



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

Σχολή Χημικών Μηχανικών και  
Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΑ  
ΑΠΟ ΦΙΛΤΡΑ ΤΣΙΓΑΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΑΠΑΖΟΓΛΟΥ  
ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΣ



Χανιά, Σεπτέμβριος, 2021

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



## **ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

Σχολή Χημικών Μηχανικών και  
Μηχανικών Περιβάλλοντος

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών κι  
Επικίνδυνων Αποβλήτων

### **ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΧΑΛΚΟΥ ΣΕ ΕΞΑΝΘΡΑΚΩΜΑΤΑ ΑΠΟ ΦΙΛΤΡΑ ΤΣΙΓΑΡΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΤΗΣ ΠΑΠΑΖΟΓΛΟΥ  
ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΣ**

Τριμελής επιτροπή:

Γιαννής Απόστολος (Επιβλέπων)

Στεφανάκης Αλέξανδρος

Ψυλλάκη Ελευθερία

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Δισεκατομμύρια τοξικά και μη βιοδιασπώμενα απορρίμματα χρησιμοποιημένων τσιγάρων απορρίπτονται καθημερινά στο φυσικό περιβάλλον παγκοσμίως. Αν δεν αντιμετωπιστούν κατάλληλα, τα υπολείμματα τσιγάρων μπορούν να αποτελέσουν σημαντική περιβαλλοντική απειλή λόγω της έκπλυσης τοξικών συστατικών που περιέχονται στα φίλτρα και τον καπνό. Οι ζωντανοί οργανισμοί μπορεί να υποστούν σοβαρές βλάβες από την κατανάλωση τμημάτων των τσιγάρων, ακόμη και να οδηγηθούν στο θάνατο. Επιπλέον, από την κατανάλωση αυτών των οργανισμών από τους θηρευτές τους, τα μη βιοδιασπώμενα σωματίδια βιοσυσσωρεύονται στα υψηλότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας. Η μετατροπή των αποβλήτων τσιγάρων σε ένα προϊόν αυξημένης αξίας, όπως η παραγωγή πορώδους άνθρακα, κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος. Η διαδικασία της πυρόλυσης συνήθως συνιστάται για τη μετατροπή επικίνδυνων υλικών, όπως τα αποτσίγαρα, σε πλούσια σε άνθρακα στερεά με ωφέλιμες ιδιότητες. Επί του παρόντος η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα είναι η πιο διαδεδομένη πρακτική απομάκρυνσης οργανικών και ανόργανων ουσιών από το νερό. Σκοπός αυτής της μελέτης ήταν η σύνθεση εξανθρακώματος από τα φίλτρα των αποτσίγαρων μέσω διαδικασίας πυρόλυσης, σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία (300°C), για χρόνο παραμονής 1 h. Στη συνέχεια το εξανθράκωμα υπέστη θερμοχημική ενεργοποίηση στους 800°C για 2 h, με υδροξείδιο του καλίου (KOH). Η απόδοση της πυρόλυσης ήταν περίπου 25%, ενώ η απόδοση της ενεργοποίησης υπολογίστηκε περίπου 70%. Έπειτα προσδιορίστηκαν οι φυσικές ιδιότητες της επιφάνειας (ειδική επιφάνεια BET και πορώδες) του μη ενεργοποιημένου και του ενεργοποιημένου εξανθρακώματος. Οι μορφολογίες και των δύο εξανθρακωμάτων αναλύθηκαν με SEM ανάλυση ενώ η χημική τους σύνθεση προσδιορίστηκε με ανάλυση EDS. Με XPS ανάλυση προσδιορίστηκαν οι δεσμοί μεταξύ των στοιχείων του εξανθρακώματος και του προσροφημένου χαλκού. Μελετήθηκε η επίδραση της τιμής του pH του διαλύματος χαλκού, της δοσολογίας του προσροφητικού υλικού, της θερμοκρασίας και του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση του χαλκού από το υδατικό διάλυμα κι έγινε η μοντελοποίηση της προσρόφησης. Διαπιστώθηκε ότι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του στερεού ήταν 5.7 mg/g σε θερμοκρασία 45°C και η μέγιστη απομάκρυνση που επετεύχθη ήταν 70% με δόση προσροφητή 1g/L. Τα αποτελέσματα προσρόφησης που ελήφθησαν από το παρασκευασμένο εξανθράκωμα μετά από χημική ενεργοποίηση υποδεικνύουν τη χρησιμότητα του ανακυκλωμένου υλικού.

## ABSTRACT

Billions of toxic and non-biodegradable waste cigarette butts are daily discarded into the natural environment worldwide. Cigarette butts may cause significant environmental threats from the leaching of toxic components contained in the filters and smoked tobacco if they are not reasonably managed. Living organisms can be seriously harmed by the consumption of cigarette parts. From the consumption of these organisms by their predators, the non-biodegradable particles are bio-accumulated at the higher levels of the food chain. The conversion of cigarette butts into added-value product, such as the production of porous carbon, has recently gained attention. Pyrolysis carbonization process is commonly recommended to convert hazardous materials such as cigarette butts to carbonaceous materials with potential advantageous properties. Currently adsorption using activated carbon is the best approach to remove both organic and inorganic materials from water. The aim of this study was to synthesize porous carbon from cigarette butts via pyrolysis process under very low oxygen concentrations, at relative low temperature (300°C), with a residence time of 1 h. The produced char underwent thermo-chemical activation at 800°C for 2h, using potassium hydroxide (KOH). The pyrolysis yield of the obtained char was approximately 25% and the activation yield was approximately 70%. The physical surface properties (BET surface area and porosity) of the non-activated and the activated chars were determined. The morphologies of both chars were analyzed by SEM while their chemical composition was determined by EDS analysis. XPS analysis determined the chemical bonds between the elements of the chars and the adsorbed copper. The effects of solution pH, adsorbent dosage, temperature, and contact time on copper adsorption from aqueous solutions were studied. It was found that the maximum adsorption capacity of the char was 5.7 mg/g at 45°C and the maximum removal was 70% with an adsorbent dose of 1g/L. The adsorption results obtained from the prepared charred cigarette filters after chemical activation indicate the utility of the recycled material.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Πρωτίστως θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη στήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Επίσης, ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου, τον κο Γιαννή Απόστολο για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας, την καθοδήγηση που έλαβα εκ μέρους του και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Βαβουράκη Κατερίνα από το Εργαστήριο Τεχνολογιών Διαχείρισης Μεταλλευτικών και Μεταλλουργικών αποβλήτων & Αποκατάστασης Εδαφών της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, την κα Ψυλλάκη Ελευθερία, την κα Γιαντζή Ελίνα και την κα Σολωμού Νικολέττα από το εργαστήριο Υδατικής Χημείας της Σχολής μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, και την κα Καστανάκη Ελένη από το εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών κι Επικίνδυνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης για την πολύτιμη βοήθειά τους σε τμήματα της πειραματικής διαδικασίας.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	3
ABSTRACT .....	4
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	5
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ .....	6
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	9
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	10
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	12
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	13
2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	15
2.1 Χρησιμοποιημένα τσιγάρα (αποτσίγαρα).....	15
2.1.1 Περιβαλλοντικός αντίκτυπος από τα αποτσίγαρα .....	15
2.1.2 Μικροπλαστικά στα υδατικά οικοσυστήματα.....	17
2.1.3 Μικροπλαστικά στο έδαφος.....	18
2.1.4 Μικροπλαστικά και βαρέα μέταλλα.....	18
2.1.5 Μικροπλαστικά και οργανικοί ρύποι .....	19
2.2 Χαλκός.....	19
2.2.1 Περιβαλλοντικός αντίκτυπος από το χαλκό .....	20
2.2.2 Ο χαλκός στο έδαφος και στα υδατικά οικοσυστήματα .....	21
2.2.3 Επιπτώσεις του χαλκού στους οργανισμούς .....	22
2.3 Ναφθαλένιο.....	23
2.3.1 Περιβαλλοντικός αντίκτυπος από το ναφθαλένιο .....	24
2.4 Κυκλική οικονομία .....	25
2.4.1 Καινοτομίες ανακύκλωσης απορριμμάτων στην Ελλάδα .....	26
2.4.2 Ανακύκλωση αποτσίγαρων .....	28
2.5 Θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων .....	28
2.5.1 Πυρόλυση .....	28
2.6 Προσρόφηση.....	30
2.7 Αντιδραστήρας ασυνεχούς λειτουργίας (batch reactor).....	32
3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	34
3.1 Περιγραφή.....	34
3.2 Χαρακτηρισμός υλικών.....	34
3.2.1 Υπολογισμός υγρασίας .....	34
3.2.2 Υπολογισμός τέφρας.....	35
3.2.3 Υπολογισμός πτητικής ύλης.....	35
3.2.4 Υπολογισμός μόνιμου άνθρακα.....	36
3.3 Παραγωγή εξανθρακώματος .....	36

3.4	Πειράματα προσρόφησης.....	38
3.4.1	Γενική μεθοδολογία προσρόφησης .....	39
3.4.2	Πειράματα επίδρασης χρόνου επαφής και δόσης προσροφητή.....	40
3.4.2.1	Επίδραση χρόνου επαφής .....	40
3.4.2.2	Επίδραση δόσης προσροφητικού υλικού .....	41
3.4.3	Πειράματα επίδρασης θερμοκρασίας .....	41
3.4.4	Υπολογισμοί.....	41
3.4.5	Μοντέλα κινητικής προσρόφησης.....	42
3.4.5.1	Μοντέλο Ψευδοπρώτης τάξης.....	42
3.4.5.2	Μοντέλο Ψευδοδεύτερης τάξης .....	43
3.4.5.3	Μοντέλο Διασωματιδιακής διάχυσης .....	44
3.4.6	Μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης .....	45
3.4.6.1	Μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης.....	45
3.4.6.2	Μοντέλο Ισόθερμης Freundlich .....	46
3.4.6.3	Μοντέλο Ισόθερμης Langmuir .....	47
3.5	Αναλυτικές τεχνικές .....	47
3.5.1	Προσδιορισμός pH.....	47
3.5.2	Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET) .....	48
3.5.3	Αναλύσεις SEM-EDS .....	48
3.5.4	Αναλύσεις XPS .....	48
3.5.5	Αναλύσεις Ατομικής Απορρόφησης (AAS) .....	49
4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ .....	50
4.1	Πυρόλυση και Χημική Ενεργοποίηση .....	50
4.2	Χαρακτηρισμός υλικών.....	50
4.3	Αναλύσεις Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS) .....	51
4.3.1	Scanning Electron Microscopy (SEM) .....	51
4.3.2	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS).....	54
4.4	Πειράματα προσρόφησης.....	56
4.4.1	Επίδραση χρόνου επαφής .....	56
4.4.1.1	Χρήση μη ενεργοποιημένου εξανθρακώματος .....	56
4.4.1.2	Χρήση ενεργοποιημένου εξανθρακώματος .....	60
4.4.2	Πειράματα κινητικής προσρόφησης.....	64
4.4.2.1	Συγκεντρωτικά μοντέλα κινητικών .....	72
4.4.3	Επίδραση δόσης .....	75
4.4.4	Επίδραση θερμοκρασίας.....	75
4.4.4.1	Μοντέλα ισόθερμων .....	78
4.4.4.1.1	Μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης .....	78



4.4.4.1.2	Μοντέλο Ισόθερμης Freundlich .....	79
4.4.4.1.3	Μοντέλο Ισόθερμης Langmuir .....	79
4.5	Αναλύσεις X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	81
4.6	Πειράματα με ναφθαλένιο.....	85
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	87
5.1	Συμπεράσματα.....	87
5.2	Προτάσεις .....	88
6	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	89
7	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ .....	95
7.1	Δεδομένα πειραμάτων προσρόφησης.....	95
7.2	Δεδομένα κινητικών προσρόφησης.....	96
7.3	Δεδομένα ισόθερμων προσρόφησης.....	97

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1: Συνθήκες των προκαταρκτικών πειραμάτων .....	38
Πίνακας 3.2: Συνθήκες των πειραμάτων προσρόφησης .....	39
Πίνακας 4.1: Αποδόσεις πυρόλυσης και χημικής ενεργοποίησης .....	50
Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά ενεργοποιημένου εξανθρακώματος .....	50
Πίνακας 4.3: Ειδική επιφάνεια BET .....	51
Πίνακας 4.4: Παράμετροι των μοντέλων κινητικής προσρόφησης Cu(II).....	74
Πίνακας 4.5: Παράμετροι μοντέλων Ισόθερμων Προσρόφησης .....	80
Πίνακας 4.6: Δεσμοί μεταξύ των στοιχείων βάσει της ανάλυσης XPS .....	81
Πίνακας 4.7: Ποσοστιαίες συγκεντρώσεις στοιχείων στο δείγμα .....	83
Πίνακας 4.8: Δεσμοί μεταξύ των στοιχείων βάσει της ανάλυσης XPS .....	83
Πίνακας 4.9: Ποσοστιαίες συγκεντρώσεις των στοιχείων στο δείγμα .....	84
Πίνακας 7.1: Δεδομένα προσρόφησης χαλκού στο μη ενεργοποιημένο εξανθράκωμα CB300-Επίδραση δόσης, pH, χρόνου επαφής .....	95
Πίνακας 7.2: Δεδομένα προσρόφησης χαλκού στο ενεργοποιημένο εξανθράκωμα KCB300 σε pH=6-Επίδραση δόσης, χρόνου επαφής .....	95
Πίνακας 7.3: Δεδομένα πειραμάτων προσρόφησης στο KCB300 σε διαφορετικές θερμοκρασίες .....	96
Πίνακας 7.4: Δεδομένα μοντέλου κινητικής ψευδοπρώτης τάξης για όλες τις δόσεις .....	96
Πίνακας 7.5: Δεδομένα μοντέλου κινητικής ψευδοδεύτερης τάξης για όλες τις δόσεις .....	97
Πίνακας 7.6: Δεδομένα μοντέλου κινητικής διασωματιδιακής διάχυσης για όλες τις δόσεις.....	97
Πίνακας 7.7: Δεδομένα μοντέλου Γραμμικής Ισόθερμης .....	97
Πίνακας 7.8: Δεδομένα γραμμικοποιημένου μοντέλου Ισόθερμης Freundlich .....	98
Πίνακας 7.9: Δεδομένα γραμμικοποιημένου μοντέλου Ισόθερμης Langmuir .....	98

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.1: Γραφική απεικόνιση των τριών ισόθερμων .....	45
Διάγραμμα 4.1:Ποσοστιαία σύνθεση του μη ενεργοποιημένου εξανθρακώματος CB300 .....	55
Διάγραμμα 4.2:Ποσοστιαία σύνθεση του ενεργοποιημένου εξανθρακώματος KCB300 .....	56
Διάγραμμα 4.3: Απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση 0.500 g/L-ρH=4 .....	57
Διάγραμμα 4.4: Απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση 0.500 g/L-ρH=5 .....	57
Διάγραμμα 4.5:Απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση 1.000 g/L-ρH=4 .....	58
Διάγραμμα 4.6: Απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση 1.000 g/L-ρH=6 .....	58
Διάγραμμα 4.7: Απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει του χρόνου-Δόσεις 0.500 g/L και 1.000 g/L-Σύγκριση ρH.....	59
Διάγραμμα 4.8-Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση προσροφητή: 0.250 g/L.....	60
Διάγραμμα 4.9-Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση προσροφητή: 0.375 g/L.....	61
Διάγραμμα 4.10-Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση προσροφητή: 0.500 g/L.....	61
Διάγραμμα 4.11-Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση προσροφητή: 0.750 g/L.....	62
Διάγραμμα 4.12-Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση προσροφητή: 1.000 g/L.....	62
Διάγραμμα 4.13: Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Όλες οι δόσεις.....	63
Διάγραμμα 4.14: Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης-Δόση 0.250 g/L .....	64
Διάγραμμα 4.15:Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης-Δόση 0.250 g/L .....	65
Διάγραμμα 4.16:Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης-Δόση 0.250 g/L.....	65
Διάγραμμα 4.17: Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης-Δόση 0.375 g/L .....	66
Διάγραμμα 4.18:Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης-Δόση 0.375 g/L .....	66
Διάγραμμα 4.19:Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης-Δόση 0.375 g/L.....	67
Διάγραμμα 4.20:Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης-Δόση 0.500 g/L .....	67
Διάγραμμα 4.21::Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης-Δόση 0.500 g/L .....	68
Διάγραμμα 4.22:Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης-Δόση 0.500 g/L.....	68
Διάγραμμα 4.23:Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης-Δόση 0.750 g/L .....	69
Διάγραμμα 4.24: Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης-Δόση 0.750 g/L .....	69
Διάγραμμα 4.25: Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης-Δόση 0.750 g/L.....	70

Διάγραμμα 4.26: Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης-Δόση 1.000 g/L .....	70
Διάγραμμα 4.27: Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης-Δόση 1.000 g/L .....	71
Διάγραμμα 4.28: Μοντέλο διαωματιδιακής διάχυσης-Δόση 1.000 g/L.....	71
Διάγραμμα 4.29: Διάγραμμα μοντέλου ψευδοπρώτης τάξης-Όλες οι δόσεις.....	72
Διάγραμμα 4.30: Διάγραμμα μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης-Όλες οι δόσεις.....	73
Διάγραμμα 4.31: Διάγραμμα μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης-Όλες οι δόσεις..	74
Διάγραμμα 4.32: Μέγιστη % απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει της δόσης του προσροφητή (g/L) .....	75
Διάγραμμα 4.33: Απομάκρυνση Cu(II) σε T=23°C-Όλες οι δόσεις .....	76
Διάγραμμα 4.34:Απομάκρυνση Cu(II) σε T=35°C-Όλες οι δόσεις .....	76
Διάγραμμα 4.35:Απομάκρυνση Cu(II) σε T=45°C-Όλες οι δόσεις .....	77
Διάγραμμα 4.36: Απομάκρυνση Cu(II)-Όλες οι θερμοκρασίες-Όλες οι δόσεις.....	77
Διάγραμμα 4.37:Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης-Όλες οι θερμοκρασίες .....	78
Διάγραμμα 4.38:Μοντέλο γραμμικοποιημένης ισόθερμης Freundlich-Όλες οι θερμοκρασίες .....	79
Διάγραμμα 4.39: Μοντέλο γραμμικοποιημένης ισόθερμης Langmuir-Όλες οι θερμοκρασίες .....	80
Διάγραμμα 4.40: Απομάκρυνση C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> συναρτήσει του χρόνου-Δυο είδη στερεού...	86

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1: Μέρη τσιγάρου.....	16
Εικόνα 2.2: Μετάλλευμα χαλκού.....	20
Εικόνα 2.3: Έκθεση του ανθρώπου στα βαρέα μέταλλα .....	22
Εικόνα 2.4: Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας .....	26
Εικόνα 2.5: Θέσεις προσρόφησης σε μακροπόρους (macropores), μεσοπόρους (mesopores), μικροπόρους (micropores) και υπερμικροπόρους (submicropores) σε ενεργό άνθρακα .....	31
Εικόνα 2.6: Ενδεικτική διάταξη αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας .....	33
Εικόνα 3.1: Καπνισμένα τσιγάρα .....	34
Εικόνα 3.2: α) Διαχωρισμός του φίλτρου από το τσιγάρο, β) Συμπύεση των φίλτρων σε κεραμικά χωνευτήρια.....	36
Εικόνα 3.3: α) ΚΟΗ σε pellets, β) Μίγμα CB300, ΚΟΗ και H <sub>2</sub> O .....	37
Εικόνα 3.4: Τοποθέτηση στον κλίβανο .....	38
Εικόνα 3.5: Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ASC-6100 .....	40
Εικόνα 3.6: Λουτρό νερού με ανάδευση .....	41
Εικόνα 4.1: Απεικόνιση του μη ενεργοποιημένου εξανθρακώματος CB300 .....	52
Εικόνα 4.2: Απεικόνιση επιφάνειας μη ενεργοποιημένου εξανθρακώματος CB300 ..	52
Εικόνα 4.3: Απεικόνιση ενεργοποιημένου εξανθρακώματος KCB300 .....	53
Εικόνα 4.4: Απεικόνιση επιφάνειας ενεργοποιημένου εξανθρακώματος KCB300 ....	54
Εικόνα 4.5: Δεσμοί μεταξύ των στοιχείων από την ανάλυση XPS.....	82
Εικόνα 4.6: Δεσμοί μεταξύ των στοιχείων βάσει της ανάλυσης XPS.....	84
Εικόνα 4.7: Δομή μορίου οξικής κυτταρίνης.....	85

## 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας ήταν η παρασκευή εξανθρακώματος από φίλτρα τσιγάρων και η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας αυτού σε διαλύματα χαλκού Cu(II). Αυτή η μελέτη πραγματοποιείται την αντιμετώπιση δυο περιβαλλοντικών προβλημάτων: της ρύπανσης από τα αποτσίγαρα και της ρύπανσης από το χαλκό.

Το περιβαλλοντικό πρόβλημα της ρύπανσης από μικροπλαστικά έχει αποτελέσει αντικείμενο προβληματισμού και μελέτης τα τελευταία χρόνια, αφού αυτά διεισδύουν όλο και περισσότερο στην τροφική αλυσίδα και προκαλούν διάφορα προβλήματα στους οργανισμούς. Μια σημαντική πηγή ρύπανσης από μικροπλαστικά είναι τα χρησιμοποιημένα τσιγάρα που απορρίπτονται καθημερινά στο περιβάλλον. Τα τσιγάρα αποτελούνται από τον καπνό, το χάρτινο περίβλημα και το φίλτρο, το οποίο είναι και η πηγή της πλαστικής ρύπανσης.

Ο χαλκός είναι ένα από τα πιο γνωστά βαρέα μέταλλα. Χάρη στη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητά του είναι χρήσιμος σε κατασκευές διαφόρων τύπων. Σε μικρές συγκεντρώσεις περιέχεται διαλυμένος στο νερό και σε τρόφιμα και είναι χρήσιμο ιχνοστοιχείο για τους οργανισμούς, αφού συμμετέχει σε απαραίτητες για αυτούς λειτουργίες, όπως ο μεταβολισμός. Δυστυχώς, όμως, μεταλλουργικές δραστηριότητες δημιουργούν πηγές ρύπανσης του εδάφους και των υδάτων, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις του χαλκού να αυξάνονται και να φτάνουν σε επικίνδυνα επίπεδα για τους οργανισμούς. Επιπλέον, η χρήση του σε λιπάσματα και σε ζώα αποτελεί μια ακόμα πηγή ρύπανσης του περιβάλλοντος από το συγκεκριμένο μέταλλο. Η επικινδυνότητά του οφείλεται στο γεγονός ότι δε βιοαποδομείται, αλλά συσσωρεύεται στους οργανισμούς στα υψηλότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας. [1, 2]

Μια μέθοδος απομάκρυνσης ρύπων από υδατικά διαλύματα είναι η προσρόφηση. Λόγω του υψηλού κόστους, όμως, των προσροφητικών μέσων, υπάρχει η ανάγκη αναζήτησης νέων υλικών. Η χρήση αποβλήτων για την παραγωγή νέων χρήσιμων προϊόντων αποτελεί τη βασική ιδέα του μοντέλου της κυκλικής οικονομίας, το οποίο κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος. Έτσι, το περιβάλλον απαλλάσσεται από τη ρύπανση που θα προερχόταν από το απόβλητο, και επιλύεται το πρόβλημα της αναζήτησης και κατανάλωσης πόρων για την παρασκευή του προϊόντος. Συγκεκριμένα, μέσω της μετατροπής τους σε ενεργό εξανθράκωμα, τα αποτσίγαρα αποτελούν υλικά με σημαντική προσροφητική ικανότητα και ταυτόχρονα συμβάλλουν στην αντιμετώπιση του προβλήματος της ρύπανσης από τα επιβλαβή συστατικά τους. [3]

Μια από τις θερμικές μεθόδους παραγωγής εξανθρακώματος είναι η διεργασία της πυρόλυσης. Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης η πρώτη ύλη θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (300-900°C) απουσία οξυγόνου. Έτσι απομακρύνονται οι πτητικές ενώσεις και οι πολύπλοκοι υδρογονάνθρακες διασπώνται σε απλούστερες ενώσεις. Η ύλη μετατρέπεται σε ένα ομοιογενές προϊόν πλούσιο σε άνθρακα. [4, 5] Μελέτες έχουν δείξει ότι τα φίλτρα από τσιγάρα μπορούν να αποτελέσουν πρώτη ύλη για την παραγωγή εξανθρακώματος με ικανοποιητικές προσροφητικές ιδιότητες. [6]

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκε πυρόλυση των φίλτρων τσιγάρων σε θερμοκρασία 300 °C και στη συνέχεια το στερεό προϊόν ενεργοποιήθηκε στους 800 °C με χρήση KOH. Μέσω αναλυτικών τεχνικών προσδιορίστηκε η χημική σύσταση των στερεών και μελετήθηκε η επιφάνειά τους. Έπειτα το ενεργοποιημένο εξανθράκωμα χρησιμοποιήθηκε σε πειράματα προσρόφησης για ορισμένους χρόνους επαφής, με διάφορες ποσότητες του υλικού και σε ορισμένες θερμοκρασίες. Τα

αποτελέσματα εφαρμόστηκαν σε κινητικά και ισόθερμα μοντέλα προκειμένου να διεξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα.

## 2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ακολουθεί το θεωρητικό υπόβαθρο το οποίο πλαισιώνει την παρούσα εργασία. Αρχικά αναφέρονται κι επεξηγούνται χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν και τις ουσίες που μελετήθηκαν, δηλαδή το απόβλητο που υπέστη επεξεργασία (αποτοσίγαρο) και τους ρύπους που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα (χαλκός και ναφθαλένιο). Επίσης, επεξηγείται το μοντέλο κυκλικής οικονομίας, το οποίο αποτελεί βασικό πυλώνα του σκεπτικού που ακολουθήθηκε και του στόχου που τέθηκε για αυτή την εργασία. Τέλος, επεξηγούνται βασικές διεργασίες, μέθοδοι και μηχανισμοί που αποτέλεσαν τμήματα της εργασίας.

### 2.1 Χρησιμοποιημένα τσιγάρα (αποτοσίγαρα)

Κάθε χρόνο, σε όλο τον πλανήτη αγοράζονται περίπου 4.5 τρισεκατομμύρια τσιγάρα, δηλαδή 13 δισεκατομμύρια κάθε μέρα [7]. Ενώ το μεγαλύτερο μέρος του εσωτερικού του τσιγάρου και του χάρτινου περιβλήματος διαλύεται όταν καπνίζεται, δεν καίγεται ολόκληρο. Τρισεκατομμύρια αποτοσίγαρα (γόπες) παραμένουν άθικτα, από τα οποία μόνο το 1/3 εκτιμάται ότι απορρίπτονται σε κάδους, ενώ τα υπόλοιπα καταλήγουν στο περιβάλλον.[8] Το 40% των απορριμμάτων που συλλέγονται παγκοσμίως στους καθαρισμούς παραλιών είναι αποτοσίγαρα, ενώ στην Ελλάδα παράγονται περίπου 22 δισεκατομμύρια (3500 τόνοι) ετησίως. [9] Βάσει βιβλιογραφίας, η Ελλάδα παρουσιάζει αυξημένα ποσοστά καπνιστών συγκριτικά με χώρες με υψηλό Δείκτη Ανθρώπινης Ανάπτυξης (HDI). Το 2015 33.5% περισσότεροι άντρες άνω των 15 ετών και 21.6% περισσότερες γυναίκες άνω των 15 ετών κάπνιζαν ημερησίως. Όσον αφορά τους θανάτους που προκλήθηκαν από το κάπνισμα, 25.09% περισσότεροι άντρες και 10.37% περισσότερες γυναίκες πέθαναν στην Ελλάδα το 2016 από ότι στις χώρες με υψηλό δείκτη HDI. [10]

#### 2.1.1 Περιβαλλοντικός αντίκτυπος από τα αποτοσίγαρα

Όταν ένα τσιγάρο απορριφθεί στο περιβάλλον, τα επιμέρους τμήματά του αποτελούν διαφορετικές πηγές ρύπανσης (Εικόνα 2.1). Συγκεκριμένα, στον καπνό τσιγάρων έχουν εντοπιστεί χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται κατά την καλλιέργειά του: παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα, μυοκτόνα κλπ. Ενδεικτικά, τα ζιζανιοκτόνα κατασκευάζονται με σκοπό να προκαλούν το θάνατο σε οργανισμούς-στόχους σε μικρές συγκεντρώσεις. Αν αυτά τα γεωργικά χημικά εκλυθούν από τα αποτοσίγαρα είναι πιθανό να γίνουν τοξικά σε ορισμένα περιβάλλοντα, να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα και τελικά να βιοσυσσωρευτούν. Επίσης, μαζί με τον καπνό και το φίλτρο απορρίπτονται και χημικές ουσίες που έχουν δεσμευτεί στο φίλτρο. Μερικές από αυτές είναι η νικοτίνη  $C_{10}H_{14}N_2$ , η φορμαλδεΐδη  $CH_2O$ , ορισμένα βαρέα μέταλλα (αρσενικό As, μόλυβδος Pb, χαλκός Cu, τιτάνιο Ti, μαγνήσιο Mg, πυρίτιο Si, αλουμίνιο Al, σίδηρος Fe), το χρώμιο Cr και ποικιλία πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs). Ορισμένες από τις ουσίες που προαναφέρθηκαν προστίθενται στο χάρτινο περίβλημα με σκοπό να συμμετέχουν στην καταλυτική μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Επίσης, ανόργανα σωματίδια χρησιμοποιούνται για τη μείωση της οσμής, της ορατότητας και της εκπομπής του καπνού (ανθρακικό ασβέστιο  $CaCO_3$ , οξείδιο του μαγνησίου  $MgO$ , ανθρακικό μαγνήσιο  $MgCO_3$ , οξικό νάτριο  $CH_3COONa$ ,



κιτρικό νάτριο  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  κ.λπ.). Όλες οι παραπάνω χημικές ουσίες με την πάροδο του χρόνου απελευθερώνονται στο περιβάλλον και αποτελούν σοβαρό κίνδυνο. [8, 11, 12, 13]



Εικόνα 2.1: Μέρη τσιγάρου [14]

Οι ποσότητες των χημικών που συγκρατούνται από τα φίλτρα δεν είναι αρκετά μεγάλες ώστε να προστατευτεί σημαντικά η υγεία των καπνιστών, όμως είναι ικανές να προκαλέσουν το θάνατο στους υδρόβιους οργανισμούς που ζουν στα υδάτινα περιβάλλοντα όπου καταλήγουν τα αποτσίγαρα. [8] Πειράματα τοξικολογίας που διενεργήθηκαν σε δυο είδη ψαριών (*Atherinops affinis*, *Pimephales promelas*) έδειξαν ότι για να προκληθεί ο θάνατος στο 50% του πληθυσμού των ψαριών, αρκούσαν τα στραγγίσματα από 3 αποτσίγαρα (χωρίς τον καπνό) σε 1 λίτρο νερού. [7]

Από τη δεκαετία του 1950 που ξεκίνησε η χρήση φίλτρων, οι καπνοβιομηχανίες έχουν δοκιμάσει διάφορα υλικά ως πρώτη ύλη, όπως το βαμβάκι και το άμυλο τροφών, όμως πλέον η πιο διαδεδομένη είναι ένα πλαστικό πολυμερές, η οξική κυτταρίνη  $\text{C}_{76}\text{H}_{114}\text{O}_{49}$ , που συναντάται στο 99% των τσιγάρων. [8, 11] Η οξική κυτταρίνη παράγεται μέσω ακετυλίωσης, δηλαδή μέσω της προσθήκης οξικού ανυδρίτη και οξικού οξέος στην κυτταρίνη. Έπειτα προστίθενται πλαστικοποιητές, όπως η πολυαιθυλενογλυκόλη. Ένα φίλτρο οξικής κυτταρίνης περιέχει πάνω από 15000 ίνες συμπιεσμένες και συνδεδεμένες μεταξύ τους με τριακετίνη (τριοξική γλυκερόλη) ως συνδετικό παράγοντα. [15, 16]

Η κυτταρίνη στην πρωτότυπη μορφή της μπορεί εύκολα να αποδομηθεί από το ένζυμο κυτταρινάσης, αφού είναι φυσικό προϊόν. Όμως η προσθήκη ακετυλομάδων κατά την επεξεργασία της προκαλεί σημαντική χημική τροποποίηση του πολυμερούς και καθιστά δυσκολότερη τη βιοαποδόμησή του. Επιπλέον, η αποσύνθεση των συμβατικών τσιγάρων εμποδίζεται από το υψηλό επίπεδο συμπαγούς ίνας και τη συμπερίληψη πλαστικοποιητών σε αυτά. [15, 16]

Η οξική κυτταρίνη ενώ δεν είναι βιοδιασπώμενη, είναι φωτοδιασπώμενη. Κάτω από τις ιδανικές περιβαλλοντικές συνθήκες η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία σταδιακά διασπά το φίλτρο σε μικρότερα κομμάτια. Το αρχικό συστατικό δεν εξαφανίζεται ποτέ, αλλά ουσιαστικά αραιώνεται στο νερό ή στο έδαφος. [17]

Κατά την αποδόμησή τους, για την οποία απαιτείται η πάροδος μέχρι και 10 χρόνων, τα φίλτρα διασπώνται σε μικρότερα κομμάτια πλαστικού, τα μικροπλαστικά (<5 mm).

Τα μικροπλαστικά καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα μεγεθών, σχημάτων και συγκεντρώσεων στο περιβάλλον και αποτελούν αυξανόμενο κίνδυνο για τους ωκεανούς και τα υδάτινα οικοσυστήματα γενικότερα. [8, 11, 18, 19]

### 2.1.2 Μικροπλαστικά στα υδατικά οικοσυστήματα

Τα μικροπλαστικά εισέρχονται και συσσωρεύονται στο σώμα των υδρόβιων οργανισμών μέσω της λήψης τροφής. Πολλά ψάρια τρέφονται με μυσιδώδη (μικρά καρκινοειδή που μοιάζουν με γαρίδες), τα οποία κατακερματίζουν τα μικροπλαστικά μέσω του μεταβολισμού τους. Τα ψάρια καταναλώνουν 3-11 φορές περισσότερα μικροπλαστικά μέσω των μυσιδωδών από ότι μέσω του υδάτινου περιβάλλοντος που τα περιβάλλει. Το ποσοστό κατανάλωσης των μικροπλαστικών εξαρτάται από την κατηγορία στην οποία ανήκουν τα ψάρια: τα σαρκοφάγα καταναλώνουν λιγότερα πλαστικά από ότι τα παμφάγα. Η συγκέντρωση των μικροπλαστικών στα παμφάγα ψάρια είναι υψηλότερη λόγω χαμηλότερης ικανότητας αποβολής τους. Τα ψάρια τείνουν να καταναλώνουν μακριά ινώδη και μεγάλα κατακερματισμένα μικροπλαστικά από ιζήματα και από υδάτινα μέσα, αντίστοιχα. [18]

Όταν τα μικροπλαστικά καταναλωθούν από τους υδάτινους οργανισμούς προκαλούν προβλήματα σε αυτούς, όπως η απόφραξη της πεπτικής οδού, χαμηλή απόδοση των θρευτών κατά την αναζήτηση τροφής, μεταφορά των πλαστικών σωματιδίων μέσω της τροφικής αλυσίδας με αποτέλεσμα τη βιοσυσσώρευσή τους. Πολλοί από αυτούς τους θαλάσσιους οργανισμούς αποτελούν τροφή για τον άνθρωπο, επομένως τα μικροπλαστικά εύκολα μπορούν να εισέλθουν στον οργανισμό του ανθρώπου μέσω της κατανάλωσης αυτών. [20] Οι κίνδυνοι που ελλοχεύουν για την ανθρώπινη υγεία είναι σημαντικοί και περιλαμβάνουν το οξειδωτικό στρες και φλεγμονώδεις βλάβες, οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν σε νεοπλασία. Δευτερογενής λοίμωξη μπορεί να προκληθεί από την απελευθέρωση προσροφημένων στα μικροπλαστικά ρύπων και μικροοργανισμών. Χάρη στην υδρόφοβη φύση τους και την υψηλή ειδική επιφάνειά τους τα μικροπλαστικά είναι κατάλληλα να προσροφήσουν και να μεταφέρουν σταθερούς οργανικούς ρύπους, όπως πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs), διχλωροδιφαινυλτριχλωροαιθάνιο (DDT) και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH). [18, 21]

Οι μεγαλύτερες ποσότητες των μικροπλαστικών απελευθερώνονται στο υδάτινο περιβάλλον από τις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ). Κατά τις διεργασίες επεξεργασίας των λυμάτων απομακρύνονται τα πλαστικά θραύσματα μεγαλύτερου μεγέθους. Ωστόσο, τα μικροπλαστικά διαπερνούν τη μονάδα επεξεργασίας, καταλήγοντας στους υδάτινους αποδέκτες. [18] Σε κάποιες θαλάσσιες περιοχές η συγκέντρωση των μικροπλαστικών μπορεί να ξεπεράσει αυτή του ζωοπλαγκτού κατά τουλάχιστον 6 φορές. [22]

Εκτός από το γεγονός ότι τα μικροπλαστικά δεν είναι δυνατό να διαχωριστούν από τα λύματα μέσω των σύγχρονων διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε μια ΕΕΛ, τα μικρά αυτά σωματίδια δυσχεραίνουν τις διεργασίες απολύμανσης στα τελευταία στάδια της επεξεργασίας. Σε μελέτη που έλαβε χώρα στην Κίνα αποδείχτηκε ότι μικροπλαστικά που περιέχονταν σε λύματα εμπόδιζαν διαδικασίες απολύμανσης όπως η απολύμανση με ακτινοβολία UV και η χλωρίωση. Η αποτελεσματικότητα των μεθόδων απολύμανσης μειωνόταν με την αύξηση της συγκέντρωσης των μικροπλαστικών ή τη μείωση του απολυμαντικού. Όταν η συγκέντρωση των μικροπλαστικών έφτανε σε ένα

συγκεκριμένο επίπεδο ( $>50$  mg/L) η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης δεν μπορούσε να βελτιωθεί ακόμα και με την αύξηση της δόσης έκθεσης. Επίσης, τα μικροπλαστικά μπορούν να μειώσουν τη συγκέντρωση των απολυμαντικών γύρω τους μέσω της αντίδρασής τους με αυτά, ενώ παράλληλα προστατεύουν τους μικροοργανισμούς που βρίσκονται στην επιφάνειά τους. [23]

### 2.1.3 Μικροπλαστικά στο έδαφος

Τα μικροπλαστικά μπορούν να εισέλθουν στο έδαφος μέσω χώρων διάθεσης απορριμμάτων, γεωργικών φιλμ, πλημμυρών και μέσω της διάχυτης ατμοσφαιρικής εναπόθεσης. Το αγροτικό οικοσύστημα είναι ένα σημείο εισόδου στο έδαφος για τα μικροπλαστικά και τα προσθετικά λόγω της εφαρμογής πλαστικών οργανικών λιπασμάτων και της λάσπης υγρών αποβλήτων. Τα μικροπλαστικά, λόγω της αδυναμίας βιοαποδόμησής τους, μπορούν να παραμείνουν στο έδαφος για πολύ καιρό και κατά τη διάρκεια της παραμονής τους είναι πιθανόν να μεταφερθούν αλλά και να υποστούν μια σειρά διεργασιών, όπως η καταστροφή των αλυσίδων των πολυμερών. Έτσι η επιφάνεια των πλαστικών θραυσμάτων γίνεται τραχεία με λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο. Χημικά πρόσθετα (πχ. πλαστικοποιητές, χρωστικές, σταθεροποιητές, αντιοξειδωτικά, επιβραδυντικά φλόγας) μπορεί να απελευθερωθούν από μικροπλαστικά και να αποτελέσουν περιβαλλοντικό κίνδυνο. [19]

Με την πάροδο του χρόνου τα μικροπλαστικά φθείρονται και υφίστανται φυσικοχημικές μεταβολές που αλλάζουν τις ιδιότητές τους συμπεριλαμβανομένου του χρώματος, της χημικής σύστασης, της επιφανειακής χημείας και της προσροφητικής ικανότητας. Ο βαθμός στον οποίο οι μεταβολές μπορούν να συμβούν εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος, το pH του εδάφους, τα είδη των μικροβίων του εδάφους και τα χαρακτηριστικά των μικροπλαστικών. [19]

Τα μικροπλαστικά μπορεί να μεταφερθούν οριζόντια και κάθετα στο εσωτερικό των εδαφικών στρωμάτων. Το μικρό τους μέγεθος και η μεγάλη επιφάνεια τα καθιστούν κατάλληλα για μεταφορά μέσω λαγουμιών, προσκολλώμενα στο εξωτερικό οργανισμών του εδάφους, κυρίως γαιοσκώληκες και κολλέμβολα. Επίσης, μελέτες έχουν αποδείξει ότι η κάθετη μεταφορά των μικροπλαστικών μπορεί να λάβει χώρα μέσω των πόρων του εδάφους και των ρωγμών όταν το μέγεθος των μικροπλαστικών είναι μικρότερο από αυτό των εδαφικών πόρων. Υπεδάφη (10-15 cm) περιέχουν υψηλότερα επίπεδα μικροπλαστικών από τα επιφανειακά εδάφη (0-5 cm). Μέσω αγροτικών δραστηριοτήτων καλύπτουν μικρότερες αποστάσεις, ενώ μέσω επιφανειακής απορροής και διάβρωσης του εδάφους καλύπτουν τις μεγαλύτερες αποστάσεις στο έδαφος. Τα μικροπλαστικά είναι ικανά να προκαλέσουν τη μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του εδάφους και να επηρεάσουν τις μικροβιακές κοινότητες και τις ενζυμικές δραστηριότητες, ενέχοντας κινδύνους για τα εδαφικά οικοσυστήματα. [19]

### 2.1.4 Μικροπλαστικά και βαρέα μέταλλα

Τα μικροπλαστικά συγκεντρώνουν στην επιφάνειά τους και μεταφέρουν βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα προσροφώνται στην επιφάνεια των μικροπλαστικών μέσω ηλεκτροστατικής έλξης, επιφανειακής συμπλοκοποίησης και κατακρήμνισης. Ο

ρυθμός της προσρόφησης διαφέρει μεταξύ των μετάλλων λόγω των διαφορετικών χαρακτηριστικών τους ως προς την αντιδραστικότητα, την ικανότητα ιοντοανταλλαγής κ.α. Επιπλέον, παρουσία πλήθους βαρέων μετάλλων, παρατηρείται ανταγωνιστικότητα μεταξύ τους. [19]

Περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως η αλατότητα και το pH επηρεάζουν τη φόρτιση των μικροπλαστικών και των βαρέων μετάλλων. Αυξημένη αλατότητα του νερού μειώνει την προσρόφηση των μετάλλων στα μικροπλαστικά επειδή τα μικροπλαστικά αλληλεπιδρούν και με άλλα ιόντα εκτός από τα βαρέα μέταλλα. Αντιθέτως, υψηλό pH μπορεί να αυξήσει την προσρόφηση μετάλλων σε μικροπλαστικά. Σε όξινο pH η ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ θετικά φορτισμένων μικροπλαστικών και κατιόντων μετάλλου δυσχεραίνει την προσρόφηση μετάλλων από μικροπλαστικά, ενώ η προσρόφηση ανιόντων μετάλλων από μικροπλαστικά ευνοείται. Φθαρμένα από την πάροδο του χρόνου μικροπλαστικά έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, πορώδες και πολικότητα, επομένως ροφούν μέταλλα σε μεγαλύτερο βαθμό. [19]

### 2.1.5 Μικροπλαστικά και οργανικοί ρύποι

Σύγχρονες μελέτες έχουν δείξει ότι τα μικροπλαστικά έχουν ισχυρή προσροφητική ικανότητα οργανικών ρύπων. Οι μηχανισμοί προσρόφησης οργανικών ρύπων περιλαμβάνουν π-π δεσμούς, van der Waals, ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, δεσμούς υδρογόνου και κάλυψη πόρων. Μικρότερα μικροπλαστικά με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια παρουσιάζουν μεγαλύτερη προσρόφηση οργανικών ρύπων. [19]

Η αύξηση της αλατότητας, δηλαδή η παρουσία περισσότερων ελεύθερων ιόντων μειώνει το πάχος του εξωτερικού στρώματος των μικροπλαστικών και των οργανικών ρύπων κι έτσι η προσροφητική ικανότητα αυξάνεται. Η προσρόφηση των οργανικών ρύπων στα μικροπλαστικά μπορεί να προκαλέσει τη συμμεταφορά τους στο έδαφος, επομένως ο κίνδυνος των μικροπλαστικών σε εδαφικά οικοσυστήματα είναι απρόβλεπτος. [19]

Μια πρακτική που χρησιμοποιείται τελευταία στην Ελλάδα είναι η αντικατάσταση των πλαστικών μιας χρήσης με τα διασπώμενα πλαστικά. Αυτή η κατηγορία πλαστικών θεωρείται φιλικότερη προς το περιβάλλον λόγω του μειωμένου χρόνου ζωής τους, αφού διασπώνται πιο γρήγορα από τα συμβατικά πλαστικά. Όμως αυτός ο τύπος πλαστικών περιέχει πολυαιθυλένιο, ένα χημικό διαλύτη με προσθήκη προ-οξειδωτικών, που επιταχύνει την διάσπαση, άρα και τη διασπορά των πλαστικών στο περιβάλλον και στην τροφική αλυσίδα, αλλά δεν τα διαλύει εντελώς. Ως εκ τούτου, αυτός ο τύπος πλαστικού δεν μπορεί να ανακυκλωθεί. [22]

## 2.2 Χαλκός

Ο χαλκός ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Στη φύση απαντάται κυρίως σε στοιχειακή και μεταλλική μορφή. Σε μεταλλική μορφή έχει ερυθρό χρώμα και κυβική κρυσταλλική διάταξη. Έχει ατομικό αριθμό 29, μοριακό βάρος 63.546 g/mol και

πυκνότητα  $8.9 \text{ g/cm}^3$ . Είναι ελατός, εύπλαστος και πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού κι έχει χαμηλή χημική αντιδραστικότητα. Η μεταλλική μορφή του χαλκού είναι επίσης πολύ σταθερή στον ξηρό αέρα και σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά υπόκειται σε αργές αντιδράσεις στον υγρό αέρα για την παραγωγή υδροξυ-ανθρακικών ή υδροξυ-θειικών μορφών, διαμορφώνοντας ένα πράσινο στρώμα. Η διαλυτότητα του χαλκού, επομένως και τα είδη, οι συγκεντρώσεις και οι ενώσεις του στο νερό επηρεάζονται από το pH και από την αλκαλικότητα. Συγκεκριμένα, σε χαμηλά pH ο χαλκός εμφανίζει αυξημένη διαλυτότητα. Στη φύση εμφανίζεται πιο συχνά σε δυο καταστάσεις οξειδωσης:  $\text{Cu}^{+1}$  και  $\text{Cu}^{+2}$ . Ο μονοσθενής χαλκός είναι ασταθής σε υδατικά διαλύματα και συνήθως οξειδώνεται στη δισθενή μορφή στο νερό. [4]



Εικόνα 2.2: Μετάλλευμα χαλκού [24]

Ο χαλκός ως ιχνοστοιχείο είναι απαραίτητος για τον ανθρώπινο οργανισμό. Οι μορφές στις οποίες μεταπίπτει στον ανθρώπινο ή ζωικό οργανισμό είναι του μονοσθενούς χαλκού ( $\text{Cu}^{+1}$ ). Οι τροφές που αποτελούν πηγές χαλκού για τον άνθρωπο είναι το κρέας, τα καρύδια, τα οστρακόδερμα, τα λαχανικά και οι σπόροι (άλευρα ολικής άλεσης). [25] Επίσης, ποσότητες χαλκού ( $\text{Cu}^{+2}$ ) περιέχονται στο φυσικό νερό, από μη ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις ως μερικές εκατοντάδες  $\text{mg/m}^3$ . [26] Βάσει του Οργανισμού Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (EPA) η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση χαλκού στο πόσιμο νερό είναι τα  $1.3 \text{ mg/L}$ . [27]

### 2.2.1 Περιβαλλοντικός αντίκτυπος από το χαλκό

Τα ιχνοστοιχεία λειτουργούν ως ενεργοποιητές ενζυμικών συστημάτων ή ως συστατικά οργανικών ενώσεων. Αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, με βιταμίνες και με μεταλλικά στοιχεία. Επομένως, ο χαλκός είναι χρήσιμος και απαραίτητος για τη σωστή λειτουργία των φυτικών και των ζωικών οργανισμών. Συγκεκριμένα, συμβάλλει σε σημαντικές ενδοκυτταρικές μεταβολικές διεργασίες. Γεωργικές καλλιέργειες όπως οι σιτοκαλλιέργειες και οι φυτείες ρυζιού δεν μπορούν να συντηρηθούν παραγωγικές αν το έδαφος δεν περιέχει επαρκείς ποσότητες χαλκού. Η έλλειψη χαλκού σε εδάφη αντιμετωπίζεται με χρήση λιπασμάτων πλούσιων σε χαλκό και με θεραπείες θειικού χαλκού. Επίσης, δίνεται σε ζώα ως πρόσθετο ανάπτυξης και μικροβιοκτόνο. [1, 2] Υπό κανονικές συνθήκες χρήσης, ο χαλκός δεν είναι βιοσυσσωρεύσιμος ή τοξικός για το περιβάλλον. [24] Αν όμως φτάσει σε υψηλά επίπεδα μπορεί να γίνει τοξικός για τα ζώα στα οποία δίνεται, και τα απόβλητα των ανεπτυγμένων με πλούσια σε χαλκό τροφή ζώων είναι σημαντικά επιζήμια για το περιβάλλον. [1]

## 2.2.2 Ο χαλκός στο έδαφος και στα υδατικά οικοσυστήματα

Ο χαλκός είναι ένα στοιχείο που, όπως προαναφέρθηκε, συναντάται στη φύση. Στο φλοιό της γης (0.005% κατά μέσο όρο), στους ωκεανούς, σε ποτάμια και λίμνες, σε ποσότητες μικρές που σχηματίζουν λεπτά επίπεδα ιχνοστοιχείων και σε μεγαλύτερες που συνθέτουν πλούσια κοιτάσματα σε ορυχεία. [1] Ο χαλκός είναι το δεύτερο μη-σιδηρούχο μέταλλο που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία. Σύμφωνα με τη Γεωλογική Έρευνα των Ηνωμένων Πολιτειών (USGS), η παγκόσμια ετήσια εξαγωγή χαλκού ήταν 20 εκατομμύρια τόνοι το 2019. Η υψηλότερη ετήσια εξορυκτική ικανότητα καταγράφηκε στη Χιλή (5.6 εκατομμύρια τόνοι), στο Περού (2.4 εκατομμύρια τόνοι) και στην Κίνα (1.6 εκατομμύρια τόνοι). Η βιομηχανία του χαλκού (εξορύξεις και επεξεργασία) συμβάλλει στην ανάπτυξη υποδομών και δημιουργεί ευκαιρίες για επενδύσεις, γι' αυτό οι βιομηχανοποιημένες χώρες είναι αυτές που αντιμετωπίζουν το μεγαλύτερο πρόβλημα από τα μεταλλουργικά απόβλητα. Περίπου οι μισές ποσότητες αρσενικού (As) που εκλύονται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες προέρχονται από χυτήρια χαλκού. Σε γειτονικές περιοχές χυτηρίων εντοπίστηκαν τοξικά στοιχεία σε ποσότητες που υπερέβαιναν τα αποδεκτά όρια (As: 34-37 φορές υψηλότερα, Cd: 70 φορές υψηλότερα επίπεδα). Ομοίως, στην Ουγκάντα, απόβλητα από την επεξεργασία ορυκτών που περιείχαν χαλκό αποθηκεύονταν κοντά σε ποταμό. Η διάβρωση προκάλεσε την έκπλυση των στοιχείων με ροές οξέος και τη μεταφορά στερεών σωματιδίων, με αποτέλεσμα την κατάληξη των βαρέων μετάλλων στον ποταμό και στη λίμνη και τη σημαντική ρύπανση των υδάτινων αποδεκτών. Υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων παρατηρήθηκαν στο έδαφος, στο πόσιμο νερό και στα νύχια των κατοίκων. [2]

Από ανθρωπογενείς δραστηριότητες απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες χαλκού, με δυσμενείς συνέπειες για την ποιότητα του εδάφους. Η εξόρυξη και τήξη του μετάλλου συνοδεύονται από αέριες εκπομπές, οι οποίες λόγω της σύνθεσής τους επηρεάζουν τη σύσταση των αερομεταφερόμενων ρύπων. [1] Τα πράσινα φυτά, τα φυλλοβόλα δέντρα και τα αειθαλή δέντρα δρουν σαν βιολογικά φίλτρα και μειώνουν τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στον αέρα, αφού συσσωρεύουν σωματίδια στα φύλλα ή στις βελόνες τους. [2] Οι υπόλοιποι αέριοι ρύποι κατακάθονται στην επιφάνεια του εδάφους και σταδιακά το διαπερνούν. Ένα άλλο μέσο μεταφοράς τοξικών στοιχείων στο έδαφος είναι το νερό που χρησιμοποιείται για την άρδευση αγροτικών εδαφών, το οποίο είτε έχει προηγουμένως ρυπανθεί από μεταλλουργικές δραστηριότητες είτε προέρχεται από λάσπη υγρών αποβλήτων. Η κατανομή των ρύπων στο έδαφος εξαρτάται από παράγοντες όπως ο τύπος του εδάφους, οι ιδιότητες ρόφησης του εδάφους, οι διαδικασίες σχηματισμού του εδάφους και ο ρυθμός μεταφοράς των ρύπων. [2]

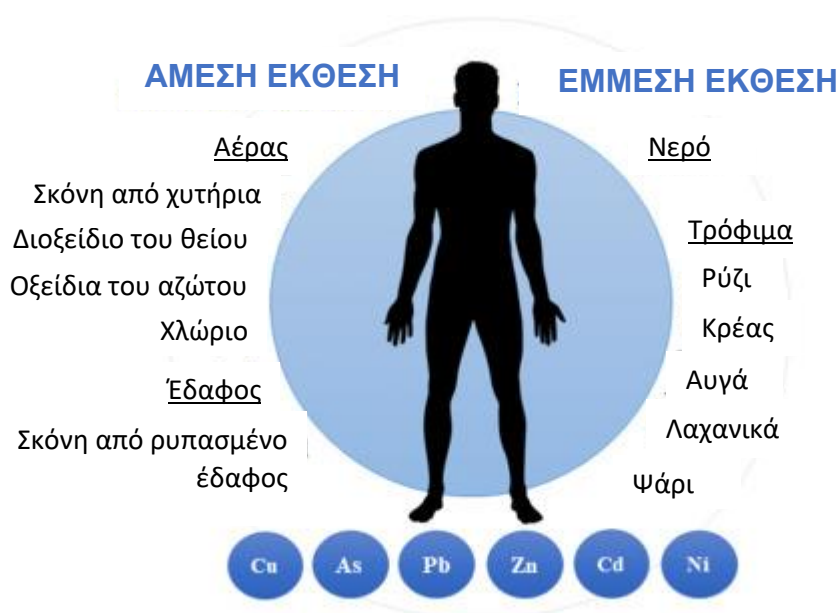
Ρύποι από τη μεταλλοβιομηχανία απελευθερώνονται επίσης στα επιφανειακά και στα υπόγεια νερά και συχνά διανύουν μεγάλες αποστάσεις μακριά από την πηγή μέσω των υδάτινων ρευμάτων. Οι περισσότεροι ρύποι μετασχηματίζονται μέσω υδρόλυσης, κατακρήμνισης ή προσρόφησης ώσπου συσσωρεύονται σε ιζήματα. Στη συνέχεια είναι πιθανό να διαχωριστούν από τα ιζήματα και να κυκλοφορήσουν ξανά εξαιτίας μεταβολών των καιρικών συνθηκών. [2]

Το ρυπασμένο νερό και το ρυπασμένο έδαφος επηρεάζουν άμεσα ή έμμεσα την υγεία του ανθρώπου και άλλων οργανισμών. Ο χαλκός, όπως και τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα, ως ρύπος του εδάφους θεωρείται τοξικός, μη διασπώμενος, βιοσυσσωρευόμενος και επιβλαβής για το περιβάλλον οικοσύστημα, όπως και για την

ανθρώπινη υγεία, αφού αφομοιώνεται, εξαπλώνεται μεταξύ των οργάνων, δεσμεύεται από συγκεκριμένα μόρια και απεκκρίνεται. [1, 28]

### 2.2.3 Επιπτώσεις του χαλκού στους οργανισμούς

Ο χαλκός, όπως και άλλα βαρέα μέταλλα, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο ανθρώπινο σώμα, όμως υπερβολικά υψηλή δόση μπορεί να προκαλέσει λειτουργικά προβλήματα. Λόγω της τοξικότητάς του σε υψηλές συγκεντρώσεις έχει οριστεί ένα ασφαλές όριο ημερήσιας πρόσληψης χαλκού (0.9 mg/day). Ο χαλκός εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της πεπτικής οδού, της εισπνοής και της εναπόθεσης στο δέρμα. Μπορεί να προκαλέσει πονοκεφάλους, βλάβες στο συκώτι και στα νεφρά, ακόμα και καρκίνο. Οι ευπαθέστερες ομάδες είναι τα παιδιά και οι εγκυμονούσες γυναίκες, αφού είναι πιο ευάλωτες στις τοξικοκινητικές αυτού του τύπου ρύπανσης. [2] Στην Εικόνα 2.3 απεικονίζονται οι τρόποι έκθεσης του ανθρώπινου σώματος στα βαρέα μέταλλα.



Εικόνα 2.3: Έκθεση του ανθρώπου στα βαρέα μέταλλα [2]

Χρόνια έκθεση σε μέταλλα μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα και σε πληθυσμούς ψαριών, όπως μειωμένη μεταβολική δραστηριότητα, μειωμένη ανάπτυξη, μειωμένη ανοσία και μειωμένη γενετική ποικιλία. Παρ' όλα αυτά, έχει παρατηρηθεί δυνατότητα προσαρμογής σε διάφορους πληθυσμούς ψαριών, όπως η καφέ πέστροφα (*Salmo trutta*) στον ποταμό Hayle στην Κορνουάλη, στο Ηνωμένο Βασίλειο. Το συγκεκριμένο είδος παρουσίασε ανεκτικότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις μίγματος μετάλλων, που υπό φυσιολογικές συνθήκες θα ήταν θανατηφόρες για την απλή πέστροφα. Αυτή η πέστροφα παρουσίασε μικρή τοξικότητα, παρά τη συσσώρευση υψηλών συγκεντρώσεων μετάλλων στους ιστούς της, και εντοπίστηκαν διάφοροι μηχανισμοί ανεκτικότητας στα μέταλλα, όπως αναβάθμιση των οδών μεταφοράς μετάλλων και της ομοιόστασης ιόντων. Συγκρίνοντας τις γενετικές διαφορές μεταξύ των πληθυσμών

αυτού του ποταμού και γειτονικών καθαρών ποταμών η μελέτη έδειξε μειωμένη ανάμιξη γονιδίων μεταξύ των πληθυσμών, πιθανότατα λόγω τοπικής προσαρμογής στη ρύπανση από τα μέταλλα που συνδέονταν με τις τοπικές εξορυκτικές δραστηριότητες. Επίσης, σε λίμνες της Βορείου Αμερικής που είχαν ρυπανθεί από βιομηχανική και εξορυκτική δραστηριότητα, βρέθηκαν πληθυσμοί κίτρινης πέστροφας (*Perca flavescens*) με ανεκτικότητα σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων συμπεριλαμβανομένου του χαλκού Cu και του καδμίου Cd. Οι πιθανοί μηχανισμοί ανεκτικότητας περιλάμβαναν αυξημένη μεταλλοθειονίνη και απόκριση οξειδωτικού στρες. Το ίδιο είδος μετά από χρόνια έκθεση σε μέταλλα εμφάνισε μειωμένο μεταβολισμό και κακή κατάσταση, σε αντίθεση με την καφέ πέστροφα του ποταμού Hayle που εμφάνισε μικρότερα σημάδια τοξικότητας. Αυτή η διαφορά πιθανό να δικαιολογείται από μεγαλύτερη προσαρμοστικότητα της πέστροφας ανά τους αιώνες (~1000 χρόνια) κατά τη διάρκεια των οποίων ο ποταμός Hayle ρυπαίνονταν, σε σύγκριση με το αντίστοιχο χρονικό διάστημα (~100 χρόνια) ρύπανσης των λιμνών της Βορείου Αμερικής. [29]

Μια άλλη μελέτη που έγινε σε λευκά αρσενικά κουνέλια στην Κίνα απέδειξε ότι ο χαλκός συσσωρεύεται στα ζωτικά όργανα. Πιο συγκεκριμένα, συγκρίθηκαν δυο ισάριθμες ομάδες κουνελιών που ταΐζονταν με φυσιολογικές ποσότητες χαλκού και με υπερβολικές ποσότητες, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε όλα τα κουνέλια ο χαλκός συσσωρεύτηκε στο συκώτι, στα έντερα, στη σπλήνα και στο αίμα, με τη δεύτερη ομάδα κουνελιών να παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Παρατηρήθηκε χαμηλότερος ρυθμός ανάπτυξης των κουνελιών της δεύτερης ομάδας στο αρχικό στάδιο των πειραμάτων, ενώ στη συνέχεια αναπτύσσονταν βραδύτερα τα κουνέλια που ταΐζονταν με φυσιολογικές ποσότητες χαλκού. Τελικά, ο χαλκός σε υπερβολική ποσότητα επηρέασε την ανάπτυξη των κουνελιών και μείωσε την αποτελεσματικότητα της τροφοληψίας, αλλά τα κουνέλια παρουσίασαν περισσότερη προσαρμοστικότητα. [1]

## 2.3 Ναφθαλένιο

Το ναφθαλένιο (naphthalene) είναι οργανική χημική ένωση, και συγκεκριμένα αρωματικός υδρογονάνθρακας. Ο μοριακός του τύπος είναι  $C_{10}H_8$  και το μοριακό του βάρος είναι ίσο με 128.19 mg/mol. Αποτελεί τον απλούστερο πολυκυκλικό αρωματικό υδρογονάνθρακα. Το χημικά καθαρό ναφθαλένιο, στις κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, δηλαδή σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1 atm, είναι λευκό κρυσταλλικό στερεό, με χαρακτηριστική οσμή, ανιχνεύσιμη από τον άνθρωπο μέχρι και σε συγκεντρώσεις της τάξης των 80 ppb, κατά βάρος. Κυκλοφορεί στο εμπόριο κυρίως σε μορφή σφαιριδίων. Εξαχνώνεται εύκολα, ακόμη και στις συνθήκες δωματίου, είναι εύφλεκτο και αδιάλυτο στο νερό. [30, 31]

Στη φύση, το ναφθαλένιο συναντάται στη λιθανθρακόπισσα, αλλά και σε μικρότερες ποσότητες στο ελαφίσιο κρέας, σε τερμίτες και σε φύκη. [30]

Περίπου 1.3 εκατομμύρια τόνοι ναφθαλινίου, παράγονται ετησίως σε παγκόσμιο επίπεδο. Για την παραγωγή του ναφθαλινίου χρησιμοποιούνταν ευρέως η λιθανθρακόπισσα. Η σύνθεσή της ποικίλλει ανάλογα με το κοίτασμα λιθάνθρακα από το οποίο προέρχεται, παρ' όλα αυτά το ναφθαλένιο είναι το πιο άφθονο απλό συστατικό της. Στο παρελθόν, κλάσματα βαρέος πετρελαίου χρησιμοποιούνταν επίσης σε μεγάλο βαθμό για την παραγωγή ναφθαλινίου κατά τη διύλιση πετρελαίου. Το ναφθαλένιο που προκύπτει από το πετρέλαιο είναι συνήθως καθαρότερο από αυτό



που προκύπτει από τη λιθανθρακόπισσα. Για την επίτευξη ακόμα μεγαλύτερης καθαρότητας πραγματοποιείται ανακρυστάλλωση ακατέργαστου ναφθαλενίου, μετά από διάλυσή του σε διάφορους διαλύτες. [30]

### 2.3.1 Περιβαλλοντικός αντίκτυπος από το ναφθαλένιο

Το ναφθαλένιο χρησιμοποιείται κυρίως ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή άλλων χημικών προϊόντων. Η μεγαλύτερη εφαρμογή του είναι η βιομηχανική παραγωγή φθαλικού ανυδρίτη. Ακόμα, πολλά αζωχρώματα, το εντομοκτόνο (1-ναφθυλο)-N-μεθυλοκαρβαμικό οξύ, όπως και συστατικά χρήσιμων αγροχημικών παράγονται από το ναφθαλένιο. Επίσης χρησιμοποιήθηκε ως οικιακό απολυμαντικό. Στο παρελθόν ήταν πολύ διαδεδομένη η χρήση του ως παρασιτοκτόνο για τα ρούχα, όμως στην πορεία αντικαταστάθηκε από λιγότερο ανθυγιεινά σκευάσματα. Εκτός από τις επιπτώσεις που είχε στην υγεία των ανθρώπων, αποδείχθηκε ότι κάποιες πρώιμες μορφές του ως παρασιτοκτόνο προσέβαλαν το υλικό των υφασμάτων που έπρεπε να προστατεύσουν. Μερικές ακόμα εφαρμογές του ήταν η χρήση του ως εδαφικό απολυμαντικό, ζιζανιοκτόνο και απωθητικό ζώων και εντόμων και σε ειδικά πυροτεχνικά εφέ, όπως η δημιουργία μαύρου καπνού. Το ναφθαλένιο επίσης χρησιμοποιείται ως επιφανειοδραστικός παράγοντας και ως συνθετικός παράγοντας μαυρίσματος. [30, 31]

#### Επιπτώσεις του ναφθαλενίου στους οργανισμούς

Οι άνθρωποι μπορεί να εκτεθούν στο ναφθαλένιο με ποικίλους τρόπους: Μέσω της χρήσης του κατά την αποθήκευση ρούχων, σε περιπτώσεις εργασίας στα στάδια παραγωγής ή/και χρήσης του, ειδικά στην παραγωγή άνθρακα-πίσσας, στη συντήρηση ξύλου, στο μαύρισμα, ή στην παραγωγή μελάνης και χρωστικών. Επίσης, έχει ανιχνευθεί ναφθαλένιο στον καπνό από τσιγάρα. Στις πόλεις, η τυπική συγκέντρωση αυτού του ρύπου στον αέρα είναι περίπου 0.18 ppb. [31]

Σε κλειστό χώρο που περιέχει σφαιρίδια ναφθαλενίου, η συγκέντρωση των ατμών του μπορεί να φτάσει σε τοξικά επίπεδα για τον άνθρωπο. Η έκθεση σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να προκαλέσει βλάβη ή και να καταστρέψει τα ερυθρά αιμοσφαίρια, συνήθως σε ανθρώπους που πάσχουν από κληρονομικό κυαιισμό, δηλαδή πάνω από 400000 ανθρώπους. Μετά την κατάποση σφαιριδίων ή αποσμητικών που περιείχαν ναφθαλένιο, κυρίως από παιδιά, αναπτύχθηκε στους οργανισμούς αιμολυτική αναιμία. Τα συμπτώματα συμπεριλαμβάνουν κόπωση, ανορεξία, ανησυχία και χλωμοδερμία. Έκθεση σε μεγαλύτερες ποσότητες ναφθαλενίου μπορούν να προκαλέσουν σύγχυση, ναυτία, έμετο, διάρροια, αιματουρία και ίκτερο (δηλαδή κιτρινοδερμία εξαιτίας δυσλειτουργίας του ήπατος). Χρόνια έκθεση του ανθρώπου στο ναφθαλένιο μπορεί να προκαλέσει καταρράκτη και αιμορραγία του αμφιβληστροειδούς χιτώνα. Σε άλλους οργανισμούς (ποντίκια, κουνέλια, αρουραίους) που εκτέθηκαν στο ναφθαλένιο μέσω εισπνοής παρατηρήθηκαν άλλες επιπτώσεις, όπως χρόνια πνευμονική φλεγμονή, χρόνια ρινική φλεγμονή, υπερπλασία του αναπνευστικού επιθηλίου στη μύτη και μεταπλασία του οσφρητικού επιθηλίου. [30, 31]

Ο Διεθνής Οργανισμός Ερευνών για τον Καρκίνο (IARC, International Agency for Research on Cancer) ταξινόμησε το ναφθαλένιο στα πιθανά καρκινογόνα για ανθρώπους και ζώα. Ο IARC επεσήμανε ακόμη ότι η οξεία έκθεση σε ναφθαλένιο προκαλεί καταρράκτη σε ανθρώπους, αρουραίους, κουνέλια και ποντίκια. Επιπλέον,

ότι προκαλεί αιμολυτική αναιμία ιδιαίτερα σε παιδιά, αλλά και έμβρυα, μετά από στοματική, αναπνευστική ή άλλου είδους έκθεση κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης. Πειράματα όπου ποντίκια, αρουραίοι, κουνέλια και ινδικά χοιρίδια δέχθηκαν οξεία δόση ναφθαλενίου έδειξαν ότι ο ρύπος έχει υψηλή τοξικότητα όταν λαμβάνεται μέσω της κατάποσης και χαμηλή ως μέτρια τοξικότητα όταν λαμβάνεται από δερματική επαφή. Ενδεικτικά, η δόση μέσω στοματικής λήψης που προκαλεί το θάνατο στο 50% των εκτιθέμενων οργανισμών (LD<sub>50</sub>) έχει υπολογιστεί ότι είναι 1.800 mg/kg για τους αρουραίους, 1.200 mg/kg για τα ινδικά χοιρίδια και 533 mg/kg για τα ποντίκια. [30, 31]

Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκαν δυο ρύποι στην παρούσα εργασία, ένας ανόργανος και ένας οργανικός, ήταν ότι αυτά τα δυο είδη παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές. Ενδεικτικά, οι ανόργανες ουσίες δίνουν ιοντικές, ταχείες αντιδράσεις, κατά κανόνα μονόδρομες και με συγκεκριμένα προϊόντα ενώ οι οργανικές ουσίες δίνουν αργές, μοριακές αντιδράσεις, κατά κανόνα αμφίδρομες με διαφορετικά προϊόντα. Επίσης, χρησιμοποιούνται διαφορετικές τεχνολογίες για την επεξεργασία τους. [32, 33]

## 2.4 Κυκλική οικονομία

Παλαιότερα, η οικονομία λειτουργούσε με γραμμικό μοντέλο, βάσει του οποίου οι πρώτες ύλες συνήθως αντλούνταν από τη φύση, στη συνέχεια υφίσταντο επεξεργασία, έπειτα το παραγόμενο προϊόν διατίθεντο στην αγορά για να καταλήξει μετά τη χρήση στην απόρριψή του. Με αυτή την πρακτική, όμως, τα απορρίμματα αυξήθηκαν προκαλώντας αναρίθμητα περιβαλλοντικά προβλήματα, και τα παγκόσμια αποθέματα των πηγών των πρώτων υλών μειώθηκαν σημαντικά. Υλικά όπως τα ορυκτά καύσιμα, ξυλεία, μέταλλα μέχρι και τα τρόφιμα και το καθαρό νερό που χρησιμοποιούνται ή καταναλώνονται καθημερινά για την επιβίωση του ανθρώπου αλλά και σε δραστηριότητες της καθημερινής ζωής, είναι ξεκάθαρο πλέον ότι δε διατίθενται σε αφθονία και σε βάθος χρόνου δε θα επαρκούν για να καλύψουν τις ανάγκες της ανθρωπότητας. Για αυτό το λόγο έχει ξεκινήσει να εφαρμόζεται ένα διαφορετικό μοντέλο, το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, ένα χρησιμοποιημένο προϊόν μπορεί να αξιοποιηθεί και να γίνει πρώτη ύλη για την παραγωγή ενός νέου προϊόντος. Έτσι, ένα -σύμφωνα με το προηγούμενο μοντέλο- απόβλητο εισάγεται ξανά στην οικονομία κλείνοντας τον κύκλο της παραγωγής-κατανάλωσης-απόρριψης. Επίσης, βάσει αυτού του μοντέλου, κατά την κατασκευή ενός προϊόντος τίθεται ο προβληματισμός της μετέπειτα πορείας του, με αποτέλεσμα να παράγεται ένα προϊόν που έχει αυξημένες πιθανότητες να επανενταχθεί στην κυκλική οικονομία και λιγότερες πιθανότητες να απορριφθεί αποτελώντας κίνδυνο για το περιβάλλον. Με αυτό τον τρόπο εξοικονομούνται πόροι, μειώνεται ο ρυθμός παραγωγής αποβλήτων και εφαρμόζεται μια πιο βιώσιμη μέθοδος παραγωγής προϊόντων, η οποία εστιάζει στην επαναχρησιμοποίηση, την επισκευή και την ανακύκλωση ήδη υπαρχόντων υλικών και προϊόντων.



Εικόνα 2.4: Το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας [34]

Η ανακύκλωση/επαναχρησιμοποίηση υλικών ξεκίνησε από τα βασικά υλικά που χρησιμοποιούνται καθημερινά: κυρίως συσκευασίες τροφίμων από πλαστικό, χαρτί, αλουμίνιο, γυαλί. Μέχρι σήμερα, αυτός ο κλάδος έχει εξελιχθεί κι έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι, τεχνολογίες αλλά και δίκτυο ανακύκλωσης για περισσότερα είδη προϊόντων, όπως είναι οι ηλεκτρικές συσκευές, οι μπαταρίες, το μαγειρικό λάδι, τα πλαστικά καπάκια, τα ρούχα κ.ά

Παρακάτω αναφέρονται μερικά παραδείγματα καινοτομιών που δραστηριοποιούνται στην Ελλάδα τα τελευταία χρόνια και εισάγουν απόβλητα στην παραγωγική διαδικασία ώστε να παραχθούν νέα χρήσιμα προϊόντα, επεκτείνοντας το χρόνο ζωής των υλικών και μειώνοντας τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο από την απόρριψή τους.

#### 2.4.1 Καινοτομίες ανακύκλωσης απορριμμάτων στην Ελλάδα

Το 2019 ξεκίνησε η αξιοποίηση τμήματος του στελέχους του σιταριού με σκοπό το πλαστικό καλαμάκι που χρησιμοποιείται σε ροφήματα να αντικατασταθεί από ένα φυσικό προϊόν. Αφού έχει αφαιρεθεί η ταξιανθία (το άνω μέρος του σιταριού, που προορίζεται για τροφή) το υπόλοιπο τμήμα του σιταριού συνήθως απορρίπτεται. Λόγω του σχήματος, της διαμέτρου, του μη πορώδους τοιχώματος και της φυσικής λίπανσης του στελέχους του σιταριού, το τμήμα κάτωθεν της ταξιανθίας κρίνεται κατάλληλο για χρήση με υγρά όπως ο καφές. Επομένως, οι κορμοί (που θα απορρίπτονταν) κόβονται, και τα τμήματα που κρίνονται κατάλληλα αποστειρώνονται, συσκευάζονται και διατίθενται προς κατανάλωση. Στο τέλος της ζωής τους, τα καλαμάκια από σιτάρι μπορούν να απορριφθούν με ασφάλεια αφού είναι φυσικά προϊόντα, άρα και βιοδιασπώμενα. [35, 36]

Την ίδια χρονιά στη Βόρεια Ελλάδα ξεκίνησε η αξιοποίηση του καφέ και η μετατροπή του σε βιοκαύσιμο. Τα υπολείμματα καφέ συλλέγονται από δεκάδες επιχειρήσεις εστίασης, μεταφέρονται, ξηραίνονται με φυσικό τρόπο και μετατρέπονται σε πέλετ ή χρησιμοποιούνται σε λέβητες ως βιομάζα. [37]

Ένα ακόμα οργανικό απόβλητο το οποίο δύναται να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή νέου προϊόντος είναι το μαγειρικό λάδι. Το λάδι που έχει χρησιμοποιηθεί στις απλές οικιακές κουζίνες είτε σε επαγγελματικές κουζίνες χώρων εστίασης συλλέγεται σε ειδικούς κάδους και στη συνέχεια μεταφέρεται σε κέντρα ανακύκλωσης όπου μετατρέπεται σε βιοντίζελ. Το μαγειρικό λάδι που καταλήγει στην αποχέτευση δημιουργεί προβλήματα στις σωληνώσεις κι έχει δυσμενείς επιπτώσεις για το περιβάλλον, αφού φράζει τις σωληνώσεις, προκαλεί δυσάρεστες οσμές, εμποδίζει την επεξεργασία των λυμάτων και τελικά ρυπαίνει τους υδροφορείς. Με την κατάλληλη χημική επεξεργασία μπορεί να μετατραπεί σε βιοδιασπώμενο καύσιμο. Το βιοντίζελ είναι φιλικό προς το περιβάλλον, αφού παράγει μικρότερες ποσότητες CO<sub>2</sub> κατά την καύση του σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα. [38]

Μια άλλη πρακτική που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας από απόβλητα είναι η επεξεργασία οργανικών αποβλήτων (σφαγείων, κτηνοτροφικών και πτηνοτροφικών μονάδων, ληγμένων τροφίμων κλπ). Από την επεξεργασία των οργανικών αποβλήτων παράγεται βιοαέριο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας, στερεό υπόλειμμα, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εδαφοβελτιωτικό, και υγρό χωνεμένο υπόλειμμα, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί για άρδευση. [39]

Μια άλλη προσπάθεια ένταξης περισσότερων υλικών στην κυκλική οικονομία ξεκίνησε πριν περίπου 10 χρόνια στην Ελλάδα. Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκε σταδιακά ένα δίκτυο διαχείρισης ενδυμάτων, υποδημάτων και αξεσουάρ. Τα είδη ένδυσης και υπόδησης συλλέγονται, διαλέγονται και όσα κρίνονται χαμηλής ποιότητας και ακατάλληλα για επαναχρησιμοποίηση εξάγονται σε εργοστάσια ανακύκλωσης, όπου μετατρέπονται σε ρούχα καθαρισμού, στουπιά, φόρμες εργασίας, υλικά για ηχομόνωση και θερμομόνωση, γέμιση για καθίσματα αυτοκινήτων, κλπ. Τα ρούχα που κρίνονται κατάλληλα για επαναχρησιμοποίηση διατίθενται σε κοινωνικά δίκτυα κι έτσι παρατείνεται ο χρόνος ζωής τους. Σύμφωνα με τη Recycom, το 85% των ενδυμάτων που παράγονται καταλήγουν σε χώρους διάθεσης απορριμμάτων. Με τη συμβολή του δικτύου ανακύκλωσης των ενδυμάτων, πάνω από το 95% εισάγεται στην κυκλική οικονομία και λιγότερο από το 5% των ενδυμάτων απορρίπτονται. [40]

Μια ακόμα καινοτομία που αναπτύσσεται στην Ελλάδα αντιμετωπίζει άμεσα το περιβαλλοντικό πρόβλημα της πλαστικής ρύπανσης των θαλασσών. Με την εκπαίδευση και ενθάρρυνση επαγγελματιών ψαράδων να συγκεντρώνουν τα πλαστικά που συλλέγουν από τη θάλασσα μαζί με τα ψάρια, χιλιάδες κιλά πλαστικού ανασύρονται από το βυθό της θάλασσας καθημερινά. Επίσης, συλλέγεται ο κατεστραμμένος αλιευτικός εξοπλισμός των ψαράδων ώστε να αποφευχθεί η κατάληξή του στο υδάτινο οικοσύστημα. Έπειτα, σε συνεργασία με οργανισμούς κι εταιρείες, το συγκεντρωμένο πλαστικό επανεισάγεται στην κυκλική οικονομία μέσω της μετατροπής του σε νέα προϊόντα. Ενδεικτικά, το PET πλαστικό μετατρέπεται σε ρούχα και ο αλιευτικός εξοπλισμός (δίχτυα) μετατρέπεται σε μαγιό και κάλτσες. [41]

## 2.4.2 Ανακύκλωση αποτοσίγαρων

Τα αποτοσίγαρα μελετώνται σε παγκόσμια κλίμακα κι έχουν αναπτυχθεί πρακτικές επεξεργασίας αυτών, με σκοπό την αξιοποίηση ενός τόσο επιβλαβούς αποβλήτου και την απαλλαγή του περιβάλλοντος από τις επιπτώσεις που επιφέρει η απόρριψή του.

Στην Ελλάδα υπάρχει ένα συνεχώς αναπτυσσόμενο δίκτυο συλλογής αποτοσίγαρων, το οποίο επεκτείνεται όλο και περισσότερο. Με τη συνεργασία διαφόρων Δήμων και χορηγών, τοποθετούνται ειδικοί κάδοι συλλογής αποτοσίγαρων σε Δημόσιους χώρους, όπου καπνιστές σβήνουν και απορρίπτουν τα αποτοσίγαρα ώστε αυτά να μην αποτελέσουν κίνδυνο ρύπανσης για το περιβάλλον. Στη συνέχεια διαχωρίζεται το φίλτρο από το χαρτί και τον καπνό. Τα φίλτρα μετατρέπονται σε βιομηχανικά προϊόντα, όπως πλαστικές παλέτες ενώ το χαρτί, ο καπνός και η στάχτη κομποστοποιούνται για την παραγωγή λιπάσματος. Η διαδικασία της ανακύκλωσης πραγματοποιείται μόνο στο εξωτερικό, σε χώρες όπως η Γαλλία και η Γερμανία, αφού στην Ελλάδα δεν υπάρχει ακόμα η τεχνολογία και οι εγκαταστάσεις για την επεξεργασία αυτών των αποβλήτων. [9]

## 2.5 Θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων

Μερικές διαδεδομένες μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων είναι οι θερμικές μέθοδοι. Οι συγκεκριμένες μέθοδοι χρησιμοποιούν τη θέρμανση με σκοπό τη μείωση του όγκου των αποβλήτων, τη μετατροπή τους σε αβλαβή υλικά και τη χρήση της περιεχόμενης σε αυτά ενέργειας ως θερμότητα, ατμό ή ηλεκτρική ενέργεια. Κατά τη θερμική επεξεργασία το αρχικό υλικό μετατρέπεται σε ένα προϊόν διαφορετικό ως προς την όψη και τις ιδιότητες (πορώδες, ειδική επιφάνεια, ευθραυστότητα). Οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες του υλικού αλλάζουν προσδίδοντας νέες δυνατότητες αξιοποίησης του. Η περιεκτικότητα του υλικού σε υγρασία μειώνεται, το υλικό ομογενοποιείται και αποκτά υψηλότερη θερμική αξία. Μελέτες έχουν αποδείξει ότι θερμικές τεχνολογίες σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες δίνουν τη δυνατότητα καταστροφής οργανικών ρύπων παράλληλα με την σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων. Μερικές θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας είναι η πυρόλυση, η αεριοποίηση, η αποτέφρωση και η υδροθερμική επεξεργασία. [5, 42, 43]

### 2.5.1 Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι μία από τις πιο γνωστές θερμικές μεθόδους επεξεργασίας. Είναι ενδόθερμη διεργασία και για τη διεξαγωγή της απαιτείται μια εξωτερική πηγή ενέργειας, η οποία θερμαίνει το υλικό σε υψηλές θερμοκρασίες (300-900°C) απουσία μοριακού οξυγόνου. Έτσι, απομακρύνονται οι πτητικές ενώσεις και οι πολύπλοκοι υδρογονάνθρακες διασπώνται σε απλούστερες ενώσεις. Τα οργανικά μέρη της πρώτης ύλης αποσυντίθενται παράγοντας πυρολυτικά αέρια, υγρά προϊόντα σε μικρές ποσότητες (έλαια) και στερεά προϊόντα πλούσια σε άνθρακα (char). Η αναλογία των προϊόντων εξαρτάται από τη σύσταση της πρώτης ύλης, το ρυθμό θέρμανσης, τη θερμοκρασία πυρόλυσης, την περιβάλλουσα ατμόσφαιρα και το χρόνο αντίδρασης.

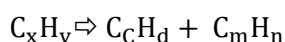
Για παράδειγμα, με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνονται το υγρό κλάσμα και το στερεό υπόλειμμα και αυξάνονται τα αέρια προϊόντα. Θεωρείται ευρέως ως μια αποτελεσματική τεχνολογία για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από το έδαφος με αεριοποίηση ή/και καταστροφή. [4, 5]

Συνήθως η πυρόλυση έχει εμπορική εφαρμογή, αφού αξιοποιείται για την παραγωγή διαφόρων καυσίμων, διαλυτών, χημικών και άλλων προϊόντων που έχουν ως πρώτη ύλη τη βιομάζα. Για την επίτευξη της μέγιστης δυνατής απόδοσης, είναι απαραίτητη η διασφάλιση συνθηκών όσο το δυνατόν πιο κοντά στις ιδανικές. Κατά την πυρόλυση λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις: αφυδάτωση, αποπολυμερισμός, ισομερισμός, αρωματισμός, αποκαρβοξυλίωση και φόρτιση. [5]

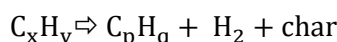
Η πυρόλυση, ανάλογα με το ρυθμό θέρμανσης του υλικού, κατηγοριοποιείται σε τρία είδη. Το πρώτο είναι η αργή ή συμβατική πυρόλυση, κατά την οποία ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας είναι της τάξης του  $0.1-1^{\circ}\text{C}/\text{s}$  και η τελική θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ  $300-700^{\circ}\text{C}$ . Το δεύτερο είναι η γρήγορη πυρόλυση με ρυθμό θέρμανσης  $10-200^{\circ}\text{C}/\text{s}$  και θερμοκρασία μεταξύ  $550-1000^{\circ}\text{C}$ . Τέλος, υπάρχει και η ακαριαία πυρόλυση, όπου η θερμοκρασία αυξάνεται εξαιρετικά γρήγορα ( $1000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ) υπό μέτρια έως υψηλή πίεση. Οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος ποικίλλουν ανάλογα με το είδος της πυρόλυσης που έχει πραγματοποιηθεί. [5]

Η διαδικασία της πυρόλυσης αποτελείται από τρία επιμέρους στάδια. Αρχικά εξατμίζεται η περιεχόμενη στο υλικό υγρασία, στη συνέχεια αρχίζει η πρωτογενής αποσύνθεση και, τέλος, πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις του επαναπολυμερισμού. [5]

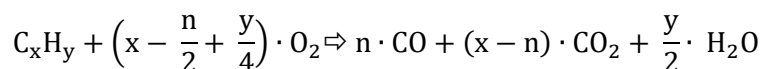
Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται πρώτα, συμπεριλαμβάνουν διασπάσεις κατά τις οποίες οργανικά συστατικά χαμηλής πτητικότητας μετατρέπονται σε άλλα συστατικά αυξημένης πτητικότητας. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι της παρακάτω μορφής:[4]



Ακόμα, πραγματοποιούνται συμπυκνώσεις, αφυδρογονώσεις και αντιδράσεις σχηματισμού δακτυλίων, οι οποίες μετατρέπουν τις οργανικές ενώσεις χαμηλής πτητικότητας σε ένα στερεό ανθρακούχο προϊόν (char) [4]:

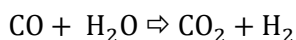
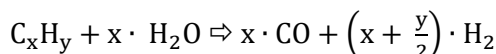


Λόγω της αδυναμίας εξασφάλισης των ιδανικών συνθηκών απουσίας οξυγόνου κατά τη διεργασία της πυρόλυσης, πραγματοποιείται μερική οξείδωση μεταξύ της πρώτης ύλης και του υπάρχοντος οξυγόνου. Έτσι σχηματίζεται μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα. [4]:

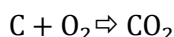
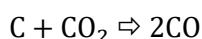
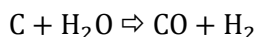


Αν υπάρχουν πτητικές και ημι-πτητικές ουσίες στο υλικό θα πραγματοποιηθεί και θερμική εκρόφηση.

Επιπλέον, το οργανικό μέρος του υλικού μπορεί να αντιδράσει με το νερό προς παραγωγή μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. [4]



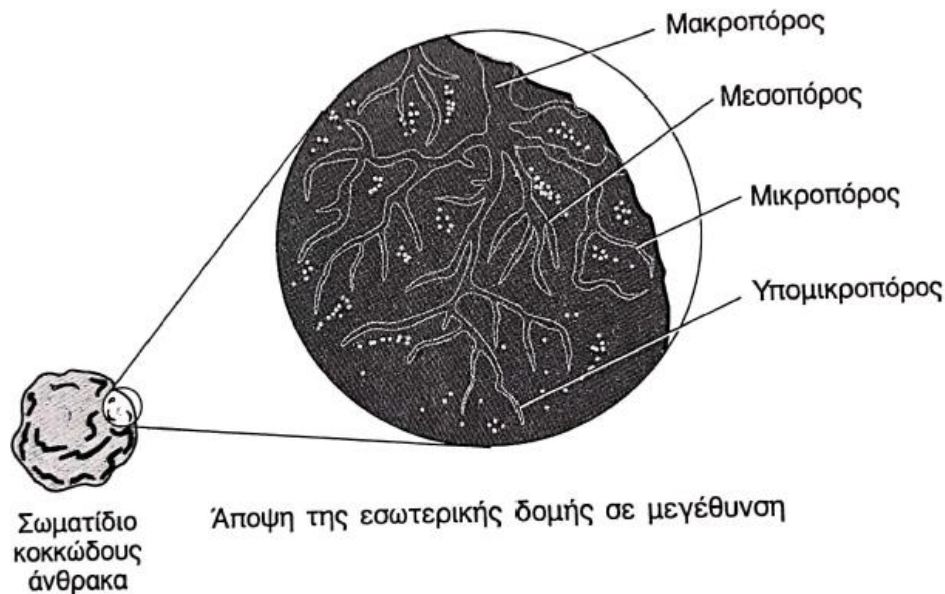
Τέλος, το στερεό ανθρακούχο προϊόν (char) της πυρόλυσης μπορεί να εξαερωθεί σε διοξείδιο του άνθρακα ή οξυγόνο [4]:



Οι αντιδράσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω πραγματοποιούνται από όλες τις οργανικές ενώσεις που συναντώνται στα προς επεξεργασία υλικά. Η σύστασή τους καθορίζει τα προϊόντα, τα οποία μπορεί να είναι μεταξύ άλλων οξείδια του αζώτου, υδρόθειο, υδροχλώριο, υδροκυάνιο κ.ά. [4]

## 2.6 Προσρόφηση

Προσρόφηση (adsorption) ονομάζεται η μεταφορά μορίων ή σωματιδίων που περιέχονται σε ένα ρευστό (υγρό ή αέριο) μέσο στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού μέσου (adsorbent). Προσροφούμενη ουσία (adsorbate) είναι η ουσία που μεταφέρεται από τη ρευστή φάση στη διεπιφάνεια του στερεού. Η ουσία συγκρατείται μέσω δυνάμεων έλξης μεταξύ των μορίων του ρευστού και του στερεού. Η διεργασία της προσρόφησης πραγματοποιείται σε επιμέρους στάδια. Η μακρομεταφορά, το πρώτο στάδιο, αφορά την κίνηση της προσροφούμενης ουσίας διαμέσου του υγρού μέσου προς τη διεπιφάνεια υγρού/στερεού με εξαναγκασμένη ροή και διάχυση. Η μικρομεταφορά, το δεύτερο στάδιο της προσρόφησης, αφορά τη διάχυση της ουσίας διαμέσου του συστήματος των μακροπόρων του στερεού προσροφητή προς τις θέσεις προσρόφησης στους μικροπόρους και στο στερεό. (Εικόνα 2.5) [44, 45]



Εικόνα 2.5: Θέσεις προσρόφησης σε μακροπόρους (macropores), μεσοπόρους (mesopores), μικροπόρους (micropores) και υπερμικροπόρους (submicropores) σε ενεργό άνθρακα [44]

Ανάλογα με το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ του στερεού προσροφητή και της προσροφημένης ουσίας, η προσρόφηση διακρίνεται σε δυο κατηγορίες: στη φυσική και τη χημική. Φυσική ρόφηση πραγματοποιείται όταν αναπτύσσονται δυνάμεις συγκράτησης τύπου van der Waals, ενώ χημική ρόφηση, ή αλλιώς χημειορόφηση, πραγματοποιείται όταν οι δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια της ουσίας στην επιφάνεια του στερεού είναι δυνάμεις χημικού δεσμού, δηλαδή συνεισφέρουν ηλεκτρόνια αμφοτέρως η επιφάνεια και η προσροφούμενη ουσία. [45]

Η προσρόφηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό αερίων ή υγρών μίγμάτων, αφού βασίζεται στην ιδιότητα ορισμένων προσροφητών να προσροφούν εκλεκτικά στην επιφάνειά τους, φυσικά ή χημικά, κάποια συστατικά του μίγματος. Τα προσροφητικά υλικά έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, η οποία μπορεί να φτάσει ως τα 1000 m<sup>2</sup>/g. [45]

Συνήθως οι προσροφητές χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση στερεών κλινών, διαμέσου των οποίων ρέει ένα ρευστό μίγμα προς διαχωρισμό των συστατικών του. Όταν τα στερεά σωματίδια του προσροφητή κορεστούν από την προσροφημένη ουσία, δεν είναι εφικτός περαιτέρω διαχωρισμός. Για αυτό το λόγο πολλές φορές χρησιμοποιούνται περισσότερες από μία κλίνες που λειτουργούν κυκλικά, ώστε όταν η μια κορεστεί να χρησιμοποιηθεί κάποια άλλη διαθέσιμη. [45]

Ένα παράδειγμα προσρόφησης που μπορεί να δοθεί για την καλύτερη κατανόηση της διεργασίας είναι αυτό της απομάκρυνσης ενός συστατικού από ένα διάλυμα με χρήση κονιορτοποιημένου ενεργού άνθρακα. Αν σε έναν αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας (batch) προστεθεί μια ποσότητα κονιορτοποιημένου ενεργού άνθρακα, η έκφραση που προκύπτει για την ισορροπία, δηλαδή την κατάσταση όπου έχει ολοκληρωθεί η μεταφορά μάζας είναι η ακόλουθη: [44]

$$\text{Ποσότητα που προσροφήθηκε} = \text{Αρχική ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας} - \text{Τελική ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας}$$



Ή αλλιώς:

$$q_e M = V C_0 - V C_e$$

Όπου  $q_e$ : η μάζα της προσροφούμενης ουσίας ανά μάζα προσροφητικού μέσου μετά την ισορροπία (mg/g)

$M$ : η μάζα του προσροφητικού μέσου (g)

$V$ : ο όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα (L)

$C_0$ : αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας (mg/L)

$C_e$ : τελική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην ισορροπία (mg/L)

Λύνοντας ως προς  $q_e$ :

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

Έτσι μπορεί να υπολογιστεί η προσροφητική ικανότητα του στερεού ( $q_e$ ), η οποία είναι ένα σημαντικό μέγεθος που υπολογίζεται κατά τη μελέτη της προσρόφησης και χρησιμοποιείται ενδεικτικά ως συγκριτικός δείκτης μεταξύ προσροφητών. Επίσης, χρησιμοποιείται κατά την εφαρμογή μοντέλων. [44]

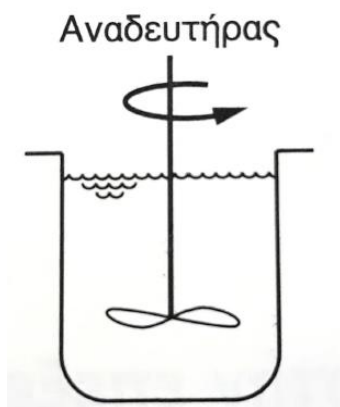
Η διεργασία της προσρόφησης περιγράφεται από μαθηματικές εκφράσεις της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή ( $q_e$ ) συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα ( $C_e$ ), σε συνθήκες ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία. Αυτές οι μαθηματικές εκφράσεις λέγονται ισόθερμες προσρόφησης. Οι πιο σημαντικές είναι η Γραμμική Ισόθερμη, η Ισόθερμη Freundlich και η Ισόθερμη Langmuir. [45]

## 2.7 Αντιδραστήρας ασυνεχούς λειτουργίας (batch reactor)

Ένα κριτήριο κατηγοριοποίησης των διαφόρων αντιδραστήρων είναι ο τρόπος ή τύπος λειτουργίας του. Ένας από τους βασικούς τύπους αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι ο αντιδραστήρας ασυνεχούς λειτουργίας ή αντιδραστήρας διαλείποντος έργου (batch reactor). Αποτελείται από ένα κλειστό δοχείο σταθερού όγκου, μέσα στο οποίο πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις. Κάποια από τα μαγειρικά σκεύη (κατσαρόλα, χύτρα) που χρησιμοποιούνται στην καθημερινότητα λειτουργούν με τον ίδιο τρόπο και είναι η πιο απλή μορφή ενός τέτοιου αντιδραστήρα. Οι εργαστηριακοί αντιδραστήρες έχουν διαφορετική διάταξη, ώστε να μπορεί να σφραγίζει καλά το πώμα και να διατηρείται η επιθυμητή πίεση στο εσωτερικό του, αφού οι συνθήκες

πραγματοποίησης μιας αντίδρασης παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή των προϊόντων. Χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της συμπεριφοράς ρευστών με υλικά υπό διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης και για την παραγωγή μικρών ποσοτήτων υλικών υψηλής αξίας, όπως γίνεται στην κυτταρική καλλιέργεια, τη σύνθεση πολυμερών και την κρυστάλλωση. Ο αντιδραστήρας διαλείποντος έργου συναντάται σε πολλές παραγωγικές εγκαταστάσεις, όπως διυλιστήρια, μεταλλουργικές και φαρμακευτικές βιομηχανίες. Χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος παραγωγής και υψηλό κόστος λειτουργίας. [44, 46]

Ο αντιδραστήρας αυτός θεωρείται κλειστό σύστημα, αφού σε αυτόν δεν εισέρχεται ούτε εξέρχεται ροή κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Αντιθέτως, τα αντιδρώντα υλικά εισέρχονται στον αντιδραστήρα στην αρχή ( $t=0$ ), καθορίζονται οι συνθήκες της διεργασίας (πίεση, θερμοκρασία, ανάδευση, κλπ) κι έπειτα αφήνεται η διεργασία να λάβει χώρα ανεπηρέαστη από εξωτερικούς παράγοντες. Το περιεχόμενο του αντιδραστήρα αναδεύεται συνεχώς ώστε η συγκέντρωση των αντιδρώντων και η θερμοκρασία να είναι ανεξάρτητες της θέσης στον αντιδραστήρα (Εικόνα 2.6). [44, 46]



Εικόνα 2.6: Ενδεικτική διάταξη αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας [44]

### 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 3.1 Περιγραφή

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας ήταν η παραγωγή εξανθρακώματος από φίλτρα τσιγάρων και η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του εξανθρακώματος μέσω πειραμάτων προσρόφησης.

Το υπό μελέτη υλικό συλλέχθηκε από τακτικό καπνιστή και πρόκειται για καπνισμένα φίλτρα τσιγάρων.

Πριν την επεξεργασία, το φίλτρο διαχωρίστηκε από τον καπνό και το χάρτινο περίβλημα του τσιγάρου, πλύθηκε για την απομάκρυνση ρύπων που τυχόν κατακρατήθηκαν κατά το κάπνισμα και ξηράνθηκε στους 100 °C για 24 ώρες. Έπειτα, τεμαχίστηκε σε μικρότερα κομμάτια με ψαλίδι και ακολούθησε ο χαρακτηρισμός του υλικού. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκε η υγρασία, η τέφρα και η πτητική ύλη.

Μετά την ολοκλήρωση του χαρακτηρισμού, το υλικό πυρολύθηκε στους 300 °C κι έπειτα ενεργοποιήθηκε στους 800 °C παρουσία υδροξειδίου του καλίου (KOH). Στη συνέχεια ξεπλύθηκε με HCl για την απομάκρυνση των ανθρακικών αλάτων, ξηράθηκε πάλι και ακολούθησαν τα πειράματα προσρόφησης. Επίσης, για την πληρέστερη περιγραφή και μελέτη του στερεού πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας (BET) και οι αναλύσεις SEM-EDS και XPS του στερεού.



Εικόνα 3.1: Καπνισμένα τσιγάρα

#### 3.2 Χαρακτηρισμός υλικών

##### 3.2.1 Υπολογισμός υγρασίας

Για τον υπολογισμό της υγρασίας ζυγίστηκαν ποσότητες φίλτρων και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στον φούρνο σε θερμοκρασία 100 °C για 24 ώρες, με σκοπό την ξήρανσή τους. Μετά το πέρας του καθορισμένου χρόνου, τα δοχεία τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα ώσπου να εξισορροπηθεί η θερμοκρασία τους με τη θερμοκρασία του

περιβάλλοντος και τέλος, ζυγίστηκαν ξανά. Με αυτό τον τρόπο, υπολογίστηκε το ποσοστό υγρασίας του υλικού, μέσω της απώλειας της μάζας, ως εξής:

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

Όπου:

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

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

### 3.2.2 Υπολογισμός τέφρας

Μετά τον προσδιορισμό υγρασίας, τα φίλτρα τεμαχίστηκαν με ψαλίδι και τοποθετήθηκαν σε κεραμικό χωνευτήριο για τον προσδιορισμό τέφρας. Το χωνευτήριο τοποθετήθηκε στον κλίβανο χωρίς το καπάκι του, με ποσότητα 0.2g υλικού. Εκεί παρέμεινε στους  $550 \pm 25$  °C για 1 ώρα και στο τέλος ζυγίστηκε ξανά. Με αυτό τον τρόπο, υπολογίστηκε το ποσοστό τέφρας του υλικού ως εξής:

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

Όπου:

A: η μάζα του χωνευτηρίου και της τέφρας σε g

B: η μάζα του χωνευτηρίου σε g

C: η αρχική μάζα του δείγματος σε g

### 3.2.3 Υπολογισμός πτητικής ύλης

Για τον προσδιορισμό της πτητικής ύλης επί ξηρού χρησιμοποιήθηκε ξανά πορσελάνινο χωνευτήριο, στο οποίο ζυγίστηκε περίπου 1g του υλικού. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε στον κλίβανο, όπου και παρέμεινε στους 850 °C για 7 min και στο τέλος ζυγίστηκε ξανά. Με αυτό τον τρόπο, υπολογίστηκε το ποσοστό πτητικής ύλης του υλικού ως εξής:

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

Όπου:

A: η αρχική μάζα του δείγματος σε g

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

### 3.2.4 Υπολογισμός μόνιμου άνθρακα

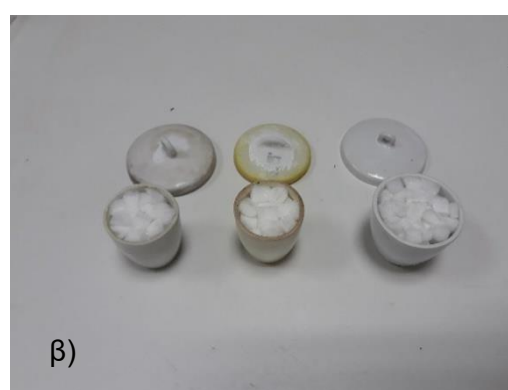
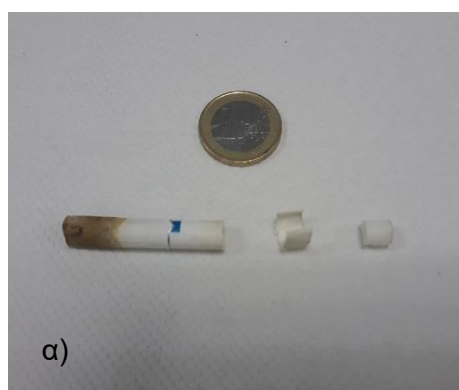
Ο προσδιορισμός του ποσοστού του μόνιμου άνθρακα γίνεται βάσει των τιμών τέφρας και πτητικής ύλης, ως εξής:

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

## 3.3 Παραγωγή εξανθρακώματος

### Συλλογή πρώτης ύλης και προετοιμασία

Για να γίνει η παρασκευή του εξανθρακώματος, αρχικά συλλέχθηκαν χρησιμοποιημένα τσιγάρα. Στη συνέχεια διαχωρίστηκε το φίλτρο από τον καπνό και από το εξωτερικό χάρτινο περίβλημα. Τα χρησιμοποιημένα φίλτρα ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και ξηράνθηκαν σε φούρνο στους 100°C για 24 h. Στη συνέχεια όλα τα φίλτρα τεμαχίστηκαν με ψαλίδι σε μικρά κομμάτια και τοποθετήθηκαν πεπιεσμένα σε κεραμικά χωνευτήρια πριν πυρολυθούν.



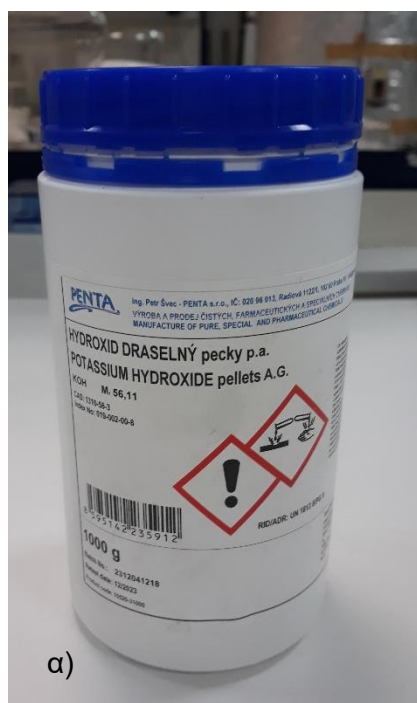
Εικόνα 3.2: α) Διαχωρισμός του φίλτρου από το τσιγάρο, β) Συμπίεση των φίλτρων σε κεραμικά χωνευτήρια

## Πυρόλυση-Χημική ενεργοποίηση

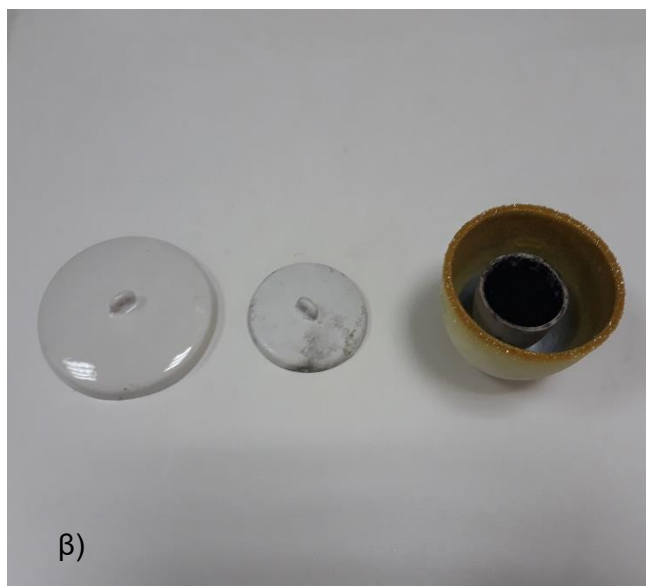
Πριν την πυρόλυση, τα κεραμικά χωνευτήρια ζυγίστηκαν άδεια σε ζυγαριά "HR-200" της AND. Η πυρόλυση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 300 °C σε κλίβανο Nabertherm (Εικόνα 3.4) για 1 h, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας περίπου 5 °C/min. Μετά την πυρόλυση, τα χωνευτήρια τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα ώσπου η θερμοκρασία στο εσωτερικό των χωνευτηρίων να εξισορροπηθεί με αυτή του εξωτερικού περιβάλλοντος. Έπειτα τα χωνευτήρια ζυγίστηκαν ξανά και η απόδοση της πυρόλυσης υπολογίστηκε σε % κατά μέσο όρο βάσει της παρακάτω εξίσωσης. Από την πυρόλυση παράχθηκε το εξανθράκωμα CB300.

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

Μετά την πυρόλυση στους 300 °C ακολούθησε χημική ενεργοποίηση του στερεού. Το εξανθράκωμα CB300 αναμίχθηκε με κονιορτοποιημένα pellets υδροξειδίου του καλίου (KOH) (Εικόνα 3.3α)) σε αναλογία 3:1 και στη συνέχεια προστέθηκε απιονισμένο νερό ώστε να σχηματιστεί μια πάστα. Για τον περιορισμό του αέρα που θα μπορούσε να εισέλθει στο δοχείο και να αντιδράσει καίγοντας το υλικό, χρησιμοποιήθηκε ένα δεύτερο κεραμικό δοχείο μεγαλύτερου μεγέθους (Εικόνα 3.3β)). Έπειτα το μίγμα πυρολύθηκε σε θερμοκρασία 800 °C για 2 h σε κλίβανο Nabertherm (Εικόνα 3.4), και παράχθηκε το προϊόν KCB300.



α)



β)

Εικόνα 3.3: α) KOH σε pellets, β) Μίγμα CB300, KOH και H<sub>2</sub>O



Εικόνα 3.4: Τοποθέτηση στον κλίβανο

### Τελικό στάδιο επεξεργασίας του στερεού

Το υλικό KCB300 που συλλέχθηκε μετά τη χημική ενεργοποίηση τοποθετήθηκε σε κωνική φιάλη με HCl συγκέντρωσης 0.1M σε αναλογία 1 g στερεού προς 100 mL διαλύματος. Το μίγμα αναδεύτηκε για 24 h σε τράπεζα ανάδευσης "GFL 3015", ώστε να απομακρυνθούν τα ανθρακικά άλατα από την επιφάνεια του στερεού. Κατόπιν, το μίγμα διηθήθηκε υπό κενό με τη χρήση διηθητικού χαρτιού και ξεπλύθηκε με απιονισμένο νερό. Έπειτα το pH του στερεού μετρήθηκε με τον μετρητή "PH 25" της εταιρίας CRISON INSTRUMENTS, S.A. και βρέθηκε ίσο με 5.4. Τέλος, το στερεό ξηράθηκε για 24 h και αποθηκεύτηκε σε αεροστεγή σακουλάκια.

### 3.4 Πειράματα προσρόφησης

Για τα πειράματα προσρόφησης, αρχικά πραγματοποιήθηκαν κάποια προκαταρκτικά πειράματα, όπου εξετάστηκε το pH και η δόση του προσροφητή. Οι συνθήκες των προκαταρκτικών πειραμάτων αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.1: Συνθήκες των προκαταρκτικών πειραμάτων

Πείραμα	Αρχική συγκέντρωση Cu (II) (ppm)	pH	T (°C)	Μάζα προσροφητή (g/L)	Χρόνος παραμονής (h)
Επίδραση pH	5	4, 5, 6	23	0.5, 1	0.5, 1, 2, 4, 24, 48
Επίδραση μάζας προσροφητή	5	4	23	0.5, 1	0.5, 1, 2, 4, 24, 48

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα προσρόφησης, βάσει των συμπερασμάτων που διεξήχθησαν από τα προκαταρκτικά πειράματα. Εξετάστηκε η επίδραση του χρόνου επαφής, της δόσης του προσροφητή και της θερμοκρασίας. Ακολουθεί πίνακας με τις συνθήκες των πειραμάτων προσρόφησης.

Πίνακας 3.2: Συνθήκες των πειραμάτων προσρόφησης

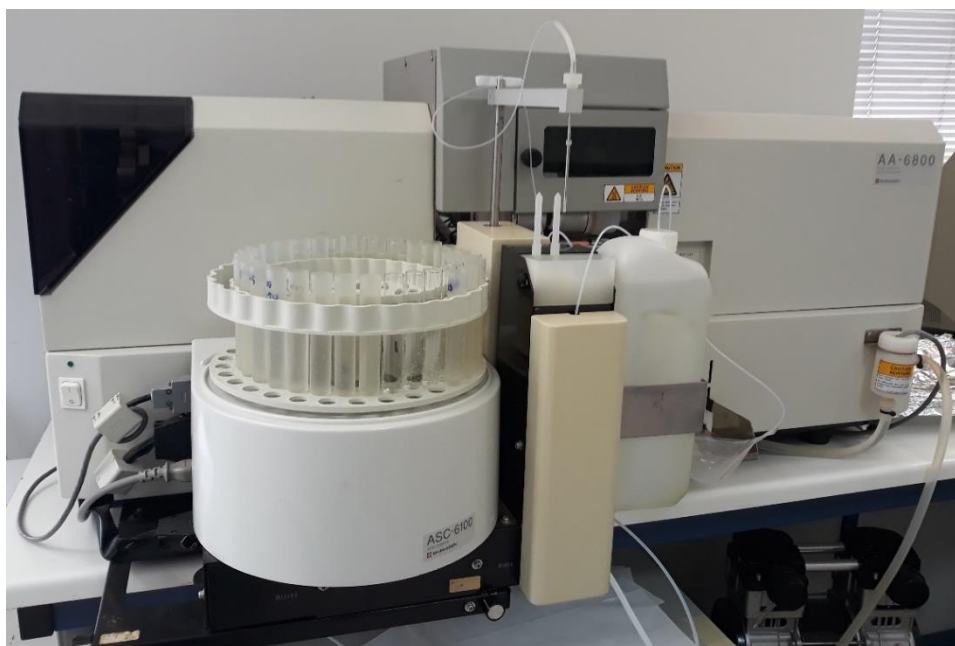
Πείραμα	Αρχική συγκέντρωση Cu (II) (ppm)	pH	T (°C)	Μάζα προσροφητή (g/L)	Χρόνος παραμονής (h)
Επίδραση χρόνου επαφής	5	6	23	0.25, 0.375, 0.5, 0.75, 1	0.5, 1, 2, 4, 24, 48
Επίδραση θερμοκρασίας	5	6	23, 35, 45	0.25, 0.375, 0.5, 0.75, 1	4
Επίδραση μάζας προσροφητή	5	6	23, 35, 45	0.25, 0.375, 0.5, 0.75, 1	0.5, 1, 2, 4, 24, 48

Για τα πειράματα προσρόφησης παρασκευάστηκε διάλυμα χαλκού συγκέντρωσης 5 ppm. Χρησιμοποιήθηκε στερεός τριένυδρος νιτρικός χαλκός ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), ο οποίος διαλύθηκε σε απιονισμένο νερό. Το pH του διαλύματος που κατασκευάστηκε ήταν ίσο με 5. Ύστερα προστέθηκε ποσότητα υδροξειδίου του νατρίου ( $\text{NaOH}$ ) ή νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ ) κατά περίπτωση, για να μεταβληθεί η τιμή του pH, ώστε έπειτα με την προσθήκη του στερεού προσροφητή το pH να εξισορροπηθεί στην επιθυμητή για την προσρόφηση τιμή (4, 5 ή 6).

#### 3.4.1 Γενική μεθοδολογία προσρόφησης

Σε δοχεία falcon τοποθετούνταν μια ποσότητα του διαλύματος χαλκού και προστίθεντο η επιθυμητή μάζα του στερεού προσροφητή. Αφήνονταν στον αναδευτήρα για ορισμένο χρονικό διάστημα κι έπειτα γινόταν διήθηση του κάθε μίγματος με nylon φίλτρα διαμέτρου πόρων  $0.45\mu\text{m}$ . Στη συνέχεια τα διαλύματα οξινίζονταν με πυκνό νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$  65%), ώστε το pH τους να μειωθεί κάτω του 2 για να είναι εφικτή η μέτρηση της συγκέντρωσής τους στο φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (AAS) “AA-6800” της SHIMADZU (Εικόνα 3.5).





Εικόνα 3.5: Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ASC-6100

### 3.4.2 Πειράματα επίδρασης χρόνου επαφής και δόσης προσροφητή

Ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω. Αναλυτικότερα, σε δοχεία falcon χωρητικότητας 40 mL τοποθετήθηκαν 20 mL του διαλύματος χαλκού και προστέθηκαν διάφορες ποσότητες στερεού KCB300 (5, 7.5, 10, 15 και 20 mg). Στη συνέχεια τα δοχεία με το μίγμα χαλκού-προσροφητή ( $\text{pH}=6$ ) αφέθηκαν στον αναδευτήρα "GFL 3015" με ταχύτητα ανάδευσης 200 rpm για ορισμένα χρονικά διαστήματα (0.5h, 1h, 2h, 4h, 24h, 48h). Με το πέρας κάθε χρονικού διαστήματος έγινε διήθηση του κάθε μίγματος και το εναπομείναν διάλυμα οξινίστηκε για να αναλυθεί στη συνέχεια.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι, προτού διεξαχθούν τα πειράματα με το ενεργοποιημένο εξανθράκωμα KCB300, είχαν προηγηθεί μερικά πειράματα με το μη ενεργοποιημένο εξανθράκωμα CB300. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η προσρόφηση του χαλκού σε  $\text{pH}=4$  και  $\text{pH}=5$  για δόση προσροφητή 0.500 g/L και σε  $\text{pH}=5$  και  $\text{pH}=6$  για δόση 1.000 g/L. Τα αποτελέσματα από αυτά τα πειράματα καθόρισαν το  $\text{pH}$  του διαλύματος και το είδος του εξανθρακώματος που χρησιμοποιήθηκε στα υπόλοιπα πειράματα.

#### 3.4.2.1 Επίδραση χρόνου επαφής

Σκοπός ήταν να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση του χαλκού  $\text{Cu(II)}$  από το προσροφητικό υλικό. Για το σκοπό αυτό τοποθετήθηκε ορισμένη ποσότητα στερεού KCB300 σε 20 mL διαλύματος  $\text{Cu(II)}$  αρχικής συγκέντρωσης 5 ppm και έπειτα το διάλυμα αναδεύτηκε για 0.5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 24 h και 48 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και  $\text{pH}=6$ .

#### 3.4.2.2 Επίδραση δόσης προσροφητικού υλικού

Για να εξεταστεί η επίδραση της δόσης του προσροφητή (KCB300) προστέθηκαν ορισμένες ποσότητες αυτού (20, 15, 10, 7.5 και 5 mg) σε δοχεία που περιείχαν 20 mL διαλύματος Cu(II) αρχικής συγκέντρωσης 5 ppm και αναδεύτηκαν για ορισμένο χρόνο επαφής.

#### 3.4.3 Πειράματα επίδρασης θερμοκρασίας

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε στο υποκεφάλαιο 3.4.2. Τοποθετήθηκαν 20 mL διαλύματος Cu(II) και ορισμένες ποσότητες προσροφητικού υλικού KCB300 (5, 7.5, 10, 15 και 20 mg) σε δοχεία falcon, τα οποία αναδεύτηκαν για 4 h. Για να διατηρηθεί σταθερή η τιμή της θερμοκρασίας τα δοχεία falcon βυθίστηκαν σε υδατόλουτρο (Εικόνα 3.6), του οποίου η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 23°C, 35 °C και 45 °C.



Εικόνα 3.6: Λουτρό νερού με ανάδευση

#### 3.4.4 Υπολογισμοί

Γνωρίζοντας την αρχική και την τελική συγκέντρωση χαλκού Cu(II) στο τέλος της προσρόφησης, υπολογίστηκε η % απομάκρυνση για κάθε διάλυμα [3]:

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

Όπου: R: απομάκρυνση %

Co: η αρχική συγκέντρωση χαλκού Cu(II) στο διάλυμα σε ppm

Ce: η τελική συγκέντρωση χαλκού Cu(II) στο διάλυμα σε ppm

Επίσης, βάση των ίδιων δεδομένων, υπολογίστηκε και η προσροφητική ικανότητα  $q_e$  ως εξής [3]:

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

Όπου:

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

$C_o$ : η αρχική συγκέντρωση χαλκού Cu (II) στο διάλυμα σε ppm (mg/L)

$C_e$ : η τελική συγκέντρωση χαλκού Cu(II) στο διάλυμα σε ppm (mg/L)

$V$ : ο όγκος του διαλύματος σε L

$m$ : η μάζα του προσροφητικού υλικού σε g

### 3.4.5 Μοντέλα κινητικής προσρόφησης

Από την κινητική ανάλυση μπορεί όχι μόνο να προσδιοριστεί ο ρυθμός της ρόφησης, αλλά μπορούν να γίνουν λογικές υποθέσεις για τον επικρατέστερο μηχανισμό που λαμβάνει χώρα. Σε ένα σύστημα είναι δυνατό να δρουν ταυτόχρονα περισσότερες από μία διεργασίες, κάτι που καθιστά τον προσδιορισμό του ολικού κινητικού μοντέλου περίπλοκο. Συνήθως γίνεται η παραδοχή ότι μία από τις διεργασίες κυριαρχεί σε σχέση με τις άλλες και αποτελεί το στάδιο που καθορίζει το ρυθμό. Για τον προσδιορισμό του πιθανού μηχανισμού ρόφησης έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα. Με σκοπό να βρεθεί η κατάλληλη μαθηματική έκφραση της εξάρτησης της πορείας του φαινομένου από το χρόνο, εξετάζεται η δυνατότητα προσαρμογής των κινητικών εξισώσεων στα πειραματικά δεδομένα του προσροφητικού συστήματος. [47]

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τρία μοντέλα κινητικής των μηχανισμών προσρόφησης: το μοντέλο Ψευδο-πρώτης Τάξης, το μοντέλο Ψευδο-δεύτερης Τάξης και το μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης. Για τη μελέτη και τη σύγκριση αυτών, δημιουργήθηκαν διαγράμματα βάσει των κινητικών εξισώσεων που ακολουθούν.

#### 3.4.5.1 Μοντέλο Ψευδοπρώτης τάξης

Το μοντέλο Ψευδοπρώτης τάξης περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση.

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

Όπου:  $q_t$  η προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu (II) ανά πάσα στιγμή (mg/g)

$q_e$  η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu (II) σε κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

$k_1$  η σταθερά κινητικής πρώτης τάξης ( $h^{-1}$ )

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω σχέση για συνθήκες  $t=0$  έως  $t=t$  και  $q_i=0$  έως  $q_i=q_t$  προκύπτει:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \Rightarrow \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

ή αλλιώς:

$$\ln(q_{e,exp} - q_t) = \ln q_{e,calc} - k_1 t$$

Όπου  $q_{e,exp}$  η μέγιστη πειραματική προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu (II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

$q_{e,calc}$  η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu (II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας που υπολογίζεται από το γράφημα (mg/g) [48]

Για τη γραφική παράσταση αυτού του μοντέλου δημιουργείται διάγραμμα του φυσικού λογάριθμου της μέγιστης πειραματικής προσροφούμενης ποσότητας χαλκού Cu (II) σε κατάσταση ισορροπίας  $q_{e,exp}$  μείον την προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu (II) ανά πάσα στιγμή  $q_t$  συναρτήσει του χρόνου  $t$ . Από την κλίση της ευθείας προκύπτει η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης  $k_1$  και από την τεταγμένη της, η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή  $q_{e,calc}$ . [4]

#### 3.4.5.2 Μοντέλο Ψευδοδεύτερης τάξης

Το συγκεκριμένο μοντέλο προβλέπει τη συμπεριφορά καθ' όλη τη διάρκεια της προσρόφησης και εκφράζεται ως εξής [48]:

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

όπου  $q_t$  η προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu (II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή ανά πάσα στιγμή (mg/g)

$q_e$  η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu (II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

$k_2$  η σταθερά κινητικής ψευδοδεύτερης τάξης ( $g \cdot mg^{-1} h^{-1}$ )

Ολοκληρώνοντας με οριακές συνθήκες  $t=0$  έως  $t=t$  και  $q_i=0$  έως  $q_i=q_t$  και γραμμικοποιώντας την εξίσωση προκύπτει [47, 48, 49]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_{e,calc}}$$

όπου  $q_{e,calc}$  η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu (II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας που υπολογίζεται από το γράφημα (mg/g)

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου, δημιουργείται διάγραμμα του πηλίκου του χρόνου προς την προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu(II) ανά μάζα προσροφητή ανά πάσα στιγμή  $t/q_t$  συναρτήσει του χρόνου  $t$ . Από την κλίση της ευθείας προκύπτει η προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή  $q_e$  και από την τεταγμένη ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης  $h=k_2 q_e^2$ , από τον οποίο υπολογίζεται η σταθερά ρυθμού  $k_2$ . [4]

#### 3.4.5.3 Μοντέλο Διασωματιδιακής διάχυσης

Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η προσρόφηση μιας ουσίας σε ένα προσροφητικό υλικό πραγματοποιείται σε τρία στάδια:

Το πρώτο είναι η εξωτερική επιφανειακή προσρόφηση ή στιγμιαία προσρόφηση, που λαμβάνει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια.

Το δεύτερο είναι η σταδιακή διάχυση μέσα στους πόρους. Ο απαιτούμενος χρόνος για αυτό το βήμα συνήθως εξαρτάται από μεταβλητές του συστήματος (όπως είναι η συγκέντρωση του διαλύματος, η θερμοκρασία, και το μέγεθος του σωματιδίου του προσροφητή), οι οποίες δεν είναι πάντα εύκολο να προβλεφθούν ή να ελεγχθούν.

Το τρίτο στάδιο, που είναι και το τελευταίο, δηλαδή το στάδιο της ισορροπίας, είναι η διάχυση της ουσίας από τους μεγαλύτερους πόρους στους μικρότερους (διασωματιδιακή διάχυση). Σε αυτό το στάδιο ο ρυθμός της προσρόφησης μειώνεται. [50]

Η σχέση που περιγράφει το συγκεκριμένο μοντέλο είναι η εξής [49, 50]:

$$q_t = k_3 t^{1/2} + C$$

Όπου : C η σταθερά διασωματιδιακής διάχυσης (mg/g)

$q_t$ : η προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu (II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή ανά πάσα στιγμή (mg/g)

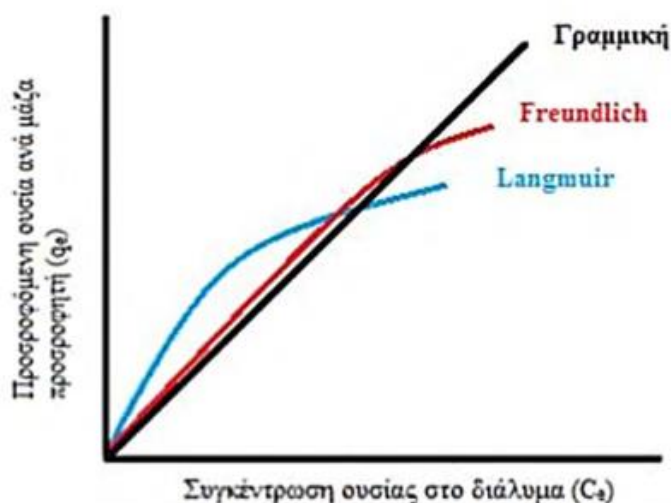
$k_3$ : η σταθερά του ρυθμού διασωματιδιακής διάχυσης (mg/(g<sup>1/2</sup>h<sup>1/2</sup>))

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου, δημιουργείται διάγραμμα της προσροφούμενης ποσότητας χαλκού Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή ανά πάσα στιγμή  $q_t$  συναρτήσει της μεταβλητής  $t^{1/2}$ . Από την κλίση της ευθείας προκύπτει η διασωματιδιακή σταθερά του ρυθμού διάχυσης  $k_3$  και από την τεταγμένη η τιμή της σταθεράς C. [3]

### 3.4.6 Μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης

Καθώς μια ουσία προσροφάται σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωσή της πάνω στην επιφάνεια αυξάνεται μέχρι μιας τιμής. Από εκεί κι έπειτα, επιπλέον προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Επομένως η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας και η συγκέντρωση της ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή φτάνουν σε μια ισορροπία. Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή  $q_e$  και η συγκέντρωση της ελεύθερης ουσίας στο διάλυμα  $C_e$  συνδέονται με μια σχέση που ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Επομένως, η ισόθερμη προσρόφησης εκφράζει τη σχέση ισορροπίας ανάμεσα στη συγκέντρωση στην προσροφημένη φάση και την υγρή. [47]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν συνολικά τρεις ισόθερμες προσρόφησης: η Γραμμική Ισόθερμη, η Ισόθερμη Freundlich και η Ισόθερμη Langmuir. Παρακάτω παρουσιάζεται διάγραμμα με τη γραφική απεικόνιση των τριών ισόθερμων και στη συνέχεια επεξηγείται αναλυτικά το κάθε μοντέλο.



Διάγραμμα 3.1: Γραφική απεικόνιση των τριών ισόθερμων [49]

#### 3.4.6.1 Μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο της γραμμικής Ισόθερμης είναι η εξής [3, 49]:

$$q_e = K_d C_e$$

Όπου :  $q_e$  η προσροφημένη ποσότητα ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή στην κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

$C_e$ : η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας (mg/L).

$K_d$ : ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης (L/g).

Για τη γραφική παράσταση αυτού του μοντέλου κατασκευάζεται διάγραμμα της προσροφημένης ποσότητας χαλκού Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή στην κατάσταση ισορροπίας  $q_e$  συναρτήσει της συγκέντρωσης του χαλκού Cu(II) στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας  $C_e$ . Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης  $K_d$  είναι ίσος με την κλίση της ευθείας και υποδηλώνει την τάση προσρόφησης στο προσροφητικό μέσο. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής  $K_d$  τόσο μεγαλύτερη τάση προσρόφησης παρουσιάζει ο χαλκός Cu(II), ενώ όσο μικρότερος είναι ο συντελεστής  $K_d$  τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του χαλκού Cu(II) να παραμείνει στο διάλυμα. [3, 49]

#### 3.4.6.2 Μοντέλο Ισόθερμης Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich έχει εκθετική μορφή. Σύμφωνα με την υπόθεση στην οποία βασίζεται το μοντέλο, η ποσότητα της ουσίας που πρόκειται να προσροφηθεί από το προσροφητικό μέσο αυξάνεται όσο αυξάνεται και η συγκέντρωση της ουσίας στο υδατικό διάλυμα. Είναι βέβαιο όμως ότι πρακτικά υπάρχει κάποιο ανώτατο όριο της μάζας που μπορεί να προσροφηθεί. Συνεπώς το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για να περιγράψει την προσρόφηση σε χαμηλές ή μεσαίες συγκεντρώσεις. Η μαθηματική σχέση που περιγράφει την ισόθερμη Freundlich είναι η ακόλουθη:

$$q_e = KC_e^{1/n}$$

Όπου  $q_e$  η προσροφημένη ποσότητα ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή στην κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

$K$  ο συντελεστής κατανομής Freundlich (εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού ( $m^3/kg$ )<sup>1/n</sup>)

$1/n$ : αδιάστατη παράμετρος (αποτελεί ένδειξη της ενέργειας της προσρόφησης)

Λογαριθμώντας την παραπάνω εξίσωση, προκύπτει η γραμμικοποιημένη μορφή της ισόθερμης Freundlich:

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

Για τη γραφική παράσταση δημιουργείται διάγραμμα του λογάριθμου της προσροφούμενης ποσότητας χαλκού Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή  $\log q_e$  συναρτήσει του λογάριθμου της τελικής συγκέντρωσης χαλκού Cu(II) στο διάλυμα  $\log C_e$ . Από την κλίση της ευθείας προκύπτει η παράμετρος  $1/n$  και από την τεταγμένη ο συντελεστής κατανομής  $K$ . [49]

### 3.4.6.3 Μοντέλο Ισόθερμης Langmuir

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Langmuir είναι η εξής:

$$q_e = \frac{QbC_e}{1 + bC_e}$$

Όπου:  $q_e$ : η μάζα της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg/g),

$C_e$ : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα (mg/L),

$b$ : η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης (L/mg)

$Q$ : η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας (mg/mg)

Η γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης είναι η παρακάτω:

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

Για τη γραφική παράσταση του μοντέλου δημιουργείται διάγραμμα του πηλίκου της τελικής συγκέντρωσης χαλκού Cu(II) στο διάλυμα προς την προσροφούμενη ποσότητα χαλκού Cu(II) ανά μονάδα μάζας προσροφητή  $C_e/q_e$  συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης χαλκού Cu(II) στο διάλυμα  $C_e$ . Οι παράμετροι  $Q$  και  $b$  υπολογίζονται από την κλίση και το σημείο τομής με τον άξονα  $y$  αντίστοιχα. [3, 47]

## 3.5 Αναλυτικές τεχνικές

### 3.5.1 Προσδιορισμός pH

Για τον προσδιορισμό pH των υλικών, χρησιμοποιήθηκε η φορητή συσκευή «pH 25» της εταιρείας «Crison Instruments, S.A». Για τη μέτρηση, ζυγίστηκε το υλικό και ύστερα αναμίχθηκε με απιονισμένο νερό μέσα σε δοχείο, σε αναλογία στερεού προς υγρό 1:10. Αφού αναδεύτηκε το υδατικό αυτό διάλυμα για 10 λεπτά, έγινε η μέτρηση του pH του τοποθετώντας την άκρη της συσκευής στο υγρό και περιμένοντας να σταθεροποιηθεί η τιμή του.



### 3.5.2 Προσδιορισμός Ειδικής Επιφάνειας (BET)

Η ειδική επιφάνεια αποτελεί την επιφάνεια ενός υλικού ανά μονάδα βάρους ( $m^2/g$ ). Η ειδική επιφάνεια και τα πορώδη χαρακτηριστικά του υλικού προσδιορίστηκαν με την μέθοδο Brunauer-Emmett-Teller (BET), δηλαδή με την προσρόφηση των μορίων ενός αδρανούς αερίου στην επιφάνειά του. Το αδρανές αέριο που χρησιμοποιείται συνήθως είναι το αέριο άζωτο ( $N_2$ ). Γνωρίζοντας τη διατομή του μορίου και τον αριθμό των μορίων που απαιτούνται για τη μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας του πορώδους υλικού είναι δυνατόν να υπολογιστεί η επιφάνειά του. Η ποσότητα του αερίου που προσροφάται μπορεί να προσδιοριστεί με τεχνικές που βασίζονται στη μέτρηση είτε της ποσότητας αερίου που απομακρύνεται από την αέρια φάση είτε της ποσότητας του αερίου που λαμβάνεται από το στερεό. Στην πράξη, προσδιορίζεται η ποσότητα αερίου που προσροφήθηκε για διάφορες πιέσεις ισορροπίας και κατασκευάζονται οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις (ισόθερμες προσρόφησης). Για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας του πορώδους υλικού χρησιμοποιούνται τα δεδομένα προσρόφησης-εκρόφησης  $N_2$ . [51]

Πρακτικά, αρχικά ζυγίζεται η ποσότητα του υλικού (0.1g). Έπειτα το δείγμα ξηραίνεται για 10-12 ώρες στους  $100^\circ C$ . 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 του συγκεκριμένου υλικού έγιναν με τη χρήση του μηχανήματος NOVA 2200, QUANTACHROME.

### 3.5.3 Αναλύσεις SEM-EDS

Οι αναλύσεις SEM έγιναν με χρήση μικροσκοπίων ηλεκτρονικής σάρωσης στο 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 EDS προκύπτει η ποσοστιαία χημική δομή του κάθε υλικού.

### 3.5.4 Αναλύσεις XPS

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων (X-ray photoelectron spectroscopy-XPS) είναι μια ποσοτική φασματοσκοπική τεχνική επιφανειακά ευαίσθητη, βασισμένη στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Μπορεί να προσδιορίσει τα στοιχεία που υπάρχουν σε ένα υλικό (στοιχειακή σύνθεση) ή που καλύπτουν την επιφάνειά του, καθώς και τη χημική τους κατάσταση. Επίσης προσδιορίζει τη συνολική ηλεκτρονιακή δομή και την πυκνότητα των ηλεκτρονιακών καταστάσεων στη υλικό. Είναι σημαντική τεχνική γιατί

δείχνει τα παρόντα στοιχεία και τα στοιχεία που είναι συνδεδεμένα σε αυτά. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία γραμμικού προφίλ της στοιχειακής σύνθεσης κατά μήκος της επιφάνειας, ή σε βάθος αυτής όταν συνδυάζεται με χάραξη δέσμης ιόντων. Συνήθως χρησιμοποιείται για την ανάλυση ανόργανων ουσιών, κραμάτων μετάλλων, ημιαγωγών, πολυμερών, καταλυτών, γυαλιών, κεραμικών κ.ά. [52]

### 3.5.5 Αναλύσεις Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

Αυτές οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ASC-6100. Ο συγκεκριμένος αναλυτής μετατρέπει το υγρό διάλυμα σε ατμό μέσω φλόγας και, εκπέμποντας ακτινοβολία που απορροφάται από την ουσία που θέλουμε να μετρήσουμε ( $\text{Cu(II)}$ ), μετρά σε κάθε δείγμα την απορροφημένη από τα άτομα της ουσίας ακτινοβολία. Βάσει πρότυπων διαλυμάτων χαλκού  $\text{Cu(II)}$  συγκεντρώσεων 0.5, 1, 2, 3, 5 ppm κατασκευάστηκε μια καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία συσχέτιζε τη συγκέντρωση του χαλκού με την απορρόφηση. Έτσι, μετρώντας έπειτα την τιμή της απορρόφησης στο κάθε διάλυμα ήταν δυνατό να υπολογιστεί η συγκέντρωση του χαλκού σε αυτό.

## 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Παρακάτω παρατίθενται, επεξηγούνται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης.

### 4.1 Πυρόλυση και Χημική Ενεργοποίηση

Για την παραγωγή των στερεών CB300 και KCB300 πραγματοποιήθηκε πυρόλυση στους 300°C και χημική ενεργοποίηση στους 800°C με KOH. Από τη ζύγιση της πρώτης ύλης και του τελικού προϊόντος για κάθε διεργασία προέκυψαν τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1:Αποδόσεις πυρόλυσης και χημικής ενεργοποίησης

Απόδοση πυρόλυσης %	Απόδοση χημικής ενεργοποίησης %
26.14	70.23

Από την απόδοση της πυρόλυσης παρατηρείται σημαντική απώλεια μάζας, η οποία οφείλεται στην παραγωγή αερίων προϊόντων και στην αποσύνθεση του οργανικού περιεχομένου. Η χημική ενεργοποίηση βλέπουμε ότι έχει σημαντικά μεγαλύτερη απόδοση από την πυρόλυση.

### 4.2 Χαρακτηρισμός υλικών

Από την πειραματική διαδικασία χαρακτηρισμού του ενεργοποιημένου εξανθρακώματος KCB300 προέκυψαν τα δεδομένα που αναγράφονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2:Χαρακτηριστικά ενεργοποιημένου εξανθρακώματος

Τέφρα %	Πτητική ύλη επί ξηρού %	Μόνιμος άνθρακας %
1.21	58.27	40.52

Για τα εξανθρακώματα που παράχθηκαν από την πυρόλυση (CB300) και τη χημική ενεργοποίηση (KCB300), έγιναν αναλύσεις με την μέθοδο BET με σκοπό τον υπολογισμό της ειδικής τους επιφάνειας ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), τον συνολικό όγκο πόρων ( $\text{mL/g}$ ), τον όγκο των μικροπόρων ( $\text{mL/g}$ ), καθώς και το μικροπορώδες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3:Ειδική επιφάνεια BET

Δείγμα	BET ειδική επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Συνολικός όγκος πόρων (mL/g) (P/P <sub>0</sub> 0.95-0.96)	Όγκος μικροπόρων (mL/g) (t-plot)	Μικροπορώδες* %
CB300	56	0.07	<0.01	<14
KCB300	164	0.11	0.07	67

\*Διάμετρος πόρων<0.2 nm [53, 54]

Από τον Πίνακα 4.3 γίνεται σαφές πως η χημική ενεργοποίηση με το KOH έχει βελτιώσει τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του στερεού, αφού η ειδική επιφάνεια έχει σχεδόν τριπλασιαστεί. Επίσης, αύξηση παρατηρούμε και στο συνολικό όγκο πόρων, στον όγκο των μικροπόρων και στο μικροπορώδες. Είναι γνωστό ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο όγκος των μικροπόρων τόσο αυξάνει και η προσροφητική του ικανότητα λόγω της μεγαλύτερης ενεργής περιοχής. Συμπερασματικά, το υλικό μετά την ενεργοποίηση με KOH εμφανίζει καλύτερα χαρακτηριστικά και συνεπώς αναμένεται να είναι αποδοτικότερο ως προσροφητής.

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

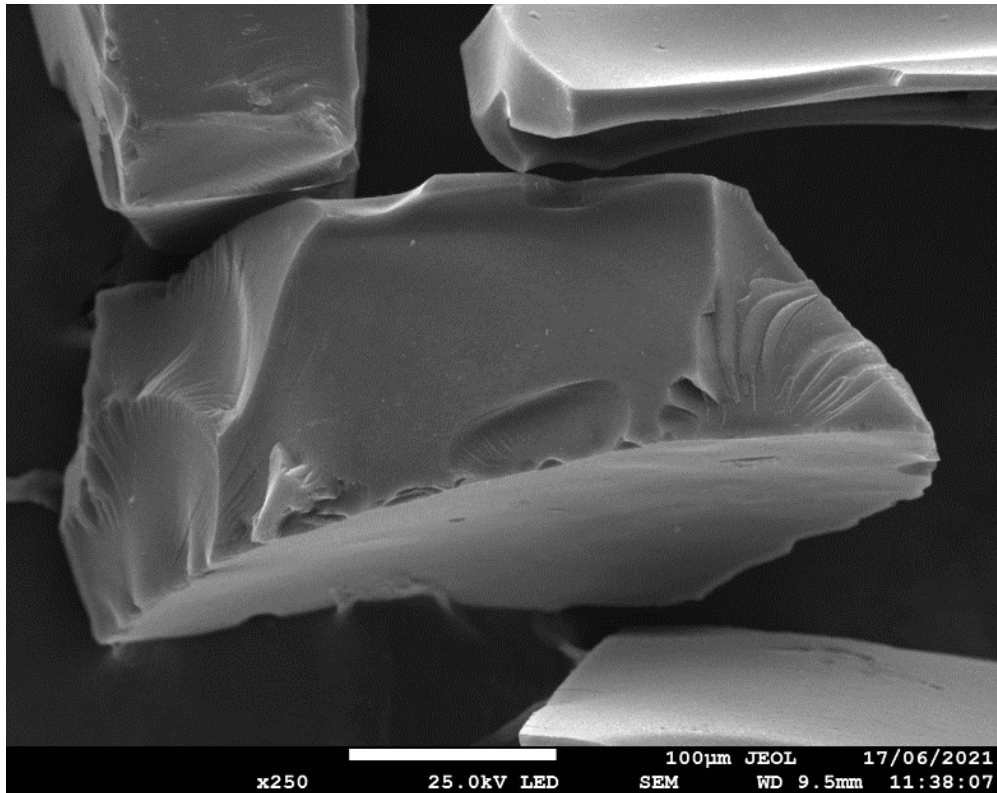
Για την απεικόνιση και την πληρέστερη περιγραφή των στερεών και των επιφανειών τους, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) και άλλες αναλύσεις με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας διασκορπισμού ενέργειας με ακτίνες X (EDS).

##### 4.3.1 Scanning Electron Microscopy (SEM)

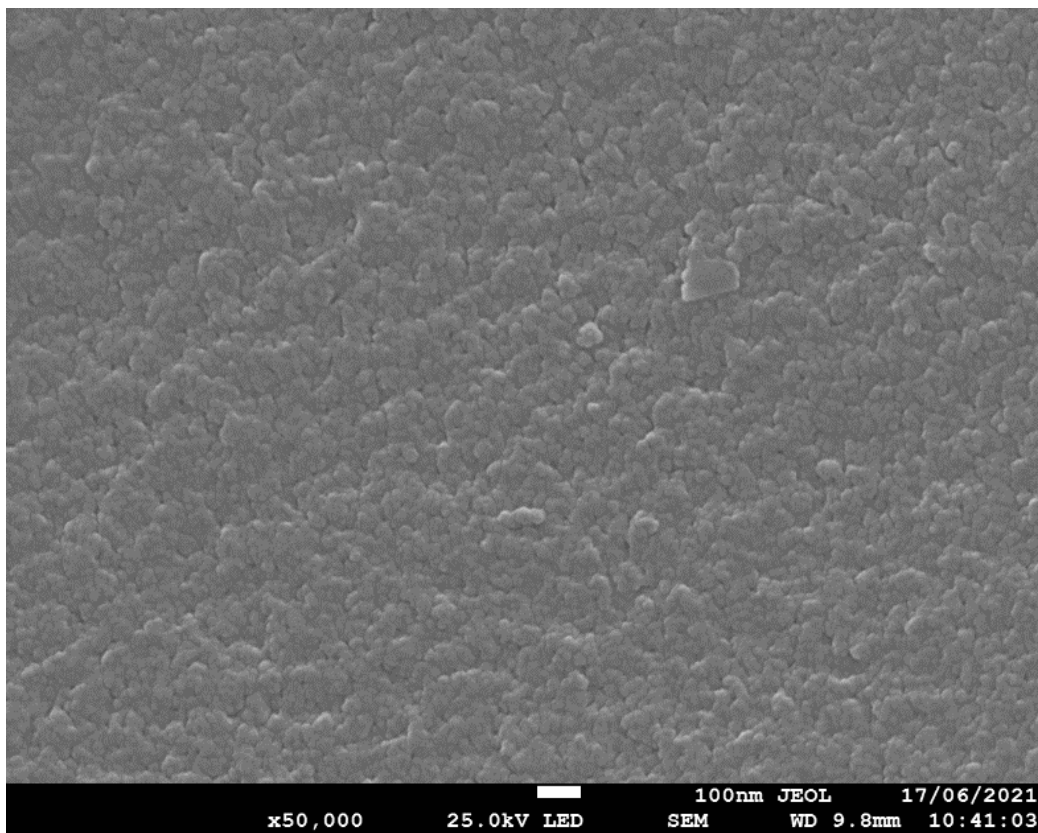
Ακολουθούν εικόνες απεικόνισης των στερεών CB300 και KCB300 σε δυο μεγεθύνσεις (x250 και x50000) από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

##### Δομή επιφάνειας μη ενεργοποιημένου εξανθρακώματος CB300

Στις Εικόνες 4.1 και 4.2 φαίνεται καθαρά η επιφάνεια του μη ενεργοποιημένου εξανθρακώματος CB300. Ο κόκκος του CB300 είναι ένα συμπαγές θραύσμα με σχήμα που προσομοιάζει σε ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο, με ακμές και έδρες (Εικόνα 4.1). Η επιφάνεια του στερεού φαίνεται να είναι τραχεία με πτυχώσεις χωρίς ιδιαίτερους πόρους (Εικόνα 4.2).



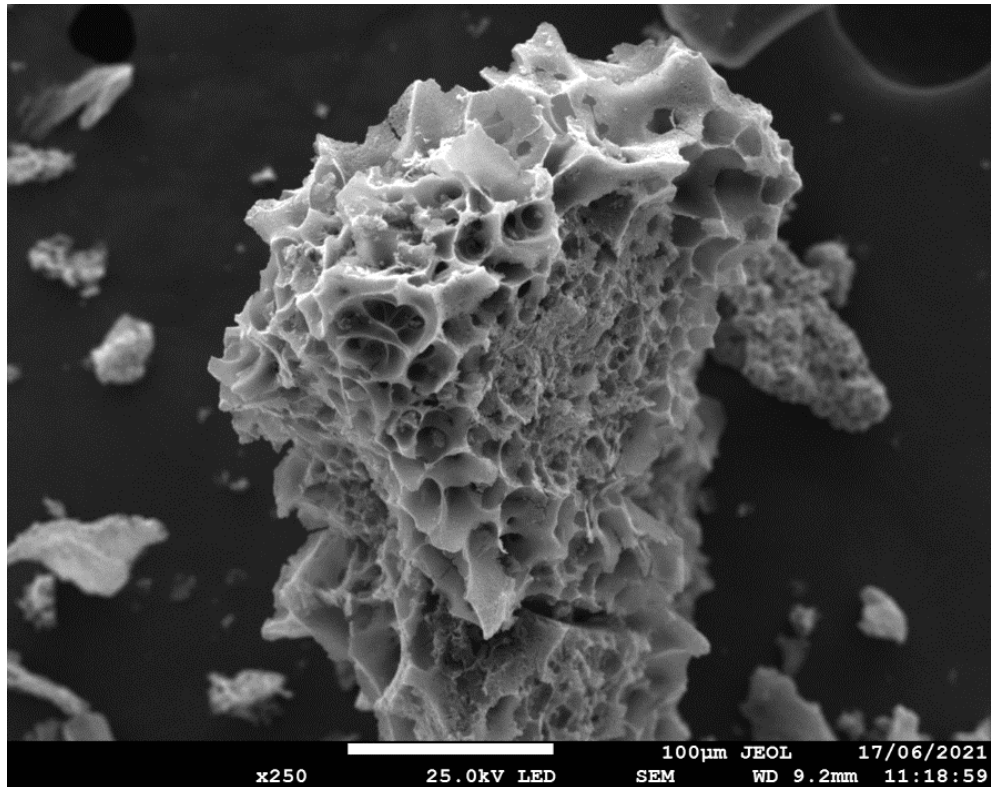
Εικόνα 4.1: Απεικόνιση του μη ενεργοποιημένου εξανθρακώματος CB300



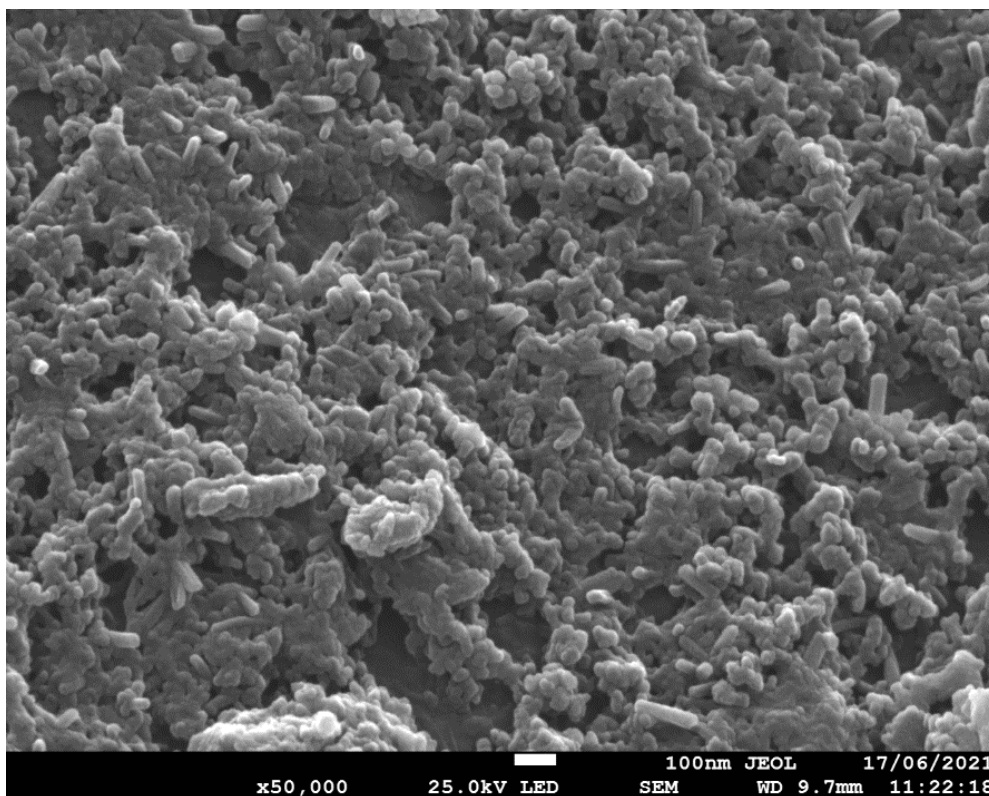
Εικόνα 4.2: Απεικόνιση επιφάνειας μη ενεργοποιημένου εξανθρακώματος CB300

### Δομή επιφάνειας ενεργοποιημένου εξανθρακώματος

Από την Εικόνα 4.3 φαίνεται ότι ένας κόκκος του στερεού KCB300 έχει πιο ακανόνιστο σχήμα σε σχέση με αυτό του CB300, με μεγάλους πόρους και πολλές φολιδωτές προεξοχές που το κάνουν να προσομοιάζει σε φυσικό σπόγγο. Η τραχεία επιφάνειά του είναι διακριτή από τη μεγέθυνση x250, αλλά στην Εικόνα 4.4 φαίνονται ακόμα πιο ξεκάθαρα οι αναρίθμητες «λακκούβες», τα κοιλώματα και οι πόροι ποικίλλων μεγεθών που καλύπτουν την επιφάνεια του στερεού.



Εικόνα 4.3: Απεικόνιση ενεργοποιημένου εξανθρακώματος KCB300



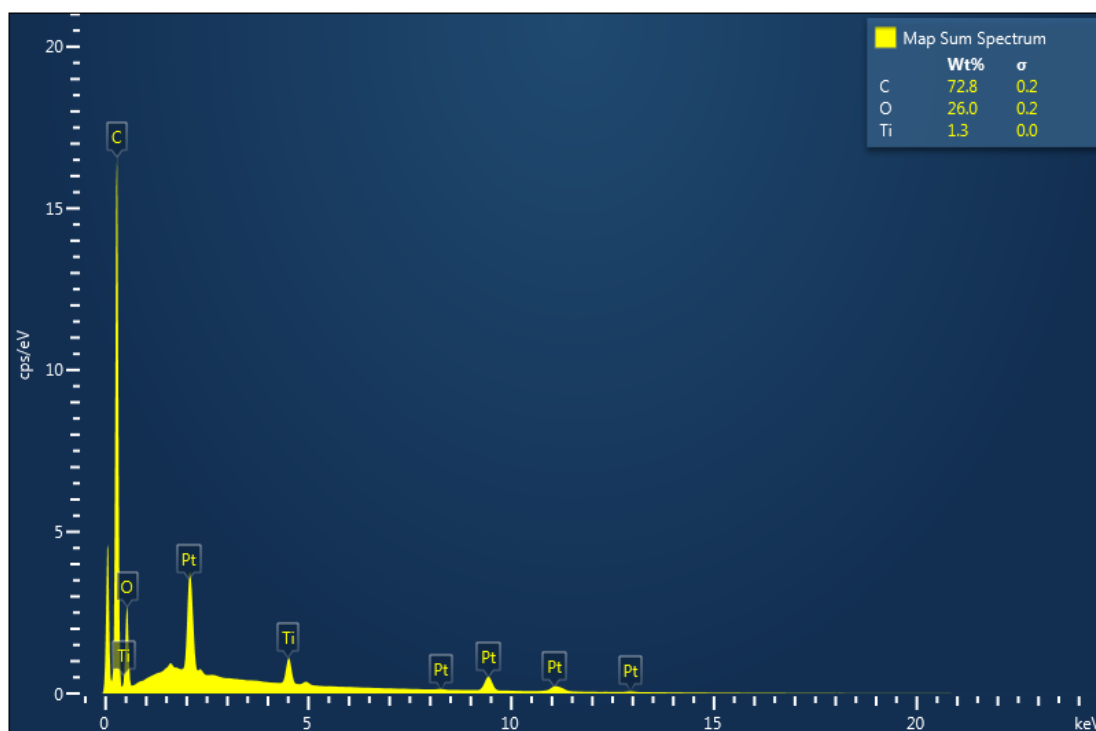
Εικόνα 4.4: Απεικόνιση επιφάνειας ενεργοποιημένου εξανθρακώματος KCB300

Συγκρίνοντας τις παραπάνω εικόνες μπορούμε με ευκολία να παρατηρήσουμε ότι οι επιφάνειες των CB300 και KCB300 διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Επομένως, συμπεραίνουμε ότι μετά τη χημική ενεργοποίηση με KOH, η δομή της επιφάνειας του στερεού αλλάζει σε μεγάλο βαθμό, αφού αυξάνονται οι πόροι και η επιφάνεια γίνεται πολύ πιο τραχεία.

#### 4.3.2 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

##### **Σύσταση μη ενεργοποιημένου εξανθρακώματος CB300**

Το Διάγραμμα 4.1 δείχνει τη σύσταση του μη ενεργοποιημένου εξανθρακώματος CB300 σε στοιχεία. Βλέπουμε ότι αποτελείται σε μεγαλύτερο ποσοστό από άνθρακα C (72.8%), σε μικρότερο ποσοστό από οξυγόνο O (26.0%) και, τέλος, από τιτάνιο Ti (1.3%). Το τελευταίο στοιχείο είναι λογικό να εντοπίζεται στο εξανθράκωμα, αφού βάσει βιβλιογραφίας το διοξείδιο του τιτανίου  $TiO_2$  προστίθεται κατά την κατασκευή των φίλτρων ως λευκαντικό σε ποσοστό 1% περίπου, και λόγω της πολύ υψηλής θερμοκρασίας εξάτμισης (περίπου 3000 °C) δεν αποδεσμεύεται με το κάπνισμα. [55, 56]

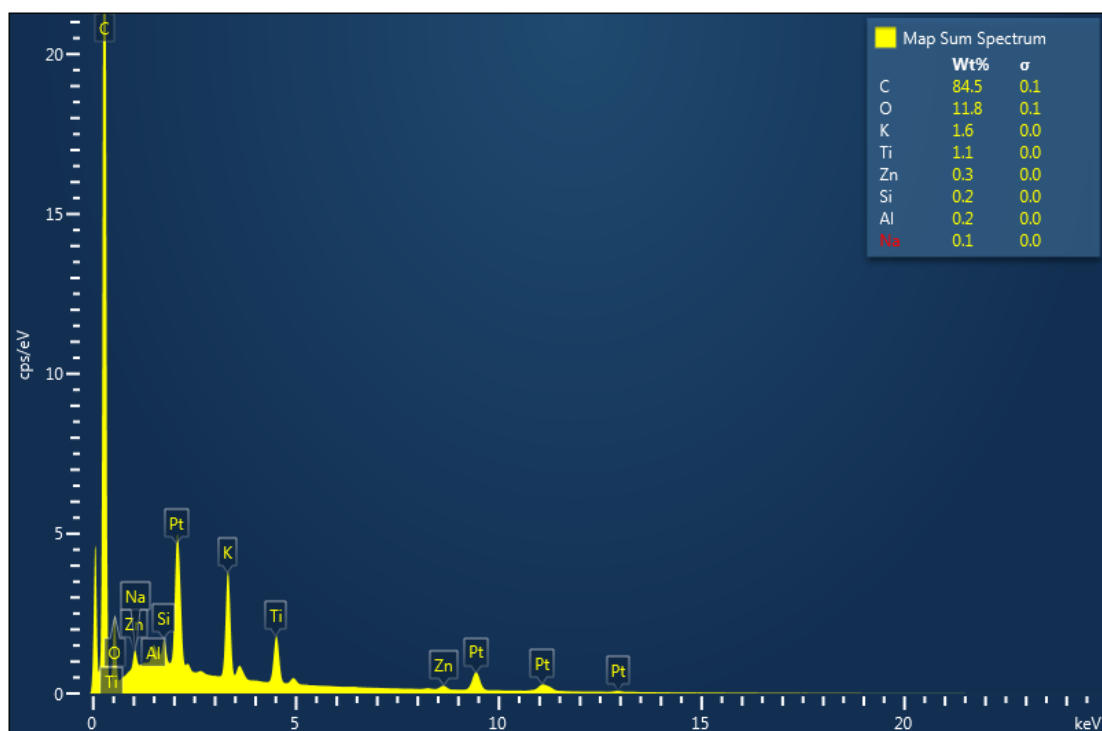


Διάγραμμα 4.1: Ποσοστιαία σύνθεση του μη ενεργοποιημένου εξανθρακώματος CB300

### Σύνθεση ενεργοποιημένου εξανθρακώματος KCB300

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.2, το ενεργοποιημένο εξανθράκωμα KCB300 αποτελείται από 84.5% άνθρακα C, 11.8% οξυγόνο O, 1.6% κάλιο K, 1.1% τιτάνιο Ti, 0.3% ψευδάργυρο Zn, 0.2% πυρίτιο Si, 0.2% αλουμίνιο Al και 0.1% νάτριο Na. Το στοιχείο K είναι λογικό να εντοπίζεται, αφού για τη χημική ενεργοποίηση του εξανθρακώματος προστέθηκε υδροξείδιο του καλίου KOH. Όσον αφορά τα μέταλλα Zn, Al, Na και το μεταλλοειδές Si, βάσει βιβλιογραφίας εντοπίζονται σε αποτσίγαρα, αφού κατά την κατασκευή των τσιγάρων προστίθενται είτε για τη μείωση της οσμής, της ορατότητας και της εκπομπής του καπνού, είτε προστίθενται στο χάρτινο περίβλημα με σκοπό να συμμετέχουν σε καταλυτικές μετατροπές του μονοξειδίου του άνθρακα CO. [56, 57]





Διάγραμμα 4.2: Ποσοστιαία σύνθεση του ενεργοποιημένου εξανθρακώματος KCB300

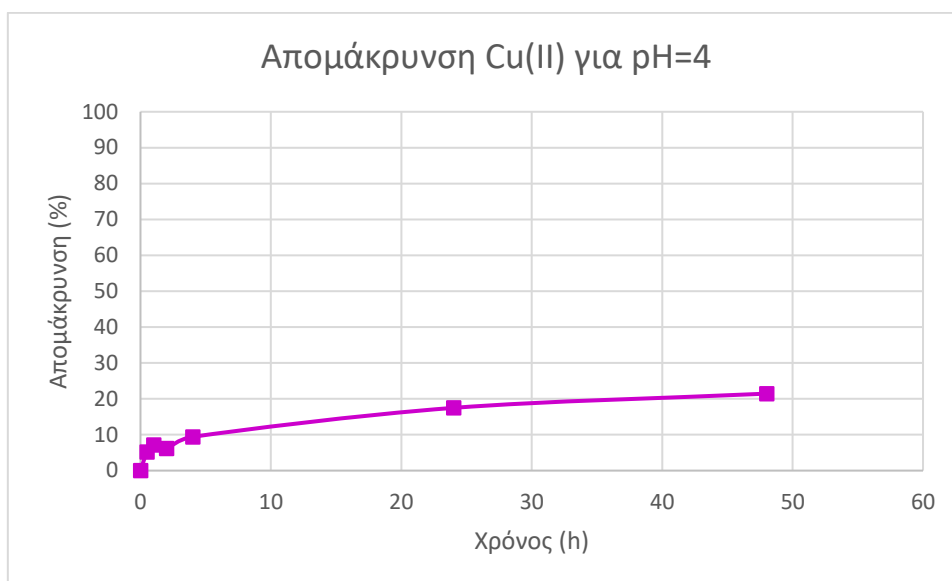
#### 4.4 Πειράματα προσρόφησης

##### 4.4.1 Επίδραση χρόνου επαφής

##### 4.4.1.1 Χρήση μη ενεργοποιημένου εξανθρακώματος

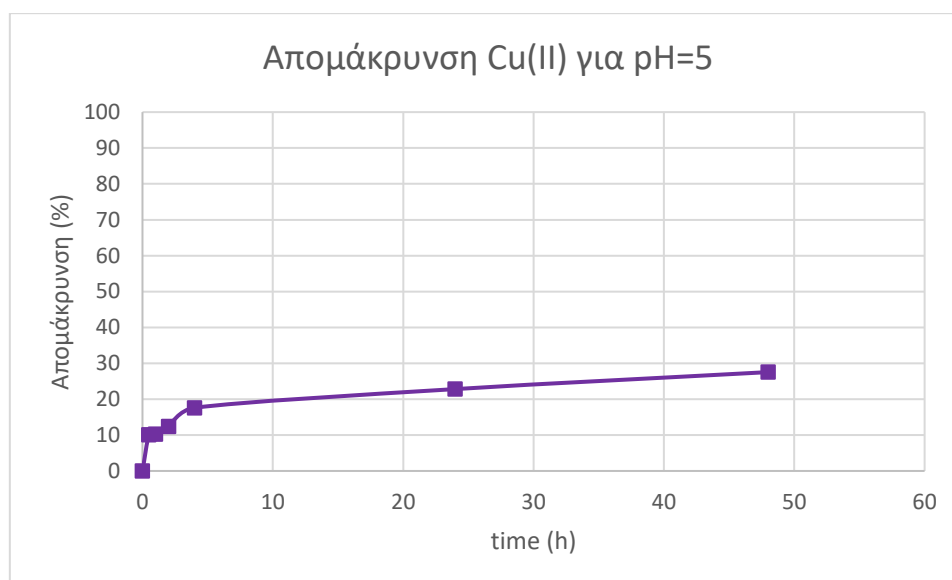
Στα πρώτα στάδια της εργασίας πραγματοποιήθηκαν πειράματα με βιοεξανθράκωμα που παράχθηκε από πυρόλυση στους 300°C, χωρίς να έχει γίνει χημική ενεργοποίηση. Με το μη ενεργοποιημένο εξανθράκωμα (CB300) πραγματοποιήθηκαν πειράματα όπου εξετάστηκε η απομάκρυνση του Cu(II) συναρτήσει του χρόνου για ορισμένες ποσότητες στερεού και σε διαφορετικές τιμές pH. Χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα Cu(II) αρχικής συγκέντρωσης 5 ppm. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών παρουσιάζονται στα διαγράμματα παρακάτω.

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα δόσης 0.500 g/L για τιμές pH 4 και 5.



Διάγραμμα 4.3: Απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση 0.500 g/L-pH=4

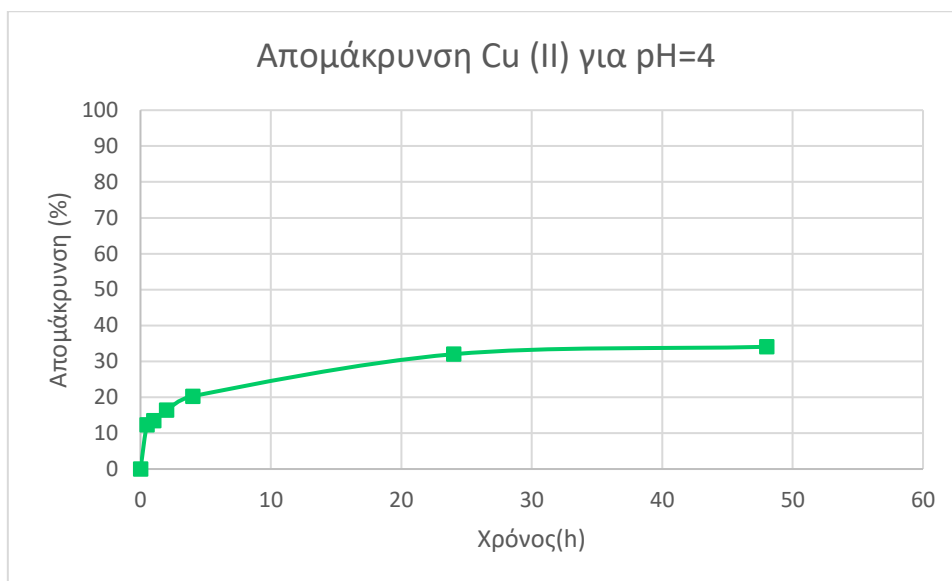
Στο Διάγραμμα 4.3 φαίνεται ότι με την πάροδο του χρόνου η απομάκρυνση του Cu(II) από το διάλυμα αυξάνεται. Τις πρώτες 4 h βλέπουμε ότι έχουμε πιο απότομη κλίση της καμπύλης, που σημαίνει ότι η προσρόφηση σε αυτό το στάδιο γίνεται με μεγαλύτερο ρυθμό. Στη συνέχεια, και μέχρι τις 48 h, η απομάκρυνση συνεχίζει να αυξάνεται με πολύ μικρότερο ρυθμό, ώσπου φτάνει στο 21.4 % που είναι η μέγιστη απομάκρυνση.



Διάγραμμα 4.4: Απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση 0.500 g/L-pH=5

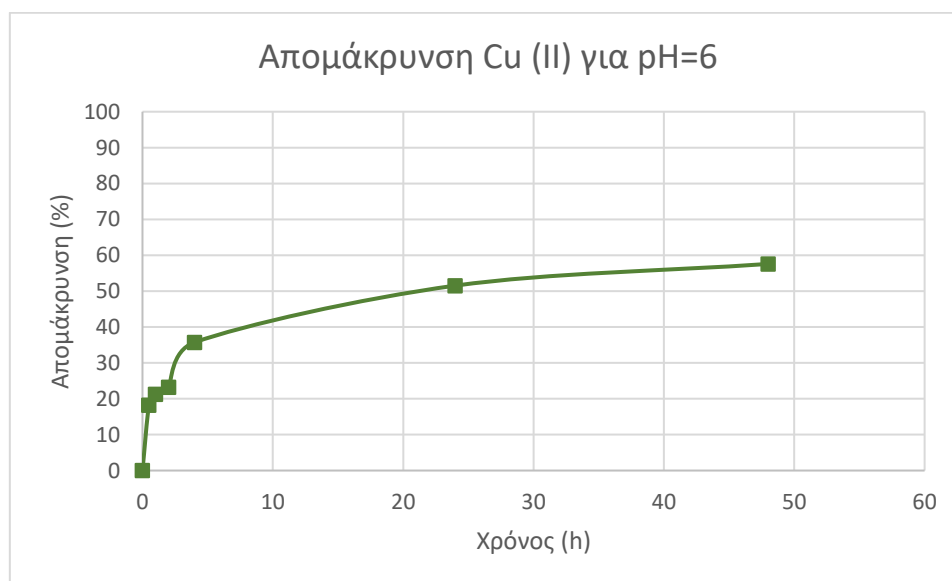
Στο Διάγραμμα 4.4 παρουσιάζεται η απομάκρυνση του Cu(II) από το στερεό CB300 σε pH=5 με δόση 0.500 g/L. Παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση αυξάνεται με ταχύτερο ρυθμό στις πρώτες 4 h, ενώ μετά αυξάνεται πιο ομαλά ως τις 48 h φτάνοντας τη μέγιστη απομάκρυνση που είναι 27.5 %.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης με δόση CB300=1.000 g/L σε pH=4 και pH=6.



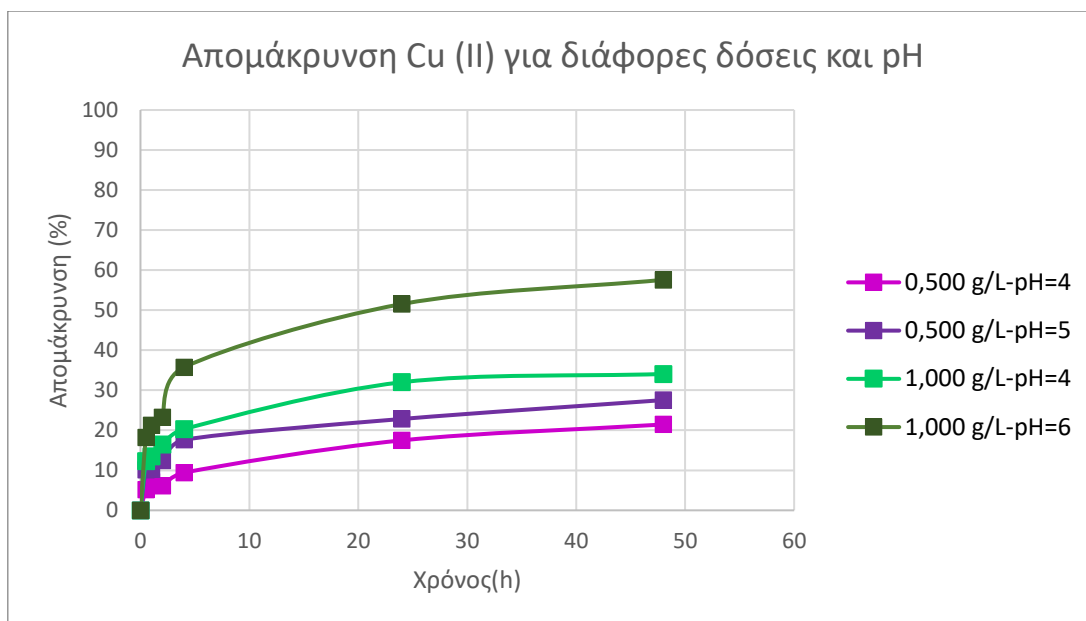
Διάγραμμα 4.5: Απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση 1.000 g/L-pH=4

Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζεται η απομάκρυνση του χαλκού με την πάροδο του χρόνου. Διακρίνεται ξεκάθαρα μια αύξηση του ποσοστού της απομάκρυνσης τις πρώτες 4 h, και στη συνέχεια μια σταθεροποίηση της απομάκρυνσης ως τις 48 h, οπότε έχουμε τη μέγιστη απομάκρυνση (34.1 %).



Διάγραμμα 4.6: Απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση 1.000 g/L-pH=6

Στο Διάγραμμα 4.4 βλέπουμε ότι για pH=6 και με δόση CB300=1.000 g/L η απομάκρυνση αυξάνεται με γρηγορότερο ρυθμό τις πρώτες 4 h, στη συνέχεια αυξάνεται πιο ομαλά ώσπου επιτυγχάνεται μέγιστη απομάκρυνση 57.6 % στις 48 h.



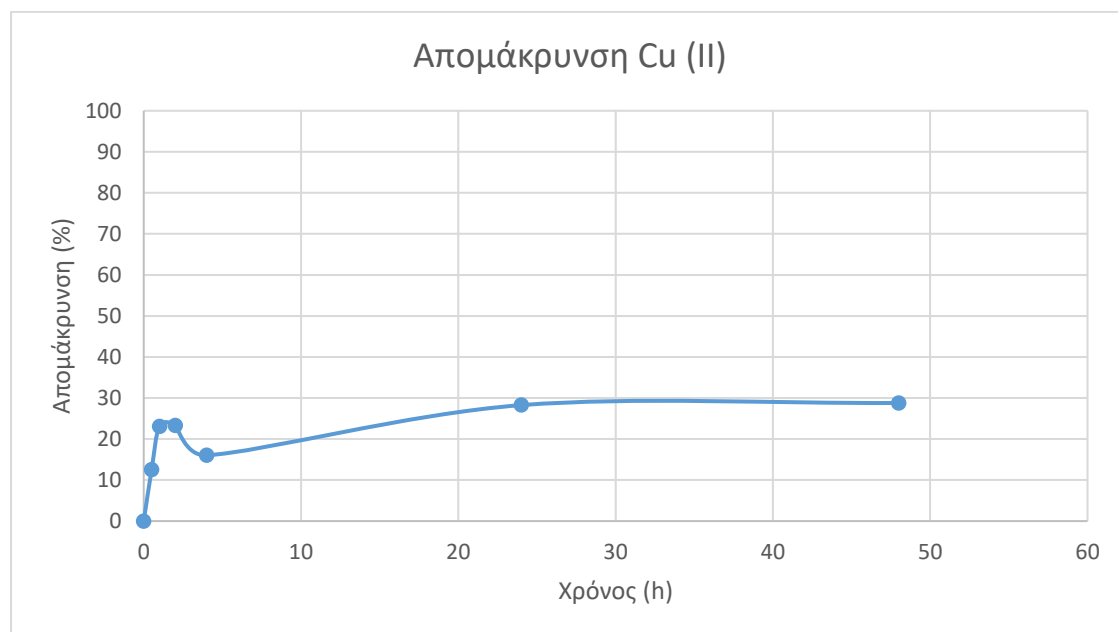
Διάγραμμα 4.7: Απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει του χρόνου-Δόσεις 0.500 g/L και 1.000 g/L-Σύγκριση pH

Βάσει του Διαγράμματος 4.7 μπορεί να γίνει η σύγκριση μεταξύ των pH και των ποσοτήτων που εξετάστηκαν. Αρχικά, παρατηρούμε ότι για pH 4 και 5 η δόση των 0.500 g/L παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απομάκρυνση (27.5 %) στο pH=5. Για τη δόση του 1.000 g/L είναι προφανές ότι μεταξύ των pH 4 και 6 το pH=6 είναι ευνοϊκότερο για τη διεργασία της προσρόφησης, αφού επιτυγχάνει απομάκρυνση ίση με 57.6 %, ενώ σε pH=4 η μέγιστη απομάκρυνση που επιτυγχάνεται είναι 34.1 %. Αυτό είναι λογικό, αν λάβουμε υπόψη ότι τα κατιόντα υδρογόνου  $H^+$  δρουν ανταγωνιστικά και καταλαμβάνουν κενές θέσεις στην επιφάνεια του προσροφητή. Επομένως σε χαμηλό pH, όπου τα κατιόντα  $H^+$  είναι περισσότερα, υπάρχουν λιγότερες κενές θέσεις διαθέσιμες για τον χαλκό Cu(II). Επίσης, σε χαμηλά pH η επιφάνεια του προσροφητή φορτίζεται θετικά, μειώνοντας την έλξη μεταξύ του προσροφητή και των κατιόντων του χαλκού Cu(II), ενώ σε υψηλότερα pH η επιφάνεια του προσροφητή φορτίζεται αρνητικά και ευνοείται η προσρόφηση των κατιόντων Cu(II) στην επιφάνεια του στερεού. [4] Συγκρίνοντας τις δόσεις 0.500 g/L και 1.000 g/L για το pH=4 γίνεται προφανές ότι η μεγαλύτερη δόση (1.000 g/L) απομακρύνει μεγαλύτερο ποσοστό του Cu(II) από το διάλυμα. Αυτό είναι λογικό, αν σκεφτούμε ότι μεγαλύτερη ποσότητα προσροφητικού υλικού εξασφαλίζει περισσότερες διαθέσιμες θέσεις προς δέσμευση του ελεύθερου Cu(II) από το υδατικό διάλυμα.

Ένα γενικότερο συμπέρασμα που μπορούμε να βγάλουμε από την πορεία των καμπυλών είναι ότι υψηλότερο pH και μεγαλύτερη ποσότητα προσροφητικού υλικού επιτυγχάνουν μεγαλύτερη προσρόφηση του Cu(II). Λόγω αυτής της παρατήρησης, αλλά και βάσει βιβλιογραφίας [3, 4, 58, 59], το pH που επιλέχθηκε για να γίνουν τα παρακάτω πειράματα ήταν το pH=6, ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή απομάκρυνση και να αποφευχθεί ο σχηματισμός  $Cu(OH)_2 (s)$  και η κατακρήμνισή του, διεργασίες που ξεκινούν να λαμβάνουν χώρα σε pH λίγο μικρότερο του 7.

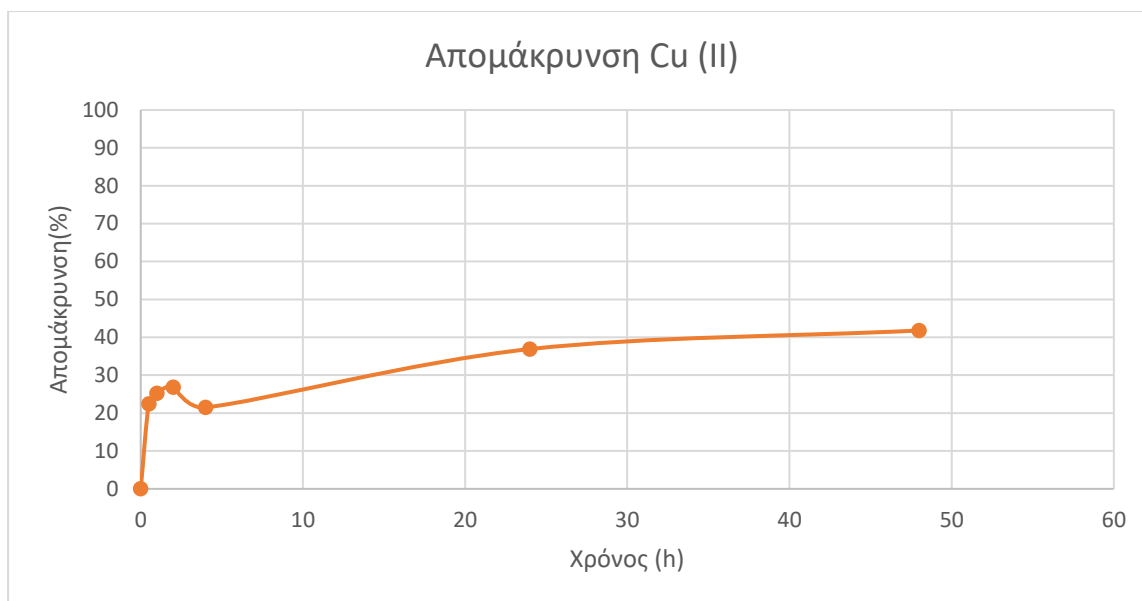
#### 4.4.1.2 Χρήση ενεργοποιημένου εξανθρακώματος

Τα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζουν την ποσοστιαία απομάκρυνση του χαλκού συναρτήσει του χρόνου (h). Τα ακόλουθα πειράματα προσρόφησης έγιναν σε υδατικό διάλυμα χαλκού με pH 6 και αρχική συγκέντρωση 5 ppm. Χρησιμοποιήθηκε το ενεργοποιημένο στερεό KCB300 σε ποσότητες 0.250 g/L, 0.375 g/L, 0.500 g/L, 0.750 g/L, 1.000 g/L. Επιλέχθηκε το KCB300 έναντι του CB300 λόγω της καλύτερης απόδοσης που παρουσίασε στο πείραμα 1.000 g/L, όπως φαίνεται παρακάτω.



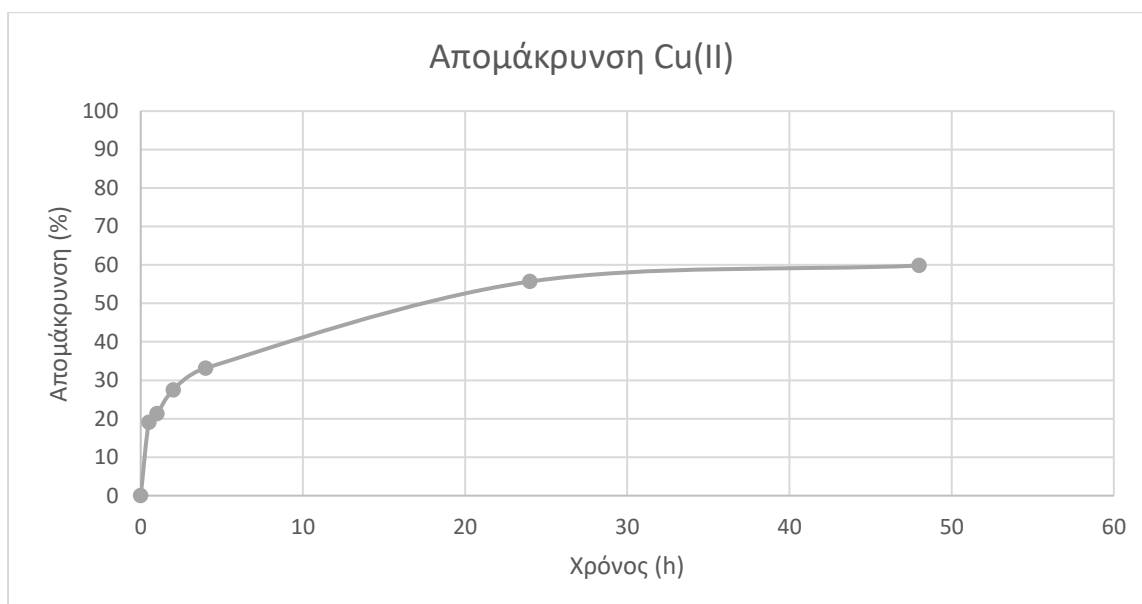
Διάγραμμα 4.8-Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση προσροφητή: 0.250 g/L

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης του χαλκού από το διάλυμα με την πάροδο του χρόνου. Η απομάκρυνση αυξάνεται πιο απότομα τις πρώτες 2 ώρες της προσρόφησης, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζει μια ελαφριά πτώση για να ακολουθήσει μια πιο αργή άνοδος. Η μέγιστη απομάκρυνση που επετεύχθη με δόση προσροφητή 0.250 g/L είναι 28.8 % σε διάστημα 48h.



Διάγραμμα 4.9-Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση προσροφητή: 0.375 g/L

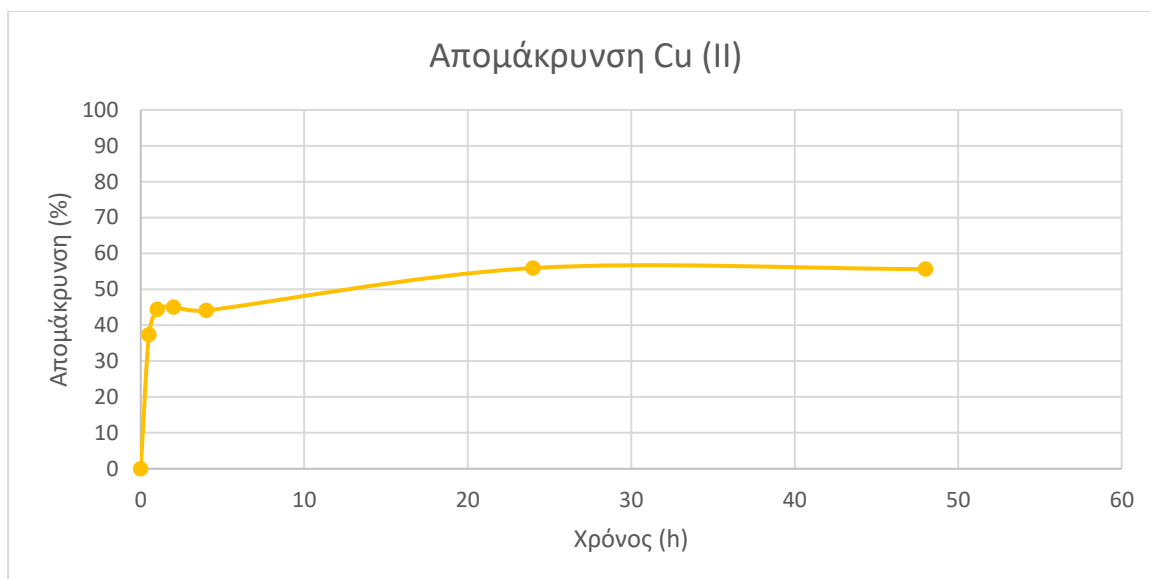
Στο Διάγραμμα 4.9 η πορεία της απομάκρυνσης είναι παρόμοια με αυτή του Διαγράμματος 4.8. Αρχικά η απομάκρυνση αυξάνεται απότομα και φτάνει ένα τοπικό μέγιστο, στη συνέχεια παρουσιάζει μια ελαφριά πτώση στις 4 ώρες και ακολουθεί μια πιο αργή άνοδος. Η μέγιστη απομάκρυνση που επετεύχθη με δόση προσροφητή 0.375 g/L είναι 41.8 % στις 48h.



Διάγραμμα 4.10-Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση προσροφητή: 0.500 g/L

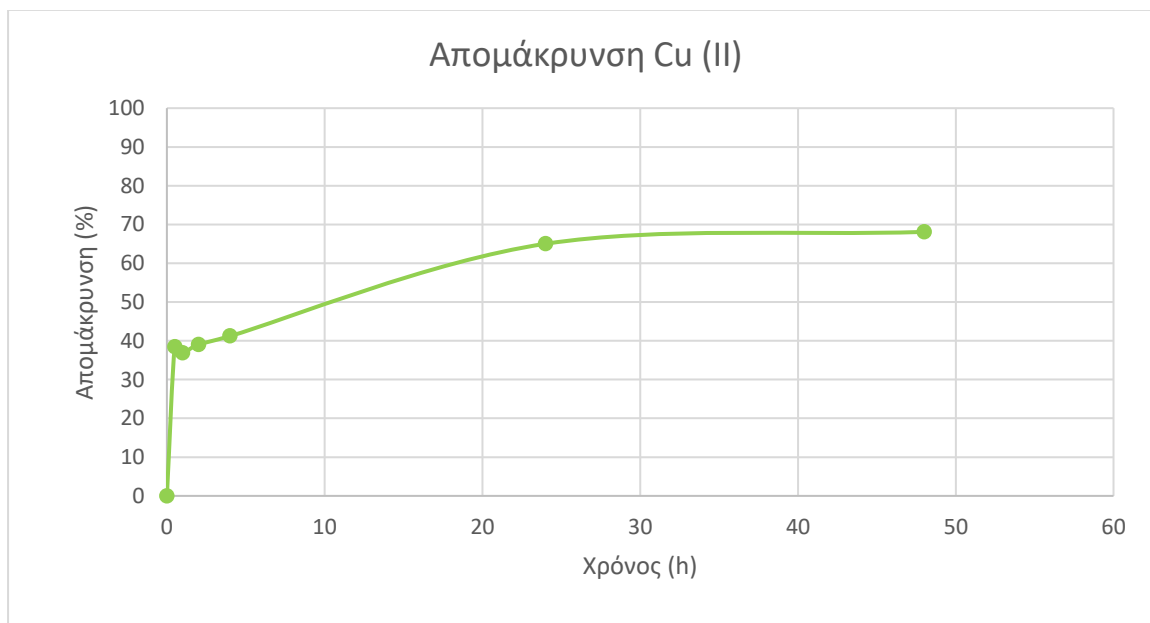
Στο Διάγραμμα 4.10 η πορεία της απομάκρυνσης είναι ανοδική. Αρχικά η απομάκρυνση αυξάνεται απότομα τις πρώτες ώρες και μετά τις 4 ώρες ακολουθεί μια

πιο αργή άνοδος. Η μέγιστη απομάκρυνση που επετεύχθη με δόση προσροφητή 0.500 g/L είναι 59.8 %.



Διάγραμμα 4.11-Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση προσροφητή: 0.750 g/L

Στο Διάγραμμα 4.11 παρατηρείται αύξηση της % απομάκρυνσης του χαλκού συναρτήσει του χρόνου. Τις πρώτες 2 ώρες η απομάκρυνση αυξάνεται απότομα και μετά τις 4 ώρες ακολουθεί μια πιο αργή αύξηση της απομάκρυνσης. Η μέγιστη απομάκρυνση που επετεύχθη με δόση προσροφητή 0.750 g/L είναι 55.6 %.



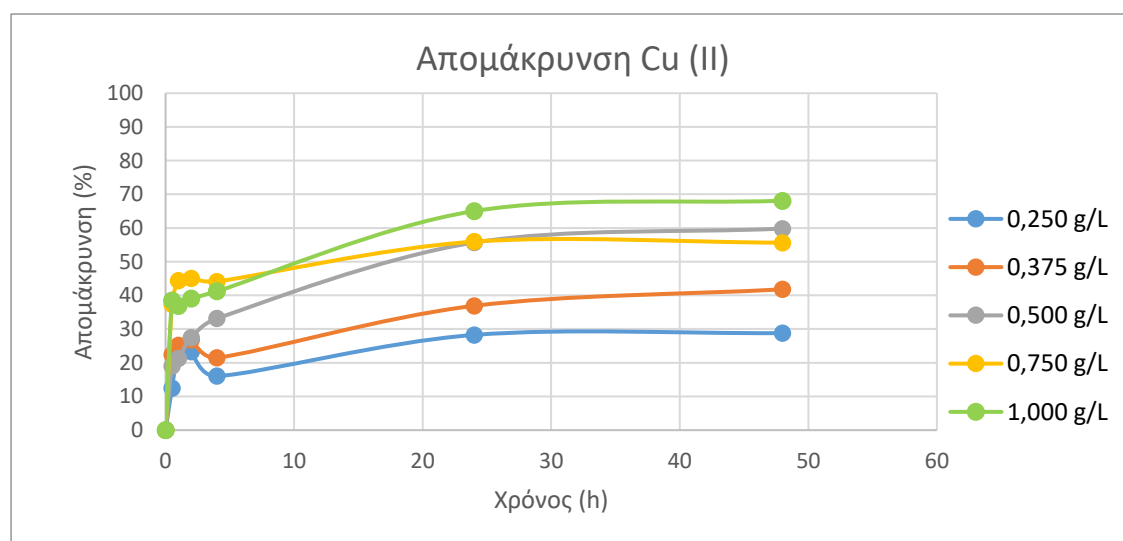
Διάγραμμα 4.12-Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Δόση προσροφητή: 1.000 g/L

Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζεται η αύξηση της απομάκρυνσης του χαλκού από το διάλυμα για τη μέγιστη δόση προσροφητή (1.000 g/L). Πάλι έχουμε μια απότομη

αύξηση της απομάκρυνσης τις πρώτες ώρες, ενώ μετά τις 4 ώρες η απομάκρυνση αυξάνεται με μικρότερο ρυθμό ως τις 48 ώρες. Η μέγιστη απομάκρυνση που επετεύχθη με δόση προσροφητή 1.000 g/L είναι 68.1 %.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, η απομάκρυνση του χαλκού αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, ώσπου φτάνει τη μέγιστη τιμή της. Αναλυτικότερα, για κάθε δόση προσροφητικού υλικού παρατηρείται η πορεία που προαναφέρθηκε: Στις πρώτες 2 ώρες έχουμε πιο απότομη αύξηση της απομάκρυνσης, που σημαίνει ότι η προσρόφηση γίνεται με ταχύτερο ρυθμό. Από τις 4 ώρες ως τις 48 ώρες η προσρόφηση γίνεται πιο αργά και τείνει προς την ισορροπία, που σημαίνει ότι το στερεό έχει φτάσει σε κορεσμό και δεν υπάρχουν άλλες ελεύθερες θέσεις για τη δέσμευση του χαλκού. Το ότι η προσρόφηση του χαλκού πραγματοποιείται σε δυο στάδια επιβεβαιώνεται από τη βιβλιογραφία [4]. Αξιοσημείωτη είναι η πτώση της απομάκρυνσης που παρατηρείται στις 4 ώρες για τις μικρότερες δόσεις (0.250 g και 0.375 g), η οποία συναντάται σε βιβλιογραφικές πηγές αντίστοιχης θεματολογίας [3].

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η (%) απομάκρυνση του χαλκού συναρτήσει του χρόνου (h) για όλες τις δόσεις του προσροφητικού υλικού:



Διάγραμμα 4.13: Απομάκρυνση χαλκού συναρτήσει του χρόνου παραμονής (h)-Όλες οι δόσεις

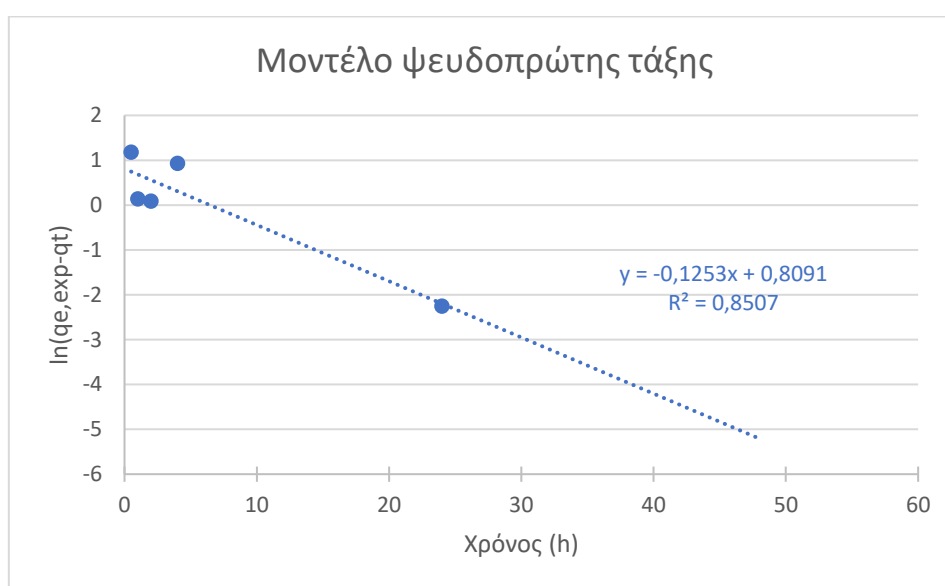
Συγκρίνοντας τις καμπύλες του παραπάνω διαγράμματος, είναι προφανές ότι όσο αυξάνουμε τη δόση του προσροφητικού υλικού επιτυγχάνουμε μεγαλύτερη απομάκρυνση χαλκού από το διάλυμα. Ενδεικτικά, με τη μικρότερη δόση (0.250 g/L) η απομάκρυνση δεν ξεπερνά το 30 % ενώ με τη μέγιστη δόση (1.000 g/L) επιτυγχάνεται απομάκρυνση περίπου 70%. Όσον αφορά τις ενδιάμεσες δόσεις, παρατηρείται αντίστροφη συμπεριφορά για τα 0.500 g/L και 0.750 g/L, αφού η μέγιστη απομάκρυνση που επιτυγχάνεται από τα 0.500 g/L ξεπερνά αυτήν των 0.750 g/L. Παρ' όλα αυτά, επειδή τα δυο ποσοστά έχουν μικρή διαφορά μεταξύ τους (59.8 % και 55.6 % αντίστοιχα), θεωρούμε ότι στην πραγματικότητα όλες οι δόσεις επιβεβαιώνουν την παραπάνω λογική.



#### 4.4.2 Πειράματα κινητικής προσρόφησης

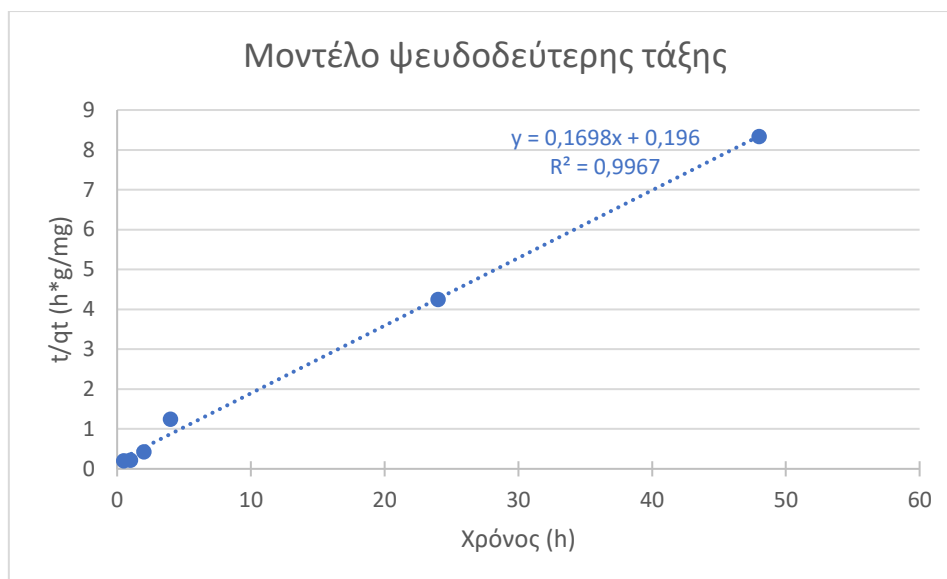
Βάσει των πειραμάτων προσρόφησης που έγιναν για 5 διαφορετικές δόσεις προσροφητή (0.250 g/L, 0.375 g/L, 0.500 g/L, 0.750 g/L και 1.000 g/L) και χρόνους παραμονής από 0.5 h ως 48 h εφαρμόστηκαν τρία μοντέλα κινητικών: το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης, το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης και το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης. Ακολουθήθηκε η μεθοδολογία που επεξηγείται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.4.5 και προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα.

Για τη δόση των 0.250 g/L



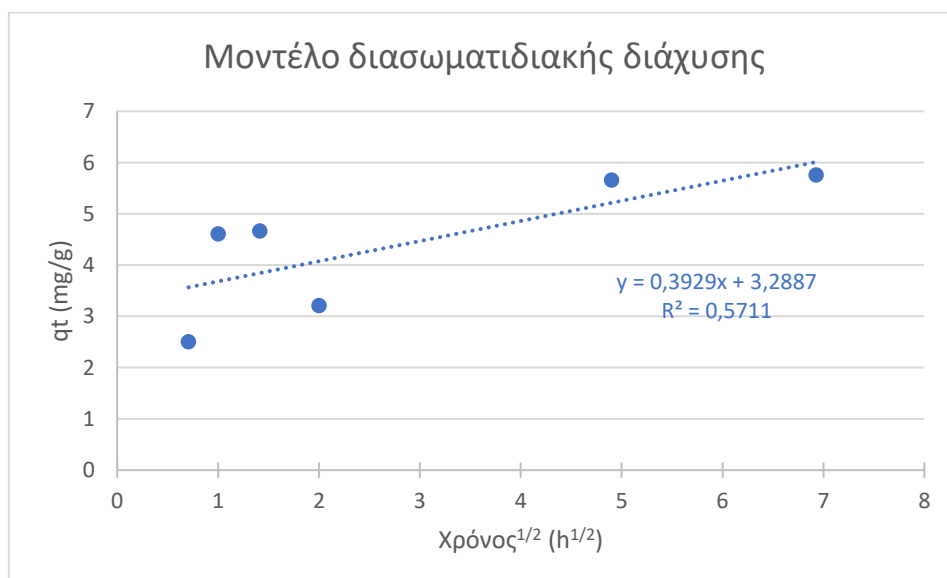
Διάγραμμα 4.14: Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης-Δόση 0.250 g/L

Μελετώντας το Διάγραμμα 4.14, παρατηρούμε ότι ο φυσικός λογάριθμος παρουσιάζει καθοδική τάση. Συγκεκριμένα, ξεκινά από θετικές τιμές κάτω του 2 για  $0h < t < 4h$  και με την πάροδο του χρόνου μειώνεται, ώσπου φτάνει μέχρι το -2.25 στις 24 h. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2=0.8507$ ) δείχνει ότι το συγκεκριμένο μοντέλο δεν ικανοποιεί αρκετά το προσροφητικό υλικό.



Διάγραμμα 4.15: Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης-Δόση 0.250 g/L

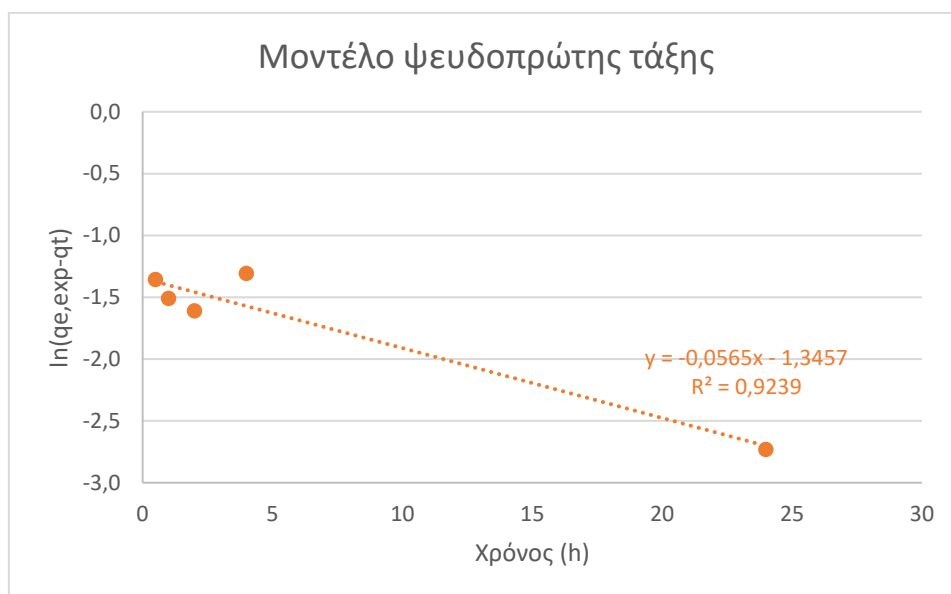
Παρατηρώντας το Διάγραμμα 4.15, μπορούμε να δούμε ότι ο λόγος  $t/q_t$  αυξάνεται συναρτήσει του χρόνου  $t$ . Η μέγιστη τιμή που φτάνει είναι το 8.3 ( $h \cdot g/mg$ ) για χρόνο παραμονής  $t=48$  h. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2=0.9967$ ) δείχνει ότι το συγκεκριμένο μοντέλο ικανοποιεί σε σημαντικό βαθμό το προσροφητικό υλικό.



Διάγραμμα 4.16: Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης-Δόση 0.250 g/L

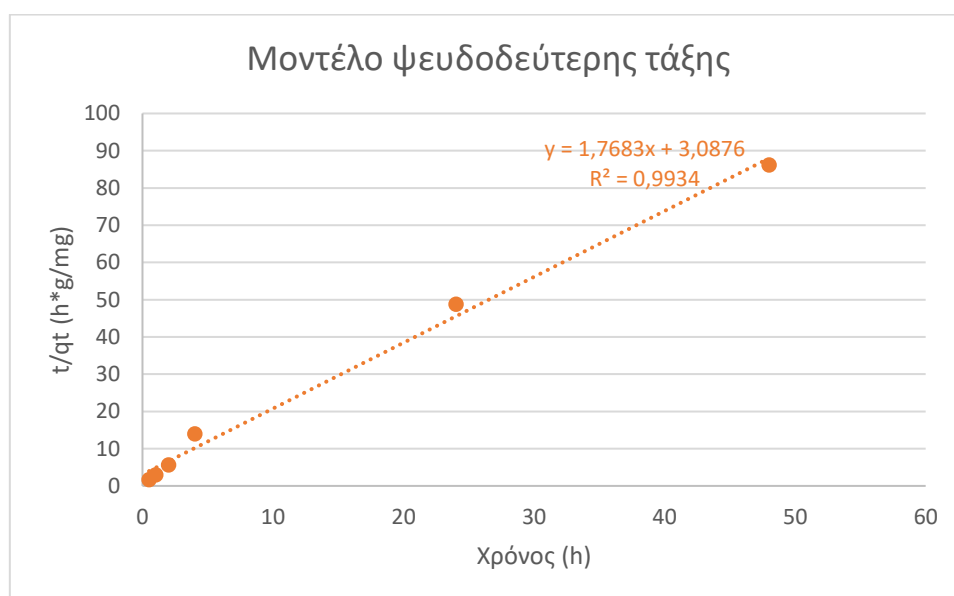
Το Διάγραμμα 4.16 δείχνει ότι με την αύξηση του  $t^{1/2}$  η προσροφούμενη ποσότητα Cu (II) ανά γραμμάριο υλικού παίρνει μεγαλύτερες τιμές. Η μέγιστη τιμή που παίρνει είναι το 5.8 (mg/g) για  $t^{1/2}=7$  h<sup>1/2</sup>. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2=0.5711$ ) δείχνει ότι το υλικό δεν ακολουθεί ικανοποιητικά το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης.

Για τη δόση των 0.375 g/L



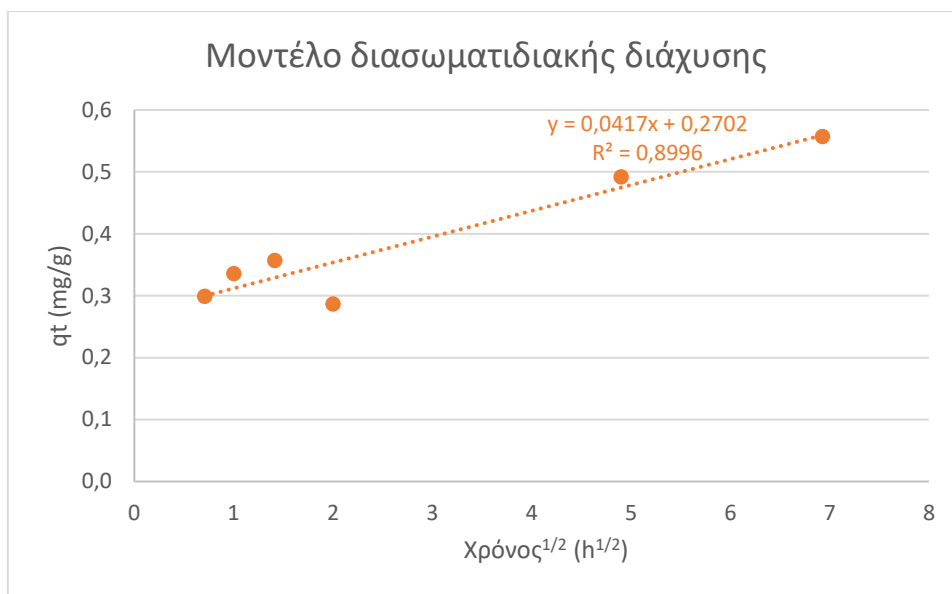
Διάγραμμα 4.17: Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης-Δόση 0.375 g/L

Το Διάγραμμα 4.17 δείχνει ότι η παράμετρος  $\ln(q_{e,exp}-q_t)$  έχει πτωτική τάση με την πάροδο του χρόνου, αφού η πρώτη τιμή που παίρνει, για  $t=0.5$  h είναι  $\ln(q_{e,exp}-q_t)=-1.36$  και η κατώτατη τιμή είναι  $\ln(q_{e,exp}-q_t)=-2.73$  για χρόνο παραμονής  $t=24$  h. Ο συντελεστής συσχέτισης ( $R^2=0.9239$ ) δείχνει ότι το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης ικανοποιεί σχετικά καλά τα πειραματικά δεδομένα του υλικού.



Διάγραμμα 4.18: Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης-Δόση 0.375 g/L

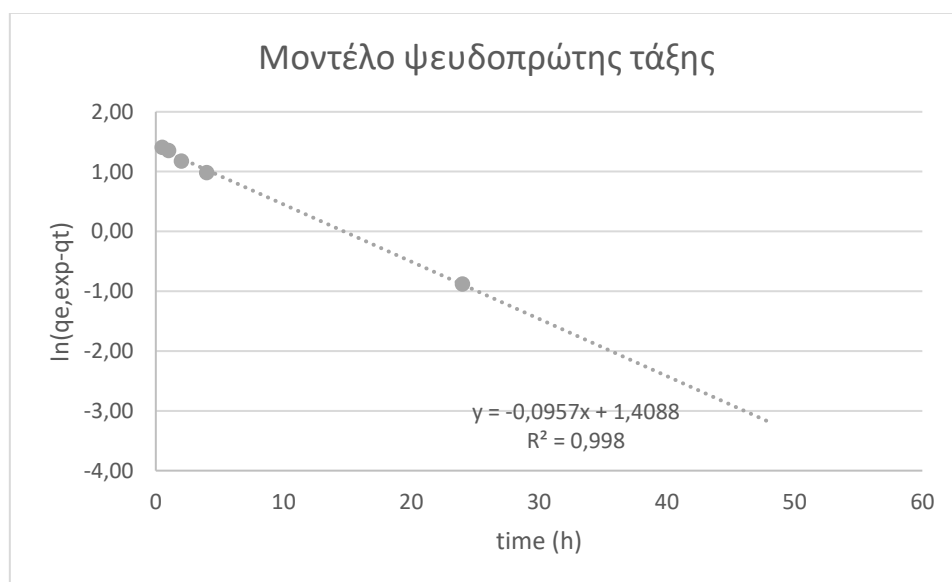
Παρατηρώντας το Διάγραμμα 4.18 βλέπουμε ότι ο λόγος  $t/q_t$  αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου  $t$ . Η μέγιστη τιμή που φτάνει είναι το 86.1 ( $h \cdot g/mg$ ) για χρόνο παραμονής  $t=48$  h. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2= 0.9934$ ) δείχνει ότι το συγκεκριμένο μοντέλο ικανοποιεί αρκετά καλά το προσροφητικό υλικό.



Διάγραμμα 4.19: Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης-Δόση 0.375 g/L

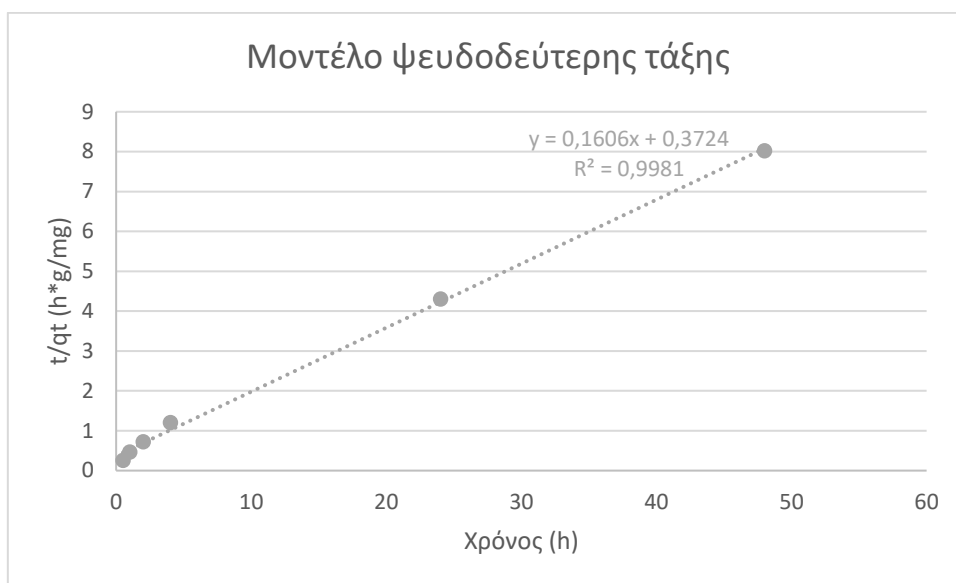
Στο Διάγραμμα 4.19 φαίνεται ότι η παράμετρος  $q_t$  αυξάνεται με την αύξηση του  $t^{1/2}$ , ώσπου φτάνει την τιμή 0.56 για  $t^{1/2} = 6.9$  ( $h^{1/2}$ ). Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2=0.8996$ ) δηλώνει ότι το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης δεν ικανοποιεί το προσροφητικό υλικό.

Για τη δόση των 0.500 g/L



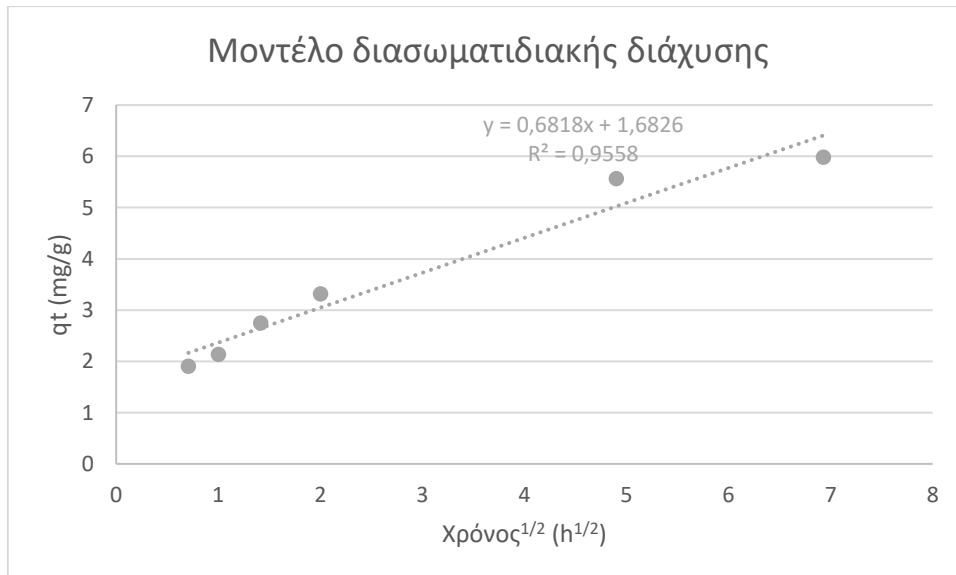
Διάγραμμα 4.20: Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης-Δόση 0.500 g/L

Μελετώντας το Διάγραμμα 4.20 μπορούμε να δούμε ότι με την πάροδο του χρόνου ο φυσικός λογάριθμος τείνει να μειώνεται, ξεκινώντας από την τιμή 1.41 για χρόνο  $t=0.5$  h και φτάνοντας ως την τιμή -0.88 για χρόνο  $t=24$  h. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2= 0.998$ ) δείχνει ότι το συγκεκριμένο μοντέλο ικανοποιεί σχετικά καλά το προσροφητικό υλικό.



Διάγραμμα 4.21: Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης-Δόση 0.500 g/L

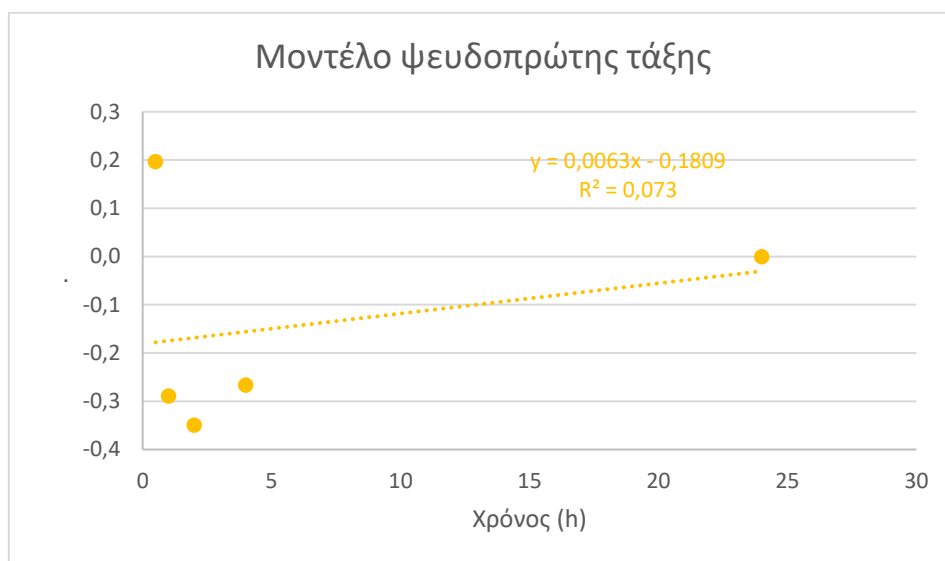
Στο Διάγραμμα 4.21 φαίνεται η ανοδική πορεία που έχει ο λόγος  $t/q_i$  με την πάροδο του χρόνου. Η μέγιστη τιμή που φτάνει είναι το 8.0 στις 48 h. Από το συντελεστή συσχέτισης ( $R^2=0.9981$ ) μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης ικανοποιεί αρκετά καλά τα πειραματικά δεδομένα του υλικού.



Διάγραμμα 4.22: Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης-Δόση 0.500 g/L

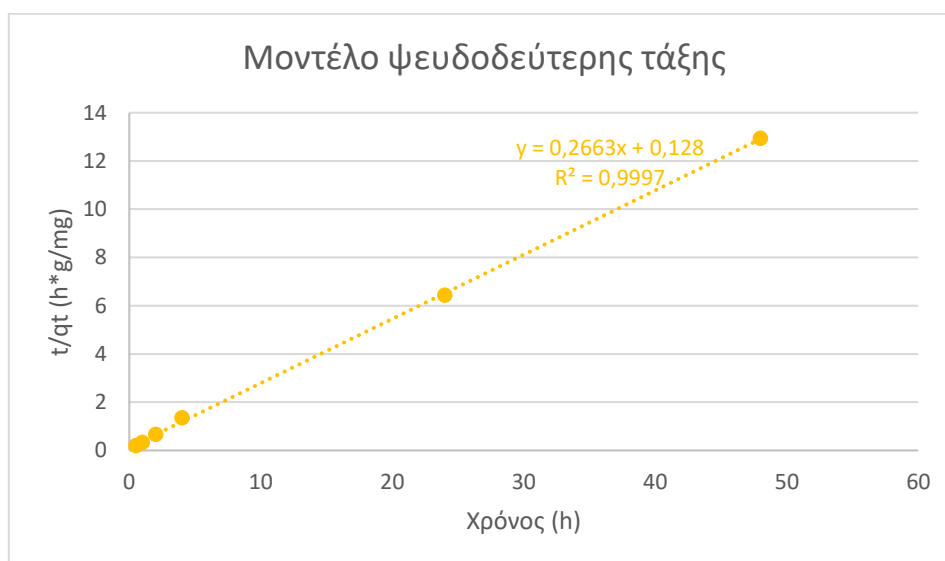
Το Διάγραμμα 4.22 δείχνει ότι η προσροφούμενη ποσότητα Cu (II) ανά γραμμάριο υλικού  $q_i$  αυξάνεται όσο αυξάνεται η μεταβλητή  $t^{1/2}$ . Η μέγιστη τιμή που παίρνει είναι το 6.0 (mg/g) για  $t^{1/2} = 7$  h<sup>1/2</sup>. Η τιμή του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2 = 0.9558$ ) δείχνει ότι το υλικό ακολουθεί σχετικά ικανοποιητικά το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης.

Για τη δόση των 0.750 g/L



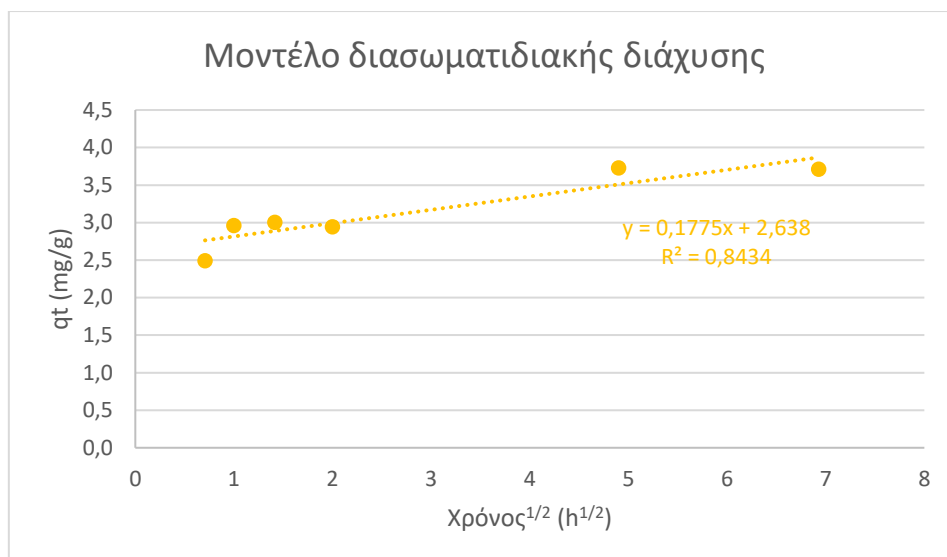
Διάγραμμα 4.23: Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης-Δόση 0.750 g/L

Στο παραπάνω διάγραμμα διακρίνεται η πτωτική τάση του φυσικού λογάριθμου με την πάροδο του χρόνου. Στο χρόνο  $t=0.5$  h παίρνει την τιμή 0.2 και στη συνέχεια μειώνεται παίρνοντας αρνητικές τιμές. Το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης, σύμφωνα με το χαμηλό συντελεστή συσχέτισης ( $R^2 = 0.073$ ) που φαίνεται στο Διάγραμμα 4.23 δεν ικανοποιεί το προσροφητικό υλικό.



Διάγραμμα 4.24: Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης-Δόση 0.750 g/L

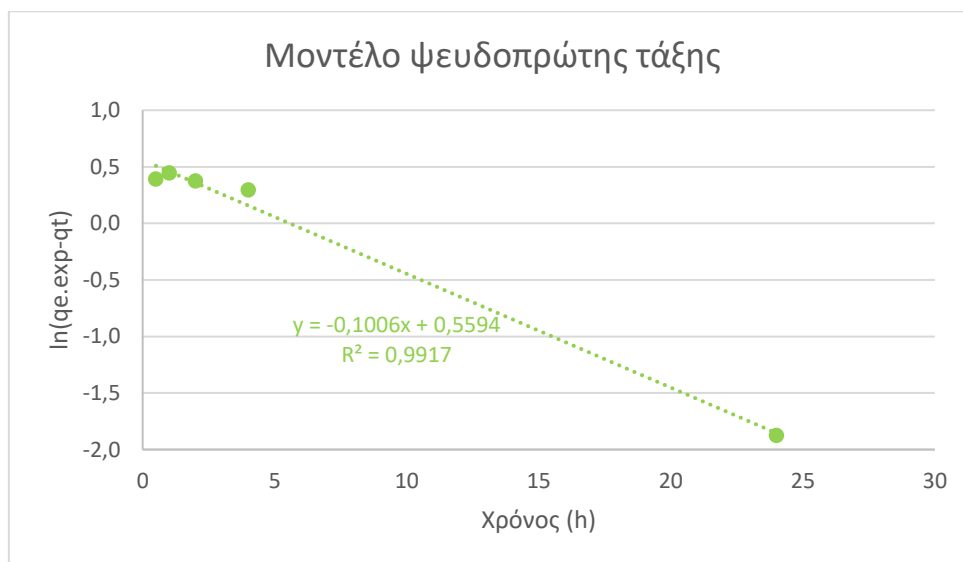
Σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.24, καθώς ο χρόνος παραμονής αυξάνεται, ο λόγος  $t/q_t$  παρουσιάζει αύξουσα πορεία, φτάνοντας την τιμή 12.9 (h\*g/mg) στις 48 h. Από το συντελεστή συσχέτισης ( $R^2 = 0.9997$ ) συμπεραίνουμε ότι το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης προσεγγίζει αρκετά ικανοποιητικά τα δεδομένα του υλικού, αφού είναι πολύ κοντά στο 1.



Διάγραμμα 4.25: Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης-Δόση 0.750 g/L

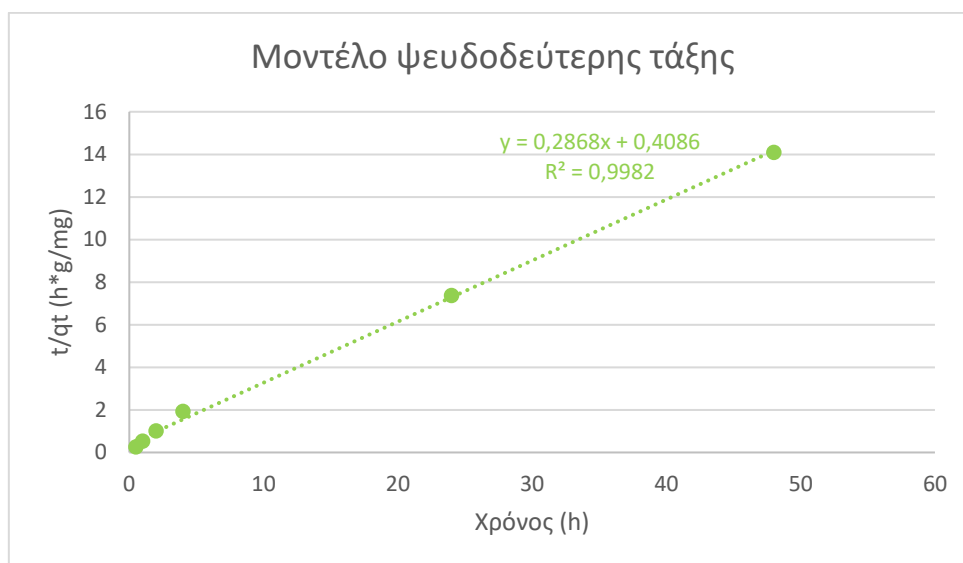
Παρατηρώντας το Διάγραμμα 4.25 αντιλαμβανόμαστε ότι σε γενικές γραμμές η προσροφούμενη ποσότητα Cu (II) ανά γραμμάριο υλικού  $q_i$  αυξάνεται όσο αυξάνεται η μεταβλητή  $t^{1/2}$ , φτάνοντας σε μια μέγιστη τιμή  $q_i=3.7$  για  $t^{1/2}=7 h^{1/2}$ . Ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2=0.8434$  δείχνει ότι το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης δεν ικανοποιεί το υλικό.

Για τη δόση των 1.000 g/L



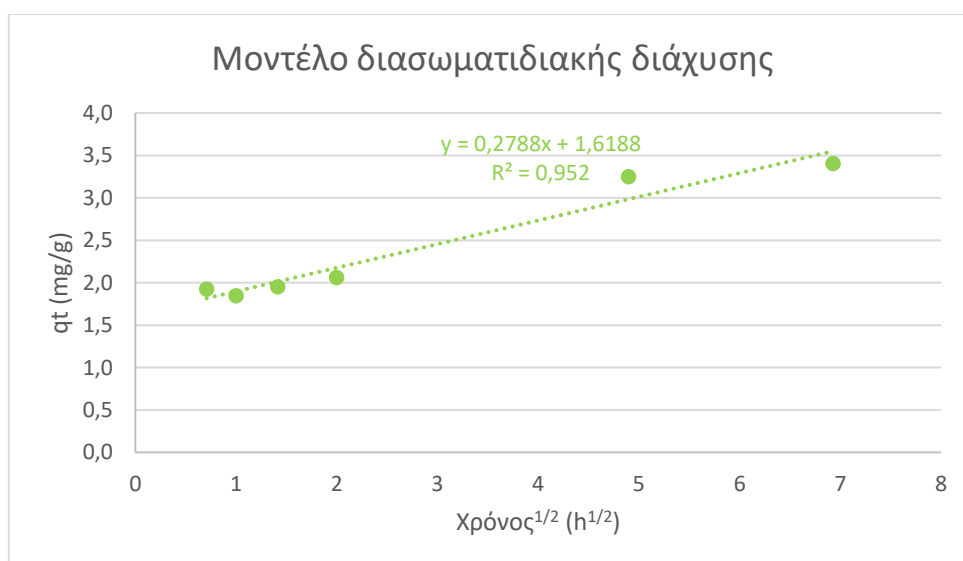
Διάγραμμα 4.26: Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης-Δόση 1.000 g/L

Στο Διάγραμμα 4.26 βλέπουμε τη μεταβλητή  $\ln(q_{e,exp} - q_t)$  να μειώνεται όσο η τιμή του  $t$  (h) αυξάνεται. Συγκεκριμένα, ξεκινά από την τιμή 0.39 για  $t=0.5$  h και κατά κανόνα ελαττώνεται τις επόμενες ώρες φτάνοντας την ελάχιστη τιμή -1.88 όταν  $t=24$  h. Ο συντελεστής συσχέτισης ( $R^2=0.9917$ ) δείχνει ότι το υλικό ακολουθεί σχετικά ικανοποιητικά το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης.



Διάγραμμα 4.27: Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης-Δόση 1.000 g/L

Βάσει του παραπάνω διαγράμματος, η μεταβλητή  $t/q_t$  αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, φτάνοντας την τιμή 14.1 στο χρόνο  $t=48$  h. Από το συντελεστή συσχέτισης ( $R^2=0.9982$ ) μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης περιγράφει αρκετά ικανοποιητικά την προσρόφηση Cu(II) από το υλικό.



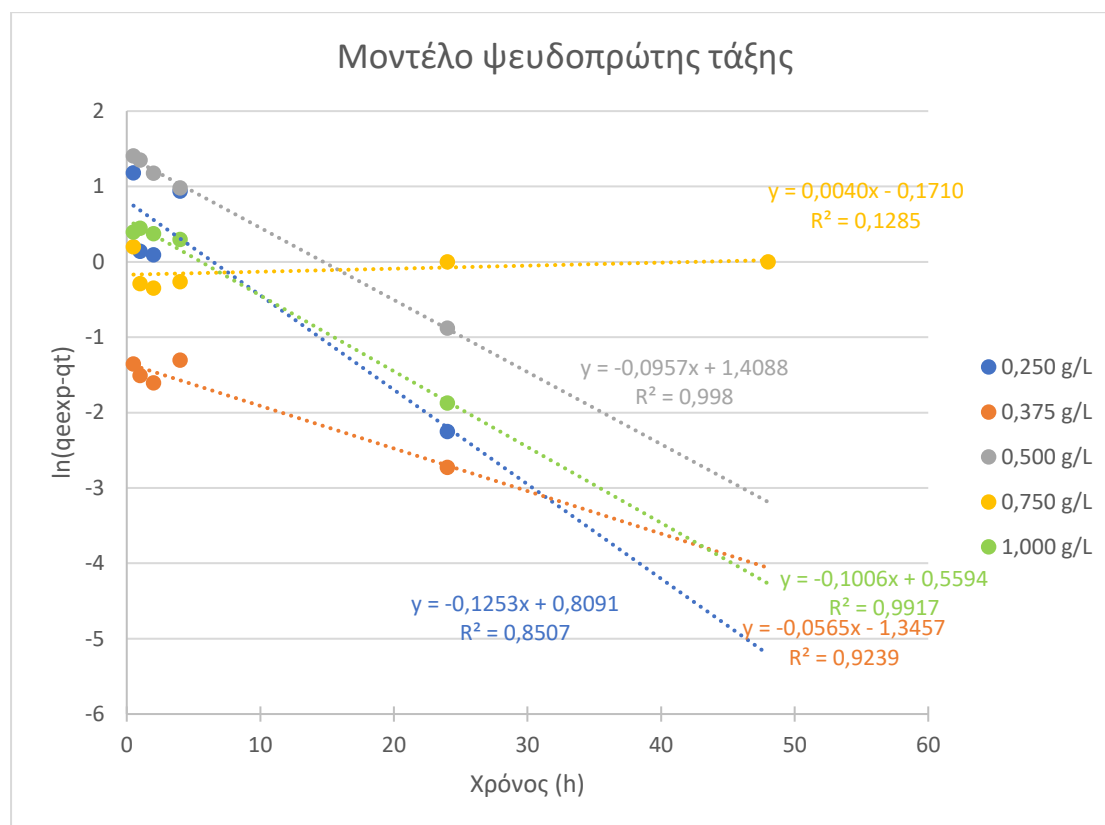
Διάγραμμα 4.28: Μοντέλο διαωματιδιακής διάχυσης-Δόση 1.000 g/L

Το Διάγραμμα 4.28 παρουσιάζει την αύξηση της παραμέτρου  $q_t$  με την αύξηση του  $t^{1/2}$ . Η μέγιστη τιμή που παίρνει η προσροφούμενη ποσότητα Cu (II) ανά γραμμάριο υλικού  $q_t$  είναι 3.4 (mg/g) για  $t^{1/2}=7$  h<sup>1/2</sup>. Ο συντελεστής συσχέτισης ( $R^2=0.952$ ) δηλώνει ότι το συγκεκριμένο μοντέλο δεν ικανοποιεί αρκετά τα πειραματικά δεδομένα του υλικού.



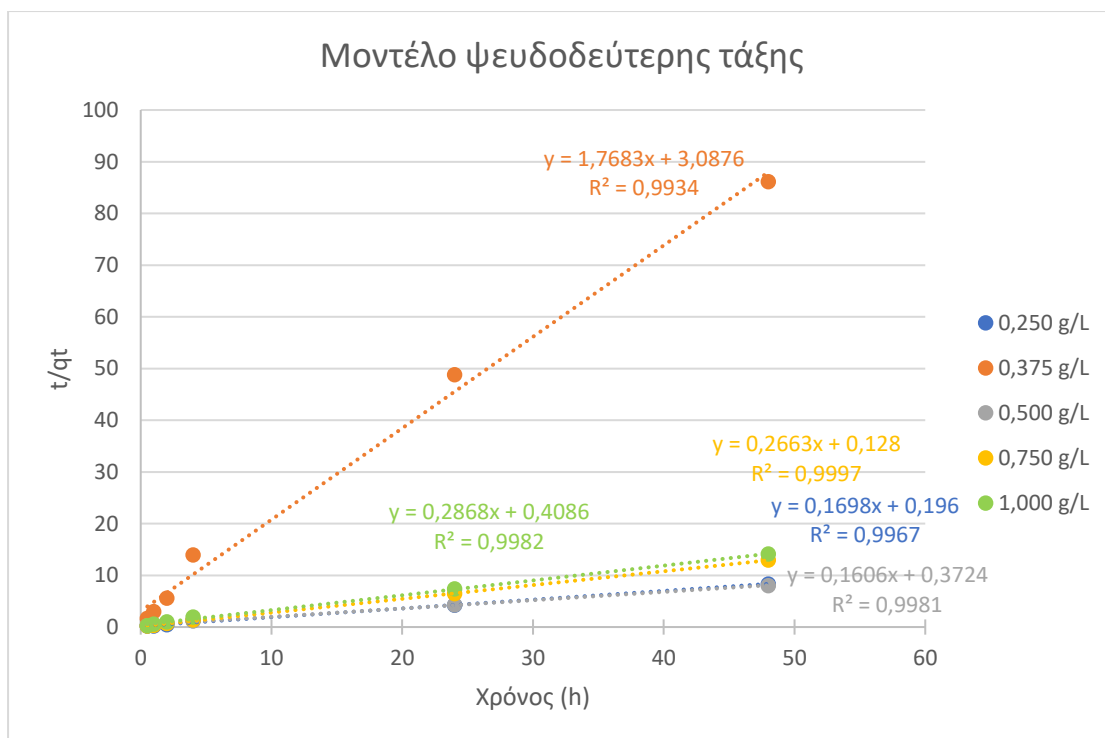
#### 4.4.2.1 Συγκεντρωτικά μοντέλα κινητικών

Στη συνέχεια παρατίθεται συγκεντρωτικά διαγράμματα που παρουσιάζουν τα τρία μοντέλα κινητικής προσρόφησης για όλες τις δόσεις του προσροφητικού υλικού.



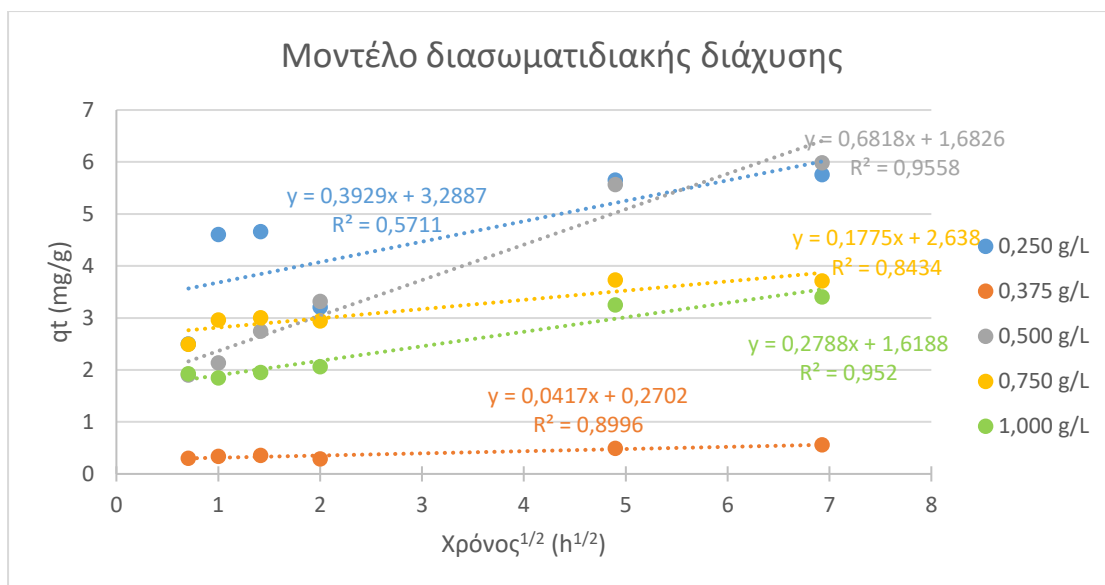
Διάγραμμα 4.29: Διάγραμμα μοντέλου ψευδοπρώτης τάξης-Όλες οι δόσεις

Από τις γραφικές παραστάσεις του Διαγράμματος 4.29 παρατηρούμε ότι οι περισσότεροι συντελεστές συσχέτισης είναι υψηλοί ( $R^2 > 0.90$ ). Υπάρχουν όμως κάποιοι που δεν είναι αρκετά υψηλοί ( $R^2 < 0.90$ ), που σημαίνει ότι το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης δεν περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση Cu (II) από το συγκεκριμένο υλικό. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4.4, οι τιμές της μέγιστης προσροφούμενης ποσότητας Cu(II) σε κατάσταση ισορροπίας  $q_{e,calc}$  (mg/g) υπολογίστηκαν χαμηλότερες από τις πειραματικές  $q_{e,exp}$  (mg/g). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [4], ένας λόγος που το μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης δε δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι ότι εφαρμόζεται πιο αποτελεσματικά στα πρώτα στάδια της προσρόφησης, πριν δηλαδή την ισορροπία.



Διάγραμμα 4.30: Διάγραμμα μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης-Όλες οι δόσεις

Το Διάγραμμα 4.30 απεικονίζει τις γραφικές παραστάσεις που προκύπτουν από την εφαρμογή του μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για τα πειραματικά δεδομένα όλων των δόσεων. Παρατηρούμε από το παραπάνω διάγραμμα ότι οι συντελεστές συσχέτισης είναι ικανοποιητικά υψηλοί ( $R^2 > 0.99$ ), και από τον Πίνακα 4.4 ότι οι υπολογισμένες τιμές της μέγιστης προσροφούμενης ποσότητας Cu(II) σε κατάσταση ισορροπίας  $q_{e,calc}$  (mg/g) είναι αρκετά κοντά στις πειραματικές  $q_{e,exp}$  (mg/g). Αυτές οι δυο παρατηρήσεις μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης είναι κατάλληλο για την περιγραφή της προσρόφησης Cu (II) από το συγκεκριμένο προσροφητικό υλικό. Βάσει της βιβλιογραφίας [4, 49, 60] αυτό σημαίνει ότι η χημική ρόφηση (χημειορόφηση) μεταξύ ιόντων χαλκού και του προσροφητικού υλικού είναι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης Cu(II) στο συγκεκριμένο υλικό, δηλαδή οι δεσμοί που συγκρατούν το χαλκό στο στερεό σωματίδιο είναι χημικοί δεσμοί.



Διάγραμμα 4.31: Διάγραμμα μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης-Όλες οι δόσεις

Στο Διάγραμμα 4.31 βλέπουμε τις γραφικές παραστάσεις από την εφαρμογή του μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης για τα πειραματικά δεδομένα όλων των δόσεων. Μελετώντας το Διάγραμμα, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι λόγω των χαμηλών συντελεστών συσχέτισης  $R^2$ , το συγκεκριμένο μοντέλο δεν είναι ικανό να περιγράψει την προσρόφηση του Cu(II) από το προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [4] αυτό σημαίνει ότι η διασωματιδιακή διάχυση δεν είναι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης.

Ακολουθεί ο Πίνακας 4.4 με τις παραμέτρους των τριών κινητικών μοντέλων που εφαρμόστηκαν. Συγκρίνοντας τους συντελεστές συσχέτισης  $R^2$  παρατηρούμε ότι αυτοί του μοντέλου της ψευδοδεύτερης τάξης είναι οι υψηλότεροι ( $R^2 > 0.99$ ) και μάλιστα ξεπερνούν σε σημαντικό βαθμό τους συντελεστές συσχέτισης  $R^2$  των άλλων μοντέλων:

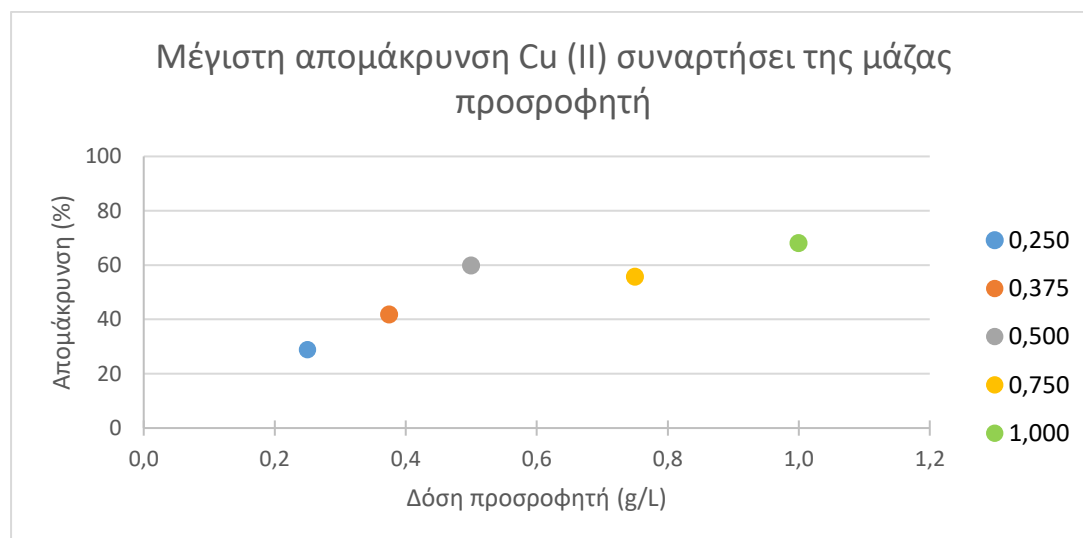
Πίνακας 4.4: Παράμετροι των μοντέλων κινητικής προσρόφησης Cu(II)

Μάζα προσροφητή (g/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης			Μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης				Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης		
		$q_{e,calc}$ (mg/g)	$k_1$	$R^2$	$q_{e,calc}$ (mg/g)	$k_2$	$R^2$	$h=k_2q_{e,exp}^2$	$k_3$	C	$R^2$
0.2500	5.76	2.7902	0.1368	0.8507	5.8514	0.1879	<b>0.9967</b>	6.4350	0.5999	2.3177	0.5711
0.3750	0.56	0.3103	0.0658	0.9239	0.5599	1.3033	<b>0.9934</b>	0.4086	0.0588	0.1904	0.8996
0.5000	5.98	4.4656	0.1003	0.9980	6.1463	0.0897	<b>0.9981</b>	3.3887	0.7878	1.1858	0.9558
0.7500	3.71	1.1769	0.0119	0.1285	3.7453	0.7030	<b>0.9997</b>	9.8619	0.4602	1.8010	0.8434
1.0000	3.40	2.0397	0.1086	0.9917	3.4590	0.2580	<b>0.9982</b>	3.0874	0.3492	1.1416	0.9520

#### 4.4.3 Επίδραση δόσης

Για να εξετασθεί η επίδραση της δόσης του προσροφητή χρησιμοποιήθηκε το ενεργοποιημένο υλικό KCB300.

Ακολουθεί διάγραμμα με τη μέγιστη (%) απομάκρυνση του Cu(II) από το διάλυμα συναρτήσει των δόσεων.



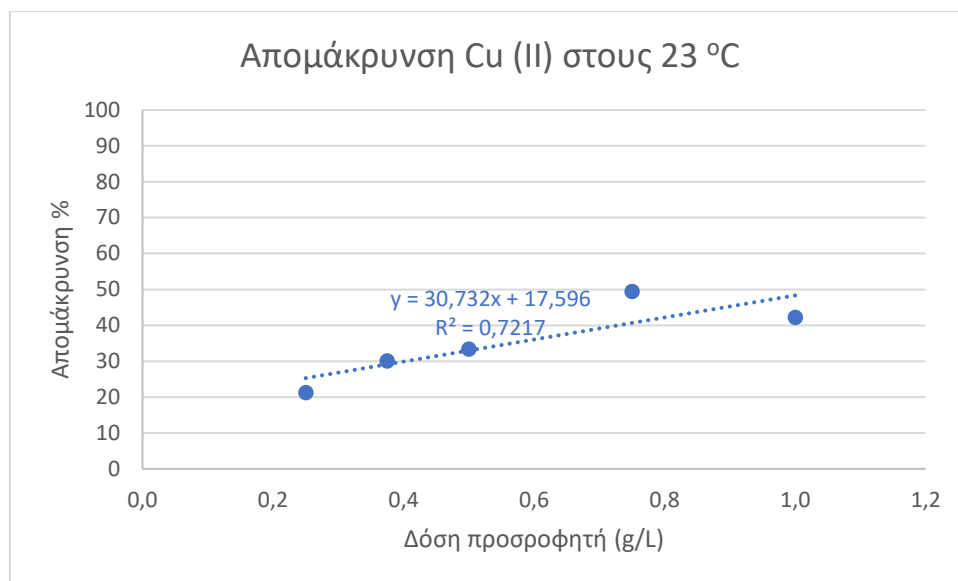
Διάγραμμα 4.32: Μέγιστη % απομάκρυνση Cu(II) συναρτήσει της δόσης του προσροφητή (g/L)

Στο Διάγραμμα 4.32 φαίνεται ότι κατά κανόνα μεγαλύτερη ποσότητα προσροφητικού υλικού επιτυγχάνει μεγαλύτερη απομάκρυνση % του Cu(II). Οι πρώτες 3 δόσεις (0.250, 0.375, 0.500 g/L) δείχνουν να υπάρχει μια αναλογία στη σχέση απομάκρυνσης-δόσης, χωρίς όμως αυτή να επιβεβαιώνεται από τις άλλες δυο δόσεις (0.750, 1.000 g/L).

#### 4.4.4 Επίδραση θερμοκρασίας

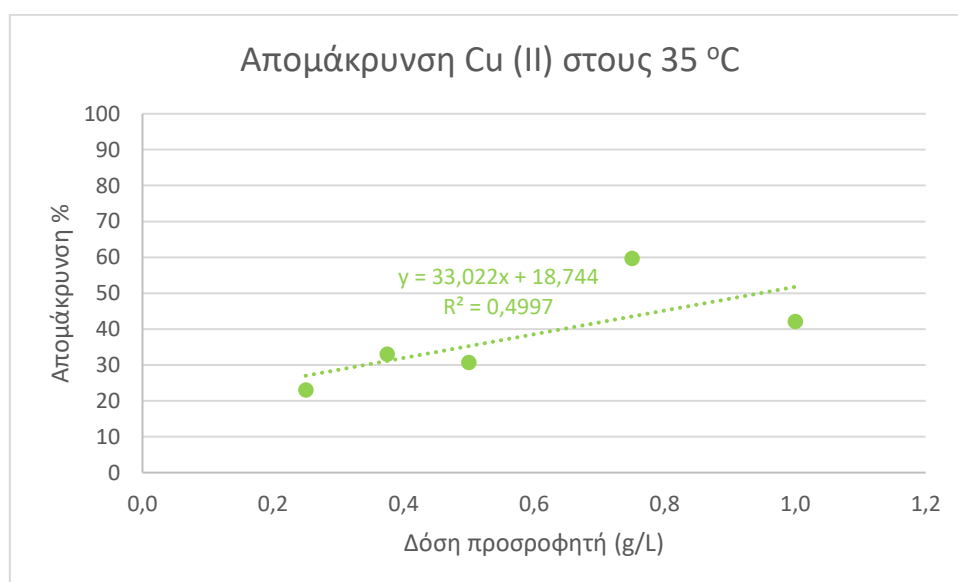
Για να εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση του Cu(II), έγιναν πειράματα σε τρεις θερμοκρασίες (23°C, 35°C, 45°C). Χρησιμοποιήθηκε το ενεργοποιημένο υλικό (KCB300) σε όλες τις δόσεις (0.250, 0.375, 0.500, 0.750, 1.000 g/L) και ο χρόνος παραμονής ήταν οι 4 h. Επιλέχθηκε ο συγκεκριμένος χρόνος παραμονής επειδή, όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 4.8-4.12 και όπως έχει ήδη σχολιαστεί, μετά από 4 h φαίνεται να φτάνει η προσρόφηση σε ισορροπία.

Ακολουθούν τα διαγράμματα απομάκρυνσης του χαλκού συναρτήσει της μάζας του προσροφητή για κάθε θερμοκρασία με την επεξήγηση και το σχολιασμό τους.



Διάγραμμα 4.33: Απομάκρυνση Cu(II) σε T=23°C-Όλες οι δόσεις

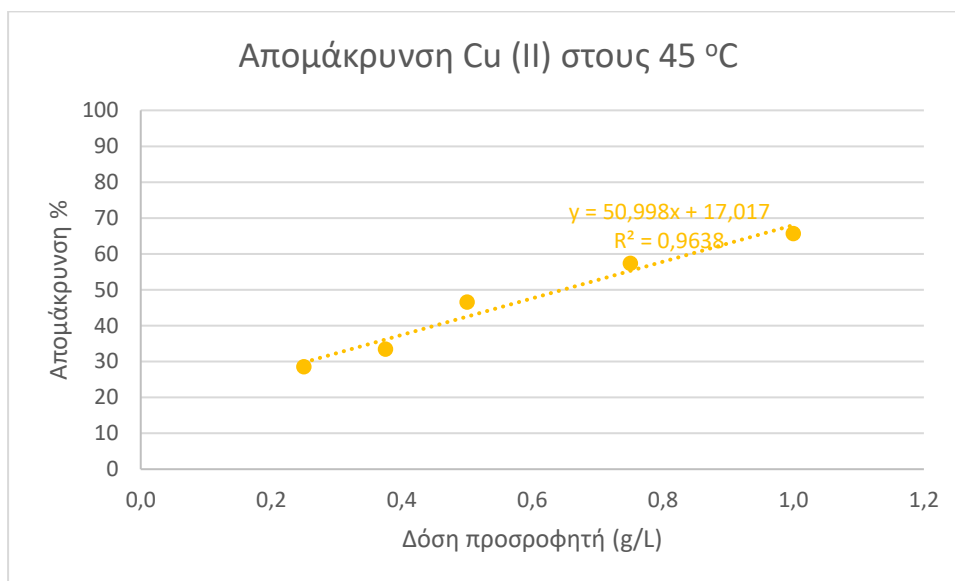
Από το Διάγραμμα 4.33 αντιλαμβανόμαστε ότι με την αύξηση της δόσης του προσροφητικού υλικού, αυξάνεται και η % απομάκρυνση του χαλκού από το υδατικό διάλυμα. Η ελάχιστη απομάκρυνση που επιτυγχάνεται είναι 21.2 % για δόση ίση με 0.250 g/L, ενώ η μέγιστη απομάκρυνση (49.4 %) επιτυγχάνεται με τη δόση των 0.750 g/L. Παρατηρούμε ότι, ενώ θα ήταν λογικό μεγαλύτερη δόση να απομακρύνει μεγαλύτερη ποσότητα χαλκού, οι δυο μεγαλύτερες δόσεις δεν επιβεβαιώνουν αυτή τη λογική, αφού η απομάκρυνση (49.4 %) από τη δόση των 0.750 g/L ξεπερνά αυτή (42.2 %) της δόσης του 1.000 g/L. Παρ' όλα αυτά, επειδή τα δυο ποσοστά έχουν μικρή διαφορά μεταξύ τους, και βάσει βιβλιογραφίας [4], η σημασία αυτής της παρατήρησης κρίνεται μικρή.



Διάγραμμα 4.34: Απομάκρυνση Cu(II) σε T=35°C-Όλες οι δόσεις

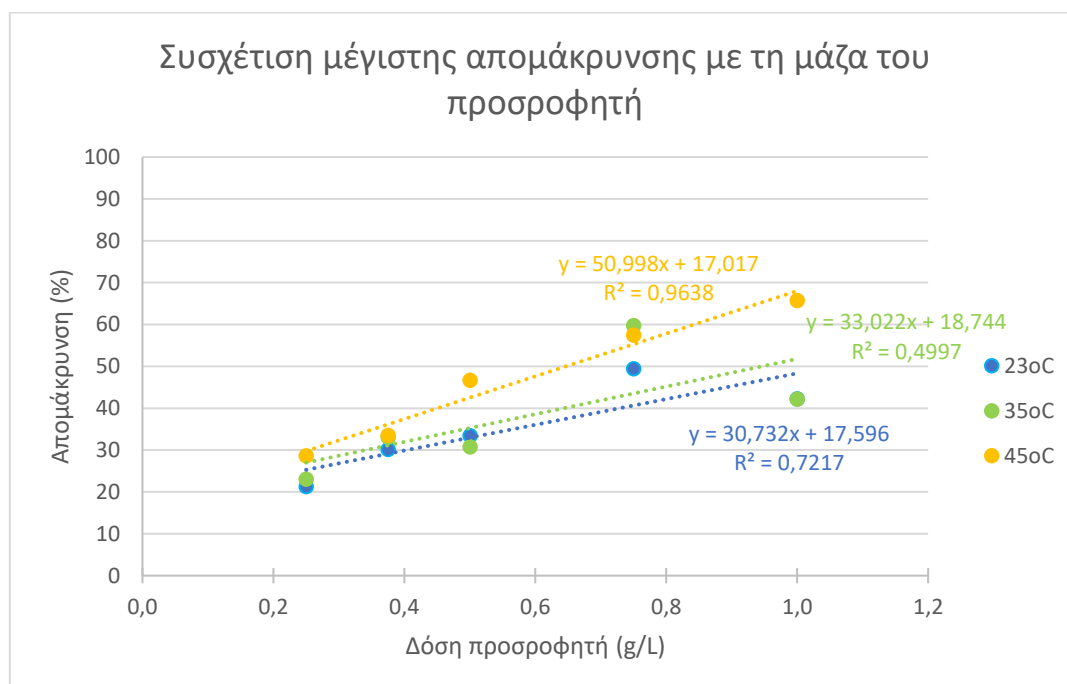
Παρατηρώντας το Διάγραμμα 4.34 βλέπουμε ότι η πορεία των σημείων είναι παρόμοια με αυτή του Διαγράμματος 4.33. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει ανοδική τάση της απομάκρυνσης, καθώς η δόση του προσροφητή αυξάνεται. Η ελάχιστη απομάκρυνση

που παρατηρούμε είναι 23% για δόση 0.250 g/L και η μέγιστη απομάκρυνση (59.7%) για δόση 0.750 g/L. Όπως και στο Διάγραμμα 4.33, η απομάκρυνση (59.7%) της δόσης 0.750 g/L ξεπερνά αυτή (42.1%) της μέγιστης δόσης (1.000 g/L).



Διάγραμμα 4.35: Απομάκρυνση Cu(II) σε T=45°C-Όλες οι δόσεις

Το παραπάνω διάγραμμα απεικονίζει την απομάκρυνση του Cu(II) συναρτήσει της δόσης προσροφητή σε θερμοκρασία 45°C. Βλέπουμε ότι και σε αυτή τη θερμοκρασία η % απομάκρυνση ακολουθεί παρόμοια ανοδική πορεία καθώς η δόση του προσροφητή αυξάνεται.



Διάγραμμα 4.36: Απομάκρυνση Cu(II)-Όλες οι θερμοκρασίες-Όλες οι δόσεις

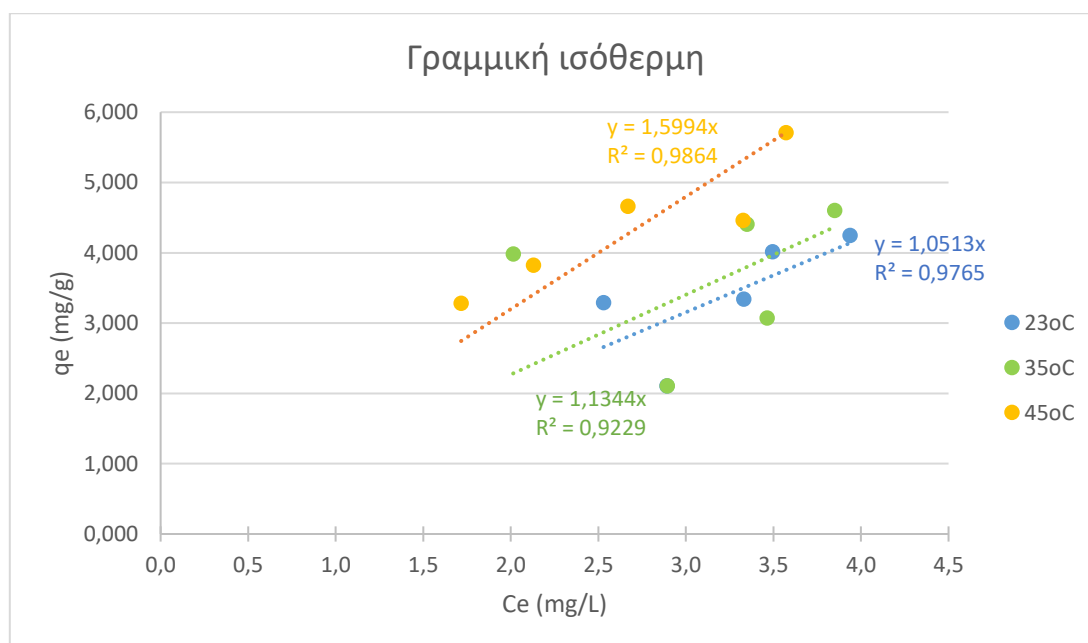
Το Διάγραμμα 4.36 απεικονίζει την απομάκρυνση του χαλκού από το διάλυμα συναρτήσει της δόσης του προσροφητή για όλες τις θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα (23 °C, 35 °C, 45°C). Παρατηρώντας το μπορούμε να διεξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα αναφορικά με τις παραμέτρους που συσχετίζονται. Πιο συγκεκριμένα, βλέπουμε ότι η υψηλότερη θερμοκρασία (45°C) είναι και η πιο ευνοϊκή για την προσρόφηση του χαλκού, αφού εκεί έχουμε τις υψηλότερες απομακρύνσεις σε κάθε δόση. Εξάιρεση αποτελεί η δόση 0.750 g/L, όπως σχολιάστηκε παραπάνω, όμως πιθανολογείται ότι λόγω πειραματικών αστοχιών τα αποτελέσματα δεν είναι τα αναμενόμενα. Η αύξηση της θερμοκρασίας είναι λογικό να προκαλεί την αύξηση της απομάκρυνσης του χαλκού από το διάλυμα, αφού αυξάνεται η κινητική ενέργεια των ιόντων του χαλκού, διευκολύνοντας έτσι την εισχώρηση όλο και περισσότερων ατόμων στους πόρους του προσροφητή. [61]

#### 4.4.4.1 Μοντέλα ισόθερμων

Στη συνέχεια εφαρμόστηκαν τρία μοντέλα ισόθερμων με τα αποτελέσματα από τα πειράματα επίδρασης της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε το μοντέλο της γραμμικής ισόθερμης, το μοντέλο Freundlich και το μοντέλο Langmuir. Ακολουθήθηκε η μεθοδολογία που επεξηγείται στο κεφάλαιο 3.4.6 προς δημιουργία των διαγραμμάτων που παρουσιάζονται παρακάτω.

##### 4.4.4.1.1 Μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης

Για τη γραφική αναπαράσταση αυτού του μοντέλου δημιουργήθηκε διάγραμμα της μέγιστης προσροφούμενης ποσότητας Cu(II) σε κατάσταση ισορροπίας  $q_e$  (mg/g) συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα  $C_e$  (mg/L).

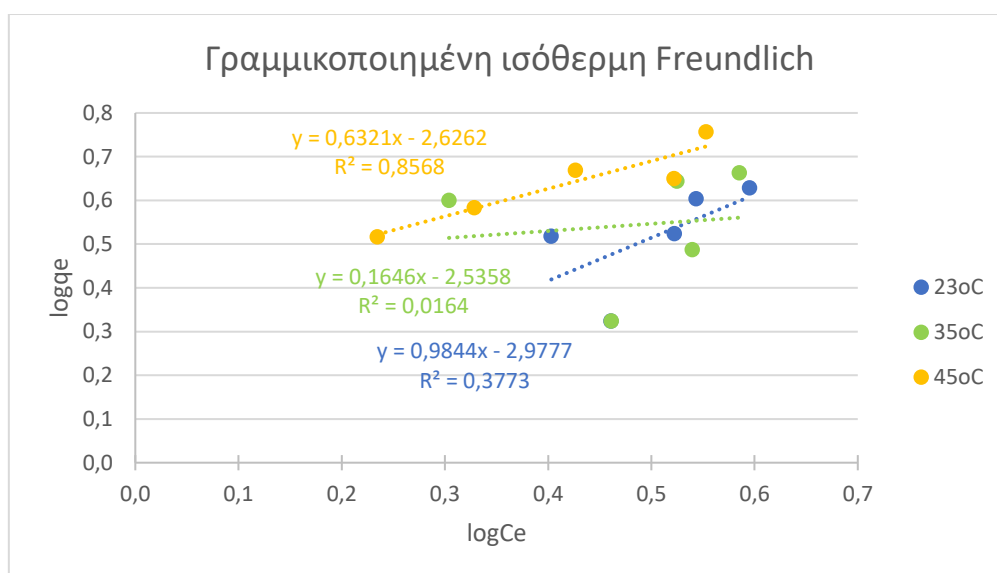


Διάγραμμα 4.37: Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης-Όλες οι θερμοκρασίες

Από το παραπάνω γράφημα βλέπουμε ότι η παράμετρος  $q_e$  είναι ανάλογη της τελικής συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα Ce, αφού τα δυο μεγέθη επαληθεύουν τη σχέση  $y=ax$ . Από το συντελεστή συσχέτισης ( $R^2>0.90$ ) μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το μοντέλο της γραμμικής ισόθερμης ικανοποιεί αρκετά καλά τα πειραματικά δεδομένα. Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα και στον Πίνακα 4.5, η τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης  $K_d$  είναι σχετικά υψηλή, επομένως ο χαλκός έχει την τάση να μην παραμένει στο διάλυμα, αλλά να προσροφάται στο στερεό [3, 49].

#### 4.4.4.1.2 Μοντέλο Ισόθερμης Freundlich

Για τη γραφική παράσταση του μοντέλου Freundlich δημιουργήθηκε διάγραμμα του δεκαδικού λογαρίθμου της μέγιστης προσροφούμενης ποσότητας Cu(II) σε κατάσταση ισορροπίας  $\log q_e$  συναρτήσει του δεκαδικού λογαρίθμου της τελικής συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα  $\log C_e$ .



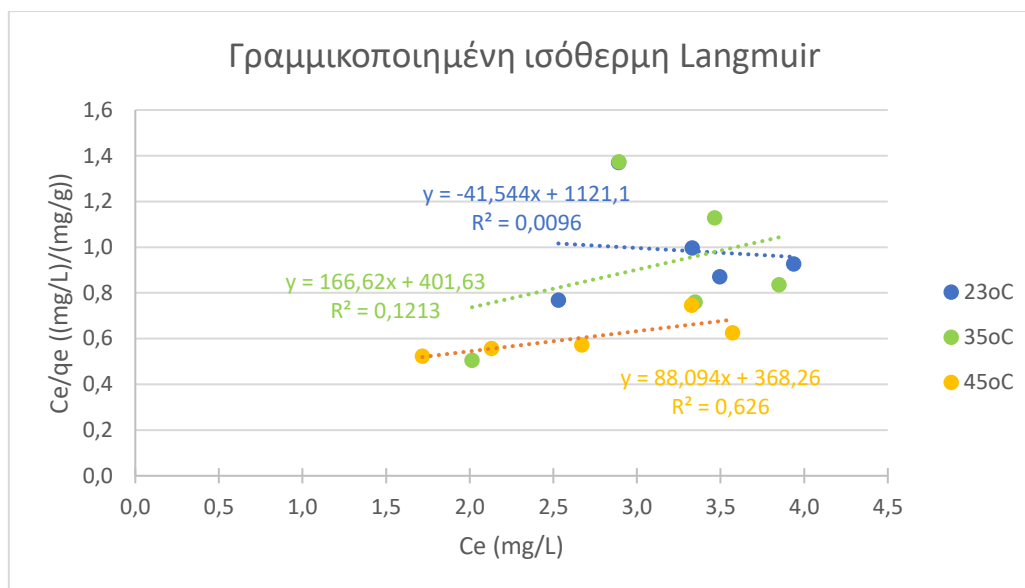
Διάγραμμα 4.38: Μοντέλο γραμμικοποιημένης ισόθερμης Freundlich-Όλες οι θερμοκρασίες

Στο Διάγραμμα 4.38 βλέπουμε ότι σε γενικές γραμμές ο δεκαδικός λογάριθμος της παραμέτρου  $q_e$  παρουσιάζει αυξητική τάση καθώς αυξάνεται ο δεκαδικός λογάριθμος της παραμέτρου Ce. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψιν τους χαμηλούς συντελεστές συσχέτισης  $R^2$ , κρίνουμε το μοντέλο της ισόθερμης Freundlich ακατάλληλο για την περιγραφή της προσρόφησης του χαλκού από το ενεργοποιημένο στερεό KCB300. Βάσει της τιμής του  $1/n$  (Πίνακας 4.5), καταλαβαίνουμε ότι η ισόθερμη είναι ευνοϊκή, αφού  $1/n < 1$  [3].

#### 4.4.4.1.3 Μοντέλο Ισόθερμης Langmuir

Για τη γραφική αναπαράσταση του μοντέλου ισόθερμης Langmuir δημιουργείται διάγραμμα του πηλίκου της τελικής συγκέντρωσης Cu(II) στο διάλυμα Ce προς τη μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Cu(II) σε κατάσταση ισορροπίας  $q_e$  συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης του χαλκού στο διάλυμα Ce (mg/L).





Διάγραμμα 4.39: Μοντέλο γραμμικοποιημένης ισόθερμης Langmuir-Όλες οι θερμοκρασίες

Μελετώντας το Διάγραμμα 4.39 βλέπουμε ότι στις θερμοκρασίες των 35 °C και 45°C το πηλίκιο  $C_e/q_e$  παρουσιάζει αυξητική τάση σε σχέση με τη μεταβλητή  $C_e$ , ενώ στη θερμοκρασία των 23 °C παρατηρούμε το αντίθετο. Είναι σημαντικό να δούμε όμως ότι οι συντελεστές συσχέτισης είναι πολύ χαμηλοί, άρα οι εξισώσεις που προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου δεν μπορούν να εκφράσουν εύστοχα τη σχέση μεταξύ των δυο μεγεθών. Επομένως το μοντέλο Langmuir δεν ικανοποιεί το συγκεκριμένο υλικό.

Τελικά, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι από τα τρία μοντέλα που εξετάστηκαν το καταλληλότερο για να περιγράψει την προσρόφηση Cu(II) στην επιφάνεια του KCB300 σε σταθερή θερμοκρασία είναι το μοντέλο της Γραμμικής Ισόθερμης.

Ακολουθεί ο Πίνακας 4.5 με τις παραμέτρους των Ισόθερμων Προσρόφησης Cu(II). Συγκρίνοντας τους συντελεστές συσχέτισης  $R^2$  παρατηρούμε ότι αυτός του μοντέλου της Γραμμικής Ισόθερμης είναι ο υψηλότερος ( $R^2 > 0.90$ ) και μάλιστα ξεπερνά σε σημαντικό βαθμό τους συντελεστές συσχέτισης  $R^2$  των άλλων μοντέλων:

Πίνακας 4.5: Παράμετροι μοντέλων Ισόθερμων Προσρόφησης

Δόση προσροφητή (g/L)	Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης				Μοντέλο ισόθερμης Freundlich			Μοντέλο ισόθερμης Langmuir		
	$q_e$	$K_d$	$C_e$	$R^2$	$1/n$	$K$	$R^2$	$Q$	$b$	$R^2$
	23 (°C)									
0,2500	4,2496	1,0513	3,9376	<b>0,9765</b>	0,9844	0,0509	0,3773	-0,0241	-0,0371	0,0096
0,3750	4,0139		3,4948							
0,5000	3,3400		3,3300							
0,7500	3,2938		2,5297							

1,0000	2,1089		2,8911							
	35 (°C)									
0,2500	4,6044	1,1344	3,8489	<b>0,9229</b>	0,1646	0,0792	0,0164	0,0060	0,4149	0,1213
0,3750	4,4061		3,3477							
0,5000	3,0713		3,4644							
0,7500	3,9821		2,0134							
1,0000	2,1073		2,8927							
	45 (°C)									
0,2500	5,7108	1,5994	3,5723	<b>0,9864</b>	0,6321	0,0724	0,8568	0,0114	0,2392	0,6260
0,3750	4,4624		3,3266							
0,5000	4,6612		2,6694							
0,7500	3,8265		2,1301							
1,0000	3,2837		1,7163							

#### 4.5 Αναλύσεις X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

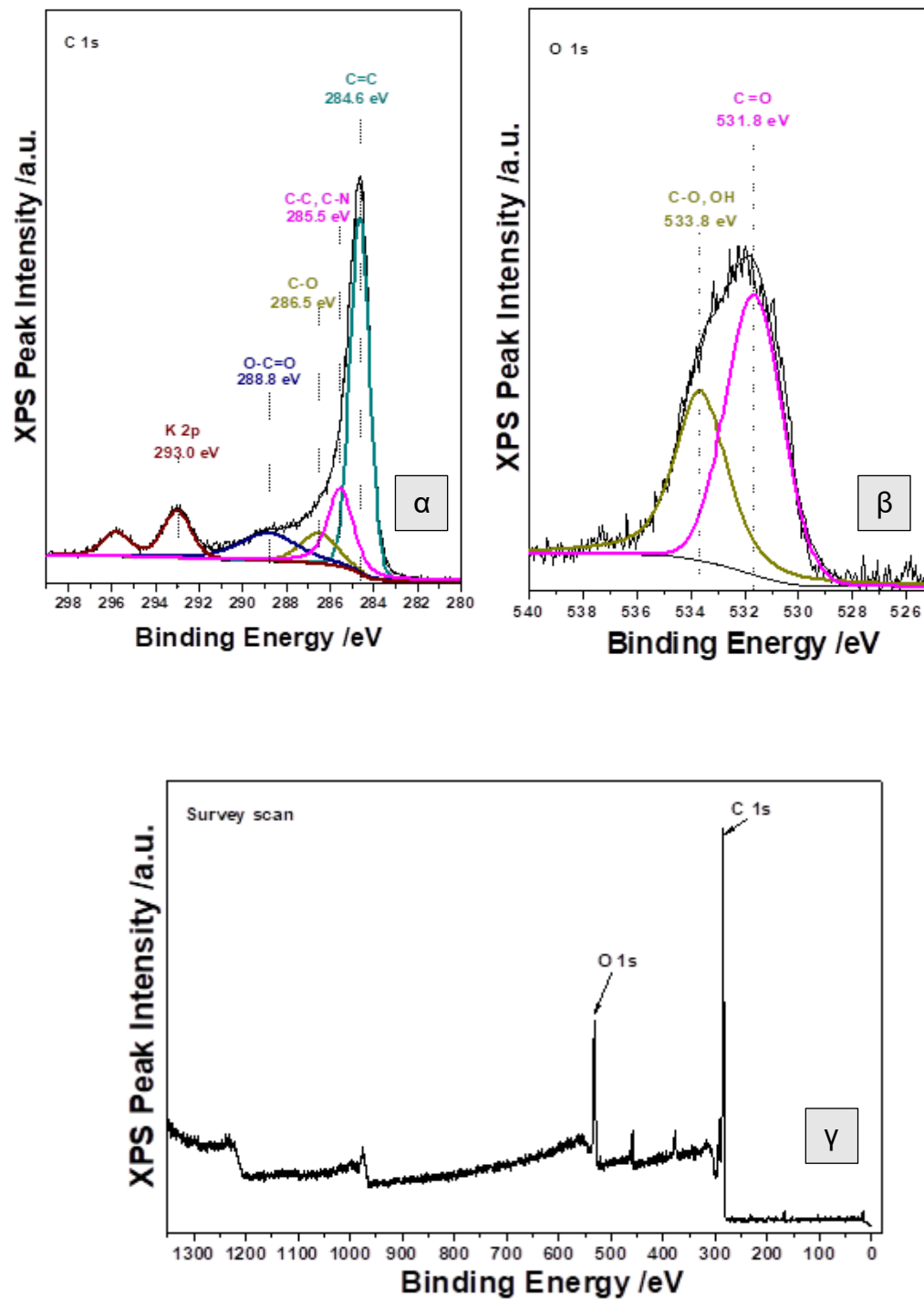
Ακολουθούν τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις XPS που πραγματοποιήθηκαν σε δυο δείγματα. Το Δείγμα 1 ήταν το KCB300 και το Δείγμα 2 ήταν το KCB300 μετά από 48 ώρες παραμονής σε διάλυμα χαλκού αρχικής συγκέντρωσης 5 ppm.

##### Δείγμα 1

Πίνακας 4.6: Δεσμοί μεταξύ των στοιχείων βάσει της ανάλυσης XPS

	C=C	C-C, C-N	C-O	O-C=O	C=O	C-O, OH
% ratio	54.8	19.9	9.8	15.5	58.5	41.5
FWHM*	1.0	1.3	1.5	2.1	2.2	2.2

\*(Full Width at Half Maximum): χρήσιμοι δείκτες αλλαγών χημικής κατάστασης και φυσικών επιδράσεων



Εικόνα 4.5: Δεσμοί μεταξύ των στοιχείων από την ανάλυση XPS

Πίνακας 4.7: Ποσοστιαίες συγκεντρώσεις στοιχείων στο δείγμα

	C	K	O
Mass Conc. %	72.5	7.7	19.8
Atomic Conc. %	80.7	2.7	16.6

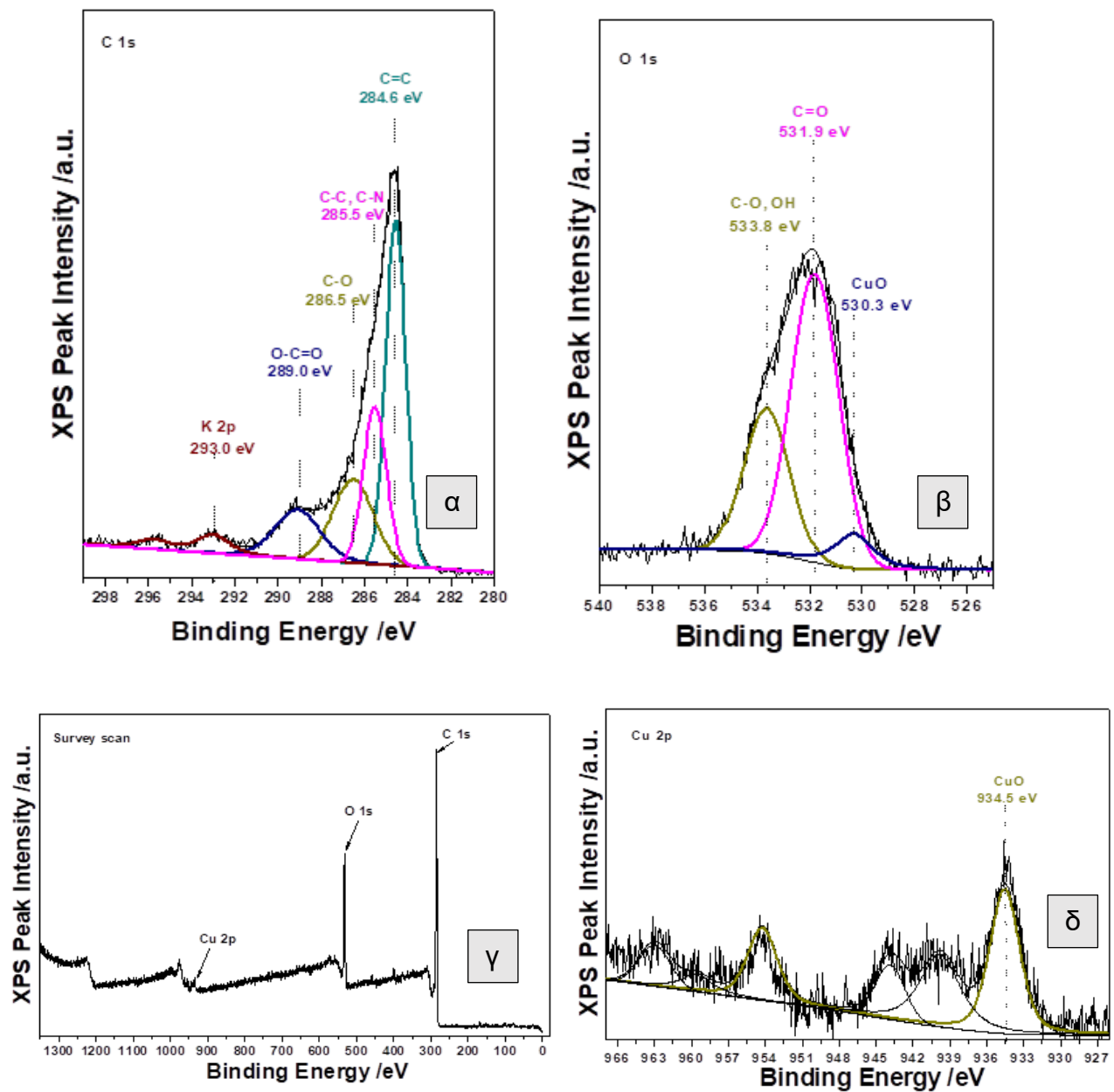
Όπως φαίνεται στα διαγράμματα της Εικόνας 4.5 και στον Πίνακα 4.6, στο Δείγμα 1 εντοπίζονται δεσμοί μεταξύ των στοιχείων που συναντώνται στο μόριο της οξικής κυτταρίνης (Εικόνα 4.7). Ενδεικτικά, εντοπίστηκαν διπλοί δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα C και διπλοί δεσμοί μεταξύ άνθρακα C και οξυγόνου O. Από τα υπόλοιπα αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι ο άνθρακας κάλυπτε το δείγμα σε μεγαλύτερο ποσοστό από τα υπόλοιπα στοιχεία (κάλιο K, οξυγόνο O).

## Δείγμα 2

Πίνακας 4.8: Δεσμοί μεταξύ των στοιχείων βάσει της ανάλυσης XPS

	C=C	C-C, C-N	C-O	O-C=O	C=O	C-O, OH	CuO
% ratio	42.1	22.3	20.7	14.9	61.7	30.1	8.1
FWHM*	1.0	1.3	1.5	1.8	2.2	2.2	1.8

\*(Full Width at Half Maximum): χρήσιμοι δείκτες αλλαγών χημικής κατάστασης και φυσικών επιδράσεων

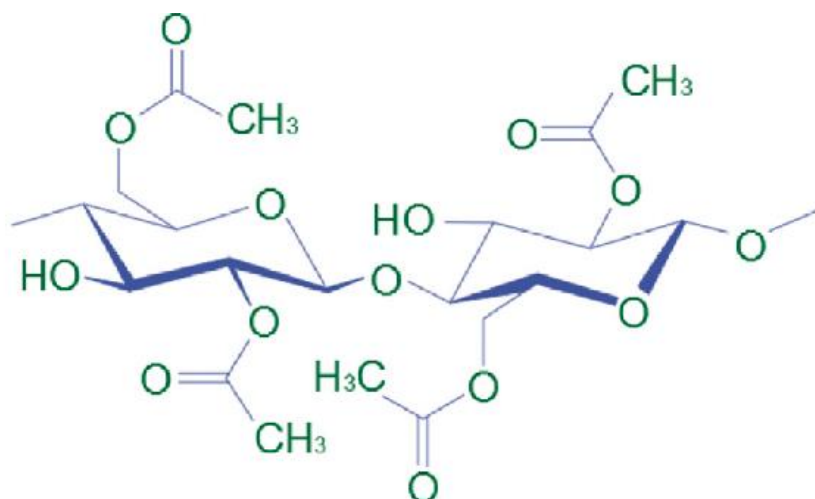


Εικόνα 4.6: Δεσμοί μεταξύ των στοιχείων βάσει της ανάλυσης XPS

Πίνακας 4.9: Ποσοστιαίες συγκεντρώσεις των στοιχείων στο δείγμα

	C	K	O	Cu
Mass Conc. %	71.4	2.0	23.1	3.5
Atomic Conc. %	79.3	0.7	19.3	0.7

Στα διαγράμματα της Εικόνας 4.6, φαίνεται ότι στο Δείγμα 2 εντοπίστηκαν δεσμοί μεταξύ των στοιχείων που αποτελούν μέρος του μορίου της οξικής κυτταρίνης (Εικόνα 4.7), όπως έδειξαν και τα αποτελέσματα της ανάλυσης XPS του δείγματος 1. Επιπλέον εντοπίστηκε ο προσροφημένος χαλκός, ο οποίος σχηματίζει απλό δεσμό με το άτομο του οξυγόνου. Από τα υπόλοιπα αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι ο άνθρακας κάλυπτε το δείγμα σε μεγαλύτερο ποσοστό από τα υπόλοιπα στοιχεία (κάλιο, οξυγόνο, χαλκό).

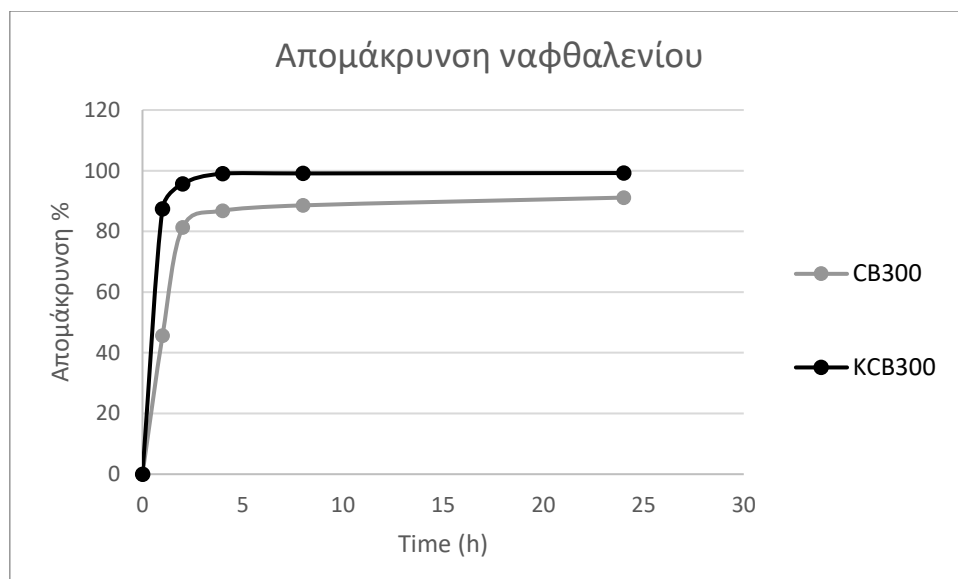


Εικόνα 4.7: Δομή μορίου οξικής κυτταρίνης [62]

#### 4.6 Πειράματα με ναφθαλένιο

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν κάποια πειράματα προσρόφησης ναφθαλενίου  $C_{10}H_8$  προκειμένου να διαπιστωθεί αν υπάρχει αποτελεσματικότητα και με έναν οργανικό ρύπο. Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα αρχικής συγκέντρωσης 500 ppm και προστέθηκε δόση προσροφητή ίση με 0.150 g/L. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με μη ενεργοποιημένο (CB300) και με ενεργοποιημένο (KCB300) στερεό. Ακολουθεί το διάγραμμα όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες απομάκρυνσης ναφθαλενίου συναρτήσει του χρόνου.

Να σημειωθεί ότι στα αριθμητικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται υπάρχει σφάλμα που δεν τα καθιστά απόλυτα αξιόπιστα, λόγω τεχνικών δυσχερειών που προέκυψαν κατά τις αναλύσεις. Για αυτό το λόγο δεν περιγράφονται με λεπτομέρεια τα αριθμητικά αποτελέσματα και δε θα γίνει εκτεταμένη ανάλυση αυτών. Παρ' όλα αυτά, λόγω των χρήσιμων ποιοτικών συμπερασμάτων που μπορούν να διεξαχθούν, συμπεριλαμβάνονται στην παρούσα εργασία.



Διάγραμμα 4.40: Απομάκρυνση  $C_{10}H_8$  συναρτήσει του χρόνου-Δυο είδη στερεού

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνουμε ότι το υλικό αυτό μπορεί να προσροφήσει αρκετά ικανοποιητικά το συγκεκριμένο οργανικό ρύπο. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι με το ενεργοποιημένο στερεό KCB300 το ναφθαλένιο έχει απομακρυνθεί εντελώς από το διάλυμα σε χρονικό διάστημα 24 h. Ακόμα και το μη ενεργοποιημένο στερεό CB300 όμως, το ναφθαλένιο απομακρύνεται σε πολύ μεγάλο ποσοστό μέχρι να επέλθει η ισορροπία.

## 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

### 5.1 Συμπεράσματα

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

- Η ενεργοποίηση του εξανθρακώματος συνέβαλε σημαντικά στην αύξηση του πορώδους και της ειδικής του επιφάνειας.
- Αύξηση της δόσης του προσροφητή οδηγεί σε αύξηση της % απομάκρυνσης του χαλκού από το διάλυμα.
- Αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την % απομάκρυνση του χαλκού από το υδατικό διάλυμα.
- Το κινητικό μοντέλο που περιγράφει καλύτερα το μηχανισμό της προσρόφησης του χαλκού από το ενεργοποιημένο εξανθράκωμα από φίλτρα τσιγάρων είναι το μοντέλο Ψευδο-δεύτερης τάξης.
- Το επικρατέστερο στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης είναι η χημειορρόφηση, δηλαδή οι δεσμοί που συγκρατούν το χαλκό στην επιφάνεια του στερεού είναι χημικοί δεσμοί.
- Το ισόθερμο μοντέλο που εφαρμόζεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα είναι το μοντέλο Γραμμικής Ισόθερμης, δηλαδή η προσροφημένη μάζα του χαλκού (mg) ανά μάζα στερεού (g)  $q_e$  και η συγκέντρωση του χαλκού στο διάλυμα  $C_e$  στην ισορροπία έχουν γραμμική σχέση, είναι δηλαδή ανάλογα μεγέθη.
- Η μέγιστη απομάκρυνση που επετεύχθη ήταν 70% με δόση προσροφητή 1g/L.
- Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα που επετεύχθη ήταν 5.7 mg/g σε θερμοκρασία 45°C.
- Το προσροφητικό υλικό που παρασκευάστηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο με το χαλκό, που είναι ανόργανος ρύπος, όσο και με το ναφθαλένιο, που είναι οργανικός ρύπος.



## 5.2 Προτάσεις

Παρακάτω προτείνονται ενέργειες που θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν προκειμένου να εμπλουτιστούν οι πληροφορίες και να διευρυνθεί το πεδίο της γνώσης γύρω από το συγκεκριμένο ζήτημα.

- ❖ Πειράματα προσρόφησης με ατόφια χρησιμοποιημένα φίλτρα (χωρίς θερμική επεξεργασία) ώστε να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα της πυρόλυσης ως προς τη μεταβολή των ιδιοτήτων της πρώτης ύλης.
- ❖ Πειράματα πυρόλυσης και ενεργοποίησης σε διαφορετικές θερμοκρασίες ώστε να συγκριθούν τα διαφορετικά υλικά.
- ❖ Χρήση διαφορετικού χημικού ενεργοποίησης προκειμένου να μελετηθεί η αποτελεσματικότητά του ως μέθοδος ενεργοποίησης.
- ❖ Πειράματα προσρόφησης με υλικά από διαφορετικές εταιρείες τσιγάρων προκειμένου να συγκριθούν οι εταιρείες και η σύσταση των φίλτρων τους.
- ❖ Πειράματα προσρόφησης με δυο ή περισσότερα μέταλλα στο υδατικό διάλυμα, ώστε να διαπιστωθεί αν υπάρχει επιλεκτικότητα μεταξύ τους από το στερεό και ποια είναι αυτή.
- ❖ Περισσότερα πειράματα προσρόφησης με διάλυμα οργανικού ρύπου για τη σύγκριση με την προσρόφηση του χαλκού (ανόργανος).
- ❖ Πειράματα προσρόφησης με ανόργανο και οργανικό ρύπο στο ίδιο διάλυμα ώστε να εξετασθεί το πώς μπορεί να επηρεάσει η παρουσία δυο ρύπων διαφορετικού τύπου την προσρόφηση.
- ❖ Τέλος, προτείνεται η διεξαγωγή πειραμάτων προσρόφησης σε διαλύματα με χαλκό τα οποία προέρχονται από επεξεργασία αποβλήτων (ιλύες-νερά που κρίνονται κατάλληλα για άρδευση αγροτικών εδαφών) ώστε να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητά του προσροφητή και σε πιο πολύπλοκα διαλύματα.

## 6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ελληνική βιβλιογραφία

- [3] Δεληγιάννη, Χριστίνα. «Προσρόφηση χαλκού σε ενεργό βιοεξανθράκωμα μετά από πυρόλυση ελαιοπυρήνα.» Χανιά, 2020.
- [4] Πελλέρα Φραντσέσκα-Μαρία. «Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα (biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων.» Χανιά, 2010.
- [5] Ζωγράφος Αλέξανδρος. «Προσρόφηση χαλκού με βιοεξανθρακώματα πορτοκαλιού και καφέ σε πειράματα με στήλες.» Χανιά, 2020.
- [26] Υψηλάντη Όλγα. «Βαρέα μέταλλα σε υγρά απόβλητα. Η περίπτωση του υδραργύρου, του καδμίου και του μολύβδου.» Μυτιλήνη, 2012.
- [44] Metcalf & Eddy. *Μηχανική υγρών αποβλήτων: Επεξεργασία & Επαναχρησιμοποίηση*. 4η έκδοση. Τόμ. Β. Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, 2017.
- [45] Γεντεκάκης Ιωάννης. *Φυσικές διεργασίες: Ανάλυση και σχεδιασμός*. Χανιά: Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010.
- [47] Καρασαββίδης Χαράλαμπος. «Κινητική και Θερμοδυναμική Μελέτη της προσρόφησης χρωστικών από οξείδια του σιδήρου, αργιλοπυριτικά ορυκτά και ανθρακούχα υλικά.» Βόλος, 2014.
- [48] Σαραντόπουλος Κωνσταντίνος-Αλέξανδρος. «Εκχύλιση και διαχωρισμός φαινολικών ενώσεων από απόβλητα ελαιοτριβείων με φυσικοχημικές διεργασίες.» Αθήνα, 2020.
- [49] Κωτούλας Άγγελος. «Ανάκτηση αζώτου από ρεύματα αποβλήτων.» Πάτρα, 2018.
- [51] Μακρίδου Όλγα. «Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της προσροφητικής ικανότητας νέων υβριδικών οργανικών-ανόργανων πορωδών πυριτικών υλικών.» Θεσσαλονίκη, 2011.

- [61] Γιαννακουδάκης Δημήτριος. «Μελέτη της απομάκρυνσης χρωστικών από υδατικά διαλύματα με τη μέθοδο της προσρόφησης σε ενεργούς άνθρακες.» Θεσσαλονίκη, 2010.

#### Ξένη βιβλιογραφία

- [1] Uren Webster, T. M., Williams, T. D., Katsiadaki, I., Lange, A., Lewis, C., Shears, J. A., . . . Santos, E. M. (2017). Hepatic transcriptional responses to copper in the three-spined stickleback are affected by their pollution exposure history. *Aquatic Toxicology*, 184, 26-36. doi:10.1016/j.aquatox.2016.12.023
- [2] Izydorczyk, G., Mikula, K., Skrzypczak, D., Moustakas, K., Witek-Krowiak, A., & Chojnacka, K. (2021). Potential environmental pollution from copper metallurgy and methods of management. *Environmental Research*, 197 doi:10.1016/j.envres.2021.111050
- [6] Lima, H. H. C., Maniezzo, R. S., Kupfer, V. L., Guilherme, M. R., Moises, M. P., Arroyo, P. A., & Rinaldi, A. W. (2018). Hydrochars based on cigarette butts as a recycled material for the adsorption of pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7054-7061. doi:10.1016/j.jece.2018.11.012
- [7] Slaughter, E., Gersberg, R. M., Watanabe, K., Rudolph, J., Stransky, C., & Novotny, T. E. (2011). Toxicity of cigarette butts, and their chemical components, to marine and freshwater fish. *Tobacco Control*, 20(1 SUPPL), 25-29. doi:10.1136/tc.2010.040170
- [12] Novotny, T. E., & Slaughter, E. (2014). Tobacco product waste: An environmental approach to reduce tobacco consumption. *Current Environmental Health Reports*, 1(3), 208-216. doi:10.1007/s40572-014-0016-x
- [13] Matassa, R., Cattaruzza, M. S., Sandorfi, F., Battaglione, E., Relucenti, M., & Familiari, G. (2021). Direct imaging evidences of metal inorganic contaminants traced into cigarettes. *Journal of Hazardous Materials*, 411 doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125092
- [15] Torkashvand, J., Farzadkia, M., Sobhi, H. R., & Esrafil, A. (2020). Littered cigarette butt as a well-known hazardous waste: A comprehensive systematic review. *Journal of Hazardous Materials*, 383 doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121242

- [16] Katarzyna Jada, «Petroleum products,» σε *Handbook of Material Biodegradation, Biodeterioration, and Biostabilization (Second Edition)*, 2015, pp. 257-375.
- [17] Novotny, T. E., Lum, K., Smith, E., Wang, V., & Barnes, R. (2009). Cigarettes butts and the case for an environmental policy on hazardous cigarette waste. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 6(5), 1691-1705. doi:10.3390/ijerph6051691
- [18] Vivekanand, A. C., Mohapatra, S., & Tyagi, V. K. (2021). Microplastics in aquatic environment: Challenges and perspectives. *Chemosphere*, 282 doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131151
- [19] Ren, Z., Gui, X., Xu, X., Zhao, L., Qiu, H., & Cao, X. (2021). Microplastics in the soil-groundwater environment: Aging, migration, and co-transport of contaminants – A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 419 doi:10.1016/j.jhazmat.2021.126455
- [20] Leung, M. M. -, Ho, Y. -, Lee, C. -, Wang, Y., Hu, M., Kwok, K. W. -, . . . Fang, J. K. -. (2021). Improved raman spectroscopy-based approach to assess microplastics in seafood. *Environmental Pollution*, 289 doi:10.1016/j.envpol.2021.117648
- [21] Prata, J. C., da Costa, J. P., Lopes, I., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. (2020). Environmental exposure to microplastics: An overview on possible human health effects. *Science of the Total Environment*, 702 doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134455
- [23] Shen, M., Zeng, Z., Li, L., Song, B., Zhou, C., Zeng, G., . . . Xiao, R. (2021). Microplastics act as an important protective umbrella for bacteria during water/wastewater disinfection. *Journal of Cleaner Production*, 315 doi:10.1016/j.jclepro.2021.128188
- [28] Milosavljevic, J. S., Serbula, S. M., Cokesa, D. M., Milanovic, D. B., Radojevic, A. A., Kalinovic, T. S., & Kalinovic, J. V. (2020). Soil enzyme activities under the impact of long-term pollution from mining-metallurgical copper production. *European Journal of Soil Biology*, 101 doi:10.1016/j.ejsobi.2020.103232
- [29] Shen, S. -, Li, H., Zhao, Y. -, Zhang, Q. -, & Sun, H. -. (2005). The distribution patterns of trace elements in the blood and organs in a rabbit experimental model of copper pollution and study of haematology and biochemistry

parameters. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 19(2), 379-384. doi:10.1016/j.etap.2004.09.008

- [42] Zevenbergen, C., Honders, A., Orbons, A. J., Viaene, W., Swennen, R., Comans, R. N. J., & van Hasselt, H. J. (1997). Immobilisation of heavy metals in contaminated soils by thermal treatment at intermediate temperatures. *Studies in environmental science* (pp. 661-672) doi:10.1016/S0166-1116(97)80249-X Retrieved from www.scopus.com
- [50] Wu, F. -, Tseng, R. -, & Juang, R. -. (2009). Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3), 1-8. doi:10.1016/j.cej.2009.04.042
- [53] Harry Marsh, Francisco Rodríguez-Reinoso, «Activation Processes (Chemical),» σε *Activated Carbon*, 2006, pp. 322-365.
- [56] Torkashvand, J., Farzadkia, M., Sobhi, H. R., & Esrafil, A. (2020). Littered cigarette butt as a well-known hazardous waste: A comprehensive systematic review. *Journal of Hazardous Materials*, 383 doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121242
- [57] Matassa, R., Cattaruzza, M. S., Sandorfi, F., Battaglione, E., Relucenti, M., & Familiari, G. (2021). Direct imaging evidences of metal inorganic contaminants traced into cigarettes. *Journal of Hazardous Materials*, 411 doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125092
- [58] Liu, Z., Zhang, F. -, & Wu, J. (2010). Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel*, 89(2), 510-514. doi:10.1016/j.fuel.2009.08.042
- [59] Cuppett, J. D., Duncan, S. E., & Dietrich, A. M. (2006). Evaluation of copper speciation and water quality factors that affect aqueous copper tasting response. *Chemical Senses*, 31(7), 689-697. doi:10.1093/chemse/bjl010
- [60] Kumar, U., & Bandyopadhyay, M. (2006). Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*, 97(1), 104-109. doi:10.1016/j.biortech.2005.02.027

- [62] Kurmus, H., & Mohajerani, A. (2020). The toxicity and valorization options of cigarette butts. *Waste Management*, 104, 104-118. doi:10.1016/j.wasman.2020.01.011

#### Ηλεκτρονικοί σύνδεσμοι

- [8] <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/cigarettes-story-of-plastic>
- [9] <https://cigaretcycle.org>
- [10] <https://tobaccoatlas.org/>
- [11] <https://uhs.berkeley.edu/tobaccofacts>
- [14] <http://www.rtcco.ir/products.html>
- [22] <https://archipelago.gr/ti-kanoume/ergastiriaki-erevna/mikroplastika/>
- [24] <https://copperalliance.gr/benefits-copper/environment/>
- [25] <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CE%B1%CE%BB%CE%BA%CF%8C%C>  
F%82
- [27] <https://cdn-ext.agnet.tamu.edu/wp-content/uploads/2019/04/EL5472-drinking-water-problems-copper.pdf>
- [30] <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%B1%CF%86%CE%B8%CE%B1%CE%BB%CE%AF%CE%BD%CE%B9%CE%BF>
- [31] <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/naphthalene.pdf>

- [32] [https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%94%CE%B9%CE%B1%CF%86%CE%BF%CF%81%CE%AD%CF%82\\_%CE%BF%CF%81%CE%B3%CE%B1%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CF%8E%CE%BD\\_%CE%BA%CE%B1%CE%B9\\_%CE%B1%CE%BD%CF%8C%CF%81%CE%B3%CE%B1%CE%BD%CF%89%CE%BD\\_%CE%B5%CE%BD%CF%8E%CF%83%CE%B5%CF%89%CE%BD](https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%94%CE%B9%CE%B1%CF%86%CE%BF%CF%81%CE%AD%CF%82_%CE%BF%CF%81%CE%B3%CE%B1%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CF%8E%CE%BD_%CE%BA%CE%B1%CE%B9_%CE%B1%CE%BD%CF%8C%CF%81%CE%B3%CE%B1%CE%BD%CF%89%CE%BD_%CE%B5%CE%BD%CF%8E%CF%83%CE%B5%CF%89%CE%BD)
- [33] <https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY348/2018-19/chapter2.pdf>
- [34] <https://esdak.gr/kikliko-oikonomia/>
- [35] <https://www.staramaki.gr/intro>
- [36] <https://www.itspossible.gr/staramaki/>
- [37] <https://www.amna.gr/macedonia/article/497816/Oikologiko-xupnima-me--pragmatiko-kaFsimo-ton-kafe>
- [38] <https://www.recoilproject.eu/index.php/el/ucos-gr>
- [39] <https://bioenergycrete.gr/etaireia/>
- [40] <https://www.recycom.gr/cms/%ce%ba%ce%b5%ce%bd%cf%84%cf%81%ce%b9%ce%ba%ce%ae/>
- [41] <https://enaleia.com/gr/about-us/>
- [43] <https://recyclinginside.com/recycling-technology/thermal-processing-technology/>
- [46] [https://www.eng.auth.gr/~chemtech/foititika/xd/mathima/ch\\_01\\_intro\\_a4.pdf](https://www.eng.auth.gr/~chemtech/foititika/xd/mathima/ch_01_intro_a4.pdf)
- [52] [https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_photoelectron\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy)
- [54] [https://en.wikipedia.org/wiki/Microporous\\_material](https://en.wikipedia.org/wiki/Microporous_material)

[55] <http://www.ingredientiprodottideltabacco.it/home/wp-content/uploads/ReportPriorityAdditives/4D6774FA-29BE-46FB-B618-B4FD5695332D.pdf>

## 7 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

### 7.1 Δεδομένα πειραμάτων προσρόφησης

Πίνακας 7.1: Δεδομένα προσρόφησης χαλκού στο μη ενεργοποιημένο εξανθράκωμα CB300-Επίδραση δόσης, pH, χρόνου επαφής

Χρόνος επαφής (h)	0.375 g/L				0.750 g/L			
	pH	Απομάκρυνση %	pH	Απομάκρυνση %	pH	Απομάκρυνση %	pH	Απομάκρυνση %
0	4	0	5	0	4	0	6	0
0.5		5.2		10.1		18.2		12.3
1		7.2		10.2		21.3		13.5
2		6.2		12.4		23.2		16.4
4		9.4		17.6		35.7		20.3
24		17.5		22.8		51.5		32.0
48		21.4		27.5		57.6		34.1

Πίνακας 7.2: Δεδομένα προσρόφησης χαλκού στο ενεργοποιημένο εξανθράκωμα KCB300 σε pH=6-Επίδραση δόσης, χρόνου επαφής

Χρόνος επαφής (h)	Απομάκρυνση %				
	0.250 g/L	0.375 g/L	0.500 g/L	0.750 g/L	1.000 g/L
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.5	12.5	22.5	19.0	37.4	38.5
1	23.0	25.2	21.3	44.4	36.9
2	23.3	26.8	27.5	45.1	39.1



4	16.0	21.5	33.2	44.1	41.2
24	28.3	36.9	55.7	55.9	65.0
48	28.8	41.8	59.8	55.6	68.1
<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	5.76	0.56	5.98	3.71	3.40

Πίνακας 7.3: Δεδομένα πειραμάτων προσρόφησης στο KCB300 σε διαφορετικές θερμοκρασίες

<b>Δόση (g/L)</b>	<b>23 °C</b>		<b>35 °C</b>		<b>45 °C</b>	
	<b>Απομάκρυνση %</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	<b>Απομάκρυνση %</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	<b>Απομάκρυνση %</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>
<b>0.250</b>	21.2	4.25	23.0	4.60	28.6	5.71
<b>0.375</b>	30.1	4.01	33.0	4.41	33.5	4.46
<b>0.500</b>	33.4	3.34	30.7	3.07	46.6	4.66
<b>0.750</b>	49.4	3.29	59.7	3.98	57.4	3.83
<b>1.000</b>	42.2	2.11	42.1	2.11	65.7	3.28

## 7.2 Δεδομένα κινητικών προσρόφησης

Πίνακας 7.4: Δεδομένα μοντέλου κινητικής ψευδοπρώτης τάξης για όλες τις δόσεις

<b>t (h)</b>	<b>ln(q<sub>e</sub>,exp-qt)</b>				
	<b>0.2500 g/L</b>	<b>0.3750 g/L</b>	<b>0.5000 g/L</b>	<b>0.7500 g/L</b>	<b>1.0000 g/L</b>
0	1.75	-0.58	1.79	1.31	1.23
0.5	1.18	-1.36	1.41	0.20	0.39
1	0.14	-1.51	1.35	-0.29	0.44
2	0.09	-1.61	1.17	-0.35	0.37
4	0.94	-1.31	0.98	-0.27	0.30
24	-2.25	-2.73	-0.88	N/A	-1.88
48				N/A	

Πίνακας 7.5: Δεδομένα μοντέλου κινητικής ψευδοδεύτερης τάξης για όλες τις δόσεις

t (h)	t/qt (h*g/mg)				
	0.2500 g/L	0.3750 g/L	0.5000 g/L	0.7500 g/L	1.0000 g/L
0	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
0.5	0.20	1.67	0.26	0.20	0.26
1	0.22	2.98	0.47	0.34	0.54
2	0.43	5.60	0.73	0.67	1.02
4	1.25	13.95	1.21	1.36	1.94
24	4.25	48.78	4.31	6.44	7.38
48	8.34	86.13	8.02	12.94	14.10

Πίνακας 7.6: Δεδομένα μοντέλου κινητικής διασωματιδιακής διάχυσης για όλες τις δόσεις

t <sup>1/2</sup> (h <sup>1/2</sup> )	qt (mg/g)				
	0.2500 g/L	0.3750 g/L	0.5000 g/L	0.7500 g/L	1.0000 g/L
0.00	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00
0.71	2.5	0.71	0.71	2.49	1.92
1.00	4.6	1.00	1.00	2.96	1.85
1.41	4.7	1.41	1.41	3.00	1.95
2.00	3.2	2.00	2.00	2.94	2.06
4.90	5.7	4.90	4.90	3.73	3.25
6.93	5.8	6.93	6.93	3.71	3.40

### 7.3 Δεδομένα ισόθερμων προσρόφησης

Πίνακας 7.7: Δεδομένα μοντέλου Γραμμικής Ισόθερμης

Δόση (g/L)	23 °C		35 °C		45 °C	
	Ce (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	Ce (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)	Ce (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg/g)
0.250	3.94	4.25	3.85	4.60	3.57	5.71
0.375	3.49	4.01	3.35	4.41	3.33	4.46
0.500	3.33	3.34	3.46	3.07	2.67	4.66

<b>0.750</b>	2.53	3.29	2.01	3.98	2.13	3.83
<b>1.000</b>	2.89	2.11	2.89	2.11	1.72	3.28

Πίνακας 7.8: Δεδομένα γραμμικοποιημένου μοντέλου Ισόθερμης Freundlich

Δόση (g/L)	23 °C		35 °C		45 °C	
	logCe	logq <sub>e</sub>	logCe	logq <sub>e</sub>	logCe	logq <sub>e</sub>
<b>0.250</b>	0.60	0.63	0.59	0.66	0.55	0.76
<b>0.375</b>	0.54	0.60	0.52	0.64	0.52	0.65
<b>0.500</b>	0.52	0.52	0.54	0.49	0.43	0.67
<b>0.750</b>	0.40	0.52	0.30	0.60	0.33	0.58
<b>1.000</b>	0.46	0.32	0.46	0.32	0.23	0.52

Πίνακας 7.9: Δεδομένα γραμμικοποιημένου μοντέλου Ισόθερμης Langmuir

Δόση (g/L)	23 °C		35 °C		45 °C	
	Ce (mg/L)	Ce/q <sub>e</sub> ((mg/g)/(mg/g))	Ce (mg/L)	Ce/q <sub>e</sub> ((mg/g)/(mg/g))	Ce (mg/L)	Ce/q <sub>e</sub> ((mg/g)/(mg/g))
<b>0.250</b>	3.94	3.94	3.85	3.85	3.57	3.57
<b>0.375</b>	3.49	3.49	3.35	3.35	3.33	3.33
<b>0.500</b>	3.33	3.33	3.46	3.46	2.67	2.67
<b>0.750</b>	2.53	2.53	2.01	2.01	2.13	2.13
<b>1.000</b>	2.89	2.89	2.89	2.89	1.72	1.72