



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**«Προσρόφηση χαλκού με βιο-εξανθρακώματα
πορτοκαλιού και καφέ σε πειράματα με
στήλες»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ
ΖΩΓΡΑΦΟΥ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ





ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ
ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ**

**«Προσρόφηση χαλκού με βιο-εξανθρακώματα
πορτοκαλιού και καφέ σε πειράματα με
στήλες»**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ
ΖΩΓΡΑΦΟΥ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ**

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Επίκουρος Καθηγητής Απόστολος Γιαννής (επιβλέπων)

Επίκουρος Καθηγητής Αλέξανδρος Στεφανάκης

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Δανάη Βενιέρη

"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".

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέπων καθηγητή μου κύριο Απόστολο Γιαννή για την εξαιρετική συνεργασία, την ευκαιρία να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, την καθοδήγηση για την εκπόνηση της εργασίας, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και φυσικά τις πολύτιμες γνώσεις και συμβουλές που μου έδωσε κατά την διάρκεια της συνεργασίας μας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κυρία Ελένη Καστανάκη για την βοήθεια της στο κομμάτι των εργαστηριακών αναλύσεων.

Ακόμη να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, συγκεκριμένα τον κύριο Στεφανάκη Αλέξανδρο και την κυρία Δανάη Βενιέρη της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος για την αξιολόγηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου που με στηρίζει σε κάθε απόφασή μου και μου έδωσε την ευκαιρία να σπουδάσω

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	I
ABSTRACT	II
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	III
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	IV
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ.....	V
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	VI
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
2.1 Αγρο-βιομηχανικά Απόβλητα.....	3
2.1.1 Υπολείμματα Πορτοκαλιού	5
2.1.2 Απόβλητα Καφέ.....	8
2.2 Διαχείριση Αγρο-βιομηχανικών Αποβλήτων	11
2.2.1 Θερμικές Τεχνολογίες.....	12
2.2.1.1 Η μέθοδος της πυρόλυσης	12
2.3 Κυκλική Οικονομία.....	16
2.4 Βαρέα Μέταλλα	18
2.4.1 Εισαγωγικά στοιχεία	18
2.4.2 Χαλκός	19
2.4.3 Διεργασίες Απομάκρυνσης Βαρέων Μετάλλων	20
2.5 Προσρόφηση.....	21
2.5.1 Εισαγωγή στην μέθοδο της προσρόφησης.....	21
2.5.2 Ισορροπία Προσρόφησης.....	22
2.5.3 Κινητική Προσρόφησης	27
2.5.4 Προσρόφηση με στήλες.....	29
2.5.5 Είδη Προσροφητών	31
3 Πειραματικό Μέρος.....	33
3.1 Εισαγωγικά Στοιχεία	33
3.2 Χαρακτηρισμός Αρχικών Υλικών	33
3.2.1 Ποσοστό Υγρασίας.....	33
3.2.2 Υπολογισμός Τέφρας	34
3.2.3 Υπολογισμός Πτητικής Ύλης.....	34
3.2.4 Ειδική Επιφάνεια (BET).....	35
3.2.5 Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)	35

3.2.6	Αναλύσεις SEM-EDS.....	35
3.3	Πυρόλυση	35
3.4	Πειράματα Προσρόφησης.....	36
3.4.1	Πειράματα Batch	36
3.4.1.1	Επίδραση Χρόνου επαφής	38
3.4.1.2	Επίδραση Δόσης Προσροφητικού υλικού	38
3.4.1.3	Επίδραση pH προσροφητή	38
3.4.2	Πειράματα με στήλες	39
3.4.2.1	Επίδραση θερμοκρασίας πυρόλυσης	40
3.4.2.2	Επίδραση Ύψους Στρώματος	40
3.4.2.3	Επίδραση Χρόνου Παραμονής.....	41
3.4.2.4	Επίδρασης Αρχικής Συγκέντρωσης Cu(II) στο πείραμα.....	41
4	Αποτελέσματα & Σχολιασμός	43
4.1	Χαρακτηρισμός Υλικών	43
4.2	Απόδοση Πυρόλυσης.....	43
4.3	Αναλύσεις Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR)	44
4.4	Αναλύσεις Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS).....	45
4.4.1	Scanning Electron Microscopy (SEM)	45
4.4.2	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS).....	51
4.5	Πειράματα Batch	55
4.5.1	Επίδραση χρόνου επαφής.....	55
4.5.2	Επίδραση pH και δόσης προσροφητικού υλικού	57
4.6	Πειράματα με στήλες	58
4.6.1	Σύγκριση του κάθε υπολείμματος ξεχωριστά ως προς την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση Cu(II) με ύψος στρώματος 5 εκατοστά και χρόνος επαφής 2 ώρες.....	58
4.6.2	Σύγκριση μεταξύ των δύο υλικών ως προς την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση Cu(II) με ύψος στρώματος 5cm και χρόνο επαφής 2h	60
4.6.3	Επίδραση ύψους στρώματος μεταξύ των δύο υλικών σε κάθε θερμοκρασία επεξεργασίας.....	63
4.6.4	Πειράματα με στήλες με χρόνο επαφής 4 και 5 ωρών.	68
4.6.5	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cu(II) στο ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα των 400°C	71
4.7	Μοντελοποίηση πειραμάτων με στήλες	72
4.7.1	Μοντέλο Thomas.....	72
4.7.2	Μοντέλο Adams-Bohart.....	78

4.7.3	Μοντέλο Yoon Nelson	85
5	Συμπεράσματα.....	93
6	Προτάσεις.....	95
7	Βιβλιογραφία	95
8	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	101

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα με χρήση αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων και συγκεκριμένα υπολείμματα πορτοκαλιού και καφέ. Τα υλικά αυτά, μελετήθηκαν αφού μετατράπηκαν σε βιο-εξανθρακώματα με την διεργασία της πυρόλυσης στους 400°C και 600°C. Τα προϊόντα της πυρόλυσης ενεργοποιήθηκαν με την προσθήκη ZnCl₂ στην θερμοκρασία των 800°C. Τα 8 υλικά που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν ως προς την υγρασία, την πτητική ύλη, την τέφρα, την ειδική επιφάνεια, την δομή τους και την δομή της επιφάνειάς τους με αναλύσεις BET, SEM-EDS και FTIR. Στην συνέχεια τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα προσρόφησης τόσο διαλείποντος έργου (batch) όπου εξετάστηκε η επίδραση του pH, του χρόνου επαφής (κινητικής) και της δόσης του προσροφητή, όσο και με τη χρήση στηλών όπου μελετήθηκε η επίδραση του ύψους στρώματος και η αλλαγή της αρχικής συγκέντρωσης. Επίσης για τα πειράματα στηλών εκπονήθηκε μοντελοποίηση με την χρήση των μοντέλων Thomas, Adam-Bohart και Yoon Nelson. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν βρέθηκε πως η προσρόφηση Cu(II) επηρεάζεται από τις παραμέτρους που μελετήθηκαν. Παρατηρήθηκε πως τόσο στα πειράματα batch όσο και στα πειράματα στηλών, το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα του πορτοκαλιού στους 400°C παρουσίασε την καλύτερη προσροφητική ικανότητα μεταξύ των υπολοίπων υλικών. Στα πειράματα batch βρέθηκε πως για pH 6 το συγκεκριμένο υλικό είχε μεγαλύτερη απομάκρυνση Cu(II) συγκριτικά με το pH 4. Εξετάζοντας τα πειράματα στηλών βρέθηκε πως με την αύξηση του ύψους στρώματος από 5 σε 8 εκατοστά, τα υλικά παρουσίαζαν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Τέλος, το μοντέλο που βρέθηκε να περιγράφει ιδανικότερα το πείραμα με στήλες ήταν αυτό του Yoon Nelson για το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα του πορτοκαλιού των 400°C. Μελετώντας τα αποτελέσματα, αποδεικνύεται πως τα υπολείμματα πορτοκαλιού είναι αποδοτικότερα υλικά προς απομάκρυνση χαλκού συγκριτικά με τα υπολείμματα καφέ.

ABSTRACT

The scope of this study was the evaluation of Cu(II) adsorption from an aqueous solution using agro-industrial waste, specifically orange peels and coffee residues was studied. These materials were converted to biochars by the process of pyrolysis at the temperature of 400°C and 600°C. The pyrolysis products were activated by ZnCl₂ and pyrolyzed again at the temperature of 800°C. The 8 materials emerged were characterized in terms of moisture, volatile, ash, specific surface area, morphology and their surface structure by BET, SEM-EDS and FTIR. The materials were used in batch and fixed bed column experiments and they were examined the effect of contact time, adsorbent dose, the effect of bed height and initial concentration. The column experiments were modeled using the Thomas, Adams-Bohart and Yoon Nelson models. Based on the results obtained, it was found that the adsorption of Cu(II) was affected by all the studied parameters. It was observed the activated biochar at the temperature of 400°C had the best adsorption capacity among the other materials. In batch experiments it was found that at pH 6 this material had a greater Cu(II) removal compared to pH 4. In the column experiments it was found that by increasing the layer height from 5 to 8 centimeters, the materials showed greater adsorption capacity. Finally, the model best described the column experiment was that of Yoon Nelson for the activated biochar of 400°C derived from orange peels. Overall, the orange peels were more efficient materials for removing Cu(II) compared to coffee residues.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1. Γραμμική αλυσίδα κυτταρίνης	3
Εικόνα 2.2. Μονοσακχαρίτες ημικυτταρίνης	4
Εικόνα 2.3. Τα φαινυλοπροπάνια της λιγνίνης	5
Εικόνα 2.4. Ανατομία Πορτοκαλιού	5
Εικόνα 2.5. Δομικά μέρη του κόκου καφέ.....	10
Εικόνα 2.6. Προϊόντα Πυρόλυσης της Βιομάζας.....	13
Εικόνα 2.7. Κυκλική Οικονομία αποβλήτων	18
Εικόνα 3.1. α) Απόβλητα καφέ Espresso, β) Απόβλητα πορτοκαλιού	33
Εικόνα 3.2. Διάταξη στηλών	40
Εικόνα 4.1. Δομή βιο-εξανθρακώματος καφέ στους 400°C.	46
Εικόνα 4.2. Δομή βιο-εξανθρακώματος καφέ στους 600°C.	46
Εικόνα 4.3. Δομή βιο-εξανθρακώματος καφέ στους 400°C ενεργοποιημένο με ZnCl ₂	47
Εικόνα 4.4. Δομή βιο-εξανθρακώματος καφέ στους 600°C ενεργοποιημένο με ZnCl ₂	48
Εικόνα 4.5. Δομή βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 400°C.	49
Εικόνα 4.6. Δομή βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 600°C.	49
Εικόνα 4.7. Δομή βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 400°C ενεργοποιημένο με ZnCl ₂	50
Εικόνα 4.8. Δομή βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 600°C ενεργοποιημένο με ZnCl ₂	50
Εικόνα 8.1. Πειράματα στηλών στα 8cm.	118
Εικόνα 8.2. Πειράματα στηλών στα 8cm.	118
Εικόνα 8.3. Μαχαιρόμυλος Pulverisette 19.	119
Εικόνα 8.4. Κλίβανος NABERTHERM.	119
Εικόνα 8.5. Αντλία Gilson.	120
Εικόνα 8.6. Φούρνος 'Jouan της INNOVENS.	120
Εικόνα 8.7. Τράπεζα ανάδευσης GFL 3015.	121
Εικόνα 8.8. Αντλία κενού PALL.....	121

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Ποσότητες δέντρων πορτοκαλιού ανά Ευρωπαϊκή Χώρα.....	7
Πίνακας 2.2. Χώρες παραγωγής καφέ	9
Πίνακας 2.3. Κατηγορίες πορώδους	14
Πίνακας 2.4. Ανώτερο επίπεδο πρόσληψης χαλκού	19
Πίνακας 2.5. Είδη προσρόφησης με βάση τις τιμές του $1/n$	25
Πίνακας 2.6. Είδη προσρόφησης ανάλογα εξαρτώμενες από την τιμή του συντελεστή R_L ..	26
Πίνακας 3.1.Συντομογραφίες Υλικών.....	36
Πίνακας 3.2. Πειράματα Batch	39
Πίνακας 3.3. Πειράματα με στήλες.....	42
Πίνακας 4.1. Χαρακτηριστικά αρχικών υλικών	43
Πίνακας 4.2 Ειδική Επιφάνεια BET	43
Πίνακας 4.3. Απόδοση Πυρόλυσης.....	44
Πίνακας 4.4. Προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας.	57
Πίνακας 4.5. Τιμές μοντέλου Thomas ανά υλικό.	78
Πίνακας 4.6. Τιμές μοντέλου Adams-Bohart ανά υλικό.	85
Πίνακας 4.7. Τιμές μοντέλου Yoon Nelson ανά υλικό.....	92
Πίνακας 8.1. Τιμές χαρακτηρισμού υλικών	101
Πίνακας 8.2. Μέρος τιμών αναλύσεων FTIR.....	101
Πίνακας 8.3. Απομάκρυνση Cu(II) των δύο υλικών.....	101
Πίνακας 8.4. Τιμές επίδρασης pH και δόσης προσροφητή στην απομάκρυνση Cu(II).	102
Πίνακας 8.5. Πειραματικές τιμές για πειράματα στηλών για ύψος στρώματος 5 εκατοστά και χρονικό διάστημα 2 ωρών.	102
Πίνακας 8.6. Πειραματικές τιμές για πειράματα στηλών για ύψος στρώματος 8 εκατοστά και χρονικό διάστημα 2 ωρών.	103
Πίνακας 8.7. Πειραματικές τιμές για πειράματα στηλών για ύψος στρώματος 8 εκατοστά και χρονικό διάστημα 4 ωρών.	103
Πίνακας 8.8. Πειραματικές τιμές για πειράματα στηλών για ύψος στρώματος 8 εκατοστά και χρονικό διάστημα 5 ωρών.	104
Πίνακας 8.9. Πειραματικές τιμές για πειράματα στηλών για ύψος στρώματος 8 εκατοστά και χρονικό διάστημα 6 ωρών.	105
Πίνακας 8.10. Τιμές μοντελοποίησης για C-400°C 5cm.	106
Πίνακας 8.11. Τιμές μοντελοποίησης για C-400°C 8cm.	107
Πίνακας 8.12. Τιμές μοντελοποίησης για O-400°C 5cm.	108
Πίνακας 8.13. Τιμές μοντελοποίησης για O-400°C 8cm.	109
Πίνακας 8.14. Τιμές μοντελοποίησης για C-600°C 5cm.	110
Πίνακας 8.15. Τιμές μοντελοποίησης για C-600°C 8cm.	111
Πίνακας 8.16. Τιμές μοντελοποίησης για O-600°C 5cm.	112
Πίνακας 8.17. Τιμές μοντελοποίησης για O-600°C 8cm.	113
Πίνακας 8.18. Τιμές μοντελοποίησης για B-O 800-400°C 8cm.....	114
Πίνακας 8.19. Τιμές μοντελοποίησης για B-C 800-600°C 5cm.....	115
Πίνακας 8.20. Τιμές μοντελοποίησης για B-C 800-600°C 8cm.....	116
Πίνακας 8.21. Τιμές μοντελοποίησης για B-O 800-600°C 8cm.....	117

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

Εξίσωση 2.1. Εξίσωση γραμμικής ισόθερμης	23
Εξίσωση 2.2. Εξίσωση ισόθερμης Freundlich	24
Εξίσωση 2.3. Γραμμική μορφή ισόθερμης Freundlich.....	25
Εξίσωση 2.4. Εξίσωση ισόθερμης Langmuir.....	25
Εξίσωση 2.5. Γραμμική εξίσωση Langmuir	26
Εξίσωση 2.6. Εξίσωση μοντέλου Ψευδο-πρώτης τάξης.....	28
Εξίσωση 2.7. Εξίσωση μοντέλου Ψευδο-δεύτερης τάξης.....	28
Εξίσωση 2.8. Εξίσωση μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης	28
Εξίσωση 2.9. Εξίσωση Thomas 1944.....	29
Εξίσωση 2.10. Γραμμική εξίσωση μοντέλου Thomas.....	29
Εξίσωση 2.11. Εξίσωση μοντέλου Bohart-Adams.....	30
Εξίσωση 2.12. Γραμμική εξίσωση Adams-Bohart	30
Εξίσωση 2.13. Εξίσωση μοντέλου Yoon-Nelson.....	31
Εξίσωση 2.14. Γραμμική Εξίσωση μοντέλου Yoon-Nelson	31
Εξίσωση 4.1. Προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας.....	56

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 2.1. Κατανομή διαφορετικών ουσιών σε ένα διάλυμα, εξαρτώμενες από την τιμή του συντελεστή K_d	23
Διάγραμμα 2.2. Κατάταξη ισόθερμων Freundlich με βάση την τιμή του $1/n$	25
Διάγραμμα 2.3. Γραφική απεικόνιση γραμμικής ισόθερμης, ισόθερμης Freundlich και ισόθερμης Langmuir	27
Διάγραμμα 4.1. FTIR Coffee	44
Διάγραμμα 4.2. FTIR Orange	45
Διάγραμμα 4.3. Σύνθεση εξανθρακώματος καφέ στους 400°C.	51
Διάγραμμα 4.4. Σύνθεση εξανθρακώματος καφέ στους 600°C.	52
Διάγραμμα 4.5. Σύνθεση βιο-εξανθρακώματος καφέ στους 400°C ενεργοποιημένο με $ZnCl_2$	52
Διάγραμμα 4.6. Σύνθεση βιο-εξανθρακώματος καφέ στους 600°C ενεργοποιημένο με $ZnCl_2$	53
Διάγραμμα 4.7. Σύνθεση εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 400°C.....	53
Διάγραμμα 4.8. Σύνθεση εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 600°C.....	54
Διάγραμμα 4.9. Σύνθεση βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 400°C ενεργοποιημένο με $ZnCl_2$	54
Διάγραμμα 4.10. Σύνθεση βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 600°C ενεργοποιημένο με $ZnCl_2$	55
Διάγραμμα 4.11. Επίδραση χρόνου επαφής στον καφέ.....	56
Διάγραμμα 4.12. Επίδραση χρόνου επαφής στο πορτοκάλι.	56
Διάγραμμα 4.13. Επίδραση pH & Δόσης Προσροφητή στο υλικό.	57
Διάγραμμα 4.14. Σύγκριση υπολειμμάτων πορτοκαλιού ως προς την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση.	59
Διάγραμμα 4.15. Σύγκριση υπολειμμάτων καφέ ως προς την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση.....	59
Διάγραμμα 4.16. Σύγκριση βιο-εξανθρακωμάτων πορτοκαλιού με ύψος στρώματος 5cm και χρόνο επαφής 5 ωρών.	60
Διάγραμμα 4.17. Συμπεριφορά των εξανθρακωμάτων στους 400°C.	61
Διάγραμμα 4.18. Συμπεριφορά των εξανθρακωμάτων στους 600°C.	61
Διάγραμμα 4.19. Συμπεριφορά των βιο-εξανθρακωμάτων στους 800-400°C.	62
Διάγραμμα 4.20. Συμπεριφορά των εξανθρακωμάτων στους 800-600°C.	63
Διάγραμμα 4.21. Εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 400°C και ύψος στρώματος 5cm.....	64
Διάγραμμα 4.22. Εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 400°C και ύψος στρώματος 8cm.....	64
Διάγραμμα 4.23. Εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 600°C και ύψος στρώματος 5cm.....	65
Διάγραμμα 4.24. Εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 600°C και ύψος στρώματος 8cm.....	66
Διάγραμμα 4.25. Εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 800-400°C και ύψος στρώματος 5cm.....	66
Διάγραμμα 4.26. Εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 800-400°C και ύψος στρώματος 8cm.....	67

Διάγραμμα 4.27. Εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 800-600°C και ύψος στρώματος 5cm.....	68
Διάγραμμα 4.28. Εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 800-600°C και ύψος στρώματος 8cm.....	68
Διάγραμμα 4.29 Εξανθρακώματα καφέ και πορτοκαλιού στους 400°C με χρόνο επαφής 4 ωρών και ύψος στρώματος 8cm.....	69
Διάγραμμα 4.30. Εξανθρακώματα καφέ και πορτοκαλιού στους 600°C με χρόνο επαφής 4 ωρών και ύψος στρώματος 8cm.....	69
Διάγραμμα 4.31. Βιο-εξανθρακώματα από καφέ και πορτοκάλι των 400°C με χρόνο επαφής 5 ωρών και ύψος στρώματος 5cm.....	70
Διάγραμμα 4.32. Βιο-εξανθρακώματα από καφέ και πορτοκάλι των 600°C με χρόνο επαφής 5 ωρών και ύψος στρώματος 5cm.....	71
Διάγραμμα 4.33. Συμπεριφορά Bio-Orange 800-400°C στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.....	71
Διάγραμμα 4.34. Εξανθράκωμα Καφέ 400°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.....	72
Διάγραμμα 4.35. Εξανθράκωμα Καφέ 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.....	73
Διάγραμμα 4.36. Εξανθράκωμα Καφέ 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.....	73
Διάγραμμα 4.37. Εξανθράκωμα Καφέ 600°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.....	74
Διάγραμμα 4.38. Βιο-εξανθράκωμα Καφέ 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 5 ωρών.....	74
Διάγραμμα 4.39. Εξανθράκωμα Πορτοκαλιού 400°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.....	75
Διάγραμμα 4.40. Εξανθράκωμα Πορτοκαλιού 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.....	75
Διάγραμμα 4.41. Εξανθράκωμα Πορτοκαλιού 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.....	76
Διάγραμμα 4.42. Εξανθράκωμα Πορτοκαλιού 600°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.....	76
Διάγραμμα 4.43. Βιο-εξανθράκωμα Πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 6 ωρών.....	77
Διάγραμμα 4.44. Βιο-εξανθράκωμα Πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 5 ωρών.....	77
Διάγραμμα 4.45. Εξανθράκωμα Καφέ στους 400°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.....	79
Διάγραμμα 4.46. Εξανθράκωμα Καφέ στους 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.....	79
Διάγραμμα 4.47. Εξανθράκωμα Καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.....	80
Διάγραμμα 4.48. Εξανθράκωμα Καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.....	80
Διάγραμμα 4.49. Βιο-εξανθράκωμα καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 5 ωρών.....	81

Διάγραμμα 4.50. Εξανθράκωμα Πορτοκαλιού 400°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.	81
Διάγραμμα 4.51. Εξανθράκωμα Πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.	82
Διάγραμμα 4.52. Εξανθράκωμα Πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.	82
Διάγραμμα 4.53. Εξανθράκωμα Πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.	83
Διάγραμμα 4.54. Βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 6 ωρών.....	83
Διάγραμμα 4.55. Βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 5 ωρών.....	84
Διάγραμμα 4.56. Εξανθράκωμα καφέ στους 400°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.	86
Διάγραμμα 4.57. Εξανθράκωμα καφέ στους 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.	86
Διάγραμμα 4.58. Εξανθράκωμα καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.	87
Διάγραμμα 4.59. Εξανθράκωμα καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.	87
Διάγραμμα 4.60. Βιο-εξανθράκωμα καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 5 ωρών.	88
Διάγραμμα 4.61. Εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.	88
Διάγραμμα 4.62. Εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.....	89
Διάγραμμα 4.63. Εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.....	89
Διάγραμμα 4.64. Εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.....	90
Διάγραμμα 4.65. Βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 6 ωρών.....	90
Διάγραμμα 4.66. Βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 5 ωρών.....	91

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες λαμβάνει χώρα ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα, η ρύπανση από βαρέα μέταλλα, το οποίο είναι μείζονος σημασίας για την υγεία, όχι μόνο του ανθρώπου αλλά και της χλωρίδας και πανίδας. Βαρέα ονομάζονται τα μέταλλα με ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου (Fe) ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζουν τοξικότητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, κάτι το οποίο εξαρτάται από το είδος τους και την συγκέντρωσή τους (Kigkas 2014). Κύριο χαρακτηριστικό των βαρέων μετάλλων είναι ότι δεν βιο-διασπώνται και δεν αποδομούνται με αποτέλεσμα μέσω του νερού, των τροφών και της ατμόσφαιρας να εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα (Komioti 2017). Η ρύπανση αυτή οφείλεται σε φυσικούς παράγοντες όπως την εμφάνισή τους ως ιόντα διαλυμένα στο νερό και σε πετρώματα καθώς αποτελούν συστατικό του φλοιού της γης. Μια ακόμη πηγή ρύπανσης είναι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η γεωργία, οι βιομηχανικές δραστηριότητες, η διάθεση ανεπεξέργαστων λυμάτων σε υδάτινους αποδέκτες οδηγούν στην επιβάρυνση των ζωντανών οργανισμών προκαλώντας προβλήματα στην ανάπτυξη, στην συμπεριφορά ακόμα και στην γονιμότητα (Amado et al. 2019; Peller 2010). Σύμφωνα με πληθώρα ερευνών, τα βαρέα μέταλλα έχουν δυσμενείς επιπτώσεις και πολλές φορές οδηγούν στον θάνατο σε υψηλές συγκεντρώσεις. Μερικές από αυτές είναι η εμφάνιση καρκίνου, οι βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα, στους πνεύμονες, στο καρδιαγγειακό και γαστρεντερικό σύστημα, στο συκώτι, στα νεφρά, πρόκληση μυϊκής δυστροφίας, νόσος Αλτσχάιμερ κ.α. (Amado et al. 2019) .

Ο χαλκός Cu(II) είναι ένα από τα πιο γνωστά βαρέα μέταλλα με κυανό χρώμα στη όψη του ενώ είναι ελατός και όλκιμος (Kumar et al. 2021). Εμφανίζεται στον οργανισμό σαν ιχνοστοιχείο και βοηθά στην λειτουργία του μεταβολισμού του ανθρώπινου οργανισμού, την ανάπτυξη του σκελετικού και αγγειακού συστήματος, στην απορρόφηση του σιδήρου και στη λειτουργία του νευρικού συστήματος. Ωστόσο, όταν η πρόσληψη του ξεπερνάει την συνιστάμενη ημερήσια δόση, τότε ενδέχεται να προκληθούν διαταραχές στα νεφρά αλλά και στο ήπαρ (Ntn.gov.au 2014). Η ρύπανση από χαλκό προέρχεται μέσω φυτοφαρμάκων, βιομηχανικών δραστηριοτήτων, επιμεταλλώσεων, ξυλεία καθώς και βιομηχανικά ανεπεξέργαστα λύματα.

Περιβαλλοντικά ζητήματα προκύπτουν και από τη διάθεση αποβλήτων από αγροτικές δραστηριότητες. Ο μεγάλος όγκος από στερεά απόβλητα που προκύπτουν από την καλλιέργεια και συγκομιδή των φρούτων και καρπών και την πρώτη επεξεργασία αυτών σε βιομηχανικές μονάδες παραμένει μέχρι και σήμερα αναξιοποίητος σε μεγάλο βαθμό (Fragkou 2019). Τα υπολείμματα αυτά μπορούν να επεξεργαστούν περαιτέρω με σκοπό την δημιουργία υλικών ικανών να απομακρύνουν τα βαρέα μέταλλα σε ικανοποιητικό ποσοστό, ώστε να μειωθεί το πρόβλημα της ρύπανσης και ταυτόχρονα να γίνει επαναχρησιμοποίηση αγροτικών αποβλήτων (κυκλική οικονομία) (Peller 2010).

Η πιο διαδεδομένη και απλή μέθοδος για την απομάκρυνση των στοιχείων αυτών, είναι η προσρόφηση. Με την διαδικασία αυτή, ο ρύπος συσσωρεύεται σε στερεή επιφάνεια με αποτέλεσμα να απομακρύνεται με αρκετά μεγάλη επιτυχία. Για την εκπόνηση της μεθόδου αυτής χρειάζεται το προσροφητικό μέσο να δημιουργεί δεσμούς μεταξύ επιφάνειας και μορίων, ιόντων ή ατόμων της ουσίας που χρειάζεται να απομακρυνθεί. Τα συνηθέστερα υλικά είναι ο

ενεργός άνθρακας, το silica gel, οι ζεόλιθοι, όμως μερικά από τα υλικά αυτά, συχνά παρουσιάζουν μεγάλο κόστος με αποτέλεσμα τις κατά το πλείστον των περιπτώσεων να αποτελούν το βασικό κριτήριο για την επιλογή του προσροφητικού μέσου.

Για την παραγωγή του ενεργού άνθρακα συχνή μέθοδο αποτελεί η θερμοχημική επεξεργασία της πυρόλυσης. Στην πυρόλυση λαμβάνει χώρα μια ενδόθερμη διεργασία με οργανικά υλικά, δηλαδή υλικά που έχουν ως βάση τον άνθρακα. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται μπορεί να προέρχεται από απόβλητα αγροτικής φύσης, τα οποία αποδομούνται σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία μοριακού οξυγόνου (MAGLOIRE 2013). Με αυτόν τον τρόπο αποδίδουν υψηλά ενεργειακά επίπεδα στο προϊόν που παράγεται ονομάζεται βιο-εξανθράκωμα (biochar) και οι ιδιότητες του είναι καλύτερες σε σχέση με το αρχικό υλικό (Pellera 2010).

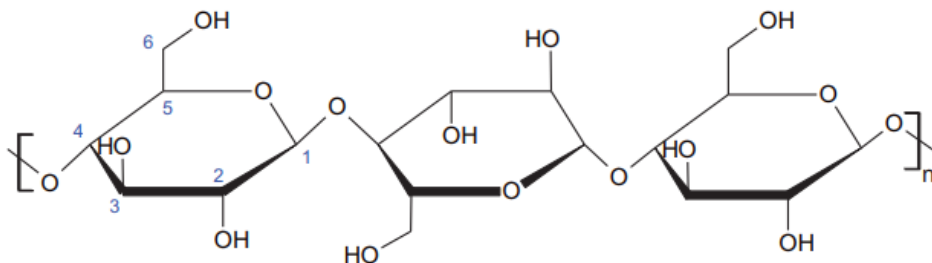
Στην παρούσα διπλωματική εργασία για την παρασκευή βιο-εξανθράκωματος (biochar) χρησιμοποιήθηκαν υπολείμματα πορτοκαλιού και καφέ εσπρέσο. Στη συνέχεια τα δύο αυτά είδη αποβλήτων αφού προσδιορίστηκε το ποσοστό υγρασίας, τέφρας και πτητικής ύλης, τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινα χωνευτήρια με καπάκι, επεξεργάστηκαν με πυρόλυση σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες 400°C και 600°C. Τα προϊόντα των δύο θερμοκρασιών ενεργοποιήθηκαν στη συνέχεια με την προσθήκη χλωριούχου ψευδαργύρου ($ZnCl_2$) σε θερμοκρασία 800°C για 4 ώρες. Τα υλικά αυτά τοποθετήθηκαν σε φιάλη με υδροχλωρικό οξύ (HCL) 0.1M για ανάδευση 24 ωρών και έπειτα με την τεχνική της διήθησης ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό ώστε το pH τους να ξεπεράσει 4 με αποτέλεσμα να είναι έτοιμα για τόσο για πειράματα με στήλες όσο και για πειράματα batch. Στα πειράματα με στήλες να αντιδραστήρια ήταν γυάλινα με δύο εξόδους προκειμένου να επιτευχθεί διαφορετικό ύψος του υλικού. Στην υπό μελέτη εργασία επιλέχθηκε το ύψος των 5 και 8 εκατοστών. Οι αναλύσεις έλαβαν χώρα με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα. Με αυτόν τον τρόπο τα 8 διαφορετικά δείγματα συγκρίνονται μεταξύ τους με σκοπό να μελετηθεί η προσροφητική τους ικανότητα για την απομάκρυνση χαλκού (Cu) από υδατικό διάλυμα.

2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Αγρο-βιομηχανικά Απόβλητα

Τα αγροβιομηχανικά απόβλητα τα οποία προέρχονται από γεωργικές και βιομηχανικές δραστηριότητες στον τομέα της γεωργίας, αποτελούν σημαντικό ποσοστό του συνόλου των αποβλήτων σε παγκόσμιο επίπεδο. Οι μεγάλες ποσότητες των παραγόμενων αυτών αποβλήτων αυτών έχουν μεγάλη αξία στην επεξεργασία λυμάτων καθώς το κόστος τους είναι ελάχιστο, παρουσιάζουν χημική σταθερότητα, είναι φιλικά προς το περιβάλλον ενώ ταυτόχρονα είναι ένας τρόπος παραγωγής ενέργειας. Μερικές από τις ιδιότητες της δομής τους που τα καθιστούν ικανά για την επεξεργασία λυμάτων είναι το υψηλό πορώδες τους και η ειδική επιφάνεια με αποτέλεσμα η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων όπως χαλκό (Cu), νικέλιο (Ni) και ο υδράργυρος (Hg). Τα κύρια συστατικά από τα οποία αποτελούνται τα αγρο-βιομηχανικά απόβλητα είναι η κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και η λιγνίνη. Ολοένα και περισσότερα απόβλητα τέτοιου είδους χρησιμοποιούνται σαν προσροφητικά υλικά καθώς μετά από διάφορες εφαρμογές, τα συγκεκριμένα υλικά είναι ικανά για την απορρόφηση ρύπων από υδατικά διαλύματα (Mo et al. 2018a).

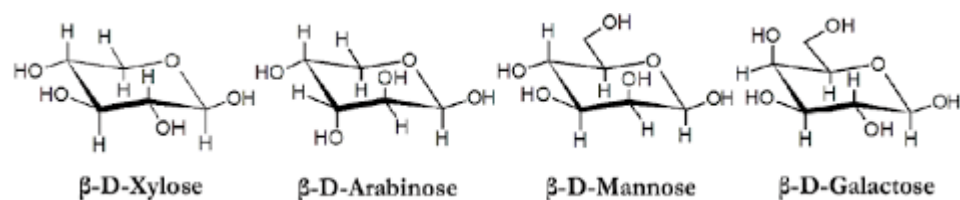
➤ Η **κυτταρίνη** αποτελεί έναν αδιάλυτο πολυσακχαρίτη και εμφανίζεται στο κυτταρικό τοίχωμα, το οποίο περιέχει πολυσακχαρίτες όπου κύριο συστατικό τους είναι η κυτταρίνη. Συγκεκριμένα "αποτελείται από ένα γραμμικό πολυμερές μονάδων D-γλυκόζης, συνδεδεμένων μεταξύ τους με β-1,4 γλυκοζιτικό δεσμό". Εξαιτίας του δεσμού που προαναφέρθηκε, ο διασακχαρίτης κελλοβιόζη (Cellulose) εμφανίζεται ως επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα στην αλυσίδα της κυτταρίνης, σχηματίζοντας κρυσταλλικές περιοχές μέσω των διαφόρων δεσμών υδρογόνου που δημιουργούνται ανάμεσα στα μόρια της γλυκόζης και την αλυσίδα της κυτταρίνης. Οι δεσμοί αυτοί τοποθετούν τις αλυσίδες σε παράλληλη επίπεδη διάταξη πυροδοτώντας έτσι τον σχηματισμό επιμέρους υδρογονικών δεσμών ανάμεσα στα διάφορα επίπεδα κυτταρίνης. Αυτό έχει ως συνέπεια την κατασκευή κρυσταλλικών και ταυτόχρονα υπερμοριακών δομών. Ακόμη ένα βασικό χαρακτηριστικό της κυτταρίνης είναι ότι είναι αδιάλυτη από τους περισσότερους διαλύτες (Mo et al. 2018a; Payen 2015) Στην **Εικόνα 2.1** απεικονίζεται η γραμμική αλυσίδα της κυτταρίνης.



Εικόνα 2.1. Γραμμική αλυσίδα κυτταρίνης (Le Brech et al. 2016)

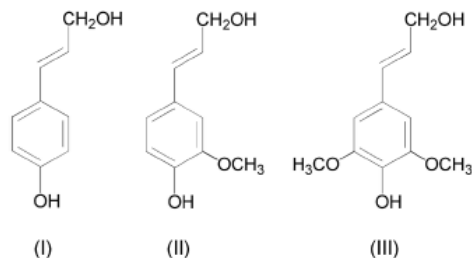
➤ Η **ημικυτταρίνη** στη φύση είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την κυτταρίνη και την λιγνίνη και ουσιαστικά δομείται μέσω μιας ποικιλίας ουρωνικών ομάδων οξέων, όπου αυτές αποτελούνται από ένα διακλαδισμένο ετεροπολυμερές όπως D-ξυλόζη,

L-αραβινόζη, D- γαλακτόζη, D-γλυκόζη, D- μαννόζη και D-γλυκουρονικό οξύ. Αναλυτικότερα εμφανίζεται ως ένα πλέγμα φυτικών και μη-κυτταρινικών πολυσακχαριτών διατηρώντας έτσι ενωμένες τις ίνες της κυτταρίνης. Υπάρχουν διάφοροι τύποι ημικυτταρινών όπου ο διαχωρισμός τους οφείλεται στο κυριότερο μονομερές σάκχαρο. Τα είδη των ημικυτταρινών είναι οι γλυκάνες, οι μαννάνες, οι αραβινάνες, οι γαλακτάνες και οι ξυλάνες. Ακόμη υπάρχουν και διαφορετικά είδη στην αλυσίδα των ημικυτταρινών, κάτι που εξαρτάται από την φύση των πολυμερών που εμφανίζονται και διακρίνονται σε ομοπολυμερές και ετεροπολυμερές. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε ίδιο τύπο σακχάρων ενώ στην δεύτερη παρουσιάζεται ένα σύνολο διαφορετικών σακχάρων. Τέλος το βασικότερο συστατικό της ημικυτταρίνης είναι η ξυλάνη όπου στην φύση υπάρχει σε αφθονία ενώ ταυτόχρονα, στην παρούσα μορφή της, αποτελεί σχεδόν το ένα τρίτο της ανανεώσιμης πηγής άνθρακα στον πλανήτη (Girelli, Astolfi, and Scuto 2020; Mo et al. 2018a; Payen 2015) Στην εικόνα **Εικόνα 2.2** παρουσιάζονται οι διάφοροι μονοσακχαρίτες που αποτελούν την κυτταρίνη.



Εικόνα 2.2. Μονοσακχαρίτες ημικυτταρίνης (M 2018).

- ↪ Η **λιγνίνη** αποτελείται από τρεις αρωματικές αλκοόλες. Ουσιαστικά είναι μια ένωση αρωματικού πολυμερούς με αποτέλεσμα να προστατεύει τα αλλά δύο συστατικά την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη με τα οποία ενώνεται με χημικούς δεσμούς, καθώς έχει μεγάλη αντοχή σε κάμψη, θλίψη και κρούση. Τα πολυμερή αυτά είναι η π-κουμαρική αλκοόλη (p-coumaryl alcohol), κωνοφερυλική αλκοόλη (coniferyl alcohol) και σιναιπυλική αλκοόλη (sinaryl alcohol). Η λιγνίνη έχει μια περίπλοκη τρισδιάστατη δομή με βασική μονάδα το φαινυλοπροπάνιο. Τα διαφορετικά είδη φαινυλοπροπανίου διαχωρίζουν τα πλατύφυλλα από τα κωνοφόρα ενώ οι δεσμοί της, είναι αιθερικοί και άνθρακα-άνθρακα. Παράλληλα η λιγνίνη είναι μια ουσία που δεν μπορεί να διαλυθεί στο νερό με αποτέλεσμα την δύσκολη υδρόλυση της με αλκαλικά διαλύματα κατά κύριο λόγο (Girelli et al. 2020; Mo et al. 2018a; Payen 2015) Στην συνέχεια ακολουθεί η απεικόνιση των φαινυλοπροπανίων της λιγνίνης **Εικόνα 2.3**.



Εικόνα 2.3. Τα φαινυλοπροπάνια της λιγνίνης (Payen 2015)

2.1.1 Υπολείμματα Πορτοκαλιού

Το πορτοκάλι είναι ένα από τα πιο γνωστά εσπεριδοειδή, με χρώμα πορτοκαλί το οποίο οφείλεται στα φλαβονοειδή που περιέχει, ενώ το σχήμα του είναι σφαιρικό ή ωοειδές. Περιέχει σάκχαρα (30-36%), κυτταρίνη (18-20%), ημικυτταρίνη (14-16%), πηκτίνη (20-22%), λιγνίνη (5-7%), πρωτεΐνη (8%) και αιθέρια έλαια (0.3-0.5%) όλα αυτά σε ξηρή βάση (Tsouko et al. 2020). Το πάχος της φλούδας του εξαρτάται από το είδος του πορτοκαλιού και η όψη της δεν είναι ομαλή καθώς περιέχει πόρους, μέσω των οποίων εκκρίνονται διάφορα έλαια. Στο εσωτερικό του πορτοκαλιού υπάρχουν λευκές ίνες (ράκος) που διαχωρίζουν τις φέτες μεταξύ τους (Pellera 2010). Τα πορτοκάλια μπορούν να καταναλωθούν με δύο τρόπους, είτε σαν χυμός είτε ως ωμό αποφλοιωμένο και διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες. Το κοινό πορτοκάλι, το ομφαλό πορτοκάλι και το πορτοκάλι με το χρώμα του αίματος, το οποίο οφείλεται σε ανθοκυανίνες δίνοντας έτσι το συγκεκριμένο χρώμα στην τρίτη κατηγορία. Η δομή του περιβάλλεται από το περικάρπιο δηλαδή την φλούδα που προαναφέρθηκε και το ενδοκάρπιο (πούλπα) το οποίο αποτελεί και το εδωδιμο μέρος του. Το περικάρπιο έχει δύο δομικά μέρη, το πρώτο είναι το εξωκάρπιο (flavedo) όπου σε αυτό υπάρχουν κύτταρα που περιέχουν καροτεροειδή, δίνοντας έτσι, το χρώμα όπως και διάφοροι αδένες όπου στους οποίους περιέχονται τα αιθέρια έλαια. Το δεύτερο είναι το μεσοκάρπιο (albedo) με λευκή όψη και σπογγώδες υφή που περιέχει ουσίες όπως φλαβονοειδή, λιμονοειδή και πηκτίνη με αποτέλεσμα πολλές φορές η γεύση του χυμού να επηρεάζεται από αυτές. Στο εσωτερικό του πορτοκαλιού εκτός από τους θύλακες με τον χυμό υπάρχουν και τα σπόρια καθώς και ο πυρήνας του φρούτου (A 2013). Η **Εικόνα 2.4** αναφέρεται στην ανατομία του πορτοκαλιού.



Εικόνα 2.4. Ανατομία Πορτοκαλιού (A 2016).

-Ως γνωστών το πορτοκάλι είναι πλούσιο σε βιταμίνες όπως βιταμίνη C, φολικό οξύ (βιταμίνη B9, κάλιο, θειαμίνη, φυτικές ενώσεις, φαινολικά (εσπεριδίνη, ανθοκυανίνες), καροτενοειδή (λυκοπένιο) και κιτρικό οξύ (Healthline.com 2019). Περιέχει ακόμη οργανικά οξέα από τα οποία εξαρτάται η οξύτητα του, υδατάνθρακες όπου επίσης διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη γεύση και το χρώμα του πορτοκαλιού (ενδεικτικά είναι η γλυκόζη, η φρουκτόζη και η σακχαρόζη), ανόργανα συστατικά με την πλειοψηφία αυτών να ανήκει στα μεταλλικά στοιχεία εκ των οποίων αρκετά προαναφέρθηκαν. Επίσης περιέχει λιπίδια (στεροειδή και αλειφατικά συστατικά), αζωτούχες ενώσεις (πρωτεΐνες, ένζυμα, ελεύθερα αμινοξέα και αμίνες), φαινολικές ενώσεις (φλαβονόες) και αρωματικές ενώσεις (αλδεΐδες, αλκοόλες, εστέρες, κετόνες και τερπένια) (A 2013). Παράλληλα προστατεύει την ανθρώπινη υγεία από παθήσεις της καρδιάς, προλαμβάνει την αναιμία και τις πέτρες στα νεφρά (Healthline.com 2019). Άξιο αναφοράς είναι ότι η χώρα μας βρίσκεται στην τρίτη θέση των ευρωπαϊκών χωρών στην καλλιέργεια εσπεριδοειδών και συγκεκριμένα δέντρων πορτοκαλιού με τα στοιχεία αυτά να προκύπτουν από την Eurostat και να κατανέμονται ως εξής στον πίνακα που ακολουθεί. Παρατηρούμε πως το 2002 σε σχέση με το 2007 έχουμε μείωση στην καλλιέργεια που ανέρχεται στο $\cong 1.8\%$. Στη συνέχεια μεταξύ του 2007 και του 2012 είναι εμφανές ότι η μείωση καταλαμβάνει μεγαλύτερο ποσοστό της τάξης του $\cong 16.7\%$. Τέλος, βλέπουμε, συγκριτικά με το 2012, το 2017 υπάρχει μια μικρή αύξηση στην καλλιέργεια πορτοκαλιών της τάξης του $\cong 6\%$ (Naftemporiki.gr n.d.) Τα στοιχεία παρουσιάζονται στον **Πίνακας 2.1**

Πίνακας 2.1. Ποσότητες δέντρων πορτοκαλιού ανά Ευρωπαϊκή Χώρα (Eurostat n.d.)

Χώρες	2002	2007	2012	2017
Ισπανία	131,435	158,824	149,971.11	135,092.23
Ιταλία	76,042.2	73,785.9	77,518.88	78,347.71
Ελλάδα	33,029.1	32,439.9	27,017.50	28,783.71
Πορτογαλία	11,582	12,416	10,744.93	12,201.52
Κύπρος	0	1,554	1,201.31	1,108.67
Βέλγιο	0	0	0	0
Βουλγαρία	0	0	0	0
Τσεχία	0	0	0	0
Δανία	0	0	0	0
Γερμανία (έως το 1990 πρώην έδαφος της FRG)	0	0	0	0
Εσθονία	0	0	0	0
Ιρλανδία	0	0	0	0
Γαλλία	28.96	28.55	801.58	0
Κροατία	0	0	0	0
Λετονία	0	0	0	0
Λιθουανία	0	0	0	0
Λουξεμβούργο	0	0	0	0
Ουγγαρία	0	0	0	0
Μάλτα	0	0	0	0
Ολλανδία	0	0	0	0
Αυστρία	0	0	0	0
Πολωνία	0	0	0	0
Ρουμανία	0	0	0	0
Σλοβενία	0	0	0	0
Σλοβακία	0	0	0	0
Φινλανδία	0	0	0	0
Σουηδία	0	0	0	0
Ηνωμένο Βασίλειο	0	0	0	0

Καθώς η παραγωγή πορτοκαλιών όλο και αυξάνεται με τα τελευταία νούμερα να αγγίζουν τους 67 τόνους (εκ των οποίων 18.5 χρησιμοποιούνται για επεξεργασία) παγκοσμίως το έτος 2016 (Tsouko et al. 2020), είναι σημαντικό να αναφερθούν οι τρόποι με τους οποίους μπορούν να αξιοποιηθούν τα απόβλητα των πορτοκαλιών. Εξαιτίας των φλαβονοειδών, τα πορτοκάλια έχουν αρκετά υψηλό βιομηχανικό δυναμικό. Λόγω της φλούδας τους, αποτελούν μια φυσική πηγή βιοδραστικών ενώσεων με χρήση στην παραγωγή εναλλακτικών καυσίμων. Ακόμη τα απόβλητα αυτά, βρίσκουν χρήση σε μικροβιακές κυψέλες καυσίμου με σκοπό την παραγωγή βιοηλεκτρικής ενέργειας (Gaur et al. 2020). Κύρια χρήση αυτού του είδους αγροβιομηχανικών αποβλήτων είναι η παραγωγή ζωοτροφών οι οποίες όμως, λόγω των συστατικών του πορτοκαλιού είναι χαμηλής ποιότητας. Ωστόσο, είναι απαραίτητα για την ορθή χρήση των αποβλήτων στις ζωοτροφές, εξαιτίας των υψηλών επιπέδων πρωτεΐνης, τα χαμηλά επίπεδα πηκτίνης και ακατέργαστων ινών (Zhou et al. 2019). Οι τρόποι παραγωγής των ζωοτροφών είναι η αναερόβια χώνευση και η κομποστοποίηση. Επίσης τα υπολείμματα πορτοκαλιού με την μορφή υγρών αποβλήτων από εργοστάσια, επεξεργάζονται με τους βιολογικούς καθαρισμούς της κάθε περιοχής. Υπάρχουν ακόμη τρόποι αξιοποίησης των υπολειμμάτων πορτοκαλιού ως λίπασμα, ως γλυκά δηλαδή ζαχαρωτά ή ως σιρόπι για την παρασκευή γλυκών (Pellera 2010). Μετά την εκχύλιση, η φλούδα είναι πλούσια σε συστατικά και μπορεί να εμπλουτίσει τον χυμό προσδίδοντας γεύση. Τέλος, δεν πρέπει να αμεληθεί ότι κατά την παραγωγής των εσπεριδοειδών μπορεί να δημιουργηθούν μύκητες και διάφοροι άλλοι χημικοί παράγοντες με αποτέλεσμα να μειώνεται όχι μόνο η ποιότητα αλλά και η ασφάλεια του υλικού (Bechlin et al. 2020).

2.1.2 Απόβλητα Καφέ

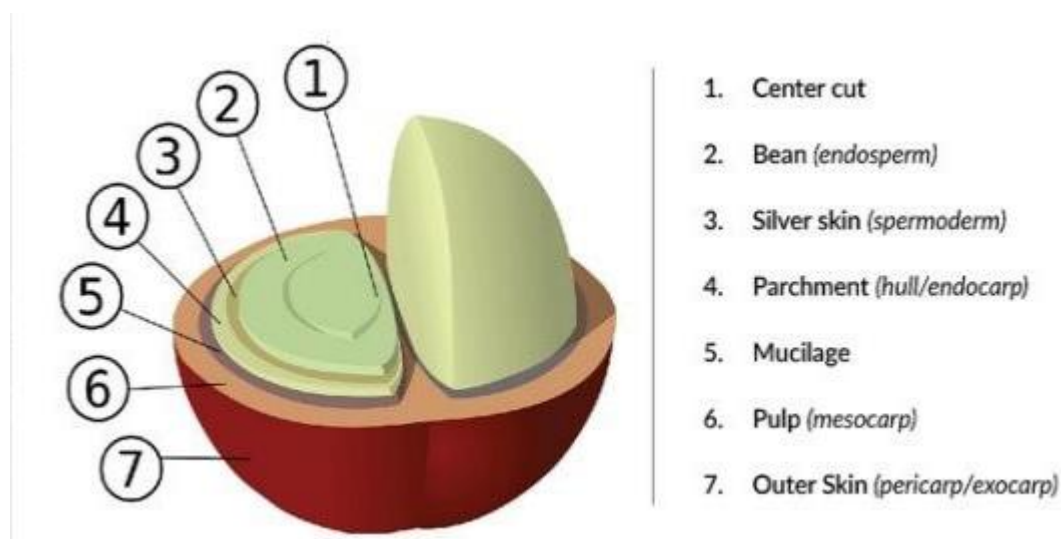
Οι ανάγκες για την παραγωγή καφέ ολόένα και αυξάνονται καθώς κάθε μέρα όλο και περισσότεροι άνθρωποι το επιλέγουν σαν ένα καθημερινό ρόφημα και όχι μόνο μία φορά την ημέρα λόγω των ιδιοτήτων του. Το καφεόδεντρο αποτελεί ένα τροπικό αιθαλή φυτό από το οποίο συλλέγονται οι σπόροι του και η ανάπτυξη του εξαρτάται από διάφορες κλιματικές συνθήκες όπως θερμοκρασία (23-28°C) και βροχόπτωση (1.500-2000 mm/year), ενώ η παραγωγή σπόρων ξεκινάει μετά από 3-4 χρόνια (René Coste 2018). Ο καφές espresso ξεκίνησε από την Γαλλία το 1822 καθώς δημιουργήθηκε η πρώτη μηχανή espresso. Ωστόσο οι Ιταλοί ήταν αυτοί που ολοκλήρωσαν την μηχανή αυτή και έτσι παράχθηκε το εκχύλισμα του καφέ με αποτέλεσμα να γίνει το διασημότερο αφέψημα (Afetcoffee.gr n.d.). Μερικές λοιπόν από τις ιδιότητες του καφέ είναι η θετική επίδραση στους σκελετικούς μυς, η βελτίωση στην πρόσληψη της ινσουλίνης, βοηθάει στην αναγέννηση μυών που έχουν τραυματιστεί και ενεργεί προστατευτικά σε διάφορες μορφές καρκίνου (παχέος εντέρου, ήπαρ, μαστού). Ακόμη η κατανάλωση καφέ (3-4 φλυτζάνια σε ημερήσια βάση) εμποδίζει την εμφάνιση διαβήτη τύπου II και βοηθάει στην καταπολέμηση της κατάθλιψης μέσω των συστατικών που περιέχει ο καφές όπως καφεΐνη, χλωρογενικό οξύ, φερουλικό οξύ και καφεϊκό οξύ (Huffingtonpost.gr 2018). Η χώρα παραγωγής του καφέ είναι η Βραζιλία με τα καλλιεργήσιμα είδη να είναι δύο, το πρώτο είναι η *Coffea Arabica* (75% της παγκόσμιας παραγωγής) και το δεύτερο η *coffea canephora* ή *coffea robusta* (25% της παγκόσμιας παραγωγής) (Dattatraya Saratale et al. 2020; Πολυξένη 2013). Στη συνέχεια ακολουθεί ο **Πίνακας 2.2** με τις χώρες παραγωγής του καφέ από όλο τον κόσμο.

Πίνακας 2.2. Χώρες παραγωγής καφέ (Worldatlas.com n.d.)

Κατάταξη	Χώρα	Παραγωγή Καφέ (Metric Tons)	Παραγωγή Καφέ (Pounds)
1	Βραζιλία	2,592,000	5,714,381,000
2	Βιετνάμ	1,650,000	3,637,627,000
3	Κολομβία	810,000	1,785,744,000
4	Ινδονησία	660,000	1,455,050,000
5	Εθιοπία	384,000	846,575,000
6	Ονδούρα	348,000	767,208,000
7	Ινδία	348,000	767,208,000
8	Ουγκάντα	288,000	634,931,000
9	Μεξικό	234,000	515,881,000
10	Γουατεμάλα	204,000	449,743,000
11	Περου	192,000	423,287,000
12	Νικαράγουα	132,000	291,010,000
13	Κίνα (2013/14 est.)[2]	116,820	257,544,000
14	Ακτή Ελεφαντοστού	108,000	238,099,000
15	Κόστα Ρίκα	89,520	197,357,000
16	Κένυα	49,980	110,187,000
17	Παπούα Νέα Γουινέα	48,000	105,821,000
18	Τανζανία	48,000	105,821,000
19	Ελ Σαβαδόρ	45,720	100,795,000
20	Εκουαδόρ	42,000	92,594,000
21	Καμερούν	34,200	75,398,000
22	Λάος	31,200	68,784,000
23	Μαδαγασκάρη	31,200	68,784,000
24	Γκαμπόν	30,000	66,138,000
25	Ταϊλάνδη	30,000	66,138,000
26	Βενεζουέλα	30,000	66,138,000
27	Δομινικανή Δημοκρατία	24,000	52,910,000
28	Αϊτή	21,000	46,297,000
29	Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό	20,100	44,312,000
30	Ρουάντα	15,000	33,069,000
31	Μπουρουντί	12,000	26,455,000
32	Φιλιππίνες	12,000	26,455,000
33	Τόγκο	12,000	26,455,000
34	Γουινέα	9,600	21,164,000
35	Υεμένη	7,200	15,873,000
36	Κούβα	6,000	13,227,000
37	Παναμάς	6,000	13,227,000
38	Βολιβία	5,400	11,904,000

39	Ανατολικό Τιμόρ	4,800	10,582,000
40	Κεντροαφρικανική Δημοκρατία	3,900	8,598,000
41	Νιγηρία	2,400	5,291,000
42	Γκάνα	2,220	4,894,000
43	Σιέρα Λεόνε	2,160	4,761,000
44	Ανγκόλα	2,100	4,629,000
45	Τζαμάϊκα	1,260	2,777,000
46	Παραγουάη	1,200	2,645,000
47	Μαλάουι	960	2,116,000
48	Τρινιντάντ και Τομπάγκο	720	1,587,000
49	Ζιμπάμπουε	600	1,322,000
50	Λιβηρία	360	793,000

Εξαιτίας της μεγάλης ζήτησης καφέ, υπάρχει και μεγάλη παραγωγή αποβλήτου όχι μόνο από την παραγωγή του ροφήματος αλλά και από το ίδιο το φυτό και τους κόκκους κατά την επεξεργασία του. Εκτιμάται ότι περίπου το 50% του καφέ απορρίπτεται ώστε να παραχθεί το τελικό προϊόν που είναι έτοιμο για εμπορευματοποίηση. Ο τεράστιος όγκος αποβλήτων καφέ, συνήθως δεν εναποτίθεται σωστά, με αποτέλεσμα την πρόκληση περιβαλλοντικών προβλημάτων τα οποία δεν μπορούν να αμεληθούν εξαιτίας του μεγάλου όγκου τους. Κυρίως τα συστατικά που προαναφέρθηκαν αλλά οι τανίνες και οι πολυφαινόλες είναι υπεύθυνες για την περιβαλλοντική ρύπανση που δημιουργείται από τα υπολείμματα καφέ. Προκειμένου να φτάσει ο καφές σε τελική μορφή για την εμπορευματοποίηση του, υπόκειται σε μια επεξεργασία η όπου αφαιρείται το εξωτερικό του τμήμα άρα προκύπτει μεγάλη ποσότητα οργανικής ύλης. Η λιγνίνη που υπάρχει στα απόβλητα αυτά θεωρείται τοξική για κάποιους μικροοργανισμούς ενώ ταυτόχρονα είναι υπεύθυνη για την παρεμπόδιση της μικροβιακής υποβάθμισης (Passos et al. 2018).



Εικόνα 2.5. Δομικά μέρη του κόκου καφέ (Redberrycoffee.co.id 2017).

Τα δομικά μέρη του κόκκου **Εικόνα 2.5** είναι κατά κύριο λόγο ο πολτός, το εξωτερικό δέρμα και η περγαμηνή όπου σε αυτά υπάρχει μεγάλο ποσοστό ζυμώσιμων σακχάρων (Carvalho et al. 2018). Ο πολτός και ο φλοιός του καφέ, σε ένα μικρό ποσοστό, βρίσκουν διάφορες χρήσεις μετά την επεξεργασία, μερικές εκ των οποίων είναι τα λιπάσματα και οι ζωοτροφές. Επίσης οι φλοιοί του καφέ είναι κατάλληλοι για εναπόθεση στο περιβάλλον καθώς λόγω των ιδιοτήτων τους διατηρούν την υγρασία στο έδαφος μέσω της οποίας το έδαφος παραμένει γόνιμο για διάφορα είδη καλλιεργειών (Dattatraya Saratale et al. 2020). Ακόμη βρίσκουν χρήση ως υπόστρωμα για την καλλιέργεια μανιταριών διαφορετικών ειδών, όπως και για διαδικασίες ζύμωσης με σκοπό την παραγωγή ενζύμων, οργανικών οξέων και βιοαιθανόλη (Carvalho et al. 2018; Dattatraya Saratale et al. 2020). Ένας άλλος τρόπος αξιοποίησης του χρησιμοποιημένου καφέ είναι η δημιουργία μπρίκετ με σκοπό την κάλυψη διαφόρων ενεργειακών αναγκών εξαιτίας της υψηλής θερμογόνου δύναμης που παρουσιάζουν (Πολυξένη 2013).

2.2 Διαχείριση Αγρο-βιομηχανικών Αποβλήτων

Αγρο-βιομηχανικό απόβλητο νοείται κάθε ουσία ή αντικείμενο που συνδέεται με εγκαταστάσεις που δραστηριοποιούνται στη γεωργία (Maragkaki 2018). Στις μέρες μας σε καθημερινή βάση παράγεται μια τεράστια ποσότητα αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων καθώς όλο και περισσότεροι άνθρωποι επιλέγουν την έναρξη δραστηριοτήτων που έχουν άμεση συσχέτιση με τον πρωτογενή τομέα και συγκεκριμένα την γεωργία. Οι κατηγορίες των αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων ποικίλουν καθώς προέρχονται είτε από βιομηχανική δραστηριότητα όπως γαλακτοβιομηχανίες, βιομηχανίες παραγωγής χυμών, ζυθοποιίες, οινοποιίες, αλλά και συσκευαστήρια φρούτων, λαχανικών και κρεάτων. Επίσης δεν πρέπει να αμεληθούν τα ζωικής προέλευσης και τα απόβλητα από καλλιέργειες φρούτων και λαχανικών. Λόγω του μεγάλου όγκου τους η διαχείριση τους χρήζει αντιμετώπισης καθώς είναι ευμετάβλητα και αποτελούνται από υψηλό οργανικό φορτίο ενώ ταυτόχρονα, η εποχικότητα διαδραματίζει επίσης σημαντικό ρόλο (Fragkou 2019). Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι αξιοποίησης των αποβλήτων αυτών καθώς αποτελούν ένα πολύ σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα μερικές εκ των οποίων είναι η άμεση παραγωγή ενέργειας είτε η έμμεση που διαχωρίζεται σε υγρή ή σε αέρια (Pellera 2010). Η υγρή μορφή αποτελείται κυρίως από τα βιοκαύσιμα δηλαδή καύσιμα από λιγνοκυτταρινικό υλικό. Τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα είναι η βιοαιθανόλη και το biodiesel, ενώ η αέρια μορφή, είναι το βιοαέριο σε συνθήκες αναερόβιας χώνευσης, το οποίο παράγεται σε εγκαταστάσεις παραγωγής βιοαερίου. Το βιοαέριο έχει πολλά πλεονεκτήματα όπως ότι είναι μια πράσινη μορφή ενέργειας που ουσιαστικά παράγεται από την επαναχρησιμοποίηση των αποβλήτων αλλά και παράγει διάφορα είδη λιπασμάτων με υψηλή ποιότητα υποπροϊόντων. Προκειμένου να φτάσει στην αξιοποιήσιμη μορφή του, περνά από μια πληθώρα διεργασιών όπως υδρόλυση, οξινογένεση, ακετογένεση και μεθανογένεση. Αποτελείται από μεθάνιο (CH_4) ($\cong 40\text{-}65\% \text{ v/v}$), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) ($\cong 35\text{-}55\% \text{ v/v}$) ενώ ταυτόχρονα υπάρχουν μικρές ποσότητες υδρόθειου (H_2S) ($\cong 0.1\text{-}3\% \text{ v/v}$) όπως και ίχνη διάφορων ρύπων (Karoor, Ghosh, Tyagi, et al. 2020). Αξιοποιώντας την αιθανόλη ως εναλλακτικό καύσιμο, περιορίζεται το φαινόμενο όχι μόνο της υπερθέρμανσης του πλανήτη αλλά και της περιβαλλοντικής ρύπανση (Stauroula 2012). Ωστόσο, η συνεχόμενη ζήτηση προϊόντων με λιγνίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη για την επαναχρησιμοποίησή τους, θα επιφέρει αύξηση στην παραγωγή τέτοιου είδους καυσίμων (Sanchez et al. 2016). Μια ακόμη χρήση των αποβλήτων είναι ως ζωοτροφές και σαν υπόστρωμα για την ανάπτυξη μυκήτων μέσω των οποίων παράγονται διάφορα ένζυμα

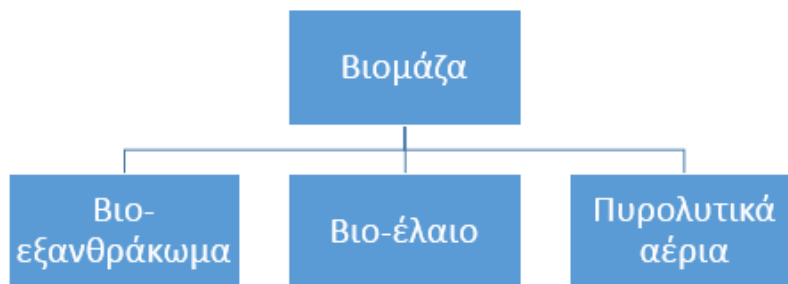
(Dattatraya Saratale et al. 2020; Pelleria 2010). Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει στην στο παραγόμενο εδαφοβελτιωτικό που μπορεί να δημιουργηθεί από τα αγροβιομηχανικά απόβλητα, τα βιο-αποδομήσιμα συνθετικά υλικά, εναλλάκτες ανιόντων, αλλά και η κατασκευή δομικών υλικών όπως τούβλα ώστε να μειωθεί το βάρος της κατασκευής (Pelleria 2010; Stauroula 2012). Σημαντική κατηγορία διαχείρισης των αγρο-βιομηχανικών αποβλήτων είναι η χρήση τους για κατακράτηση βαρέων μετάλλων όπως χαλκός, μόλυβδος, υδράργυρος, κάδμιο κ.α. Τα υλικά αυτά μετατρέπονται σε προσροφητικά υλικά απευθείας δηλαδή χωρίς κάποια επεξεργασία είτε μέσω θερμικών τεχνολογιών όπως η πυρόλυση, παράγοντας έτσι ένα υλικό με ιδιότητες ενεργού άνθρακα, αξιοποιώντας έτσι σημαντικό ποσοστό των αποβλήτων και περιορίζοντας σε ένα βαθμό το πρόβλημα της ρύπανσης (Pelleria 2010).

2.2.1 Θερμικές Τεχνολογίες

Με τον όρο θερμικές τεχνολογίες ή καλύτερα θερμικές μέθοδοι, νοείται η μετατροπή του αρχικού μας υλικού σε κάτι διαφορετικό όχι μόνο στην όψη αλλά και στις ιδιότητες που εμφανίζονται σε αυτό (αύξηση πορώδους ή ευθραυστότητας). Στη συνέχεια περιγράφεται η τεχνολογία της πυρόλυσης. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι αλλάζουν τόσο οι φυσικές ιδιότητες του υλικού όσο και οι χημικές προσδίδοντας με αυτόν τον τρόπο νέες ικανότητες αξιοποίησης του αρχικού δείγματος (Kaczor, Buliński, and Werle 2020). Συγκρίνοντας το αρχικό υλικό με το επεξεργασμένο θα δούμε πως το πυρολυμένο είναι σαφώς καλύτερο από το αρχικό καθώς μέσω των διεργασιών αυτών το δείγμα ομογενοποιείται, γίνεται υδρόφοβο, μειώνεται η περιεκτικότητα του σε υγρασία και αποκτά υψηλότερη θερμιδική αξία (Szwaja, Poskart, and Zajemska 2019). Προκειμένου να μην αξιοποιείται η παραγόμενη βιομάζα, πρέπει να εφαρμόζονται αποτελεσματικά οι τεχνολογίες βελτίωσης της, ώστε να επιτευχθεί ο στόχος για την παραγωγή «πράσινης ενέργειας» (Kaczor et al. 2020). Ο τομέας αυτός δημιουργεί ένα νέο επιστημονικό ενδιαφέρον με αποτέλεσμα όλο και περισσότερες έρευνες σε όλο τον κόσμο να λαμβάνουν χώρα.

2.2.1.1 Η μέθοδος της πυρόλυσης

Η πυρόλυση είναι μια από τις πιο γνωστές θερμικές μεθόδους μετατροπής του αρχικού προϊόντος σε κάτι νέο, με διαφορετικές και ταυτόχρονα καλύτερες ιδιότητες με σκοπό την αξιοποίηση τους σε διάφορους τομείς. Κατά την διεργασία αυτή που είναι εξαιρετικά ενδόθερμη και χρειάζεται μια εξωτερική πηγή που θα την τροφοδοτεί ενέργεια (Pelleria 2010), το υλικό θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (300-900°C) (Georgios 2012), απουσία οξυγόνου με αποτέλεσμα τα οργανικά μέρη της πρώτης ύλης να αποσυντίθενται παράγοντας πυρολυτικά αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα. Τα υγρά κλάσμα είναι το βιο-έλαιο ενώ το στερεό βιολογικό φορτίο είναι πλούσιο σε άνθρακα (ξυλάνθρακας) και μικρές ποσότητες τέφρας (Kan, Strezon, and Evans 2016).



Εικόνα 2.6. Προϊόντα Πυρόλυσης της Βιομάζας

➤ Το **βιο-έλαιο** (bio-oil) όπως προαναφέρθηκε συναντάται σε πυρόλυση βιομάζας και είναι το υγρό κλάσμα της διεργασίας αυτής. Η όψη του είναι καφέ σκούρο με το νερό να καταλαμβάνει μεγάλη ποσότητα του ενώ οι ιδιότητες που το χαρακτηρίζουν είναι το υψηλό ιξώδες και η υψηλή πυκνότητά του. Περιλαμβάνει αρκετές οξυγονωμένες οργανικές ενώσεις (κετόνες, αλδεΐδες κ.α), ρητίνες, φουράνια, αρωματικές ενώσεις, διάφορα οξυγονικά άλατα κ.α (Kan et al. 2016; Pelleria 2010). Όταν το παραγόμενο βιο-έλαιο επεξεργαστεί περεταίρω τότε βρίσκει χρήσεις ως βιοκαύσιμο (βιο-πετρέλαιο). Στις περιπτώσεις που αξιοποιούμε την βιομάζα για τέτοιου είδους παραγωγή, υπάρχουν δύο είδη πυρόλυσης, η αργή και η γρήγορη που θα αναλυθούν στην συνέχεια (Kan et al. 2016). Όσον αφορά την αργή πυρόλυση, αυτή συμβαίνει σε θερμοκρασία (450-650 °C) ενώ το μέγεθος των σωματιδίων δεν πρέπει να ξεπερνά τα 2 χιλιοστά (mm). Τα προϊόντα της είναι το βιο-έλαιο, αέριο και άνθρακας με την απόδοση της να κυμαίνεται μεταξύ του 60-70% κ.β. Στην δεύτερη κατηγορία που αφορά την γρήγορη πυρόλυση (flash) έχουμε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες (800-1000 °C) και το επιτρεπόμενο μέγεθος των σωματιδίων ανέρχεται στα 200 χιλιοστά (mm). Η απόδοση που έχει υπολογιστεί είναι περίπου 75% κ. β. (Kan et al. 2016). Τέλος, τα βιο-έλαια βρίσκουν χρήσεις και στην φαρμακευτική, τις βιομηχανίες, ως εδαφοβελτιωτικό αλλά και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή χημικών (φαινόλες) (Kan et al. 2016).

➤ Το **πυρολυτικό αέριο** (pyrolytic gas) είναι ένα από τα τρία προϊόντα της πυρόλυσης. Αποτελείται από διάφορες προσμίξεις αερίων όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογόνο (H₂), μικρές ποσότητες υδρογονανθράκων όπως (CH₄), αιθάνιο (C₂H₆), αιθυλένιο (C₂H₄) και ελάχιστες ποσότητες διαφόρων άλλων αερίων όπως προπάνιο (C₃H₈), οξείδια του αζώτου (NO_x), οξείδια του θείου (SO_x) και διάφορες αλκοόλες χαμηλού άνθρακα (Kaczor et al. 2020; Kan et al. 2016). Το αέριο αυτό παρουσιάζει υψηλή θερμογόνο δύναμη της τάξης του 12500 – 46000 kJ/Nm³ κάτι που μπορεί να βρει χρήσεις σε διάφορες εγκαταστάσεις ως παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Pelleria 2010). Μια ακόμη χρήση του πυρολυτικού αερίου προκύπτει μέσω της υψηλής θερμοκρασίας του,

επιστρέφοντας στον αντιδραστήρα όπου πραγματοποιείται η πυρόλυση ως άν φέρον αέριο (Kan et al. 2016).

☞ Το **βιο-εξανθράκωμα** (biochar) είναι το τρίτο κλάσμα που παράγεται κατά τη διεργασία της πυρόλυσης. Είναι ένα οργανικό προϊόν, πορώδες στερεό πλούσιο σε άνθρακα όπου κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό μεταβάλλοντας έτσι τις ιδιότητες του εδάφους (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, πορώδες, ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και επίπεδα θρεπτικής αξίας) με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι αποδόσεις των καλλιεργειών (Liu et al. 2018; Shaaban et al. 2018). Δεν πρέπει να αμεληθεί ότι όταν το βιοεξανθράκωμα εναποτίθεται στο έδαφος, τότε λόγω των ιδιοτήτων του, περιορίζονται σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα καθώς εξαιτίας των διαφόρων συμπλόκων που δημιουργούνται, αυτά προσροφούν τα διάφορα φυτοφάρμακα όπως ζιζανιοκτόνα. Με αυτόν τον τρόπο περιορίζεται τόσο η ρύπανση του εδάφους όσο και του υδροφόρου ορίζοντα και ως φυσική συνέχεια η θάλασσα και το πόσιμο νερό που εισέρχεται στο σπίτι μας (Shaaban et al. 2018). Οι ιδιότητες του biochar εξαρτώνται από το αρχικό υλικό. Διαφορετικά υλικά προσδίδουν διαφορετικές ιδιότητες στο προϊόν της πυρόλυσης με αποτέλεσμα όταν αυτά συγκριθούν να βλέπουμε όχι μόνο διαφορετικές ιδιότητες αλλά και διαφορές στην ποιότητα. Σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του τελικού υλικού διαδραματίζει και η διαδικασία της πυρόλυσης δηλαδή η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής, το οξυγόνο, ο ρυθμός θέρμανσης, η πίεση και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στη συνέχεια (Kazemi et al. 2020; Shaaban et al. 2018). Για την κατακράτηση φυτοφαρμάκων και γενικά ρύπων όπως προαναφέρθηκε σημαντική παράμετρος προς εξέταση αποτελεί η επιφάνεια του εξανθράκωματος όπως και το πορώδες του. Όσο μεγαλύτερο το πορώδες τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η προσρόφηση των ουσιών (Georgios 2012; Kazemi et al. 2020; Liu et al. 2018). Υπάρχουν τρεις κατηγορίες που διακρίνεται το πορώδες οι οποίες εμφανίζονται στον **Πίνακας 2.3** που ακολουθεί.

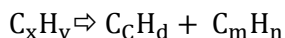
Πίνακας 2.3. Κατηγορίες πορώδους (Georgios 2012; Kazemi et al. 2020)

Είδη Πορώδους	Μέγεθος (nm)
Μικροπορώδη	<2
Μεσοπορώδη	2-50
Μακροπορώδη	>50

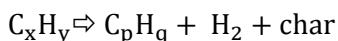
Με διάφορες τεχνικές όπως αύξηση της θερμοκρασίας ή του ρυθμού θέρμανσης μπορούμε να πετύχουμε μεγαλύτερο μέγεθος πόρων αυξάνοντας έτσι την απόδοση της κατακράτησης ουσιών (Kazemi et al. 2020). Ανάλογα με την θερμοκρασία διεξαγωγής της διεργασίας, η δομή του biochar τροποποιείται δηλαδή σε θερμοκρασίες εκατέρωθεν των 400°C κατά το πλείστων εμφανίζεται μια άμορφη δομή. Στον αντίποδα, με θερμοκρασίες 700°C και πάνω έχει παρατηρηθεί μια “κρυσταλλική δομή με ισχυρά συζευγμένες αρωματικές ενώσεις” (Georgios 2012) ενώ εμφανίζεται γραφιτική δομή όσο αυξάνει παραπάνω η θερμοκρασία (Georgios

2012; Kazemi et al. 2020). Εκτός από την χρήση του biochar σαν εδαφοβελτιωτικό όπως προαναφέρθηκε, το υλικό αυτό βρίσκει χρήσεις και στον επιστημονικό κλάδο ως προσροφητικό υλικό με αποτέλεσμα να απομακρύνει βαρέα μέταλλα από υδατικά διαλύματα. Η ικανότητα αυτή οφείλεται στη ειδική επιφάνεια του που ορίζεται ως η συνολική επιφάνεια των πόρων προς την συνολική μάζα του βιοεξανθρακώματος (You et al. 2017). Η χρήση βιομάζας για την παραγωγή biochar ως προσροφητικό μέσο κάνει την μέθοδο όχι μόνο φθηνότερη αλλά και φιλική προς το περιβάλλον συγκριτικά με την χρήση χημικών υλικών (Kazemi et al. 2020).

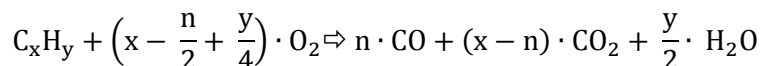
Η πυρόλυση χρησιμοποιείται για εμπορικούς λόγους συνήθως καθώς μέσω αυτής παράγονται διάφορα καύσιμα, διαλύτες καθώς και χημικών και άλλων προϊόντων που έχουν ως βασικό και αρχικό υλικό τους την βιομάζα (MAGLOIRE 2013; Pelleria 2010). Κατά κύριο λόγο τα προϊόντα της πυρολυμένης βιομάζας είναι ο άνθρακας, το οξυγόνο, το άζωτο, το θείο, η τέφρα, η υγρασία, το χλώριο, το φθόριο, ο υδράργυρος και ορισμένα ακόμα βαρέα μέταλλα (Kaczor et al. 2020). Ο σκοπός της πυρόλυσης είναι να μετατραπεί εξ ολοκλήρου η αρχική ποσότητα που εισάγεται σε τελική, ωστόσο αυτό είναι απίθανο καθώς γνωρίζουμε ότι καμία διεργασία δεν μπορεί να έχει 100% απόδοση, οπότε οι συνθήκες πρέπει να είναι όσο το δυνατόν ιδανικότερες για την επίτευξη της μεγαλύτερης απόδοσης (Kaczor et al. 2020). Όταν λαμβάνει χώρα η διεργασία της πυρόλυσης, ξεκινάει μια πληθώρα αντιδράσεων όπως αφυδάτωση, αποπολυμερισμός, ισομερισμός, αρωματισμός, αποκαρβοξυλίωση και φόρτιση (Kan et al. 2016). Σύμφωνα με έρευνες (Kan et al. 2016) γνωρίζουμε ότι υπάρχουν τρία βασικά στάδια που λαμβάνουν χώρα. Αρχικό στάδιο είναι η εξάτμιση της υγρασίας που περιέχεται στο υλικό μας, έπειτα αρχίζει η πρωτογενής αποσύνθεση και σαν τελικό στάδιο έχουμε τις “δευτερεύουσες αντιδράσεις (πυρόλυση και επαναπολυμερισμός)”. Λόγω χαμηλού κόστους και για τον περιορισμό του μεγάλου όγκου αποβλήτων συχνά χρησιμοποιούμε βιομάζα για την διεργασία της πυρόλυσης με την αποσύνθεση της να ξεκινά μεταξύ των θερμοκρασιών 200-400°C. Η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη είναι τα βασικά συστατικά της βιομάζας, με την κυτταρίνη να έχει χημικό σύμβολο $(C_6H_{10}O_5)_n$, η ημικυτταρίνη έχει χημικό σύμβολο $(C_5H_8O_4)_n$ και η λιγνίνη $(C_{31}H_{34}O_{11})_n$ όπου η είναι ο αριθμός υπολειμμάτων της γλυκόζης. Η θερμοκρασία αποσύνθεσης των προαναφερόμενων συστατικών συμβαίνει στους 250-350°C ξεκινώντας με την ημικυτταρίνη, ακολουθεί η κυτταρίνη με θερμοκρασία 325-400°C και τέλος η λιγνίνη που απαιτεί την υψηλότερη θερμοκρασία η οποία ανέρχεται στους 300-550°C λόγω της σταθερότητας που παρουσιάζει (Kan et al. 2016). Κατά την διεργασία της πυρόλυσης λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις. Αρχικά ξεκινάει η διάσπαση των οργανικών προϊόντων με αποτέλεσμα τα αρχικά υλικά που δεν είναι τόσο πτητικά να διασπώνται σε νέα με μεγαλύτερη πτητική ικανότητα (Pelleria 2010) με την ακόλουθη αντίδραση να περιγράφει την αντίδραση:



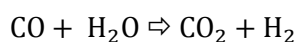
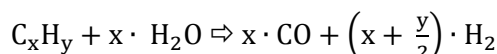
Εκτός από τις αντίδρασης διάσπασης, ταυτόχρονα δημιουργείται το υπόλειμμα που είναι πλούσιο σε άνθρακα (char) εξαιτίας των συμπυκνώσεων, των αφυδρογονώσεων και των αντιδράσεων σχηματισμού δακτυλίων με την εξής αντίδραση (Pelleria 2010):



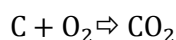
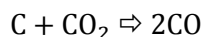
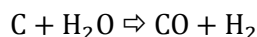
Όπως προαναφέρθηκε η πυρόλυση είναι η θέρμανση του υλικού απουσία οξυγόνου, όμως στην πειραματική μέθοδο είναι γνωστό είναι απίθανο να υπάρξει ολοκληρωτική απουσία οξυγόνου, οπότε λαμβάνει χώρα και μερική οξειδωση με αποτέλεσμα να έχουμε παραγωγή μερικών αερίων ακόμα (CO_2 , CO) όπως προκύπτει από την αντίδραση (Pellera 2010):



Σε περιπτώσεις ύπαρξης πτητικών ή ημι-πτητικών ενώσεων, δημιουργείται το φαινόμενο της θερμικής εκρόφησης (Cpreo.org n.d.). Όταν υπάρχει νερό στο δείγμα είναι πιθανή η ύπαρξη αντιδράσεων του υλικού μας με το νερό με τη μορφή των αντιδράσεων που ακολουθούν (Pellera 2010):



Τέλος, το βιο-εξανθράκωμα που παράγεται κατά την πυρόλυση δύναται να μετατρέπεται σε διοξείδιο το άνθρακα ή οξυγόνο όπως προκύπτει από τις εξισώσεις που παρατίθενται παρακάτω (Pellera 2010):



Η πυρόλυση ως διεργασία κατηγοριοποιείται στα εξής μέρη: την αργή ή συμβατική, την γρήγορη και την ακαριαία. Με την αργή πυρόλυση έχουμε έναν αργό ρυθμό θέρμανσης της τάξης του $0.1-1^\circ\text{C}/\text{s}$ και θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ $300-700^\circ\text{C}$ με αποτέλεσμα να έχουμε παραγωγή βιο-εξανθρακώματος σε ποσοστό 35-50% (Chen et al. 2020). Ακολουθεί η γρήγορη πυρόλυση με υψηλότερο ρυθμό θέρμανσης $10-200^\circ\text{C}/\text{s}$ και θερμοκρασία μεταξύ $550-1000^\circ\text{C}$ με αποτέλεσμα να μεγιστοποιείται η παραγωγή του βιο-ελαίου. Τέλος, η ακαριαία πυρόλυση με τους υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης $1000^\circ\text{C}/\text{s}$ υπό μέτρια έως υψηλή πίεση (Chen et al. 2020). Οι τρεις αυτές κατηγορίες προσδίδουν διαφορετικές ιδιότητες στο τελικό προϊόν.

2.3 Κυκλική Οικονομία

Η κυκλική οικονομία είναι ένας στόχος που κάθε χώρα στον πλανήτη πρέπει να πετύχει για την προστασία του περιβάλλοντος. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο στόχος υπάρχουν τρεις βασικές αρχές: η **μείωση**, η **επαναχρησιμοποίηση** και η **ανακύκλωση**. Αρχικά, η μείωση αναφέρεται στην ελάττωση των εισαγόμενων προϊόντων είτε αυτά είναι ανανεώσιμα είτε όχι, ακολουθεί η επαναχρησιμοποίηση με βασικό κανόνα κάθε υλικό να χρησιμοποιείται πολλές φορές στον ίδιο τομέα ή σε διαφορετικούς τομείς για όσο διαρκεί η ζωή του και τέλος η ανακύκλωση, όπου αξιοποιούνται τα απόβλητα από διάφορα υλικά με σκοπό την επαναδημιουργία υλικών (Jun and Xiang 2011). Στις μέρες υπάρχει μεγάλη κατανάλωση πόρων, οι περισσότεροι εκ των οποίων αναγεννιούνται, όμως ο ρυθμός αναγέννησής τους είναι πολύ μικρότερος σε σχέση τον ρυθμό κατανάλωσής τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να

φθίνουν καθημερινά οι διαθέσιμες ποσότητες έως ότου φτάσουν στο τέλος τους. Η οικονομία κάθε χώρας είναι άμεσα συνδεδεμένη με αυτή τη νοοτροπία, κάτι που οδηγεί όχι μόνο σε οικονομικά προβλήματα αλλά και σε περιβαλλοντικά. Από τα 1.3 δισεκατομμύρια τόνους αποβλήτων που παράγει η Ευρώπη ετησίως τα 700 εκατομμύρια αποτελούν γεωργικά απόβλητα (Toor et al. 2017). Ειδικότερα όταν διάφορα είδη αποβλήτων όπως βιομηχανικά, αγρο-βιομηχανικά και αστικά (ηλεκτρικές συσκευές, υφάσματα, φυτικά και ζωικά υπολείμματα) (Saldarriaga-Hernandez et al. 2020) εναποτίθενται στο περιβάλλον, επέρχεται τόσο ρύπανση όσο και τα διάφορα προϊόντα παραμένουν ανεκμετάλλευτα ενώ έχουν την ικανότητα να μετατραπούν σε εκ νέου χρήσιμα προϊόντα με πληθώρα χρήσεων. Ο όρος βιομάζα, είναι γενικός και περιλαμβάνει όλα τα υλικά ζωικής και φυτικής προέλευσης. Όπως έχει προαναφερθεί, τα φυτικής προέλευσης προϊόντα βρίσκουν χρήσεις σε διάφορους τομείς όπως η ζωοτροφές και οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας καθώς η βιομάζα αποτελεί εναλλακτικό οργανικό υλικό για την παραγωγή φυσικού αερίου και αργού πετρελαίου (Sherwood 2020). Σε αυτό το σημείο έρχεται να προστεθεί ένας άλλος όρος, η βιο-οικονομία που ουσιαστικά αποτελεί την δημιουργία νέων υλικών από απόβλητα, όπου τα υλικά αυτά μπορούν να αποκτήσουν μεταπωλητική αξία αφού μετατραπούν με διάφορες τεχνολογίες ώστε να εκμηδενίσουν τα παραγόμενα απόβλητα. Μερικά παραδείγματα είναι οι ζωοτροφές, τα βιοκαύσιμα, τα βιολογικά προϊόντα και την βιομηχανία (Awasthi et al. 2020). Προκειμένου να επιτευχθεί αυτή η κυκλική οικονομία μέσω της βιομάζας πρέπει αυτή να καλύπτει τις ανάγκες του κύκλου επ' αόριστον (Sherwood 2020). Ουσιαστικά ο όρος κυκλική οικονομία έχει ως σκοπό την ανατροφοδότηση των συστημάτων που μπορεί να υπάρξει ένας κύκλος παραγωγής (Saldarriaga-Hernandez et al. 2020). Με αυτόν τον τρόπο το προϊόν, όχι μόνο δεν χάνει την αξία του αλλά την διατηρεί και μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, ιδίως εάν το τελικό προϊόν μπορεί να αξιοποιηθεί σε πολλούς τομείς, η αξία του είναι δυνατόν να αυξηθεί. Από οικονομικής απόψεως η δημιουργία μιας τέτοιας οικονομίας θα οδηγήσει σε περισσότερες θέσεις εργασίας καθώς τόσο σε επιστημονικό επίπεδο όσο και σε βιομηχανικό διότι τα εργατικά χέρια θα είναι αναγκαία για την εκπόνηση πειραμάτων που θα έχουν σκοπό την ανακάλυψη νέων χρήσεων και την παραγωγή των νέων προϊόντων (Karoor, Ghosh, Kumar, et al. 2020). Μέσω αυτών των πρακτικών, μπορούν να μειωθούν τα περιβαλλοντικά προβλήματα όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου στον γεωργικό τομέα, ταυτόχρονα το βιοαέριο μπορεί να συμβάλει σε τεράστιο βαθμό στον τομέα της θέρμανσης και των καυσίμων μειώνοντας έτσι σε μεγάλο βαθμό τους πόρους που ξοδεύονται σε αυτούς τους τομείς με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η οικονομία της χώρας και να γίνεται πιο ανταγωνιστική (Toor et al. 2017). Η **Εικόνα 2.7** που ακολουθεί απεικονίζει την κυκλική οικονομία των αποβλήτων.

CIRCULAR ECONOMY



Εικόνα 2.7. Κυκλική Οικονομία αποβλήτων (Sarwar 2017).

2.4 Βαρέα Μέταλλα

2.4.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Τα βαρέα μέταλλα είναι τα μεταλλικά στοιχεία που το ειδικό βάρος τους ξεπερνά αυτό του σιδήρου (Kigkas 2014) και αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους κινδύνους τόσο για την υγεία του ανθρώπου όσο και του περιβάλλοντος. Μερικά από τα γνωστότερα και επικινδυνότερα είναι το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος (Hg), το αρσενικό (As), το αντιμόνιο (Sb), ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni), το μαγγάνιο (Mn) και το χρώμιο (Cr) (Kigkas 2014; Peller 2010). Ανάλογα την συγκέντρωσή τους, τα βαρέα μέταλλα εμφανίζονται και ως ιχνοστοιχεία στον οργανισμό μας και είναι απαραίτητα για την σωστή λειτουργία του. Ωστόσο, όταν αυτή η συγκέντρωση αυξηθεί, τότε μετατρέπονται σε επικίνδυνα για την υγεία μας. Ανεξάρτητα από την συγκέντρωσή τους, ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος είναι τοξικά όταν βρεθούν στον οργανισμό (Kigkas 2014). Το κύριο χαρακτηριστικό της επικινδυνότητάς τους είναι ότι τα βαρέα μέταλλα δεν μπορούν να αποδομηθούν μέσω βιολογικών διεργασιών και δεν μπορούν να καταστραφούν με αποτέλεσμα να παραμένουν και να συσσωρεύονται στο περιβάλλον και να περνούν στην τροφική αλυσίδα (Komioti 2017; Peller 2010) διαταράσσοντας την υγεία όλων των ζώντων οργανισμών. Ολοένα και περισσότερο ο άνθρωπος έρχεται σε επαφή με τα βαρέα μέταλλα λόγω των δραστηριοτήτων που αναλαμβάνει είτε αυτές είναι γεωργικές είτε βιομηχανικές με τις τελευταίες να προσδίδουν σημαντικό φορτίο ρύπανσης στα ύδατα ενώ οι γεωργικές δίνουν σε μικρότερο αλλά όχι αμελητέο βαθμό φορτίο στον υδροφόρο ορίζοντα μέσω των λιπασμάτων και των φυτοφαρμάκων (Peller 2010). Παράλληλα προβλήματα ρύπανσης επέρχονται και από χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) μέσω των στραγγισμάτων σε περιπτώσεις που η εναπόθεση επικινδύνων αποβλήτων έχει γίνει με λάθος τρόπο (Peller 2010). Επίσης το πρόβλημα αυτό δεν επηρεάζει μόνο τον άνθρωπο αλλά και το περιβάλλον όπως προαναφέρθηκε λόγω των εξορύξεων, των χυτηρίων και άλλων εργασιών που ασχολούνται με μέταλλα (Ubando et al. 2021). Είναι πρότερον να αντιμετωπιστούν αυτά τα προβλήματα με σωστή διάθεση.

2.4.2 Χαλκός

Ο χαλκός είναι ένα από τα πιο επικίνδυνα βαρέα μέταλλα για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Τα κύρια χαρακτηριστικά του είναι (Kumar et al. 2021; Pelleri 2010; Pelleri et al. 2012):

- ✚ Ερυθρό χρώμα
- ✚ Κυβική κρυσταλλική δομή
- ✚ Ατομικό αριθμό 29
- ✚ Μοριακό Βάρος 63.546 g/mol
- ✚ Πυκνότητα 8.9 g/cm^3
- ✚ Ελατός και όλκιμος
- ✚ Καλός αγωγός του ηλεκτρισμού
- ✚ Σημείο βρασμού 2562°C και σημείο τήξης 1084.62°C

Εμφανίζεται στη φύση σε δύο καταστάσεις οξείδωσης Cu(I) και Cu(II) (Kumar et al. 2021). Η ημερήσια δόση χαλκού που πρέπει να λαμβάνει ο ανθρώπινος οργανισμός είναι 2 mg ώστε να λειτουργεί σωστά. Ο χαλκός όμως είναι απαραίτητος τόσο για τα φυτά όσο και για τα ζώα (Komioti 2017). Σε περιπτώσεις έλλειψης χαλκού (ο οποίος συμβάλει στον μεταβολισμό του σιδήρου από τον οργανισμό) ή λαμβανόμενης δόσης μικρότερης από την συνιστάμενη εμφανίζονται διάφορα προβλήματα στην υγεία του ανθρώπου όπως αναιμία, απομετάλλωση των οστών, ελαττώματα του συνδετικού οστού προκαλώντας αγγειακά και σκελετικά προβλήματα και υπάρχει πιθανότητα να επηρεάσει το νευρικό σύστημα (Nrv.gov.au 2014; Pelleri 2010). Η πρόσληψη του χαλκού γίνεται μέσω της τροφής από κρέας, θαλασσινά, ξηρούς καρπούς και δημητριακά (Nrv.gov.au 2014) αλλά και με την εισπνοή αέρα ή σκόνης που εμπλουτισμένο με χαλκό. Στον πίνακα που ακολουθεί **Πίνακας 2.4** προκύπτει το ανώτερο επίπεδο πρόσληψης χαλκού.

Πίνακας 2.4. Ανώτερο επίπεδο πρόσληψης χαλκού (Nrv.gov.au 2014)

Ηλικία (έτη)	Δόση ($\text{mg}/\text{Ημέρα}$)
0-1	(Πρόσληψη μέσω του γάλακτος, τροφής και φόρμουλας)
1-3	1
4-8	3
9-13	5
14-18	8
19+	10
	Εγκυμοσύνη
14-18	8
19-50	10

Αν και χρήσιμος στον οργανισμό στις συνιστώμενες ποσότητες, μέσω της έκθεσης του ανθρώπου σε αρκετά βαρέα μέταλλα όπως προαναφέρθηκε, η αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού και η μακροχρόνια έκθεση επιφέρει δυσμενείς επιπτώσεις στον οργανισμό όπως πονοκεφάλους, ζάλη, βλάβη στο ήπαρ, επηρεάζει το γαστρεντερικό σύστημα, τα νεφρά ενώ σε ακραίες περιπτώσεις οδηγεί και στον θάνατο (Araya, Olivares, and Pizarro 2007; Department of Health and Human Services 2004). Δεν πρέπει να αμεληθούν οι επιπτώσεις που προκύπτουν στον περιβάλλον από την ρύπανση με χαλκό. Λόγω της μεγάλης χρησιμότητας του, υπάρχει μια πληθώρα δραστηριοτήτων που σχετίζονται με τον χαλκό προκαλώντας περιβαλλοντικά προβλήματα σε καθημερινή βάση. Μερικές από τις χρήσεις του χαλκού είναι οι βιομηχανικές δραστηριότητες, οι επιμεταλλώσεις, οι κατασκευές σωλήνων από χαλκό, τα ναυπηγεία, κατασκευές ηλεκτρικών καλωδίων, οδοντιατρικά υλικά, χάλκινες οροφές, δομικό υλικό, εναλλάκτες θερμότητας και βιομηχανίες χημικών προϊόντων (Kumar et al. 2021; Niolaki 2019; Pelleria 2010; Pelleria et al. 2012). Ωστόσο, εκτός από τις βιομηχανικές δραστηριότητες σημαντικό ποσοστό του μετάλλου αυτού είναι και οι γεωργικές δραστηριότητες με τα λιπάσματα και τα φυτοφάρμακα να κατέχουν τις πρώτες θέσεις στην ρύπανση των υδάτων και του εδάφους. Εμπλουτίζοντας το έδαφος συνεχώς με χαλκό αυξάνονται τα επίπεδα φυτοτοξικότητας δημιουργώντας προβλήματα στα φρούτα και τα λαχανικά (Kumar et al. 2021). Στον αντίποδα, εκτός από τις ανθρώπινες πηγές παραγωγής χαλκού, υπάρχουν και οι φυσικές όπως η αποσάθρωση θειούχων και ανθρακούχων ορυκτών όταν λαμβάνουν χώρα οξειδωτικές καταστάσεις, τα ηφαίστεια, η σκόνη που μεταφέρεται με τον αέρα, οι πυρκαγιές στα δάση κ.α (Kumar et al. 2021; Pelleria 2010). Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στο υδάτινο περιβάλλον επηρεάζονται από το pH και την αλκαλικότητα του (Pelleria 2010; Pelleria et al. 2012). Μέσω της διάβρωσης των σωλήνων, εναπόθεσης αποβλήτων σε υδάτινους αποδέκτες, φυτοφάρμακα, λιπάσματα και ζιζανιοκτόνα ο χαλκός κάνει την εμφάνιση του στα ύδατα σε σωματιδιακή μορφή (Niolaki 2019; Pelleria 2010). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να συσσωρεύεται μεγάλη συγκέντρωση χαλκού, περνώντας έτσι στην τροφική αλυσίδα μέσω των υδρόβιων οργανισμών όπως τα ψάρια, αλλά και των φυτικών οργανισμών καθώς ποτίζονται με νερό εμπλουτισμένο με βαρέα μέταλλα. Επίσης το πόσιμο νερό που φτάνει σε κάθε σπίτι ενδέχεται να περιέχει συγκεντρώσεις χαλκού επηρεάζοντας τις ιδιότητές του όπως το χρώμα, την οσμή και την γεύση (Niolaki 2019). Σύμφωνα με μελέτες έχει βρεθεί πως τα άλατα του χαλκού είναι τοξικά σε πολύ μεγάλο βαθμό για τους υδρόβιους οργανισμούς επηρεάζοντας την συμπεριφορά και την ανάπτυξη τους.

2.4.3 Διεργασίες Απομάκρυνσης Βαρέων Μετάλλων

Αναλύοντας όλα τα παραπάνω δεδομένα, παρατηρούμε πως τα προβλήματα από τα βαρέα μέταλλα είναι σοβαρά και μη αμελητέα και χρίζουν άμεσης αντιμετώπισης τόσο για την υγεία του ανθρώπου όσο και για την προστασία του περιβάλλοντος. Η επιστημονική κοινότητα παρατηρώντας το πρόβλημα αυτό, προσπαθεί καθημερινά να βρει μεθόδους, τεχνολογίες, τεχνικές και υλικά ικανά να απομακρύνουν τέτοιου είδους ουσίες από το νερό αποτελεσματικά και με μικρό κόστος (Pelleria 2010). Πολλές από τις μεθόδους που έχουν ανακαλυφθεί χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα ενώ αρκετές είναι ακόμα σε πειραματικό επίπεδο ώστε να καταφέρουν να πετύχουν την καλύτερη δυνατή απόδοση (Pelleria 2010). Μερικές από αυτές τις μεθόδους είναι οι εξής (Zhu et al. 2019):

1. Ηλεκτρόλυση
2. Μηχανισμός διαχωρισμού μεμβρανών
3. Διαδικασίες καθίζησης
4. Μέθοδος της προσρόφησης
5. Μέθοδος κατάλυσης με διοξείδιο του τιτανίου(TiO_2)
6. Αντιδράσεις τύπου Fenton

Υπάρχουν ακόμα μια αρκετά διαδομένη μέθοδος είναι η επεξεργασία με ιοντανταλλαγή μειώνοντας τις συγκεντρώσεις των ιόντων μετάλλου σε πολύ μεγάλο βαθμό ανακτώντας έτσι τα μέταλλα (Pellera 2010). Εδώ είναι σημαντικό να γίνει αναφορά στις αποδόσεις κάθε μεθόδου καθώς είναι δύσκολο, διαφορετικές μέθοδοι να έχουν ίδια απόδοση. Σημαντικό ρόλο παίζει το pH και η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων που εμφανίζεται σε κάθε περίπτωση. Οι περισσότερες από τις προαναφερθείσες τεχνολογίες απομακρύνουν υψηλές συγκεντρώσεις ενώ σε μικρές συγκεντρώσεις ενδεικτικά $100(\text{mg}/\text{L})$ το κόστος επεξεργασίας είναι δαπανηρό. Εξαιτίας το κόστους λοιπόν χρησιμοποιείται ευρέως η μέθοδος της προσρόφησης που έχει αποδειχθεί ότι έχει υψηλή απόδοση απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με χρήση υλικών χαμηλού κόστους (Pellera 2010).

2.5 Προσρόφηση

2.5.1 Εισαγωγή στην μέθοδο της προσρόφησης

Με την έννοια της προσρόφησης νοείται η φυσική συσσώρευση μορίων ή σωματιδίων μιας ουσίας στην διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων (στερεή και υγρή ή στερεή και αέρια). Ουσιαστικά πραγματοποιείται μια διεργασία μεταφοράς μάζας καθώς το υλικό όπως προαναφέρθηκε αλλάζει φάση και μετατρέπεται από υγρό σε στερεό. “Τα άτομα, ιόντα ή μόρια προσκολλώνται στο ενεργό μέρος του προσροφητικού υλικού, δημιουργώντας μια μεμβράνη στην επιφάνεια” (Soliman and Moustafa 2020). Η ουσία που μεταφέρεται σε στην υγρή φάση και συσσωρεύεται στην επιφάνεια είναι η προσροφημένη ουσία ενώ ο προσροφητής είναι η στερεά φάση όπου συσσωρεύεται η προσροφημένη ουσία (Mourgela 2018; Pellera 2010).

“Σύμφωνα με το σύγγραμμα (Metcalf & Eddy, 2007) η προσρόφηση διακρίνεται σε τέσσερα στάδια τα οποία αναλύονται στη συνέχεια.

1. **Μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού:** αφορά τη μετακίνηση του υλικού που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού, στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας, που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο. Λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά μέσα στις μονάδες επαφής του ενεργού άνθρακα.
2. **Διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας:** αφορά τη μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ, από τον κύριο όγκο του υγρού στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου.
3. **Μεταφορά μέσα στους πόρους:** αφορά τη μετακίνηση του υλικού που θα προσροφηθεί διαμέσου των πόρων με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσα στο υγρό των πόρων και/ή διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου
4. **Προσρόφηση (ή ρόφηση):** αφορά τη προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης.”

“Επίσης οι δυνάμεις της προσρόφησης είναι οι εξής (Metcalf & Eddy, 2007):

- ↳ Έλξεις μεταξύ αντίθετων κουλομπικών φορτίων
- ↳ Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και δίπολου
- ↳ Αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου
- ↳ Δυνάμεις London ή van der Waals
- ↳ Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- ↳ Δεσμούς υδρογόνου

Εδώ κάνει την εμφάνιση του ένας νέος όρος, αυτός της βιορόφησης που ουσιαστικά είναι η προσρόφηση που λαμβάνει χώρα σε βιολογικά συστήματα (για αυτό υπάρχει και το συνθετικό «βιο» με παθητική δέσμευση μετάλλων (Mourgela 2018; Soliman and Moustafa 2020). Η μέθοδος της προσρόφησης όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιείται ευρέως με σκοπό την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων σε μικρές συγκεντρώσεις και είναι πολύ αποδοτική με μικρό κόστος σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Το κόστος αυτό οφείλεται στην φύση των προσροφητικών υλικών τα οποία είτε είναι υπολείμματα βιομάζας, βιομηχανικά, φυτικά κ.α (Mourgela 2018; Soliman and Moustafa 2020). Τα υλικά αυτά εκτός ότι υπάρχουν σε αφθονία, ειδικά τα αγρο-βιομηχανικά απόβλητα, αναγεννιούνται συχνά με αποτέλεσμα να αποτελούν μια πηγή συνεχούς τροφοδότησης πρώτης ύλης για την αξιοποίηση τους σε τέτοιες μεθόδους με ουσιαστικά μηδενικό κόστος.

“Η προσρόφηση διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες εξαιτίας των ελκτικών δυνάμεων που λαμβάνουν χώρα σε κάθε περίπτωση (Mourgela 2018; Peller 2010):

- ↳ **Προσρόφηση Ανταλλαγής:** η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.
- ↳ **Φυσική Προσρόφηση:** η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ασθενών φυσικών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.
- ↳ **Χημική Προσρόφηση:** η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.”

2.5.2 Ισορροπία Προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης περιγράφεται από τις λεγόμενες ισόθερμες προσρόφησης, οι οποίες αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις του προσροφούμενου συστατικού ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης του ίδιου συστατικού στο αρχικό προς επεξεργασία διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σε σταθερή θερμοκρασία (Mourgela 2018). Με άλλα λόγια οι ισόθερμες αποτελούν μαθηματικές σχέσεις κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας ανάμεσα στην υδατική φάση και στην επιφάνεια της στερεής φάσης, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την προσροφητική ικανότητα του υλικού ή την απαιτούμενη ποσότητα αυτού, για την απομάκρυνση μιας μονάδας της ουσίας στις συνθήκες του εκάστοτε συστήματος (Peller 2010). Υπάρχει πληθώρα ισόθερμων προσρόφησης με τις πιο γνωστές και σημαντικές να είναι:

Ι. Η γραμμική ισόθερμη με την μαθηματική της **Εξίσωση 2.1** να είναι:

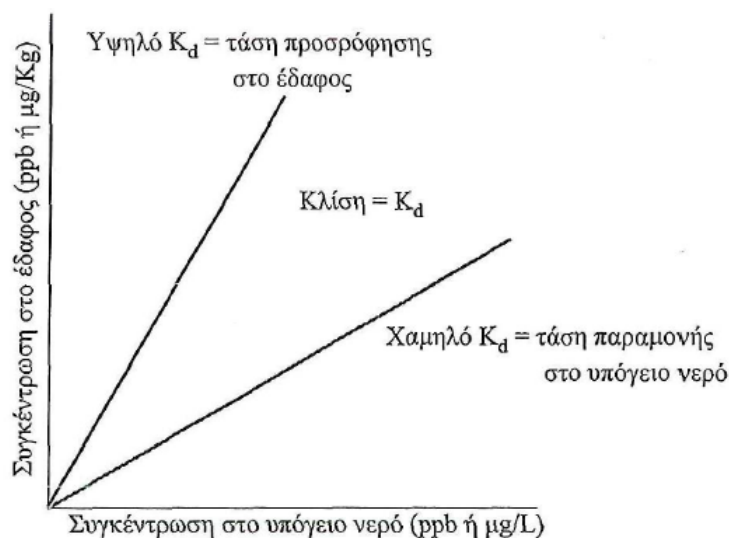
$$q_e = K_d \cdot C_e$$

Εξίσωση 2.1. Εξίσωση γραμμικής ισόθερμης (Pellera 2010).

όπου:

- **q_e :** η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (M/M)
- **K_d :** ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης (L^3/M)
- **C_e :** η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (M/L^3)

Όσον αφορά τον συντελεστή γραμμική προσρόφηση K_d , αυτός αποτελεί την κλίση της ευθείας της γραφικής παράστασης της γραμμικής ισόθερμης προσρόφησης. Παρατηρούμε λοιπόν πως όσον αφορά την ισόθερμη με απότομη κλίση, δηλαδή μεγάλη τιμή K_d , σημαίνει ότι η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό. Στον αντίποδα μια μικρή κλίση της καμπύλης, δηλαδή μικρή τιμή K_d , κάνει προφανές το γεγονός ότι η υπό εξέταση ουσία προσπαθεί να παραμείνει στο διάλυμα (Mourgela 2018; Pellera 2010). Στο **Διάγραμμα 2.1** που ακολουθεί βλέπουμε δύο διαφορετικές τιμές του K_d για δύο διαφορετικές ουσίες στο ίδιο διάλυμα (Mourgela 2018).



Διάγραμμα 2.1. Κατανομή διαφορετικών ουσιών σε ένα διάλυμα, εξαρτώμενες από την τιμή του συντελεστή K_d (Mourgela 2018).

Για τον υπολογισμό του συντελεστή K_d υπάρχουν δύο τρόποι, ο πρώτος είναι ο πειραματικός υπολογισμός και ο δεύτερος είναι η εύρεση της τιμής του μέσω της βιβλιογραφίας ή μέσω

του συντελεστή κατανομής οργανικού άνθρακα K_{oc} , που αποτελεί την κλίση της καμπύλης $K_d = f(f_{oc})$ μέσω της σχέσης (Mourgela 2018; Pelleri 2010) : $K_{oc} = (K_d / f_{oc})$

Σε περιπτώσεις που έχουμε γραμμική προσρόφηση η σχέση μετατρέπεται σε: $K_{oc} = (K_d / f_{oc})$

Όπου:

- ↳ K_{oc} : είναι ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα (L^3/M)
- ↳ K_d : είναι ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης (L^3/M)
- ↳ f_{oc} : η περιεκτικότητα του προσροφητικού υλικού σε οργανικό άνθρακα (% κ.β.)

- II. Η **ισόθερμη Freundlich** όπως θα δούμε παρακάτω έχει εκθετική μορφή και υπακούει στην εξής υπόθεση: η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας που βρίσκεται στην επιφάνεια του προσροφητή, αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα. “Σε θεωρητικό επίπεδο θεωρούμε πως με αυτή την έκφραση υπάρχει περίπτωση να λάβει χώρα «άπειρη προσρόφηση»”. Είναι μια ισόθερμη που χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος και εφαρμόζεται σε ετερογενή συστήματα και σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων με μαθηματική **Εξίσωση 2.2** (εμπειρική) της μορφής (Pelleri 2010; Pliassas 2012):

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

Εξίσωση 2.2. Εξίσωση ισόθερμη Freundlich (Pelleri 2010).

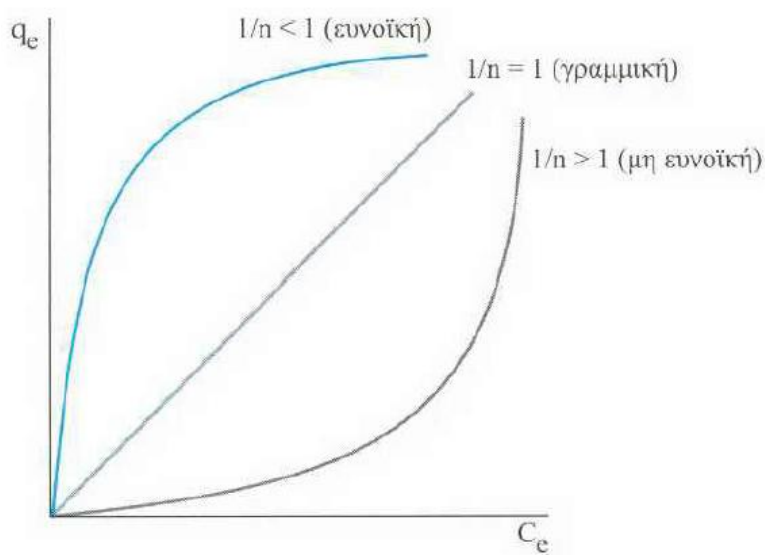
όπου:

- ↳ q_e : Η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (M/M)
- ↳ ο K : Ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich, προσροφητική ικανότητα [$(M/M) \cdot (L^3)^{-1/n}$]
- ↳ ο C_e : Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (M/L^3)
- ↳ $1/n$: η αδιάστατη παράμετρος η οποία δείχνει την ενέργεια προσρόφησης

Η τιμή του $1/n$ διαφέρει δημιουργώντας διάφορα είδη προσρόφησης όπως προκύπτουν στον **Πίνακα 2.5** ενώ στο **Διάγραμμα 2.2** απεικονίζεται η κατάταξη των διαφόρων ισόθερμων που προκύπτουν από τις τιμές του $1/n$.

Πίνακας 2.5. Είδη προσρόφησης με βάση τις τιμές του $1/n$ (Mourgela 2018)

Τιμές $1/n$	Είδη Προσρόφησης
$1/n \Rightarrow 0$	Μη αντιστρεπτή
$1/n = 1$	Γραμμική (όπου $K \equiv K_d$)
$1/n > 1$	Μη ευνοϊκή
$1/n < 1$	Ευνοϊκή



Διάγραμμα 2.2. Κατάταξη ισόθερμων Freundlich με βάση την τιμή του $1/n$ (Pellera 2010).

Στο παραπάνω διάγραμμα (**Διάγραμμα 2.2**) απεικονίζεται μια γραμμική μορφή ισόθερμης η οποία προκύπτει εάν λογαριθμήσουμε την **Εξίσωση 2.3**:

$$\text{Log}(q_e) = \text{log}(K) + 1/n \cdot \text{log}(C_e)$$

Εξίσωση 2.3. Γραμμική μορφή ισόθερμης Freundlich (Pellera 2010).

“ Όπου οι όροι K και $1/n$ προσδιορίζονται από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων, που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση” (Pellera 2010).

III. Η **ισόθερμη Langmuir** περιγράφεται με την **Εξίσωση 2.4** (Pellera 2010):

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

Εξίσωση 2.4. Εξίσωση ισόθερμης Langmuir (Pellera 2010)

όπου:

- ✓ **q_e** : Η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (M/M)
- ✓ **C_e**: Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας (M/L^3)
- ✓ **Q**: Παράμετρος της ισόθερμης Langmuir που εκφράζει τη μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα της ουσίας (M/M)
- ✓ **b**: Παράμετρος της ισόθερμης που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης ενός προσροφητή (L^3/M)

Γραμμικοποιώντας την εξίσωση του Langmuir έχουμε:

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

Εξίσωση 2.5. Γραμμική εξίσωση Langmuir (Pellera 2010).

Προκειμένου να υπολογιστούν οι παράμετροι b, Q χρησιμοποιούμε την μέθοδο της Γραμμικής Παλινδρόμησης (Mourgela 2018; Pellera 2010).

- $1/Q$: αποτελεί την κλίση της ευθείας
- $1/(b \cdot Q)$: αποτελεί την τεταγμένη της ευθείας

Για την έκφραση των βασικών χαρακτηριστικών της υπό μελέτης ισόθερμης, χρησιμοποιείται ένας αδιάστατος συντελεστής διαχωρισμού (παράμετρος ισορροπίας) R_L με μαθηματική εξίσωση και τα διαφορετικά είδη προσρόφησης ανάλογα με την τιμή του συντελεστή παρατίθενται στον **Πίνακα 2.6** (Benaïssa and Elouchdi 2007; Mourgela 2018; Pellera 2010):

$$R_L = \frac{1}{1 + (b \cdot C_o)}$$

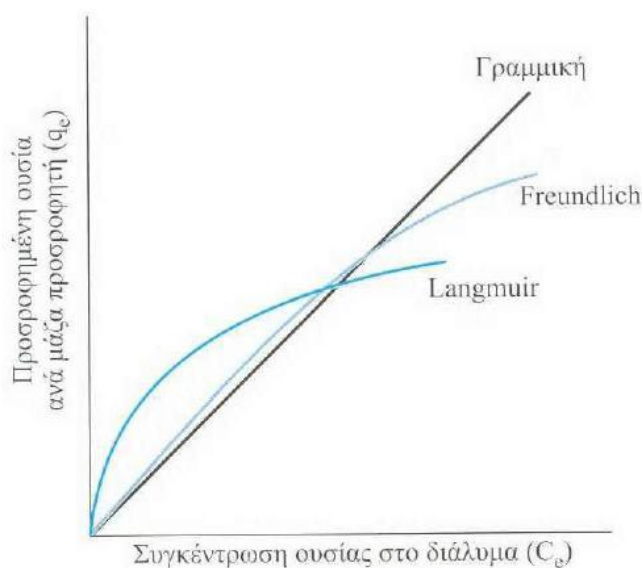
Πίνακας 2.6. Είδη προσρόφησης ανάλογα εξαρτώμενες από την τιμή του συντελεστή R_L (Benaïssa and Elouchdi 2007).

Τιμές Συντελεστή R_L	Είδη προσρόφησης
$R_L > 1$	Μη ευνοϊκή
$R_L = 1$	Γραμμική
$0 < R_L < 1$	Ευνοϊκή
$R_L = 0$	Μη αντιστρεπτή

“Η ισόθερμη Langmuir βασίζεται στις εξής υποθέσεις (Mourgela 2018; Pelleri 2010; Pliassas 2012):

1. Ο προσροφητής περιέχει έναν αμετάβλητο αριθμό θέσεων προσρόφησης
2. Έχουμε μονοστρωματική κάλυψη επιφάνειας. Ουσιαστικά έχουμε περιορισμό της προσρόφησης σε ένα μόνο επίπεδο ή στοιβάδα.
3. Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφούμενων σωματιδίων
4. Παρατηρούμε αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή όπου και επέρχεται ο κορεσμός του.
5. Επιφανειακή επικάλυψη, δηλαδή η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης δεν εξαρτάται από την ύπαρξη προσροφούμενων ουσιών σε κοντινές (γειτονικές) θέσεις και είναι σε όλα τα σημεία ίδια, άρα όλες οι θέσεις είναι ενεργειακά ισοδύναμες
6. Η θερμότητα προσρόφησης (ΔH) είναι σταθερή για όλα τα σημεία προσρόφησης (ομοιογενής επιφάνεια)”

Ακολουθούν οι γραφικές των τριών αυτών ισόθερμων που αναλύθηκαν παραπάνω στο **Διάγραμμα 2.3** (Γραμμική, Freundlich, Langmuir):



Διάγραμμα 2.3. Γραφική απεικόνιση γραμμικής ισόθερμης, ισόθερμης Freundlich και ισόθερμης Langmuir (Pelleri 2010).

2.5.3 Κινητική Προσρόφησης

Εξαιτίας της ανικανότητας επίτευξης της ισορροπίας που αναλύθηκε προηγουμένως λόγω του ότι οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν τον μέγιστο βαθμό προσροφητικής ικανότητας του εκάστοτε προσροφητή, κρίνεται αναγκαίο να μελετηθεί η κινητική της προσρόφησης. Αυτή η μελέτη θα μας προσδώσει πληροφορίες σχετικά με την συμπεριφορά της προσρόφησης συναρτήσει του χρόνου (Pelleri 2010; Pliassas 2012). Έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα που περιγράφουν την κινητική της προσρόφησης, τα πιο συχνά που χρησιμοποιούνται είναι το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης (Mourgela 2018).

Μοντέλο Ψευδο-πρώτης Τάξης (Lagergren) με την μαθηματική **Εξίσωση 2.6** (Y. S Ho 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{si}(q_1 - q_t)$$

Εξίσωση 2.6. Εξίσωση μοντέλου Ψευδο-πρώτης τάξης (Y. S Ho 1999).

Όπου:

- k_{si} : η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-πρώτης τάξης ($1/\text{min}$)
- q_1 : η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας (mg/g)
- q_t : η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί την χρονική στιγμή t (mg/g)

Ολοκληρώνοντας από $t=0$ έως $t=t$ και $q_i=0$ έως $q_t=q_t$ έχω:

$$q_t = q_1 \cdot (1 - e^{-t \cdot k_{si}})$$

Και λογαριθμίζοντας προκύπτει: $\log(q_1 - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_{si}}{2.303} \cdot t$

⇒ **Μοντέλο Ψευδο-δεύτερης Τάξης** με μαθηματική **Εξίσωση 2.7** (Kumar and Bandyopadhyay 2006):

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

Εξίσωση 2.7. Εξίσωση μοντέλου Ψευδο-δεύτερης τάξης (Kumar and Bandyopadhyay 2006).

Όπου:

- k : η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης ψευδο-δεύτερης τάξης ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$)
- q_e : η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε συνθήκες ισορροπίας, (mg/g)
- q_t : η ποσότητα μετάλλου που έχει προσροφηθεί την χρονική στιγμή t , (mg/g)

Ολοκληρώνοντας με οριακές συνθήκες $t=0$ έως $t=t$ και $q_i=0$ έως $q_t=q_t$ έχουμε ότι:

$$t/q = 1/k \cdot q_e^2 + t/q_e$$

⇒ **Μοντέλο Διασωματιδιακής διάχυσης** με την περιγραφή της να δίνεται από την **Εξίσωση 2.8** (Pholosi, Naidoo, and Ofomaja 2020):

$$q_t = k_i \cdot t^{1/2} + C$$

Εξίσωση 2.8. Εξίσωση μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης (Pholosi et al. 2020).

Όπου:

- k_i : είναι η σταθερά του ρυθμού της διασωματιδιακής διάχυσης, ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$)
- C : σταθερά

Με βάση το μοντέλο η σχέση μεταξύ q_t και $t^{1/2}$ μας δείχνει πως δεν υπάρχει μόνο ένα ρυθμιστικό στάδιο στην προσρόφηση και μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως η διασωματιδιακή διάχυση δεν αποτελεί τον μοναδικό παράγοντα ρύθμισης της προσρόφησης (Pellera 2010).

2.5.4 Προσρόφηση με στήλες

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων είναι αρκετές αλλά λίγες από αυτές έχουν πραγματικό όφελος, καθώς σε απόδοση απομάκρυνσης ίσως είναι ικανοποιητικές αλλά στην πλειοψηφία τους χωλαίνουν σε διάφορους τομείς. Το κόστος συντήρησης, η υψηλή λειτουργία και ο σχηματισμός υποπροϊόντων με μεγαλύτερη τοξικότητα από τον αρχικό ρύπο μετατρέπεται το συνολικό αποτέλεσμα σε μια ασύμφορη επεξεργασία. Όπως έχει προαναφερθεί, η προσρόφηση είναι η μια διεργασία με χαμηλό κόστος, υψηλή απόδοση, εύκολη λειτουργία και με χαμηλό κίνδυνο παραγωγής τοξικών υποπροϊόντων. Τα πειράματα προσρόφησης με την χρήση στηλών παρουσιάζουν απλότητα στη λειτουργία τους και πολύ καλή απόδοση απομάκρυνσης μεγάλου όγκου βαρέων μετάλλων. Είναι μια μέθοδος που μπορεί με μεγάλη ευκολία να εφαρμοστεί στη βιομηχανία (Ahmed and Hameed 2018). Στη συνέχεια παρατίθενται τρία από τα μοντέλα που περιγράφουν τα πειράματα με στήλες.

➤ Μοντέλο **Thomas 1944** που περιγράφεται από την μαθηματική εμπειρική **Εξίσωση 2.9** :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot x}{Q}\right) - k_{Th} \cdot C_0 \cdot t}$$

Εξίσωση 2.9. Εξίσωση Thomas 1944 (Saadi, Saadi, and Fazaeli 2013).

Η **Εξίσωση 2.9** γραμμικοποιείται στην **Εξίσωση 2.10** ως εξής:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} \cdot q_0 \cdot x}{Q} - k_{Th} \cdot C_0 \cdot t$$

Εξίσωση 2.10. Γραμμική εξίσωση μοντέλου Thomas 1994 (Saadi et al. 2013).

όπου:

- C_0 : είναι η συγκέντρωση εισροής Cu(II), (mg/L)
- C_t : είναι η συγκέντρωση εκροής Cu(II) σε χρόνο t , (mg/L)
- x : είναι η μάζα του προσροφητικού υλικού, (g)
- Q : είναι ο ρυθμός ροής του υγρού, (mL/min)
- k_{Th} : είναι η σταθερά ρυθμού του Thomas ($\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{mg})$)
- q_0 : είναι η μέγιστη ποσότητα πρόσληψης Cu(II) για κάθε γραμμάριο προσροφητικού υλικού (mg/g).
- t : είναι ο χρόνος (min)

Το μοντέλο αυτό βασίζεται στην εξής υπόθεση: ότι η κινητική προσρόφησης-εκρόφησης του Langmuir δεν προκαλεί διασπορά στον άξονα βασιζόμενοι στην υπόθεση πως ο ρυθμός κίνησης υπακούει στην αντίστροφη κινητική δεύτερης τάξης (Ghribi and Chlendi 2011).

Από το διάγραμμα $\ln(\frac{C_0}{C_t} - 1)$ συναρτήσει του χρόνου t , παράγεται μια ευθεία της μορφής $y = \alpha \cdot x + \beta$, όπου μέσω της κλίσης και της τομής με τον άξονα y υπολογίζονται οι σταθερές q_0 και k_{th} (Chen et al. 2012).

➤ Μοντέλο **Bohart-Adams** το οποίο περιγράφεται από την **Εξίσωση 2.11** (Ghribi and Chlendi 2011; Huang et al. 2017; Saadi et al. 2013), γραμμικοποιείται όπως στην **Εξίσωση 2.12** και βασίζεται στην υπόθεση πως ο ρυθμός προσρόφησης είναι ανάλογος προς την υπολειπόμενη χωρητικότητα του προσροφητή και ότι η ισορροπία δεν λαμβάνει χώρα στιγμιαία (Karimi et al. 2012):

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp(k_{AB} \cdot C_0 \cdot t - k_{AB} \cdot N_0 \cdot Z/U_0)$$

Εξίσωση 2.11. Εξίσωση μοντέλου Bohart-Adams (Saadi et al. 2013).

Γραμμικοποιώντας:

$$\ln(\frac{C_t}{C_0}) = k_{AB} \cdot C_0 \cdot t - k_{AB} \cdot N_0 \cdot Z/U_0$$

Εξίσωση 2.12. Γραμμική εξίσωση Adams-Bohart (Saadi et al. 2013)

όπου:

- **C₀**: είναι η συγκέντρωση εισροής Cu(II), (mg/L)
- **C_t**: είναι η συγκέντρωση εκροής Cu(II) σε χρόνο t , (mg/L)
- **K**: κινητική σταθερά του Bohart-Adams, ($\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{mg})$)
- **N₀**: Η συγκέντρωση κορεσμού του προσροφητικού (mg/L)
- **Z**: είναι το ύψος του προσροφητικού υλικού στη στήλη, (m)
- **U₀**: είναι η επιφανειακή ταχύτητα (cm/min), και $U_0 = Q/A$
- **A**: το εμβαδόν διατομής της κλίνης (cm^2)
- **Q**: ογκομετρικός ρυθμός ροής (cm^3/min)

Από την γραφική παράσταση του $\ln(\frac{C_t}{C_0})$ συναρτήσει του χρόνου t , υπολογίζονται οι παράμετροι N_0 , k_{AB} (Chen et al. 2012; Karimi et al. 2012; Saadi et al. 2013).

➤ Μοντέλο **Yoon and Nelson** βασίζεται στην υπόθεση ότι ο ρυθμός μείωσης της πιθανότητας προσρόφησης για κάθε προσροφημένο μόριο είναι ανάλογος με την πιθανότητα προσρόφησης του που περιγράφεται από την **Εξίσωση 2.13** και γραμμικοποιείται στην **Εξίσωση 2.14** (Ghribi and Chlendi 2011; Saadi et al. 2013):

$$\frac{C_t}{C_0 - C_t} = k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN}$$

Εξίσωση 2.13. Εξίσωση μοντέλου Yoon-Nelson (Saadi et al. 2013)

Γραμμικοποιώντας:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = k_{YN} \cdot t - \tau \cdot k_{YN}$$

Εξίσωση 2.14. Γραμμική Εξίσωση μοντέλου Yoon-Nelson (Saadi et al. 2013).

όπου:

- ✓ **C₀:** είναι η συγκέντρωση εισροής Cu(II), (mg/L)
- ✓ **C_t:** είναι η συγκέντρωση εκροής Cu(II) σε χρόνο t, (mg/L)
- ✓ **k_{YN}:** είναι η σταθερά ρυθμού του Yoon and Nelson, (min⁻¹)
- ✓ **t:** είναι ο χρόνος, (min)
- ✓ **τ:** είναι ο απαιτούμενος χρόνος ώστε να απορροφηθεί το 50%, (min)

Από την γραφική παράσταση του $\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right)$ συναρτήσει του χρόνου t, υπολογίζονται οι παράμετροι τ, k_{YN}. Το μοντέλο αυτό παρουσιάζει απλότητα στη χρήση του σε σχέση με άλλα μοντέλα, καθώς δεν απαιτεί λεπτομερή δεδομένα όσον αφορά τα χαρακτηριστικά του προσροφητικού υλικού, για το είδος του προσροφητικού υλικού και τις φυσικές του ιδιότητες (Chen et al. 2012; Ghribi and Chlendi 2011).

2.5.5 Είδη Προσροφητών

Επιτακτική ανάγκη αποτελεί πλέον η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό και μείωση του όγκου των αποβλήτων προκειμένου να μειωθούν τα προβλήματα που δημιουργούν τόσο στο περιβάλλον όσο και στον άνθρωπο. Πολλά από αυτά τα απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά υλικά ώστε να απομακρύνουν τις βλαβερές ουσίες που εμπλουτίζουν το νερό λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας αλλά και της δραστηριότητας που υπάρχει στη φύση. Έχουν βρεθεί πολλά προσροφητικά υλικά και ο επιστημονικός κλάδος πειραματίζεται συνέχεια για την ανακάλυψη όλο και περισσότερων υλικών ικανών να οδηγήσουν στην αντιμετώπιση των βαρέων μετάλλων. Μερικά από αυτά είναι:

1. **Ζεόλιθοι:** αποτελούν πορώδη αργιλοπυριτικά υλικά και ευπροσάρμοστα. “Υπάρχουν περισσότερα από 40 είδη φυσικών ζεόλιθων και πάνω από 100 συνθετικοί” (Bhatnagar and Sillanpää 2010). Από τους γνωστότερους ζεόλιθους χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο κλινοπτιλόλιθος ο οποίος εμφανίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια, μικρό κόστος και ισχυρή ικανότητα ανταλλαγής ιόντων (Mo et al. 2018b).

2. **Silica Gel:** κατηγοριοποιείται σε τρεις κατηγορίες, χαμηλή, μεσαία και κανονική πυκνότητα. Ξεκινώντας με την κανονική πυκνότητα βλέπουμε ότι παρουσιάζει μεγάλη ειδική επιφάνεια ($750 \text{ m}^2/\text{g}$) ενώ η ειδική επιφάνεια της χαμηλής πυκνότητας ανέρχεται στα ($100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$) και τέλος η μεσαία εμφανίζει ειδική επιφάνεια ($300\text{-}350 \text{ m}^2/\text{g}$). Το υλικό αυτό χρησιμοποιείται συχνά στον βιομηχανικό κλάδο και θεωρείται πολύ καλό και αποδοτικό (Bhatnagar and Sillanpää 2010).
3. **Χιτίνη και χιτοζάνη:** προέρχονται από οστρακοειδών (κελύφη καβουριών, γαρίδες) με αποτέλεσμα να έχουν μικρό κόστος, μεγάλη αναπαραγωγική ικανότητα και αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση ουσιών όπως οι χρωστικές ουσίες, μεταλλικά ιόντα, βαφές. Με την αξιοποίηση αυτών των ουσιών μειώνεται ο όγκος των στερεών αποβλήτων και η οικονομία επωφελείται σε μεγάλο βαθμό (Mo et al. 2018b).
4. **Ενεργός Άνθρακας:** είναι ένα από τα πιο γνωστά προσροφητικά υλικά και αποτελεσματικά καθώς παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα προσρόφησης ουσιών (υδράργυρος, χαλκός, εξασθενές χρώμιο) Η ικανότητα αυτή οφείλεται στην μεγάλη ειδική επιφάνεια που σχηματίζει ($600\text{-}2000 \text{ m}^2/\text{g}$) και την πορώδη δομή του. Παράγεται είτε με φυσικό (ανθρακοποίηση) και στη συνέχεια ενεργοποίηση με πυρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες $700\text{-}1100^\circ\text{C}$) τρόπο είτε με χημικό όπου διάφορες χημικές ουσίες προστίθενται στον ενεργό άνθρακα προκειμένου να αυξηθεί η ειδική του επιφάνεια θερμαίνοντας τον ($\cong 750^\circ\text{C}$) (Bhatnagar and Sillanpää 2010; Peller 2010).
5. **Βιομηχανικά απόβλητα:** όπου βρίσκουν χρήσεις σε εξυγίανση υδάτων. Μερικά από αυτά είναι η ιπτάμενη τέφρα, απόβλητα βιομηχανίας δέρματος, απόβλητα βιομηχανίας χαρτιού, απόβλητα βιομηχανίας αλουμινίου (Peller 2010).
6. **Αγροτικά και αγρο-βιομηχανικά απόβλητα:** τα οποία έχουν ως βάση την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και την λιγνίνη. Όλο και περισσότερες έρευνες φέρνουν στο προσκήνιο την χρήση τους ως προσροφητικά υλικά εξαιτίας της υψηλής τους απόδοσης, την υψηλής αναγεννησιμότητας τους και φυσικά του χαμηλού κόστους. Ουσιαστικά με αυτά τα υλικά επιτυγχάνεται η διαδικασία της βιο-προσρόφησης (Ubando et al. 2021). Υπάρχουν πολλά είδη που έχουν χρησιμοποιηθεί ήδη όπως , κελύφη ρυζιού, υπολείμματα πορτοκαλιού, απόβλητα καφέ και τσαγιού, φλοιός καρύδας, ξηροί καρποί κ.α. Η αξιοποίηση αυτών των αποβλήτων οδηγεί σε ανάπτυξη της οικονομίας και μείωση του ρυπαντικού φορτίου που δέχεται το περιβάλλον (Bhatnagar and Sillanpää 2010; Peller 2010).

3 Πειραματικό Μέρος

3.1 Εισαγωγικά Στοιχεία

Ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η απομάκρυνση χαλκού Cu(II) από υδατικό διάλυμα με την χρήση βιο-εξανθρακωμάτων (biochar) από υπολείμματα πορτοκαλιού και καφέ. Για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν φλούδες πορτοκαλιού και χρησιμοποιημένος καφές εσπρέσο, ώστε να ελεγχθεί η ικανότητα των δύο αυτών αποβλήτων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Όλο και περισσότερα υλικά με την πάροδο του χρόνου επιλέγονται για τέτοιου είδους επεξεργασία και έρευνα καθώς όπως προαναφέρθηκε υπάρχει τεράστιος όγκος τέτοιου είδους αποβλήτων σε παγκόσμιο επίπεδο. Για τα δύο υλικά παρατίθεται η **Εικόνα 3.1** με την μορφή που συλλέχθηκαν. Τα προς επεξεργασία υλικά συλλέχθηκαν από το κυλικείο της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης και από διάφορες καφετέριες στην πόλη των Χανίων. Ξεκινώντας την επεξεργασία τα υλικά περιείχαν υγρασία οπότε τοποθετήθηκαν σε φούρνο για την ξήρανση τους και έπειτα αλέσθηκαν. Στην συνέχεια έγινε χαρακτηρισμός τους ως προς την υγρασία, την τέφρα, πτητική ύλη και την ειδική τους επιφάνεια με την μέθοδο Brunauer, Emmett and Teller (BET). Οδεύοντας προς την παραγωγή biochar, η πρώτη ύλη πυρολύθηκε σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, 400°C και 600°C για χρονικό διάστημα τεσσάρων ωρών ώστε να εξανθρακωθεί. Έπειτα τα προϊόντα αυτής της επεξεργασίας ενεργοποιήθηκαν με την προσθήκη χλωριούχου ψευδάργυρου (ZnCl₂) στους 800°C για 4 ώρες, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο οχτώ διαφορετικά biochar. Τέλος τα υλικά αυτά χρησιμοποιήθηκαν τόσο σε πειράματα προσρόφησης με στήλες όσο και σε πειράματα batch.



Εικόνα 3.1. α) Απόβλητα καφέ Espresso (Dreamstime.com n.d.), β) Απόβλητα πορτοκαλιού (Bostanistas.gr n.d.)

3.2 Χαρακτηρισμός Αρχικών Υλικών

3.2.1 Ποσοστό Υγρασίας

Ξεκινώντας με τα υπολείμματα πορτοκαλιού τα οποία κόπηκαν σε μικρότερα κομμάτια ικανά να χωρέσουν στον μαχαιρόμυλο και στην συνέχεια με τον καφέ που απλώθηκε σε ένα ταψί διασπώντας τον με ένα κουτάλι για μην παραμείνει ποσοστό υγρασίας σε αυτόν. Τα υλικά αυτά μετά από αυτή την μικρή επεξεργασία τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 100°C για 24h ώστε να ξηρανθούν αφού ζυγίστηκαν ορισμένες ποσότητες από κάθε υλικό. Ο υπολογισμός της

υγρασίας έγινε με την μέθοδο E790-87 της American Society for Testing and Materials (ASTM). Εφόσον τα υλικά έχουν ξηρανθεί και κρυώσει, ζυγίζονται ξανά προκειμένου να υπολογιστεί το ποσοστό υγρασίας βάση του παρακάτω τύπου:

$$\text{Υγρασία \%} = \frac{W_{\text{in}} - W_{\text{fin}}}{W_{\text{fin}}} \cdot 100$$

όπου:

- ✎ **W_{in} :** η μάζα του δείγματος πριν την ξήρανση, (g)
- ✎ **W_{fin} :** η μάζα του δείγματος μετά την ξήρανση (g)

Στην συνέχεια τα ξηρά πλέον υλικά τοποθετήθηκαν με σκοπό την άλεση τους με μέγεθος μικρότερο των 500 μm σε μαχαιρόμυλο “Pulverisette 19” της εταιρίας Fritsch. Το προϊόν αυτής της άλεσης τοποθετήθηκε σε κλειστά πλαστικά σακουλάκια και μέσα στον ξηραντήρα ώστε να παραμείνουν ξηρά και έτοιμα για περαιτέρω επεξεργασία.

3.2.2 Υπολογισμός Τέφρας

Τα ξηρά υλικά τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινα χωνευτήρια χωρίς καπάκι τα οποία ζυγίστηκαν πριν την προσθήκη του πορτοκαλιού και του καφέ. Σε κάθε χωνευτήριο προστέθηκε 1g από το κάθε υπό επεξεργασία υλικό ενώ στην συνέχεια τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν σε κλίβανο “Controller B 170” της Nabertherm στους 550°C για 1h. Μετά το πέρας της ώρας αυτής, τα χωνευτήρια ζυγίστηκαν ξανά. Αυτή είναι η μέθοδος E830-87 της ASTM προκειμένου να υπολογιστεί η τέφρα των δύο υλικών με βάση την σχέση:

$$\text{Τέφρα \%} = \frac{F - G}{W} \cdot 100$$

όπου:

- ✎ **F :** η μάζα του χωνευτηρίου και της τέφρας, (g)
- ✎ **G :** η μάζα του πορσελάνινου χωνευτηρίου, (g)
- ✎ **W :** η αρχική μάζα του δείγματος, (g)

3.2.3 Υπολογισμός Πτητικής Ύλης

Για τον υπολογισμό της πτητικής ύλης ακολουθήθηκε η μέθοδος E897-88 της ASTM πάλι χρησιμοποιώντας πορσελάνινα χωνευτήρια με την μόνη διαφορά ότι τοποθετήθηκε καπάκι για την επεξεργασία τους. Το κάθε χωνευτήριο περιείχε 1g υλικού και τοποθετήθηκε στον κλίβανο στους 950°C για 7min. Τα χωνευτήρια ζυγίστηκαν πριν και μετά την επεξεργασία τους προκειμένου να υπολογιστεί η περιεκτικότητα σε πτητική ύλη μέσω της σχέσης:

$$\text{Πτητική Ύλη επί ξηρού \%} = \frac{A - B}{A} \cdot 100$$

όπου:

- ✎ **A :** Η αρχική μάζα του δείγματος, (g)
- ✎ **B :** Η τελική μάζα του δείγματος μετά την επεξεργασία, (g)

3.2.4 Ειδική Επιφάνεια (BET)

Η ειδική επιφάνεια του κάθε υλικού προσδιορίστηκε με την μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET). Ουσιαστικά η ειδική επιφάνεια αποτελεί την επιφάνεια ενός υλικού ανά μονάδα βάρους (m^2/g). Ξεκινώντας, ζυγίστηκε η ποσότητα του κάθε υλικού (0.1g). Έπειτα το δείγμα ξηραίνεται για 10-12 ώρες στους 100°C. Στη συνέχεια το δείγμα τοποθετείται σε γυάλινο κελί και θερμαίνεται υπό κενό ή με ροή αερίου για χρονικό διάστημα 12 ωρών προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν μολυσματικοί παράγοντες. Εφόσον επέλθουν οι 12 ώρες, το κελί τοποθετείται στην συσκευή και μικρές ποσότητες αερίου αζώτου (N_2) εισάγονται στον θάλαμο. Αφού τελειώσει η διαδικασία αυτή, μετράται η ειδική επιφάνεια ενώ στο δείγμα αποθηκεύεται σε ξηρό περιβάλλον. Οι αναλύσεις έγιναν με τη χρήση του μηχανήματος NOVA 2200, QUANTACHROME.

3.2.5 Υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Με σκοπό να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις FTIR το υλικό έπρεπε να μετατραπεί σε ειδικές ταμπλέτες χρησιμοποιώντας καθαρό βρωμιούχο κάλιο KBr. Με μια αναλογία 100 mg KBr προς 1 mg του εκάστοτε υλικού, το δείγμα τοποθετήθηκε σε πρέσα. Με πίεση 10 tn της πρέσας για χρονικό διάστημα ενός λεπτού δημιουργήθηκε η ειδική «ταμπλέτα» στρογγυλού σχήματος. Το προϊόν της διαδικασίας αυτής χρησιμοποιήθηκε στην συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας PERKIN ELMER SPECTRUM 1000 ενώ για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε η συσκευή υπέρυθρης φασματοσκοπίας με μετασχηματισμό της PERKIN-ELMER SYSTEM 1000. Σημειώνεται πως το υλικό μας πριν την ανάμιξη με το KBr κονιορτοποιήθηκε με το γουδί ώστε να διατηρηθεί όσο το δυνατόν περισσότερο η κοκκομετρία με σκοπό την πλήρη ανάμιξη.

3.2.6 Αναλύσεις SEM-EDS

Οι αναλύσεις SEM έγιναν με χρήση μικροσκοπιών ηλεκτρονικής σάρωσης σε κάθε υλικό. Οι αναλύσεις παρέχουν εικόνες υψηλής ευκρίνειας με την ανάπτυξη μιας εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων ώστε να αναλυθεί η δομή στην επιφάνεια του εκάστοτε υλικού. Με τις αναλύσεις EDX προκύπτει η χημική δομή του κάθε υλικού.

3.3 Πυρόλυση

Με σκοπό να δημιουργηθεί το biochar μέσω της πυρόλυσης, τα υλικά απαιτούν μια προεργασία ώστε να είναι έτοιμα για την εισαγωγή τους στον κλίβανο με τις ανάλογες θερμοκρασίες (400°C και 600°C ώστε να εξανθρακωθούν και 800°C για την ενεργοποίησή τους). Αρχικά στην ζυγαριά "HR-200" της AND, ζυγίστηκαν το καπάκι και το χωνευτήριο, στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πορσελάνινο χωνευτήριο σε πεπιεσμένη μορφή προκειμένου να περιοριστεί η ποσότητα οξυγόνου και έκλεισαν με πορσελάνινο καπάκι. Αφού τα δείγματα ήταν έτοιμα για τον κλίβανο, ζυγίστηκαν ώστε να υπολογιστεί το συνολικό βάρος και την απόδοση της πυρόλυσης. Ο κλίβανος είχε ρυθμιστεί στην απαιτούμενη θερμοκρασία και τα δείγματα εισήχθησαν σε αυτόν με μεταλλική λαβίδα. Μετά το πέρας των τεσσάρων ωρών, τα χωνευτήρια αφέθηκαν να κρυώσουν στον ξηραντήρα και έπειτα ζυγίστηκαν ξανά. Η διαδικασία αυτή αφορούσε τις θερμοκρασίες 400°C και 600°C. Για την θερμοκρασία των 800°C που αποτελεί την θερμοκρασία ενεργοποίησης, το παραγόμενο υλικό από τις δύο θερμοκρασίες (400-600°C), κονιορτοποιήθηκε και με μια αναλογία 2:1 προστέθηκε χλωριούχος ψευδάργυρος ($ZnCl_2$), το οποίο ομογενοποιήθηκε με το biochar με την προσθήκη μικρής ποσότητας απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια το δείγμα αυτό αφέθηκε για 4h στους

800°C. Αφού η επεξεργασία τέλειωσε και το υλικό έφτασε στην θερμοκρασία δωματίου, ζυγίστηκε ξανά. Από όλα τα δείγματα αφαιρέθηκε η τέφρα που μπορεί να είχε δημιουργηθεί κατά την διεργασία της πυρόλυσης. Με μια αναλογία 1g δείγματος προς 40 mL διαλύματος HCL συγκέντρωσης 0.1M υλικό από κάθε δείγμα μάζας 10g τοποθετήθηκε σε κωνική φιάλη προκειμένου να απομακρυνθούν τα ανθρακικά από το δείγμα μας, για ανάδευση 24h σε τράπεζα ανάδευσης "GFL 3015". Μετά το πέρας των 24 ωρών, το δείγμα επεξεργάστηκε περαιτέρω με την διαδικασία της διήθησης. Το υλικό που υπάρχει στην κωνική φιάλη μεταφέρεται σε κεραμικό σκεύος με την μορφή χωνιού, που έχει διηθητικό χαρτί ώστε να μην χαθεί ποσότητα υλικού κατά το ξέπλυμα του με απιονισμένο νερό. Έπειτα τα δείγματα αφήθηκαν για ξήρανση 24h και μετά αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά σακουλάκια. Η διαδικασία αυτή έγινε με την βοήθεια αντλίας κενού της εταιρίας PALL. Τέλος μετρήθηκε το pH του κάθε δείγματος με τον μετρητή "PH 25" της εταιρίας CRISON INSTRUMENTS, S.A και μικρή ποσότητα ($\approx 1.5g$) από τα υλικά κονιορτοποιήθηκε και έλαβαν μέρος αναλύσεις Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR), και Scanning electron microscopy- energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). Στον **Πίνακα 3.1** παρατίθενται τα κωδικοποιημένα ονόματα των biochar για κάθε θερμοκρασία

Πίνακας 3.1.Συντομογραφίες Υλικών.

Υλικά	Συντομογραφίες
Bio-Coffee 400°C	B-C 400
Bio-Coffee 600°C	B-C 600
Bio-Coffee 800-400°C	B-C 800-400
Bio-Coffee 800-600°C	B-C 800-600
B-Orange 400°C	B-O 400
B-Orange 600°C	B-O 600
Bio-Orange 800-400°C	B-O 800-400
Bio-Orange 800-600°C	B-O 800-600

Η απόδοση της πυρόλυσης υπολογίζεται ποσοστιαία με βάση τον λόγο της μάζας του εξανθρακώματος προς την ξηρή μάζα του ακατέργαστου υλικού όπως προκύπτει από τον τύπο που ακολουθεί:

$$\text{Απόδοση Πυρόλυσης(\%)} = \frac{\text{Μάζα Εξανθρακώματος}}{\text{Μάζα ακατέργαστου υλικού}} * 100\%$$

3.4 Πειράματα Προσρόφησης

3.4.1 Πειράματα Batch

Στα πειράματα batch χρησιμοποιήθηκε διάλυμα χαλκού για την διεξαγωγή τους συγκέντρωσης 20ppm. Ξεκινώντας, σε πλαστικά φιαλίδια με την βοήθεια χωνιού τοποθετήθηκε η ποσότητα του στερεού, ενώ στη συνέχεια προσθέσαμε 40mL σε κάθε φιαλίδιο καθώς αυτή η ποσότητα δεν ήταν μεταβλητή όπως η ποσότητα του στερεού. Αφού τα φιαλίδια ήταν έτοιμα ρυθμίστηκε το pH τους στο 6 με χρήση μικρής ποσότητας NaOH με την βοήθεια πιπέτας με όρια (100-1000μL) και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα "GFL 3015" με ένταση ανάδευσης

(200rpm για την ανάλογο χρόνο. Αφού τελείωσε η διαδικασία της ανάδευσης, τα δείγματα αφέθηκαν σε ηρεμία μέχρι να καθιζάνει το στερεό ώστε να γίνει όσο το δυνατόν πιο καθαρό το δείγμα μας. Επειδή η καθαρότητα του δείγματος δεν μπορεί να επιτευχθεί πλήρως με καθίζηση, με χρήση σύριγγας το υλικό αφαιρέθηκε από τα φιαλίδια και μέσω φίλτρου PTFE με διάμετρο πόρων 0.45 μm και επανατοποθετήθηκε σε μπουκάλια falcon. Στη συνέχεια προστέθηκαν 200 μL υπερκάθαρου HNO_3 ώστε το pH των δειγμάτων να είναι μικρότερο του 2 με αποτέλεσμα να γίνουν οι αναλύσεις για την απομάκρυνση χαλκού με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα με τον αναλυτή "ASC-6100" της SHIMADZU. Με την βοήθεια των πρότυπων διαλυμάτων Cu(II) (0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 20) έγινε βαθμονόμηση του μηχανήματος και για την επίτευξη της καλύτερης δυνατής ακρίβειας λήφθηκαν τρεις μετρήσεις από κάθε δείγμα και βγήκε ο μέσος όρος τους. Όλα τα πειράματα έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πλαστικά και γυάλινα και αφέθηκαν για σε διάλυμα HNO_3 0.05M για 24h και 1h αντίστοιχα ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα Cu(II) . Τα πειράματα αυτά ελέγχθηκαν ως προς τρεις παράγοντες που επηρεάζονται, τον χρόνο επαφής του υλικού με το διάλυμα Cu(II) , το pH και την δόση του προσροφητή. Στον

Πίνακας 3.2 ακολουθούν συνοπτικά τα πειράματα batch που έλαβαν χώρα.

3.4.1.1 Επίδραση Χρόνου επαφής

Σκοπός της επεξεργασίας αυτής ήταν να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου επαφής του διαλύματος Cu(II) με το προσροφητικό υλικό όπως και η κινητική της προσρόφησης Cu(II). Στο φιαλίδιο προστέθηκε 0.2g από κάθε υλικό και 40mL διαλύματος Cu(II) 20ppm. Στη συνέχεια το pH ρυθμίστηκε στο 6, ενώ ο χρόνος επαφής τους ήταν 30, 60, 120, 240, 1440min.

3.4.1.2 Επίδραση Δόσης Προσροφητικού υλικού

Σκοπός του πειράματος αυτού ήταν να βρεθεί η επίδραση της δόσης του προσροφητή στην προσρόφηση του διαλύματος Cu(II) 20ppm. Επιλέχθηκε το υλικό (B-O 800-400) στο οποίο προστέθηκαν 40mL διαλύματος Cu(II), ρυθμίστηκε το pH στο 6 και η τα φιαλίδια περιείχαν τις εξής δόσεις προσροφητή : 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6g.

3.4.1.3 Επίδραση pH προσροφητή

Σκοπός του πειράματος είναι η μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση Cu(II). Για την μελέτη αυτή επιλέχθηκε το υλικό (B-O 800-400) με 0.2g και 40 mL διαλύματος Cu(II) να προστίθενται στο φιαλίδιο. Το φιαλίδιο ρυθμίστηκε σε δύο διαφορετικές τιμές pH 4, 6.

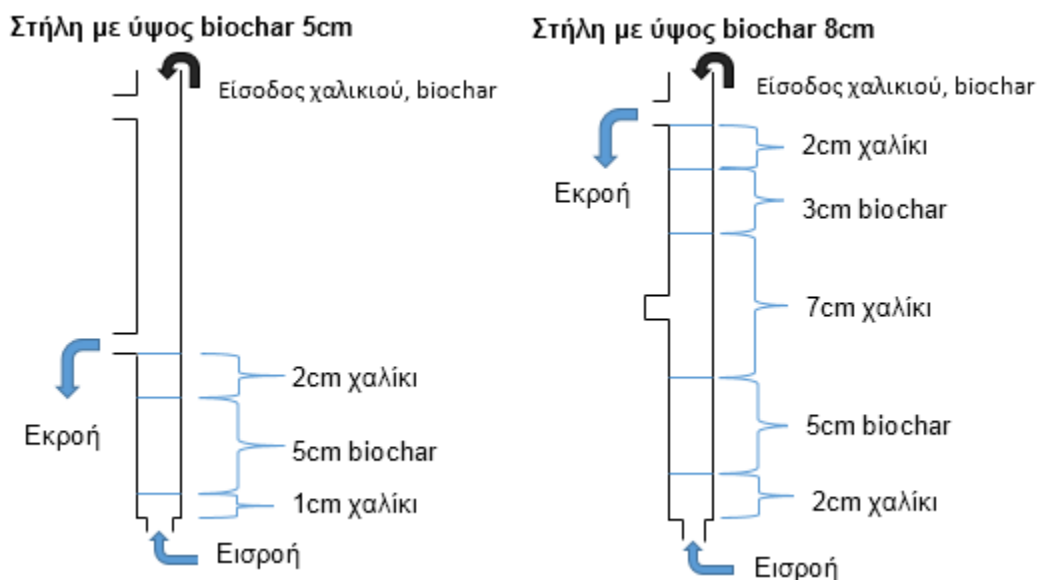
Πίνακας 3.2. Πειράματα Batch

Πειράματα	Υλικό	pH	Δόση Χαλκού (ppm)	Δόση Biochar (g/40mL)	Χρόνος Επαφής
Επίδραση Χρόνου Επαφής	Όλα τα υλικά επεξεργάστηκαν σε αυτές τις συνθήκες	6	20	0.2	30min, 1h, 2h, 4h, 24h
Επίδραση Δόσης Biochar & pH	B-O 800-400	4,6	20	0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6	2

3.4.2 Πειράματα με στήλες

Για την εκπόνηση των πειραμάτων προσρόφησης με στήλες για κάθε ένα από τα 8 διαφορετικά υλικά, αρχικά επιλέχθηκε χαλίκι το οποίο κοσκινίστηκε με μεταλλικά κόσκινα διαμέτρου 1 και 2 χιλιοστών προκειμένου να έχουμε σταθερή κοκκομετρία σε όλα τα πειράματα. Στη συνέχεια το χαλίκι ξεπλύθηκε με διάλυμα νιτρικού οξέος HNO_3 συγκέντρωσης 0.05M και απιονισμένο νερό. Μετά το ξέπλυμα, τοποθετήθηκε για ξήρανση σε θερμοκρασία 100°C στο φούρνο "Jouan" της INNOVENS και αποθηκεύτηκε σε σακουλάκι κλειστό, αφού έφτασε την θερμοκρασία δωματίου μετά την ξήρανση. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν γυάλινη με μήκος 25 cm και διάμετρο 20cm και 2 εξόδους. Έλαβαν μέρος πειράματα με δύο διαφορετικά ύψη του κάθε δείγματος, 5cm και 8cm. Για τα 5cm η στήλη αφού διαβαθμίστηκε, περιείχε εκτός από το φιλτράκι εισόδου (frit), 1cm χαλικιού, 5cm του κάθε υλικού (biochar) και ακόμη 2cm χαλικιού στην κορυφή, ενώ για τα πειράματα με τα 8cm η πρώτη έξοδος της στήλης έκλεινε με καπάκι ώστε να μην υπάρχει διαρροή υλικού και διαλύματος στο πείραμα ώστε να επιτευχθούν συνθήκες σταθερής ροής. Η στήλη είχε την εξής διάταξη όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 3.2**, αρχικά 2cm χαλίκι στον πάτο, 5cm biochar, 7cm χαλίκι, 3cm biochar και τέλος ακόμα 2cm χαλίκι. Η προσθήκη χαλικιού και biochar έγινε με την βοήθεια χωνιού από την πάνω ανοιχτή πλευρά της στήλης. Η στήλη αρχικά πληρώθηκε με απιονισμένο νερό με σκοπό να κορεστεί και να μην υπάρχει αέρας στους πόρους του υλικού μας. Έπειτα το πείραμα διεξήχθη με διάλυμα χαλκού Cu(II) 20ppm το οποίο παρασκευάστηκε διαλύοντας την ανάλογη ποσότητα Cupric nitrate Trihydrate ($\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$) σε απιονισμένο νερό. Η διαδικασία της εισαγωγής τόσο του νερού όσο και του χαλκού στη στήλη έγινε με την βοήθεια αντλίας της εταιρίας GILSON με ρυθμό ροής 1.12rpm που αντιστοιχεί σε $1\text{mL}/\text{min}$. Στην έξοδο της στήλης προστέθηκε σωληνάκι που κατέληγε σε φιαλίδιο falcon στο οποίο είχε τοποθετηθεί διηθητικό χαρτί ώστε να μην υπάρξει μεταφορά στερεού στο δείγμα μας. Σε κάθε falcon υπήρχε αρίθμηση με βάση τον χρόνο επαφής διαβαθμισμένη ανάλογα με τον χρόνο δειγματοληψίας. Εν συνεχεία, τα δείγματα που συλλέχθηκαν από το πείραμα φιλτραρίστηκαν με φίλτρο PTFE με διάμετρο πόρων $0.45\mu\text{m}$ και προστέθηκαν 200μL υπερκάθαρου νιτρικού οξέος με πιπέτα ώστε να πέσει το pH κάτω από 2 και να μπορούν να γίνουν οι αναλύσεις με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα με τον αναλυτή "ASC-6100" της SHIMADZU. Για την επίτευξη των αναλύσεων και την βαθμονόμηση του μηχανήματος, δημιουργήθηκαν πρότυπα διαλύματα χαλκού συγκεντρώσεων (0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 20 ppm) που τοποθετήθηκαν σε γυάλινα και πλαστικά φιαλίδια κατασκευασμένα ώστε να χωράνε στο μηχάνημα για να γίνεται αυτόματα η μέτρηση τους. Προκειμένου να υπάρχει επαναληψιμότητα, τα πειράματα έγιναν όλα στο ίδιο

μηχάνημα και έγινε δειγματοληψία τρεις φορές από κάθε δείγμα με σκοπό οι μετρήσεις μας να έχουν την καλύτερη δυνατή ακρίβεια βγάζοντας τον μέσο όρο από τις τρεις μετρήσεις.



Εικόνα 3.2. Διάταξη στηλών

Στα πειράματα με στήλες έλαβαν χώρα τροποποιήσεις όσον αφορά το ύψος στρώματος biochar, τον χρόνο επαφής και την δόση του προσροφητή με το pH σε όλες τις περιπτώσεις να παραμένει σταθερό στο 4. Τα πειράματα που έλαβαν χώρα απεικονίζονται στον **Error! Reference source not found.** που ακολουθεί και συγκεκριμένα φαίνεται η επεξεργασία που υπέστη το κάθε υλικό. Σημειώνεται πως για τα πειράματα των 2 ωρών η δειγματοληψία έγινε ανά 10 λεπτά ενώ για τα πειράματα των 4, 5 και 6 ωρών ανά 15 λεπτά. Τέλος, τα πλαστικά σκεύη που περιείχαν τόσο υδατικό διάλυμα χαλκού, όσο και δείγμα από κάθε πείραμα αφέθηκαν σε δοχείο με HNO_3 0.05M για 24h ώστε να διαλυτοποιηθούν τα υπολείμματα Cu(II) , ενώ τα γυάλινα αφέθηκαν για 1h στο HNO_3 για τον ίδιο λόγο και στην συνέχεια όλα τα σκεύη ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό.

3.4.2.1 Επίδραση θερμοκρασίας πυρόλυσης

Αυτή η μελέτη έχει ως σκοπό την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας πυρόλυσης του υλικού στην απομάκρυνση του Cu(II) . Τα υλικά πυρολύθηκαν στους 400 και 600°C και στη συνέχεια τα προϊόντα της πυρόλυσης στις θερμοκρασίες αυτές ενεργοποιήθηκαν με χλωριούχο ψευδάργυρο σε θερμοκρασία 800°C. Τα οχτώ λοιπόν υλικά συγκρίθηκαν μεταξύ τους όχι μόνο σαν διαφορετικά υλικά σε διαφορετικές θερμοκρασίες αλλά και σαν ίδια υλικά σε διαφορετικές θερμοκρασίες ώστε να βρεθεί το αποτελεσματικότερο.

3.4.2.2 Επίδραση Ύψους Στρώματος

Ο σκοπός της αλλαγής του ύψους στρώματος του υλικού μέσα στην στήλη έγινε προκειμένου να μελετηθούν οι διαφορές που θα προκαλέσει στην προσρόφηση του Cu(II) . Τα ύψη που επιλέχθηκαν ήταν 5 και 8cm. Στα 8cm το υλικό μας διαχωρίστηκε σε αρχικά 5cm υλικού και έπειτα από την προσθήκη χαλκικού προστέθηκαν ακόμη 3cm. Το διάλυμα του χαλκού Cu(II) 20ppm προστέθηκε στην στήλη μετά τον κορεσμό της με απιονισμένο νερό.

3.4.2.3 Επίδραση Χρόνου Παραμονής

Ως σκοπός του πειράματος αυτού ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς τόσο των ενεργοποιημένων όσο και των μη ενεργοποιημένων υλικών σε μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα όπως των τεσσάρων και πέντε ωρών.

3.4.2.4 Επίδρασης Αρχικής Συγκέντρωσης Cu(II) στο πείραμα

Σε αυτό το πείραμα εξετάζεται το πως η εναλλαγές στην συγκέντρωση του Cu(II) επηρεάζουν την προσρόφηση στους προσροφητές. Οι συγκεντρώσεις που ελέγχθηκαν ήταν 20, 50, 100, 200 και 400ppm στο υλικό B-O 800-400 στα 8cm ύψους στρώματος το οποίο παρουσίαζε την καλύτερη απομάκρυνση Cu(II).

Πίνακας 3.3. Πειράματα με στήλες

Υλικά	BC 400		B-C 600		B-C 800- 400		B-C 800- 600		B-O 400		B-O 600		B-O 800-400		B-O 800- 600	
Ύψος Στρώματος (cm)	5	8	5	8	5	8	5	8	5	8	5	8	5	8	5	8
pH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Δόση Χαλκού (ppm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20,50, 100, 200,400	20	20
Χρόνος Επαφής (h)	2	2,4	2	2,4	2,5	2	2,5	2	2	2,4	2	2,4	2,5	2,6	2,5	2

4 Αποτελέσματα & Σχολιασμός

4.1 Χαρακτηρισμός Υλικών

Από τον χαρακτηρισμό των αρχικών υλικών ως προς την υγρασία, την τέφρα και την πτητική ύλη προκύπτει ο **Πίνακας 4.1** με τα εξής αποτελέσματα:

Πίνακας 4.1. Χαρακτηριστικά αρχικών υλικών

Πρώτη Ύλη	Υγρασία %	Τέφρα %	Πτητική Ύλη %
Υπολείμματα Πορτοκαλιού	84.21	3.56	74.98
Υπολείμματα Καφέ	60.87	8.13	77.09

Για τα προϊόντα της πυρόλυσης έγιναν αναλύσεις με την μέθοδο BET ως προς τον υπολογισμό της ειδικής τους επιφάνειας (m^2/g), τον όγκο των μικροπόρων (mL/g), τον συνολικό όγκο (mL/g) καθώς και το μέσο μέγεθος των πόρων. Όπως βλέπουμε από τα νούμερα στον **Πίνακας 4.2** είναι σαφές πως η προσθήκη ZnCl_2 έχει αυξήσει κατά πολύ την ειδική επιφάνεια του υλικού μας. Επίσης, αύξηση παρατηρούμε και στον όγκο των μικροπόρων και ως γνωστών όσο μεγαλώνει η ποσότητα των μικροπόρων τόσο αυξάνει και η προσροφητική του ικανότητα λόγω της μεγαλύτερης ενεργής περιοχής. Γενικότερα, το υλικό μας μετά την ενεργοποίηση του με ZnCl_2 είναι πολύ καλύτερο και συνεπώς αποδοτικότερο.

Πίνακας 4.2 Ειδική Επιφάνεια BET

Δείγμα	BET Ειδική επιφάνεια (m^2/g)	Όγκος Μικροπόρων (t- plot) mL/g	Συνολικός όγκος πόρων ($P/P_0=0.95-0.96$) mL/g	Μέσο μέγεθος πόρων, Angstrom
B-C 400	1.2	<0.01	<0.01	-
B-O 400	<1	<0.01	<0.01	-
B-C 600	<1	<0.01	<0.01	-
B-O 600	<1	<0.01	<0.01	-
B-C 800-400	926	0.42	0.46	10.0
B-O 800-400	837	0.36	0.38	9.1
B-C 800-600	191	0.07	0.09	9.8
B-O 800-600	548	0.23	0.24	8.8

4.2 Απόδοση Πυρόλυσης

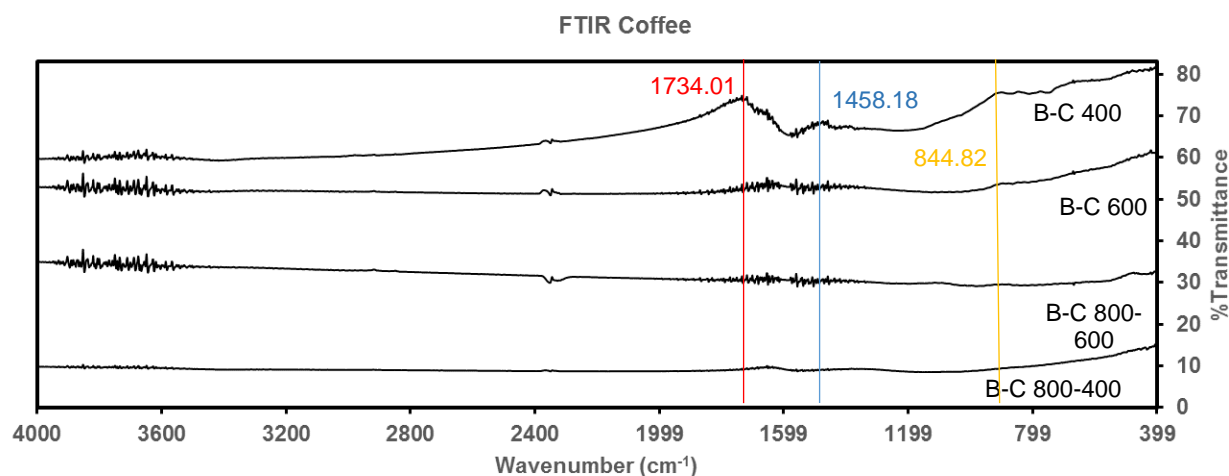
Κάθε φορά πριν από την διεργασία της πυρόλυσης όπως προαναφέρθηκε ζυγιζόταν το καπάκι και το χωνευτήριο όπως και το σύνολο τους μετά την προσθήκη υλικού. Μετά την διεργασία το υλικό ζυγιζόταν πάλι αφού είχε φτάσει την θερμοκρασία δωματίου. Αυτοί οι υπολογισμοί εξάγουν την απόδοση της πυρόλυσης όπως προκύπτει στον **Πίνακας 4.3** που ακολουθεί.

Πίνακας 4.3. Απόδοση Πυρόλυσης

Υλικά	Αποδόσεις Πυρόλυσης%
B-C 400	28.20
B-O 400	34.13
B-C 600	24.17
B-O 600	26.16
B-C 800-400	20.86
B-O 800-400	21.90
B-C 800-600	20.50
B-O 800-600	21.71

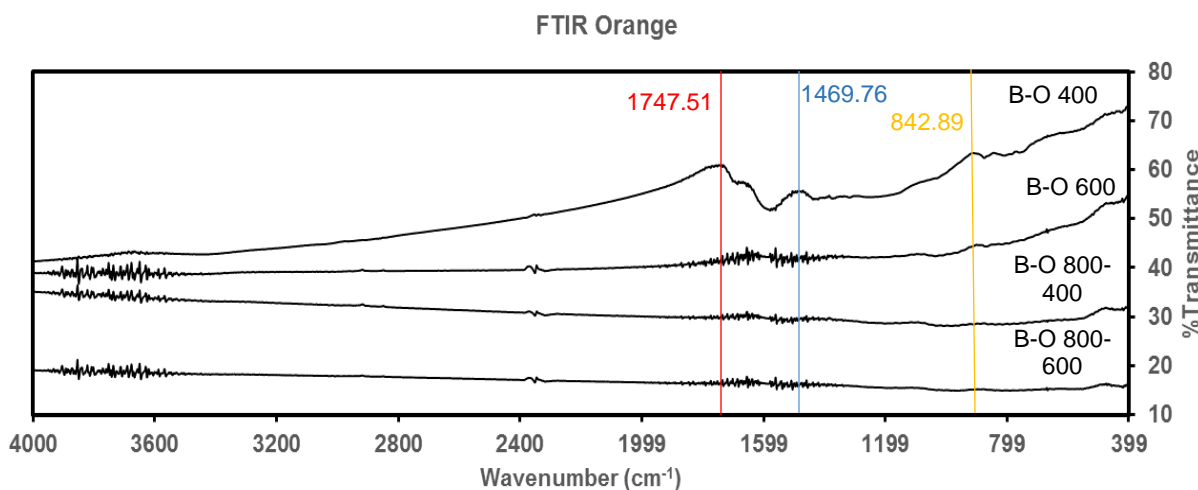
4.3 Αναλύσεις Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR)

Προκειμένου να χαρακτηριστούν οι λειτουργικές ομάδες ενεργού άνθρακα και η χημική δομή του έλαβαν χώρα αναλύσεις FTIR σε κάθε ένα από τα προϊόντα της πυρόλυσης. Η πρώτη κορυφή που εμφανίζεται στο υλικό B-C 400 κυμαίνεται στο εύρος $1800-1600\text{cm}^{-1}$ και συγκεκριμένα στο 1734.01cm^{-1} και οφείλεται στους διπλούς δεσμούς των λειτουργικών ομάδων με οξυγόνο όπως καρβοξυλικά (καρβοξυλικό οξύ) και καρβονύλια (κετόνες και εστέρες). Στο εύρος μεταξύ $1400-1600\text{cm}^{-1}$ και συγκεκριμένα στο 1458.18cm^{-1} σχετίζεται υποδηλώνουν την παρουσία χλωρογενικών οξέων και καφεΐνης που υπάρχει στο δείγμα μας. Τέλος στο εύρος μεταξύ $800-900\text{cm}^{-1}$ εμφανίζεται στο 844.82cm^{-1} μια ακόμη κορυφή όπου και αυτή σχετίζεται με δεσμούς άνθρακα-οξυγόνου-υδρογόνου (C-O-H). Εξαιτίας της ενεργοποίησης με χλωριούχο ψευδάργυρο και της υψηλής θερμοκρασίας της πυρόλυσης ($600-800^\circ\text{C}$) που διεξήχθη η παραγωγή των υλικών τόσο στο δείγμα B-C 600 όσο και στα ενεργοποιημένα με ZnCl_2 δείγματα B-C 800-400 και B-C 800-600 δεν παρατηρείται κάποια αιχμή με αποτέλεσμα η ανάλυση να είναι έχει εξαφανίσει σχεδόν όλες τις λειτουργικές ομάδες. Στην έρευνα από τον Bekirogullari (Bekirogullari 2020) εμφανίζεται παρόμοια μορφή. Η ανάλυση FTIR απεικονίζεται στη συνέχεια **Διάγραμμα 4.1**.



Διάγραμμα 4.1. FTIR Coffee

Όσον αφορά την ανάλυση FTIR του πορτοκαλιού η μορφή παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 4.2**. Η αιχμή που δημιουργείται στο εύρος $1800\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ και συγκεκριμένα στο 1747.51cm^{-1} οφείλεται σε δεσμούς άνθρακα οξυγόνου C=O που υποδεικνύεται πως το υλικό μας περιέχει υδροξυλικά, καρβονυλικά προϊόντα, μεθοξυλικά και λακτόνες. Γύρω από το 1469.76cm^{-1} οφείλεται σε δονήσεις C=C που μπορούν να χαρακτηριστούν ως αρωματικοί C=C δεσμοί ενώ στο 842.89cm^{-1} η κορυφή είναι συνδεδεμένη δεσμούς άνθρακα-υδρογόνου (C-H). Παρόμοια μορφή παρατηρήθηκε και στην έρευνα των (Hashemian, Salari, and Yazdi 2014). Στα υπόλοιπα υλικά δεν παρατηρούνται λειτουργικές ομάδες όπως και στην έρευνα των εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας ($>600^{\circ}\text{C}$) αλλά και της ενεργοποίησης με χλωριούχο ψευδάργυρο (Hashemian et al. 2014).



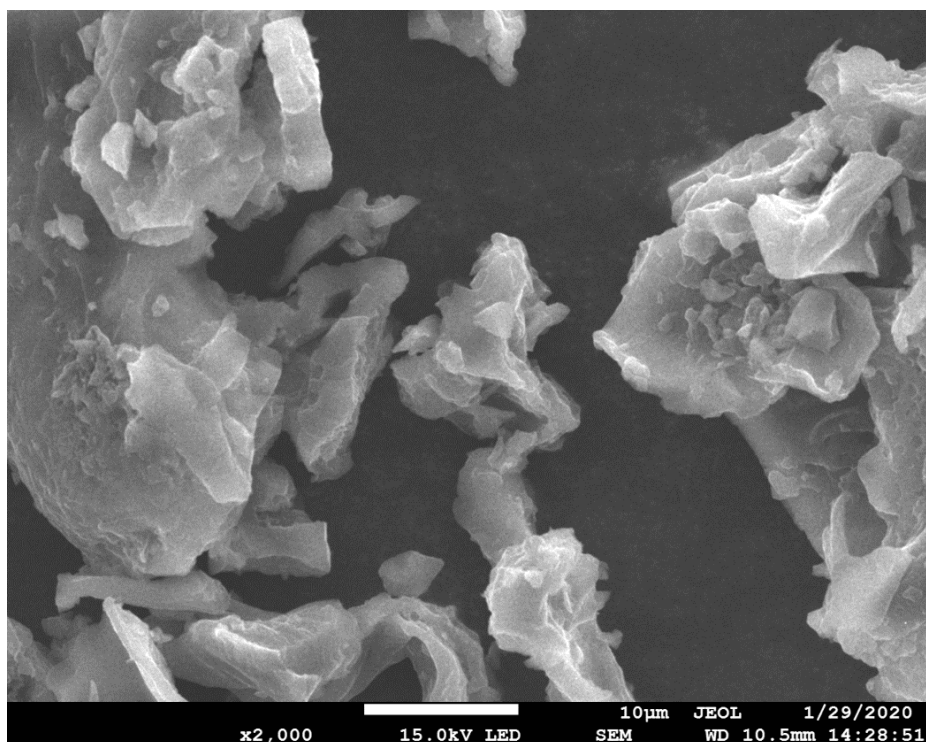
Διάγραμμα 4.2. FTIR Orange

4.4 Αναλύσεις Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS)

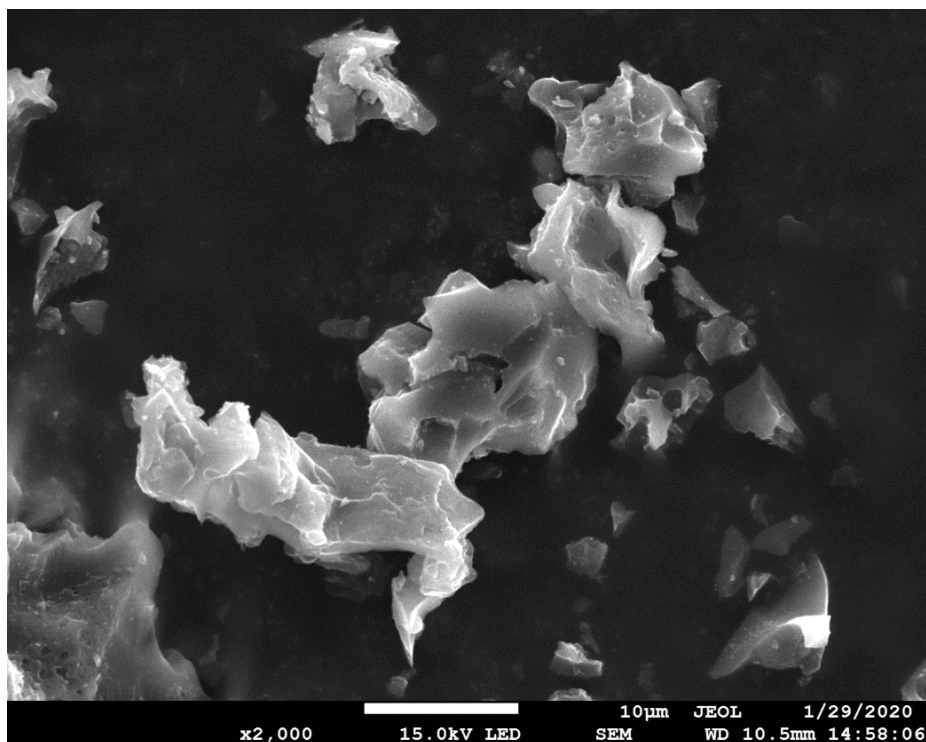
4.4.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)

↳ Δομή επιφάνειας των υπολειμμάτων καφέ

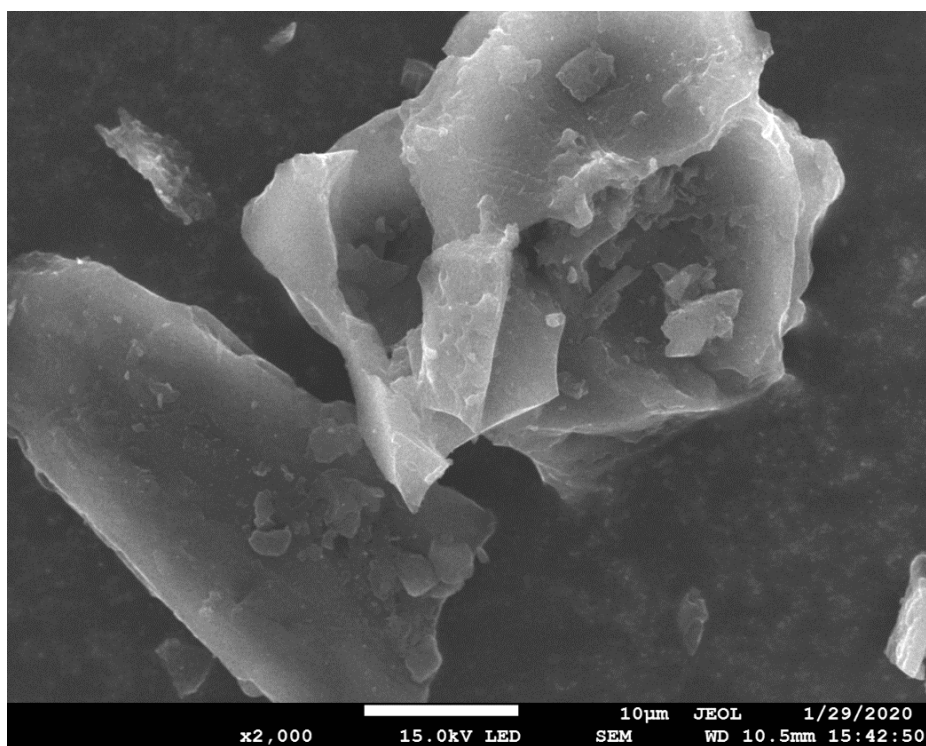
Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζεται η δομή της επιφάνειας του καφέ μετά την θερμική επεξεργασία. Οι εικόνες **Εικόνα 4.1** και **Εικόνα 4.2** αντιπροσωπεύουν τα μη ενεργοποιημένα υπολείμματα καφέ ενώ οι εικόνες **Εικόνα 4.3** και **Εικόνα 4.4** αφορά τα ενεργοποιημένα υλικά με ZnCl_2 . Παρατηρούμε πως υπάρχουν μερικά «μονοπάτια» στις εικόνες αλλά για πιο εμφανή αποτελέσματα θα έπρεπε να γίνει περισσότερη μεγέθυνση σε συγκεκριμένο μέρος του υλικού.



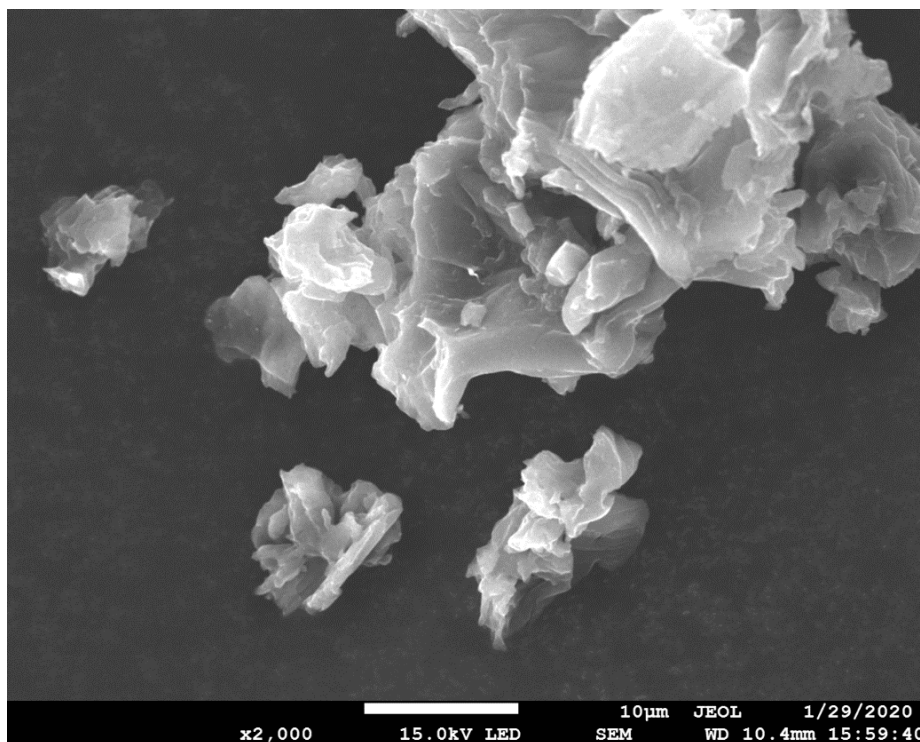
Εικόνα 4.1. Δομή βιο-εξανθρακώματος καφέ στους 400°C.



Εικόνα 4.2. Δομή βιο-εξανθρακώματος καφέ στους 600°C.



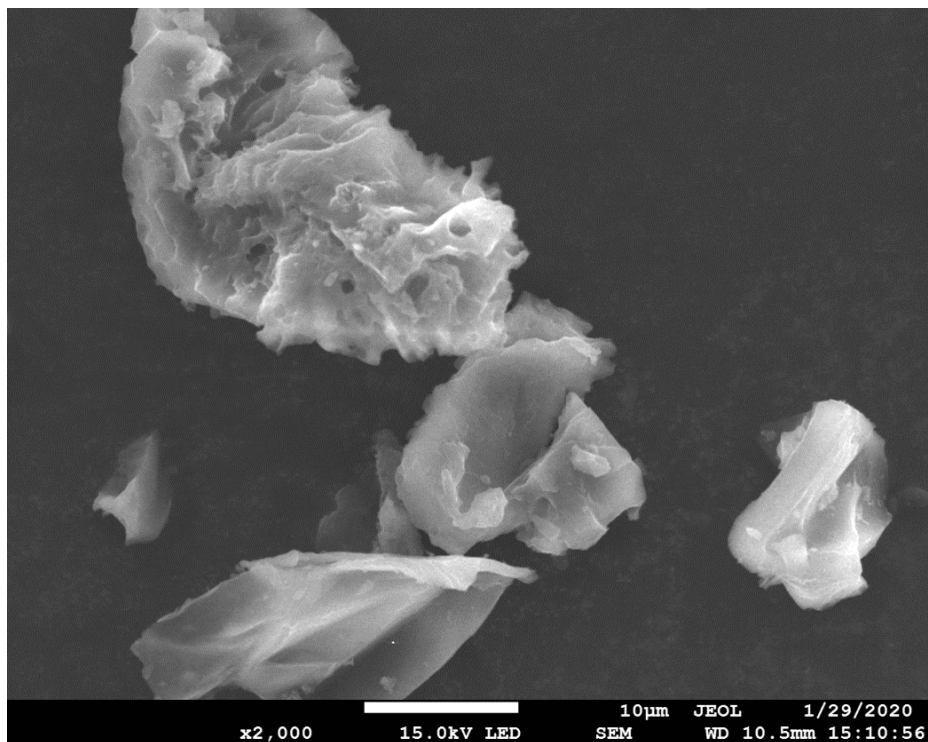
Εικόνα 4.3. Δομή βιο-εξανθρακώματος καφέ στους 400°C ενεργοποιημένο με ZnCl_2 .



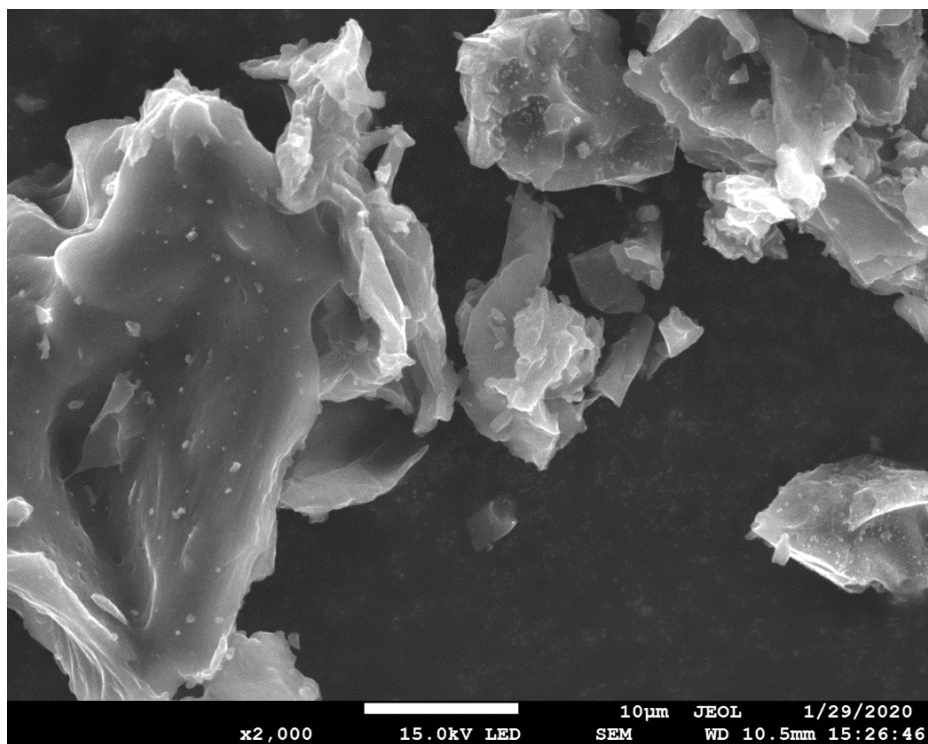
Εικόνα 4.4. Δομή βιο-εξανθρακώματος καφέ στους 600°C ενεργοποιημένο με ZnCl_2 .

✎ **Δομή επιφάνειας των υπολειμμάτων πορτοκαλιού**

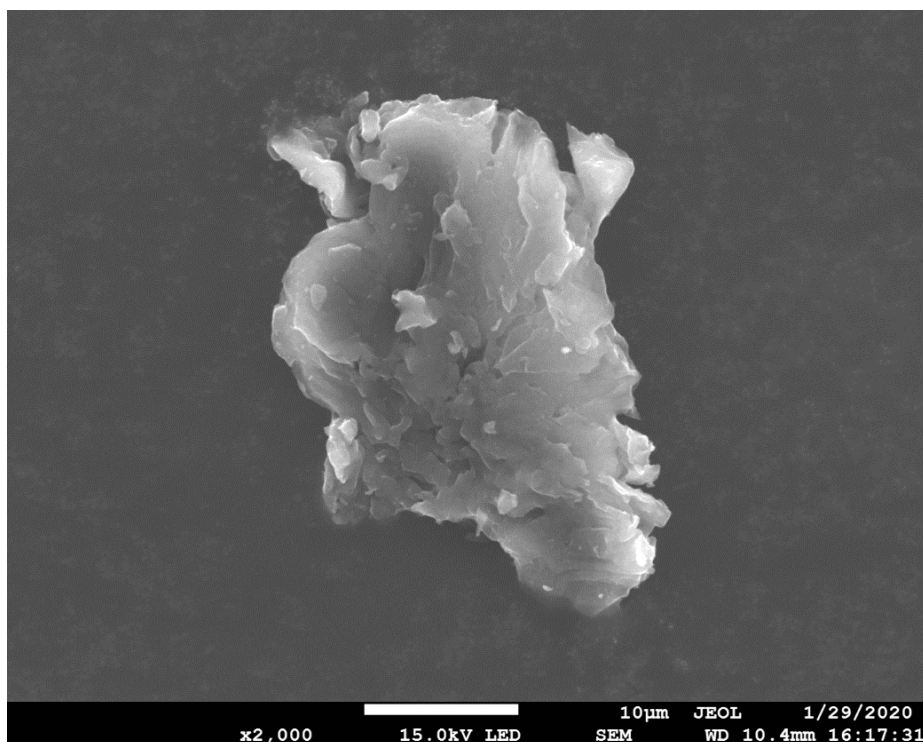
Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζεται η δομή της επιφάνειας του πορτοκαλιού. Οι εικόνες (**Εικόνα 4.5 & Εικόνα 4.6 & Εικόνα 4.7 & Εικόνα 4.8**) παρουσιάζουν τόσο την μορφή των μη-ενεργοποιημένων βιο-εξανθρακωμάτων στους 400°C και 600°C όσο και την μορφή των ενεργοποιημένων βιο-εξανθρακωμάτων αντίστοιχα. Από τις εικόνες ενώ υπάρχουν πόροι, δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα καθώς θα έπρεπε να γίνει μεγέθυνση σε μεγαλύτερο βαθμό και σε συγκεκριμένο σημείο ώστε να απεικονιστεί καλύτερα η δομή της επιφάνειας του εκάστοτε υλικού.



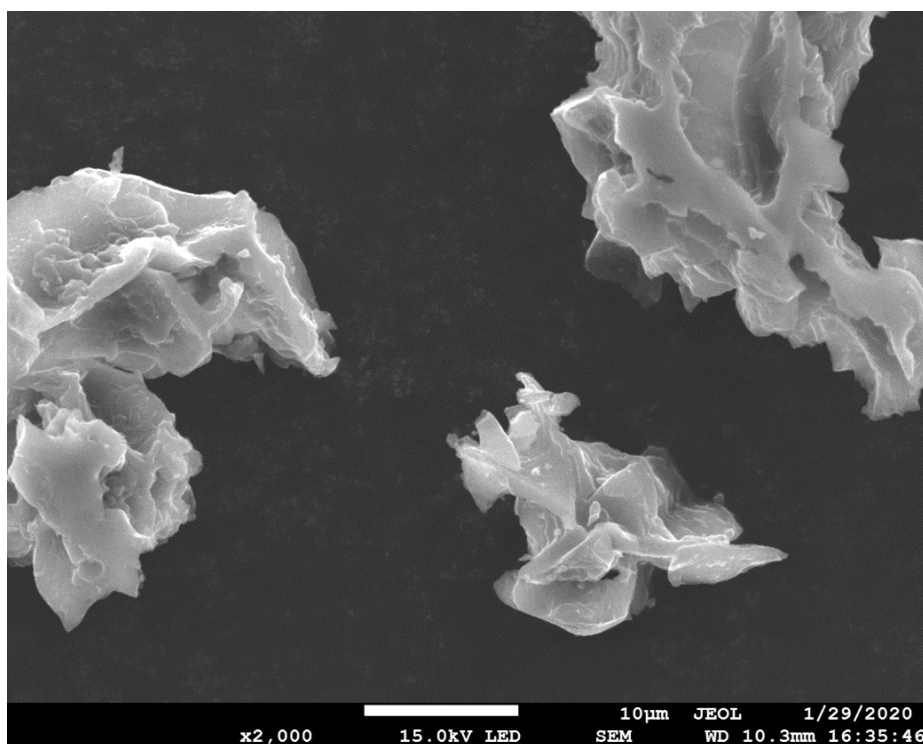
Εικόνα 4.5. Δομή βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 400°C.



Εικόνα 4.6. Δομή βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 600°C.



Εικόνα 4.7. Δομή βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 400°C ενεργοποιημένο με ZnCl_2 .

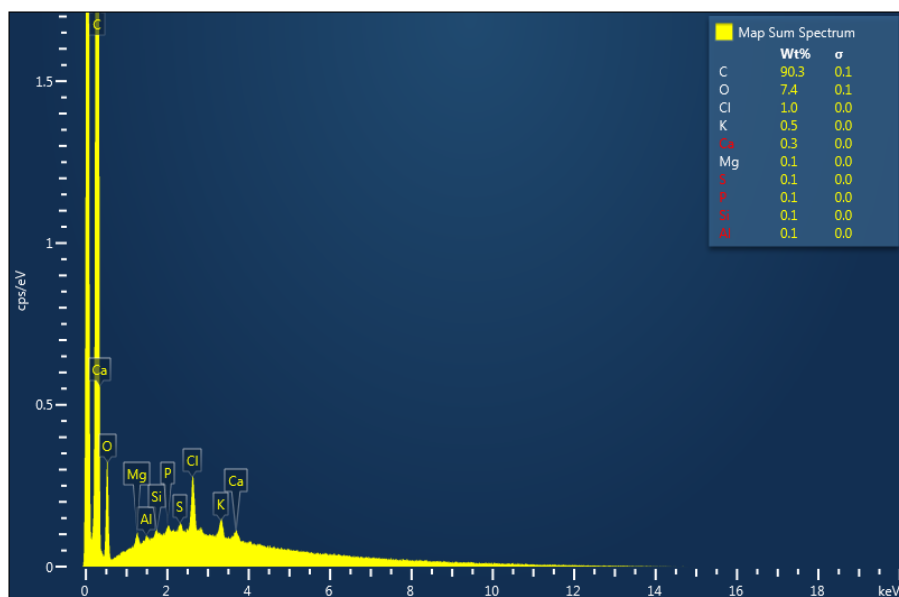


Εικόνα 4.8. Δομή βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 600°C ενεργοποιημένο με ZnCl_2 .

4.4.2 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

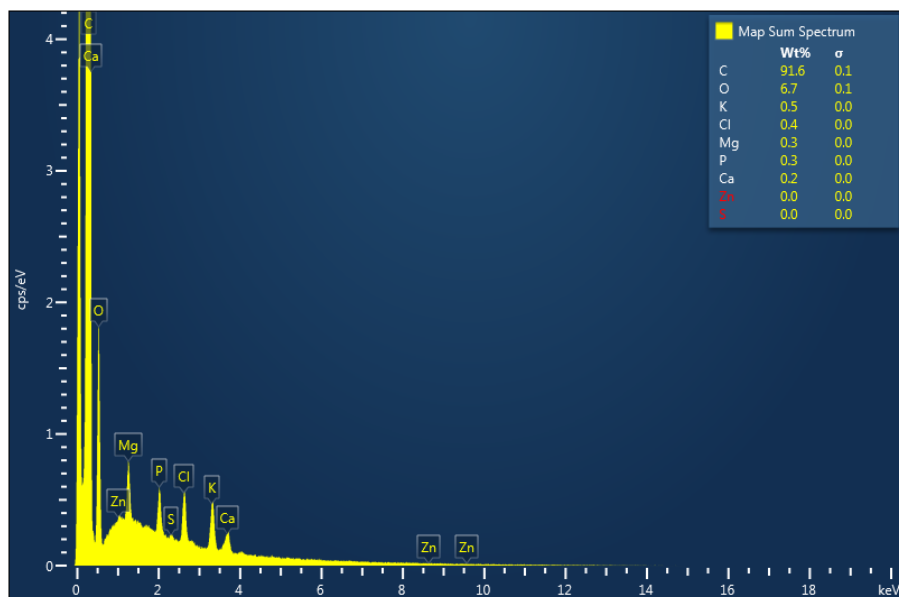
☞ Σύνθεση υπολείμματος καφέ

Παρατηρούμε στο **Διάγραμμα 4.3** πως το βιο-εξανθράκωμα του καφέ στους 400°C αποτελείται από διάφορα στοιχεία με το κυριότερο να είναι ο άνθρακας C (90.3%), έπειτα ακολουθεί το οξυγόνο O (7.4%), το χλώριο Cl (1%), το κάλιο K (0.5%), το ασβέστιο Ca (0.3%) και τέλος τα στοιχεία θείο S, φώσφορος P, πυρίτιο Si και αργίλιο Al με ποσοστό (0.1%).



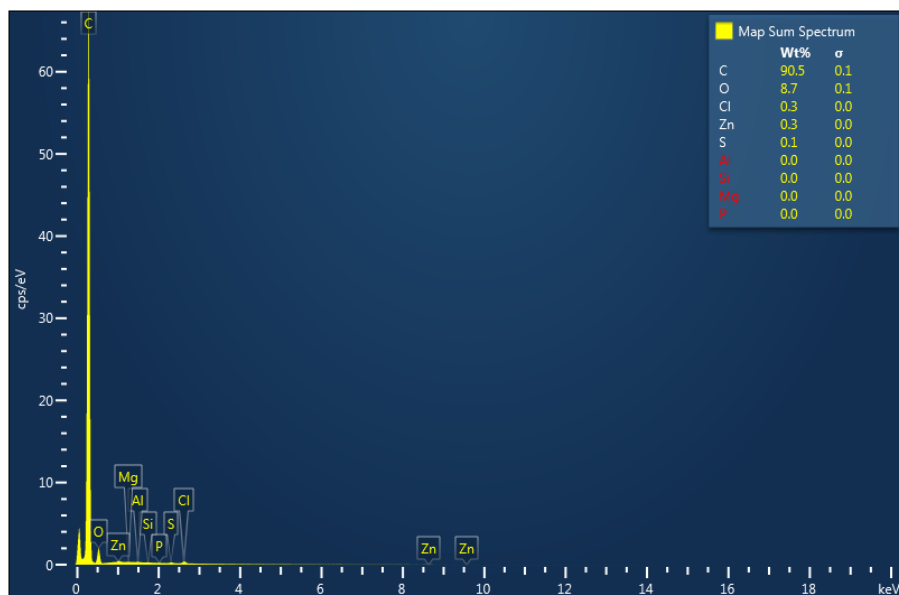
Διάγραμμα 4.3. Σύνθεση βιο-εξανθρακώματος καφέ στους 400°C.

Βλέπουμε πως το βιο-εξανθράκωμα του καφέ στους 600°C στο **Διάγραμμα 4.4** αποτελείται από διάφορα στοιχεία με το κυριότερο να είναι ο άνθρακας C (91.6%), έπειτα ακολουθεί το οξυγόνο O (6.7%), το χλώριο Cl (0.4%), το κάλιο K (0.5%), το ασβέστιο Ca (0.2%), το μαγνήσιο Mg (0.3%) και τον φώσφορο P (0.3%).



Διάγραμμα 4.4. Σύνθεση βιο-εξανθρακώματος καφέ στους 600°C.

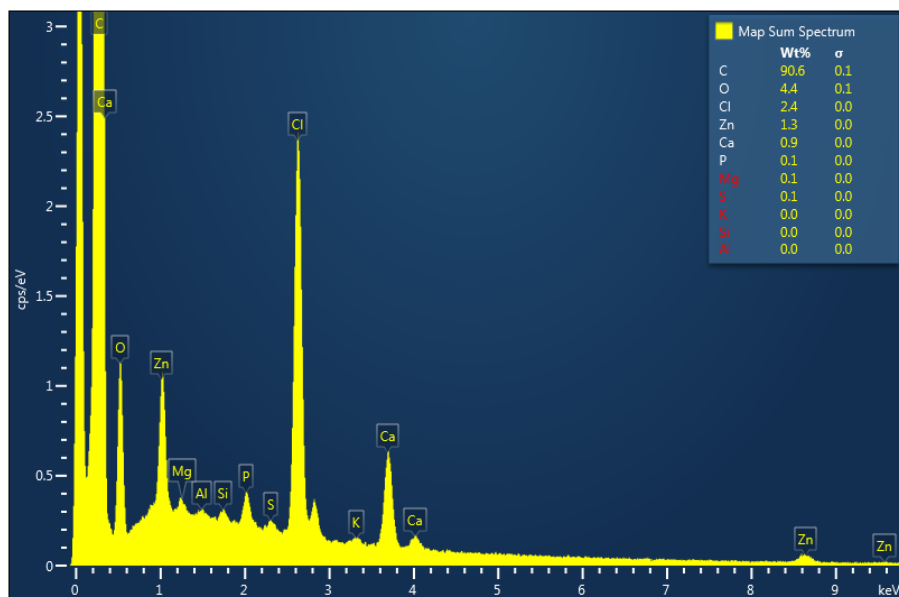
Βασιζόμενοι στο **Διάγραμμα 4.5** παρουσιάζεται το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα του καφέ στους 400°C το οποίο αποτελείται από διάφορα στοιχεία με το μεγαλύτερο ποσοστό να κατέχει ο άνθρακας C (91.6%), έπειτα ακολουθεί το οξυγόνο O (8.7%), το χλώριο Cl (0.3%), ο ψευδάργυρος Zn (0.3%) και το θείο S (0.1%).



Διάγραμμα 4.5. Σύνθεση βιο-εξανθρακώματος καφέ στους 400°C ενεργοποιημένο με ZnCl₂ στους 800°C.

Στο **Διάγραμμα 4.6** βλέπουμε το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα του καφέ στους 600°C το οποίο αποτελείται από διάφορα στοιχεία με το μεγαλύτερο ποσοστό να ανήκει στον άνθρακα C (90.6%), στη συνέχεια ακολουθεί το οξυγόνο O (4.4%), το χλώριο Cl (2.4%), ο ψευδάργυρος

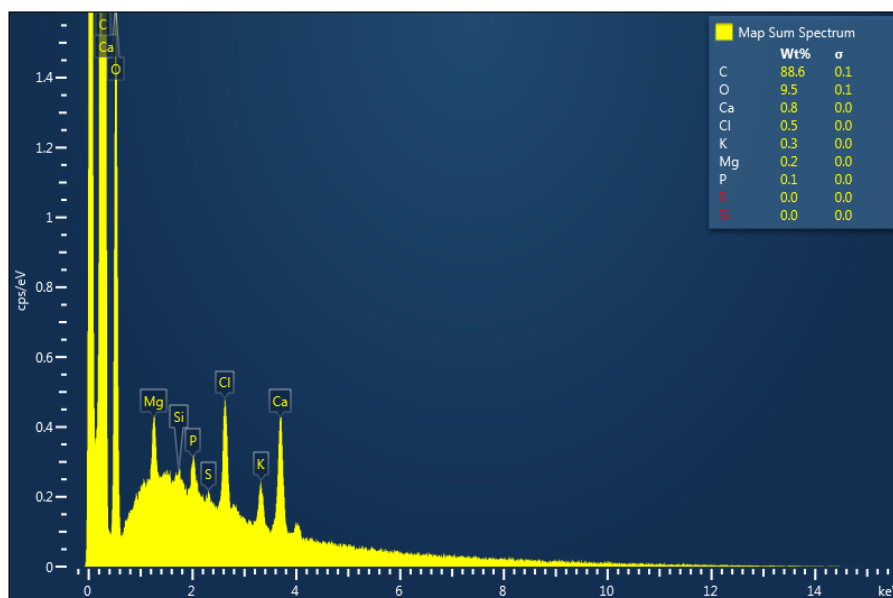
Zn (1.3%), το ασβέστιο Ca (0.9%), ο φώσφορος P (0.1%), το μαγνήσιο Mg (0.1%) και το θείο S (0.1%).



Διάγραμμα 4.6. Σύνθεση βιο-εξανθρακώματος καφέ στους 600°C ενεργοποιημένο με ZnCl₂ στους 800°C.

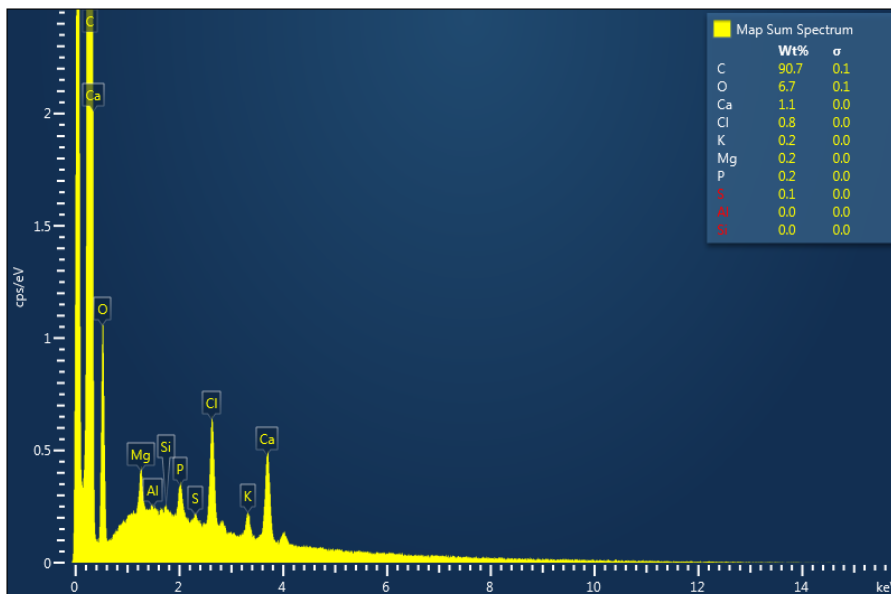
➤ Σύνθεση υπολείμματος πορτοκαλιού

Παρατηρούμε στο **Διάγραμμα 4.7** πως το βιο-εξανθράκωμα του πορτοκαλιού στους 400°C αποτελείται από πολλά στοιχεία με το κυριότερο να είναι ο άνθρακας C (88.6%), έπειτα ακολουθεί το οξυγόνο O (9.5%), το ασβέστιο Ca (0.8%), το χλώριο Cl (0.5%), %, το κάλιο K (0.3%), το μαγνήσιο Mg (0.2%) και τέλος ο φώσφορος P(0.1).



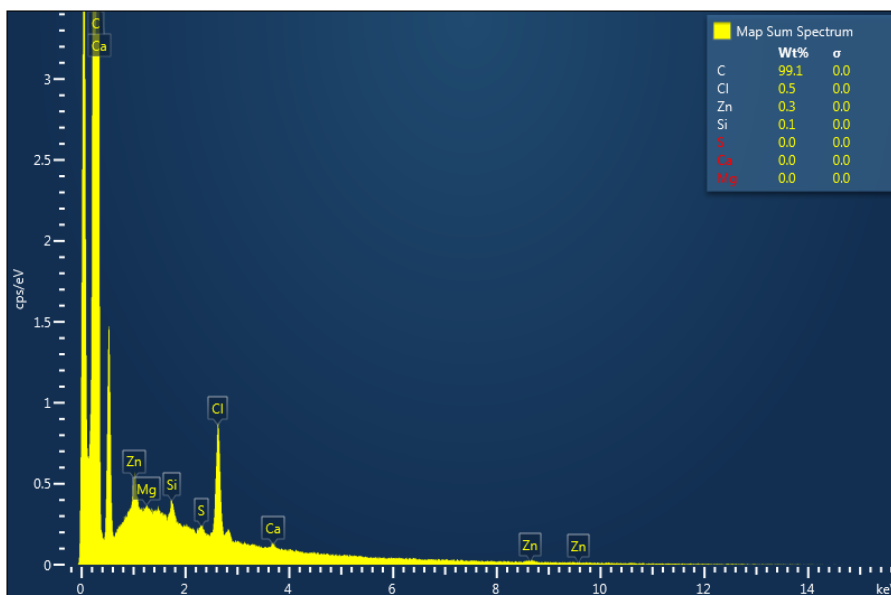
Διάγραμμα 4.7. Σύνθεση βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 400°C.

Παρουσιάζεται στο **Διάγραμμα 4.8** πως το βιο-εξανθράκωμα του πορτοκαλιού στους 600°C αποτελείται από πληθώρα στοιχείων με το κυριότερο να είναι ο άνθρακας C (90.7%), έπειτα ακολουθεί το οξυγόνο O (6.7%), το ασβέστιο Ca (1.1%), το χλώριο Cl (0.8%), %, το κάλιο K (0.2%), το μαγνήσιο Mg (0.2%), ο φώσφορος P(0.2%) και το θείο S (0.1%).



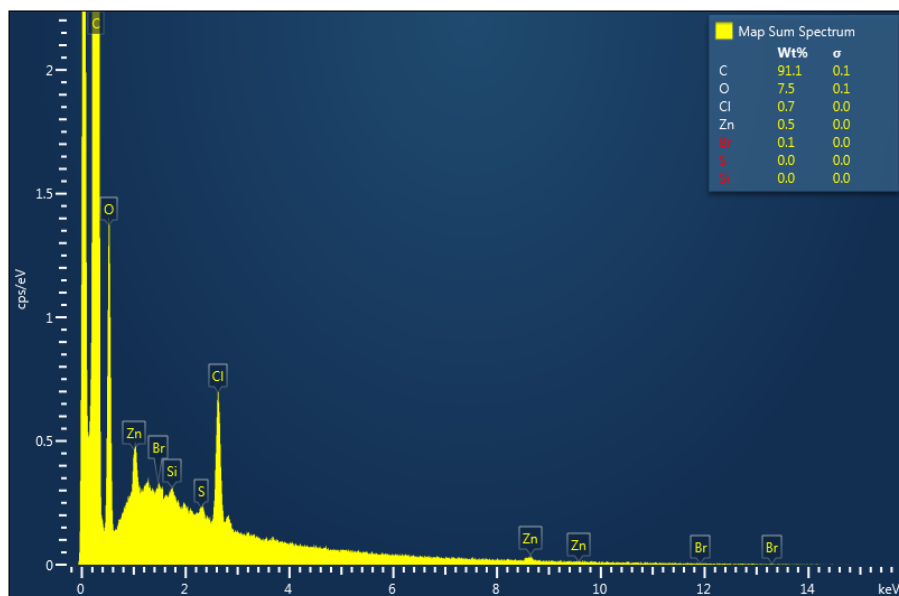
Διάγραμμα 4.8. Σύνθεση βιο-εξανθράκωματος πορτοκαλιού στους 600°C.

Στο **Διάγραμμα 4.9** διαπιστώνουμε ότι το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα του πορτοκαλιού στους 400°C αποτελείται από πολλά στοιχεία με κυριότερο τον άνθρακα C (99.1%), έπειτα ακολουθεί το οξυγόνο O (0.5%), ο ψευδάργυρος Zn (0.3%) και το πυρίτιο Si (0.1%).



Διάγραμμα 4.9. Σύνθεση βιο-εξανθράκωματος πορτοκαλιού στους 400°C ενεργοποιημένο με ZnCl₂ στους 800°C.

Με βάση το **Διάγραμμα 4.10** παρατηρούμε ότι το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα του πορτοκαλιού στους 600°C αποτελείται από πολλά στοιχεία με κυριότερο να είναι ο άνθρακας C (91.1%), έπειτα ακολουθεί το οξυγόνο O (7.5%), το χλώριο Cl (0.7%) ο ψευδάργυρος Zn (0.5%) και το βρώμιο Br (0.1%).

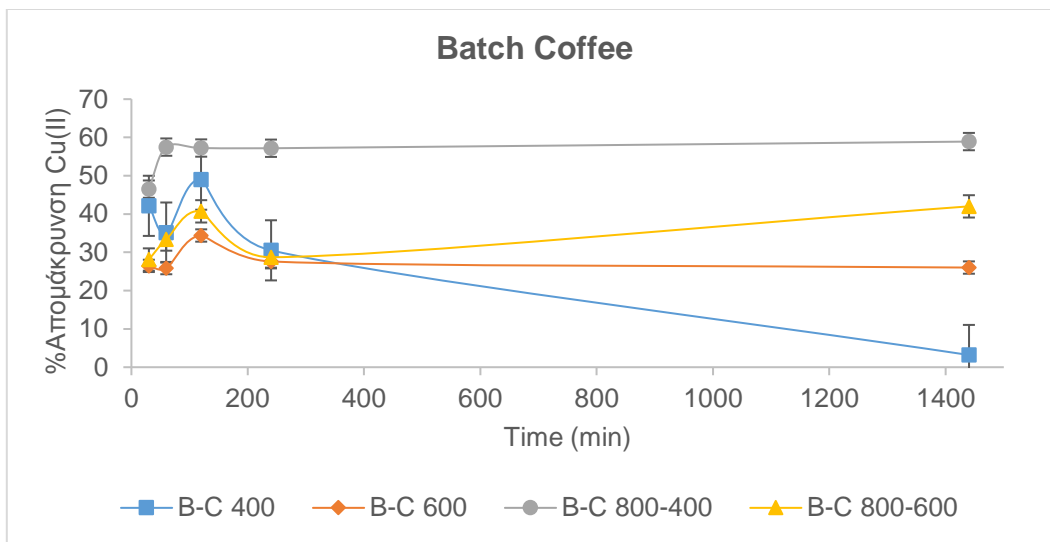


Διάγραμμα 4.10. Σύνθεση βιο-εξανθράκωματος πορτοκαλιού στους 600°C ενεργοποιημένο με ZnCl₂ στους 800°C.

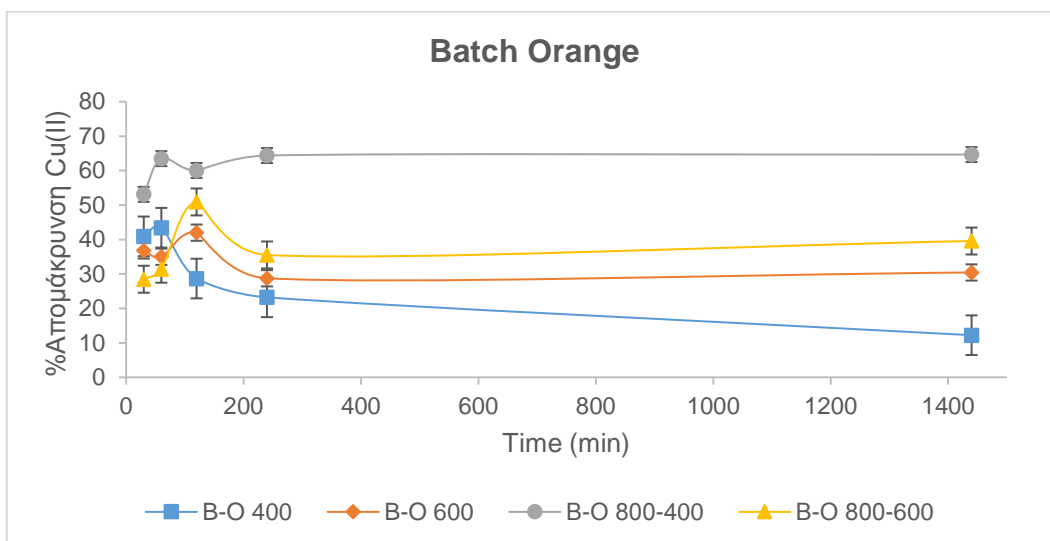
4.5 Πειράματα Batch

4.5.1 Επίδραση χρόνου επαφής

Στα διαγράμματα **Διάγραμμα 4.11** & **Διάγραμμα 4.12** απεικονίζεται η επίδραση του χρόνου επαφής του υδατικού διαλύματος Cu(II) με το προσροφητικό υλικό. Οι χρόνοι που εξετάστηκαν είναι 30, 60, 120, 240, 1440min. Είναι εμφανές πως τόσο στον καφέ όσο και στο πορτοκάλι, το βιο-εξανθράκωμα στους 400°C έχει την καλύτερη απόδοση στην απομάκρυνση Cu(II) καθώς με την αύξηση του χρόνου επαφής βλέπουμε πως η τιμή της συγκέντρωσης αυξάνεται συνεχώς. Όσον αφορά τα υπόλοιπα υλικά βλέπουμε ότι ο κορεσμός επέρχεται γρήγορα με αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να είναι μη αποδοτικά για μεγάλους χρόνους επαφής. Αυτό ίσως συμβαίνει εξαιτίας του φαινομένου της εκρόφησης που μπορεί να λάβει χώρα κατά τη διάρκεια του πειράματος.



Διάγραμμα 4.11. Επίδραση χρόνου επαφής στα βιο-εξανθρακώματα καφέ.



Διάγραμμα 4.12. Επίδραση χρόνου επαφής στα βιο-εξανθρακώματα πορτοκαλιού.

Η προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας του κάθε υλικού υπολογίστηκε μέσω της σχέσης (Pellera 2010). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον **Πίνακας 4.4** που ακολουθεί:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

Εξίσωση 4.1. Προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας.

Όπου:

q_e : η προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg/g)

C_0 : η αρχική συγκέντρωση Cu(II) στο διάλυμα (mg/L)

C_e : η τελική συγκέντρωση Cu(II) στο διάλυμα (mg/L)

V : ο όγκος του διαλύματος, στην περίπτωση μας τα 40mL που του κάθε φιαλιδίου (L)

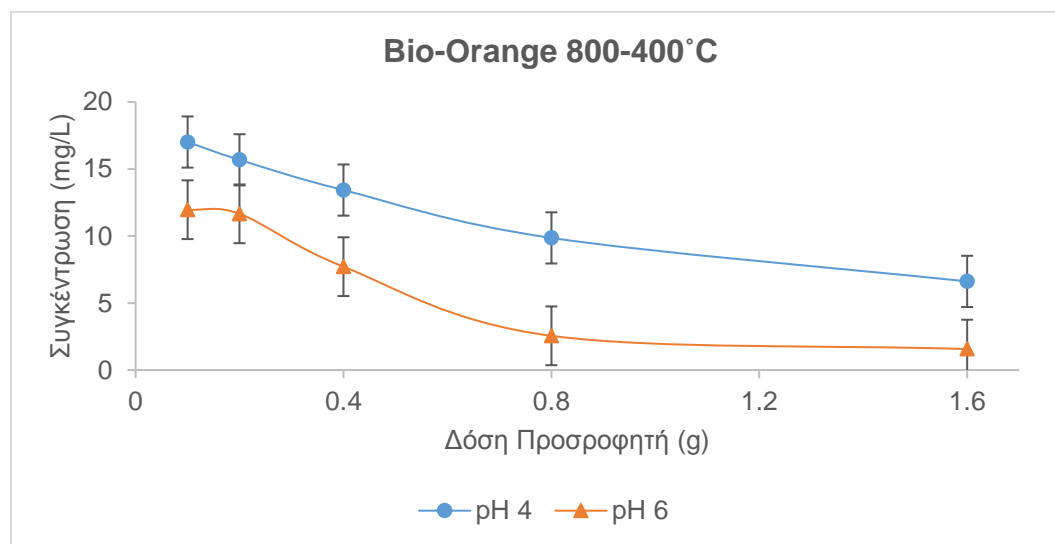
M : η μάζα του προσροφητικού υλικού (g)

Πίνακας 4.4. Προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας.

q_e (mg/g)							
B-C 400	B-C 600	B-C 800-400	B-C 800-600	B-O 400	B-O 600	B-O 800-400	B-O 800-600
1.22	1.10	2.29	1.15	0.93	2.35	2.57	1.42

4.5.2 Επίδραση pH και δόσης προσροφητικού υλικού

Στο **Διάγραμμα 4.13** παρουσιάζεται η επίδραση του pH (4 & 6) και η επίδραση των διαφορετικών δόσεων (0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6g) προσροφητικού υλικού (B-O 800-400) που επιλέχθηκε για επεξεργασία με σκοπό την προσρόφηση υδατικού διαλύματος Cu(II) με χρόνο επαφής 2 ωρών.



Διάγραμμα 4.13. Επίδραση pH & Δόσης Προσροφητή στο υλικό.

Βλέπουμε από το διάγραμμα ότι καθώς η δόση του προσροφητικού υλικού αυξάνει, μειώνεται η συγκέντρωση του Cu(II) κατά την διάρκεια των 2 ωρών που διεξήχθη το πείραμα. Αυτό σημαίνει πως αυξάνοντας την δόση του προσροφητή και συνεπώς αύξηση του όγκου των ενεργών πόρων, αυξάνεται και η προσρόφηση του χαλκού. Στο πείραμα αυτό το pH ρυθμίστηκε σε 4 και 6. Παρατηρούμε πως στο pH 4 η τιμή για 0.1g προσροφητή είναι 17.01 mg/L ενώ στο pH 6 η τιμή είναι 12.96 mg/L . Αυτή η διαφορά ακολουθεί όλες τις τιμές του διαγράμματος και μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως η προσρόφηση χαλκού με pH 6 είναι

καλύτερη σε σχέση με αυτή του pH 4 καθώς με την ίδια ποσότητα προσροφητικού υλικού, το δείγμα με pH 4 θα κορεστεί πολύ γρηγορότερα από το δείγμα με pH 6.

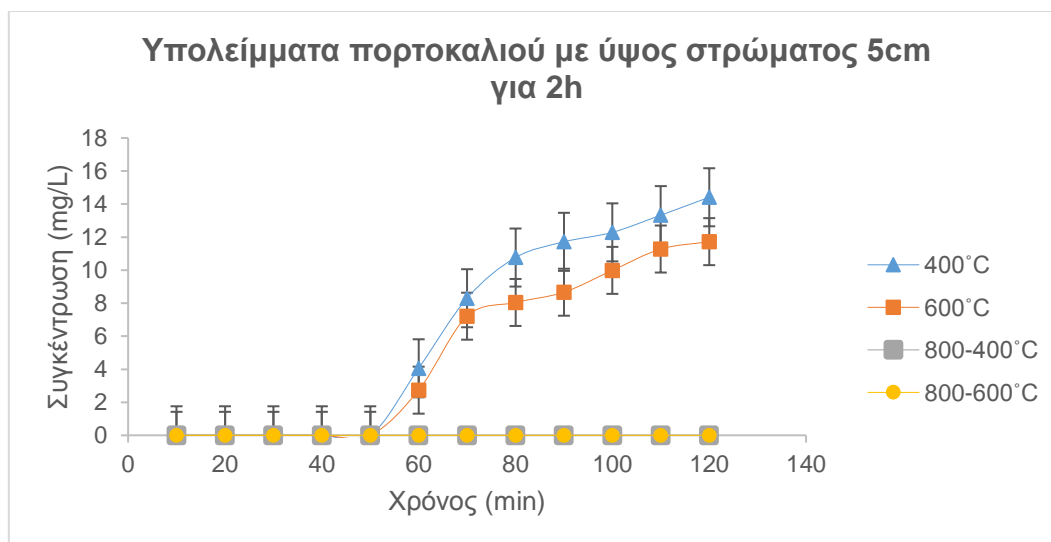
4.6 Πειράματα με στήλες

Σε αυτά τα πειράματα εξετάστηκε η επίδραση που επιφέρει στην προσρόφηση του Cu(II) το ύψος στρώματος του υλικού μας, η αλλαγή του χρόνου επαφής του υδατικού διαλύματος με το υλικό μας, η θερμοκρασία πυρόλυσης και η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cu(II). Ακόμη συγκρίθηκαν τα αρχικά μας υλικά μεταξύ τους στις διάφορες θερμοκρασίες ώστε να βρεθεί το αποτελεσματικότερο προς απομάκρυνση Cu(II). Σημειώνεται πως σε όλα τα πειράματα έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου $22\pm 1^\circ\text{C}$, σε pH 4, διατηρήθηκε σταθερός ο ρυθμός ροής Q ίσος με $(1\text{ mL}/\text{min})$.

4.6.1 Σύγκριση του κάθε υπολείμματος ξεχωριστά ως προς την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση Cu(II) με ύψος στρώματος 5 εκατοστά και χρόνος επαφής 2 ώρες.

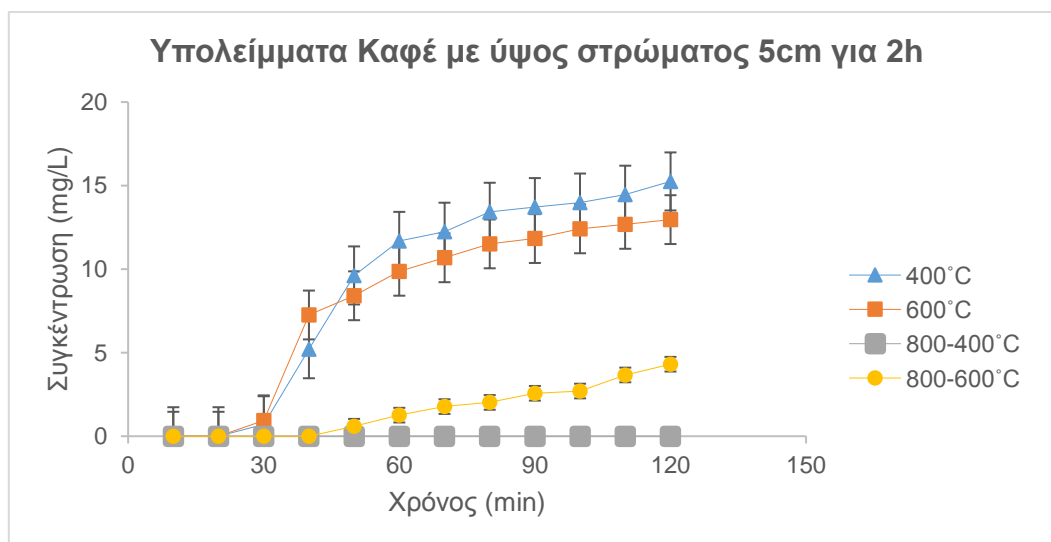
Αυτή η σύγκριση έχει ως σκοπό την εύρεση του αποδοτικότερων υλικών ανά κατηγορία υπολειμμάτων. Συγκεκριμένα τα τέσσερα προϊόντα της πυρόλυσης του πορτοκαλιού συγκρίνονται μεταξύ τους ώστε να βρεθεί το καλύτερο υλικό προς απομάκρυνση χαλκού. Ανάλογη σύγκριση θα γίνει και στα προϊόντα της πυρόλυσης των υπολειμμάτων του καφέ. Η συγκέντρωση Cu(II) του διαλύματος με το οποίο έλαβαν χώρα τα πειράματα με στήλες ήταν 20ppm.

Στο **Διάγραμμα 4.14** παρουσιάζονται οι τέσσερις θερμοκρασίες πυρόλυσης των υπολειμμάτων πορτοκαλιού όπου χρησιμοποιήθηκαν σε πείραμα στήλης. Όπως βλέπουμε η τιμή της συγκέντρωσης στις θερμοκρασίες 400°C και 600°C ξεκινά να αυξάνει μετά τα 50 λεπτά. Μετά το πέρας των 2 ωρών παρατηρούμε πως η συγκέντρωση στην θερμοκρασία των 400°C είναι υψηλότερη από αυτή στην θερμοκρασία 600°C . Αντιθέτως για τα ενεργοποιημένα υλικά η συγκέντρωση σε όλη την διάρκεια του πειράματος παραμένει μηδέν. Όσον αφορά λοιπόν τα μη ενεργοποιημένα υλικά συμπεραίνουμε πως το υλικό στην θερμοκρασία 600°C έχει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από το υλικό στους 400°C λόγω της τελικής τιμής συγκέντρωσης τους καθώς και τα δύο υλικά ξεκίνησαν την ίδια χρονική στιγμή να εμφανίζουν συγκέντρωση χαλκού. Τα ενεργοποιημένα υλικά παρουσιάζουν ίδια συμπεριφορά οπότε και τα δύο υλικά έχουν πολύ καλή προσροφητική ικανότητα.



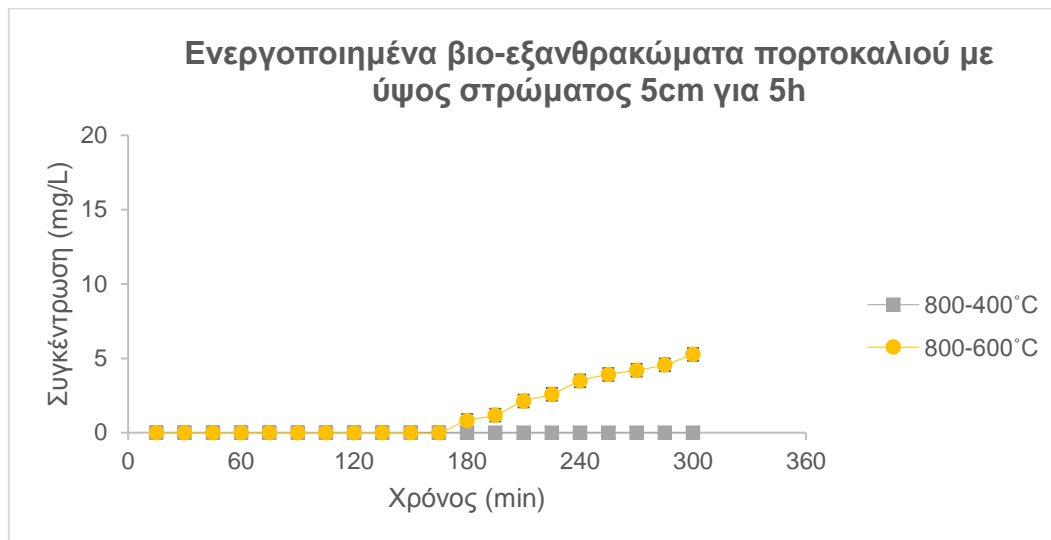
Διάγραμμα 4.14. Σύγκριση υπολειμμάτων πορτοκαλιού ως προς την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση.

Στην περίπτωση του καφέ παρατηρούμε στο **Διάγραμμα 4.15** ότι η αύξηση της συγκέντρωσης στα υλικά στις θερμοκρασίες 400 και 600°C ξεκινά μετά τα 20 λεπτά ενώ στα ενεργοποιημένα υλικά βλέπουμε πως για το βιο-εξανθράκωμα στους 400°C δεν αυξάνει η συγκέντρωση του σε αντίθεση με το βιο-εξανθράκωμα στους 600°C που μετά να 40 λεπτά λαμβάνουμε την πρώτη ένδειξη συγκέντρωσης. Συνεπώς, το καλύτερο υλικό προς απομάκρυνση Cu(II) είναι το biochar στους 400°C.



Διάγραμμα 4.15. Σύγκριση υπολειμμάτων καφέ ως προς την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση

Προκειμένου να ελεγχθεί το αποτελεσματικότερο υλικό από τα υπολείμματα πορτοκαλιού, έλαβε χώρα πείραμα μεταξύ των δύο ενεργοποιημένων βιο-εξανθρακωμάτων για χρόνο επαφής 5 ωρών όπως φαίνεται και στο **Διάγραμμα 4.16**. Παρατηρούμε πως για το ενεργοποιημένο εξανθράκωμα των 600°C ξεκινά να αυξάνεται η συγκέντρωση του μετά τα 165 σε αντίθεση με το δεύτερο υλικό, όπου σε όλη την διάρκεια του η τιμή της συγκέντρωσης του παραμένει μηδέν. Συνεπώς το βιο-εξανθράκωμα των 400°C εμφανίζει καλύτερη προσροφητική ικανότητα.

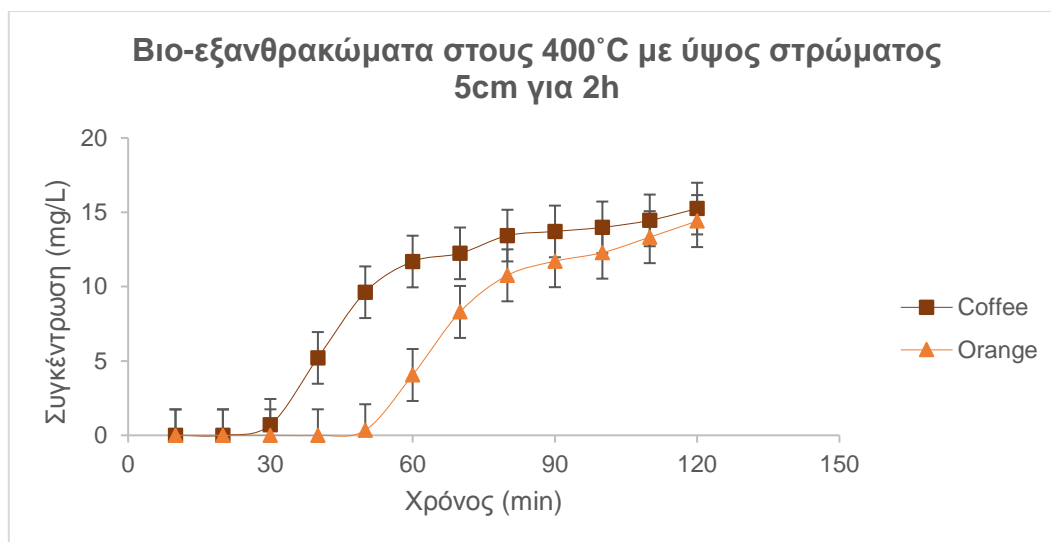


Διάγραμμα 4.16. Σύγκριση ενεργοποιημένων βιο-εξανθρακωμάτων πορτοκαλιού με ύψος στρώματος 5cm και χρόνο επαφής 5 ωρών.

4.6.2 Σύγκριση μεταξύ των δύο υλικών ως προς την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση Cu(II) με ύψος στρώματος 5cm και χρόνο επαφής 2h

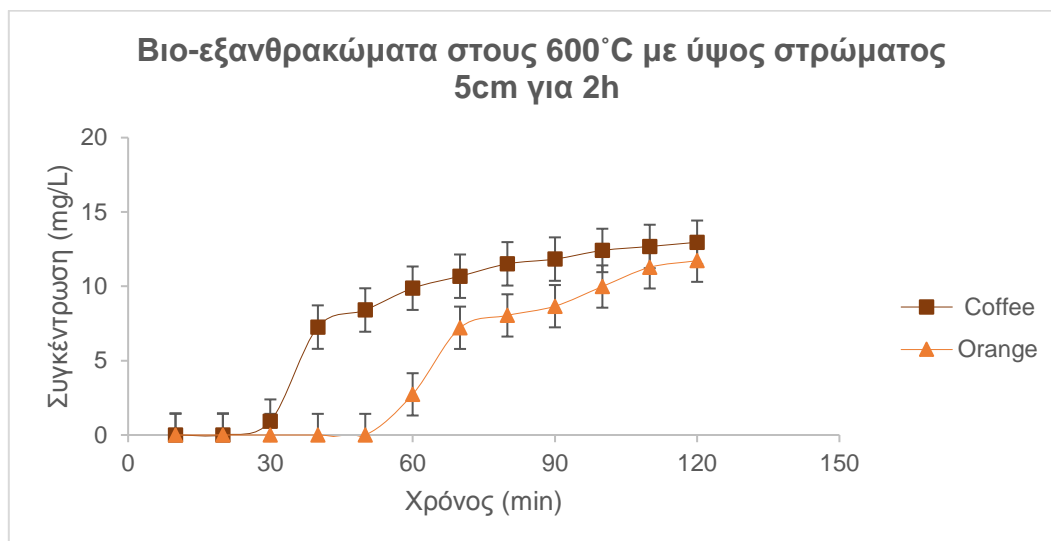
Μετά την επεξεργασία των υλικών προέκυψαν οχτώ διαφορετικά προσροφητικά υλικά με διαφορετικές ιδιότητες. Τα προϊόντα της πυρόλυσης σε κάθε θερμοκρασία συγκρίνονται ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης χαλκού.

Στο **Διάγραμμα 4.17** εξετάζονται τα 2 biochar στην θερμοκρασία των 400°C. Παρατηρούμε πως ο καφές ξεκινάει να εμφανίζει τιμές σε χρόνο 30 λεπτών σε αντίθεση με το πορτοκάλι που αυξάνεται η συγκέντρωση εξόδου μετά τα 50 λεπτά. Επίσης μετά το πέρας των 2 ωρών, η συγκέντρωση του καφέ είναι υψηλότερη συγκριτικά με το πορτοκάλι κάτι που σημαίνει πως το υλικό αυτό θα κορεστεί σε πολύ μικρότερο χρόνο από το πορτοκάλι. Συνεπώς, το πορτοκάλι σε αυτή την θερμοκρασία (400°C) εμφανίζει καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης Cu(II) από τον καφέ.



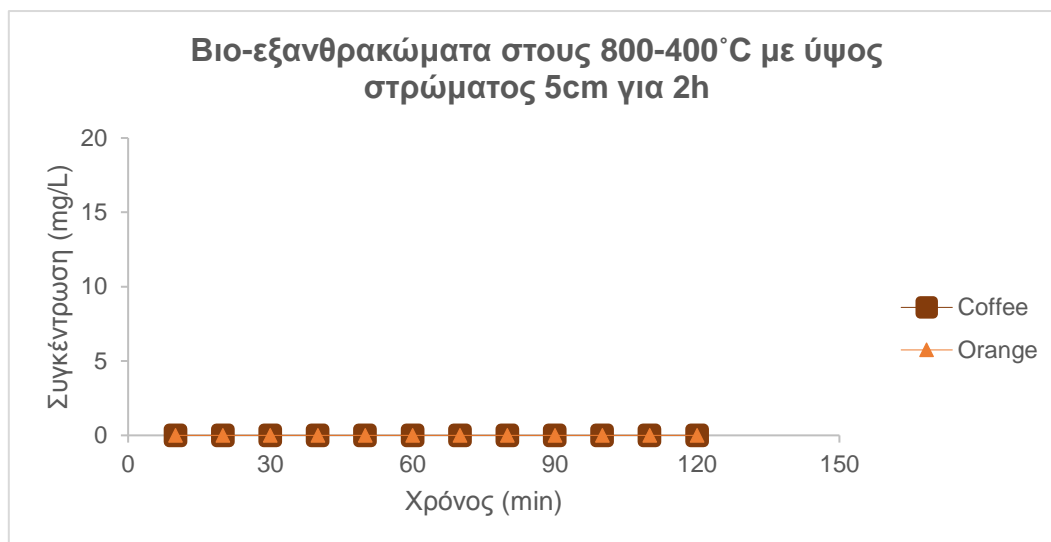
Διάγραμμα 4.17. Συμπεριφορά των βιο-εξανθρακωμάτων στους 400°C.

Στο **Διάγραμμα 4.18** τα δυο υλικά μας έχουν υποστεί πυρόλυση στους 600°C. Βλέπουμε από το διάγραμμα ότι η συγκέντρωση του καφέ ξεκινάει να αυξάνει περίπου στα 30 λεπτά σε αντίθεση με το πορτοκάλι που η τιμή της συγκέντρωσης ανεβαίνει μετά τα 50 λεπτά. Ακόμη η τιμή της συγκέντρωσης του καφέ ανεβαίνει πολύ γρηγορότερα από αυτή του πορτοκαλιού. Συγκεκριμένα, στα 40 λεπτά η συγκέντρωση του καφέ είναι $7.26 \text{ (}^{mg}/L\text{)}$ ενώ η το πορτοκάλι χρειάζεται περίπου 70 λεπτά για να φτάσει στην τιμή $7.21 \text{ (}^{mg}/L\text{)}$ που είναι κοντά στην τιμή συγκέντρωσης του καφέ. Συμπεραίνουμε λοιπόν πως και στην περίπτωση των 600°C το πορτοκάλι εμφανίζει καλύτερη απόδοση στην απομάκρυνση του Cu(II).



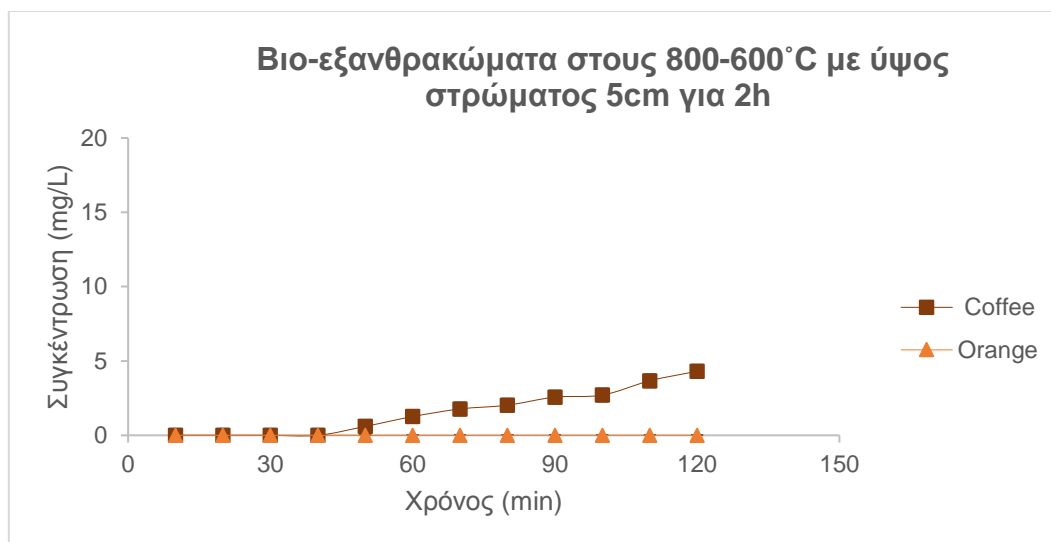
Διάγραμμα 4.18. Συμπεριφορά των βιο-εξανθρακωμάτων στους 600°C

Στο **Διάγραμμα 4.19** το βιο-εξανθράκωμα στους 400°C έχει ενεργοποιηθεί με ZnCl_2 στην θερμοκρασία των 800°C. Παρατηρούμε πως και τα δύο υλικά παρουσιάζουν ίδια συμπεριφορά με την τιμή της συγκέντρωσης να παραμένει μηδέν σε όλη την διάρκεια του πειράματος. Έτσι λοιπόν οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως το υλικό μας μετά την ενεργοποίησή έχει πολύ καλύτερη προσροφητική ικανότητα με αποτέλεσμα να απομακρύνει πλήρως τον Cu(II) από το υδατικό διάλυμα στο χρονικό διάστημα των δύο ωρών που εξετάστηκε.



Διάγραμμα 4.19. Συμπεριφορά των βιο-εξανθρακωμάτων στους 800-400°C.

Στο **Διάγραμμα 4.20** το προϊόν της πυρόλυσης στους 600°C ενεργοποιήθηκε με ZnCl_2 στην θερμοκρασία των 800°C. Στην περίπτωση αυτή παρατηρούμε πως η τιμή της συγκέντρωσης του καφέ ξεκινάει να αυξάνει μετά τα 40 λεπτά σε αντίθεση με του πορτοκαλιού όπου σε όλη την διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος δεν εμφανίζει τιμή στην συγκέντρωση εξόδου. Συνεπώς, βλέπουμε πως σε αυτή την θερμοκρασία το πορτοκάλι παρουσιάζει καλύτερη απομάκρυνση από τον καφέ.



Διάγραμμα 4.20. Συμπεριφορά των βιο-εξανθρακωμάτων στους 800-600°C.

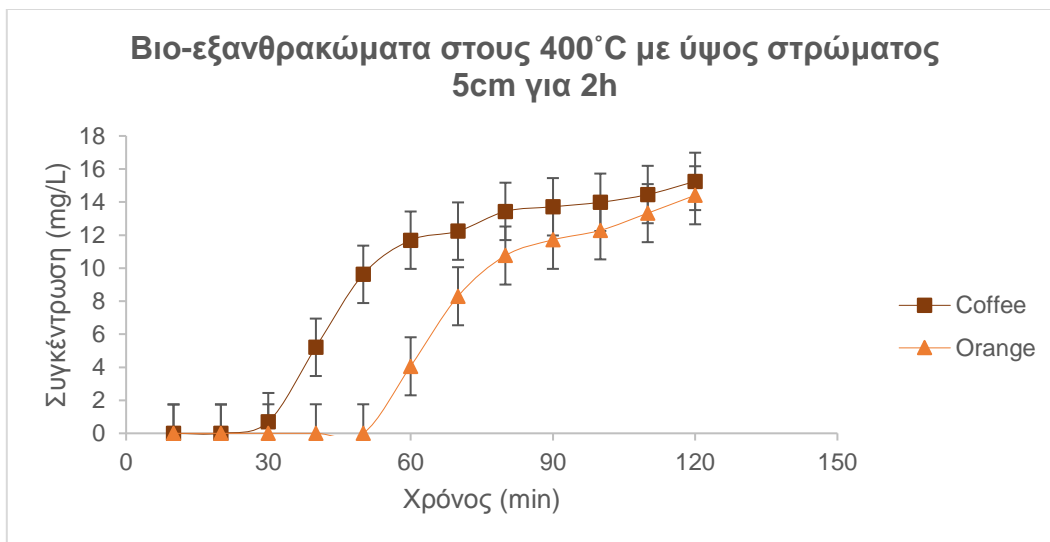
Παρατηρώντας λοιπόν τα τέσσερα διαγράμματα συμπεραίνουμε πως σε όλες τις περιπτώσεις θερμοκρασιών με εξαίρεση να αποτελούν τα ενεργοποιημένα βιο-εξανθρακώματα 400°C όπου τα υλικά έχουν ίδια συμπεριφορά, το πορτοκάλι έχει καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης χαλκού σε σύγκριση με τον καφέ. Το γεγονός ότι στις περισσότερες θερμοκρασίες πυρόλυσης το πορτοκάλι είναι καλύτερο, μας δείχνει ότι η θερμοκρασία της πυρόλυσης ίσως να μην αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την καλύτερη απόδοση απομάκρυνσης ενώ πιθανώς οι ιδιότητες του κάθε υλικού πριν την επεξεργασία του να καθορίζουν την προσροφητική του ικανότητα.

4.6.3 Επίδραση ύψους στρώματος μεταξύ των δύο υλικών σε κάθε θερμοκρασία επεξεργασίας

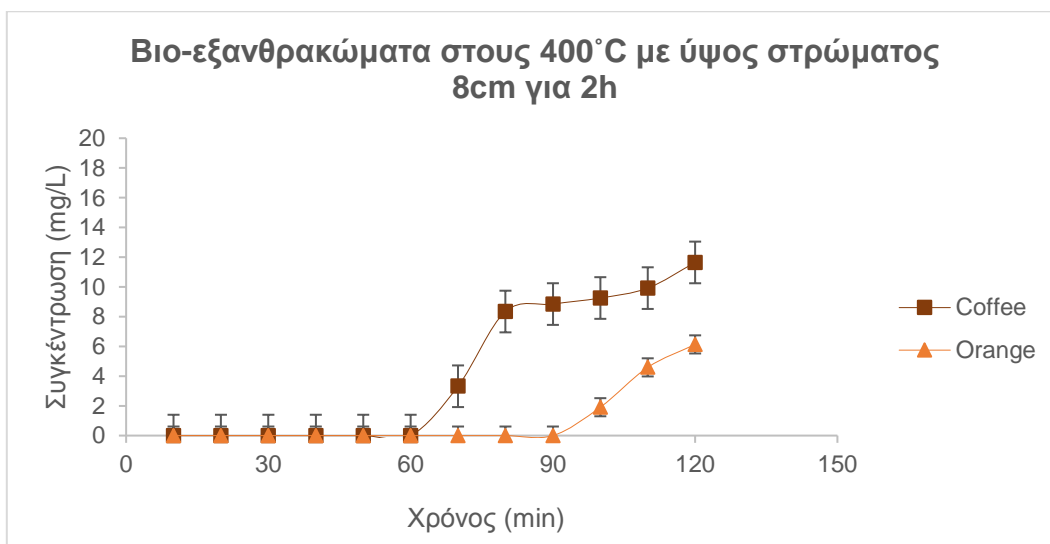
Η μελέτη θα γίνει ανάμεσα στα δύο υλικά σε ύψος στρώματος 5 και 8 εκατοστών για σταθερό χρόνο επαφής 2 ωρών.

➤ Επίδραση ύψους στρώματος στην θερμοκρασία των 400°C.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν (**Διάγραμμα 4.21 & Διάγραμμα 4.22**) παρουσιάζεται η συμπεριφορά των δύο υλικών σε ύψος στρώματος 5 και 8 εκατοστών (cm) αντίστοιχα. Παρατηρώντας το διάγραμμα στα 5cm, βλέπουμε πως η τιμή της συγκέντρωσης για το καφέ ξεκινάει λίγο πριν τα 30 λεπτά ενώ για το πορτοκάλι μετά τα 50 λεπτά. Στο διάγραμμα με τα 8cm παρατηρούμε πως η τιμή της συγκέντρωσης καθυστερεί να αυξηθεί καθώς για τον καφέ ξεκινά μετά τα 60 λεπτά και για το πορτοκάλι μετά τα 90. Συνεπώς, βλέπουμε πως με την αύξηση του ύψους στρώματος, το υλικό απομακρύνει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα τον χαλκό από το υδατικό διάλυμα οπότε έχουμε αποτελεσματικότερη απομάκρυνση Cu(II).



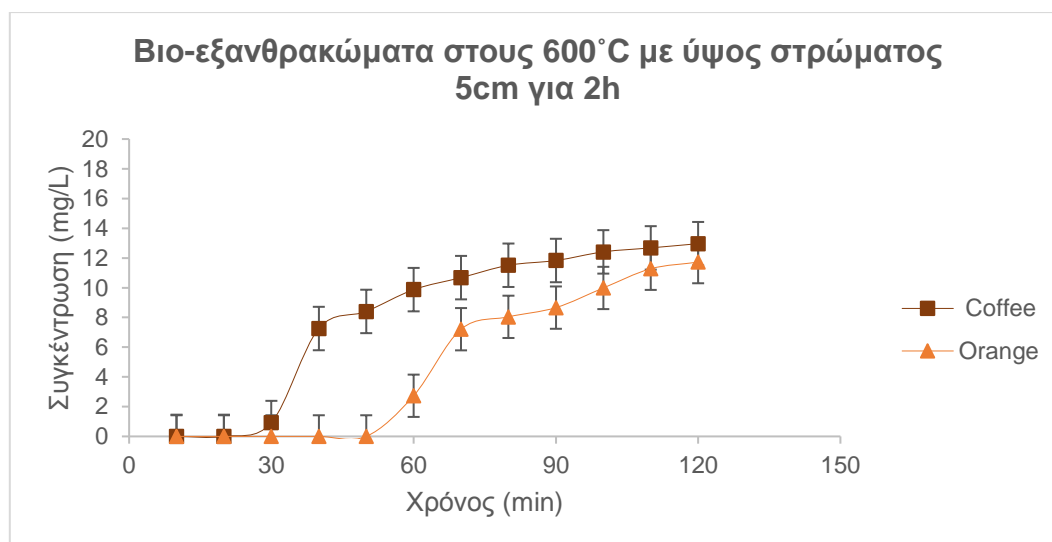
Διάγραμμα 4.21. Βιο-εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 400 και ύψος στρώματος 5cm.



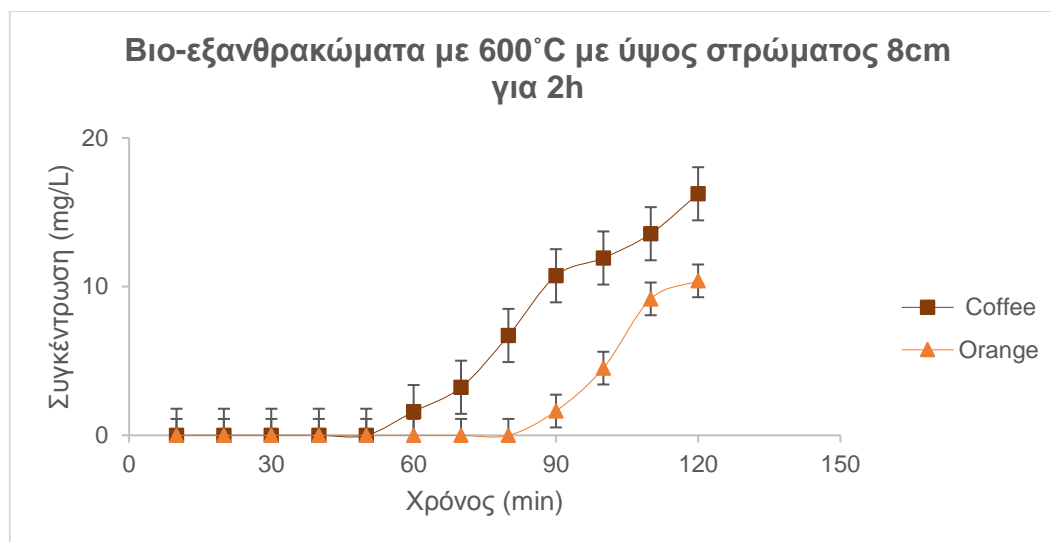
Διάγραμμα 4.22. Βιο-εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 400 και ύψος στρώματος 8cm.

➤ **Επίδραση ύψους στρώματος στην θερμοκρασία των 600°C.**

Στα διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.23 & Διάγραμμα 4.24**) βλέπουμε την συμπεριφορά των βιο-εξανθρακωμάτων στους 600°C για τα ύψη στρώματος των 5 και 8 εκατοστών αντίστοιχα. Παρατηρούμε πως για το ύψος στρώματος των 5cm οι συγκέντρωση του πορτοκαλιού ξεκινάει να αυξάνεται μετά τα 50 λεπτά και του καφέ πριν τα 30 λεπτά. Στα 8cm ύψος στρώματος οι χρονική τιμή αύξησης της συγκέντρωσης του πορτοκαλιού έχει φτάσει τα 80 λεπτά ενώ του καφέ τα 50 λεπτά. Συμπεραίνουμε λοιπόν πως με την αύξηση του ύψους στρώματος αυξάνεται και χρόνος που ξεκινά ο κορεσμός του κάθε υλικού και οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως η μεγαλύτερη ποσότητα προσροφητικού υλικού μέσα στη στήλη οδηγεί σε αποτελεσματικότερη απομάκρυνση Cu(II).



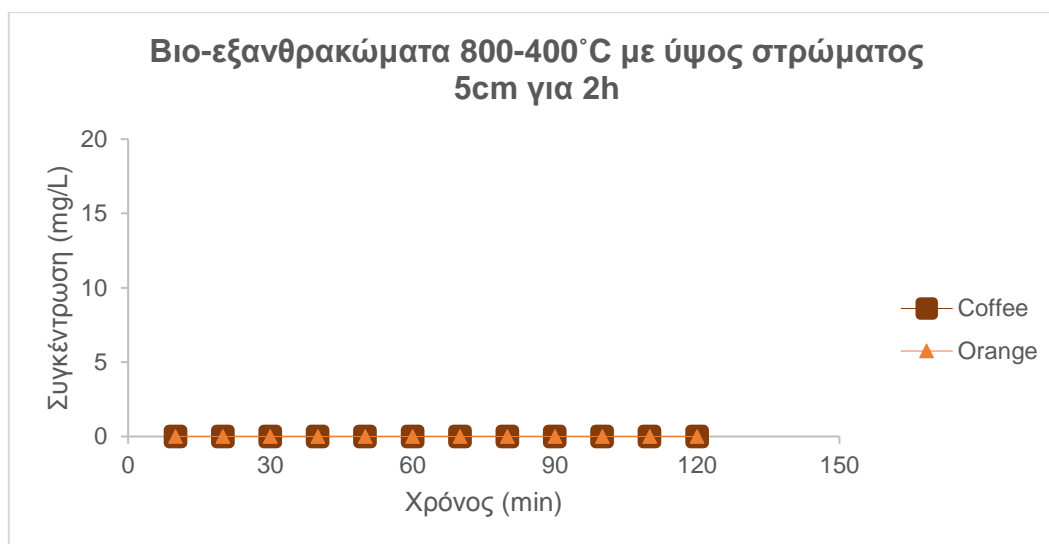
Διάγραμμα 4.23. Βιο-εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 600 και ύψος στρώματος 5cm.



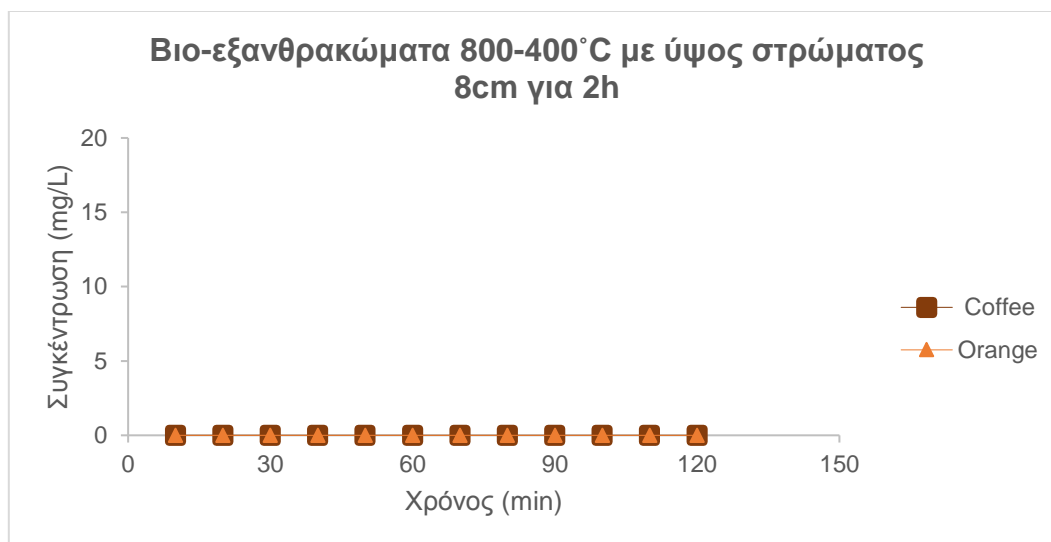
Διάγραμμα 4.24. Βιο-εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 600 και ύψος στρώματος 8cm.

➤ **Επίδραση ύψους στρώματος στο βιο-εξανθράκωμα των 800-400°C.**

Στα διαγράμματα (Διάγραμμα 4.25 & Διάγραμμα 4.26) παρουσιάζονται τα ενεργοποιημένα υλικά των 400°C, με ύψος στρώματος 5 και 8 εκατοστά αντίστοιχα. Παρατηρούμε πως και στα 2 διαγράμματα τα δύο υλικά δεν εμφανίζουν τιμές στην συγκέντρωσή τους. Συμπεραίνουμε λοιπόν πως το ύψος στρώματος στην περίπτωση των δύο αυτών υλικών δεν έχει κάποια επίδραση στο χρονικό διάστημα των 2 ωρών καθώς τα υλικά έχουν πολύ καλή προσροφητική ικανότητα.



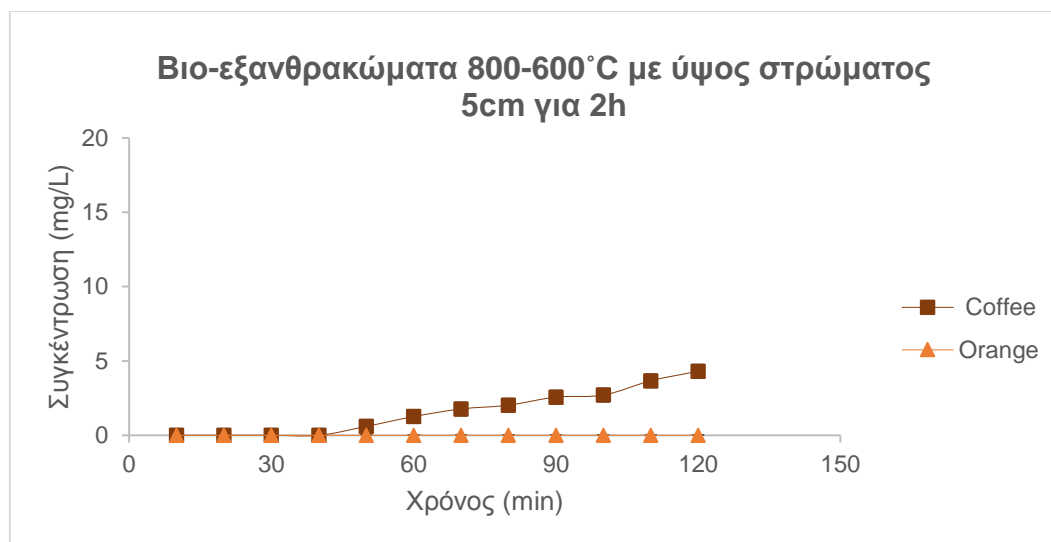
Διάγραμμα 4.25. Βιο-εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 800-400 και ύψος στρώματος 5cm.



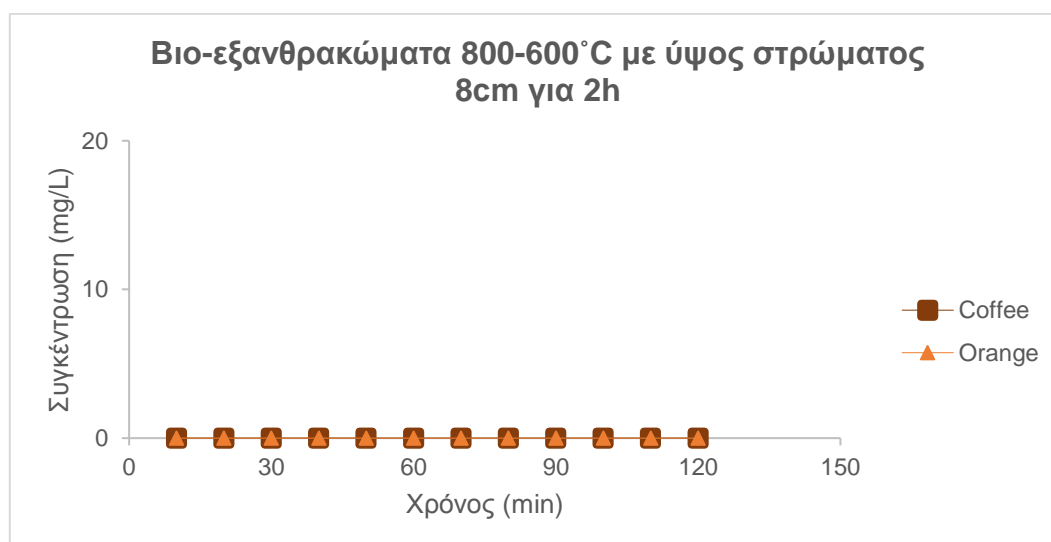
Διάγραμμα 4.26. Βιο-εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 800-400 και ύψος στρώματος 8cm.

➤ **Επίδραση ύψους στρώματος στην θερμοκρασία των 800-600°C.**

Στα διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.27 & Διάγραμμα 4.28**) παρουσιάζονται τα ενεργοποιημένα υλικά στους των 600°C, με ύψος στρώματος 5 και 8 εκατοστά αντίστοιχα. Για την περίπτωση του καφέ στα 5cm εμφανίζεται αύξηση της συγκέντρωσης του μετά τα 40 λεπτά ενώ στα 8cm η τιμή της συγκέντρωσης του παραμένει μηδέν σε όλη την διάρκεια του πειράματος. Για το πορτοκάλι βλέπουμε πως η αλλαγή του ύψους στρώματος δεν επιφέρει κάποια μεταβολή καθώς το υλικό έχει πολύ καλή προσροφητική ικανότητα οπότε και στα δύο διαγράμματα η τιμή της συγκέντρωσης παραμένει μηδέν. Συνεπώς, η αλλαγή του ύψους στρώματος έχει επίδραση μόνο στο υλικό του καφέ.



Διάγραμμα 4.27. Βιο-εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 800-600 και ύψος στρώματος 5cm.



Διάγραμμα 4.28. Βιο-εξανθράκωμα από πορτοκάλι και καφέ σε θερμοκρασία 800-600 και ύψος στρώματος 8cm.

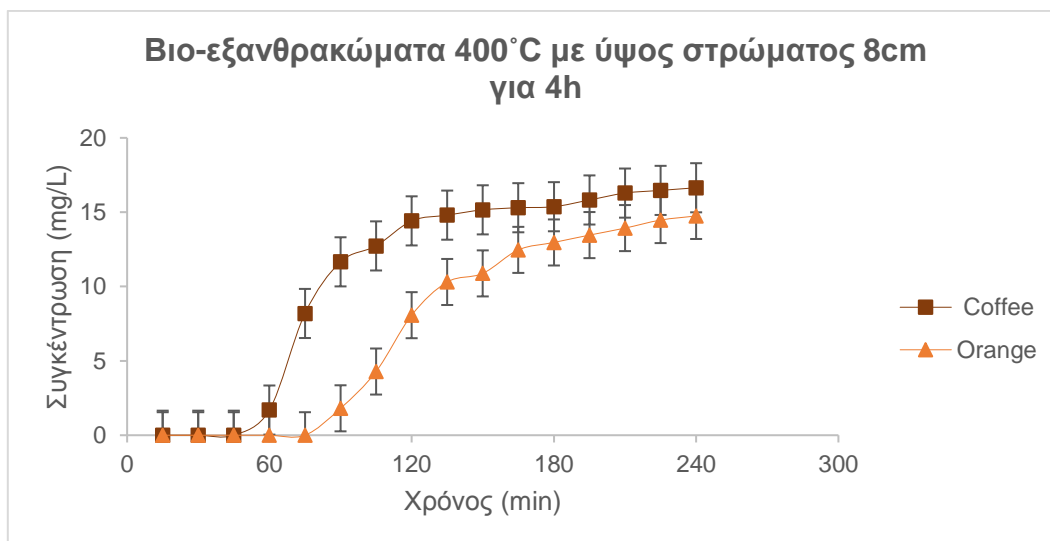
4.6.4 Πειράματα με στήλες με χρόνο επαφής 4 και 5 ωρών.

Οι χρόνοι επαφής που εξετάστηκαν ήταν 4h για τα μη ενεργοποιημένα υλικά με ύψος στρώματος 8cm και 5h για τα ενεργοποιημένα με ύψος στρώματος 5cm. Σημειώνεται πως η δειγματοληψία για χρόνο επαφής των 4 και 5 ωρών ανά 15 λεπτά.

❖ Μη ενεργοποιημένα υλικά στους 400°C

Στο **Διάγραμμα 4.29** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων με στήλες στους 400°C με ύψος στρώματος 8cm και για χρόνο επαφής 4 ωρών για τα μη ενεργοποιημένα υλικά. Παρατηρώντας το διάγραμμα βλέπουμε πως η μορφή του μετά τα 165 λεπτά σχεδόν σταθεροποιείται και η τιμή της συγκέντρωσης μετά από εκείνο το σημείο εμφανίζει μια αργή

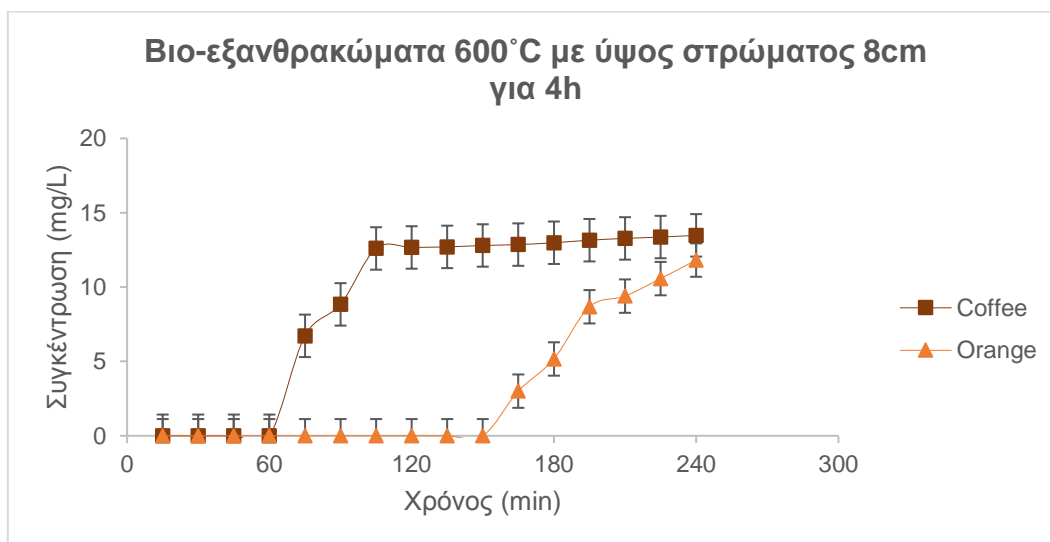
αλλά σταθερή αύξηση. Λόγω της αργής αύξησης συμπεραίνουμε πως το τα δύο πειράματα θα χρειαστούν αρκετές ώρες ώστε να φτάσουν την συγκέντρωση κορεσμού.



Διάγραμμα 4.29 Βιο-εξανθρακώματα καφέ και πορτοκαλιού στους 400 με χρόνο επαφής 4 ωρών και ύψος στρώματος 8cm.

❖ **Μη ενεργοποιημένα υλικά στους 600°C**

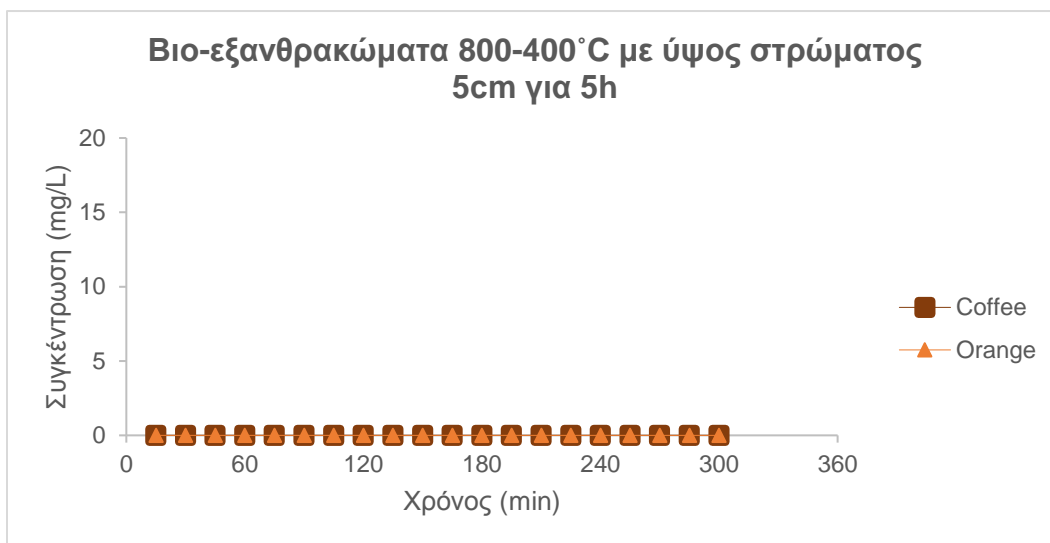
Στο **Διάγραμμα 4.30** παρουσιάζεται η συμπεριφορά των δύο υλικών στους 600°C με ύψος στρώματος 8cm και χρόνο επαφής τέσσερις ώρες. Παρατηρούμε πως για το υλικό του καφέ μετά τα 105 λεπτά διεξαγωγής του πειράματος η συγκέντρωση του αυξάνεται πολύ αργά και σταθερά. Η συγκέντρωση του πορτοκαλιού ξεκινά να αυξάνεται μετά τα 150 λεπτά και έχει μεγαλύτερο ρυθμό αύξησης συγκριτικά με τον καφέ. Συνεπώς βλέπουμε πως και τα δύο υλικά χρειάζονται περισσότερο χρόνο ώστε να κορεστούν πλήρως.



Διάγραμμα 4.30. Βιο-εξανθρακώματα καφέ και πορτοκαλιού στους 600 με χρόνο επαφής 4 ωρών και ύψος στρώματος 8cm.

❖ Ενεργοποιημένα υλικά των 400°C

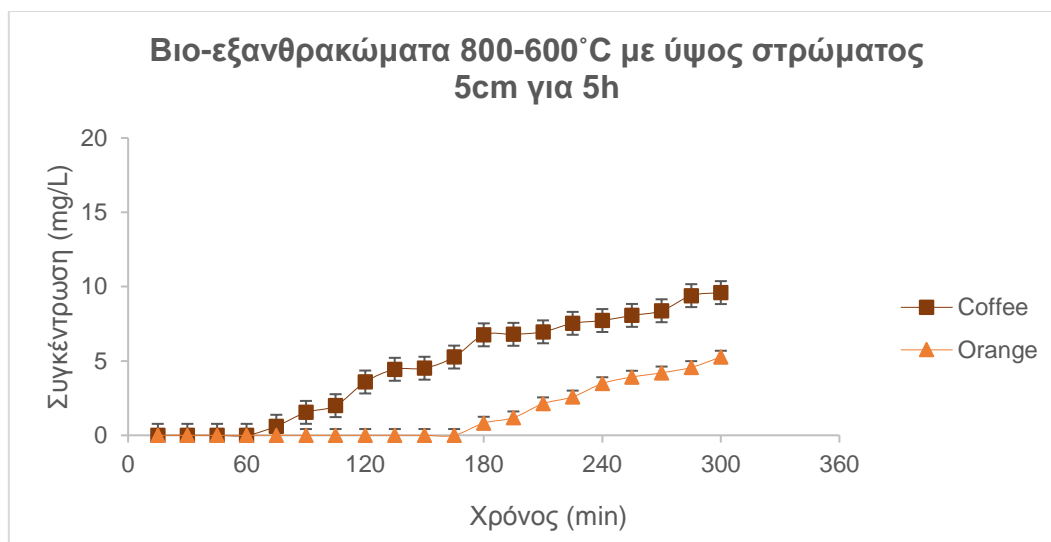
Στο **Διάγραμμα 4.31** παρουσιάζεται η μορφή των δύο βιο-εξανθρακωμάτων στους 400°C σε ύψος στρώματος 5cm και χρόνο επαφής 5 ώρες. Παρατηρούμε ότι σε κανένα εκ των δύο υλικών δεν εμφανίζεται τιμή συγκέντρωσης. Αυτή η παρατήρηση μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως και τα δύο υλικά έχουν πολύ καλή προσροφητική ικανότητα και ο χρόνος επαφής που εξετάστηκε δεν ήταν αρκετός ώστε να εμφανίσουν τιμές συγκέντρωσης.



Διάγραμμα 4.31.Βιο-εξανθρακώματα από καφέ και πορτοκάλι των 800-400 με χρόνο επαφής 5 ωρών και ύψος στρώματος 5cm.

❖ Ενεργοποιημένα υλικά των 600°C

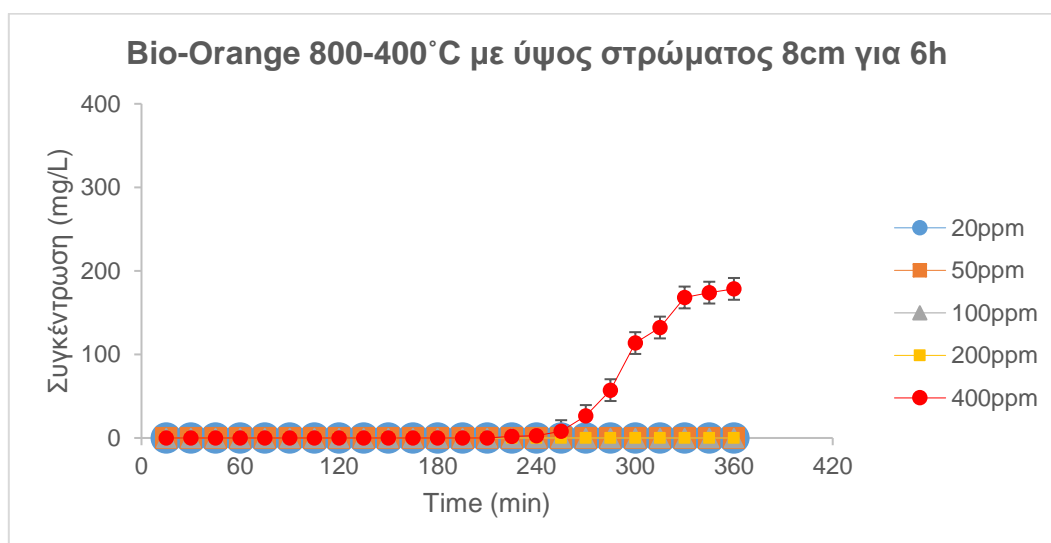
Το **Διάγραμμα 4.32** παρουσιάζει την μορφή των δύο ενεργοποιημένων βιο-εξανθρακωμάτων των 600°C με ύψος στρώματος 5cm και χρόνο επαφής πέντε ώρες. Παρατηρούμε πως για το πορτοκάλι η τιμή της συγκέντρωσης άρχισε να αυξάνεται μετά τα 135 λεπτά με σταθερό ρυθμό. Για το υλικό του καφέ παρατηρούμε ανάλογη συμπεριφορά με το πορτοκάλι με την εξαίρεση πως η αύξηση της συγκέντρωσης του ξεκινά μετά τα 60 λεπτά. Συνεπώς λόγω της καλής προσροφητικής ικανότητας των υλικών χρειάζεται περισσότερος χρόνος διεξαγωγής του πειράματος ώστε τα δύο υλικά να φτάσουν την συγκέντρωση κορεσμού.



Διάγραμμα 4.32. Βιο-εξανθρακώματα από καφέ και πορτοκάλι των 800-600 με χρόνο επαφής 5 ωρών και ύψος στρώματος 5cm.

4.6.5 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης Cu(II) στο ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα των 400°C

Στο **Διάγραμμα 4.33** παρουσιάζεται η συμπεριφορά του υλικού Β-Ο 800-400°C στις διαφορετικές συγκεντρώσεις που εκπονήθηκε το πείραμα. Οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι 20, 50, 100, 200 και 400ppm ενώ το ύψος στρώματος και ο χρόνος επαφής παρέμεινε ίδιος και ίσος με 8cm και 6h αντίστοιχα σε όλα τα πειράματα. Παρατηρούμε πως σε όλες τις συγκεντρώσεις εκτός των 400ppm το υλικό δεν εμφανίζει τιμή συγκέντρωσης. Στα 400ppm όπου αποτελεί ακραία δόση Cu(II), η συγκέντρωση ξεκινά να αυξάνεται μετά τα 240 λεπτά. Συνεπώς η ικανότητα απομάκρυνσης Cu(II) του υλικού μας είναι πολύ μεγάλη.



Διάγραμμα 4.33. Συμπεριφορά Bio-Orange 800-400 στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις.

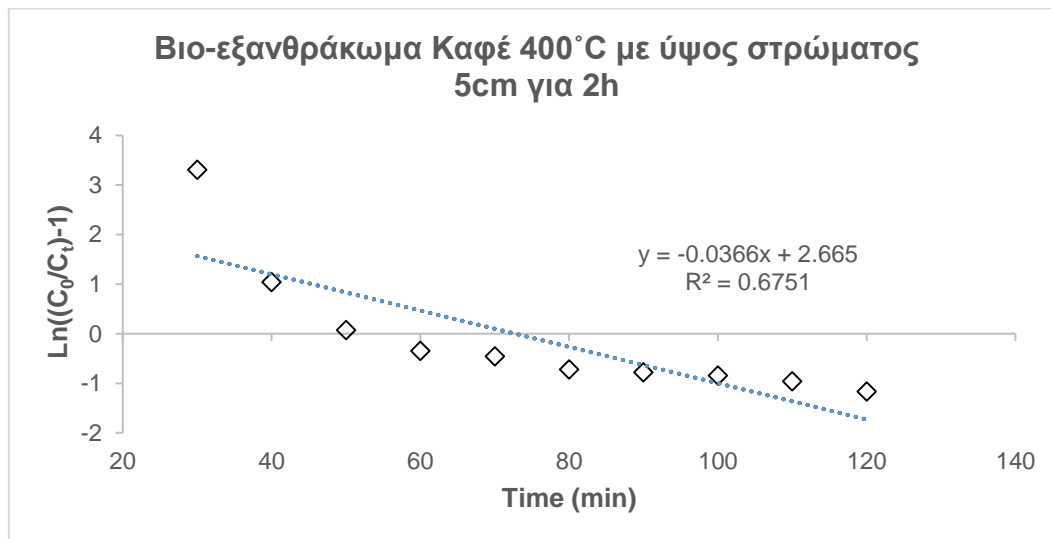
4.7 Μοντελοποίηση πειραμάτων με στήλες

Για τα πειράματα με στήλες έλαβε χώρα μοντελοποίηση χρησιμοποιώντας τα μοντέλα των Thomas, Adams-Bohart και Yoon Nelson. Η μοντελοποίηση έγινε με την γραμμική μορφή των μοντέλων για τα εξανθράκωμα στους 400°C και 600°C για διαφορετικά ύψη στρώματος με σταθερή ροή $Q=1\text{ mL}/\text{min}$ και αρχική συγκέντρωση $C_0=20\text{ mg}/\text{L}$. Στον παρουσιάζονται οι τιμές του κάθε μοντέλου με βάση τον χρόνο επαφής του κάθε υλικού.

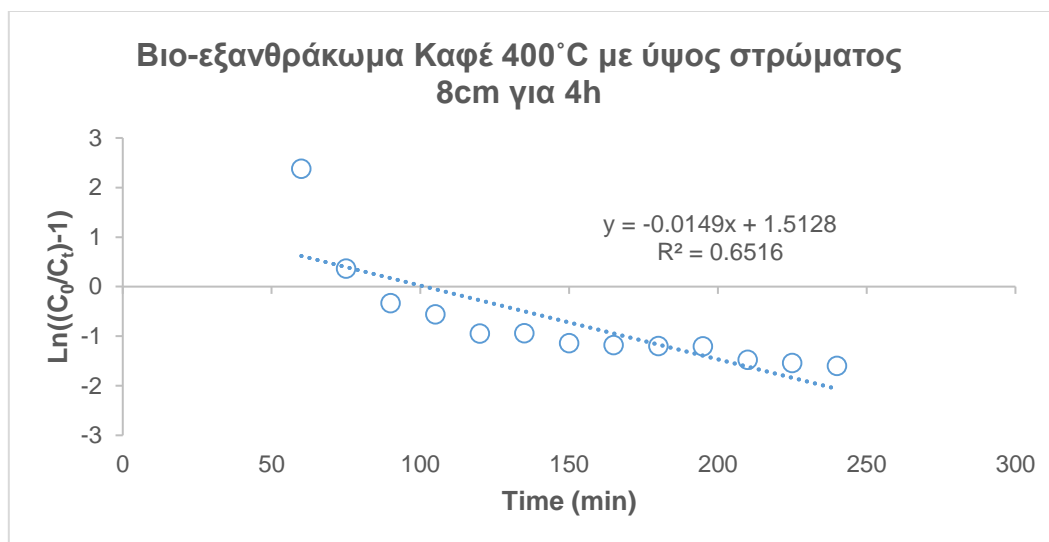
4.7.1 Μοντέλο Thomas

➤ Υπολείμματα καφέ

Παρατηρώντας τα διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.34 & Διάγραμμα 4.35**) όπου παρουσιάζονται τα πειράματα με τα βιο-εξανθράκωμα καφέ στους 400°C σε ύψος στρώματος 5cm για 2 ώρες και 8cm για 4 ώρες αντίστοιχα. Βλέπουμε πως υπάρχουν μικρές διαφορές όσον αφορά την περιγραφή τους από το μοντέλο. Αυτό επιβεβαιώνεται με τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 όπου οι τιμές του είναι $R_{5cm}^2 = 0.6751$ και $R_{8cm}^2 = 0.6516$.

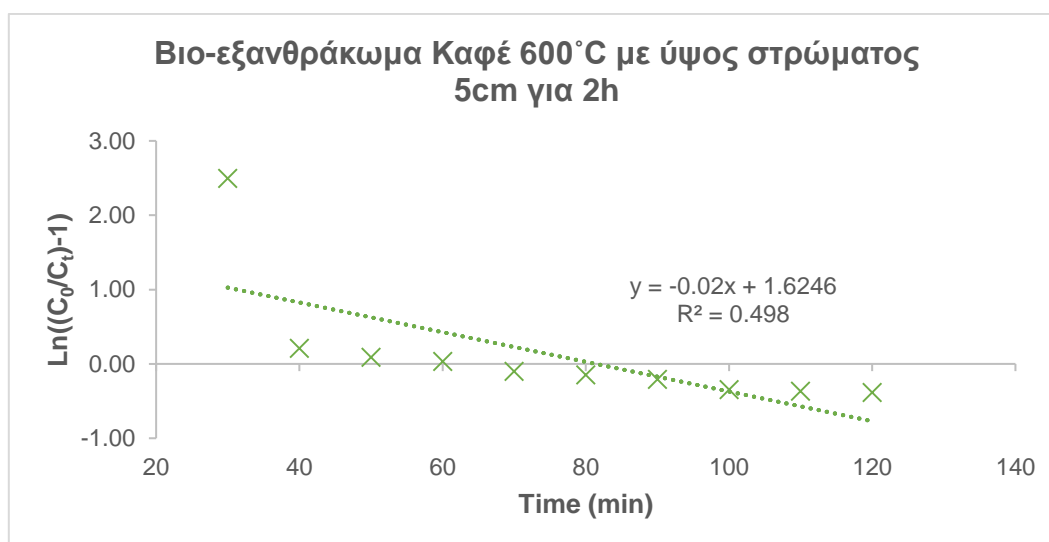


Διάγραμμα 4.34. Βιο-εξανθράκωμα Καφέ 400°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.

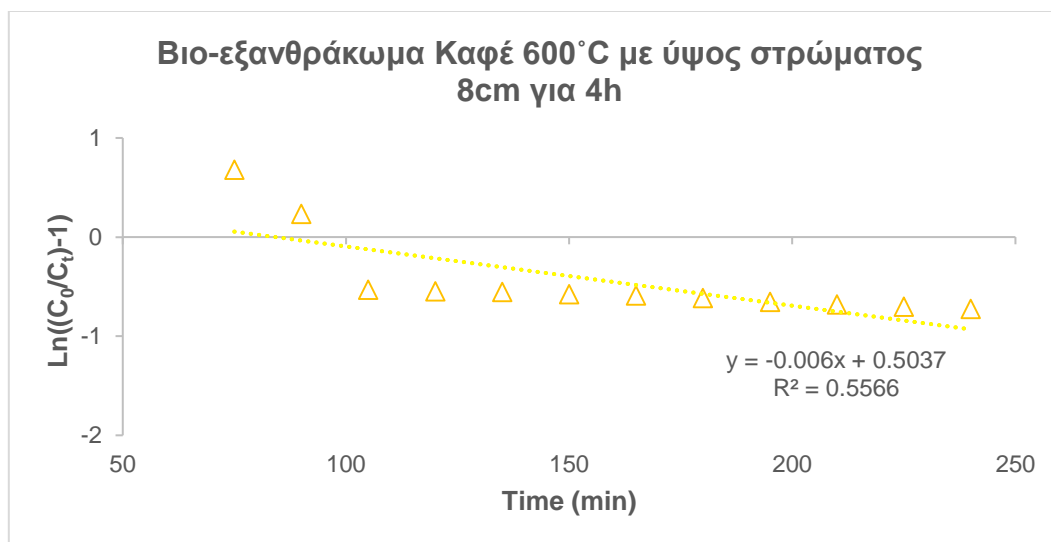


Διάγραμμα 4.35. Βιο-εξανθράκωμα Καφέ 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.

Στα διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.35 & Διάγραμμα 4.36**) παρουσιάζονται τα πειράματα με τα βιο-εξανθράκωμα καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 5cm για 2 ώρες και 8cm για 4 ώρες αντίστοιχα παρατηρούμε πως οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης είναι πολύ μικρές ($R_{5cm}^2 = 0.498$ και $R_{8cm}^2 = 0.5566$) οπότε το μοντέλο δεν περιγράφει κατάλληλα το πείραμα αυτό.

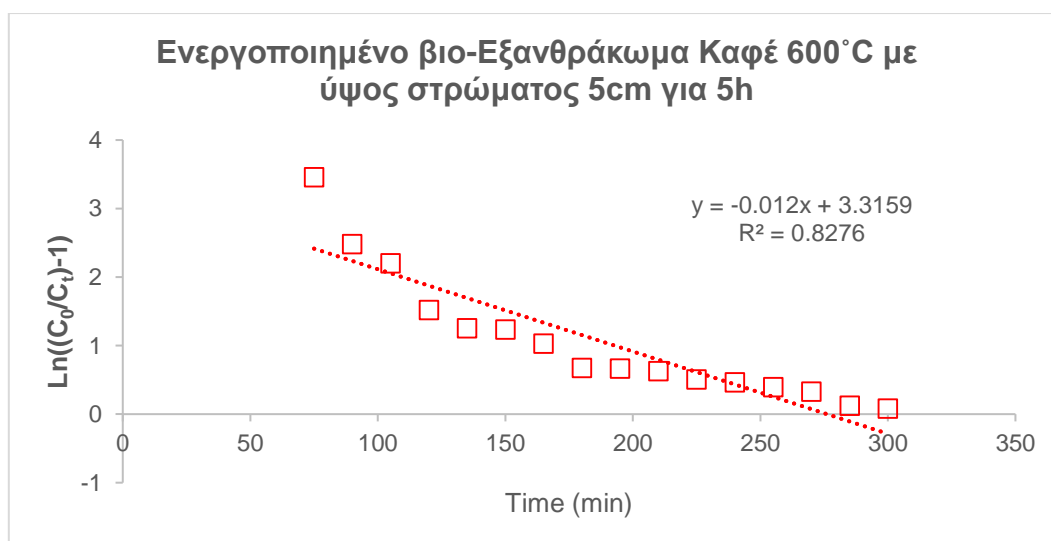


Διάγραμμα 4.36. Βιο-εξανθράκωμα Καφέ 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.



Διάγραμμα 4.37. Βιο-εξανθράκωμα Καφέ 600°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.

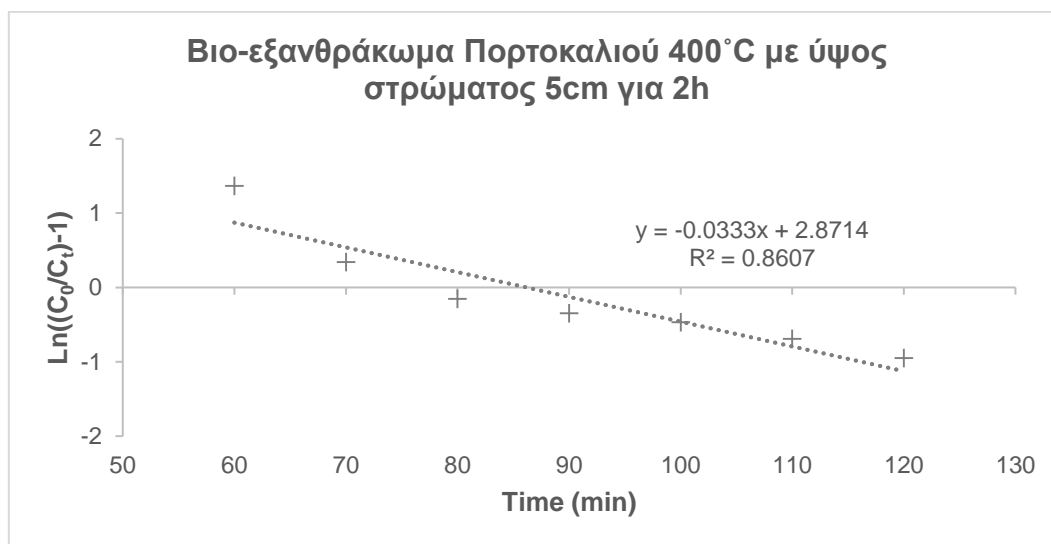
Στο **Διάγραμμα 4.38** παρουσιάζεται το πείραμα με το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα του καφέ στους 600°C, παρατηρούμε πως η τιμή του συντελεστή συσχέτισης R^2 είναι 0.8276, κάτι που μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως το μοντέλο δεν περιγράφει ικανοποιητικά το πείραμα αυτό.



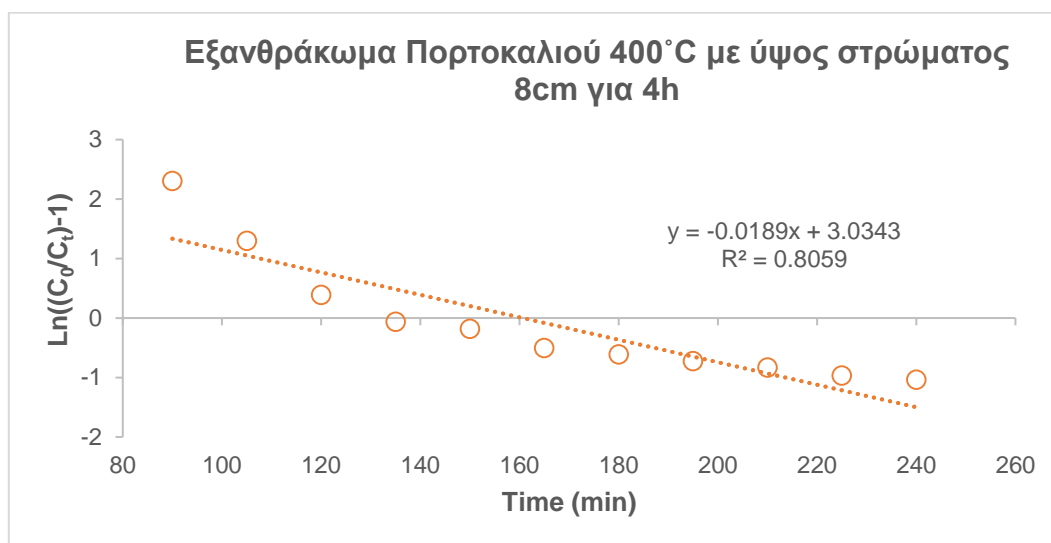
Διάγραμμα 4.38. Ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα Καφέ 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 5 ωρών.

➤ Υπολείμματα πορτοκαλιού

Με βάση τα διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.39 & Διάγραμμα 4.40**) στα οποία παρουσιάζονται τα πειράματα με τα εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 5cm για 2 ώρες και 8cm για 4 ώρες αντίστοιχα. βλέπουμε πως ο συντελεστής συσχέτισης είναι μεγαλύτερος στο πείραμα με τα 5cm ($R^2_{5cm} = 0.8607$) σε σχέση με το πείραμα στα 8cm ($R^2_{8cm} = 0.8059$). Συνεπώς το μοντέλο περιγράφει καλύτερα το πείραμα με τα 5cm.



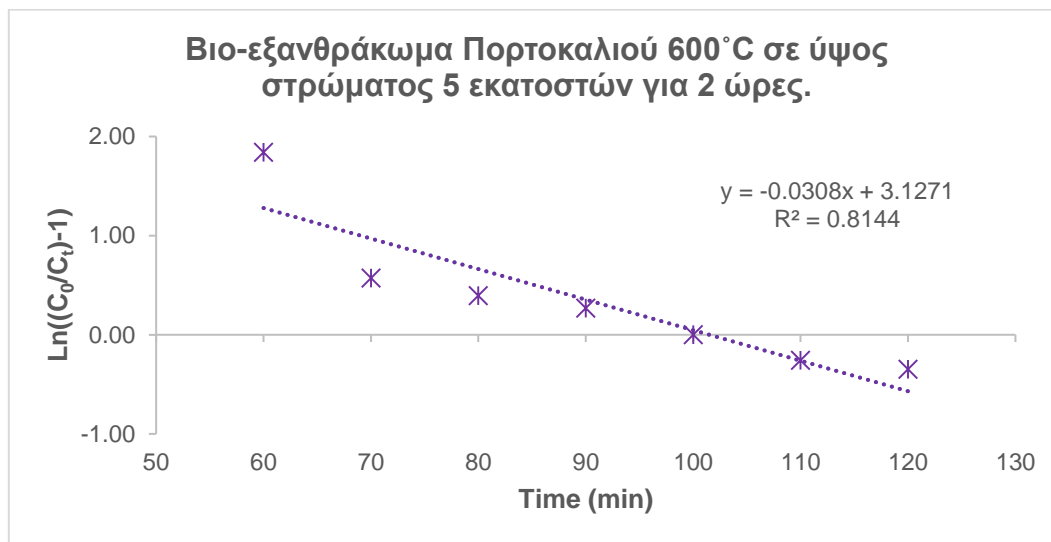
Διάγραμμα 4.39. Βιο-εξανθράκωμα Πορτοκαλιού 400°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.



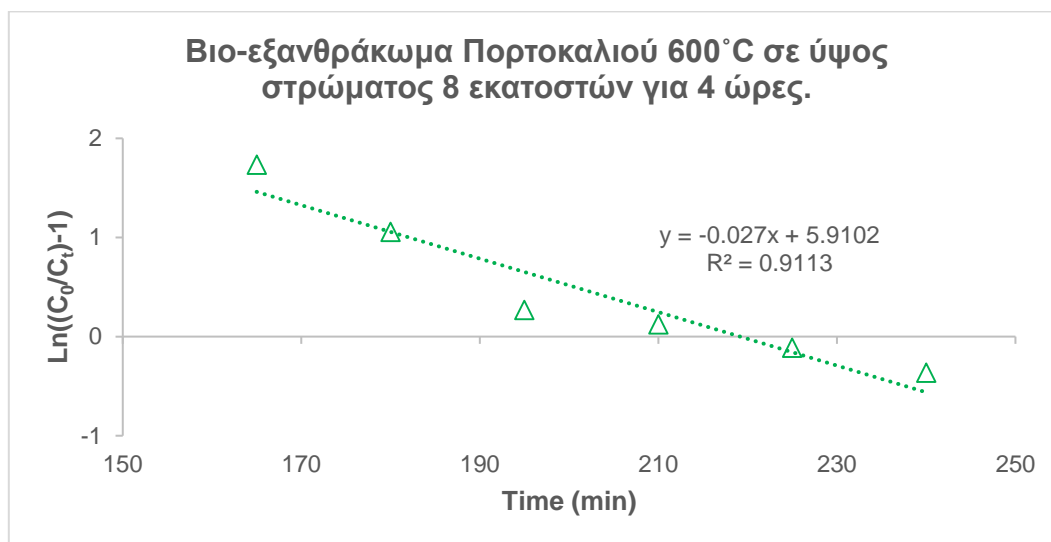
Διάγραμμα 4.40. Βιο-εξανθράκωμα Πορτοκαλιού 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.

Στα διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.41 & Διάγραμμα 4.42**) παρουσιάζονται τα πειράματα με τα βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 5cm για 2 ώρες και 8cm για 4 ώρες αντίστοιχα. Παρατηρούμε πως το μοντέλο περιγράφει καλύτερα το πείραμα με ύψος

στρώματος 8 cm συγκριτικά με το πείραμα με ύψος στρώματος καθώς οι τιμές του συντελεστή είναι $R_{5cm}^2 = 0.8144$ και $R_{8cm}^2 = 0.9113$ αντίστοιχα.

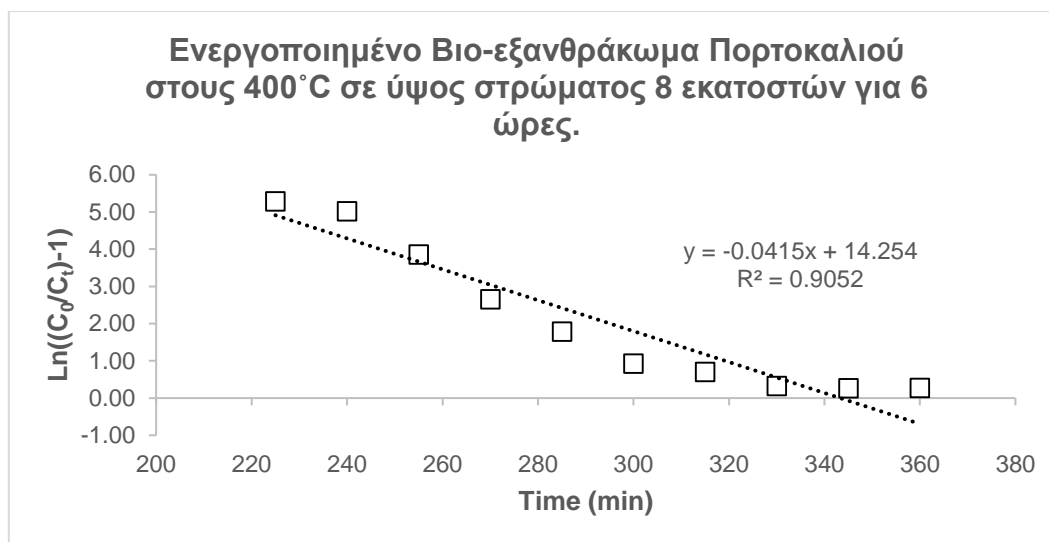


Διάγραμμα 4.41. Βιο-εξανθράκωμα Πορτοκαλιού 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.



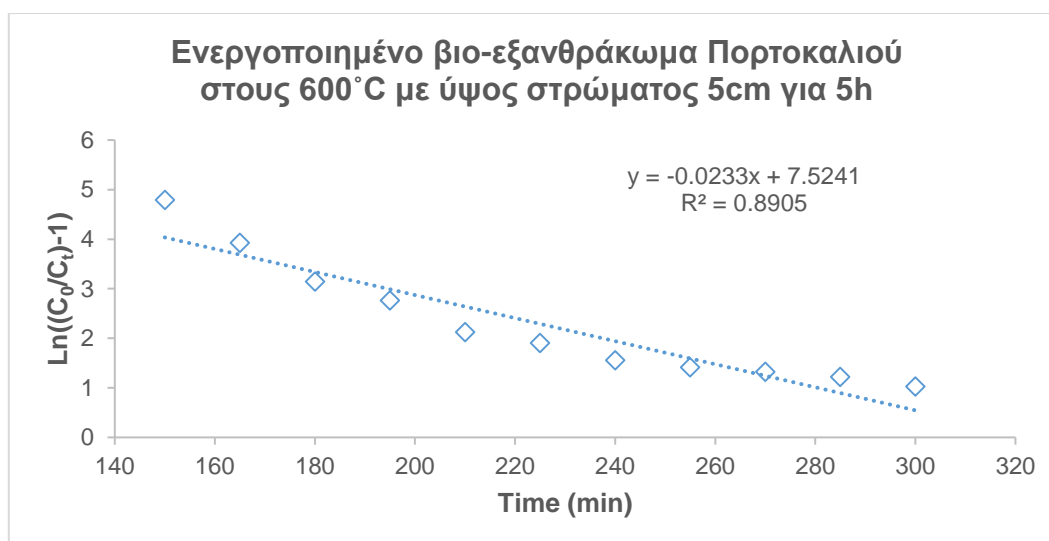
Διάγραμμα 4.42. Βιο-εξανθράκωμα Πορτοκαλιού 600°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.

Για το **Διάγραμμα 4.33** που παρουσιάζεται το πείραμα με βιο-εξανθράκωμα του πορτοκαλιού στους 400°C με ύψος στρώματος 8cm για 6 ώρες, η τιμή του συντελεστή συσχέτισης δεν είναι ικανοποιητική ($R^2=0.9052$) και το μοντέλο δεν μπορεί να προσδώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα.



Διάγραμμα 4.43. Ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα Πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 6 ωρών.

Με βάση το **Διάγραμμα 4.44** από το πείραμα με το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα του πορτοκαλιού στους 600°C με ύψος στρώματος 5cm για 5 ώρες, προκύπτει πως το μοντέλο δεν περιγράφει ικανοποιητικά το πείραμα αυτό καθώς ο συντελεστής συσχέτισης R^2 έχει τιμή ίση με 0.8905.



Διάγραμμα 4.44. Ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα Πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 5 ωρών.

Στον **Πίνακα 4.5** που ακολουθεί, παρατίθενται τα αποτελέσματα από την μοντελοποίηση των υλικών που επεξεργάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, προκύπτει πως με την αύξηση του ύψους στρώματος σε κάθε υλικό, αυξάνεται και μειώνεται η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί (q_0) και ο συντελεστής (k_{th}) αντίστοιχα για τα υλικά που έχουν επαρκή στοιχεία. Έτσι λοιπόν εμφανίζεται η συσχέτιση μεταξύ των μεγεθών αυτών. Εξαιτίας της πολύ καλής προσροφητικής ικανότητας των υλικών που έχουν “-” δεν υπήρχαν αποτελέσματα

συγκέντρωσης μετά το πείραμα, με αποτέλεσμα να καταστεί αδύνατη η μοντελοποίηση τους. Ωστόσο το υλικό B-O 800-400°C επιλέχθηκε για πειράματα σε μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση (400ppm) και όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του, εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή q_0 , δηλαδή την μεγαλύτερη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί τα αποτελέσματα επιβεβαιώνονται και από την μελέτη των Saadi 2013 (Saadi et al. 2013).

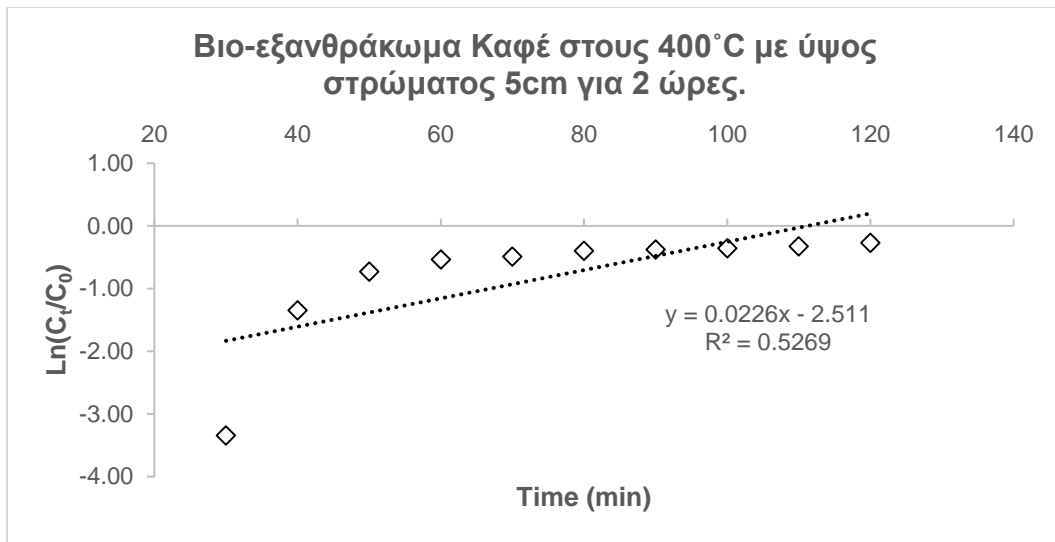
Πίνακας 4.5. Τιμές μοντέλου Thomas ανά υλικό.

Thomas Model						
Δείγματα	Q (ml/min)	Z (cm)	C ₀ (mg/L)	k _{th} ($ml/mg \cdot min$)	q _{0,max} (mg/g)	R ²
B-C 400	1	5	20	$1.53 \cdot 10^{-2}$	9.77	0.6751
		8	20	$3.10 \cdot 10^{-3}$	43.40	0.6516
B-O 400	1	5	20	$1.39 \cdot 10^{-2}$	23.23	0.8607
		8	20	$3.94 \cdot 10^{-3}$	68.62	0.8059
B-C 600	1	5	20	$8.33 \cdot 10^{-3}$	23.52	0.498
		8	20	$1.25 \cdot 10^{-3}$	36.70	0.5566
B-O 600	1	5	20	$1.28 \cdot 10^{-2}$	28.17	0.8144
		8	20	$5.63 \cdot 10^{-3}$	89.19	0.9113
B-C 800-400	1	5	20	-	-	-
		8	20	-	-	-
B-O 800-400	1	5	20	-	-	-
		8	400	$2.88 \cdot 10^{-4}$	4209.33	0.9052
B-C 800-600	1	5	20	$2 \cdot 10^{-3}$	135.12	0.8276
B-O 800-600	1	5	20	-	-	-
		8	20	$3.88 \cdot 10^{-3}$	149.27	0.8905

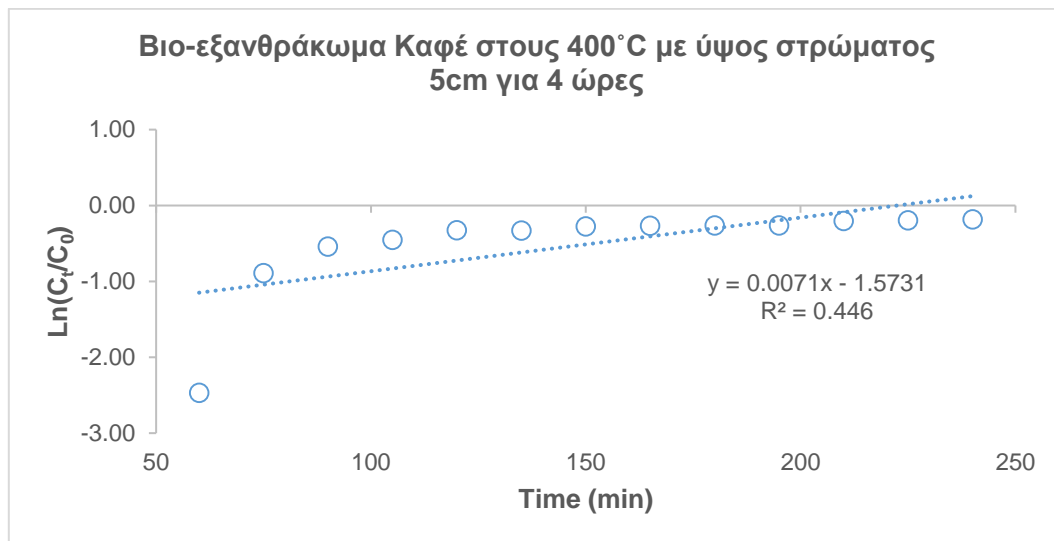
4.7.2 Μοντέλο Adams-Bohart

➤ Υπολείμματα καφέ

Σχετικά με τα διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.45 & Διάγραμμα 4.46**) στα οποία παρουσιάζονται τα πειράματα με τα βιο-εξανθρακώματα καφέ στους 400°C σε ύψος στρώματος 5cm για 2 ώρες και 8cm για 4 ώρες αντίστοιχα. Παρατηρούμε πως μεταξύ των δύο διαγραμμάτων δεν υπάρχουν ιδιαίτερες διαφορές. Αυτό επιβεβαιώνεται με τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R² όπου οι τιμές του είναι $R_{5cm}^2 = 0.5269$ και $R_{8cm}^2 = 0.446$ με τις τιμές αυτές να καθιστούν το μοντέλο αναξιόπιστο για περιγραφή των πειραμάτων.

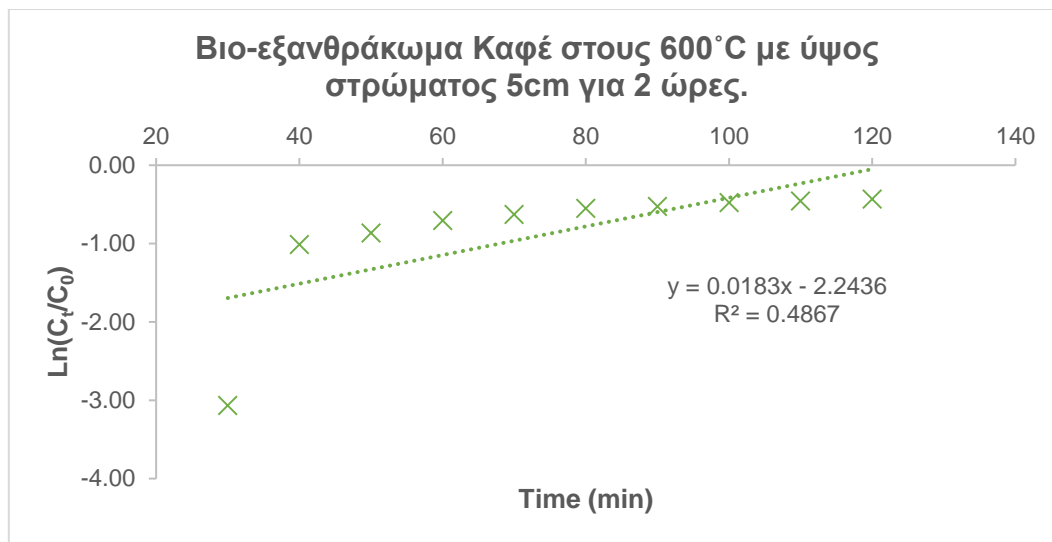


Διάγραμμα 4.45. Βιο-εξανθράκωμα Καφέ στους 400°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.

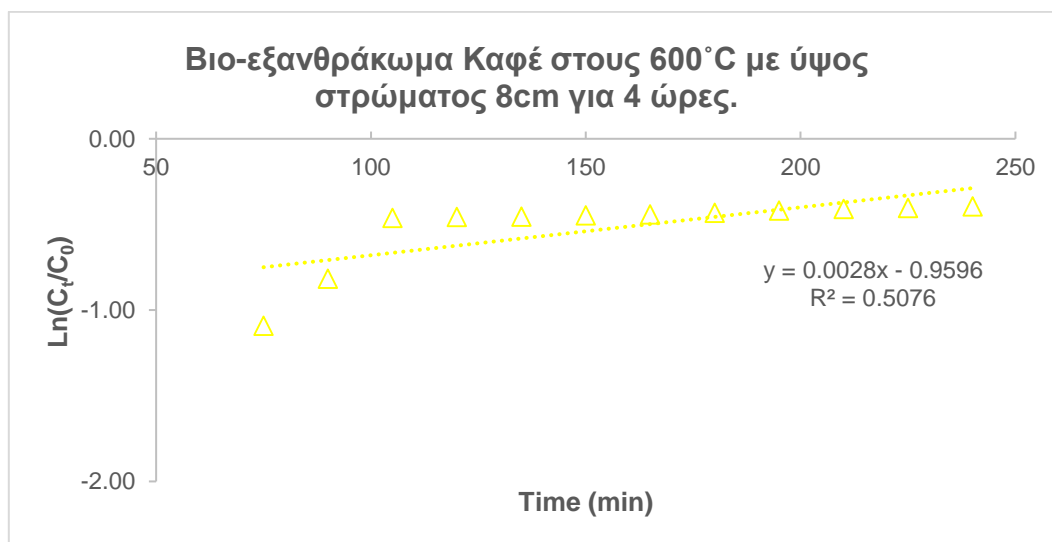


Διάγραμμα 4.46. Βιο-εξανθράκωμα Καφέ στους 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.

Με βάση τα διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.47 & Διάγραμμα 4.48**) όπου παρουσιάζονται τα πειράματα με τα βιο-εξανθράκωμα καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 5cm για 2 ώρες και 8cm για 4 ώρες αντίστοιχα. Συμπεραίνουμε ότι στα διαγράμματα αυτά δεν σημειώνονται σημαντικές διαφορές. Αυτό επιβεβαιώνεται με τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 όπου οι τιμές του είναι $R^2_{5cm} = 0.4867$ και $R^2_{8cm} = 0.5076$ με τις τιμές αυτές να αποδεικνύουν πως το μοντέλο είναι αναξιόπιστο για περιγραφή των πειραμάτων.

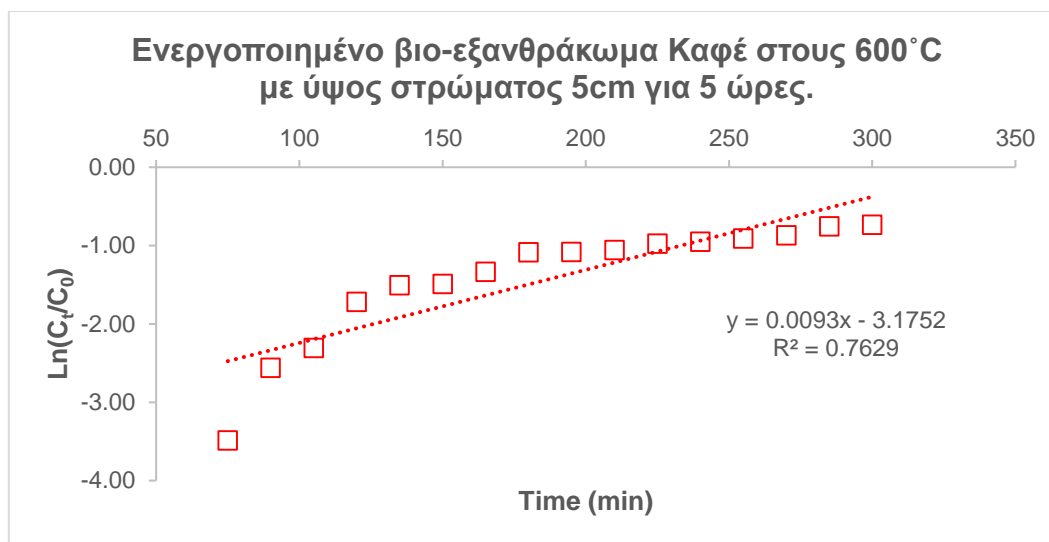


Διάγραμμα 4.47. Βιο-εξανθράκωμα Καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.



Διάγραμμα 4.48. Βιο-εξανθράκωμα Καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.

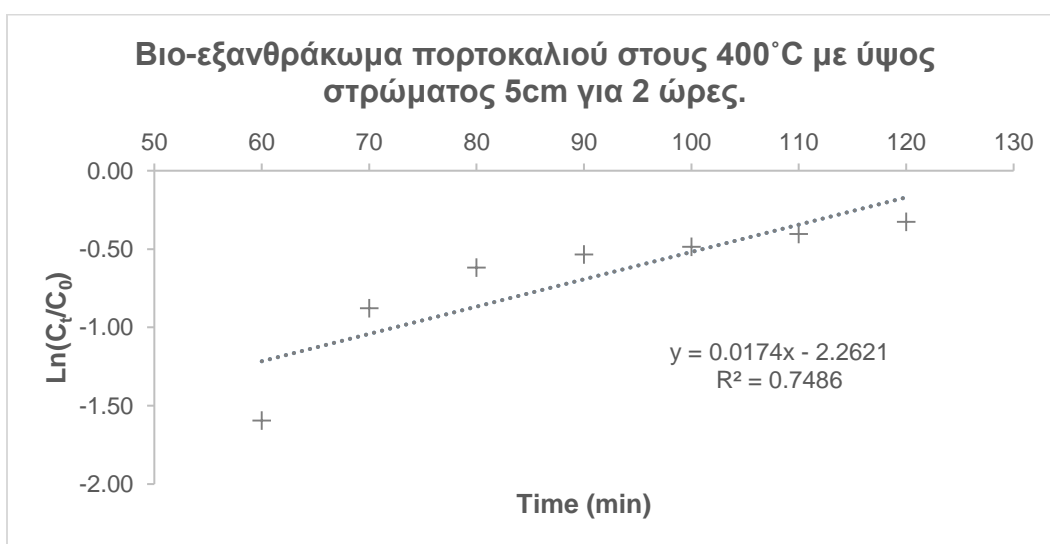
Το **Διάγραμμα 4.49** αφορά το βιο-εξανθράκωμα του καφέ στους 600°C όπου εξετάστηκε σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών για 5 ώρες. Βλέπουμε πως η περιγραφή του από το μοντέλο του Adams-Bohart δεν είναι ικανοποιητική καθώς ο συντελεστής συσχέτισης είναι χαμηλός $R^2 = 0.7629$.



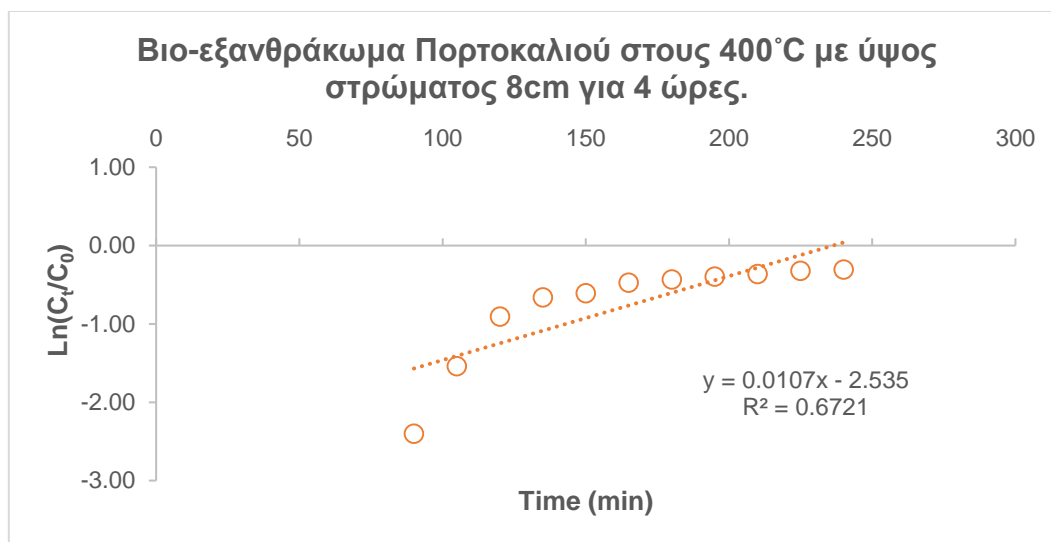
Διάγραμμα 4.49. Ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 5 ωρών.

➤ **Υπολείμματα πορτοκαλιού**

Σχετικά με τα διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.50** & **Διάγραμμα 4.51**) στα οποία παρουσιάζονται τα πειράματα των βιο-εξανθρακωμάτων πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 5cm για 2 ώρες και 8cm για 4 ώρες αντίστοιχα. Παρατηρώντας τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 ($R^2_{5cm} = 0.7486$ και $R^2_{8cm} = 0.6721$) βλέπουμε πως το μοντέλο αυτό περιγράφει καλύτερα το πείραμα με τα 5cm. Ωστόσο οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης παραμένουν χαμηλές με αποτέλεσμα να μην προτείνεται το μοντέλο αυτό για περιγραφή των πειραμάτων αυτών.

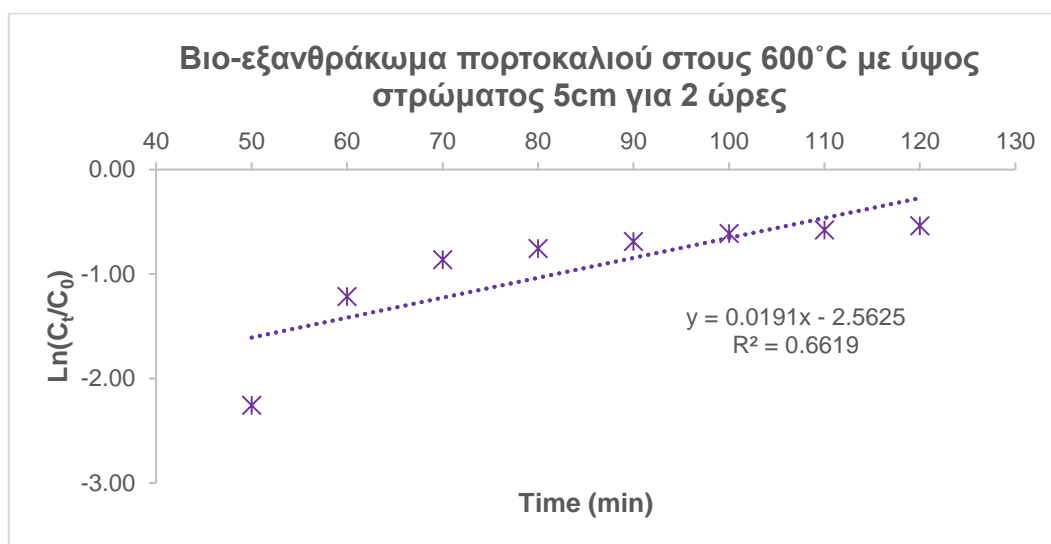


Διάγραμμα 4.50. Εξανθράκωμα Πορτοκαλιού 400°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.

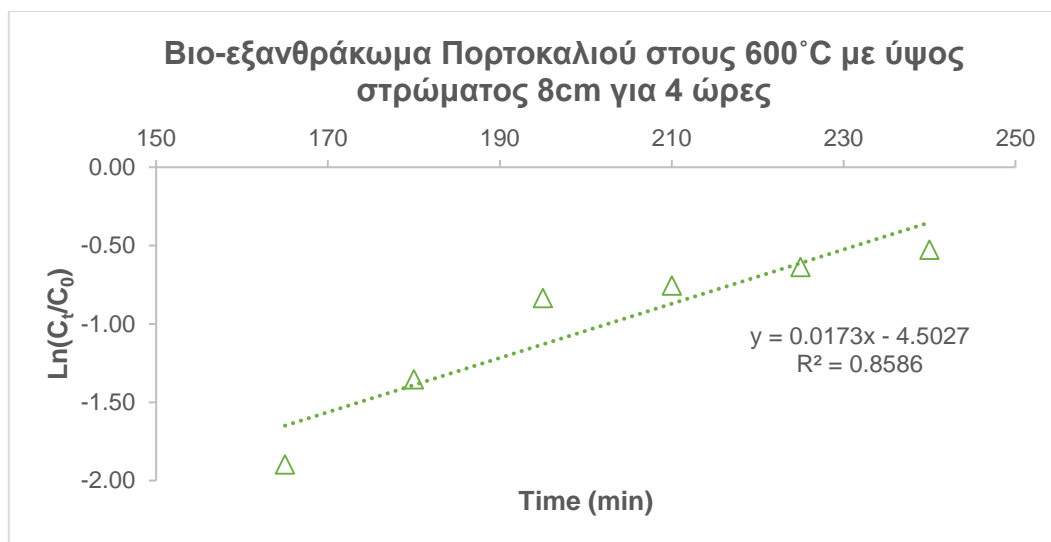


Διάγραμμα 4.51. Βιο-εξανθράκωμα Πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.

Με βάση τα διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.52 & Διάγραμμα 4.53**) όπου παρουσιάζονται τα πειράματα των βιο-εξανθρακωμάτων πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 5cm για 2 ώρες και 8cm για 4 ώρες αντίστοιχα. Αξιολογώντας τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 ($R^2_{5cm} = 0.6619$ και $R^2_{8cm} = 0.8586$) καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως το μοντέλο αυτό περιγράφει καλύτερα το πείραμα με τα 8cm. Το μοντέλο όμως δεν προτείνεται για περιγραφή πειραμάτων τόσο στα 8cm όσο και στα 5cm καθώς οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης είναι χαμηλές.

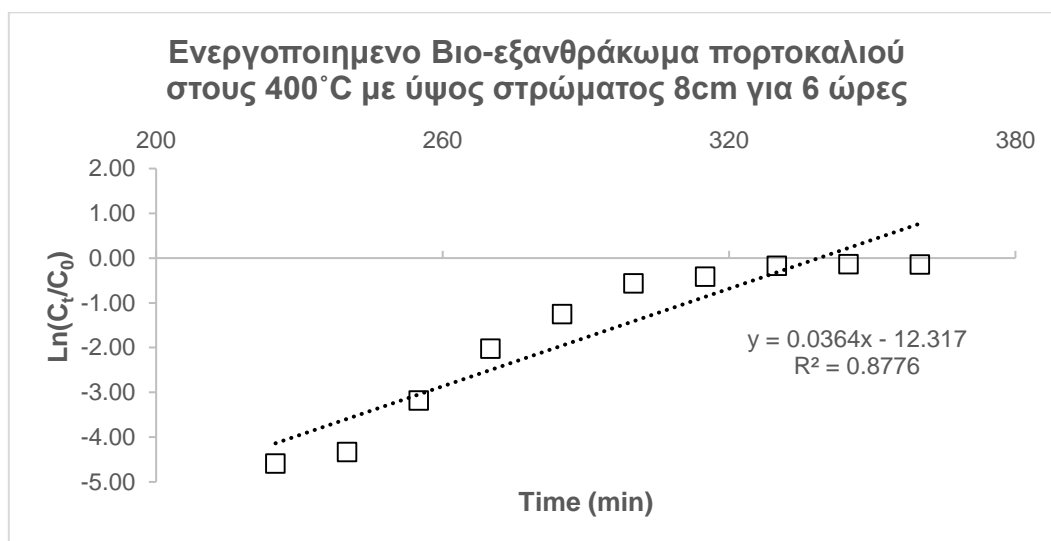


Διάγραμμα 4.52. Βιο-εξανθράκωμα Πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.



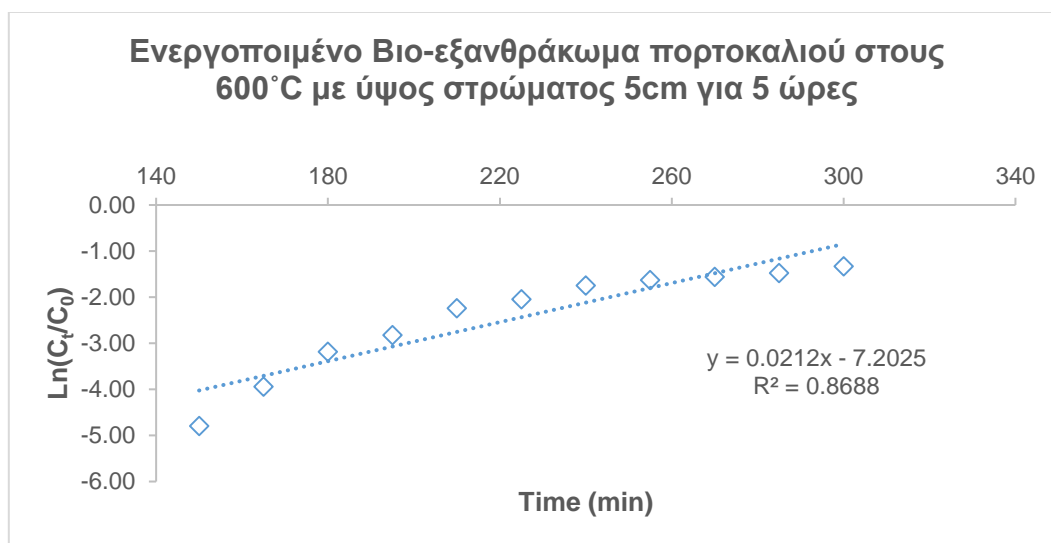
Διάγραμμα 4.53. Βιο-εξανθράκωμα Πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.

Βασιζόμενοι στο **Διάγραμμα 4.54** όπου παρουσιάζεται το πείραμα με το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού που εκπονήθηκε με ύψος στρώματος 8cm για χρόνο 6 ωρών, παρατηρούμε πως το μοντέλο δεν είναι ικανό να περιγράψει το πείραμα καθώς ο συντελεστής συσχέτισης R^2 είναι ίσος με 0.8776 που αποτελεί χαμηλή τιμή.



Διάγραμμα 4.54. Ενεργοποιημένο Βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 6 ωρών.

Το **Διάγραμμα 4.55** αναφέρεται στο ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού που εκπονήθηκε με ύψος στρώματος 5cm για χρόνο 5 ωρών. Με βάση τον συντελεστή συσχέτισης ($R^2 = 0.8688$) που αποτελεί χαμηλή τιμή, το μοντέλο κρίνεται αναξιόπιστο για περιγραφή του πειράματος.



Διάγραμμα 4.55. Ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 5 ωρών.

Στον **Πίνακα 4.6** που ακολουθεί, παρατίθενται οι τιμές της μοντελοποίησης των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στα υλικά που υπάρχει “-” μετά το τέλος κάθε πειράματος δεν εμφάνιζαν τιμή συγκέντρωσης λόγω της πολύ καλής προσροφητικής τους ικανότητας. Παρατηρούμε πως με την αύξηση του ύψους στρώματος σε κάθε υλικό, αυξάνεται η συγκέντρωση κορεσμού (N_0) ενώ ο συντελεστής k_{AB} μειώνεται για τα υλικά που έχουν επαρκή στοιχεία. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και στην μελέτη (Saadi et al. 2013). Εξαιτίας της μεγάλης απομάκρυνσης που παρουσίαζε το υλικό B-O 800-400°C επιλέχθηκε για περαιτέρω επεξεργασία. Η μοντελοποίηση έγινε για το πείραμα με αρχική συγκέντρωση 400ppm. Βλέπουμε ότι συγκριτικά με τα υπόλοιπα υλικά η συγκέντρωση κορεσμού του είναι κατά πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά

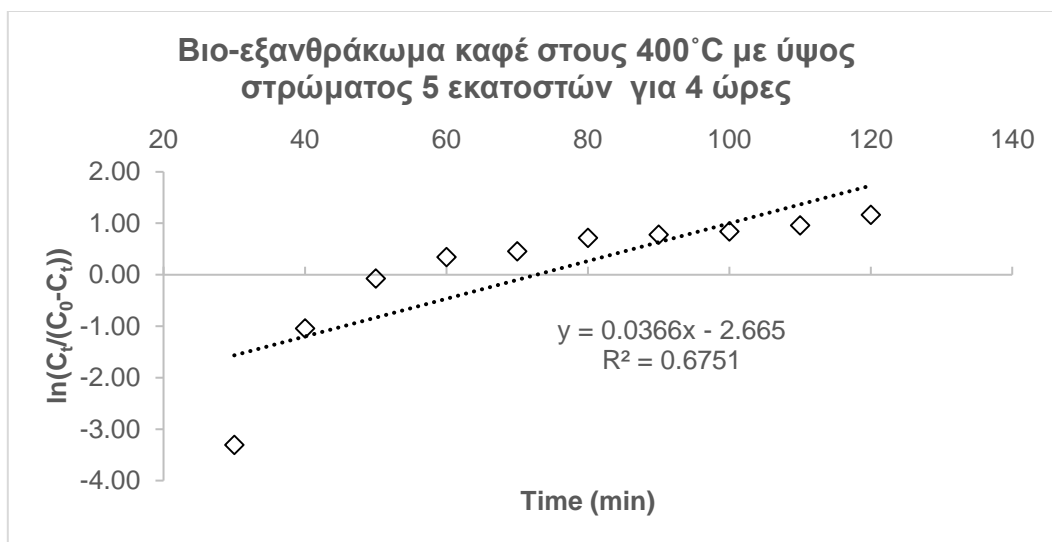
Πίνακας 4.6. Τιμές μοντέλου Adams-Bohart ανά υλικό.

Adam-Bohart Model							
Δείγματα	Q (ml/min)	C ₀ (mg/L)	Z (cm)	U ₀ (cm/min)	k _{AB} ($ml/mg \cdot min$)	N ₀ (mg/L)	R ²
B-C 400	1	20	5	0.03	$9.42 \cdot 10^{-3}$	1698.44	0.5269
		20	8	0.02	$1.48 \cdot 10^{-3}$	2646.06	0.446
B-O 400	1	20	5	0.03	$7.25 \cdot 10^{-3}$	1987.35	0.7486
		20	8	0.02	$2.23 \cdot 10^{-3}$	2829.41	0.6721
B-C 600	1	20	5	0.03	$7.63 \cdot 10^{-3}$	1874.16	0.4867
		20	8	0.02	$5.83 \cdot 10^{-4}$	4092.93	0.5076
B-O 600	1	20	5	0.03	$7.96 \cdot 10^{-2}$	2050.89	6619
		20	8	0.02	$3.60 \cdot 10^{-3}$	3108.34	0.8586
B-C 800- 400	1	20	5	0.03	-	-	-
		20	8	0.02	-	-	-
B-O 800- 400	1	20	5	0.03	-	-	-
		400	8	0.02	$2.65 \cdot 10^{-4}$	184835.10	0.8776
B-C 800- 600	1	20	5	0.03	$1.55 \cdot 10^{-3}$	5096.83	0.7629
B-O 800- 600	1	20	5	0.03	-	-	-
		20	8	0.02	$3.53 \cdot 10^{-3}$	5071.76	0.8688

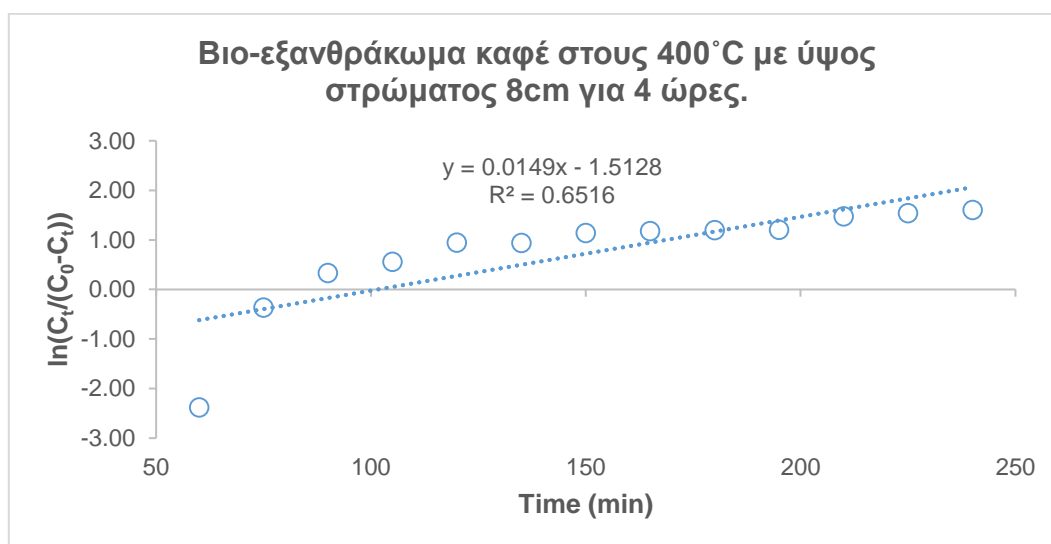
4.7.3 Μοντέλο Yoon Nelson

➤ Υπολείμματα Καφέ

Σχετικά με τα διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.56 & Διάγραμμα 4.57**) στα οποία παρουσιάζονται τα πειράματα με τα βιο-εξανθρακώματα καφέ στους 400°C σε ύψος στρώματος 5cm για 2 ώρες και 8cm για 4 ώρες αντίστοιχα. Βλέπουμε ότι μεταξύ των δύο διαγραμμάτων δεν υπάρχουν ιδιαίτερες διαφορές. Αυτό επιβεβαιώνεται με βάση τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R² όπου οι τιμές του είναι $R_{5cm}^2 = 0.6751$ και $R_{8cm}^2 = 0.6516$. Το μοντέλο περιγράφει καλύτερα το πείραμα με τα 5cm αλλά οι τιμές του συντελεστή είναι χαμηλές και έτσι δεν μπορούν να θεωρηθούν τα αποτελέσματα του μοντέλου αξιόπιστα.

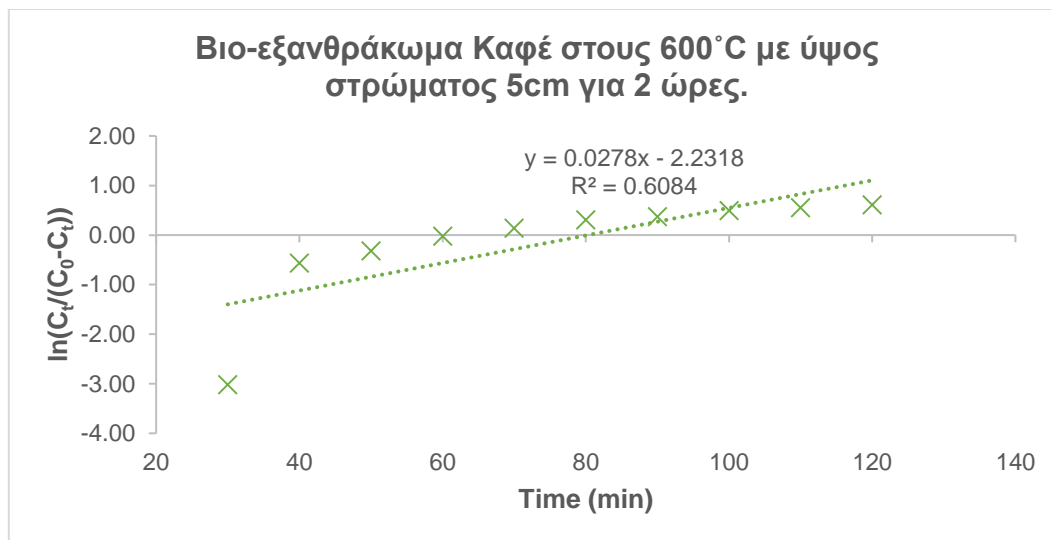


Διάγραμμα 4.56. Βιο-εξανθράκωμα καφέ στους 400°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.

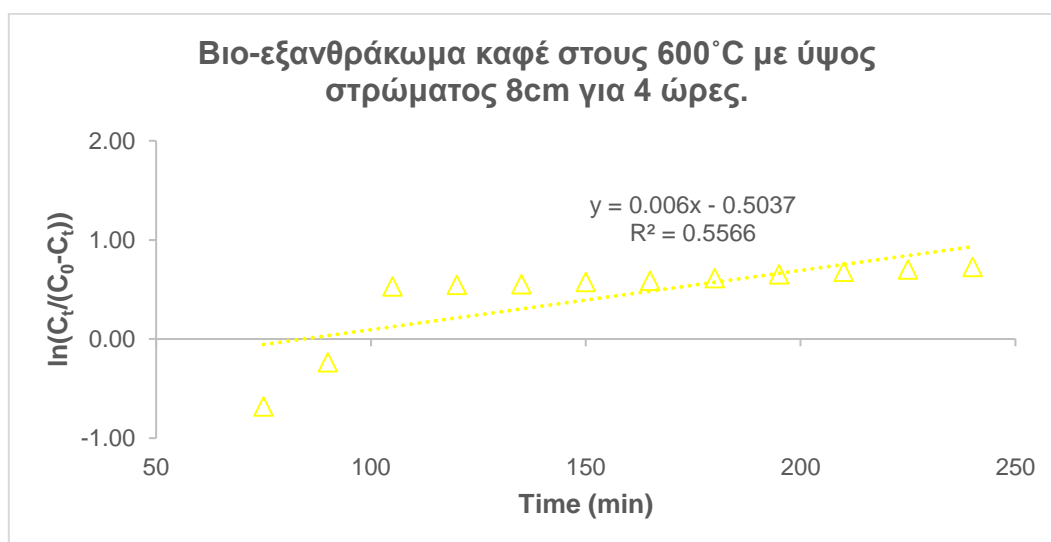


Διάγραμμα 4.57. Βιο-εξανθράκωμα καφέ στους 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.

Στα διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.58 & Διάγραμμα 4.59**) τα οποία αναφέρονται στα πειράματα με τα βιο-εξανθράκωμα καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 5cm για 2 ώρες και 8cm για 4 ώρες αντίστοιχα. Βασιζόμενοι στις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 ($R_{5cm}^2 = 0.6084$ και $R_{8cm}^2 = 0.5566$). Το μοντέλο περιγράφει καλύτερα το πείραμα με τα 5cm, παρόλα αυτά τα αποτελέσματα του μοντέλου δεν είναι ικανοποιητικά.

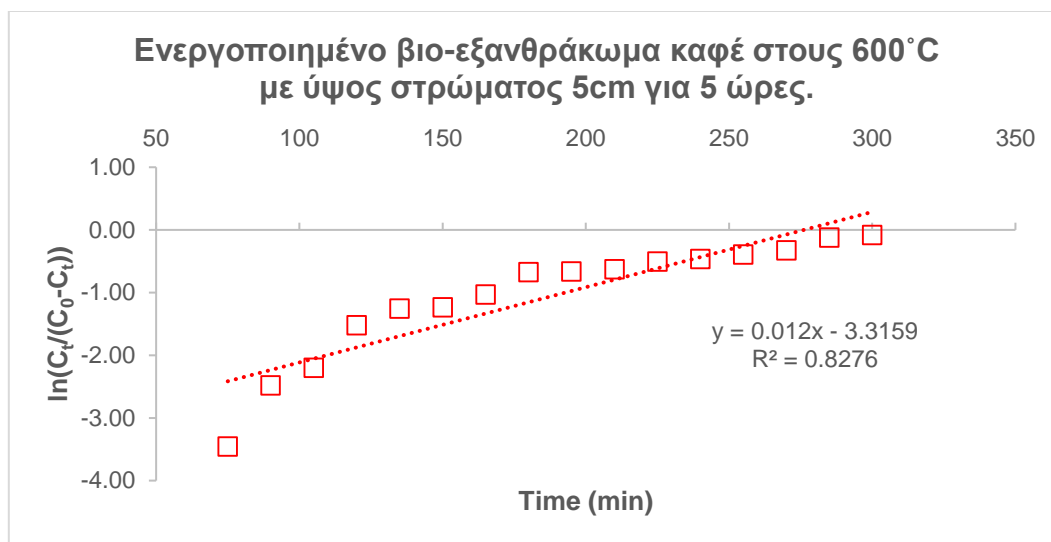


Διάγραμμα 4.58. Βιο-εξανθράκωμα καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.



Διάγραμμα 4.59. Βιο-εξανθράκωμα καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.

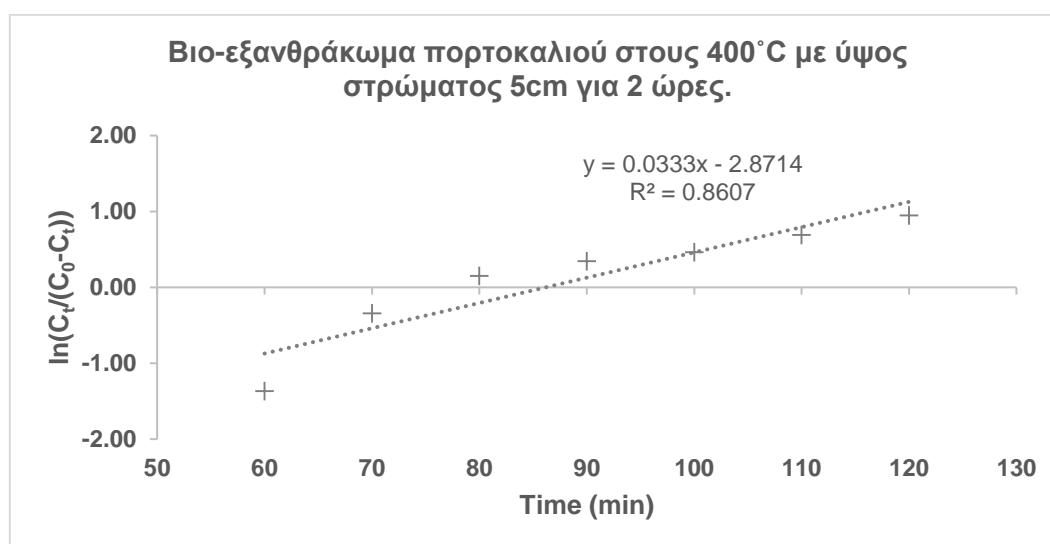
Για το **Διάγραμμα 4.60** που απεικονίζεται το πείραμα με το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα του καφέ στους 600°C με ύψος στρώματος 5cm και για χρόνο διεξαγωγής 5 ωρών, βλέπουμε πως οι τιμή του συντελεστή συσχέτισης είναι 0.8276 και κρίνεται χαμηλή. Συνεπώς το μοντέλο δεν περιγράφει ικανοποιητικά το πείραμα.



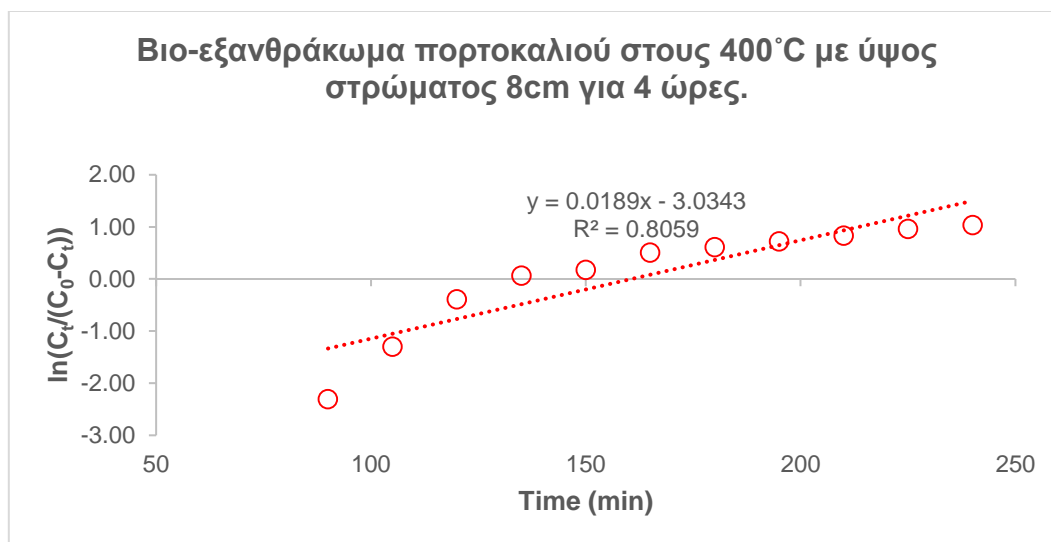
Διάγραμμα 4.60. Ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα καφέ στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 5 ωρών.

➤ **Υπολείμματα Πορτοκαλιού**

Σχετικά με τα διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.61 & Διάγραμμα 4.62**) όπου παρουσιάζονται τα πειράματα των βιο-εξανθρακωμάτων πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 5cm για 2 ώρες και 8cm για 4 ώρες αντίστοιχα, Βλέποντας τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 ($R_{5cm}^2 = 0.8607$ και $R_{8cm}^2 = 0.8059$), παρατηρούμε πως το μοντέλο αυτό περιγράφει καλύτερα το πείραμα με τα 5cm. Βέβαια, οι τιμές του συντελεστή είναι χαμηλές με αποτέλεσμα το μοντέλο να μην μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά το πείραμα.

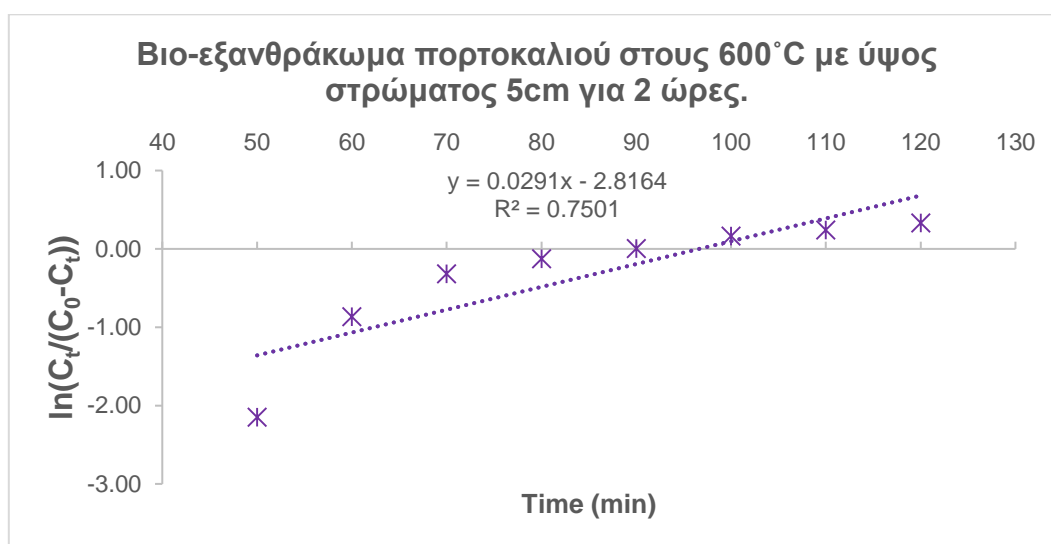


Διάγραμμα 4.61. Βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.

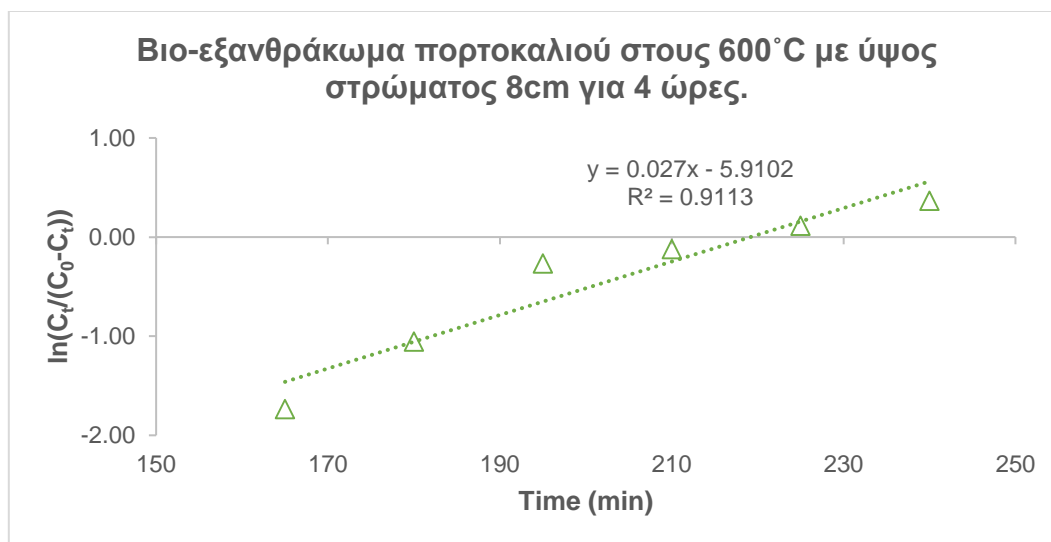


Διάγραμμα 4.62. Βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.

Βασιζόμενοι στα διαγράμματα (**Διάγραμμα 4.63 & Διάγραμμα 4.64**) στα οποία παρουσιάζονται τα πειράματα των βιο-εξανθρακωμάτων πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 5cm για 2 ώρες και 8cm για 4 ώρες αντίστοιχα, εξετάζοντας τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης R^2 ($R^2_{5cm} = 0.7501$ και $R^2_{8cm} = 0.9113$), παρατηρούμε πως το μοντέλο του Yoon Nelson παρουσιάζει καλύτερη περιγραφή του πειράματος με τα 8cm. Βέβαια, οι τιμές του συντελεστή είναι σχετικά χαμηλές για τα 8cm με αποτέλεσμα το μοντέλο να μην παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα.

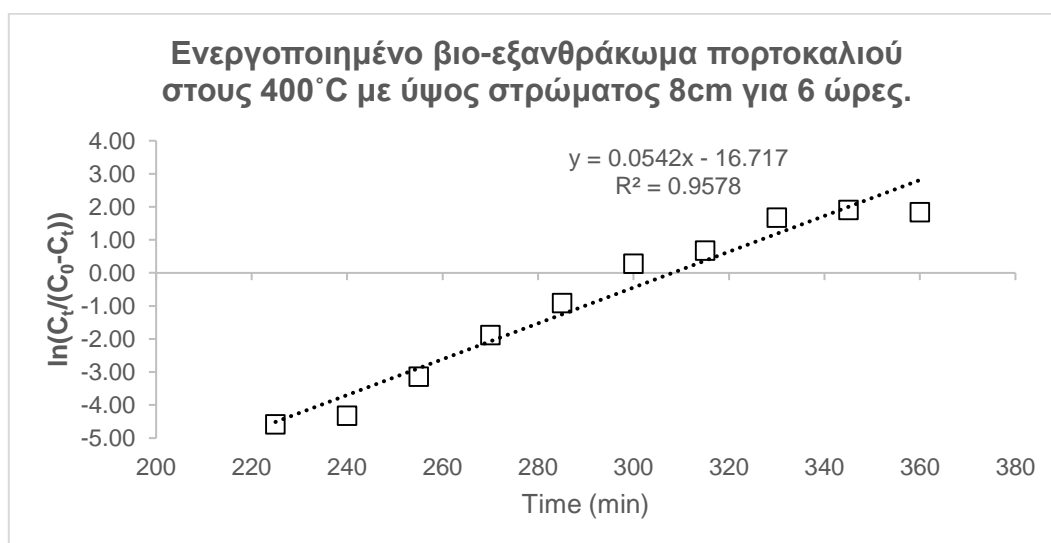


Διάγραμμα 4.63. Βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 5 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 2 ωρών.



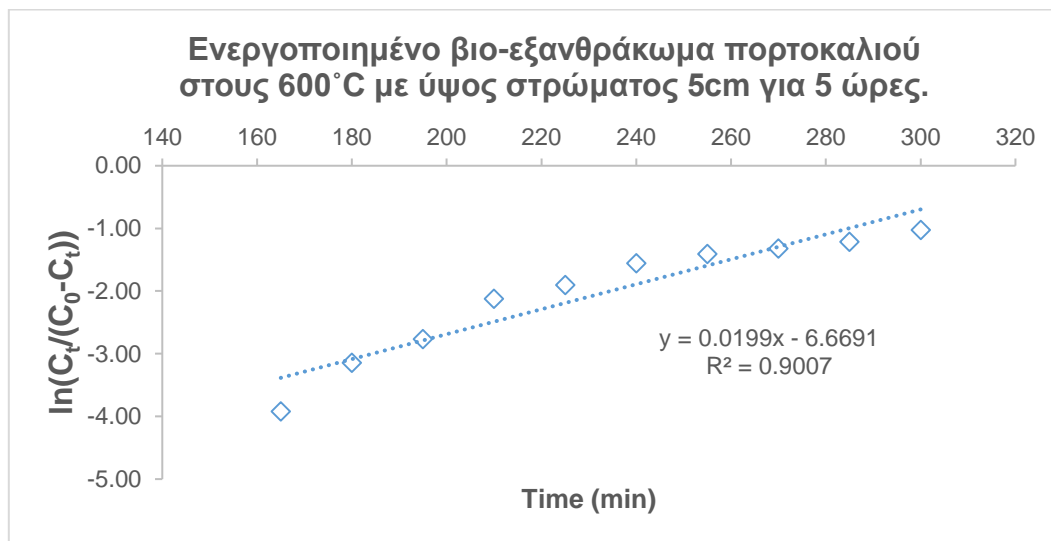
Διάγραμμα 4.64. Βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 4 ωρών.

Το **Διάγραμμα 4.65** εμφανίζει την μοντελοποίηση του πειράματος με το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 400°C. Το μοντέλο περιγράφει ικανοποιητικά το πείραμα αυτό, καθώς ο συντελεστής συσχέτισης έχει την τιμή $R^2 = 0.9578$. Σημειώνεται πως το πείραμα εκπονήθηκε με ύψος στρώματος 8 εκατοστά για 6 ώρες.



Διάγραμμα 4.65. Ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 400°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 6 ωρών

Για το **Διάγραμμα 4.66** που αφορά το πείραμα για το ενεργοποιημένο εξανθράκωμα των 600°C με 5cm ύψος στρώματος και για χρόνο 5 ωρών, παρατηρούμε σχετικά χαμηλή τιμή του συντελεστή συσχέτισης ($R^2 = 0.9007$). Συνεπώς το μοντέλο δεν μπορεί να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα για το πείραμα αυτό.



Διάγραμμα 4.66. Ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 600°C σε ύψος στρώματος 8 εκατοστών και χρόνο διεξαγωγής του πειράματος 5 ωρών.

Με βάση τον **Πίνακα 4.7** που περιέχει τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης κάθε υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία, βλέπουμε πως για όσα υλικά υπάρχουν στοιχεία για τα 2 ύψη στρώματος, πως καθώς αυξάνεται το ύψος στρώματος, αυξάνεται και ο χρόνος που χρειάζεται ώστε να προσροφηθεί το 50% (τ) ενώ η σταθερά ρυθμού k_{YN} μειώνεται. Στα υλικά που υπάρχει '-' σημειώνεται πως η τιμή της συγκέντρωσης τους παρέμεινε μηδέν σε όλη τη διάρκεια του πειράματος οπότε δεν ήταν εφικτή η μοντελοποίησή τους. Ωστόσο, το υλικό B-O 800-400°C παρουσίαζε την καλύτερη συμπεριφορά οπότε επιλέχθηκε για περαιτέρω εξέταση με χρήση αρχικής συγκέντρωσης 400ppm και για 6 ώρες διεξαγωγής του πειράματος. Παρατηρούμε πως το υλικό αυτό εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή (τ) σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά

Πίνακας 4.7. Τιμές μοντέλου Yoon Nelson ανά υλικό.

Yoon Nelson Model						
Δείγματα	Q (ml/min)	Z (cm)	C ₀ (mg/L)	K _{YN} (min^{-1})	τ (min)	R ²
B-C 400	1	5	20	$3.05 \cdot 10^{-4}$	8737.70	0.6751
		8	20	$6.21 \cdot 10^{-5}$	24367.25	0.6516
B-O 400	1	5	20	$2.78 \cdot 10^{-4}$	10347.39	0.8607
		8	20	$7.88 \cdot 10^{-5}$	38530.79	0.8059
B-C 600	1	5	20	$2.32 \cdot 10^{-4}$	9633.67	0.6084
		8	20	$2.50 \cdot 10^{-5}$	20148	0.5566
B-O 600	1	5	20	$2.43 \cdot 10^{-4}$	11614.02	0.7501
		8	20	$1.13 \cdot 10^{-4}$	52535.11	0.9113
B-C 800-400	1	5	20	-	-	-
		8	20	-	-	-
B-O 800-400	1	5	20	-	-	-
		8	400	$1.51 \cdot 10^{-4}$	111035.42	0.9578
B-C 800-600	1	5	20	$4 \cdot 10^{-5}$	82897.50	0.8276
B-O 800-600	1	5	20	-	-	-
		8	20	$6.63 \cdot 10^{-5}$	100539.20	0.9007

5 Συμπεράσματα

Τα κύρια συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα εξής:

- ↪ Η υψηλή θερμοκρασία πυρόλυσης ($>600^{\circ}\text{C}$) κατέστρεψε τις περισσότερες ενεργές ομάδες όπως προκύπτει μετά από τις αναλύσεις FTIR καθώς μόνο στα εξανθρακώματα πορτοκαλιού και καφέ στους 400°C εμφανίζονται κορυφές. Ωστόσο αποτελεί μια πολύ καλή και αποτελεσματική διεργασία παραγωγής ενεργού άνθρακα.
- ↪ Με την διεργασία της πυρόλυσης επιτεύχθηκε μεγάλη μετατροπή των υπολειμμάτων σε άνθρακα σύμφωνα με τις αναλύσεις EDS όπου η δομή των υλικών αποτελείται κυρίως από άνθρακα σε ποσοστό ($>90\%$). Ειδικά στην περίπτωση του βιο-εξανθρακώματος πορτοκαλιού στους 400°C το ποσοστό άνθρακα που βρέθηκε ήταν 99.1% .
- ↪ Η μέθοδος ενεργοποίησης με χλωριούχο ψευδάργυρο ZnCl_2 έδειξε να είναι πολύ αποτελεσματική καθώς αύξησε σε μεγάλο βαθμό την ειδική επιφάνεια των βιο-εξανθρακωμάτων που ενεργοποιήθηκαν με αυτόν, με αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να εμφανίζουν καλή προσροφητική ικανότητα σύμφωνα και με τις αναλύσεις BET.
- ↪ Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα batch επηρεάζονται από την τιμή του pH, την δόση του προσροφητή και τον χρόνο επαφής. Συγκεκριμένα παρατηρήσαμε πως στο pH 6 το ενεργοποιημένο βιο-εξανθράκωμα πορτοκαλιού στους 400°C είχε την καλύτερη απομάκρυνση Cu(II) συγκριτικά με τα υπόλοιπα υλικά για τον ίδιο χρόνο επαφής και την ίδια δόση προσροφητικού υλικού. Το υλικό αυτό εξετάστηκε σε pH 4 και pH 6 και διαπιστώθηκε πως σε pH 6 παρουσιάζει καλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με το pH 4.
- ↪ Τα πειράματα με στήλες επηρεάζονται από το ύψος στρώματος και τον χρόνο επαφής. Ουσιαστικότερα, με την αύξηση του ύψους στρώματος παρατηρήθηκε αύξηση του χρόνου εμφάνισης συγκέντρωσης εξόδου σε όλα τα υλικά που εξετάστηκαν εκτός των βιο-εξανθρακωμάτων καφέ και πορτοκαλιού στους 400°C που παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Η επίδραση του χρόνου επαφής οδήγησε σε εμφάνιση υψηλότερων τιμών συγκέντρωσης στις 4 ώρες σε σχέση με τις 2 ώρες για τα εξανθρακώματα τόσο του πορτοκαλιού όσο και του καφέ στους 400 και 600°C .
- ↪ Η σύγκριση μεταξύ των υπολειμμάτων πορτοκαλιού στο χρονικό διάστημα των δύο ωρών και για ύψος στρώματος πέντε εκατοστών έδειξε πως το βιο-εξανθράκωμα των 600°C είχε καλύτερη προσροφητική ικανότητα από το βιο-εξανθράκωμα στους 400°C . Τα υλικά που ενεργοποιήθηκαν με χλωριούχο ψευδάργυρο στους 800°C αποδείχτηκε μετά από την σύγκριση τους σε χρονικό διάστημα πέντε ωρών πως το βιο-εξανθράκωμα των 400°C επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση χαλκού από υδατικό διάλυμα χαλκού αρχικής συγκέντρωσης 20ppm σε σχέση με το βιο-εξανθράκωμα των 600°C .

- Όσον αφορά την σύγκριση μεταξύ των υπολειμμάτων καφέ, με χρονικό διάστημα δύο ωρών, για ύψος στρώματος πέντε εκατοστών και αρχική συγκέντρωση ρύπου 20ppm έδειξε πως το βιο-εξανθράκωμα του καφέ στους 600°C παρουσίασε καλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με το εξανθράκωμα στους 400°C. Σχετικά με τα ενεργοποιημένα βιο-εξανθράκωματα στους 400°C και 600°C όπου η σύγκριση έλαβε χώρα σε χρονικό διάστημα 5 ωρών, διαπιστώθηκε πως το προϊόν της πυρόλυσης των 400°C που ενεργοποιήθηκε με χλωριούχο ψευδάργυρο στην θερμοκρασία των 800°C παρουσίασε καλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης χαλκού σε σχέση με το βιο-εξανθράκωμα των 600°C.
- Με βάση την σύγκριση μεταξύ των δύο υπολειμμάτων προέκυψε πως σε κάθε θερμοκρασία, για ύψος στρώματος 5 και 8 εκατοστών, αρχική συγκέντρωση ρύπου 20ppm και για χρονικό διάστημα 2, 4 και 5 ωρών, το πορτοκάλι παρουσίασε καλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τον καφέ. Εξαίρεση αποτελούν τα ενεργοποιημένα βιο-εξανθράκωματα των 400°C του πορτοκαλιού και του καφέ, όπου στις ίδιες συνθήκες παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά.
- Επιλέχθηκε το υλικό B-O 800-400°C για περαιτέρω πειράματα με αλλαγή της αρχικής συγκέντρωσης ρύπου (20, 50, 100, 200, 400ppm). Το υλικό παρουσιάζει εξαιρετική προσροφητική ικανότητα καθώς η τιμή της συγκέντρωσης ξεκίνησε να αυξάνετε στην συγκέντρωση των 400ppm που αποτελεί μια πολύ μεγάλη και τοξική συγκέντρωση μετά από 210 λεπτά πειράματος. Σημειώνεται πως το πείραμα πραγματοποιήθηκε για έξι ώρες.
- Με βάση την μοντελοποίηση που έγινε προκύπτει πως στα υλικά που ήταν εφικτή η μοντελοποίηση σε διαφορετικά ύψη στρώματος, με την αύξηση του ύψους στρώματος αυξάνεται, η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα q_0 ($^{mg}/g$), η συγκέντρωση κορεσμού N_0 ($^{mg}/L$) και ο χρόνος που απαιτείται ώστε να προσροφηθεί το 50% του Cu(II) τ (min) ενώ οι συντελεστές ρυθμού k_{Th} , k_{AB} και k_{YN} μειώνονται. Ακόμη παρατηρήθηκε ότι το υλικό B-O 800-400 εμφάνισε τις μεγαλύτερες τιμές των παραμέτρων που προαναφέρθηκαν (q_0 , N_0 , τ) κάτι που αποδεικνύει την πολύ μεγάλη προσροφητική ικανότητα που παρουσιάζει. Επίσης είναι το υλικό που περιγράφεται καλύτερα από α υπόλοιπα με το μοντέλο Yoon Nelson με τον συντελεστή συσχέτισης να έχει την τιμή $R^2= 0.9578$. Για τα υπόλοιπα υλικά δεν προτείνεται κάποιο μοντέλο καθώς οι συντελεστές συσχέτισης παρουσίαζαν χαμηλές τιμές.
- Τέλος, τα υπολείμματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προσροφητικά υλικά, οδηγώντας μας στο συμπέρασμα πως τα αγροβιομηχανικά απόβλητα ως biochar χαμηλού κόστους είναι ικανά να απομακρύνουν ρύπους.

6 Προτάσεις

Οι προτεινόμενες μελλοντικές ενέργειες για έρευνα παρατίθενται στη συνέχεια.

- ❖ Διεξαγωγή εκτενέστερης μελέτης των πειραμάτων με στήλες με αλλαγές στον ρυθμό ροής, τον χρόνο επαφής καθώς και την αρχική συγκέντρωση.
- ❖ Χρήση διαφορετικών ρύπων όπως βαφές ή άλλα βαρέα μέταλλα, στα ίδια υλικά με σκοπό την επίτευξη μεγαλύτερου επιπέδου απομάκρυνσης.
- ❖ Χρήση διαφορετικού χημικού ενεργοποίησης προκειμένου να μελετηθεί η αποτελεσματικότητα του ως μέθοδος ενεργοποίησης.
- ❖ Εφαρμογή μη-γραμμικών μοντέλων για την καλύτερη κατανόηση των πειραμάτων και καλύτερη γραφική απεικόνιση.

7 Βιβλιογραφία

- Ahmed, M. J., and B. H. Hameed. 2018. "Removal of Emerging Pharmaceutical Contaminants by Adsorption in a Fixed-Bed Column: A Review." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 149(December 2017):257–66.
- Amado, Carolina Medina, Carlos J. Minahk, Eduardo Cilli, G. Oliveira, and Fernando G. Dupuy. 2019. "Heavy Metal Associated Health Hazards: An Interplay of Oxidative Stress and Signal Transduction." *BBA - Biomembranes* 183135.
- Araya, Magdalena, Manuel Olivares, and Fernando Pizarro. 2007. "Copper in Human Health." *International Journal of Environment and Health* 1(4):608–20.
- Awasthi, Mukesh Kumar, Surendra Sarsaiya, Anil Patel, Ankita Juneja, Rajendra Prasad Singh, Binghua Yan, Sanjeev Kumar Awasthi, Archana Jain, Tao Liu, Yumin Duan, Ashok Pandey, Zengqiang Zhang, and Mohammad J. Taherzadeh. 2020. "Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bio-Products: An Assessment of Technology, Its Importance, and Strategic Applications in Circular Bio-Economy." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 127(December 2019).
- Bechlin, Taise Raquel, Suian José Granella, Divair Christ, Silvia Renata M. Coelho, and Carlos Henrique de O. Paz. 2020. "Effects of Ozone Application and Hot-Air Drying on Orange Peel: Moisture Diffusion, Oil Yield, and Antioxidant Activity." *Food and Bioproducts Processing* 123:80–89.
- Bekirogullari, Mesut. 2020. "Hydrogen Production from Sodium Borohydride by ZnCl₂ Treated Defatted Spent Coffee Ground Catalyst." *International Journal of Hydrogen Energy* 45(16):9733–43.
- Benaïssa, H., and M. A. Elouchdi. 2007. "Removal of Copper Ions from Aqueous Solutions by Dried Sunflower Leaves." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46(7):614–22.

- Bhatnagar, Amit, and Mika Sillanpää. 2010. "Utilization of Agro-Industrial and Municipal Waste Materials as Potential Adsorbents for Water Treatment-A Review." *Chemical Engineering Journal* 157(2–3):277–96.
- Bostanistas.gr. n.d. "Bostanistas.Gr." Retrieved August 5, 2020 (bostanistas.gr/).
- Le Brech, Yann, Liangyuan Jia, Sadio Cissé, Guillaín Mauviel, Nicolas Brosse, and Anthony Dufour. 2016. "Mechanisms of Biomass Pyrolysis Studied by Combining a Fixed Bed Reactor with Advanced Gas Analysis." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 117:334–46.
- Carvalho, Fernanda De, Keerthi Srinivas, Gregory L. Helms, Nancy G. Isern, John R. Cort, Adilson Roberto, and Birgitte Kiær. 2018. "Bioresource Technology Characterization of Co Ff Ee (Co Ff Ea Arabica) Husk Lignin and Degradation Products Obtained after Oxygen and Alkali Addition." 257(December 2017):172–80.
- Chen, Lichun, Chang Wen, Wenyu Wang, Tianyu Liu, Enze Liu, Haowen Liu, and Zexin Li. 2020. "Combustion Behaviour of Biochars Thermally Pretreated via Torrefaction, Slow Pyrolysis, or Hydrothermal Carbonisation and Co-Fired with Pulverised Coal." *Renewable Energy* 161:867–77.
- Chen, Suhong, Qinyan Yue, Baoyu Gao, Qian Li, Xing Xu, and Kaifang Fu. 2012. "Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Modified Corn Stalk: A Fixed-Bed Column Study." *Bioresource Technology* 113:114–20.
- Cpeo.org. n.d. "Cpeo.Org." Retrieved September 16, 2020 (cpeo.org/techtree/ttdescript/pyrols.htm).
- Dattatraya Saratale, Ganesh, Rahul Bhosale, Sutha Shobana, J. Rajesh Banu, Arivalagan Pugazhendhi, Eyas Mahmoud, Ranjna Sirohi, Shashi Kant Bhatia, A. E. Atabani, Vincenzo Mulone, Jeong Jun Yoon, Han Seung Shin, and Gopalakrishnan Kumar. 2020. "A Review on Valorization of Spent Coffee Grounds (SCG) towards Biopolymers and Biocatalysts Production." *Bioresource Technology* 314(April).
- Department of Health and Human Services. 2004. "Public Health Statement Copper." 2.
- Dreamstime.com. n.d. "Dreamstime.Com." Retrieved August 5, 2020 (https://gr.dreamstime.com/πιεσμένα-απόβλητα-καφέ-μετά-από-τη-μηχανή-espresso-image111808018#_).
- Eurostat. n.d. "No Title." Retrieved August 6, 2020 (ec.europa.eu/eurostat/web/main/home).
- Fragkou, Georgia. 2019. "Πολυτεχνείο Κρήτης Σχολή Μηχανικών Περιβαλλοντοσ."
- Gaur, Anupama, Shivam Tiwari, Chandan Kumar, and Pralay Maiti. 2020. "Bio-Waste Orange Peel and Polymer Hybrid for Efficient Energy Harvesting." *Energy Reports* 6:490–96.
- Georgios, Mpouras. 2012. "Συνταξη: Μπουρας Γεωργιος Επιβλεπων: Διαμαντοπουλος Ευαγγελος Χανια, Απριλιος 2012."
- Ghribi, A., and M. Chlendi. 2011. "Modeling of Fixed Bed Adsorption: Application to the Adsorption of an Organic Dye." *Asian Journal of Textile* 1(4):161–71.
- Girelli, Anna Maria, Maria Luisa Astolfi, and Francesca Romana Scuto. 2020. "Agro-Industrial Wastes as Potential Carriers for Enzyme Immobilization: A Review." *Chemosphere* 244.

- Hashemian, Saeedeh, Khatereh Salari, and Zahra Atashi Yazdi. 2014. "Journal of Industrial and Engineering Chemistry Preparation of Activated Carbon from Agricultural Wastes (Almond Shell and Orange Peel) for Adsorption of 2-Pic from Aqueous Solution." 20:1892–1900.
- Healthline.com. 2019. "Healthline.Com." Retrieved August 27, 2020 (<https://www.healthline.com/nutrition/foods/oranges#plant-compounds>).
- Huang, Dandan, Guangcai Wang, Zheming Shi, Zhihong Li, Fei Kang, and Fei Liu. 2017. "Removal of Hexavalent Chromium in Natural Groundwater Using Activated Carbon and Cast Iron Combined System." *Journal of Cleaner Production* 165:667–76.
- Huffingtonpost.gr. 2018. "Huffingtonpost.Gr." Retrieved (huffingtonpost.gr/entry/oieeryetikes-idiotetes-toe-kafe_gr_5b3de108e4b05127ccef47a2).
- Jun, Han, and He Xiang. 2011. "Development of Circular Economy Is A Fundamental Way to Achieve Agriculture Sustainable Development in China." 5:1530–34.
- Kaczor, Zuzanna, Zbigniew Buliński, and Sebastian Werle. 2020. "Modelling Approaches to Waste Biomass Pyrolysis: A Review." *Renewable Energy* 159:427–43.
- Kan, Tao, Vladimir Strezov, and Tim J. Evans. 2016. "Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57:1126–40.
- Kapoor, Rimika, Pooja Ghosh, Madan Kumar, Subhanjan Sengupta, Asmita Gupta, Smita S. Kumar, Vandit Vijay, Vivek Kumar, Virendra Kumar Vijay, and Deepak Pant. 2020. "Valorization of Agricultural Waste for Biogas Based Circular Economy in India: A Research Outlook." *Bioresource Technology* 304(December 2019).
- Kapoor, Rimika, Pooja Ghosh, Bhawna Tyagi, Virendra Kumar Vijay, Vandit Vijay, Indu Shekhar Thakur, Hesam Kamyab, Dinh Duc Nguyen, and Ashok Kumar. 2020. "Advances in Biogas Valorization and Utilization Systems: A Comprehensive Review." *Journal of Cleaner Production* 273.
- Karimi, Mehdi, Akbar Shojaei, Ali Nematollahzadeh, and Mohammad J. Abdekhodaie. 2012. "Column Study of Cr (VI) Adsorption onto Modified Silica-Polyacrylamide Microspheres Composite." *Chemical Engineering Journal* 210:280–88.
- Kazemi, Hamed, Shariat Panahi, Mona Dehghani, Yong Sik, Abdul-sattar Nizami, Benyamin Khoshnevisan, Solange I. Mussatto, Mortaza Aghbashlo, Meisam Tabatabaei, and Su Shiung. 2020. "A Comprehensive Review of Engineered Biochar : Production , Characteristics , and Environmental Applications." 270.
- Kigkas, Christos. 2014. "ΕΛΕΓΧΟΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΕΙΔΩΝ (ΒΤΕΧ, ΤΑΜΕ, ΜΤΒΕ) ΚΑΙ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΛΙΜΝΩΝ, ΘΑΛΑΣΣΩΝ ΚΑΙ ΔΙΚΤΥΩΝ ΥΔΡΕΥΣΗΣ." 1–95.
- Komioti, Effrosyni. 2017. "Παραγωγή Βιοεξανθρακώματος (Biochar) Από Βιοστερεά."
- Kumar, Upendra, and Manas Bandyopadhyay. 2006. "Sorption of Cadmium from Aqueous Solution Using Pretreated Rice Husk." *Bioresource Technology* 97(1):104–9.
- Kumar, Vinod, Shevita Pandita, Gagan Preet Singh Sidhu, Anket Sharma, Kanika Khanna, Parminder Kaur, Aditi Shreeya Bali, and Raj Setia. 2021. "Copper Bioavailability, Uptake, Toxicity and Tolerance in Plants: A Comprehensive Review." *Chemosphere*

- Liu, Yuxue, Linson Lonappan, Satinder Kaur Brar, and Shengmao Yang. 2018. "Impact of Biochar Amendment in Agricultural Soils on the Sorption, Desorption, and Degradation of Pesticides: A Review." *Science of the Total Environment* 645:60–70.
- Livescience.com. 2018. "Facts About Copper."
- MAGLOIRE, NDJOCK NDJOCK ERIC. 2013. "Πολυτεχνείο Κρήτης."
- Maragkaki, Aggeliki. 2018. "Χαροκοπείο Πανεπιστήμιο."
- Mo, Jiahao, Qi Yang, Na Zhang, Wenxiang Zhang, Yi Zheng, and Zhien Zhang. 2018a. "A Review on Agro-Industrial Waste (AIW) Derived Adsorbents for Water and Wastewater Treatment." *Journal of Environmental Management* 227(July):395–405.
- Mo, Jiahao, Qi Yang, Na Zhang, Wenxiang Zhang, Yi Zheng, and Zhien Zhang. 2018b. "A Review on Agro-Industrial Waste (AIW) Derived Adsorbents for Water and Wastewater Treatment." *Journal of Environmental Management* 227(April):395–405.
- Mourgela, Rafailia-Nikola. 2018. "« Προσρόφηση Ni (II) Σε Βιοεξανθρακώματα (Biochars) Διαφορετικών Ειδών Βιομάζας »." (li).
- Naftemporiki.gr. n.d. "Naftemporiki.Gr." Retrieved August 4, 2020 (naftemporiki.gr/story/1449095).
- Niolaki, Maria. 2019. "ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ (Zn) ΚΑΙ ΧΑΛΚΟΥ (Cu) ΣΕ ΒΑΚΤΗΡΙΑ ΕΔΑΦΟΥΣ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΝΟΥ ΝΕΡΟΥ." 117–31.
- Nrv.gov.au. 2014. "Copper." Retrieved September 19, 2020 (<https://www.nrv.gov.au/nutrients/copper>).
- Passos, Fabiana, Paulo Henrique Miranda Cordeiro, Bruno Eduardo Lobo Baeta, Sergio Francisco de Aquino, and Sara Isabel Perez-Elvira. 2018. "Anaerobic Co-Digestion of Coffee Husks and Microalgal Biomass after Thermal Hydrolysis." *Bioresource Technology* 253(October 2017):49–54.
- Payen, Anselme. 2015. "4. Κύρια Συστατικά Της Φυτικής Βιομάζας 4.1." 32–38.
- Pellera, Frantseska Maria. 2010. "« ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ Cu(II) ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΣΕ ΒΙΟ-ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑ (BIOCHAR) ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΑΓΡΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ »."
- Pellera, Frantseska Maria, Apostolos Giannis, Dimitrios Kalderis, Kalliopi Anastasiadou, Rainer Stegmann, Jing Yuan Wang, and Evangelos Gidakos. 2012. "Adsorption of Cu(II) Ions from Aqueous Solutions on Biochars Prepared from Agricultural by-Products." *Journal of Environmental Management* 96(1):35–42.
- Pholosi, Agnes, Eliazer B. Naidoo, and Augustine E. Ofomaja. 2020. "Intraparticle Diffusion of Cr(VI) through Biomass and Magnetite Coated Biomass: A Comparative Kinetic and Diffusion Study." *South African Journal of Chemical Engineering* 32(July 2019):39–55.
- Pliassas, Eleutherios. 2012. "Προσρόφηση NH₄ + Από Υδατικό Διάλυμα Σε Απόβλητα Εκκόκκισης Βαμβάκιου Μετά Από Πλύση Και Πολυκριπτήρια Ανάλυση Για Την Επιλογή Του Βέλτιστου Στην Επιλογή Τρόπων Αποφόρτισης Στραγγισμάτων." 4–93.
- Redberrycoffee.co.id. 2017. "ANATOMY OF A COFFEE BEAN." Retrieved October 6, 2020

(<http://redberrycoffee.co.id/anatomy-of-a-coffee-bean/>).

René Coste. 2018. "Coffee Production." Retrieved October 6, 2020 (<https://www.britannica.com/plant/coffee-plant-genus>).

Saadi, Zahra, Reyhane Saadi, and Reza Fazaeli. 2013. "Fixed-Bed Adsorption Dynamics of Pb (II) Adsorption from Aqueous Solution Using Nanostructured γ -Alumina." *Journal of Nanostructure in Chemistry* 3(1):2–9.

Saldarriaga-Hernandez, Sara, Gustavo Hernandez-Vargas, Hafiz M. N. Iqbal, Damiá Barceló, and Roberto Parra-Saldívar. 2020. "Bioremediation Potential of Sargassum Sp. Biomass to Tackle Pollution in Coastal Ecosystems: Circular Economy Approach." *Science of the Total Environment* 715.

Sanchez, A., G. Magaña, M. I. Partida, and S. Sanchez. 2016. "Bi-Dimensional Sustainability Analysis of a Multi-Feed Biorefinery Design for Biofuels Co-Production from Lignocellulosic Residues and Agro-Industrial Wastes." *Chemical Engineering Research and Design* 107:195–217.

Sarwar, Golam. 2017. *Constructing a Green Circular Society*.

Shaaban, Muhammad, Lukas Van Zwieten, Saqib Bashir, Aneela Younas, Avelino Núñez-Delgado, Muhammad Afzal Chhajro, Kashif Ali Kubar, Umeed Ali, Muhammad Shoaib Rana, Mirza Abid Mehmood, and Ronggui Hu. 2018. "A Concise Review of Biochar Application to Agricultural Soils to Improve Soil Conditions and Fight Pollution." *Journal of Environmental Management* 228(April):429–40.

Sherwood, James. 2020. "Bioresource Technology The Significance of Biomass in a Circular Economy." 300(November 2019).

Soliman, N. K., and A. F. Moustafa. 2020. "Industrial Solid Waste for Heavy Metals Adsorption Features and Challenges; a Review." *Journal of Materials Research and Technology* 9(5):10235–53.

Stauroula, Techniti. 2012. "Meleti Xarakterismou Kai Axiopoiisis Agrobiomixanikwn Apoblhtwn Se Domika Ilika."

Szwaja, Stanisław, Anna Poskart, and Monika Zajemska. 2019. "A New Approach for Evaluating Biochar Quality from Virginia Mallow Biomass Thermal Processing." *Journal of Cleaner Production* 214:356–64.

Toop, A., Marie E. Kirby, Michael K. Theodorou, A. Pina, P. Ferrão, J. Fournier, B. Lacarrière, and O. Le Corre. 2017. "ScienceDirect ScienceDirect ScienceDirect AgroCycle Developing a Circular Circular Economy in Agriculture Heating in AgroCycle Developing a Economy Agriculture Feasibility of Using Heat District Heat Demand Forecast." 7–11.

Tsouko, Erminta, Sofia Maina, Dimitrios Ladakis, Ioannis K. Kookos, and Apostolis Koutinas. 2020. "Integrated Biorefinery Development for the Extraction of Value-Added Components and Bacterial Cellulose Production from Orange Peel Waste Streams." *Renewable Energy* 160:944–54.

Ubando, Aristotle T., Aaron Don M. Africa, Marla C. Maniquiz-Redillas, Alvin B. Culaba, Wei Hsin Chen, and Jo Shu Chang. 2021. "Microalgal Biosorption of Heavy Metals: A Comprehensive Bibliometric Review." *Journal of Hazardous Materials* 402(July 2020).

- Worldatlas.com. n.d. "Worldatlas.Com." Retrieved June 9, 2020 (worldatlas.com/articles/top-coffee-producing-countries.html).
- Y. S Ho, G. McKay. 1999. "Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes."
- You, Siming, Yong Sik Ok, Season S. Chen, Daniel C. W. Tsang, Eilhann E. Kwon, Jechan Lee, and Chi Hwa Wang. 2017. "A Critical Review on Sustainable Biochar System through Gasification: Energy and Environmental Applications." *Bioresource Technology* 246:242–53.
- Zhou, Yue-ming, You-peng Chen, Jin-song Guo, Yu Shen, and Peng Yan. 2019. "Recycling of Orange Waste for Single Cell Protein Production and the Synergistic and Antagonistic Effects on Production Quality." 213:384–92.
- Zhu, Ying, Wenhong Fan, Tingting Zhou, and Xiaomin Li. 2019. "Removal of Chelated Heavy Metals from Aqueous Solution: A Review of Current Methods and Mechanisms." *Science of the Total Environment* 678(37):253–66.
- A, Καντεφιδάκη. 2016. "ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ « Βιοτεχνολογική Αξιοποίηση Αποβλήτων Της Βιομηχανίας Τροφίμων Προς Παραγωγή Χρωστικών Ουσιών Με Στελέχη Μυκήτων »."
- A, Σαριδάκη. 2013. "Μελέτη Της Επίδρασης Των Διεργασιών Παστερίωσης Και Αποπύκνωσης Στις Φυσικοχημικές Παραμέτρους Χυμού Πορτοκαλιού Navel Και Διερεύνηση Της Ενζυμικής Αποπύκνωσης Του."
- M, Γεωργιακάκη. 2018. "Αξιοποίηση Βιομάζας Προς Παραγωγή Ενέργειας Και Χρήσιμων Προϊόντων Με Πυρόλυση."
- Πολυξένη, Παππά. 2013. "« Χρήση Οργανικών Αποβλήτων Για Την Παραγωγή Στερεών Καυσίμων : Πειραματικές Και Θεσμικές Διαστάσεις »."
- Metcalf & Eddy, «Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση», Τόμος Β', 4η Έκδοση, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ 200

8 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 8.1. Τιμές χαρακτηρισμού υλικών

Τιμές χαρακτηρισμού υλικών								
Χωνευτήριο	C- 400°C	O-400 °C	C- 600 °C	O-600 °C	B-C 800- 400 °C	B-O 800- 400 °C	B-C 800- 600°C	B-O 800- 600 °C
M _{χωνευτηρίου} (g)	33.11	36.09	34.56	36.18	14.04	14.01	13.91	13.85
M _{καπακιού} (g)	22.61	22.85	22.61	22.19	7.38	7.24	6.94	6.77
Μάζα πριν (g)	89.63	108.47	90.70	107.62	38.25	39.57	36.46	39.93
Μάζα μετά(g)	65.29	75.84	64.77	72.57	24.88	25.19	24.04	24.92
Απόδοση Πυρόλυσης%	28.21	34.13	22.43	28.85	20.86	21.90	20.50	22.28

Πίνακας 8.2. Μέρος τιμών αναλύσεων FTIR.

FTIR								
Wavenumber (cm ⁻¹)	O- 400°C (%T)	O- 600°C (%T)	B-O 800- 400°C (%T)	B-O 800- 600°C (%T)	C- 400°C (%T)	C- 600°C (%T)	B-C 800- 400°C (%T)	B-C 800- 600°C (%T)
399.26	73.05	55.48	32.86	16.34	80.32	61.56	13.63	32.81
401.19	73.19	55.35	32.53	16.59	80.81	61.19	14.39	33.00
403.12	72.97	54.88	32.10	16.25	81.25	61.06	14.89	32.78
405.05	72.74	54.47	31.88	16.00	81.69	61.22	15.11	32.62

Πίνακας 8.3. Απομάκρυνση Cu(II) των δύο υλικών.

%Απομάκρυνση								
Χρόνος (min)			B-C 800- 400°C	B-C 800- 600°C			B-O 800- 400°C	B-O 800- 600°C
	C-400°C	C-600°C			O-400°C	O-600°C		
30	42.14	26.46	46.50	28.12	40.91	36.84	53.11	28.47
60	35.16	25.88	57.47	33.34	43.42	34.99	63.47	31.38
120	48.98	34.39	57.24	40.70	28.67	41.98	60.04	50.90
240	30.52	27.61	57.17	28.72	23.21	28.75	64.37	35.52
1440	3.19	26.02	58.92	42.00	12.23	30.43	64.65	39.56

Πίνακας 8.4. Τιμές επίδρασης pH και δόσης προσροφητή στην απομάκρυνση Cu(II).

B-C 800-400		
Μαζα (g)	C _{pH 6} (mg/L)	C _{pH 4} (mg/L)
0.1	11.96	17.01
0.2	11.66	15.68
0.4	7.71	13.43
0.8	2.55	9.86
1.6	1.56	6.61

Πίνακας 8.5. Πειραματικές τιμές για πειράματα στηλών για ύψος στρώματος 5 εκατοστά και χρονικό διάστημα 2 ωρών.

5cm								
Time (min)	C _{O-400°C} (mg/L)	C _{O-600°C} (mg/L)	C _{B-O 800-400°C} (mg/L)	C _{B-O 800-600°C} (mg/L)	C _{C-400°C} (mg/L)	C _{C-600°C} (mg/L)	C _{B-C 800-400°C} (mg/L)	C _{B-C 800-600°C} (mg/L)
10	0	0	0	0	0	0	0	0.00
20	0	0	0	0	0	0	0	0.00
30	0	0	0	0	0.71	1.52	0	0.00
40	0	0	0	0	5.21	8.95	0	0.00
50	0	0	0	0	9.62	9.55	0	0.60
60	4.06	2.73	0	0	11.69	9.84	0	1.26
70	8.30	7.21	0	0	12.24	10.51	0	1.77
80	10.76	8.04	0	0	13.43	10.73	0	2.02
90	11.71	8.66	0	0	13.71	11.04	0	2.57
100	12.28	9.98	0	0	13.98	11.71	0	2.70
110	13.33	11.28	0	0	14.45	11.81	0	3.67
120	14.41	11.72	0	0	15.25	11.91	0	4.31

Πίνακας 8.6. Πειραματικές τιμές για πειράματα στηλών για ύψος στρώματος 8 εκατοστά και χρονικό διάστημα 2 ωρών.

8cm								
Time (min)	C _{O-400°C} (mg/L)	C _{O-600°C} (mg/L)	C _{B-O 800-400°C} (mg/L)	C _{B-O 800-600°C} (mg/L)	C _{C-400°C} (mg/L)	C _{C-600°C} (mg/L)	C _{B-C 800-400°C} (mg/L)	C _{B-C 800-600°C} (mg/L)
10	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0	0	0	0
50	0	0	0	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0	1.59	0	0
70	0	0	0	0	3.32	3.23	0	0
80	0	0	0	0	8.34	6.72	0	0
90	0	1.63	0	0	8.85	10.73	0	0
100	1.91	4.52	0	0	9.25	11.93	0	0
110	4.59	9.18	0	0	9.92	13.56	0	0
120	6.13	10.39	0	0	11.65	16.24	0	0

Πίνακας 8.7. Πειραματικές τιμές για πειράματα στηλών για ύψος στρώματος 8 εκατοστά και χρονικό διάστημα 4 ωρών.

8cm				
Time (min)	C _{O-400°C} (mg/L)	C _{O-600°C} (mg/L)	C _{C-400°C} (mg/L)	C _{C-600°C} (mg/L)
15	0	0	0	0
30	0	0	0	0
45	0	0	0	0
60	0	0	1.69	0
75	0	0	8.19	6.72
90	1.81	0	11.66	8.84
105	4.28	0	12.73	12.60
120	8.07	0	14.42	12.67
135	10.31	0	14.80	12.70
150	10.89	0	15.16	12.80
165	12.47	3.00	15.30	12.86
180	12.97	5.16	15.37	12.98
195	13.46	8.68	15.82	13.15
210	13.93	9.39	16.29	13.27
225	14.47	10.57	16.47	13.37
240	14.75	11.82	16.64	13.48

Πίνακας 8.8. Πειραματικές τιμές για πειράματα στηλών για ύψος στρώματος 8 εκατοστά και χρονικό διάστημα 5 ωρών.

Time (min)	8cm			
	C B-O 400°C (<i>mg/L</i>)	CB-O 600°C (<i>mg/L</i>)	C B-C 400°C (<i>mg/L</i>)	C B-C 600°C (<i>mg/L</i>)
15	0	0	0	0
30	0	0	0	0
45	0	0	0	0
60	0	0	0	0
75	0	0	0	0.61
90	0	0	0	1.54
105	0	0	0	2.00
120	0	0	0	3.59
135	0	0	0	4.44
150	0	0	0	4.51
165	0	0	0	5.26
180	0	0.82	0	6.76
195	0	1.18	0	6.79
210	0	2.13	0	6.96
225	0	2.58	0	7.53
240	0	3.48	0	7.72
255	0	3.92	0	8.06
270	0	4.20	0	8.38
285	0	4.57	0	9.39
300	0	5.27	0	9.60

Πίνακας 8.9. Πειραματικές τιμές για πειράματα στηλών για ύψος στρώματος 8 εκατοστά και χρονικό διάστημα 6 ωρών.

B-O 400°C 8cm					
Time (min)	C _{20ppm} (<i>mg/L</i>)	C _{50ppm} (<i>mg/L</i>)	C _{100ppm} (<i>mg/L</i>)	C _{200ppm} (<i>mg/L</i>)	C _{400ppm} (<i>mg/L</i>)
15	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0
75	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0
105	0	0	0	0	0
120	0	0	0	0	0
135	0	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0
165	0	0	0	0	0
180	0	0	0	0	0
195	0	0	0	0	0
210	0	0	0	0	0
225	0	0	0	0	2.02
240	0	0	0	0	2.62
255	0	0	0	0	8.26
270	0	0	0	0	26.36
285	0	0	0	0	57.29
300	0	0	0	0	113.64
315	0	0	0	0	132.23
330	0	0	0	0	168.22
345	0	0	0	0	173.97
360	0	0	0	0	178.48

Πίνακας 8.10. Τιμές μοντελοποίησης για C-400°C 5cm.

Coffee 400°C											
Time (min)	C_0 (mg/L)	Z (cm)	A (cm^2)	U_0 (cm/min)	m (g)	Thomas Model		Adams-Bohart Model		Yoon Nelson Model	
						$k_{Th} \cdot 10^{-2}$ ($mL/min \cdot mg$)	q_0 (mg/g)	$k_{AB} \cdot 10^{-2}$ ($mL/min \cdot mg$)	N_0 (mg/L)	$k_{YN} \cdot 10^{-4}$ (min^{-1})	τ (min)
10	20	5	31.4	0.03	8.23	0	0	0	0	0	0
20	20	5	31.4	0.03	8.23	0	0	0	0	0	0
30	20	5	31.4	0.03	8.23	6.10	2.44	3.77	424.61	0.122	2184.43
40	20	5	31.4	0.03	8.23	4.58	3.26	2.83	566.15	9.15	2912.57
50	20	5	31.4	0.03	8.23	3.66	4.07	2.26	707.68	7.32	3640.71
60	20	5	31.4	0.03	8.23	3.05	4.89	1.88	849.22	6.10	4368.85
70	20	5	31.4	0.03	8.23	2.61	5.70	1.61	990.76	5.23	5096.99
80	20	5	31.4	0.03	8.23	2.29	6.52	1.41	1132.29	4.58	5825.14
90	20	5	31.4	0.03	8.23	2.03	7.33	1.26	1273.83	4.07	6553.28
100	20	5	31.4	0.03	8.23	1.83	8.15	1.13	1415.37	3.66	7281.42
110	20	5	31.4	0.03	8.23	1.66	8.96	1.03	1556.90	3.33	8009.56
120	20	5	31.4	0.03	8.23	1.53	9.77	0.94	1698.44	3.05	8737.71

Πίνακας 8.11. Τιμές μοντελοποίησης για C-400°C 8cm.

Coffee 400°C											
Time (min)	C_0 (mg/L)	Z (cm)	A (cm^2)	U_0 (cm/min)	m (g)	Thomas Model		Adams-Bohart Model		Yoon Nelson Model	
						$k_{Th} \cdot 10^{-2}$ ($mL/min \cdot mg$)	q_0 (mg/g)	$k_{AB} \cdot 10^{-3}$ ($mL/min \cdot mg$)	N_0 (mg/L)	$k_{YN} \cdot 10^{-4}$ (min^{-1})	τ (min)
15	20	8	50.24	0.02	11.46	0	0	0	0	0	0
30	20	8	50.24	0.02	11.46	0	0	0	0	0	0
45	20	8	50.24	0.02	11.46	0	0	0	0	0	0
60	20	8	50.24	0.02	11.46	1.24	10.85	5	661.51	2.48	6091.81
75	20	8	50.24	0.02	11.46	0.99	13.56	4.73	826.89	1.99	7614.77
90	20	8	50.24	0.02	11.46	0.83	16.27	3.94	992.27	1.66	9137.72
105	20	8	50.24	0.02	11.46	0.71	18.99	3.38	1157.65	1.42	10660.67
120	20	8	50.24	0.02	11.46	0.62	21.70	2.96	1323.03	1.24	12183.62
135	20	8	50.24	0.02	11.46	0.55	24.41	2.63	1488.41	1.10	13706.58
150	20	8	50.24	0.02	11.46	0.50	27.12	2.37	1653.79	0.99	15229.53
165	20	8	50.24	0.02	11.46	0.45	29.84	2.15	1819.17	0.90	16752.48
180	20	8	50.24	0.02	11.46	0.41	32.55	1.97	1984.54	0.83	18275.44
195	20	8	50.24	0.02	11.46	0.38	35.26	1.82	2149.92	0.76	19798.39
210	20	8	50.24	0.02	11.46	0.35	37.97	1.69	2315.30	0.71	21321.34
225	20	8	50.24	0.02	11.46	0.33	40.68	1.58	2480.68	0.66	22844.30
240	20	8	50.24	0.02	11.46	0.31	43.40	1.48	2646.06	0.62	24367.25

Πίνακας 8.12. Τιμές μοντελοποίησης για O-400°C 5cm.

Orange 400°C											
Time (min)	C_0 (mg/L)	Z (cm)	A (cm^2)	U_0 (cm/min)	m (g)	Thomas Model		Adams-Bohart Model		Yoon Nelson Model	
						$k_{Th} \cdot 10^{-2}$ ($mL/min \cdot mg$)	q_0 (mg/g)	$k_{AB} \cdot 10^{-2}$ ($mL/min \cdot mg$)	N_0 (mg/L)	$k_{YN} \cdot 10^{-4}$ (min^{-1})	τ (min)
10	20	5	31.4	0.03	8.91	0	0	0	0	0	0
20	20	5	31.4	0.03	8.91	0	0	0	0	0	0
30	20	5	31.4	0.03	8.91	0	0	0	0	0	0
40	20	5	31.4	0.03	8.91	0	0	0	0	0	0
50	20	5	31.4	0.03	8.91	0	0	0	0	0	0
60	20	5	31.4	0.03	8.91	2.78	11.61	1.452	993.67	5.55	5173.69
70	20	5	31.4	0.03	8.91	2.38	13.55	1.24	1159.29	4.76	6035.98
80	20	5	31.4	0.03	8.91	2.08	15.48	1.09	1324.90	4.16	6898.26
90	20	5	31.4	0.03	8.91	1.85	17.42	0.97	1490.51	3.70	7760.54
100	20	5	31.4	0.03	8.91	1.67	19.36	0.87	1656.12	3.33	8622.82
110	20	5	31.4	0.03	8.91	1.51	21.29	0.79	1821.74	3.03	9485.11
120	20	5	31.4	0.03	8.91	1.39	23.23	0.73	1987.35	2.78	10347.39

Πίνακας 8.13. Τιμές μοντελοποίησης για O-400°C 8cm.

Orange 400°C											
Time (min)	C_0 (mg/L)	Z (cm)	A (cm^2)	U_0 (cm/min)	m (g)	Thomas Model		Adams-Bohart Model		Yoon Nelson Model	
						$k_{Th} \cdot 10^{-2}$ ($mL/min \cdot mg$)	q_0 (mg/g)	$k_{AB} \cdot 10^{-3}$ ($mL/min \cdot mg$)	N_0 (mg/L)	$k_{YN} \cdot 10^{-4}$ (min^{-1})	τ (min)
15	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
30	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
45	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
60	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
75	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
90	20	8	50.24	0.02	11.89	1.05	25.73	5.94	1061.03	2.10	14449.05
105	20	8	50.24	0.02	11.89	0.90	30.02	5.10	1237.87	1.80	16857.22
120	20	8	50.24	0.02	11.89	0.79	34.31	4.46	1414.70	1.58	19265.4
135	20	8	50.24	0.02	11.89	0.70	38.60	3.96	1591.54	1.40	21673.57
150	20	8	50.24	0.02	11.89	0.63	42.89	3.57	1768.38	1.26	24081.75
165	20	8	50.24	0.02	11.89	0.57	47.18	3.24	1945.22	1.15	26489.92
180	20	8	50.24	0.02	11.89	0.53	51.47	2.97	2122.06	1.05	28898.1
195	20	8	50.24	0.02	11.89	0.48	55.75	2.74	2298.90	0.97	31306.27
210	20	8	50.24	0.02	11.89	0.45	60.04	2.55	2475.73	0.90	33714.44
225	20	8	50.24	0.02	11.89	0.42	64.33	2.38	2652.57	0.84	36122.62
240	20	8	50.24	0.02	11.89	0.39	68.62	2.23	2829.41	0.79	38530.79

Πίνακας 8.14. Τιμές μοντελοποίησης για C-600°C 5cm.

Coffee 600°C											
Time (min)	C_0 (mg/L)	Z (cm)	A (cm ²)	U_0 (cm/min)	m (g)	Thomas Model		Adams-Bohart Model		Yoon Nelson Model	
						$k_{Th} \cdot 10^{-2}$ (mL/min · mg)	q_0 (mg/g)	$k_{AB} \cdot 10^{-2}$ (mL/min · mg)	N_0 (mg/L)	$k_{YN} \cdot 10^{-4}$ (min ⁻¹)	τ (min)
10	20	5	31.4	0.03	8.29	0	0	0	0	0	0
20	20	5	31.4	0.03	8.29	0	0	0	0	0	0
30	20	5	31.4	0.03	8.29	3.33	5.88	3.05	468.54	9.27	2408.42
40	20	5	31.4	0.03	8.29	2.50	7.84	2.29	624.72	6.95	3211.22
50	20	5	31.4	0.03	8.29	2.00	9.80	1.83	780.90	5.56	4014.03
60	20	5	31.4	0.03	8.29	1.67	11.76	1.53	937.08	4.63	4816.83
70	20	5	31.4	0.03	8.29	1.43	13.72	1.31	1093.26	3.97	5619.64
80	20	5	31.4	0.03	8.29	1.25	15.68	1.14	1249.44	3.48	6422.45
90	20	5	31.4	0.03	8.29	1.11	17.64	1.02	1405.62	3.09	7225.25
100	20	5	31.4	0.03	8.29	1.00	19.60	0.92	1561.80	2.78	8028.06
110	20	5	31.4	0.03	8.29	0.91	21.56	0.83	1717.98	2.53	8830.86
120	20	5	31.4	0.03	8.29	0.83	23.52	0.76	1874.16	2.32	9633.67

Πίνακας 8.15. Τιμές μοντελοποίησης για C-600°C 8cm.

Coffee 600°C											
Time (min)	C_0 (mg/L)	Z (cm)	A (cm^2)	U_0 (cm/min)	m (g)	Thomas Model		Adams-Bohart Model		Yoon Nelson Model	
						$k_{Th} \cdot 10^{-3}$ ($mL/min \cdot mg$)	q_0 (mg/g)	$k_{AB} \cdot 10^{-3}$ ($mL/min \cdot mg$)	N_0 (mg/L)	$k_{YN} \cdot 10^{-5}$ (min^{-1})	τ (min)
15	20	8	31.4	0.02	10.98	0	0	0	0	0	0
30	20	8	31.4	0.02	10.98	0	0	0	0	0	0
45	20	8	31.4	0.02	10.98	0	0	0	0	0	0
60	20	8	31.4	0.02	10.98	0	0	0	0	0	0
75	20	8	31.4	0.02	10.98	4.00	11.47	1.87	1279.04	8.00	6296.25
90	20	8	31.4	0.02	10.98	3.33	13.76	1.56	1534.85	6.67	7555.50
105	20	8	31.4	0.02	10.98	2.86	16.06	1.33	1790.65	5.71	8814.75
120	20	8	31.4	0.02	10.98	2.50	18.35	1.17	2046.46	5.00	10074.00
135	20	8	31.4	0.02	10.98	2.22	20.64	1.04	2302.27	4.44	11333.25
150	20	8	31.4	0.02	10.98	2.00	22.94	0.93	2558.08	4.00	12592.50
165	20	8	31.4	0.02	10.98	1.82	25.23	0.85	2813.89	3.64	13851.75
180	20	8	31.4	0.02	10.98	1.67	27.52	0.78	3069.69	3.33	15111.00
195	20	8	31.4	0.02	10.98	1.54	29.82	0.72	3325.50	3.08	16370.25
210	20	8	31.4	0.02	10.98	1.43	32.11	0.67	3581.31	2.86	17629.50
225	20	8	31.4	0.02	10.98	1.33	34.41	0.62	3837.12	2.67	18888.75
240	20	8	31.4	0.02	10.98	1.25	36.70	0.58	4092.93	2.50	20148.00

Πίνακας 8.16. Τιμές μοντελοποίησης για O-600°C 5cm.

Orange 600°C											
Time (min)	C_0 (mg/L)	Z (cm)	A (cm^2)	U_0 (cm/min)	m (g)	Thomas Model		Adams-Bohart Model		Yoon Nelson Model	
						$k_{Th} \cdot 10^{-2}$ ($mL/min \cdot mg$)	q_0 (mg/g)	$k_{AB} \cdot 10^{-2}$ ($mL/min \cdot mg$)	N_0 (mg/L)	$k_{YN} \cdot 10^{-4}$ (min^{-1})	τ (min)
10	20	5	31.4	0.03	8.91	0	0	0	0	0	0
20	20	5	31.4	0.03	8.91	0	0	0	0	0	0
30	20	5	31.4	0.03	8.91	0	0	0	0	0	0
40	20	5	31.4	0.03	8.91	0	0	0	0	0	0
50	20	5	31.4	0.03	8.91	0	0	0	0	0	0
60	20	5	31.4	0.03	8.91	2.57	14.08	1.59	1025.44	4.85	5807.01
70	20	5	31.4	0.03	8.91	2.20	16.43	1.36	1196.35	4.16	6774.85
80	20	5	31.4	0.03	8.91	1.93	18.78	1.19	1367.26	3.64	7742.68
90	20	5	31.4	0.03	8.91	1.71	21.13	1.06	1538.17	3.23	8710.52
100	20	5	31.4	0.03	8.91	1.54	23.47	0.96	1709.07	2.91	9678.35
110	20	5	31.4	0.03	8.91	1.40	25.82	0.87	1879.98	2.65	10646.19
120	20	5	31.4	0.03	8.91	1.28	28.17	0.80	2050.89	2.43	11614.02

Πίνακας 8.17. Τιμές μοντελοποίησης για O-600°C 8cm.

Orange 600°C											
Time (min)	C_0 (mg/L)	Z (cm)	A (cm^2)	U_0 (cm/min)	m (g)	Thomas Model		Adams-Bohart Model		Yoon Nelson Model	
						$k_{Th} \cdot 10^{-2}$ ($mL/min \cdot mg$)	q_0 (mg/g)	$k_{AB} \cdot 10^{-3}$ ($mL/min \cdot mg$)	N_0 (mg/L)	$k_{YN} \cdot 10^{-4}$ (min^{-1})	τ (min)
15	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
30	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
45	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
60	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
75	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
90	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
105	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
120	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
135	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
150	20	8	50.24	0.02	11.89	0	0	0	0	0	0
165	20	8	50.24	0.02	11.89	8.18	61.32	5.24	2136.98	1.64	36117.89
180	20	8	50.24	0.02	11.89	7.50	66.90	4.81	2331.26	1.50	39401.33
195	20	8	50.24	0.02	11.89	6.92	72.47	4.44	2525.53	1.38	42684.78
210	20	8	50.24	0.02	11.89	6.43	78.04	4.12	2719.80	1.29	45968.22
225	20	8	50.24	0.02	11.89	6.00	83.62	3.84	2914.07	1.20	49251.67
240	20	8	50.24	0.02	11.89	5.63	89.19	3.60	3108.34	1.13	52535.11

Πίνακας 8.18. Τιμές μοντελοποίησης για B-O 800-400°C 8cm.

Bio-Orange 800-400°C											
Time (min)	C_0 (mg/L)	Z (cm)	A (cm^2)	U_0 (cm/min)	m (g)	Thomas Model		Adams-Bohart Model		Yoon Nelson Model	
						$k_{Th} \cdot 10^{-4}$ ($mL/min \cdot mg$)	q_0 (mg/g)	$k_{AB} \cdot 10^{-3}$ ($mL/min \cdot mg$)	N_0 (mg/L)	$k_{YN} \cdot 10^{-4}$ (min^{-1})	τ (min)
15	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
30	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
45	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
60	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
75	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
90	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
105	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
120	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
135	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
150	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
165	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
180	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
195	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
210	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
225	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
240	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
255	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
270	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
285	20	8	50.24	0.02	11.75	4.61	2630.83	4.24	115521.93	2.41	69397.14
300	20	8	50.24	0.02	11.75	4.32	2806.22	7.58	64658.43	2.26	74023.62
315	20	8	50.24	0.02	11.75	4.07	2981.61	3.75	130924.86	2.13	78650.09
330	20	8	50.24	0.02	11.75	3.84	3157.00	3.54	138626.32	2.01	83276.57
345	20	8	50.24	0.02	11.75	3.64	3332.39	3.35	146327.78	1.90	87903.04
360	20	8	50.24	0.02	11.75	3.46	3507.78	3.18	154029.25	1.81	92529.52

Πίνακας 8.19. Τιμές μοντελοποίησης για B-C 800-600°C 5cm.

Bio-Coffee 800-600°C											
Time (min)	C_0 (mg/L)	Z (cm)	A (cm^2)	U_0 (cm/min)	m (g)	Thomas Model		Adams-Bohart Model		Yoon Nelson Model	
						$k_{Th} \cdot 10^{-2}$ ($mL/min \cdot mg$)	q_0 (mg/g)	$k_{AB} \cdot 10^{-2}$ ($mL/min \cdot mg$)	N_0 (mg/L)	$k_{YN} \cdot 10^{-4}$ (min ⁻¹)	τ (min)
10	20	5	31.4	0.03	9.35	0	0	0	0	0	0
20	20	5	31.4	0.03	9.35	0	0	0	0	0	0
30	20	5	31.4	0.03	9.35	0	0	0	0	0	0
40	20	5	31.4	0.03	9.35	0	0	0	0	0	0
50	20	5	31.4	0.03	9.35	2.74	17.50	2.46	1132.26	5.48	8182.48
60	20	5	31.4	0.03	9.35	2.28	21.00	2.05	1358.71	4.57	9818.98
70	20	5	31.4	0.03	9.35	1.96	24.50	1.76	1585.16	3.91	11455.47
80	20	5	31.4	0.03	9.35	1.71	28.00	1.54	1811.61	3.43	13091.97
90	20	5	31.4	0.03	9.35	1.52	31.50	1.37	2038.06	3.04	14728.47
100	20	5	31.4	0.03	9.35	1.37	35.01	1.23	2264.51	2.74	16364.96
110	20	5	31.4	0.03	9.35	1.25	38.51	1.12	2490.96	2.49	18001.46
120	20	5	31.4	0.03	9.35	1.14	42.01	1.03	2717.41	2.28	19637.96

Πίνακας 8.20. Τιμές μοντελοποίησης για B-C 800-600°C 8cm.

Bio-Coffee 800-600°C											
Time (min)	C_0 (mg/L)	Z (cm)	A (cm^2)	U_0 (cm/min)	m (g)	Thomas Model		Adams-Bohart Model		Yoon Nelson Model	
						$k_{Th} \cdot 10^{-3}$ ($mL/min \cdot mg$)	q_0 (mg/g)	$k_{AB} \cdot 10^{-3}$ ($mL/min \cdot mg$)	N_0 (mg/L)	$k_{YN} \cdot 10^{-4}$ (min^{-1})	τ (min)
15	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
30	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
45	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
60	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
75	20	8	50.24	0.02	11.75	8.00	33.78	6.20	1274.21	1.60	20724.38
90	20	8	50.24	0.02	11.75	6.67	40.54	5.17	1529.05	1.33	24869.25
105	20	8	50.24	0.02	11.75	5.71	47.29	4.43	1783.89	1.14	29014.13
120	20	8	50.24	0.02	11.75	5.00	54.05	3.88	2038.73	1.00	33159
135	20	8	50.24	0.02	11.75	4.44	60.81	3.44	2293.57	0.89	37303.88
150	20	8	50.24	0.02	11.75	4.00	67.56	3.10	2548.41	0.80	41448.75
165	20	8	50.24	0.02	11.75	3.64	74.32	2.82	2803.25	0.73	45593.63
180	20	8	50.24	0.02	11.75	3.33	81.07	2.58	3058.10	0.67	49738.50
195	20	8	50.24	0.02	11.75	3.08	87.83	2.38	3312.94	0.62	53883.38
210	20	8	50.24	0.02	11.75	2.86	94.59	2.21	3567.78	0.57	58028.25
225	20	8	50.24	0.02	11.75	2.67	101.34	2.07	3822.62	0.53	62173.13
240	20	8	50.24	0.02	11.75	2.50	108.10	1.94	4077.46	0.50	66318
255	20	8	50.24	0.02	11.75	2.35	114.85	1.82	4332.30	0.47	70462.88
270	20	8	50.24	0.02	11.75	2.22	121.61	1.72	4587.14	0.44	74607.75
285	20	8	50.24	0.02	11.75	2.11	128.37	1.63	4841.98	0.42	78752.63
300	20	8	50.24	0.02	11.75	2.00	135.12	1.55	5096.83	0.40	82897.50

Πίνακας 8.21. Τιμές μοντελοποίησης για B-O 800-600°C 8cm.

Bio-Orange 800-600°C											
Time (min)	C_0 (mg/L)	Z (cm)	A (cm^2)	U_0 (cm/min)	m (g)	Thomas Model		Adams-Bohart Model		Yoon Nelson Model	
						$k_{Th} \cdot 10^{-3}$ ($mL/min \cdot mg$)	q_0 (mg/g)	$k_{AB} \cdot 10^{-3}$ ($mL/min \cdot mg$)	N_0 (mg/L)	$k_{YN} \cdot 10^{-4}$ (min^{-1})	τ (min)
15	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
30	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
45	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
60	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
75	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
90	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
105	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
120	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
135	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
150	20	8	50.24	0.02	11.75	0	0	0	0	0	0
165	20	8	50.24	0.02	11.75	7.06	82.10	6.42	2789.47	1.21	55296.56
180	20	8	50.24	0.02	11.75	6.47	89.56	5.89	3043.06	1.11	60323.52
195	20	8	50.24	0.02	11.75	5.97	97.03	5.44	3296.65	1.02	65350.48
210	20	8	50.24	0.02	11.75	5.55	104.49	5.05	3550.23	0.95	70377.44
225	20	8	50.24	0.02	11.75	5.18	111.95	4.71	3803.82	0.88	75404.40
240	20	8	50.24	0.02	11.75	4.85	119.42	4.42	4057.41	0.83	80431.36
255	20	8	50.24	0.02	11.75	4.57	126.88	4.16	4311.00	0.78	85458.32
270	20	8	50.24	0.02	11.75	4.31	134.34	3.93	4564.59	0.74	90485.28
285	20	8	50.24	0.02	11.75	4.09	141.81	3.72	4818.18	0.70	95512.24
300	20	8	50.24	0.02	11.75	3.88	149.27	3.53	5071.76	0.66	100539.20



Εικόνα 8.1. Πειράματα στηλών στα 8cm.



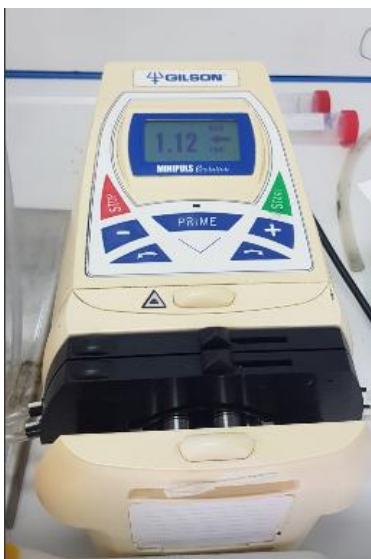
Εικόνα 8.2. Πειράματα στηλών στα 8cm.



Εικόνα 8.3. Μαχαιρόμυλος Pulverisette 19.



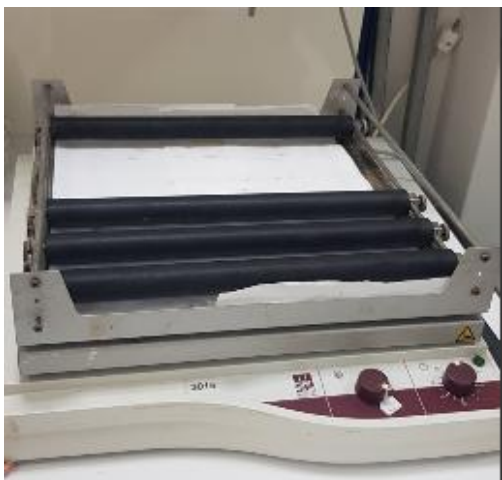
Εικόνα 8.4. Κλίβανος NABERTHERM.



Εικόνα 8.5. Αντλία Gilson.



Εικόνα 8.6. Φούρνος Jouan της INNOVENS.



Εικόνα 8.7. Τράπεζα ανάδευσης GFL 3015.



Εικόνα 8.8. Αντλία κενού PALL.