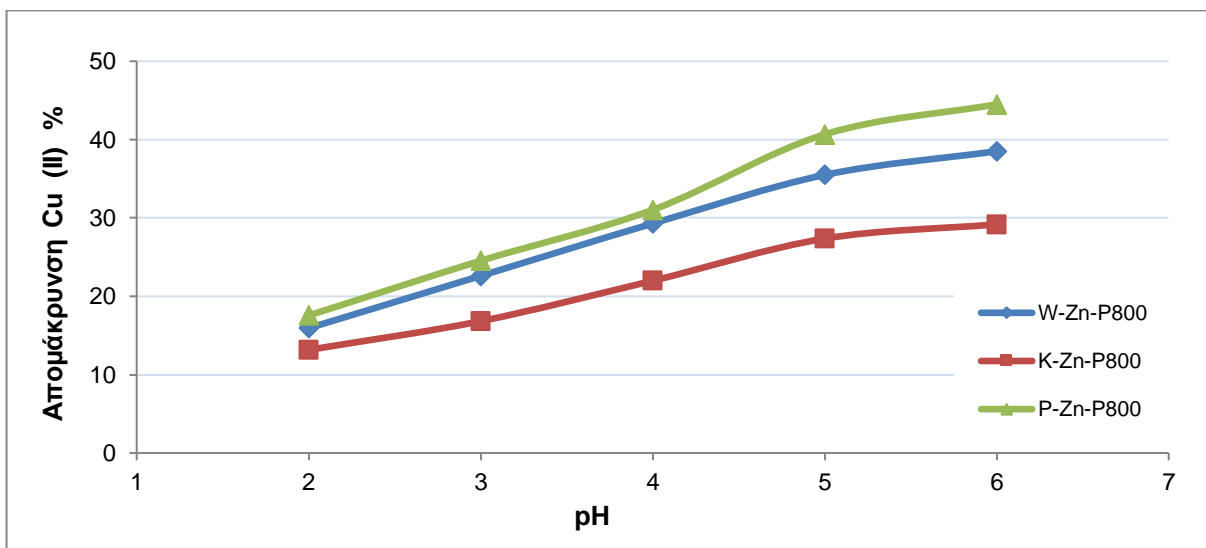
Αρχικά, κατασκευάστηκαν τα Διαγράμματα %Απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει του pH ως εξής:



Διάγραμμα 5: %Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει pH - Υλικά Πυρολυμένα στους 400 °C



Διάγραμμα 6: %Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει pH - Χημικώς Επεξεργασμένα Υλικά με KOH, Πυρολυμένα στους 800 °C



Διάγραμμα 7: %Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει pH - Χημικώς Επεξεργασμένα Υλικά με Zn, Πυρολυμένα στους 800 °C

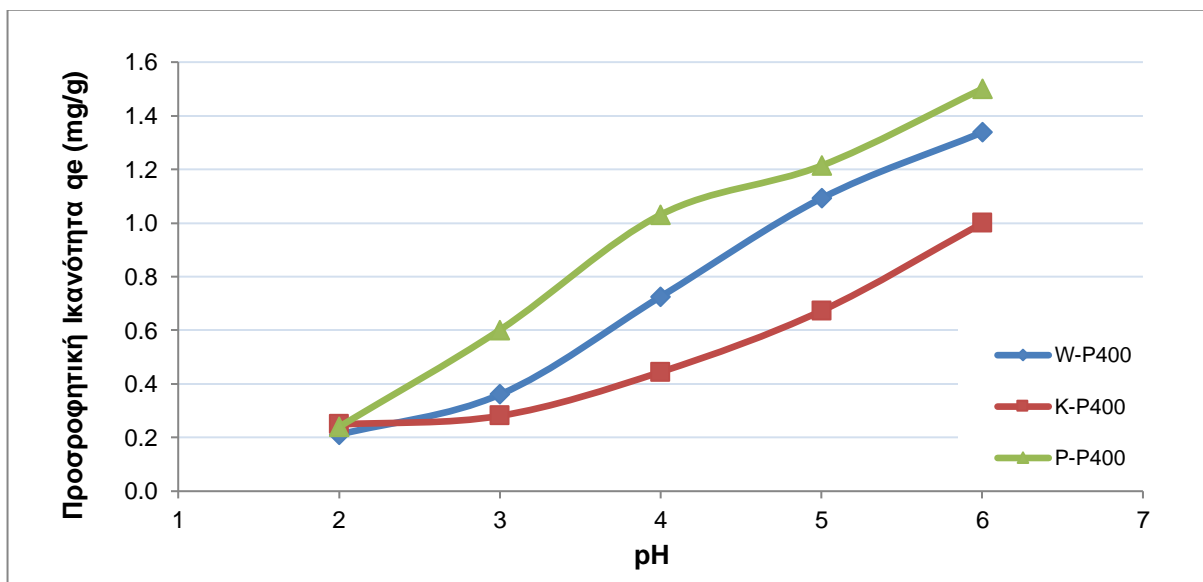
Μελετώντας τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρούμε πως η συμπεριφορά και των τριών είναι παρόμοια ανεξαρτήτως χημικής επεξεργασίας, δηλαδή, κατά την αύξηση του pH αυξάνεται και η %Απομάκρυνση του χαλκού Cu (II) από τα υδατικά διαλύματα. Παρατηρείται επίσης ότι, και στις τρεις περιπτώσεις των διαγραμμάτων 5 – 7, η μεγαλύτερη απομάκρυνση πραγματοποιείται με το υλικό της πούλπας του ελαιοπυρήνα, ενώ η μικρότερη πραγματοποιείται με το υλικό του κουκουτσιού. Όπως είναι αναμενόμενο, ο ολόκληρος ελαιοπυρήνας, ο οποίος εμπεριέχει και το μέρος του κουκουτσιού και το μέρος της πούλπας, έχει ενδιάμεση απομάκρυνση από τα άλλα δύο υλικά. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τη βιβλιογραφία, με παράδειγμα: (Πελλέρα, 2010), (Abdelhadi et al., 2017).

Πιο συγκεκριμένα, το pH 6 φαίνεται να έχει την καλύτερη %Απομάκρυνση του χαλκού Cu (II) από τα υδατικά διαλύματα (Διαγράμματα 5-7) και παρουσιάζει τα εξής αποτελέσματα: Για το Διάγραμμα 5 ισχύει P-P400 με 56.25% Απομάκρυνση > W-P400 με 50.17% Απομάκρυνση > K-P400 με 37.47% Απομάκρυνση. Για το Διάγραμμα 6 ισχύει P-KOH-P800 με 25.76% Απομάκρυνση > W-KOH-P800 με 15.28% Απομάκρυνση > K-KOH-P800 με 9.32% Απομάκρυνση. Για το Διάγραμμα 7 ισχύει P-Zn-P800 με 44.5% Απομάκρυνση > W-Zn-P800 με 38.51% Απομάκρυνση > K-Zn-P800 με 29.18% Απομάκρυνση.

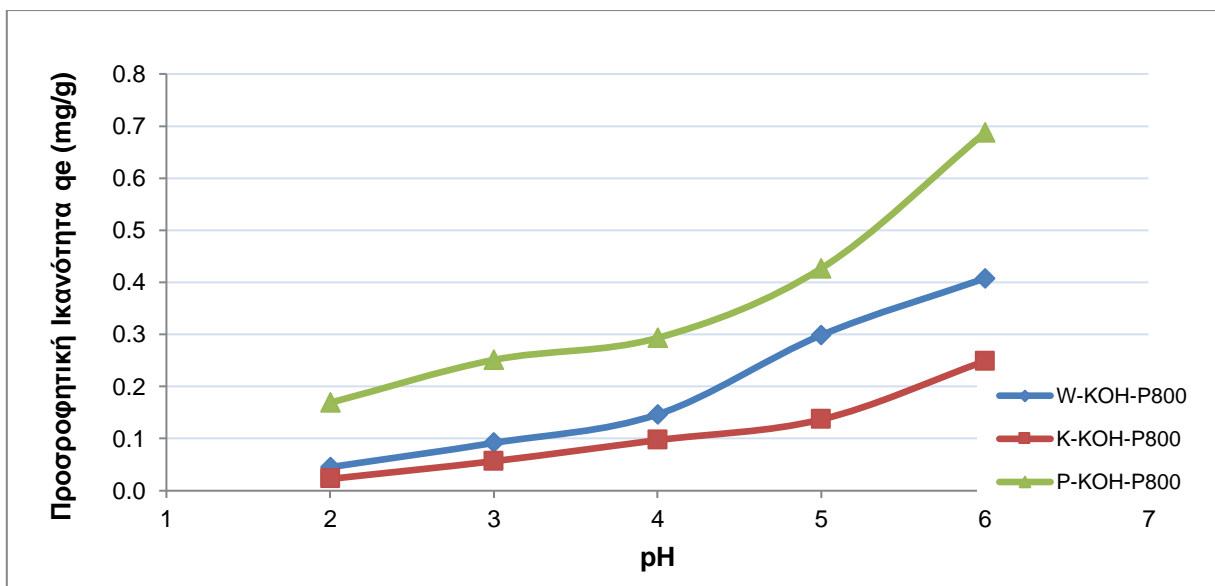
Μια σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ότι, τα υλικά τα οποία πυρολύθηκαν στους 400 °C, χωρίς περεταίρω χημική επεξεργασία, παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα %Απομάκρυνσης του χαλκού Cu (II) από τα υδατικά διαλύματα (Διάγραμμα 5) σε σχέση με αυτά που υπέστησαν χημική επεξεργασία, είτε με KOH είτε Zn (Διαγράμματα 6 και 7). Συγκεκριμένα στο Διάγραμμα 5, το υλικό τη πούλπας, το οποίο αποδείχθηκε καλύτερο ως προς την απομάκρυνση χαλκού (Διαγράμματα 5-7), παρουσιάζει %Απομάκρυνση της τάξεως του 56.25%, ενώ στο Διάγραμμα 3 παρουσιάζει %Απομάκρυνση

ίση με 25.76% και στο Διάγραμμα 7 ίση με 44.50%. Μετά από εκτεταμένη έρευνα, παρατηρείται από άλλες βιβλιογραφικές παραπομπές πως το υλικό του ελαιοπυρήνα επιλέγεται να επεξεργαστεί μόνο μέσω πυρόλυσης και όχι μέσω χημικής επεξεργασίας, όσων αφορά την προσρόφηση χαλκού Cu (II). Ως εκ τούτου, δεν υπάρχουν συγκρίσιμες μελέτες για τα αποτελέσματα που βρέθηκαν στα χημικώς επεξεργασμένα biochar της παρούσας διπλωματικής εργασίας και χρειάζεται περεταίρω έρευνα πάνω σε αυτό το κομμάτι και τη συμπεριφορά του βιοεξανθρακώματος εμπλουτισμένου με KOH και ZnCl<sub>2</sub>, αλλά και άλλων αντιδραστηρίων.

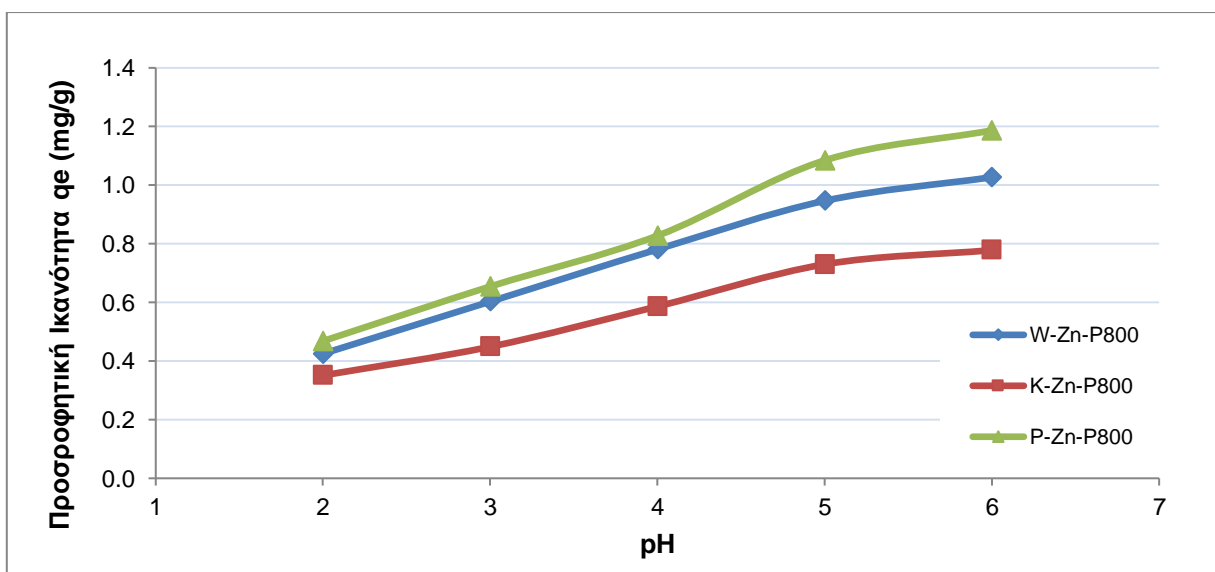
Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν τα Διαγράμματα Προσροφητικής Ικανότητας qe συναρτήσει του pH ως εξής:



Διάγραμμα 8: Προσροφητική Ικανότητα qe (mg/g) συναρτήσει pH - Υλικά Πυρολυμένα στους 400 °C



Διάγραμμα 9: Προσροφητική Ικανότητα  $q_e$  (mg/g) συναρτήσει pH - Χημικώς Επεξεργασμένα Υλικά με KOH, Πυρολυμένα στους 800 °C



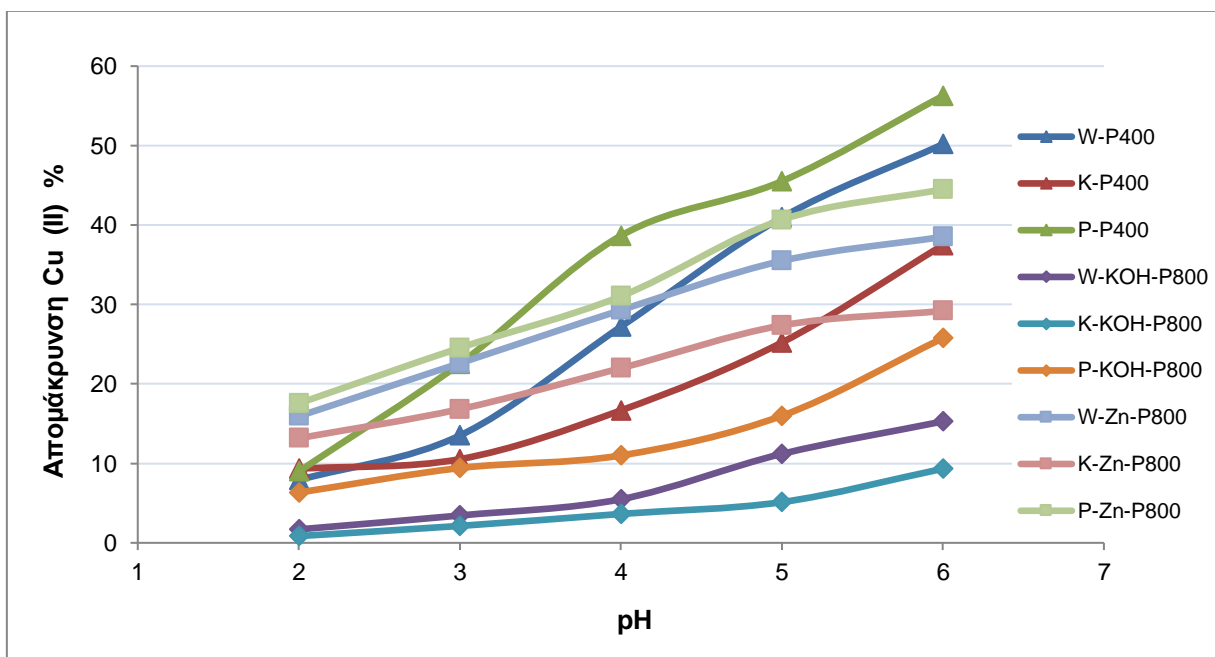
Διάγραμμα 10: Προσροφητική Ικανότητα  $q_e$  (mg/g) συναρτήσει pH - Χημικώς Επεξεργασμένα Υλικά με Zn, Πυρολυμένα στους 800 °C

Μελετώντας τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρούμε πως, όπως και στην περίπτωση της %Απομάκρυνσης η συμπεριφορά και των τριών είναι παρόμοια ανεξαρτήτως χημικής επεξεργασίας, δηλαδή, κατά την αύξηση του pH αυξάνεται και η Προσοφητική Ικανότητα  $q_e$  των βιοεξανθρακωμάτων. Παρατηρείται επίσης ότι, και στις τρεις περιπτώσεις των διαγραμμάτων 8 – 10, η μεγαλύτερη Προσοφητική Ικανότητα ανήκει στο βιοεξανθράκωμα της πούλπας του ελαιοπυρήνα, ενώ η μικρότερη στο υλικό του κουκουτσιού. Όπως είναι αναμενόμενο, ο ολόκληρος ελαιοπυρήνας, ο οποίος εμπεριέχει και το μέρος του κουκουτσιού και το μέρος της πούλπας, έχει ενδιάμεση Προσοφητική Ικανότητα από τα άλλα δύο υλικά, όπως ακριβώς και στην προηγούμενη περίπτωση. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται ξανά από τη βιβλιογραφία, με παράδειγμα: (Πελλέρα, 2010), (Abdelhadi et al., 2017).

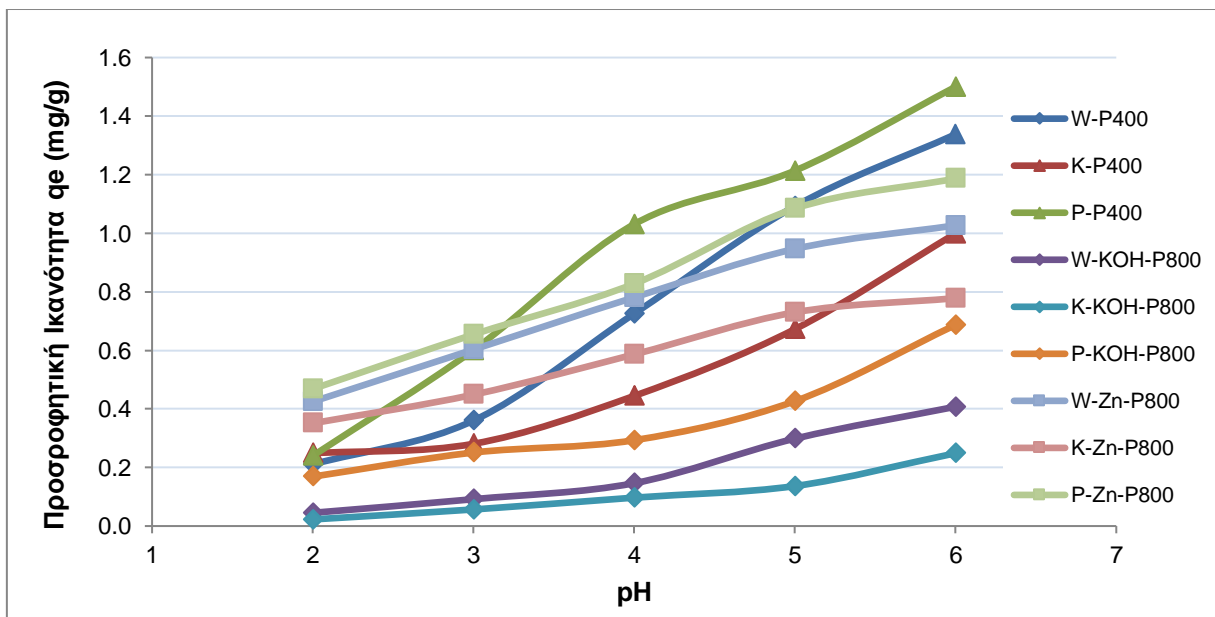
Πιο συγκεκριμένα, το pH 6 φαίνεται να έχει την καλύτερη Προσοφητική Ικανότητα  $q_e$  (Διαγράμματα 8 – 10) και παρουσιάζει τα εξής αποτελέσματα: Για το Διάγραμμα 8 ισχύει P-P400 με 1.5 mg/g Προσοφητική Ικανότητα > W-P400 με 1.34 mg/g Προσοφητική Ικανότητα > K-P400 με 1 mg/g Προσοφητική Ικανότητα. Για το Διάγραμμα 9 ισχύει P-KOH-P800 με 0.69 mg/g Προσοφητική Ικανότητα > W-KOH-P800 με 0.41 mg/g Προσοφητική Ικανότητα > K-KOH-P800 με 0.25 mg/g Προσοφητική Ικανότητα. Για το Διάγραμμα 10 ισχύει P-Zn-P800 με 1.19 mg/g Προσοφητική Ικανότητα > W-Zn-P800 με 1.03 mg/g Προσοφητική Ικανότητα > K-Zn-P800 με 0.78 mg/g Προσοφητική Ικανότητα.

Μια σημαντική παρατήρηση που προκύπτει ξανά από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ότι, τα υλικά τα οποία πυρολύθηκαν στους 400 °C, χωρίς περεταίρω χημική επεξεργασία, παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα Προσοφητικής Ικανότητας  $q_e$  (Διάγραμμα 5) σε σχέση με αυτά που υπέστησαν χημική επεξεργασία, είτε με KOH είτε Zn (Διαγράμματα 6 και 7). Συγκεκριμένα στο Διάγραμμα 8, το υλικό τη πούλπας, το οποίο αποδείχθηκε καλύτερο ως προς την απομάκρυνση χαλκού (Διαγράμματα 8-10), παρουσιάζει Προσοφητική Ικανότητα  $q_e$  της τάξεως του 1.5 mg/g, ενώ στο Διάγραμμα 9 παρουσιάζει Προσοφητική Ικανότητα ίση με 0.68 mg/g και στο Διάγραμμα 10 ίση με 1.19 mg/g. Όπως ακριβώς και για τα αποτελέσματα της %Απομάκρυνσης του χαλκού Cu (II), δεν υπάρχουν συγκρίσιμες μελέτες από βιβλιογραφικές πηγές για τα αποτελέσματα που βρέθηκαν στα χημικώς επεξεργασμένα biochar της παρούσας διπλωματικής εργασίας και χρειάζεται περεταίρω έρευνα πάνω σε αυτό το κομμάτι και τη συμπεριφορά του βιοεξανθρακώματος εμπλουτισμένου με KOH και ZnCl<sub>2</sub>, αλλά και άλλων αντιδραστηρίων.

Ακολουθούν τα συγκριτικά διαγράμματα %Απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει του pH και Προσοφητικής Ικανότητας  $q_e$  συναρτήσει του pH για όλα τα βιοεξανθρακώματα του ελαιοπυρήνα, χημικώς επεξεργασμένα και μη:



Διάγραμμα 11: %Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει pH, σύγκριση όλων των βιοεξανθρακωμάτων



Διάγραμμα 12: Προσροφητική Ικανότητα qe (mg/g) συναρτήσει pH, σύγκριση όλων των βιοεξανθρακωμάτων

Γενικά, παρατηρείται πως, ακόμα και αν τα χημικώς επεξεργασμένα με KOH και ZnCl<sub>2</sub> biochar έχουν μεγαλύτερη Ειδική Επιφάνεια BET (Πίνακας 9), δεν παρουσιάζουν ούτε μεγαλύτερη %Απομάκρυνση του χαλκού Cu (II) ούτε μεγαλύτερη Προσροφητική Ικανότητα q<sub>e</sub> σε σχέση με τα υλικά τα οποία πυρολύθηκαν στους 400 °C χωρίς κάποια άλλη επεξεργασία. Αναφέρεται μάλιστα και στο κεφάλαιο 4.1.2 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET), ότι δεν είναι απαραίτητο κριτήριο ένδειξης της καλύτερης προσροφητικής ικανότητας η μεγάλη ειδική επιφάνεια και υπάρχουν πολλοί άλλοι ισάξιοι παράγοντες που καθορίζουν την προσρόφηση.

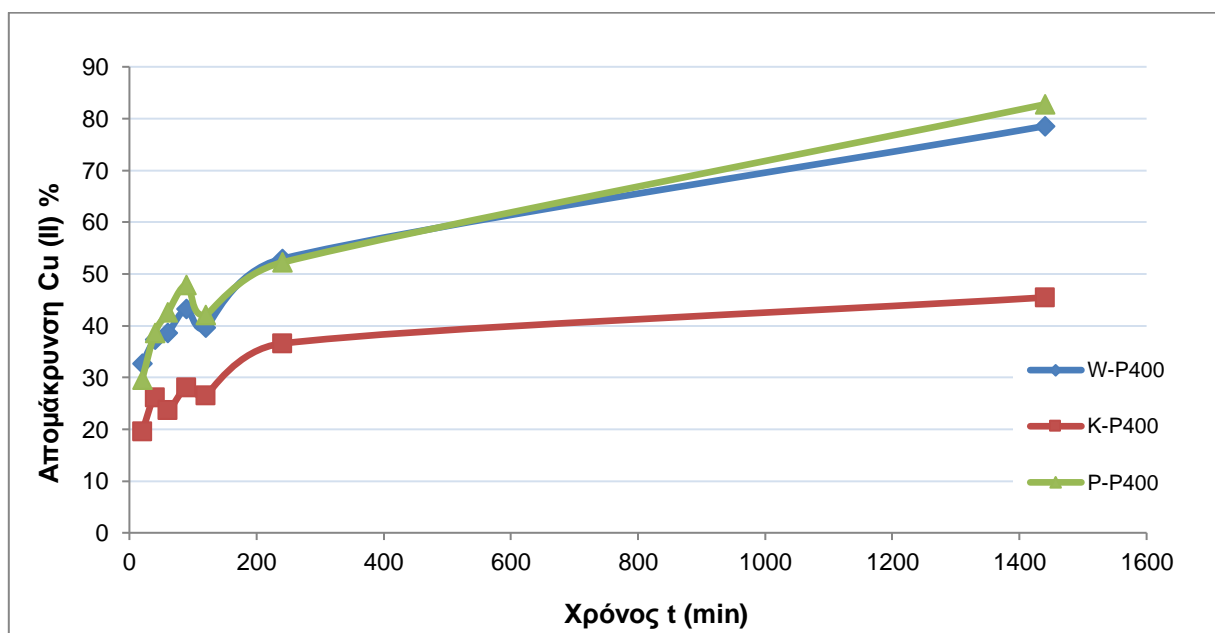
Μια πιθανή αιτιολόγηση αυτής της συμπεριφοράς θα μπορούσε να είναι το γεγονός ότι το biochar του ελαιοπυρήνα ενδεχομένως σχηματίζει χημικούς δεσμούς με το αντιδραστήριο (είτε KOH είτε ZnCl<sub>2</sub>), με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν τόσα διαθέσιμα άκρα για να σχηματίσουν δεσμούς με τον χαλκό που προσροφάται κατά την πειραματική διαδικασία. Σε κάθε περίπτωση, είναι αναγκαία η περεταίρω έρευνα πάνω στο κομμάτι της ενεργοποίησης του βιοεξανθρακώματος ελαιοπυρήνα, εμπλουτισμένου με χημικά αντιδραστήρια.

Τέλος, **επιλέγεται το pH 6** για τη συνέχεια των προσροφητικών πειραμάτων, διότι φαίνεται να έχει την καλύτερη % Απομάκρυνση χαλκού Cu (II) και την καλύτερη Προσροφητική Ικανότητα q<sub>e</sub>. Επίσης, βάση όλων των αποτελεσμάτων (Διαγράμματα 5-10) για τα χημικώς επεξεργασμένα με KOH και ZnCl<sub>2</sub> biochar, αποφασίστηκε πως τα πειράματα κινητικής και ισορροπίας πρέπει να διεξαχθούν μόνο για τα πυρολυμένα υλικά στους 400 °C, διότι βρέθηκαν να έχουν τα καλύτερα αποτελέσματα απομάκρυνσης και προσροφητικής ικανότητας και μόνο για αυτά υπάρχει επαρκής βιβλιογραφία να τα υποστηρίξει.

### 4.3.2 Επίδραση Χρόνου Επαφής

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης του χρόνου επαφής από 20 min έως 24 h στην προσρόφηση του χαλκού Cu II από τα υδατικά διαλύματα που κατασκευάστηκαν, με pH 6 και προσροφητές τα τρία βιοεξανθρακώματα που πυρολύθηκαν στους 400 °C.

Αρχικά, κατασκευάστηκε το Διάγραμμα %Απομάκρυνσης χαλκού συναρτήσει του χρόνου επαφής ως εξής:



Διάγραμμα 13: %Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει χρόνου επαφής (min) - Υλικά Πυρολυμένα στους 400 °C

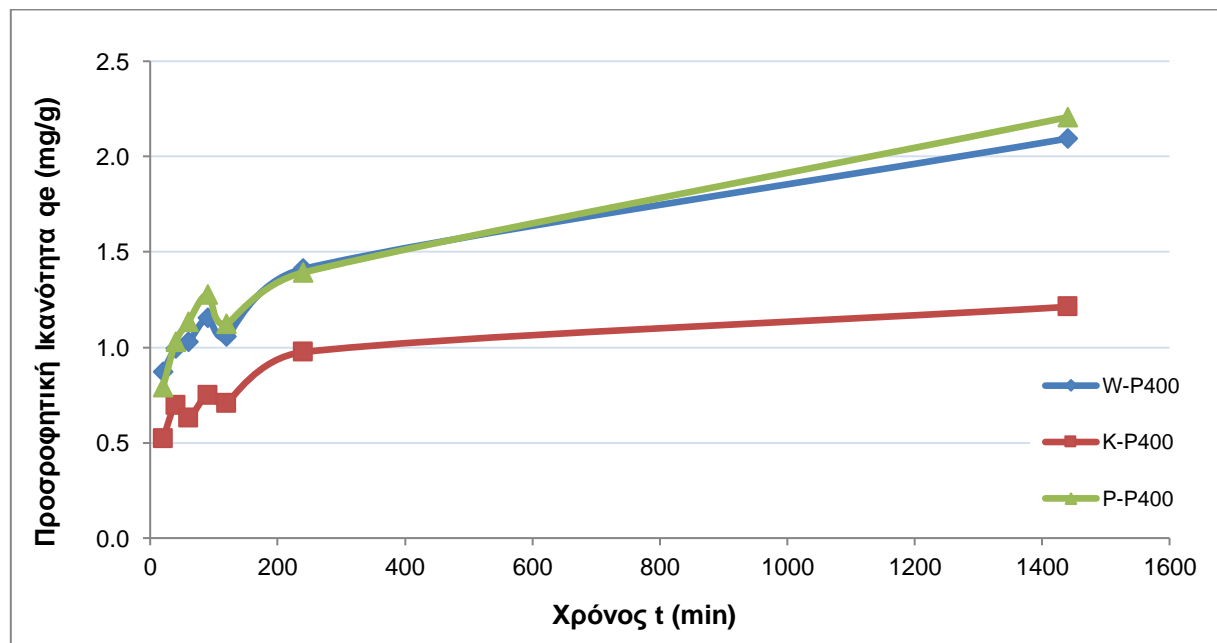
Μελετώντας το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε πως σε γενικές γραμμές, με τη πάροδο του χρόνου επαφής αυξάνεται και η %Απομάκρυνση του χαλκού Cu (II) από τα υδατικά διαλύματα. Παρατηρείται επίσης ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση πραγματοποιείται με το υλικό της πούλπας του ελαιοπυρήνα, ενώ η μικρότερη πραγματοποιείται με το υλικό του κουκουτσιού. Όπως έχει προ ειπωθεί, ο ολόκληρος ελαιοπυρήνας έχει ενδιάμεση απομάκρυνση από τα άλλα δύο υλικά. Τέλος, από το Διάγραμμα 11 φαίνεται πως η διαδικασία της προσρόφησης πραγματοποιείται από τα 20 min μέχρι τις 2 h γρήγορα, ενώ από τις 4 h μέχρι τις 24 h πραγματοποιείται πιο αργά και τείνει προς την ισορροπία. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τη βιβλιογραφία, με παράδειγμα: (Πελλέρα, 2010), (Abdelhadi et al., 2017).



Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται πως στο Διάγραμμα 11, η επίτευξη της ισορροπίας επιτυγχάνεται στις 4 h, παρόλο που στις 24 h παρατηρείται μια ελαφρά μεταβολή. Επίσης, παρατηρούνται κάποιες τοπικές μειώσεις στις 2 h διεξαγωγής του πειράματος, οι οποίες αρχικά θεωρήθηκαν πως ήταν λόγω πειραματικού σφάλματος αλλά εκ των υστέρων, δικαιολογήθηκαν από άλλη διπλωματική διατριβή, όπου παρατηρήθηκε το ίδιο φαινόμενο (Πελλέρα, 2010). Η καλύτερη %Απομάκρυνση του χαλκού Cu (II) από τα υδατικά διαλύματα καταγράφηκε στις 24 h και παρουσιάζεται ως εξής: Για το Διάγραμμα 11 ισχύει P-P400 με 82.74% Απομάκρυνση > W-P400 με 78.55% Απομάκρυνση > K-P400 με 45.45% Απομάκρυνση.

Μια σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ότι, το υλικό τη πούλπας αποδεικνύεται για ακόμα μια φορά καλύτερο ως προς την απομάκρυνση χαλκού σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά, κάτι που επιβεβαιώνεται από τη βιβλιογραφία (Abdelhadi et al., 2017).

Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν τα Διαγράμματα Προσροφητικής Ικανότητας qe συναρτήσει του χρόνου επαφής ως εξής:



Διάγραμμα 14: Προσροφητική Ικανότητα qe (mg/g) συναρτήσει χρόνου επαφής (min) - Υλικά Πυρολυμένα στους 400 °C

Μελετώντας το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε πως σε γενικές γραμμές, με τη πάροδο του χρόνου επαφής αυξάνεται και η Προσροφητική Ικανότητα  $q_e$ , με μεγαλύτερη αυτή της πούλπας του ελαιοπυρήνα και μικρότερη αυτή του κουκουτσιού. Ο ολόκληρος ελαιοπυρήνας έχει ενδιάμεση προσροφητική ικανότητα από τα άλλα δύο υλικά. Τέλος, όπως και στο Διάγραμμα 11, στο Διάγραμμα 12 φαίνεται πως η διαδικασία της προσρόφησης πραγματοποιείται ξανά σε δύο στάδια, από τα 20 min μέχρι τις 2 h γρήγορα, ενώ από τις 4 h μέχρι τις 24 h πιο αργά και τείνει προς την ισορροπία. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τη βιβλιογραφία, με παράδειγμα: (Πελλέρα, 2010), (Abdelhadi et al., 2017).

Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται πως στο Διάγραμμα 12, η επίτευξη της ισορροπίας επιτυγχάνεται ξανά στις 4 h, παρόλο που στις 24 h παρατηρείται μια ελαφρά μεταβολή. Επίσης, παρατηρούνται όπως και στο Διάγραμμα 8 κάποιες τοπικές μειώσεις στις 2 h διεξαγωγής του πειράματος. Η καλύτερη Προσροφητική Ικανότητα  $q_e$  καταγράφηκε στις 24 h και παρουσιάζεται ως εξής: Για το Διάγραμμα 12 ισχύει P-P400 με 2.21 mg/g Προσροφητική Ικανότητα > W-P400 με 2.09 mg/g Προσροφητική Ικανότητα > K-P400 με 1.21 mg/g Προσροφητική Ικανότητα.

Μια σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από τα παραπάνω αποτελέσματα είναι ότι, το υλικό τη πούλπας λειτουργεί και σε αυτή τη περίπτωση καλύτερα ως προς την προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά, κάτι που επιβεβαιώνεται από τη βιβλιογραφία (Abdelhadi et al., 2017).

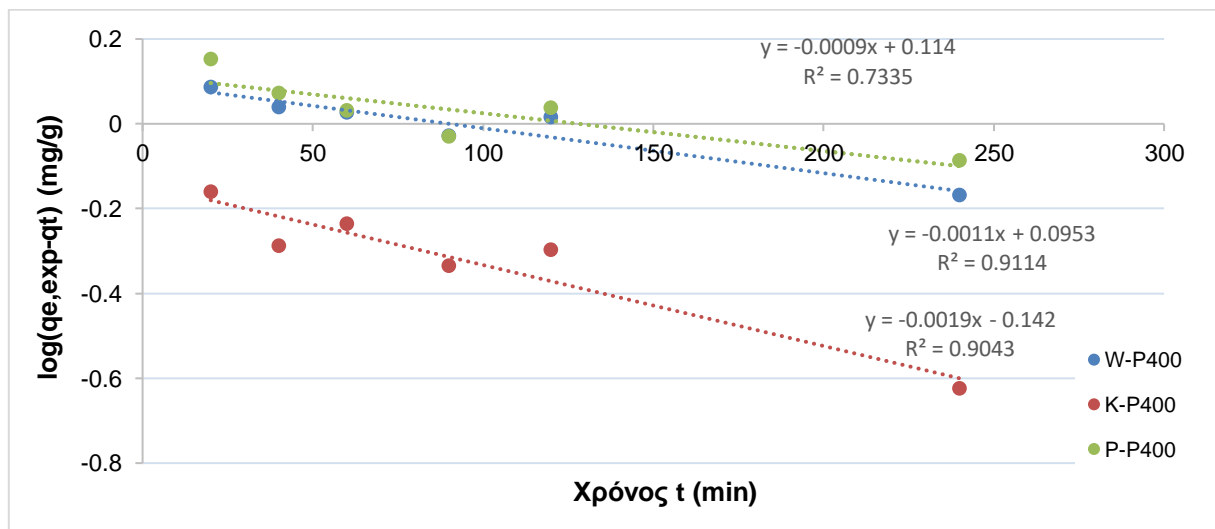
Τέλος, **επιλέγονται οι 4 h** για τη συνέχεια των προσροφητικών πειραμάτων, διότι παρατηρείται σχεδόν επίτευξη ισορροπίας και των τριών υλικών μετά από αυτό το χρόνο επαφής, παρόλο που οι 24 h φαίνονται να έχουν ελαφρώς υψηλότερες τιμές % Απομάκρυνσης χαλκού Cu (II) και Προσροφητικής Ικανότητας  $q_e$ . Οι αποκλίσεις αυτές δεν παίζουν πολύ μεγάλο ρόλο, αφού έχει σχεδόν επιτευχθεί ισορροπία και επιπλέον, είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψιν παράγοντας κατανάλωσης ενέργειας, η οποία θα σπαταλείτο πολλαπλές φορές για 24 h. Η τιμές % Απομάκρυνσης χαλκού Cu (II) και Προσροφητικής Ικανότητας  $q_e$  για τις 4 h είναι 52.20% και 1.39 mg/g Προσροφητική Ικανότητα. Επίσης, **επιλέχθηκε το υλικό της πούλπας** για τη συνέχεια των προσροφητικών πειραμάτων, αφού καθ' όλη τη διάρκεια των προηγούμενων διεργασιών, παρουσίασε τα καλύτερα αποτελέσματα προσρόφησης.

### 4.3.3 Πειράματα Κινητικής Προσρόφησης

Ακολουθούν τα πειράματα κινητικής προσρόφησης, τα οποία εφαρμόστηκαν για τους τρεις προσροφητές, δηλαδή τα τρία βιοεξανθρακώματα που πυρολύθηκαν στους 400 °C, με χρόνους επαφής από 20 min έως 24 h και με pH 6. Τα μοντέλα που μελετήθηκαν ήταν το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης και το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης, ακολουθώντας τη μεθοδολογία των κεφαλαίων 3.4.4.1 - 3.4.4.3 προς δημιουργία των ακόλουθων διαγραμμάτων.

#### 4.3.3.1 Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου, δημιουργείται διάγραμμα του λογάριθμου της μέγιστης πειραματικής προσροφούμενης ποσότητας χαλκού CU(II) σε κατάσταση ισορροπίας μείον τη προσροφούμενη ποσότητα χαλκού CU(II) ανά πάσα στιγμή  $\log(q_{e,exp} - qt)$  συναρτήσει του χρόνου  $t$ .



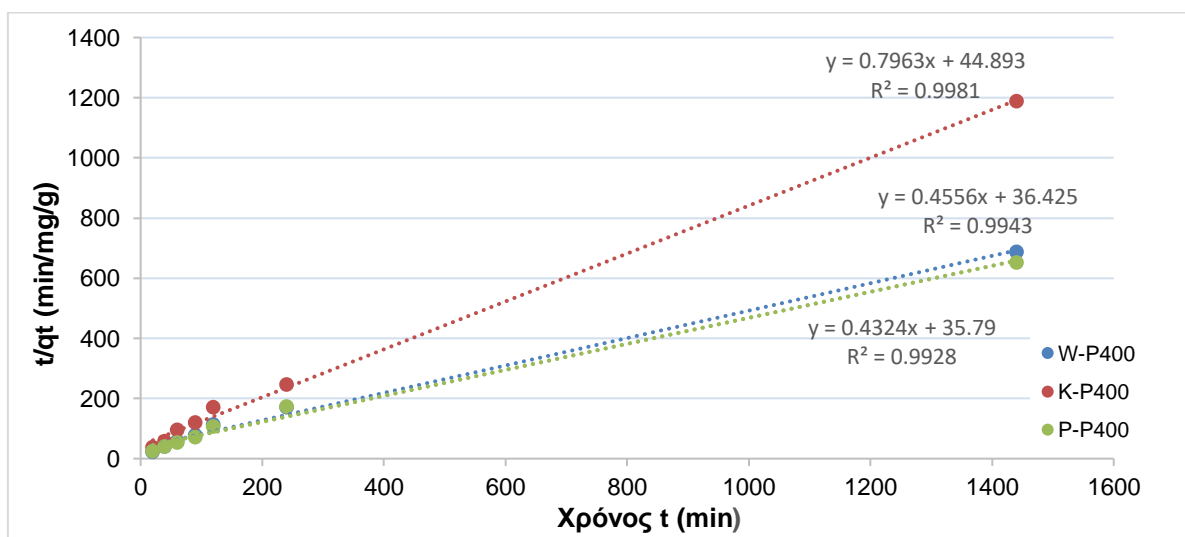
Διάγραμμα 15: Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης – Υλικά Πυρολυμένα στους 400 °C

Μελετώντας τα αποτελέσματα του Διαγράμματος 13, παρατηρούμε πως το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης ικανοποιεί αρκετά τα υλικά του κουκουτσιού και του ολόκληρου ελαιοπυρήνα με συντελεστές συσχέτισης  $R > 0.90$  και στις δύο περιπτώσεις. Λιγότερο καλά ικανοποιείται το υλικό της πούλπας, το οποίο έχει συντελεστές συσχέτισης  $R < 0.90$ . Επίσης, οι τιμές της μέγιστης προσροφούμενης ποσότητας χαλκού CU(II) σε κατάσταση ισορροπίας  $\log q_{e,cal}$  υπολογίστηκαν χαμηλότερες από τις πειραματικές τιμές. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Πελλέρα, 2010) ένας λόγος που το μοντέλο δεν ικανοποιεί πλήρως τα υλικά είναι ότι εφαρμόζεται καλύτερα για τα αρχικά στάδια των πειραμάτων προσρόφησης, δηλαδή πριν επέλθει ισορροπία.

Τελικά, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα εξεταζόμενα υλικά δεν ακολουθούν πλήρως το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης.

#### 4.3.3.2 Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου, δημιουργείται διάγραμμα του πηλίκου του χρόνου προς τη προσροφούμενη ποσότητα χαλκού  $\text{Cu(II)}$  ανά πάσα στιγμή  $t/q_t$  συναρτήσει του χρόνου  $t$ .



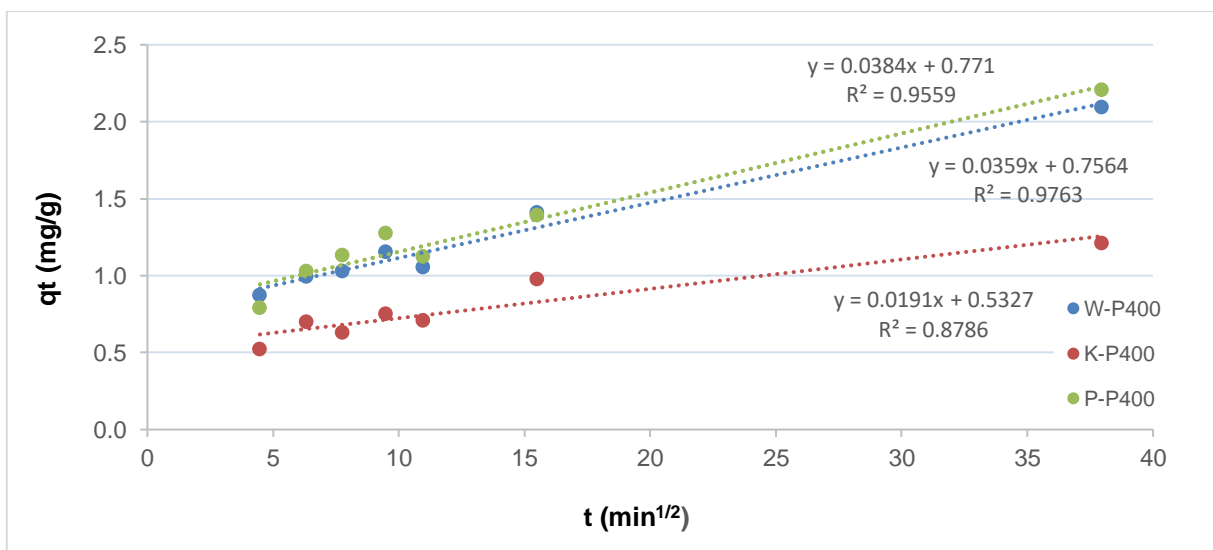
Διάγραμμα 16: Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης – Υλικά Πυρολυμένα στους 400 °C

Μελετώντας τα αποτελέσματα του Διαγράμματος 14, παρατηρούμε πως το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης ικανοποιεί σχεδόν άριστα όλα τα υλικά του ελαιοπυρήνα, με συντελεστές συσχέτισης  $R > 0.99$ . Επίσης, οι τιμές της προσροφούμενης ποσότητας χαλκού  $\text{Cu(II)}$  ανά μονάδα μάζας προσροφητή  $q_e$  σε ισορροπία υπολογίστηκαν με μικρή αρκετά απόκλιση από τις πειραματικές τιμές  $q_{e,exp}$ , κάτι που επιβεβαιώνει τη συμβατότητα του μοντέλου.

Τελικά, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα εξεταζόμενα υλικά ικανοποιούνται βέλτιστα από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τη βιβλιογραφία (Πελλέρα, 2010; Μαντωνανάκη, 2013). Επίσης, από το συμπέρασμα προκύπτει ότι τα βιοεξανθρακώματα που εξετάζονται λειτουργούν με ρυθμιστικό στάδιο προσρόφησης την χημική ρόφηση, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τη βιβλιογραφία (KUMAR & BANDYOPADHYAY, 2006; Benaïssa & Elouchdi, 2007; El-Ashtoukhy et al., 2008).

#### 4.3.3.3 Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου, δημιουργείται διάγραμμα της προσροφούμενης ποσότητας χαλκού  $Cu(II)$  ανά πάσα στιγμή  $q_t$  συναρτήσει του χρόνου  $t_{1/2}$ .



Διάγραμμα 17: Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης – Υλικά Πυρολυμένα στους 400 °C

Μελετώντας τα αποτελέσματα του Διαγράμματος 15, παρατηρούμε πως το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης ικανοποιεί αρκετά τα υλικά της πούλπας και του ολόκληρου ελαιοπυρήνα με συντελεστές συσχέτισης  $R > 0.95$  και στις δύο περιπτώσεις. Λιγότερο καλά ικανοποιείται το υλικό του κουκουτσιού, το οποίο έχει συντελεστές συσχέτισης  $R < 0.90$ . Παρ' όλο που σε δύο υλικά το εξεταζόμενο μοντέλο φαίνεται να λειτουργεί αρκετά καλά, δεν ξεπερνάει όμως την εφαρμογή του μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης.

Τελικά, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα εξεταζόμενα υλικά δεν ακολουθούν πλήρως το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης.

Ακολουθεί ο πίνακας παραμέτρων Κινητικής Προσρόφησης του χαλκού  $Cu(II)$ :

Πίνακας 13: Παράμετροι μοντέλων Κινητικής Προσρόφησης χαλκού Cu (II)

Υλικό	Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης				Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης				Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης		
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_{e,calc}$ (mg/g)	$R_2$	$k_2$	$q_e$ (mg/g)	$h=k_2q_{e2}$	$R_2$	$k_{id}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	$C$	$R_2$
<b>W-P400</b>	2.09	0.0025	0.9974	0.9113	0.0057	2.1949	0.0275	0.9943	0.0359	0.7574	0.9763
<b>K-P400</b>	1.21	0.0044	0.9956	0.9043	0.0141	1.2558	0.0223	0.9981	0.0191	0.5327	0.8786
<b>P-P400</b>	2.21	0.0021	0.9979	0.7337	0.0052	2.3127	0.0279	0.9928	0.0384	0.771	0.9559

#### 4.3.4 Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu (II) και θερμοκρασίας

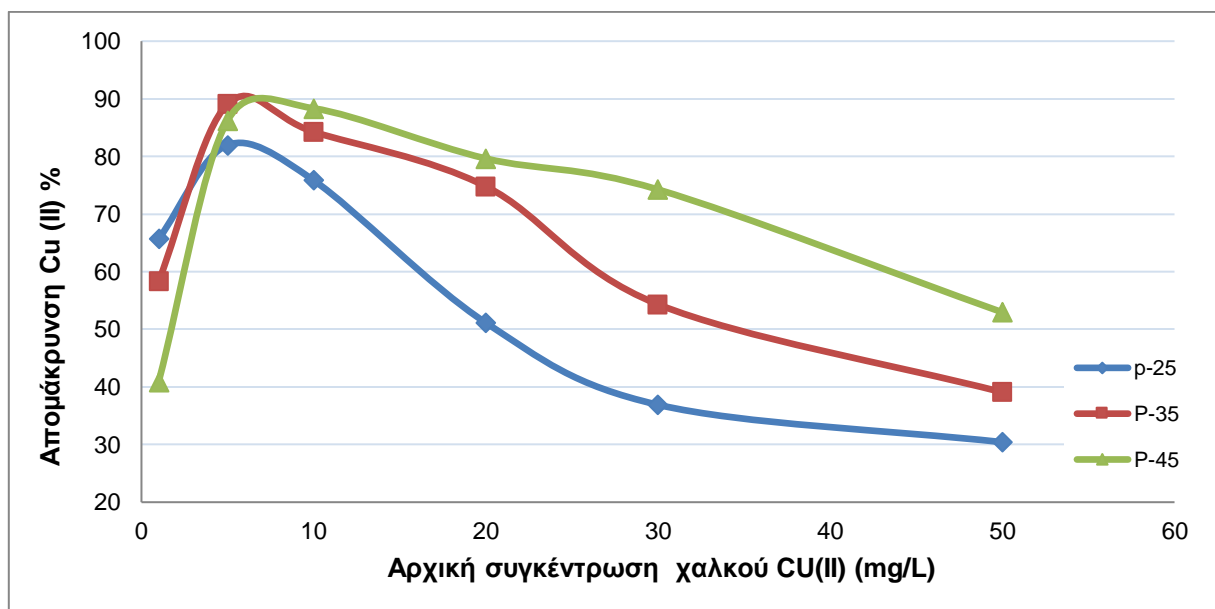
Παρακάτω, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού CU(II), ενός πολύ σημαντικού παράγοντα για τον καθορισμό της προσρόφησης μετάλλων, για συγκεντρώσεις 1, 5, 10, 20, 30 και 50 mg/L, θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C, pH 6, χρόνο επαφής 4 h και προσροφητή το βιοεξανθράκωμα της πούλπας, το οποίο πυρολύθηκε στους 400 °C.

Ακολουθεί η κωδικοποιημένη ονομασία των υλικών που έλαβαν μέρος σε αυτό το μέρος της πειραματικής διαδικασίας:

Πίνακας 14: Κωδικοποιημένες ονομασίες Biochar Πούλπας για μελέτη Ισορροπίας Προσρόφησης

Είδος Υλικού	Κωδικοποιημένη Ονομασία
<b>Πούλπα, εξέταση πειράματος ισορροπίας προσρόφησης σε θερμοκρασία 25 °C</b>	<b>P-25</b>
<b>Πούλπα, εξέταση πειράματος ισορροπίας προσρόφησης σε θερμοκρασία 35 °C</b>	<b>P-35</b>
<b>Πούλπα, εξέταση πειράματος ισορροπίας προσρόφησης σε θερμοκρασία 45 °C</b>	<b>P-45</b>

Αρχικά, κατασκευάστηκε το Διάγραμμα %Απομάκρυνσης χαλκού  $\text{Cu(II)}$  συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού  $\text{Cu(II)}$  ως εξής:



Διάγραμμα 18: %Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει αρχικής συγκέντρωσης χαλκού  $\text{Cu(II)}$  - Υλικό Πούλπας ελαιοπυρήνα για 25, 35 και 45 °C

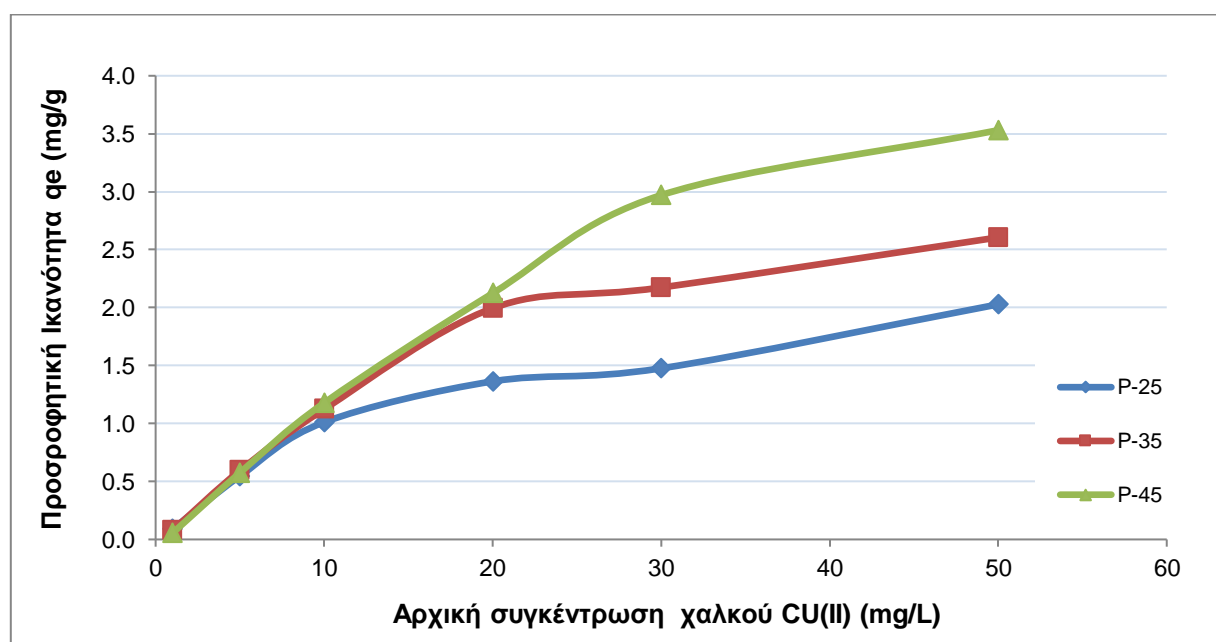
Μελετώντας το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε πως σε γενικές γραμμές, με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του χαλκού  $\text{Cu(II)}$  μειώνεται η %Απομάκρυνση του χαλκού  $\text{Cu(II)}$  από τα υδατικά διαλύματα. Παρατηρείται επίσης ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση πραγματοποιείται με το υλικό της πούλπας που εξετάζεται σε θερμοκρασία 35 °C και για αρχική συγκέντρωση 5 mg/L, ενώ η μικρότερη πραγματοποιείται με το υλικό που εξετάζεται σε θερμοκρασία 25 °C και για αρχική συγκέντρωση 50 mg/L. Επίσης, από το Διάγραμμα 16 φαίνεται πως η διαδικασία της προσρόφησης πραγματοποιείται γρήγορα για τις αρχικές συγκεντρώσεις μέχρι και τα 5 mg/L, ενώ στη συνέχεια πραγματοποιείται πιο αργά και τείνει προς την ισορροπία. Στο γρήγορο στάδιο, δηλαδή από τα 10 mg/L παρατηρούμε υψηλότερη απομάκρυνση για τη θερμοκρασία των 45 °C, μεσαία απομάκρυνση για τη θερμοκρασία των 35 °C και χαμηλότερη για τη θερμοκρασία των 25 °C. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τη βιβλιογραφία, με παράδειγμα: (Πελλέρα, 2010).

Επιλέγεται η αρχική συγκέντρωση των **10 mg/L** ως αυτή με τη βέλτιστη Απομάκρυνση 88.34% στους **45 °C**, διότι από εκείνο το σημείο και μετά παρατηρείται ισορροπία και θα ήταν λανθασμένο να διαλέξουμε κάποια προηγούμενη συγκέντρωση ως τη βέλτιστη, ακόμα και αν η %Απομάκρυνση είναι λίγο υψηλότερη.

Πιο συγκεκριμένα, οι καλύτερες τιμές %Απομάκρυνση του χαλκού Cu (II) για αρχική συγκέντρωση 10 mg/L στο Διάγραμμα 16 παρουσιάζονται ως εξής: P-45 με 88.34% Απομάκρυνση > P-35 με 84.26% Απομάκρυνση > P-25 με 75.86% Απομάκρυνση.

Γενικά, ο λόγος της σταδιακής μείωσης της απομάκρυνσης είναι ότι οι πόροι του biochar είναι συγκεκριμένης χωρητικότητας και με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης υπερκαλύπτονται, με αποτέλεσμα να μην έχουν την ικανότητα να προσροφήσουν την ίδια ποσότητα χαλκού σε σχέση με όση είχαν σε μικρότερες αρχικές συγκεντρώσεις, όπου υπήρχαν περισσότεροι πόροι διαθέσιμοι.

Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν τα Διαγράμματα Προσροφητικής Ικανότητας qe συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού CU(II) ως εξής:



Διάγραμμα 19: Προσροφητική Ικανότητα qe (mg/g) συναρτήσει αρχικής συγκέντρωσης χαλκού CU(II) - Υλικό Πούλπας ελαιοπυρήνα για 25, 35 και 45 °C

Μελετώντας το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε πως σε γενικές γραμμές, με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του χαλκού CU(II) αυξάνεται και η Προσροφητική Ικανότητα qe. Παρατηρείται επίσης ότι η μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα είναι αυτή του υλικού της πούλπας που εξετάζεται σε θερμοκρασία 45 °C και για αρχική συγκέντρωση 50 mg/L, ενώ η μικρότερη είναι αυτή του υλικού που εξετάζεται σε θερμοκρασία 45 °C και για αρχική συγκέντρωση 1 mg/L. Επίσης, από το Διάγραμμα 17 φαίνεται πως η διαδικασία της προσρόφησης έρχεται σε ισορροπία από τα 10 mg/L αρχικής συγκέντρωσης χαλκού και μετά. Από εκεί και έπειτα παρατηρούμε υψηλότερη προσροφητική ικανότητα για τη θερμοκρασία των 45 °C, μεσαία προσροφητική ικανότητα για τη θερμοκρασία των 35 °C και χαμηλότερη για τη θερμοκρασία των 25 °C.



Πιο συγκεκριμένα, οι καλύτερες τιμές Προσροφητική Ικανότητα  $q_e$  πραγματοποιήθηκαν για αρχική συγκέντρωση 50 mg/L στο Διάγραμμα 17 παρουσιάζονται ως εξής: P-45 με 3.53 mg/g Προσροφητική Ικανότητα > P-35 με 2.16 mg/g Προσροφητική Ικανότητα > P-25 με 2.03 mg/g Προσροφητική Ικανότητα.

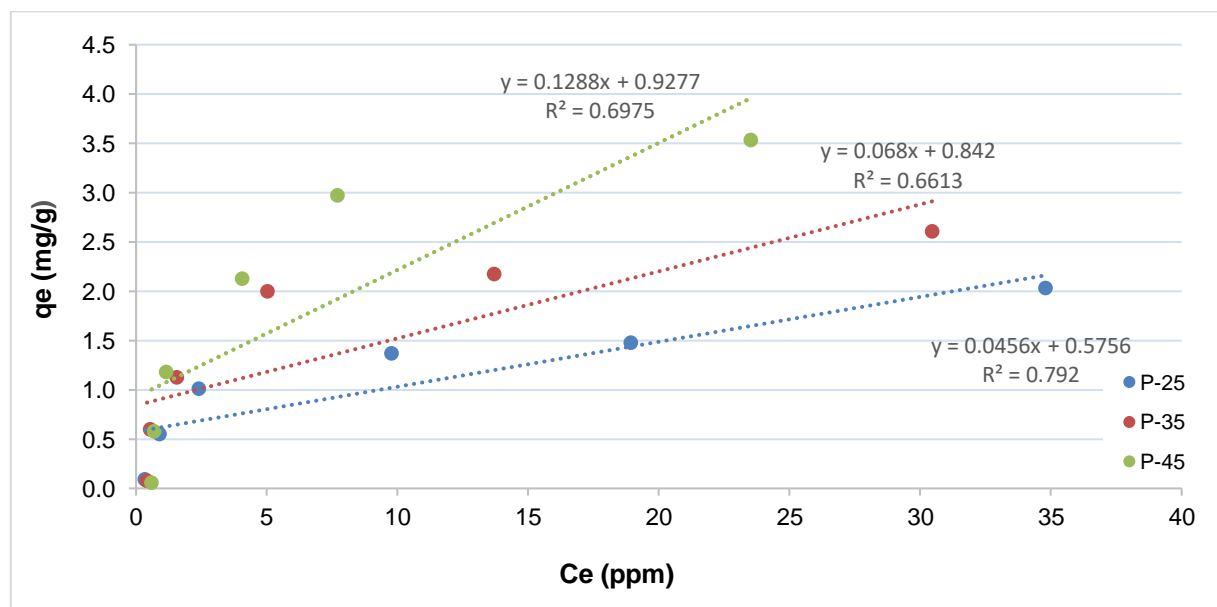
Γενικά, ισχύει ότι η Προσροφητική Ικανότητα  $q_e$  είναι μεγαλύτερη σε μεγαλύτερη συγκέντρωση.

### 4.3.5 Πειράματα Ισορροπίας Προσρόφησης

Ακολουθούν τα πειράματα ισορροπίας προσρόφησης, τα οποία εφαρμόστηκαν για το βιοξανθράκωμα της πούλπας που πυρολύθηκε στους 400 °C, για συγκέντρωση χαλκού CU(II) 1, 5, 10, 20, 30 και 50 mg/L, θερμοκρασία 25, 35 και 45 °C και με pH 6. Τα μοντέλα που μελετήθηκαν ήταν το μοντέλο γραμμικής ισόθερμης, το μοντέλο ισόθερμης Freundlich και το μοντέλο ισόθερμης Langmuir, ακολουθώντας τη μεθοδολογία των κεφαλαίων 3.4.6.1 - 3.4.6.3 προς δημιουργία των ακόλουθων διαγραμμάτων.

#### 4.3.5.1 Μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου, δημιουργείται διάγραμμα της προσροφούμενης ποσότητας χαλκού CU(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή  $q_e$  συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης χαλκού CU(II) στο διάλυμα  $C_e$ .



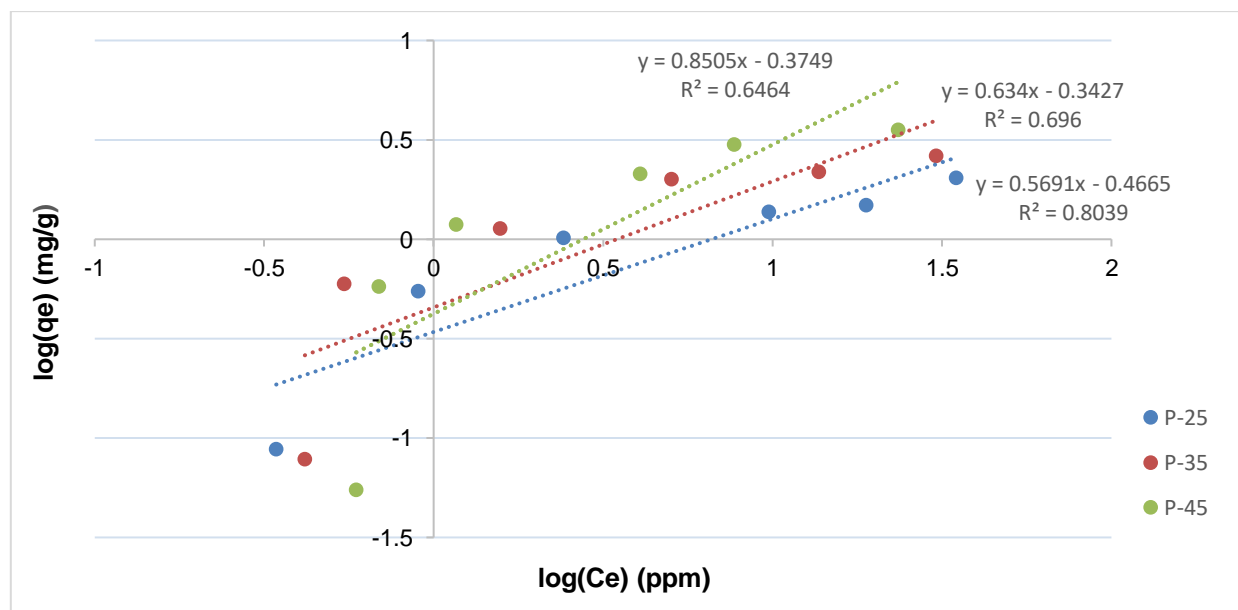
Διάγραμμα 20: Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης – Πούλπα. Πυρολυμένη στους 400 °C

Μελετώντας τα αποτελέσματα του Διαγράμματος 18, παρατηρούμε πως το μοντέλο γραμμικής ισόθερμης δεν ικανοποιεί αρκετά το υλικό της πούλπας για καμία από τις θερμοκρασίες κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκε το πείραμα της ισορροπίας προσρόφησης, αφού για όλες τις περιπτώσεις ο συντελεστής συσχέτισης  $R < 0.80$ . Λιγότερο καλά ικανοποιείται το υλικό που εξετάστηκε σε θερμοκρασία 35 °C και καλύτερα το υλικό που εξετάστηκε σε θερμοκρασία 25 °C. Επίσης, παρατηρούμε πως οι συντελεστές  $K_d$  είναι αρκετά μικρότεροι της μονάδας σε όλες τις περιπτώσεις, γεγονός που σημαίνει ότι ο χαλκός Cu (II) έχει την τάση να παραμένει στο διάλυμα. (Γελλέρα, 2010)

Τελικά, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το εξεταζόμενο υλικό δεν ακολουθεί το μοντέλο γραμμικής ισόθερμης.

#### 4.3.5.2 Μοντέλο Ισόθερμης Freundlich

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου, δημιουργείται διάγραμμα του λογάριθμου της προσροφούμενης ποσότητας χαλκού CU(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή  $\log q_e$  συναρτήσει του λογαρίθμου της τελικής συγκέντρωσης χαλκού CU(II) στο διάλυμα  $\log C_e$ .



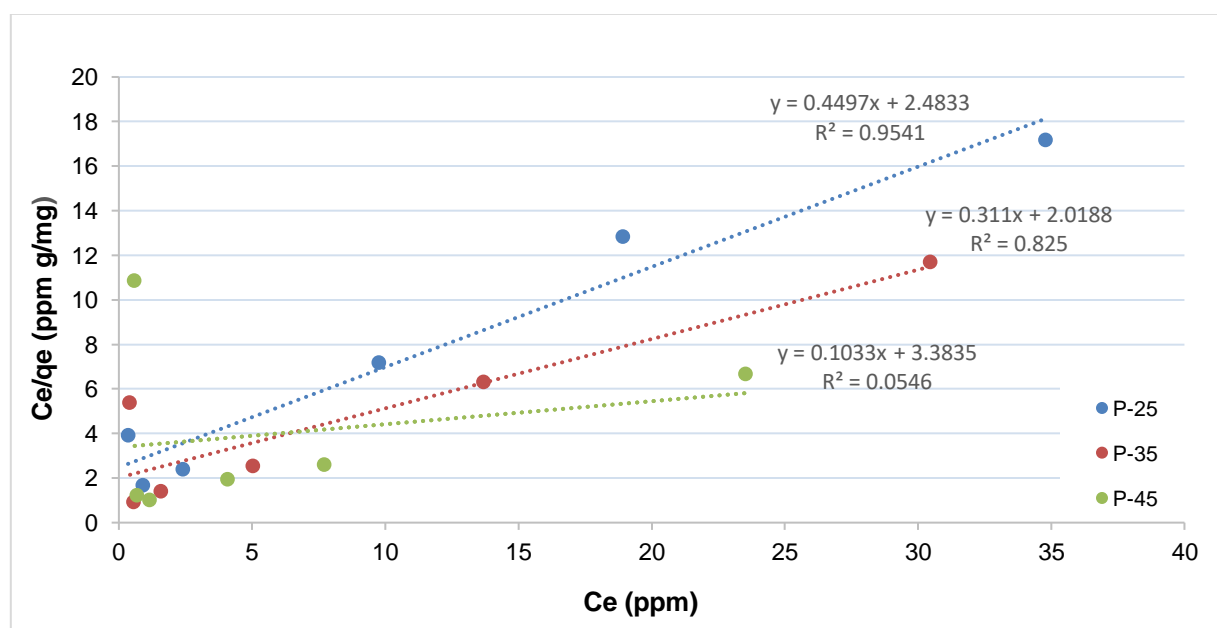
Διάγραμμα 21: Μοντέλο ισόθερμης Freundlich – Πούλπα Πυρολυμένη στους 400 °C

Μελετώντας τα αποτελέσματα του Διαγράμματος 19, παρατηρούμε πως το μοντέλο ισόθερμης Freundlich δεν ικανοποιεί αρκετά το υλικό της πούλπας για τις θερμοκρασίες 35-45 °C κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκε το πείραμα της ισορροπίας προσρόφησης, αφού ο συντελεστής συσχέτισης  $R < 0.80$ . Καλύτερα ικανοποιείται το υλικό που εξετάστηκε σε θερμοκρασία 25 °C, όπου ο συντελεστής συσχέτισης  $R > 0.80$ . Επίσης, παρατηρούμε πως οι παράμετρος  $1/n$  είναι μικρότερη της μονάδας σε όλες τις περιπτώσεις, γεγονός που σημαίνει ότι η προσρόφηση εκτελείται υπό ευνοϊκές συνθήκες. Ο συντελεστής  $K$  είναι μεν μικρότερος της μονάδας, αλλά οι τιμές του δεν είναι πολύ χαμηλές, γεγονός που σημαίνει ότι η προσροφητική ικανότητα και η ένταση προσρόφησης είναι ικανοποιητικές. (Πελλέρα, 2010)

Τελικά, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το εξεταζόμενο υλικό ακολουθεί το μοντέλο ισόθερμης Freundlich μόνο για την περίπτωση του υλικού της πούλπας, το οποίο πραγματοποιήθηκε για τη θερμοκρασία 25 °C.

#### 4.3.5.3 Μοντέλο Ισόθερμης Langmuir

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου, δημιουργείται διάγραμμα του πηλίκου της προσροφούμενης ποσότητας χαλκού CU(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή προς τη τελική συγκέντρωση χαλκού CU(II) στο διάλυμα  $C_e/q_e$  συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης χαλκού CU(II) στο διάλυμα  $C_e$ .



Διάγραμμα 22: Μοντέλο ισόθερμης Langmuir – Πούλπα Πυρολυμένη στους 400 °C

Μελετώντας τα αποτελέσματα του Διαγράμματος 20, παρατηρούμε πως το μοντέλο ισόθερμης Langmuir ικανοποιεί αρκετά το υλικό της πούλπας για τις θερμοκρασίες 25-35 °C κατά τις οποίες πραγματοποιήθηκε το πείραμα της ισορροπίας προσρόφησης, αφού ο συντελεστής συσχέτισης  $R > 0.80$ , με το υλικό για τη θερμοκρασία 25 °C να φτάνει  $R > 0.95$ . Παρ' όλα αυτά, παρατηρείται ότι το υλικό που εξετάστηκε σε θερμοκρασία 45 °C δεν ικανοποιείται καθόλου καλά, αφού ο συντελεστής συσχέτισης  $R < 0.1$ .

Τελικά, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το εξεταζόμενο υλικό ακολουθεί το μοντέλο ισόθερμης Langmuir μόνο για την περίπτωση των θερμοκρασιών 25-35 °C.

Γενικά, μπορούμε να πούμε πως τα μοντέλα ισόθερμης Freundlich και Langmuir περιγράφουν καλύτερα την ισορροπία προσρόφησης του υλικού της πούλπας, κάτι που συμφωνεί με βιβλιογραφικές πηγές (KUMAR & BANDYOPADHYAY, 2006 ; Benaïssa & Elouchdi, 2007 ; El-Ashtouky et al., 2008).

Ακολουθεί πίνακας παραμέτρων Ισορροπίας Προσρόφησης χαλκού Cu (II):

Πίνακας 15: Παράμετροι μοντέλων Ισορροπίας Προσρόφησης χαλκού Cu (II)

Υλικό	Μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης		Μοντέλο Ισόθερμης Freundlich			Μοντέλο Ισόθερμης Langmuir		
	$K_d$ (L/g)	$R_2$	$K$ (L/g)	$1/n$	$R_2$	$Q$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R_2$
<b>P-25</b>	0.0456	0.792	0.3416	0.5691	0.8039	2.2237	0.1811	0.9541
<b>P-35</b>	0.068	0.6613	0.4543	0.634	0.696	3.2154	0.1541	0.825
<b>P-45</b>	0.1288	0.6975	0.4218	0.8505	0.6464	9.6805	0.0305	0.0546

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

### 5.1 Συμπεράσματα

Τα βασικά συμπεράσματα, τα οποία μπορούν να διεξαχθούν από την παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα εξής:

1. Η **%Απομάκρυνση** του χαλκού λόγω προσρόφησης στα βιοεξανθρακώματα που μελετήθηκαν επηρεάζεται και από τις τέσσερις διαφορετικές παραμέτρους, για τις οποίες εξετάστηκε. Πιο συγκεκριμένα, κατά την αύξηση του pH, του χρόνου επαφής  $t$  και της θερμοκρασίας κατά την οποία εξεταζόταν το υλικό, παρατηρείται αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του χαλκού Cu (II) από τα υδατικά διαλύματα. Αντιθέτως, κατά την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του χαλκού, παρατηρείται μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης αρχικά με γρήγορο ρυθμό και στη συνέχεια πιο αργά τείνοντας προς την ισορροπία, λόγω της υπερκάλυψης των διαθέσιμων πόρων του biochar και ως εκ τούτου της αδυναμίας προσρόφησης της επιπλέον ποσότητας χαλκού.
2. Η **Προσροφητική Ικανότητα  $q_e$**  των βιοεξανθρακωμάτων που μελετήθηκαν επηρεάζεται και αυτή από τις τέσσερις διαφορετικές παραμέτρους, για τις οποίες εξετάστηκε. Πιο συγκεκριμένα, κατά την αύξηση του pH, του χρόνου επαφής  $t$ , της θερμοκρασίας κατά την οποία εξεταζόταν το υλικό, αλλά και της αύξησης της αρχικής συγκέντρωσης του χαλκού, παρατηρείται αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των βιοεξανθρακωμάτων. Επίσης, κατά την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του χαλκού, η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας συμβαίνει αρχικά με γρήγορο ρυθμό και στη συνέχεια πιο αργά, τείνοντας προς την ισορροπία.
3. Οι **βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης χαλκού Cu (II)** πραγματοποιήθηκαν για το υλικό της πούλπας του ελαιοπυρήνα, πυρολυμένο στους 400 °C χωρίς περεταίρω χημική επεξεργασία, και συγκεκριμένα για pH 6, χρόνο επαφής 4 ώρες, θερμοκρασία 45 °C και για 10 mg/L αρχική συγκέντρωση χαλκού Cu (II) στο διάλυμα. Το υλικό του κουκουτσιού του ελαιοπυρήνα παρουσίασε τα χειρότερα αποτελέσματα, όσων αφορά τις τέσσερις διαφορετικές παραμέτρους στις οποίες εξετάστηκε, ενώ ο ολόκληρος ελαιοπυρήνας, ο οποίος εμπεριέχει και το μέρος του κουκουτσιού και το μέρος της πούλπας, παρουσιάζει ενδιάμεση συμπεριφορά από τα άλλα δύο υλικά.
4. Για τη **Μελέτη Κινητικής Προσρόφησης χαλκού Cu (II)**, το μοντέλο που περιγράφει πιο ικανοποιητικά τα υπό μελέτη προσροφούμενα υλικά είναι το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, έχοντας ως ρυθμιστικό στάδιο προσρόφησης την χημική ρόφηση.

5. Για τη **Μελέτη Ισορροπίας Προσρόφησης χαλκού Cu (II)**, τα μοντέλα που περιγράφουν πιο ικανοποιητικά τα υπό μελέτη προσροφούμενα υλικά είναι τα μοντέλα Ισόθερμης Freundlich και Langmuir.
6. Μετά το πέρας των πειραμάτων προσρόφησης καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι **η προσρόφηση του χαλκού Cu (II) δεν επιτυγχάνεται το ίδιο ικανοποιητικά για όλα τα εξεταζόμενα βιοεξανθρακώματα**. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι τα υλικά τα οποία πυρολύθηκαν στους 400 °C χωρίς περεταίρω χημική επεξεργασία, παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με αυτά που υπέστησαν χημική επεξεργασία, είτε με KOH είτε με ZnCl<sub>2</sub>, ακόμα και αν τα δεύτερα έχουν μεγαλύτερη Ειδική Επιφάνεια BET. Μια πιθανή αιτιολόγηση αυτής της συμπεριφοράς θα μπορούσε να είναι το γεγονός ότι το εκάστοτε biochar ελαιοπυρήνα ενδεχομένως σχηματίζει χημικούς δεσμούς με το αντιδραστήριο (είτε KOH είτε ZnCl<sub>2</sub>), με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν τόσα διαθέσιμα άκρα για να σχηματίσουν δεσμούς με τον χαλκό που προσροφάται κατά την πειραματική διαδικασία. Λόγω έλλειψης βιβλιογραφίας που αφορά το χημικώς επεξεργασμένο υλικό του ελαιοπυρήνα, δεν υπήρχαν συγκρίσιμες μελέτες που να υποστηρίζουν το γεγονός αυτό.

## 5.2 Προτάσεις

Ακολουθούν κάποιες προτάσεις που αφορούν τη μελλοντική έρευνα πάνω στο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας:

1. Βασική πρόταση αποτελεί η περεταίρω έρευνα της συμπεριφοράς των βιοεξανθρακωμάτων εμπλουτισμένων με διαφορετικά αντιδραστήρια εκτός από αυτά που μελετήθηκαν, δηλαδή KOH και  $ZnCl_2$ . Βάση έρευνας, δεν υπάρχουν συγκρίσιμες μελέτες για τα αποτελέσματα που βρέθηκαν στα χημικώς επεξεργασμένα biochar ελαιοπυρήνα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς το υλικό του ελαιοπυρήνα επιλέγεται να επεξεργαστεί μόνο μέσω πυρόλυσης και όχι μέσω χημικής επεξεργασίας όσων αφορά την προσρόφηση χαλκού Cu (II) σε άλλες διατριβές. Ως εκ τούτου, προτείνεται διεξαγωγή περισσότερων πειραμάτων χημικής επεξεργασίας του ελαιοπυρήνα, για την οδήγηση σε περισσότερα συμπεράσματα και την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο υλικό.
2. Προτείνεται μελέτη περισσότερων παραμέτρων χαρακτηρισμού του υλικού, όπως η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA), η θερμογόνος δύναμη, η κατιοντενταλλακτική ικανότητα (CEC), η φασματοσκοπία ακτίνων X φθορισμού (XRF), η περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Ως αποτέλεσμα, θα υπάρξει καλύτερη κατανόηση των ιδιοτήτων του υλικού και της λειτουργίας του.
3. Μια ακόμα πρόταση είναι η μελέτη του βιοεξανθρακώματος του ελαιοπυρήνα ως προς την προσρόφηση βαρέων μετάλλων εκτός του χαλκού, για να δοκιμαστεί και να συγκριθεί το ποσοστό απομάκρυνσης και η προσροφητική του ικανότητα σε ένα εύρος διαφορετικών μετάλλων.
4. Τέλος, προτείνεται να εξεταστούν πειράματα, τα οποία έχουν να κάνουν με την αξιοποίηση του ελαιοπυρήνα ως αγροβιομηχανικό απόβλητο, μετά το πέρας των πειραμάτων προσρόφησης μετάλλων. Προτείνεται να εξεταστεί η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής του σε άλλα πειράματα ή η δυνατότητα εναπόθεσης του στο έδαφος ως εδαφοβελτιωτικό, μετά από κατάλληλη επεξεργασία και σε μικρή αναλογία σε σχέση με το εδαφικό υλικό.

## 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### A. Ελληνική Βιβλιογραφία

Αναστασιάδου Κωνσταντία, «Μελέτη προσρόφησης ιόντων μολύβδου και νικελίου από μη απομελανωμένη μηχανική χαρτομάζα», Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, Ελλάς, 2011

Βολικάκη Χρυσή, "Μέθοδοι επεξεργασίας υγρών και στερεών αποβλήτων ελαιοτριβείων", Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς, 2008. <https://doi.org/10.26233/heallink.tuc.13434>

Γιδαράκος Ευάγγελος, Μαρία Αϊβαλιώτη, «Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπόγειων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους», Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη, 2005.

Γιδαράκος Ευάγγελος, «Επικίνδυνα Απόβλητα: Διαχείριση – Επεξεργασία -Διάθεση», Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη, 2006.

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, «Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων», Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004

Κοκκινάκη Αμαλία, «Κατανομή και κινητικότητα του χαλκού σε εδάφη θερμοκηπίων», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς, 2005. <https://doi.org/10.26233/heallink.tuc.10775>

Κολοσιώνης Άγγελος, «Μετατροπή της ενεργούς ιλύος σε καθαρό στερεό καύσιμο με χρήση πυρόλυσης και πλύσης», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς, 2020 <https://doi.org/10.26233/heallink.tuc.84588>

Κυριτσάκης Απόστολος Κ., MSc, PhD, "ΤΟ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ: Χημική σύνθεση, Τεχνολογία, Ποιοτικός έλεγχος, Βιολογική αξία», 3η Έκδοση, Αγροτικές Συνεταιριστικές Εκδόσεις Α.Ε., Θεσσαλονίκη, 1993

Μαντωνανάκη Αντωνία, «Αξιολόγηση βιοεξανθρακωμάτων (biochar) αποβλήτων καφέ ως μέσο απομάκρυνσης  $Zn^{2+}$  από υδατικά διαλύματα», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς, 2013. <https://doi.org/10.26233/heallink.tuc.13129>

Μάστακα Βασιλική, «Μικροβιακή διαδοχή κατά την κομποστοποίηση ιλύος από τον βιολογικό καθαρισμό Ηρακλείου, με τη μέθοδο των αναστρεφόμενων σωρών», Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, Ελλάς, 2007



Μπούρας Γεώργιος, «Πυρόλυση λυματολάσπης και παραγωγή βιο-εξανθρακώματος», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς, 2012. <https://doi.org/10.26233/heallink.tuc.12795>

METCALF & EDDY, «Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2003.

Οικονομόπουλος Αλέξανδρος, «Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς, 2005

Πελλέρα Φραντσέσκα-Μαρία, «Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα (biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων», Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, Ελλάς, 2010. <https://doi.org/10.26233/heallink.tuc.12476>

Πολίτη Παναγιώτα-Ειρήνη, «Χρήση παραπροϊόντων αγροτοβιομηχανιών για την παραγωγή εμπορικών προϊόντων», Διπλωματική Εργασία, Πάτρα, Ελλάς, 2018

## **B. Ξένη βιβλιογραφία**

Abdelhadi, S., Dosoretz, C., Rytwo, G., Gerchman, Y., & Azaizeh, H. (2017). Production of biochar from olive mill solid waste for heavy metal removal. *Bioresource Technology*, 244, 759-767. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.013>

Ahluwalia, S., & Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 98(12), 2243-2257. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.006>

Al-Ghouti, M., Khraisheh, M., Ahmad, M., & Allen, S. (2005). Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 287(1), 6-13. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.002>

Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J., Harris, E., Robinson, B., & Sizmur, T. (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 159(12), 3269-3282. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023>

Benaïssa, H., & Elouchdi, M. (2007). Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. *Chemical Engineering And Processing: Process Intensification*, 46(7), 614-622. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.08.006>

- Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3), 277-296. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>
- Bruun, E., Hauggaard-Nielsen, H., Ibrahim, N., Egsgaard, H., Ambus, P., Jensen, P., & Dam-Johansen, K. (2011). Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. *Biomass And Bioenergy*, 35(3), 1182-1189. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.008>
- Chanaka Udayanga, W., Veksha, A., Giannis, A., & Lim, T. (2019). Pyrolysis derived char from municipal and industrial sludge: Impact of organic decomposition and inorganic accumulation on the fuel characteristics of char. *Waste Management*, 83, 131-141. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.008>
- Demirbas, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal Of Hazardous Materials*, 167(1-3), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.114>
- Demirbas, A., & Arin, G. (2002). An Overview of Biomass Pyrolysis. *Energy Sources*, 24(5), 471-482. <https://doi.org/10.1080/00908310252889979>
- Duku, M., Gu, S., & Hagan, E. (2011). Biochar production potential in Ghana—A review. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3539-3551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.05.010>
- El-Ashtoukhy, E., Amin, N., & Abdelwahab, O. (2008). Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223(1-3), 162-173. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.206>
- Gaskin, J., Speir, R., Harris, K., Das, K., Lee, R., Morris, L., & Fisher, D. (2010). Effect of Peanut Hull and Pine Chip Biochar on Soil Nutrients, Corn Nutrient Status, and Yield. *Agronomy Journal*, 102(2), 623-633. <https://doi.org/10.2134/agronj2009.0083>
- Gómez, A., Zubizarreta, J., Rodrigues, M., Dopazo, C., & Fueyo, N. (2010). An estimation of the energy potential of agro-industrial residues in Spain. *Resources, Conservation And Recycling*, 54(11), 972-984. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.02.004>
- Gupta, N., Amritphale, S., & Chandra, N. (2010). Removal of Zn (II) from aqueous solution by using hybrid precursor of silicon and carbon. *Bioresource Technology*, 101(10), 3355-3362. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.024>

Jeffery, S., Verheijen, F., van der Velde, M., & Bastos, A. (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. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.08.015>

KUMAR, U., & BANDYOPADHYAY, M. (2006). Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*, 97(1), 104-109. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.027>

Laird, D., Brown, R., Amonette, J., & Lehmann, J. (2009). Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels, Bioproducts And Biorefining*, 3(5), 547-562. <https://doi.org/10.1002/bbb.169>

Luz, D., Rodrigues, A., Silva, F., Torres, A., Cavalcante, C., Brito, E., & Azevedo, D. (2008). Adsorptive separation of fructose and glucose from an agroindustrial waste of cashew industry. *Bioresource Technology*, 99(7), 2455-2465. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.063>

Marbán, G. (2016). BET adsorption reaction model based on the pseudo steady-state hypothesis for describing the kinetics of adsorption in liquid phase. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 467, 170-179. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.016>

Mohan, D., Pittman, C., & Steele, P. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848-889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>

Nagpal, G., Bhattacharya, A., & Singh, N. (2015). Cu(II) ion removal from aqueous solution using different adsorbents. *Desalination And Water Treatment*, 57(21), 9789-9798. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1032364>

Ouallal, H., Azrour, M., Messaoudi, M., Moussout, H., Messaoudi, L., & Tijani, N. (2020). Incorporation effect of olive pomace on the properties of tubular membranes. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 8(2), 103668. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103668>

Pagnanelli, F., Viggi, C., & Toro, L. (2010). Development of new composite biosorbents from olive pomace wastes. *Applied Surface Science*, 256(17), 5492-5497. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.146>

Reed, B., & Matsumoto, M. (1993). Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions. *Separation Science And Technology*, 28(13-14), 2179-2195. <https://doi.org/10.1080/01496399308016742>

Santos, A., Martins, D., Iha, O., Ribeiro, R., Quirino, R., & Suarez, P. (2010). Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal

cracking. *Bioresource Technology*, 101(15), 6157-6162.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.100>

Tang, J., Zhu, W., Kookana, R., & Katayama, A. (2013). Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal Of Bioscience And Bioengineering*, 116(6), 653-659. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2013.05.035>

Ying, D., Hlaing, M., Lerisson, J., Pitts, K., Cheng, L., Sanguansri, L., & Augustin, M. (2017). Physical properties and FTIR analysis of rice-oat flour and maize-oat flour based extruded food products containing olive pomace. *Food Research International*, 100, 665-673. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.07.062>

## Γ. Διαδίκτυο

Δασενάκης, [https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/4690/1/Chapter\\_08\\_Dasenakis.pdf](https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/4690/1/Chapter_08_Dasenakis.pdf) [06/2020]

«A beginner's guide to composting», Environment.sa.gov.au, <https://www.environment.sa.gov.au/goodliving/posts/2019/05/guide-to-composting> [07/2020]

«Copper (Cu) - Chemical properties, Health and Environmental effects», Lenntech.com, 2020 <https://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm#ixzz0kcmEIWdp>

«FAOSTAT» Fao.org., <http://www.fao.org/faostat/en/#home> [06/2020]

Jabs, [http://jenalib.leibniz-fli.de/ImgLibDoc/ftir/IMAGE\\_FTIR.html](http://jenalib.leibniz-fli.de/ImgLibDoc/ftir/IMAGE_FTIR.html) [05/2020]

Mašek, O., Buss, W., & Sohi, S. (2020). «Standard Biochar Materials», Semantic Scholar.org, <https://www.semanticscholar.org/paper/Standard-Biochar-Materials.-Ma%C5%A1ek-Buss/7310a09284ad78be5f67b3747a4a6cd2335b3218> [06/2020]

Mill, A. (2020), «Making Olive Pomace into Fuel Pellets in Morocco. Amisy Wood Pellet Mill», <https://www.wood-pellet-mill.com/Solution/making-olive-pomace-into-pellets.html> [07/2020]

«Terra preta», En.wikipedia.org. (2020), from [https://en.wikipedia.org/wiki/Terra\\_preta](https://en.wikipedia.org/wiki/Terra_preta) [06/2020]

## 7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παρακάτω, παρατίθενται οι πίνακες οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική διαδικασία και για την δημιουργία των γραφημάτων:

### Α. Δεδομένα Πειραμάτων Προσρόφησης

#### Πειράματα Επίδρασης pH

Πίνακας 16: Δεδομένα Επίδρασης pH – Υλικά πυρολυμένα στους 400 °C

pH	Προσροφούμενη ποσότητα Cu (II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή $q_e$ (mg/g)			Απομάκρυνση Cu (II) (%)		
	W-P400	K-P400	P-P400	W-P400	K-P400	P-P400
2	0.21	0.25	0.24	7.90	9.32	8.99
3	0.36	0.28	0.60	13.51	10.53	22.54
4	0.73	0.44	1.03	27.20	16.67	38.66
5	1.09	0.67	1.21	40.95	25.21	45.51
6	1.34	1.00	1.50	50.17	37.47	56.25

Πίνακας 17: Δεδομένα Επίδρασης pH – Χημικώς Επεξεργασμένα Υλικά με KOH, πυρολυμένα στους 800°C

pH	Προσροφούμενη ποσότητα Cu (II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή $q_e$ (mg/g)			Απομάκρυνση Cu (II) (%)		
	W-KOH-P800	K-KOH-P800	P-KOH-P800	W-KOH-P800	K-KOH-P800	P-KOH-P800
2	0.05	0.02	0.17	1.70	0.85	6.33
3	0.09	0.06	0.25	3.44	2.13	9.41
4	0.15	0.10	0.29	5.49	3.64	11.00
5	0.30	0.14	0.43	11.19	5.12	16.00
6	0.41	0.25	0.69	15.28	9.32	25.76

Πίνακας 18: Δεδομένα Επίδρασης pH – Χημικώς Επεξεργασμένα Υλικά με  $ZnCl_2$ , πυρολυμένα στους 800°C

pH	Προσροφούμενη ποσότητα Cu (II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή $q_e$ (mg/g)			Απομάκρυνση Cu (II) (%)		
	W-Zn-P800	K-Zn-P800	P-Zn-P800	W-Zn-P800	K-Zn-P800	P-Zn-P800
2	0.42	0.35	0.47	15.93	13.17	17.55
3	0.60	0.45	0.65	22.61	16.83	24.54
4	0.78	0.59	0.83	29.28	21.99	31.03
5	0.95	0.73	1.08	35.49	27.37	40.67
6	1.03	0.78	1.19	38.51	29.18	44.50

## Πειράματα Επίδρασης Χρόνου επαφής

Πίνακας 19: Δεδομένα Επίδρασης Χρόνου επαφής – Υλικά πυρολυμένα στους 400 °C

Χρόνος $t$ (min)	Προσροφούμενη ποσότητα Cu (II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή $q_e$ (mg/g)			Απομάκρυνση Cu (II) (%)		
	W-P400	K-P400	P-P400	W-P400	K-P400	P-P400
20	0.87	0.52	0.79	32.7	19.53	29.61
40	0.99	0.7	1.03	37.3	26.13	38.59
60	1.03	0.63	1.13	38.58	23.65	42.53
90	1.15	0.75	1.28	43.27	28.1	47.86
120	1.06	0.71	1.12	39.57	26.54	42.07
240	1.41	0.97	1.39	52.92	36.56	52.2
1440	2.09	1.21	2.21	78.55	45.45	82.74

## Πειράματα Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cu (II) και Θερμοκρασίας

Πίνακας 20: Δεδομένα Επίδρασης Αρχικής Συγκέντρωσης Cu (II) και Θερμοκρασίας – Πούλπα πυρολυμένη στους 400 °C

Αρχική Συγκέντρωση Cu (II) (mg/L)	Προσροφούμενη ποσότητα Cu (II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή $q_e$ (mg/g)			Απομάκρυνση Cu (II) (%)		
	P-25	P-35	P-45	P-25	P-35	P-45
1	0.09	0.08	0.05	65.69	58.32	40.91
5	0.55	0.59	0.57	81.97	89.08	86.23
10	1.01	1.12	1.18	75.86	84.26	88.34
20	1.36	1.99	2.12	51.14	74.81	79.64
30	1.48	2.17	2.97	36.91	54.33	74.26
50	2.03	2.61	3.53	30.42	39.08	52.95

## Β. Δεδομένα Μελέτης Κινητικής Προσρόφησης

### Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης

Πίνακας 21: Δεδομένα Μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης – Υλικά πυρολυμένα στους 400 °C

Χρόνος $t(\text{min})$	$\log(q_{e,\text{exp}} - q_t)$		
	W-P400	K-P400	P-P400
20	0.0857	-0.1604	0.1524
40	0.0395	-0.2879	0.0723
60	0.0258	-0.2354	0.0318
90	-0.0287	-0.3345	-0.0297
120	0.0149	-0.2971	0.0366
240	-0.1682	-0.6247	-0.0873
1440	-	-	-

## Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Πίνακας 22: Δεδομένα Μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης – Υλικά πυρολυμένα στους 400 °C

Χρόνος $t(\text{min})$	$t/q_t (\text{min}\cdot\text{g}/\text{mg})$		
	W-P400	K-P400	P-P400
20	22.9393	38.3946	25.3291
40	40.2115	57.4075	38.8747
60	58.3170	95.1555	52.9045
90	77.9995	120.1249	70.5219
120	113.7275	169.5857	106.9550
240	170.0720	246.1993	172.4022
1440	687.4383	1188.0012	652.6212

## Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης

Πίνακας 23: Δεδομένα Μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης – Υλικά πυρολυμένα στους 400 °C

$t^{1/2}(\text{min}^{1/2})$	$q_t (\text{mg}/\text{g})$		
	W-P400	K-P400	P-P400
4.47	0.87	0.52	0.79
6.32	0.99	0.70	1.03
7.75	1.03	0.63	1.13
9.49	1.15	0.75	1.28
10.95	1.06	0.71	1.12
15.49	1.41	0.97	1.39
37.95	2.09	1.21	2.21



## Γ. Δεδομένα Μελέτης Ισορροπίας Προσρόφησης

### Μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης

Πίνακας 24: Δεδομένα Μοντέλου Γραμμικής Ισόθερμης – Πούλπα πυρολυμένη στους 400 °C

Αρχική Συγκέντρωση Cu (II) (mg/L)	Προσροφούμενη ποσότητα Cu (II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή $q_e$ (mg/g)			Τελική συγκέντρωση Cu (II) στο διάλυμα $C_e$ (mg/L)		
	P-25	P-35	P-45	P-25	P-35	P-45
1	0.09	0.08	0.05	0.3431	0.4168	0.5909
5	0.55	0.59	0.57	0.9013	0.546	0.6884
10	1.01	1.12	1.18	2.4141	1.5737	1.1657
20	1.36	1.99	2.12	9.7724	5.0385	4.0718
30	1.48	2.17	2.97	18.9282	13.7	7.723
50	2.03	2.61	3.53	34.79	30.46	23.5233

### Μοντέλο Ισόθερμης Freundlich

Πίνακας 25: Δεδομένα Μοντέλου Ισόθερμης Freundlich – Πούλπα πυρολυμένη στους 400 °C

Αρχική Συγκέντρωση Cu (II) (mg/L)	$\log(q_e)$			$\log(C_e)$		
	P-25	P-35	P-45	P-25	P-35	P-45
1	-1.0576	-1.1092	-1.2632	-0.4646	-0.3800	-0.2285
5	-0.2624	-0.2263	-0.2404	-0.0451	-0.2628	-0.1622
10	0.0049	0.0506	0.0711	0.3828	0.1969	0.0666
20	0.1347	0.2999	0.3271	0.9900	0.7023	0.6098
30	0.1692	0.3371	0.4728	1.2771	1.1367	0.8878
50	0.3071	0.4159	0.5478	1.5415	1.4837	1.3715

## Μοντέλο Ισόθερμης Langmuir

Πίνακας 26: Δεδομένα Μοντέλου Ισόθερμης Langmuir – Πούλπα πυρολυμένη στους 400 °C

Αρχική Συγκέντρωση Cu (II) (mg/L)	Τελική συγκέντρωση Cu (II) στο διάλυμα $C_e$ (mg/L)			$C_e/q_e$		
	P-25	P-35	P-45	P-25	P-35	P-45
1	0.3431	0.4168	0.5909	3.9173	5.3601	10.8329
5	0.9013	0.546	0.6884	1.6492	0.9194	1.1975
10	2.4141	1.5737	1.1657	2.3868	1.4007	0.9896
20	9.7724	5.0385	4.0718	7.1662	2.5257	1.9173
30	18.9282	13.7	7.723	12.8219	6.3037	2.6001
50	34.79	30.46	23.5233	17.1548	11.6914	6.6634